

doi :10.3969/j.issn.1008-6145.2014.04.029

# 汽车内饰材料中有毒有害物质检测研究进展

徐晓萍<sup>1</sup>,曹丽华<sup>2</sup>,贾涛<sup>1</sup>

(1.江苏省理化测试中心,南京 210042; 2.南京出入境检验检疫局检验检疫技术中心,南京 211106)

**摘要** 根据欧盟 ELV 指令及 GB/T 27630-2011《乘用车内空气质量评价指南》的要求,对汽车内饰材料中 4 项重金属(铅、镉、汞、六价铬)、VOC 类物质及多环芳烃类物质的不同检测技术及方法进行了综述并评价。对未来汽车内饰材料中有毒有害物质检测方法进行了展望。

**关键词** 汽车内饰材料;重金属;VOC;多环芳烃;检测方法

中图分类号:O652.7 文献标识码:A 文章编号:1008-6145(2014)04-0095-04

## Research Progress in Determination of Hazardous Substances in the Vehicle Interior Decoration Materials

Xu Xiaoping<sup>1</sup>, Cao Lihua<sup>2</sup>, Jia Tao<sup>1</sup>

(1. Physics & Chemistry Test Center of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China;

2. Nanjing Entry-Exit Inspection and Quarantine Technical Center, Nanjing 211106, China)

**Abstract** According to the requirements of EU ELV directive and GB/T 27630-2011, testing methods for the four heavy metals such as lead, cadmium, mercury and six valence chromium, VOC and polycyclic aromatic hydrocarbons in vehicle interior decoration materials were summarized and evaluated. The development trend of the methods for determination of hazardous substances were described.

**Keyword** vehicle interior decoration material; heavy metal; VOC; polycyclic aromatic hydrocarbons; detection method

随着人们生活水平的提高,越来越多的家庭购置汽车作为代步工具,但汽车内空气质量一直令人担忧。欧盟于 2000 年发布了 2000/53/EC 指令(简称 ELV 指令),该指令要求对汽车产品中 4 种有毒有害的重金属元素(铅、汞、镉、六价铬)提出了明确的限值要求(铅、汞、六价铬为 0.1%,镉为 0.01%)<sup>[1]</sup>。我国于 2006 年颁布《汽车产品回收利用技术政策》,其中提出了汽车回收再利用及禁用有毒有害物质的相关要求;2005 年以信息产业部为首的七部委开始联合制订《中国电子信息产品污染控制管理办法》(俗称中国 RoHS),并于 2007 年 3 月正式实施。2012 年 3 月,国内开始实施 GB/T 27630-2011<sup>[2]</sup>,该指南根据车内空气中挥发性有机物的种类、来源和对车辆主要内饰材料本身挥发特性的分析,确定了 8 种主要被控制物质,规定了车内空气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛的浓度要求。

2013 年 3 月 19 日,央视《每周质量报告》推出特别节目——3.15 特别行动,关注车内空气污染问题。节目中报道了宝马、奔驰、奥迪等豪华品牌汽车使用沥青阻尼片导致车内空气质量严重污染问题。之后央视《新闻 30 分》报出了其联合一家汽车网站进行的联合检测结果:多款在中国市场生产及进口的汽车产品中含有强致癌物多环芳烃,而同款车型在德国销售的车辆配件却未检出多环芳烃。媒体已于 2013 年 9 月发布《“健康汽车”检测报告》,报告显示,11

款主流车型内饰中有致癌物——多环芳烃,此次检测选取了市场上在售的 32 个品牌、44 款车型作为检测对象,主要检测汽车内与人体接触的汽车座椅、头枕、方向盘等内饰中的多环芳烃含量。这是国内首次针对车内强致癌物质——多环芳烃进行的全面检测试验。多环芳烃(PAHs)是强致癌物质,可通过接触导致人体致癌。在目前已知的 500 多种致癌物中,有 200 多种与多环芳烃有关,已成为癌症的代名词。而国内唯一对车内空气质量有所限定的国标 GB/T 27630-2011《乘用车内空气质量评价指南》却未涵盖这项致癌物。缺乏标准限值的污染物将很有可能造成污染物“黑洞”。据了解,目前我国汽车内饰领域没有多环芳烃的相关含量标准,而欧美很多国家对多环芳烃在汽车等工业制品中的含量进行严格限量规定。鉴于国内外相关政策的要求,今后对汽车产品中有毒有害物质进行检测将成为必然。

目前汽车内饰中有毒有害物质尚无统一检测标准。笔者针对汽车内饰材料中 4 项重金属、VOC 类物质及多环芳烃类物质不同检测技术及方法进行比较,这对完善汽车内饰材料的检测技术及方法具有实际意义。

联系人:徐晓萍;E-mail: yufish1983@126.com

收稿日期:2014-04-12

## 1 铅、镉、铬、六价铬检测研究进展

### 1.1 样品制备

一般情况下,样品分析检验程序应包括采样与保存、样品消化和制备以及特定成分的分析等步骤。在任何分析技术中,样品制备都是重要步骤,样品的制备和保存直接影响仪器分析数据的精确度<sup>[3]</sup>。

### 1.2 样品前处理方法

对于铅及其化合物、镉及其化合物的前处理,湿法消解、干法消解或者微波消解均能适用<sup>[4]</sup>;汞及其化合物使用微波消解,也可使用硫酸或硝酸在烧瓶中回流消解形成汞溶液;六价铬化合物预处理常用方法为碱液萃取法<sup>[5]</sup>。

#### 1.2.1 测定铅、镉、汞时样品前处理方法

微波是指频率在300 MHz~300 GHz之间的电磁波,波长在100 cm~1 mm之间,实验室微波消解系统的频率基本在2450 MHz附近<sup>[6-7]</sup>。铅、镉、汞的前处理方法是指利用微波加热封闭容器中的消解液(各种酸、部分碱液以及盐类)和试样,从而在高温增压条件下使各种样品快速溶解。消解完成后,冷却至室温,取出消解罐内罐,作定量转移(用去离子水冲洗内罐和盖3次),定容并过滤,必要时应当适当赶酸。在密闭体系进行微波消解还可防止挥发性元素的损失(如汞),进行常规湿法消解不能进行的项目。经微波消解后的溶液再以原子吸收光谱法或电感耦合等离子体发射光谱法进行铅、镉、汞含量定性、定量的分析。

#### 1.2.2 测定六价铬时样品前处理方法

利用碱性萃取程序从样品中萃取六价铬。研究证明,从水溶性和非水溶性的样品中萃取六价铬,碱性溶液比酸性溶液更有效,碱性提取液为0.28 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.5 mol/L NaOH混合液。待测样品于碱性提取液中在90~95℃萃取3 h,在碱性提取液中Cr<sup>6+</sup>与1,5-二苯卡巴肼反应,Cr<sup>6+</sup>还原为Cr<sup>3+</sup>,二苯卡巴肼氧化为二苯卡巴肼,Cr<sup>3+</sup>和二苯卡巴肼进一步反应形成红-紫罗兰色的络合物,用比色计或分光光度计在540 nm处定量测试该络合物溶液,即得到样品中六价铬的含量。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(AAS)是基于气态原子对于同种原子发射出来的特征光谱辐射具有吸收能力,通过测量试样的吸光度进行检测的方法。AAS是目前最常用汞的检测方法,我国的汞监测标准基本都采用该方法。另外AAS还可以对铅、镉、铬进行有效检测。常见的AAS法有火焰式原子吸收光谱法<sup>[8-13]</sup>、石墨炉式原子吸收光谱法<sup>[14-16]</sup>、氢化物发生原子吸收光谱法等<sup>[17-19]</sup>。董仁杰<sup>[10]</sup>用火焰原子吸收光谱法测定污泥中铜、锌、铅、镉、镍含量,相对标准偏差为0.8%~6.0%,

加标回收率为95%~103%,该方法简便、快速、实用,具有较高的精密度和准确度。佟卫莉等<sup>[11]</sup>研究了火焰原子吸收法测定电子元器件引脚中的铅与镉,该方法采用硝酸和盐酸混酸溶液溶解电子元器件引脚,用火焰原子吸收光谱法测定溶解样品中的铅与镉的含量,加标回收率为97%~105%。吴颖等<sup>[14]</sup>采用石墨炉原子吸收光谱法测定不同水体中的铅、镉含量,分别试验了不加改进剂、加重铬酸钾、加磷酸二氢氨3种检测方法对测定结果的影响。铅、镉的线性范围分别为0~20 ng/mL,0~15 ng/mL,相关系数 $r$ 为0.9998,回收率分别为96.5%~101.1%,98%~103.1%,相对标准偏差均不大于1.1%。任婷等<sup>[15]</sup>使用高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱法对食品中的铅、镉、铬进行了检测,建立了样品预处理、样品消解和定量分析的实验方法,该方法的精密密度为1.3%~4.9%,回收率为95.1%~104.6%。周雯等<sup>[16]</sup>通过优化微波消解体系、基体改进剂、灰化温度以及原子化温度,建立了一种微波消解-石墨炉原子吸收法,用于测定卷烟主流烟气中砷、铅、镉、铬、镍的含量。结果表明,该方法对于卷烟主流烟气中砷、铅、镉、铬、镍的检出限为6.29~8.29 ng/L,相对标准偏差为0.93%~4.87%,加标回收率分别为83.44%~115.53%。罗晓薇<sup>[17]</sup>采用冷原子吸收分光光度法测定涂料中的汞,在吸收波长253.7 nm处,汞的质量浓度在0~100 ng/mL呈现良好的线性关系,方法检出限为0.8 ng/mL,方法精密密度小于5%,加标回收率在95%~108%之间。张英敏等<sup>[18]</sup>采用氢化物发生-冷原子吸收光谱法测定污泥中微量汞,用硝酸和高氯酸为消解试剂,研究了消解的最佳条件、影响因素。该方法的精密密度小于2.06%,加标回收率在97%~105%之间。宋吉英等<sup>[19]</sup>建立了浊点萃取-氢化物发生原子吸收光谱法测痕量汞,在优化条件下,该法对汞的富集倍数是20倍,检出限为0.039 μg/L,相对标准偏差为4.8%,分析结果满意。

一般情况采用火焰式原子吸收光谱法或石墨炉式原子吸收光谱法对铅、镉进行检测;采用氢化物发生原子吸收光谱法对汞元素进行测定。但目前使用原子吸收光谱法来测定汽车内饰材料中有毒有害物质的相关文献暂时未见报道。

#### 1.3.2 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[20-22]</sup>是以等离子体为激发光源的原子发射光谱分析方法,可进行多元素同时测定。样品由载气(氩气)引入雾化系统进行雾化后,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发,发射出所含元素的特征谱线。根据特征谱线的存在与否,鉴别样品中是否含有某种元素(定性分析);根据特征谱线强度确定样品中相应元素的含量(定量分析)。钟志光等<sup>[20]</sup>采用高温压力

罐,将陶瓷和玻璃样品用硝酸-氟硼酸-过氧化氢溶解后,用 ICP-AES 同时测定电子产品中陶瓷和玻璃中的铅、镉、铬、汞含量,方法的检测限为 0.0015~0.0120  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,方法的回收率和精密度分别为 90.4%~94.4% 和 0.12%~4.60%。该方法快速简便,可应用于陶瓷中的铅、镉、铬和汞的日常检验。钟志光等<sup>[21]</sup>采用微波消解技术,将电子电气产品中铅锡合金焊料样品用氢氟酸、硝酸和过氧化氢加热溶解后,加入硼酸以便掩蔽过量的氟离子,用双向视感电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定铅、镉、铬和汞,方法的检出限为 0.002~0.017  $\text{mg}/\text{L}$ ,加标回收率为 94.9%~101.0%,测定结果的相对标准偏差为 0.25%~3.40%。王艳泽等<sup>[22]</sup>建立了聚丙烯塑料的微波消解方法,并采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定了铅、镉、汞、铬含量,铅、镉、汞、铬的检出限分别为 5.20, 0.05, 5.00, 3.78  $\text{mg}/\text{kg}$ ;测定结果的相对标准偏差分别为 0.7%, 0.4%, 2.3%, 0.7%。

### 1.3.3 分光光度计比色法

分光光度法是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法。该方法实验设备简单、仪器价格低,具有较高的检测灵敏度,可以用于汞的分析检测。分光光度计比色法主要用于对六价铬进行准确测定。用比色法进行检测时,先对三价铬进行洗提(分离),然后将被测物浸泡在适当 pH 的溶液中,在足够长的时间内,如果溶液里含有六价铬,它会与 1,5-二苯卡巴肼发生反应并显现红色,再用分光光度计测其吸光度,最后得出六价铬含量。汪军涛等<sup>[23]</sup>基于六价铬在稀盐酸介质中将碘离子氧化为  $\text{I}^3$ ,新生的  $\text{I}^3$  遇淀粉显蓝色,用分光光度法测定了废水中的六价铬。该方法简便快速,灵敏度高,铬( ) 在 0~112  $\mu\text{g}/(25\text{ mL})$  内服从比耳定律,线性相关系数  $r$  为 0.9990。蒋世伟等<sup>[24]</sup>建立了紫外分光光度法测定六价铬的方法,该方法选取 372 nm 处建立的六价铬的标准曲线,线性相关系数  $r$  为 0.9995。该方法操作简便、重现性好、干扰较少、灵敏度较高。奉夏平等<sup>[25]</sup>研究了光导纤维在紫外可见分光光度计测定电子电气产品中六价铬的可行性,并与传统的比色皿法进行了对比。结果表明,光导纤维法较比色皿法有更宽的检测范围,无二次污染,线性相关系数为 0.99。

## 2 VOC 类物质检测研究进展

### 2.1 VOC 类物质(醛酮类除外)测试方法

目前测试汽车内饰物中 VOC (不包括醛酮类物质)释放含量的方法有顶空-气相色谱法<sup>[26-29]</sup>、采样袋-气相色谱质谱法<sup>[27-30]</sup>、微室-气相色谱质谱法<sup>[27-29,31]</sup>、直接热脱附-气相色谱质谱法<sup>[27-29,31]</sup>。顶空-气相色谱法是取一定量的样品放入顶空瓶中,在一定温度下加热,用气相色谱-质谱法对挥发出来的气体进行测定,该方法比较简单,但重复性差。

采样袋-气相色谱质谱法是将待测的样品放入一定规格的特殊采样袋中,该采样袋本身要求不含有 VOC,然后将密封的采样袋放入烘箱中在 65 下加热 2 h,用 Tenax 吸附管和采样泵进行采样,采样管用热脱附-气相色谱质谱法进行测定。由于采样袋价格便宜,且可以重复使用,目前基本都采用该方法对内饰物进行 VOC 测试。微室-气相色谱质谱法是将样品放入微室中,65 加热 30 min 后,用 Tenax 管以 50  $\text{mL}/\text{min}$  的流量吸附 VOC,采集时间为 15 min,采样管用热脱附-气相色谱质谱法进行测定。目前有仪器公司已根据该法研发出微池热萃取仪,但该仪器价格比较昂贵,一般很少被采用。直接热脱附-气相色谱质谱法将样品直接放入玻璃解析管中,在 300 的温度下脱附 10 min,脱附流量 50  $\text{mL}/\text{min}$ ,该法成本较低,无需使用 Tenax 吸附管,但由于其取样量较少,测定值的代表性差。王亮等研究了目前常用的汽车内饰零部件及其材料 VOC 含量分析的采样方法:采样袋法、检测舱法、顶空法、热解析法和甲醛挥发法,介绍了这 5 种采样方法的检测对象、采样过程、应用范围、特点和使用成本等<sup>[29]</sup>。

### 2.2 醛酮类 VOC 物质测试方法

醛酮类 VOC 物质的测试国际上通用方法是 2,4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法<sup>[33]</sup>,该方法操作简单,结果稳定。主要原理:采用涂附 2,4-二硝基苯肼的固体吸附剂吸附空气中的醛和酮类化合物,在酸性介质中醛和酮类化合物与 2,4-二硝基苯肼反应,形成稳定的腙衍生物,该反应具有高度特异性,用乙腈淋洗后,淋洗液用液相色谱分析,目前该方法已被广泛应用。醛酮类 VOC 物质测试采用 2,4-DNPH 吸附管或吸附液吸附有害气体,然后用高效液相色谱法测定。将上述测试方法中的 Tenax 吸附管换成 2,4-DNPH 吸附管,然后用有机试剂进行洗脱,如果采用吸附液进行吸收则可以直接浓缩后用高效液相进行测定。霍茵等<sup>[34]</sup>采用超高效液相色谱对空气中 13 种醛酮类化合物进行了测定,该方法的线性相关系数为 0.9994~0.9999,检出限为 0.002~0.004  $\text{mg}/\text{L}$ ,峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 0.3%~0.5%, 0.1%~1.2%,此方法对丙酮、丙烯醛和丙醛以及丁烯醛、甲基苯烯酮、丁酮和丁醛的色谱分离理想,可以用于空气中 13 种醛酮类化合物的快速检测。孙谦等<sup>[35]</sup>采用 TenaxTA 采样管对大气或工作场所中的苯系物样品进行富集后,利用热脱附和 GC-MS 仪建立了苯系物含量的测定方法。在 5~200 ng 范围内建立苯系物的标准曲线,相关系数大于 0.9998,苯系物平行 6 次测定,保留时间测定结果的相对标准偏差小于 0.378%,峰面积测定结果的相对标准偏差小于 4.44%。当采样量为 3 L 时,方法检出限为 0.015~0.033  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,定量限为 0.049~0.110  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,可以用

于空气中苯系物含量的快速测定。

目前汽车内饰物中甲醛的测试方法为释放瓶法<sup>[36-37]</sup>。该方法原理:将一定质量和尺寸的样品固定在1 L的装有蒸馏水的密闭的聚乙烯瓶内,在一定时间内保持稳定的温度。待瓶冷却后,取溶解甲醛后的蒸馏水,以乙酰丙酮显色,采用分光光度法测定甲醛含量。该法操作简单,检测成本低,但只适用于甲醛释放量的测定。范瑛<sup>[38]</sup>对4种国内外有关汽车内饰纺织品甲醛含量的检测方法进行了介绍和比较,研究影响甲醛测定结果的诸因素并提出了检测中应注意的问题。

### 3 多环芳烃测试方法

目前汽车内饰物中多环芳烃释放含量的检测方法还未明确,多环芳烃是属于半挥发性物质,测定其释放量的方法与VOC测定方法类似,有顶空-气相色谱法、采样袋-气相色谱质谱法、微室-气相色谱质谱法<sup>[27,39]</sup>、直接热脱附-气相色谱质谱法。上述方法在用于多环芳烃测试时,样品制备方法与VOC测定相同,在使用Tenax吸附管采集时需延长采集时间及采集流量,在进行仪器测定时,需要提高测定温度及测定时间。但目前测定汽车内饰材料中多环芳烃的相关文献暂时未报道。

### 4 结语

汽车产品中有毒有害物质的禁用、限用是落实汽车产品回收利用技术政策的重要内容之一,对汽车内饰材料中有毒有害物质检测标准进行规范,使汽车产品生产企业使用统一的检测标准,可以保障检测数据的准确性和有效性。同时还能引导汽车产品生产企业加强环保意识,进行绿色制造,逐步实现禁用限用物质的无毒化替代。未来各国将会加强对汽车中有毒有害物质的监管力度,而目前的检测方法中取样程序复杂、设备昂贵、测试成本高,因此迫切需要加强对汽车内饰物中有毒有害物质测试方法的研究和简化,使检测手段更加快捷和准确,共同为我国汽车产业健康快速发展贡献力量。

### 参考文献

- [1] Directive 2000/53 EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles [S].
- [2] GB/T 27630-2011 乘用车内空气质量评价指南[S].
- [3] 黄林玉. 检验检疫科学, 2003, 13(2): 63-69.
- [4] IEC 62321 1.0 2008 Electrotechnical products-determination of levels of six regulated substances [S].
- [5] 简虎. 电子质量, 2005, 9(3): 66-69.
- [6] 方亚敏. 环境与职业医学, 2007, 24(4): 212-214.
- [7] 陈光. 化学分析计量, 2012, 21(2): 75-77.
- [8] 庞秀清. 贵阳医学院学报, 2011, 36(12): 258-261.
- [9] 李燕群. 冶金分析, 2008, 28(6): 33-41.
- [10] 董仁杰. 理化检验:化学分册, 2002, 38(10): 500-501.
- [11] 佟卫莉. 江苏工业学院学报, 2008, 20(2): 12-14.
- [12] 叶艳青. 光谱实验室, 2007, 24(4): 20-22.
- [13] 陆军. 冶金分析, 2007, 27(10): 75-76.
- [14] 吴颖. 广州化工, 2011, 39(3): 119-120.
- [15] 任婷. 光谱学与光谱分析, 2012, 38(5): 2566-2571.
- [16] 周雯. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2012, 32(9): 563-566.
- [17] 罗晓薇. 分析测试技术与仪器, 2004, 10(1): 57-60.
- [18] 张英敏. 分析测试, 2007, 38(5): 22-23.
- [19] 宋吉英. 广州化学, 2007, 32(2): 51-56.
- [20] 钟志光. 中国陶瓷, 2006, 42(8): 40-42.
- [21] 钟志光. 理化检验:化学分册, 2007, 43(6): 6-9.
- [22] 王艳泽. 冶金分析, 2008, 55(2): 55-58.
- [23] 汪军涛. 中国环境监测, 1997, 13(4): 30-32.
- [24] 蒋世伟. 天津化工, 2007, 2(3): 51-53.
- [25] 奉夏平. 中国化工贸易, 2012(5): 235-236.
- [26] VDA 277:1995 Determination of organic emission of non-metallic materials from vehicles Interior [S].
- [27] ISO 16000-6:2011 Indoor air-Part 6 Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS/FID [S].
- [28] HJ/T 400:2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法[S].
- [29] 王亮. 汽车工艺与材料, 2012(12): 12-16.
- [30] ISO 12219-2:2012 Interior air of road vehicles-Part 2: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials-Bag method [S].
- [31] ISO 12219-3:2012 Interior air of road vehicles-Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials-micro-scale chamber method [S].
- [32] VDA 278:2002 Thermo desorption Analysis of organic emissions for the characterization of non-metallic automobile interior materials [S].
- [33] ISO 16000-3:2011 Indoor air-Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air-active sampling method [S].
- [34] 霍茵. 环境化学, 2013, 32(9): 1823-1825.
- [35] 孙谦. 环境化学, 2013, 32(8): 1596-1597.
- [36] VDA 275: 1994 Determination of formaldehyde from vehicle interior with modified flask method [S].
- [37] GME 60271-1996 汽车内饰甲醛含量测定[S].
- [38] 范瑛. 产业用纺织品, 2008(8): 43-45.
- [39] EPA 8270D: 2007 Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S].