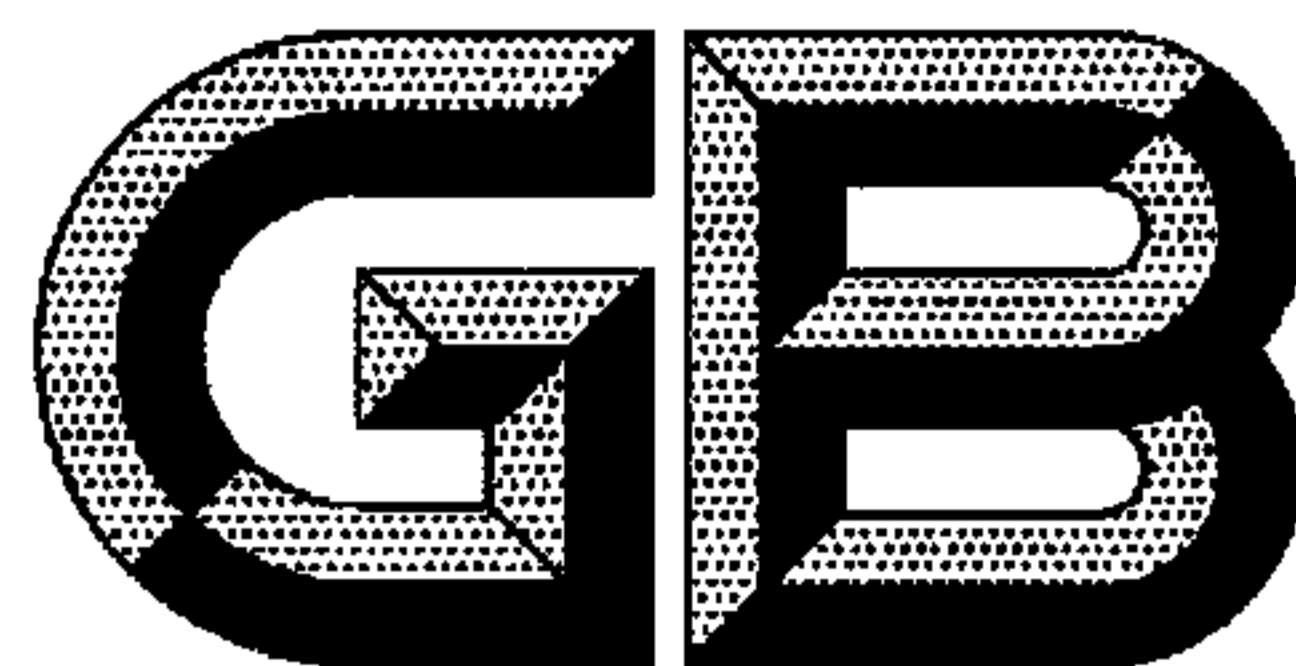


ICS 87.040
G 51



中华人民共和国国家标准

GB 18581—2009
代替 GB 18581—2001

室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量

Indoor decorating and refurbishing materials—Limit of
harmful substances of solvent based coatings for woodenware

2009-09-30 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准全部技术内容为强制性。

本标准代替 GB 18581—2001《室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量》。

本标准与 GB 18581—2001 相比主要技术差异：

- 适用范围明确为室内装饰装修和工厂化涂装用聚氨酯类、硝基类和醇酸类溶剂型木器涂料(包括底漆和面漆)及木器用溶剂型腻子；
- 适用范围中增加了木器用溶剂型腻子,并对其规定了有害物质限量值；
- 适用范围明确规定不适用于辐射固化涂料和不饱和聚酯腻子；
- 硝基类涂料增加甲醇含量控制项目；
- 甲苯和二甲苯含量总和及控制项目明确为甲苯、乙苯和二甲苯含量总和及控制项目；
- 将原标准游离甲苯二异氰酸酯(TDI)含量控制项目改为游离二异氰酸酯(TDI、HDI)含量总和及控制项目；
- 增加了卤代烃含量控制项目；
- 涂料中挥发性有机化合物含量、游离二异氰酸酯(TDI、HDI)含量总和、甲苯、乙苯和二甲苯含量总和以及苯含量的限量值更加严格；
- 增加了挥发性有机化合物及挥发性有机化合物含量的定义,建立了相应的测试方法；
- 建立了甲醇和卤代烃含量测试方法；
- 修改完善了苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量测试方法；
- 修改完善了可溶性重金属含量测试方法。

本标准附录 A、附录 B、附录 C 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：中海油常州涂料化工研究院、立邦涂料(中国)有限公司、卜内门太古漆油(中国)有限公司、广东华润涂料有限公司、广东嘉宝莉化工有限公司、拜耳材料科技贸易(上海)有限公司、天津天寰聚氨酯株式会社、三棵树涂料股份有限公司、中华制漆(深圳)有限公司、浙江天女集团制漆有限公司、深圳市广田环保涂料有限公司。

本标准参加起草单位：深圳市展辰达化工有限公司、东莞大宝化工制品有限公司、江苏大象东亚制漆有限公司、恒昌石油化工有限公司、新欧宝化工(上海)有限公司、南京天祥涂料有限公司、广东巴德士化工有限公司、重庆三峡油漆股份有限公司、江苏长江涂料有限公司、常州光辉化工有限公司、上海三银制漆有限公司、广东华隆涂料实业有限公司。

本标准主要起草人：张俊智、冯世芳、赵玲、杨鹏、陈小文、王庆生、许有为、施国萍、孙连东、罗启涛、王智、姚珪铭、胡基如、陈寿生、黄建华、杨少武、陈刘杰、曾一文、李洪金、方学平、甘劲、邱绕生、曹震、彭武明、麦全旺。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 18581—2001。

室内装饰装修材料

溶剂型木器涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了室内装饰装修用聚氨酯类、硝基类和醇酸类溶剂型木器涂料以及木器用溶剂型腻子对人体和环境有害物质容许限值的要求,试验方法、检验规则、包装标志、涂装安全及防护等内容。

本标准适用于室内装饰装修和工厂化涂装用聚氨酯类、硝基类和醇酸类溶剂型木器涂料(包括底漆和面漆)及木器用溶剂型腻子。不适用于辐射固化涂料和不饱和聚酯腻子。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1725—2007 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定(ISO 3251:2003, IDT)

GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(GB/T 3186—2006, ISO 15528:2000, IDT)

GB/T 6750—2007 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法(ISO 2811-1:1997, Paints and varnishes—Determination of density—Part 1: Pycnometer method, IDT)

GB/T 9750 涂料产品包装标志

GB/T 9754—2007 色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的 20°、60°和 85°镜面光泽的测定(ISO 2813:1994, IDT)

GB/T 18446—2009 色漆和清漆用漆基 异氰酸酯树脂中二异氰酸酯单体的测定(ISO 10283:2007, IDT)

GB 18582—2008 室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

挥发性有机化合物(VOC) volatile organic compounds

在 101.3 kPa 标准大气压下,任何初沸点低于或等于 250 °C 的有机化合物。

3.2

挥发性有机化合物含量 volatile organic compounds content

按规定的测试方法测试产品所得到的挥发性有机化合物的含量。

3.3

聚氨酯类涂料 polyurethane coatings

以由多异氰酸酯与含活性氢的化合物反应而成的聚氨(基甲酸)酯树脂为主要成膜物质的一类涂料。

3.4

硝基类涂料 nitrocellulose coatings

以由硝酸和硫酸的混合物与纤维素酯化反应制得的硝酸纤维素为主要成膜物质的一类涂料。

3.5

醇酸类涂料 alkyd coatings

以由多元酸、脂肪酸(或植物油)与多元醇缩聚制得的醇酸树脂为主要成膜物质的一类涂料。

4 要求

产品中有害物质限量应符合表 1 的要求：

表 1 有害物质限量的要求

项 目	限 量 值				
	聚氨酯类涂料		硝基类 涂料	醇酸类 涂料	腻子
	面漆	底漆			
挥发性有机化合物(VOC)含量 ^a / (g/L) ≤	光泽(60°) \geq 80,580 光泽(60°) $<$ 80,670	670	720	500	550
苯含量 ^a / % ≤	0.3				
甲苯、二甲苯、乙苯含量总和 ^a / % ≤	30		30	5	30
游离二异氰酸酯(TDI, HDI)含量总 和 ^b / % ≤	0.4		—	—	0.4 (限聚氨酯类腻子)
甲醇含量 ^a / % ≤	—		0.3	—	0.3 (限硝基类腻子)
卤代烃含量 ^{a,c} / % ≤	0.1				
可溶性重金属含量(限色 漆、腻子和醇酸清漆)/ (mg/kg) ≤	铅 Pb	90			
	镉 Cd	75			
	铬 Cr	60			
	汞 Hg	60			
^a 按产品明示的施工配比混合后测定。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照产品施工配比规定的最大稀释比例混合后进行测定。 ^b 如聚氨酯类涂料和腻子规定了稀释比例或由双组分或多组分组成时,应先测定固化剂(含游离二异氰酸酯预聚物)中的含量,再按产品明示的施工配比计算混合后涂料中的含量。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照产品施工配比规定的最小稀释比例进行计算。 ^c 包括二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、四氯化碳。					

5 试验方法

5.1 取样

产品取样应按 GB/T 3186 的规定进行。

5.2 试验方法

5.2.1 挥发性有机化合物(VOC)含量的测试按本标准中附录 A 的规定进行。

5.2.2 苯、甲苯、乙苯、二甲苯和甲醇含量的测试按本标准中附录 B 的规定进行。

5.2.3 游离二异氰酸酯(TDI, HDI)含量的测试按照 GB/T 18446—2009 的规定进行。

5.2.4 卤代烃含量的测试按本标准中附录 C 的规定进行。

5.2.5 可溶性重金属(铅、镉、铬、汞)含量的测试按 GB 18582—2008 中附录 D 的规定进行。

注：也可使用其他合适的分析仪器如电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP—OES)等测试处理后试验溶液中的可溶性铅、镉、铬、汞的含量,并根据仪器制造商的相关说明进行操作和测试,但应在检测报告中注明采用的分析仪器。

6 检验规则

6.1 本标准所列的全部要求均为型式检验项目。

6.1.1 在正常生产情况下,每年至少进行一次型式检验。

6.1.2 有下列情况之一时应随时进行型式检验:

——新产品最初定型时;

——产品异地生产时;

——生产配方、工艺、关键原材料来源及产品施工配比有较大改变时;

——停产三个月后又恢复生产时。

6.2 检验结果的判定

6.2.1 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。当修约后的检验结果为 0.0 时,结果以一位有效数字报出。

6.2.2 报出检验结果时应同时注明产品明示的施工配比。

6.2.3 所有项目的检验结果均达到本标准的要求时,产品为符合本标准要求。

7 包装标志

7.1 产品包装标志除应符合 GB/T 9750 的规定外,按本标准检验合格的产品可在包装标志上明示。

7.2 对于由双组分或多组分配套组成的涂料和腻子,包装标志上或产品说明书中应明确各组分的施工配比。对于施工时需要稀释的涂料和腻子,包装标志上或产品说明书中应明确稀释比例。

8 涂装安全及防护

8.1 涂装时应保证室内通风良好。

8.2 涂装时施工人员应穿戴好必要的防护用品。

8.3 涂装完成后继续保持室内空气流通。

附录 A

(规范性附录)

挥发性有机化合物(VOC)含量的测定

A.1 原理

试样经气相色谱法测试,如未检测出沸点大于 250 ℃的有机化合物,所测试的挥发物含量即为产品的 VOC 含量;如检测出沸点大于 250 ℃的有机化合物,则对试样中沸点大于 250 ℃的有机化合物进行定性鉴定和定量分析。从挥发物含量中扣除试样中沸点大于 250 ℃的有机化合物的含量即为产品的 VOC 含量。

A.2 材料和试剂

A.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.2.3 助燃气:空气。

A.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

A.2.5 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。例如:邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯等。

A.2.6 校准化合物:用于校准的化合物,其纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。

A.2.7 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。例如:乙酸乙酯等。

A.2.8 标记物:用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。本标准规定为己二酸二乙酯(沸点 251 ℃)。

A.3 仪器设备

A.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

A.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

A.3.1.2 程序升温控制器。

A.3.1.3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

A.3.1.3.1 火焰离子化检测器(FID)。

A.3.1.3.2 已校准并调谐过的质谱仪或其他质量选择检测器。

A.3.1.3.3 已校准过的傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱仪)。

注:如果选用 A.3.1.3.2 或 A.3.1.3.3 检测器对沸点大于 250 ℃的有机化合物进行定性鉴定,仪器应与气相色谱仪相连并根据仪器制造商的相关说明进行操作。

A.3.1.4 色谱柱:应能使被测物足够分离,如聚二甲基硅氧烷毛细管柱或相当型号。

A.3.2 进样器:容量至少应为进样量的两倍。

A.3.3 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

A.3.4 天平:精度 0.1 mg。

A.4 气相色谱测试条件

色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;

进样口温度:300 ℃;
 检测器:FID,温度:300 ℃;
 柱温:起始温度 160 ℃保持 1 min,然后以 10 ℃/min 升至 290 ℃保持 15 min;
 载气流速:1.2 mL/min;
 分流比:分流进样,分流比可调;
 进样量:1.0 μL。

注:也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

A.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

A.5.1 密度

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,按 GB/T 6750—2007 的规定测定试样的密度。试验温度:(23±2)℃。

A.5.2 挥发物含量

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,按 GB/T 1725—2007 的规定测定试样的不挥发物含量,单位为克每克(g/g),以 1 减去不挥发物含量得出挥发物含量,单位为克每克(g/g)。称取试样量(1±0.1)g,试验条件:(105±2)℃/h。

A.5.3 光泽

聚氨酯类涂料的涂膜光泽按 GB/T 9754—2007 的规定进行。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,用槽深(100±2)μm 的湿膜制备器在平板玻璃上制备样板,对清漆应使用黑玻璃或背面预涂有无光黑漆的平板玻璃作底材。在(23±2)℃和相对湿度为(50±5)%的条件下干燥样板 48 h 后,用 60°镜面光泽计测试。

A.5.4 挥发性有机化合物(VOC)含量

A.5.4.1 试样中不含沸点大于 250 ℃有机化合物的 VOC 含量的测定

如试样经 A.5.4.2.2 定性分析未发现沸点大于 250℃的有机化合物,按式(A.1)计算试样的 VOC 含量。

$$\rho(\text{VOC}) = w \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——试样的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

w ——试样中挥发物含量的质量分数,单位为克每克(g/g);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

A.5.4.2 试样中含沸点大于 250 ℃有机化合物的 VOC 含量的测定

A.5.4.2.1 色谱仪参数优化

按 A.4 中的色谱测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

A.5.4.2.2 定性分析

将标记物(A.2.8)注入色谱仪中,测定其在聚二甲基硅氧烷毛细柱上的保留时间,以便按 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取约 2 g 的样品,用适量的稀释剂(A.2.7)稀释试样,用进样器(A.3.2)取 1.0 μL 混合均匀的试样注入色谱仪,记录色谱图,并对每种保留时间高于标记物的化合物进行定性鉴定。优先选用的方法是气相色谱仪与质量选择检测器(A.3.1.3.2)或

FT-IR 光谱仪(A. 3. 1. 3. 3)联用,并使用 A. 4 中给出的气相色谱测试条件。

注:对聚氨酯类涂料制备好混合试样后应尽快测试。

A. 5. 4. 2. 3 校准

A. 5. 4. 2. 3. 1 如果校准中用到的化合物都可以购买到,应使用下列方法测定其相对校正因子。

A. 5. 4. 2. 3. 1. 1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)经 A. 5. 4. 2. 2 鉴定出的各种校准化合物(A. 2. 6)于配样瓶(A. 3. 3)中,称取的质量与待测试样中各自化合物的含量应在同一数量级。再称取与待测化合物相同数量级的内标物(A. 2. 5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(A. 2. 7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

A. 5. 4. 2. 3. 1. 2 相对校正因子的测试:在与测试试样相同的气相色谱测试条件下按 A. 5. 4. 2. 1 的规定优化仪器参数。将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,记录色谱图,按式(A. 2)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots(A. 2)$$

式中:

- R_i ——化合物 i 的相对校正因子;
- m_{ci} ——校准混合物中化合物 i 的质量,单位为克(g);
- m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);
- A_{is} ——内标物的峰面积;
- A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

A. 5. 4. 2. 3. 2 若出现未能定性的色谱峰或者校准用的有机化合物未商品化,则假设其相对于邻苯二甲酸二甲酯的校正因子为 1.0。

A. 5. 4. 2. 4 试样的测试

A. 5. 4. 2. 4. 1 试样的配制:按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取试样约 2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测物相同数量级的内标物(A. 2. 5)于配样瓶(A. 3. 3)中,加入适量稀释溶剂(A. 2. 7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

注:对聚氨酯类涂料制备好混合试样后应尽快测试。

A. 5. 4. 2. 4. 2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

A. 5. 4. 2. 4. 3 将标记物(A. 2. 8)注入气相色谱仪中,记录其在聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的保留时间,以便按 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

A. 5. 4. 2. 4. 4 将 1.0 μ L 按 A. 5. 4. 2. 4. 1 配制的试样注入气相色谱仪,记录色谱图,并计算各种保留时间高于标记物的化合物峰面积,然后按式(A. 3)分别计算试样中所含的各种沸点大于 250 $^{\circ}$ C 的有机化合物的质量分数。

$$w_{wi} = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \dots\dots\dots(A. 3)$$

式中:

- w_{wi} ——试样中沸点大于 250 $^{\circ}$ C 的有机化合物 i 的质量分数,单位为克每克(g/g);
- R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子;
- m_{is} ——内标物的质量,单位为克(g);
- m_s ——试样的质量,单位为克(g);
- A_i ——被测化合物 i 的峰面积;
- A_{is} ——内标物的峰面积。

A. 5. 4. 2. 4. 5 试样中沸点大于 250 $^{\circ}$ C 的有机化合物的含量按式(A. 4)计算。

$$w_{\text{高}} = \sum_{i=1}^n w_{\text{高}i} \dots\dots\dots(\text{A. 4})$$

式中:

$w_{\text{高}}$ ——试样中沸点大于 250 ℃ 的有机化合物的质量分数,单位为克每克(g/g)。

A. 5. 4. 2. 5 试样中沸点小于等于 250 ℃ VOC 的含量按式(A. 5)计算。

$$\rho(\text{VOC}) = (w - w_{\text{高}}) \times \rho_s \times 1\,000 \dots\dots\dots(\text{A. 5})$$

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——试样中沸点小于或等于 250 ℃ 的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

w ——试样中挥发物含量的质量分数,单位为克每克(g/g);

$w_{\text{高}}$ ——试样中沸点大于 250 ℃ 的有机化合物的质量分数,单位为克每克(g/g);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

A. 6 精密度

A. 6. 1 重复性

同一操作者二次测试结果的相对偏差应小于 5%。

A. 6. 2 再现性

不同的实验室间测试结果的相对偏差应小于 10%。

附录 B
(规范性附录)

苯、甲苯、乙苯、二甲苯和甲醇含量的测定

B.1 原理

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中,经色谱柱分离后,用氢火焰离子化检测器检测,以内标法定量。

B.2 材料和试剂

B.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

B.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

B.2.3 助燃气:空气。

B.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

B.2.5 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:正庚烷、正戊烷等。

B.2.6 校准化合物:苯、甲苯、乙苯、二甲苯和甲醇,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。

B.2.7 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:乙酸乙酯、正己烷等。

B.3 仪器设备

B.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

B.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

B.3.1.2 程序升温控制器。

B.3.1.3 检测器:火焰离子化检测器(FID)。

B.3.1.4 色谱柱:应能使被测物足够分离,如聚二甲基硅氧烷毛细管柱、6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱、聚乙二醇毛细管柱或相当型号。

B.3.2 进样器:容量至少应为进样量的两倍。

B.3.3 配样瓶:约10 mL的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

B.3.4 天平:精度0.1 mg。

B.4 气相色谱测试条件

色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;

进样口温度:240 $^{\circ}$ C;

检测器温度:280 $^{\circ}$ C;

柱温:初始温度50 $^{\circ}$ C保持5 min,然后以10 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C保持5 min;

载气流速:1.0 mL/min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:1.0 μ L。

注:也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

B.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

B.5.1 色谱仪参数优化

按 B.4 中的色谱测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

B.5.2 定性分析

B.5.2.1 按 B.5.1 的规定使仪器参数最优化。

B.5.2.2 被测化合物保留时间的测定

将 1.0 μL 含 B.2.6 所示被测化合物的标准混合溶液注入色谱仪,记录各被测化合物的保留时间。

B.5.2.3 定性分析

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后称取约 2 g 的样品用适量的稀释剂(B.2.7)稀释试样,用进样器(B.3.2)取 1.0 μL 混合均匀的试样注入色谱仪,记录色谱图,并与经 B.5.2.2 测定的标准被测化合物的保留时间对比确定是否存在被测化合物。

注:对聚氨酯类涂料制备好混合试样后应尽快测试。

B.5.3 校准

B.5.3.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)B.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶(B.3.3)中,称取的质量与待测试样中所含的各种化合物的含量应在同一数量级;再称取与待测化合物相同数量级的内标物(B.2.5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(B.2.7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

B.5.3.2 相对校正因子的测试:在与测试试样相同的色谱测试条件下按 B.5.1 的规定优化仪器参数。将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,记录色谱图,按式(B.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

式中:

- R_i ——化合物 i 的相对校正因子;
- m_{ci} ——校准混合物中化合物 i 的质量,单位为克(g);
- m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);
- A_{is} ——内标物的峰面积;
- A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

B.5.4 试样的测试

B.5.4.1 试样的配制:按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取试样约 2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(B.2.5)于配样瓶(B.3.3)中,加入适量稀释溶剂(B.2.7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

注:对聚氨酯类涂料制备好混合试样后应尽快测试。

B.5.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

B.5.4.3 将 1.0 μL 按 B.5.4.1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按式(B.2)分别计算试样中所含被测化合物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醇)的含量。

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 100 \dots\dots\dots(\text{B.2})$$

式中:

- w_i ——试样中被测化合物 i 的质量分数,%;
- R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子;

m_{is} ——内标物的质量,单位为克(g);

m_s ——试样的质量,单位为克(g);

A_i ——被测化合物 i 的峰面积;

A_{is} ——内标物的峰面积。

注:如遇到采用 B.4 中的色谱测试条件不能有效分离的被测化合物而难以准确定量测定时,可换用其他类型的色谱柱(见 B.3.1.4 所列)或色谱测试条件,使被测化合物有效分离后再定量测定。

B.6 精密度

B.6.1 重复性

同一操作者二次测试结果的相对偏差应小于 5%。

B.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 10%。

附 录 C
(规范性附录)
卤代烃含量的测定

C.1 原理

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中,二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烷、四氯化碳经毛细管色谱柱与其他组分完全分离后,用电子捕获检测器检测,以内标法定量。

C.2 材料和试剂

C.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

C.2.2 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

C.2.3 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:溴丙烷等。

C.2.4 校准化合物:二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、四氯化碳,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。

C.2.5 稀释溶剂:适于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:乙酸乙酯、正己烷等。

C.3 仪器设备

C.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

C.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

C.3.1.2 程序升温控制器。

C.3.1.3 电子捕获检测器(ECD)。

C.3.1.4 色谱柱:能使被测组分与其他组分完全分离的色谱柱,如(5%苯基)95%甲基聚硅氧烷毛细管柱或相当型号。

C.3.2 进样器:容量至少应为进样量的两倍。

C.3.3 配样瓶:约10 mL玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

C.3.4 天平:精度0.1 mg。

C.4 色谱分析条件

色谱柱:(5%苯基)95%甲基聚硅氧烷毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;

进样口温度:250 $^{\circ}$ C;

柱温:初始温度40 $^{\circ}$ C保持15 min,再以10 $^{\circ}$ C/min升至150 $^{\circ}$ C保持2 min,然后以50 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C保持2 min;

检测器温度:300 $^{\circ}$ C;

载气流速:2.0 mL/min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:0.2 μ L。

注:也可根据所用气相色谱仪的型号、性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

C.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

C. 5. 1 色谱仪参数优化

按 C. 4 给出的参考色谱条件,每次都应使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

C. 5. 2 定性分析

C. 5. 2. 1 按 C. 5. 1 的规定使仪器参数最优化。

C. 5. 2. 2 被测化合物保留时间的测定

将 0.2 μL 含 C. 2. 4 所示被测化合物的标准混合溶液注入色谱仪,记录各被测化合物的保留时间。

C. 5. 2. 3 定性分析

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取约 2 g 的样品,用适量的稀释剂(C. 2. 5)稀释试样,用进样器(C. 3. 2)取 0.2 μL 混合均匀的试样注入色谱仪,记录色谱图,并与经 C. 5. 2. 2 测定的标准被测化合物的保留时间对比确定是否存在被测化合物。

注:对聚氨酯类涂料制备好混合试样后应尽快测试。

C. 5. 3 校准

C. 5. 3. 1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)C. 2. 4 所示的校准化合物于样品瓶(C. 3. 3)中,称取的质量与待测样品中所含的各种化合物的含量应在同一数量级,再称取与待测化合物相近数量级的内标物(C. 2. 3)于同一样品瓶中,用稀释溶剂(C. 2. 5)稀释混合物(其稀释浓度应在仪器检测器线性范围内,若超出应加大稀释倍数或逐级多次稀释),密封样品瓶并摇匀。

C. 5. 3. 2 相对校正因子的测定

在与测试试样相同的色谱条件下按 C. 5. 1 的规定优化仪器参数,将适量的校准化合物注入气相色谱仪中,记录色谱图。按式(C. 1)分别计算每种被测化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots (C. 1)$$

式中:

- R_i ——化合物 i 的相对校正因子;
- m_{ci} ——校准混合物中化合物 i 的质量,单位为克(g);
- m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);
- A_{is} ——内标物的峰面积;
- A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

C. 5. 4 试样的测定

C. 5. 4. 1 试样的配制:按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取试样约 2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(C. 2. 3)于配样瓶(C. 3. 3)中,加入适量稀释溶剂(C. 2. 5)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

注:对聚氨酯类涂料制备好混合试样后应尽快测试。

C. 5. 4. 2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

C. 5. 4. 3 将 0.2 μL 按 C. 5. 4. 1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按式(C. 2)分别计算试样中所含被测化合物(二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、四氯化碳)的含量。

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 100 \dots\dots\dots (C. 2)$$

式中:

- w_i ——试样中被测化合物 i 的质量分数,%;

- R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子；
 m_{is} ——内标物的质量，单位为克(g)；
 m_s ——试样的质量，单位为克(g)；
 A_{is} ——内标物的峰面积；
 A_i ——被测化合物 i 的峰面积。

C.6 计算

按式(C.3)计算试样中卤代烃含量 $w_{\text{卤代烃}}$ ：

$$\begin{aligned}
 w_{\text{卤代烃}} = & w_{\text{二氯甲烷}} + w_{1,1\text{-二氯乙烷}} + w_{1,2\text{-二氯乙烷}} + w_{\text{三氯甲烷}} \\
 & + w_{1,1,1\text{-三氯乙烷}} + w_{1,1,2\text{-三氯乙烷}} + w_{\text{四氯化碳}} \dots\dots\dots (C.3)
 \end{aligned}$$

C.7 精密度

C.7.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于5%。

C.7.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于10%。