

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

# HJ

## 中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 201—2005

代替 HBC 12—2002

---

### 环境标志产品技术要求 水性涂料

Technical requirement for environmental labeling products

Water based coatings

2005—11—22 批准

2006—01—01 实施

---

国家环境保护总局 发布

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，减少水性涂料在生产和使用过程中对环境和人体健康的影响，改善环境质量，促进水性涂料及相关产品的出口贸易发展，制定本标准。

本标准对水性涂料中挥发性有机化合物（以下简称 VOC）、甲醛、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、卤代烃、重金属及其它有害物提出了限量要求。

本标准对《环境标志产品认证技术要求 水性涂料》（HBC 12—2002）的技术内容进行了部分改动并按 GB/T 1.1—2000 对其进行了全面编辑性修改。

本标准与 HBC 12—2002 相比主要变化如下：

- 增加了对水性涂料 VOC 的定义；
- 修订了内、外墙涂料 VOC 含量限值；
- 对甲醛测定过程中的取样量及样品处理过程进行了修改；
- 苯、甲苯、二甲苯、乙苯的测试改为直接进样，内标法定量；
- 卤代烃测试改用 ECD 检测器，直接进样，内标法定量；
- 重金属铅、镉、汞、铬测定采用《室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量》（GB 18582—2001）附录C中规定的方法。

本标准修改采用了《色漆和清漆 挥发性有机化合物（VOC）含量的测定 第2部分：气相色谱法》（ISO 11890-2:2000）中 VOC 含量检测方法。其不同之处在于：

- 修改了对水性涂料 VOC 的定义；
- VOC 测定时，增加了己二酸二乙酯作为 250℃沸点的标记物；
- VOC 测定时，增加了对组成水性涂料 VOC 组份的双色谱柱定性分析；

本部分的附录 A、附录 D、附录 E、附录 F 和附录 G 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 H 和附录 I 为资料性附录。

本标准为你推荐性标准，用于中国环境标志产品认证。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准起草单位：国家环境保护总局环境发展中心、北京微量化学研究所、伊士曼化工公司、立邦涂料（中国）有限公司。

本标准国家环境保护总局 2005 年 11 月 22 日批准。

本标准自 2006 年 1 月 1 日起实施，自实施之日起代替 HBC 12—2002。

本标准由国家环境保护总局解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- HJBZ 4—1994、HJBZ 4—1999、HBC 12—2002。

# 环境标志产品技术要求 水性涂料

## 1 范围

本标准规定了水性涂料类环境标志产品的定义、基本要求、技术内容和检验方法。

本标准适用于各类以水为溶剂或以水为分散介质的涂料及其相关产品。

## 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 601        | 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备   |
| GB 3186       | 涂料产品的取样   |
| GB/T 6750     | 色漆和清漆 密度的测定   |
| GB 18582—2001 | 室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量  |
| ISO 11890—2   | 涂料与清漆 挥发性有机化合物（VOC）含量的测定 第2部分：气相色谱法<br>（Paints and varnishes-Determination of volatile organic compound（VOC）content-Part<br>2:Gas-chromatographic method） |

## 3 术语和定义

以下术语和定义适用于本标准。

### 3.1 挥发性有机化合物 volatile organic compound（VOC）

在 101.3 kPa 标准压力下，任何初沸点低于或等于 250℃ 的有机化合物。

### 3.2 挥发性有机化合物含量 volatile organic compound content

扣除水分后涂料中挥发性有机化合物的含量<sup>1)</sup>，表述为克/升（g/L）。在特定涂料中，有些挥发性有机化合物能在涂料干燥过程中发生化学反应并成为涂膜的一部分，参与反应成膜的这部分挥发性有机化合物的质量不应该被认为是VOC含量的一部分。

## 4 基本要求

4.1 产品生产企业污染物排放必须符合国家或地方规定的污染物排放标准。

4.2 产品质量应符合相应产品的质量标准要求。

1) 对于某些不能通过测试得到密度值的产品，例如腻子（粉状、膏状）应以质量分数（g/kg）表述VOC含量。

## 5 技术内容

5.1 不得人为添加邻苯二甲酸酯类、乙二醇醚类、卤代烃、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等对人体有害的物质。

5.2 产品中有害物限量应满足表1要求：

表1 水性涂料中有害物限量要求

| 产品种类                       | 内墙涂料    | 外墙涂料     | 墙体用底漆   | 水性木器漆、水性防腐涂<br>料、水性防水涂料等产品 | 腻子<br>(粉状、膏状) |
|----------------------------|---------|----------|---------|----------------------------|---------------|
| 挥发性有机化合物的<br>含量(VOC)限值     | ≤80 g/L | ≤150 g/L | ≤80 g/L | ≤250 g/L                   | ≤10 g/kg      |
| 卤代烃(以二氯甲烷<br>计)/(mg/kg)    | ≤500    |          |         |                            |               |
| 苯、甲苯、二甲苯、<br>乙苯的总量/(mg/kg) | ≤500    |          |         |                            |               |
| 甲醛/(mg/kg)                 | ≤100    |          |         |                            |               |
| 铅/(mg/kg)                  | ≤90     |          |         |                            |               |
| 镉/(mg/kg)                  | ≤75     |          |         |                            |               |
| 铬/(mg/kg)                  | ≤60     |          |         |                            |               |
| 汞/(mg/kg)                  | ≤60     |          |         |                            |               |

## 6 检验

6.1 对于产品中添加邻苯二甲酸酯类、乙二醇醚类的要求通过现场检查方式进行确定。

6.2 产品中挥发性有机化合物含量(VOC)按附录A检测。

6.3 产品中甲醛含量的检测按附录E进行。

6.4 产品中重金属镉、铅、汞、铬含量的检测按《室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量》(GB 18582—2001)进行。

6.5 产品中对苯、甲苯、二甲苯、乙苯含量的检测按附录F进行。

6.6 产品中对卤代烃含量的检测按附录G进行。

## 附录 A (规范性附录)

### 涂料中挥发性有机化合物含量的测定 气相色谱法

#### A.1 范围

本方法依据《涂料与清漆 挥发性有机化合物 (VOC) 含量的测定 第 2 部分: 气相色谱法》(ISO 11890—2: 2000) 制定。

本方法规定了涂料及其原料中挥发性有机化合物 (VOC) 含量的测定方法。本方法可用于 VOC 含量大于 0.1% (质量分数)、小于 15% (质量分数) 的涂料的测试。

#### A.2 定义

##### 挥发性有机化合物 (VOC)

在 101.3 kPa 标准压力下, 任何初沸点低于或等于 250°C 的有机化合物。

#### A.3 原理

试样经稀释后, 通过气相色谱分析技术分离挥发性有机化合物组分。定性检验这些挥发性有机化合物组分之后, 用内标法测定这些化合物的量。

#### A.4 仪器设备

##### A.4.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料 (如玻璃) 制成, 并且本身不会产生化学变化。

##### A.4.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。进样口衬管内应有硅烷化玻璃棉以留住非挥发性成分, 如需要, 应清洁衬管并添充新的玻璃棉或更换衬管以排除由于粘性物或颜料残留物 (如被吸附的化合物) 造成的误差。色谱峰拖尾显示可能存在吸附, 尤其是低挥发性的成分。

##### A.4.3 柱烘箱

柱烘箱的温度应能够在 40°C 至 300°C 进行等温和程序升温控制操作。柱烘箱温度波动不应超过 1°C。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

##### A.4.4 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

###### A.4.4.1 火焰离子检测器 (FID)

FID 应能够在高达 300°C 的温度条件下操作。为了防止冷凝, 检测器的温度应至少高于柱烘箱最高使用温度 10°C。检测器的气体供给、样品注射量、分流比和增益设置应进行最优化处理, 使用于计算的信号 (峰面积) 与物质数量成比例。

###### A.4.4.2 已校准并调谐过的质谱仪或其他质量选择检测器。

A.4.4.3 已校准过的傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR 光谱仪)。

#### A.4.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分, 其最大内径可以是 0.32 mm, 并涂以适当膜厚度的固定相, 如二甲基聚硅氧烷、聚乙二醇或 6% 腈丙苯基/ 94% 二甲基聚硅氧烷等, 以提供良好的峰的分离。可以选择上述固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。

#### A.4.6 定性分析设备

如果分离出的成分要通过质量选择检测器或 FT-IR 光谱仪进行鉴定, 仪器应与气相色谱仪相连并根据制造商的相关说明对其进行操作。

#### A.4.7 注射器

注射器至少应具有进样量两倍的容量。

#### A.4.8 图表记录仪

补偿式图表记录仪适用于标示气相色谱图。

#### A.4.9 积分仪

应使用电子数据处理系统 (积分仪或计算机) 来测量峰面积。用于测定和分析的积分参数应一致。

#### A.4.10 样品瓶

使用由化学惰性材料 (如玻璃) 制成的样品瓶, 可以使用合适的隔膜 (如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜) 瓶盖对这些样品瓶进行密封。

#### A.4.11 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质 (参见 A.4.12)。

#### A.4.12 气体

A.4.12.1 载气: 干燥无氧氮气、氮气或氢气, 纯度至少为 99.995% (体积分数)。

A.4.12.2 检测器气体 (燃气和助燃气): 纯度至少为 99.995% (体积百分数) 的氢气以及空气 (制备), 无有机化合物。

A.4.12.3 辅助气体 (隔垫吹扫和尾吹气): 与载气具有相同性质的氮或氦。

### A.5 试剂

#### A.5.1 内标物

内标物应为原试样中不存在的化合物, 且该化合物能够与色谱图上的其他成分完全分离, 它应是一种对试样成分惰性的化合物 (即不与试样组分起化学反应), 在测试的温度范围内能够稳定, 并且纯度为已知。例如异丁醇、二乙二醇二甲醚等。

#### A.5.2 校准化合物

用于校准的化合物, 其纯度应至少为 99% (质量百分数), 或已知纯度。

#### A.5.3 稀释溶剂

使用适于稀释试样的有机溶剂, 其纯度至少为 99%, 或已知纯度, 但不能含有任何干扰测定的物质, 如造成色谱图上出现重叠峰的物质。应单独进行注射溶剂的测试, 以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。稀释溶剂可以是甲醇和四氢呋喃之类的溶剂等。

#### A.5.4 标记物

用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。其沸点在 VOC 定义附近 ( $250^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ),

且已知纯度的化合物。用己二酸二乙酯（沸点：251℃）作为标记物以区分沸点低于或等于 250℃的有机化合物。

## A.6 取样

取出确有代表性的试样进行测试。

试样制备参见《涂料产品的取样》（GB 3186—82）。

## A.7 测试步骤

### A.7.1 密度

密度的测定见《色漆和清漆 密度的测定》（GB/T 6750）。

### A.7.2 含水量

含水量的测定见附录 D。

### A.7.3 气相色谱分析条件

**A.7.3.1** 所使用的气相色谱分析条件取决于将进行分析的产品，而且每次都应该使用已知的校准混合物对其进行最优化处理（见附录 C）。

**A.7.3.2** 注射量和分流比应相匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰提示气相色谱系统可能过载。

### A.7.4 产品的定性分析

如果产品中的有机化合物是未知的，则需对其进行定性鉴定。较好的方法是气相色谱仪与质量选择检测器（A.4.4.2）或 FT-IR 光谱仪（A.4.4.3）联用，并使用 A.7.3 中的色谱仪设置和条件，也可利用附录 B 给出的方法进行定性分析。

### A.7.5 校准

**A.7.5.1** 如果适合校准用的化合物可购买到，应该使用下列方法测定相对响应因子。

**A.7.5.1.1** 称取一定量（精确至 0.1 mg）A.7.4 中所鉴定出的化合物于样品瓶中，称取的量与待测产品中各自的含量应在同一数量级。

称取与待测化合物相近数量的内标物（A.5.1）于同一样品瓶中，使用稀释溶剂（A.5.3）稀释混合物，然后在与测试试样的相同条件下进行分离与测定。

**A.7.5.1.2** 按 A.7.3 使仪器参数最优化。

**A.7.5.1.3** 再次将适当数量的校准混合物注入气相色谱仪中。使用以下方程式计算每种化合物的相对响应因子：

$$r_i = \frac{m_{ci} A_{is}}{m_{is} A_{ci}} \quad (1)$$

式中： $r_i$  —— 化合物*i*的相对响应因子；

$m_{is}$  —— 校准混合物中内标物的质量，g；

$m_{ci}$  —— 校准混合物中化合物*i*的质量，g；

$A_{is}$  —— 内标物的峰面积；

$A_{ci}$  —— 化合物*i*的峰面积。

A.7.5.2 如果发现未定性出的色谱峰或者校准用的化合物未商品化，则应假设其响应因子为 1.0。

#### A.7.6 试样配制

称取 1 g 的试样（称准至 0.1 mg）以及与被测物质量近似相同的内标物于样品瓶中。用 10 ml 稀释溶剂稀释试样，密封试样瓶并混匀。

#### A.7.7 化合物含量的测定

A.7.7.1 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

A.7.7.2 将标记物注入气相色谱仪中，测定其在聚二甲基硅氧烷毛细管柱或 6% 腈丙基苯基 / 94% 二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的保留时间，以便按 A.3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分终点。

A.7.7.3 将 1  $\mu$ l 的试样注入气相色谱仪中，并记录色谱图。测定每种保留时间低于标记物的化合物的峰面积（除稀释溶剂外），然后用下式计算涂料中所含的每种化合物的质量：

$$m_i = \frac{r_i A_i m_{is}}{m_s A_{is}} \quad (2)$$

式中： $m_i$ ——1g 产品中化合物  $i$  的质量，g；

$r_i$ ——化合物  $i$  的相对响应因子；

$A_i$ ——化合物  $i$  的峰面积；

$A_{is}$ ——内标物的峰面积；

$m_{is}$ ——测试试样中内标物的质量，g；

$m_s$ ——测试试样的质量。

注：某些溶剂（如石脑油）会出现一系列峰。如果在此间隔时间内无其他化合物共洗脱，多数积分仪可以累加出总面积且可以当作一个峰对待。如果积分仪没有此项功能，则必须手动计算总面积。然后才可以使用上述方程式测定测试试样中的溶剂量。

## A.8 计算

### A.8.1 计算 VOC 含量

腻子类产品依据式(3)计算 VOC 含量：

$$\omega(VOC) = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \rho_s \times 1000 \quad (3)$$

式中： $\omega(VOC)$ ——产品的 VOC 含量，g/L；

$m_i$ ——1g 测试试样中化合物  $i$  的质量，g；

$\rho_s$ ——23℃ 时测试试样的密度，g/ml；

1000 —— 转换因子。

### A.8.2 计算扣除水分后产品的 VOC 含量 ( $VOC_{lw}$ )

$$\omega(VOC_{lw}) = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_i}{1 - \rho_s \frac{m_w}{\rho_w}} \rho_s \times 1000 \quad (4)$$



式中： $\omega(VOC_{lw})$  — 扣除水分后产品的 VOC 含量，g/L；

$m_i$  — 1g 测试试样中化合物  $i$  的质量，g；

$m_w$  — 1g 测试试样中水的质量，g；

$\rho_s$  — 23℃时测试试样的密度，g/ml；

$\rho_w$  — 23℃时水的密度，g/ml (=0.9975 g/ml)；

1000 — 转换因子。

## A.9 结果的表示

如果两次测试结果（VOC 质量分数）的差大于 A.10.1 的要求，则重复上述步骤。

计算两个有效结果（重复测试）的平均数。当 VOC 质量百分含量大于 1% 的数值时，应精确至 0.1% 计算  $\omega(VOC_{lw})$ ；当 VOC 质量分数小于或等于 1% 的数值时，应精确至 0.01% 计算  $\omega(VOC_{lw})$ 。

## A.10 精确性

### A.10.1 重复性限 $r$

一个数值  $r$ ，在重复性条件下，两次测试结果之间的绝对值不超过此数的概率为 95%。重复性条件是指在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试程序，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

以重复性变异系数表示的、使用此测试方法得出的五个重复测定值的重复性变异系数在 1% 和 8% 之间。

### A.10.2 再现性限 $R$

一个数值  $R$ ，在再现性条件下，两次测试结果之间的绝对值不超过此数的概率为 95%。再现性条件是指，在进行测试的实验室、操作者、测试设备、测试程序（方法）、测试时间有所本质变化的情况下，对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

以再现性变异系数表示的，使用此测试方法而得的再现性变异系数在 2% 和 11% 之间。

表 A.1 多个实验室的试验结果

| 参数             | 分散型涂料 | 阴离子电沉积涂料 | 水溶性涂料 |
|----------------|-------|----------|-------|
| 实验室数量          | 5     | 7        | 5     |
| 重复测定数量         | 5     | 5        | 5     |
| 平均值，以质量百分比表示/% | 0.36  | 11.68    | 11.83 |
| 再现性标准差         | 0.04  | 0.24     | 1.22  |
| 再现性变异系数        | 10.4  | 2.0      | 10.3  |
| 重复性标准差         | 0.01  | 0.17     | 0.88  |
| 重复性变异系数        | 2.6   | 1.5      | 7.4   |

**附录 B**  
(资料性附录)  
**VOC 组份的定性分析**

### B.1 适用范围

本方法适用于水性涂料 VOC 组份的定性分析。

### B.2 方法原理

试样经稀释溶剂稀释后，直接注入装有两种不同极性的毛细管柱的气相色谱仪中，依据所得 VOC 组分保留时间计算相对保留值，并在表 B.1 中查找对应的化合物。如果在两种不同极性的毛细管柱上未知化合物与已知化合物的保留时间或相对保留值都相同，即认为是同一化合物。

### B.3 材料

B.3.1 载气：高纯氮

B.3.2 燃气：氢气，纯度>99.995 %

B.3.3 助燃气：空气

### B.4 试剂

B.4.1 甲烷气体

B.4.2 己二酸二乙酯 (DEA)

B.4.3 稀释溶剂：使用适于稀释试样的有机溶剂，其纯度至少为 99 %，但不能含有任何干扰测定的物质，如造成色谱图上出现重叠峰的物质。应进行单独注射溶剂的测试，以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。当试样中含有与稀释溶剂相同的组分时，应更换其它种类的稀释溶剂。例如甲醇和四氢呋喃之类的溶剂等。

### B.5 仪器

B.5.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

B.5.2 色谱柱 1 (基本柱)：6 %腈丙苯基/ 94 %聚二甲基硅氧烷毛细管柱，例如 DB-1301，60 m×0.32 mm 内径×1.0 μm 膜厚，色谱柱 2 (确认柱)：聚乙烯醇 (wax) 毛细管柱，例如 DB-wax，30 m×0.25 mm 内径×0.25 μm 膜厚。

B.5.3 微量注射器，5 μl。

### B.6 气相色谱仪条件

#### B.6.1 条件 1

|             |  |
|-------------|--|
| 色谱柱 (基本柱)：  | 6 %腈丙苯基/ 94 %二甲基聚硅氧烷毛细管柱 60 m × 0.32 mm × 1.0 μm |
| 载气种类：       | 氮气 (N <sub>2</sub> )                             |
| 柱前压 (恒压模式)： | 64 kPa   |
| 柱流量：        | 0.77 ml/min                                      |

进样口温度：250℃  
 分流比：分流进样，1.0 μl，40:1  
 检测器温度：火焰离子化检测器（FID），260℃  
 柱烘箱温度程序：初始温度：100℃保持 1 min，以 20℃/min 升至 260℃保持 20 min

### B.6.2 条件 2

色谱柱（确认柱）：聚乙烯醇（wax）毛细管柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm  
 载气种类：氮气（N<sub>2</sub>）  
 柱前压（恒压模式）：43 kPa  
 柱流速：0.34 ml/min  
 进样器温度：240℃  
 分流比：分流进样，1.0 μl，40:1  
 检测器温度：火焰离子化检测器（FID），250℃  
 柱烘箱温度程序：初始温度：60℃保持 1min，以 20℃/min 升至 240℃保持 20min

## B.7 测定步骤

**B.7.1** 毛细管柱死时间(非滞留溶质的保留时间)的测定：分别按B.6.1、B.6.2 气谱条件，待仪器稳定后，注入适量的甲烷气体。记录其保留时间，其保留时间为B.6.1、B.6.2 条件下 6%腈丙苯基/ 94%二甲基聚硅氧烷柱、聚乙烯醇（wax）柱的死时间 $t_M$ 。

**B.7.2** 溶解适量的涂料于乙腈中(质量分数约 10%)，分别注入安装有上述两种气谱柱的气相色谱仪中，并分别记录各组分的保留时间 $t_R$ ，按公式 1 计算各组分的相对保留值，并在表B.1 中查找对应的化合物。

$$r_{\text{相对保留值}} = \frac{t_{R(\text{未知组分})} - t_M}{t_{R(\text{DEA})} - t_M} \quad (1)$$

表 B.1 水性涂料中可能出现的一些挥发性有机化合物  
 在基本柱和确认柱上的保留时间及相对保留值 ( $r$ )

| 物质                           | 沸点/℃  | 基本柱      |       | 确认柱      |       |
|------------------------------|-------|----------|-------|----------|-------|
|                              |       | 保留时间/min | 相对保留值 | 保留时间/min | 相对保留值 |
| 丙酮 Acetone                   | 56    | 8.193    | 0.082 | 4.501    | 0.067 |
| 甲醇                           | 65    | 7.688    | 0.036 | 4.926    | 0.110 |
| 乙醇                           | 78    | 7.891    | 0.055 | 5.170    | 0.136 |
| 乙腈 Acetonitrile              | 81~82 | 8.189    | 0.082 | 5.851    | 0.206 |
| 异丙醇 2-Propanol (Isopropanol) | 82.4  | 8.037    | 0.068 | 5.093    | 0.128 |
| 三乙胺 Triethylamine (TEA)      | 88.8  | 9.029    | 0.160 | 4.366    | 0.053 |
| 1-丙醇 1-Propanol              | 97    | 8.365    | 0.098 | 5.965    | 0.218 |
| 异丁醇                          | 108   | 8.836    | 0.142 | 6.445    | 0.267 |
| 甲苯 Toluene                   | 110.6 | 10.183   | 0.266 | 6.269    | 0.249 |
| 乙酸 Acetic Acid               | 117   | 8.616    | 0.122 | 9.593    | 0.592 |
| 1-丁醇                         | 118   | 9.135    | 0.169 | 6.955    | 0.320 |
| 丙二醇单甲醚(PM)                   | 120   | 9.322    | 0.187 | 6.955    | 0.320 |
| PM (两个峰中的第二个峰, 较小)           |       | 9.655    | 0.217 | 7.637    | 0.390 |

| 物质                                      | 沸点/°C           | 基本柱      |       | 确认柱      |       |
|---|-----------------|----------|-------|----------|-------|
|   |                 | 保留时间/min | 相对保留值 | 保留时间/min | 相对保留值 |
| 二丙二醇单甲醚(DPM)                            | 90~91<br>/12mm  | 13.035   | 0.529 | 10.065   | 0.641 |
| DPM (三个峰中的第二个峰)                         |                 | 13.227   | 0.547 | 10.136   | 0.648 |
| DPM (三个峰中的第三个峰, 较小)                     |                 | 13.472   | 0.570 | 10.478   | 0.684 |
| 乙酸正丁酯 n-Butyl Acetate                   | 124~126         | 10.466   | 0.292 | 6.377    | 0.260 |
| 二甲基乙醇胺 (DMEA)                           | 133~134         | 9.895    | 0.240 | 7.201    | 0.345 |
| 2-乙氧基乙醇 (EE)                            | 135             | 9.674    | 0.219 | 7.790    | 0.406 |
| 丙二醇甲醚醋酸酯 (PMA)                          | 140~150         | 11.142   | 0.355 | 7.778    | 0.405 |
| 甲基异戊基酮 (MIAK)                           | 141~148         | 11.304   | 0.370 | 7.144    | 0.339 |
| 甲基戊基酮 (MAK)                             | 147~153         | 11.672   | 0.403 | 7.529    | 0.379 |
| 丙二醇甲醚单丙醚 (PnP)                          | 149.8           | 11.036   | 0.345 | 7.999    | 0.428 |
| PnP (两个峰中的第二个峰, 较小)                     |                 | 11.304   | 0.370 | 8.496    | 0.479 |
| 乙二醇单丙醚 (EP)                             | 149.5~<br>153.5 | 10.739   | 0.317 | 8.561    | 0.486 |
| 2-Amino-2-methyl-1-propanol<br>(AMP-95) | 165             | 10.374   | 0.284 | 9.076    | 0.539 |
| 乙基 3-乙氧基丙酸酯 (EEP)                       | 166<br>/755mm   | 12.546   | 0.484 | 8.821    | 0.513 |
| 丙二醇正丁醚 (PnB)                            | 170             | 12.204   | 0.453 | 8.885    | 0.519 |
| PnB (两个峰中的第二个峰, 较小)                     |                 | 12.468   | 0.477 | 9.362    | 0.568 |
| 乙二醇单丁醚 (EB)                             | 175             | 11.914   | 0.426 | 9.462    | 0.579 |
| 柠檬烯 Limonene                            | 175~177         | 13.214   | 0.546 | 7.770    | 0.404 |
| 2-乙基-1-己醇(2EH)                          | 185             | 13.336   | 0.557 | 10.078   | 0.642 |
| 1,2-丙二醇(PG)                             | 187             | 10.388   | 0.285 | 10.994   | 0.737 |
| 乙二醇 (EG)                                | 197             | 9.981    | 0.247 | 11.330   | 0.772 |
| 己二醇                                     | 197             | 12.533   | 0.483 | 11.266   | 0.765 |
| N-甲基吡咯烷酮 (NMP)                          | 202             | 14.479   | 0.662 | 12.161   | 0.857 |
| 苯甲醇                                     | 205             | 14.061   | 0.624 | 13.502   | 0.996 |
| 石油溶剂油 (White Spirit) Start<br>End       | 150~215         | 10.500   | 0.295 | 4.750    | 0.092 |
|   |                 | 16.000   | 0.803 | 9.500    | 0.583 |
| 二丙二醇 Dipropylene glycol<br>(DiPG)       | 229~232         | 13.798   | 0.600 | 12.935   | 0.937 |
| DiPG (四个峰中的第二个大峰)                       |                 | 14.134   | 0.631 | 13.407   | 0.986 |
| DiPG (四个峰中的第一个小峰)                       |                 | 14.289   | 0.645 | 13.678   | 1.014 |
| DiPG (四个峰中的第二个小峰)                       |                 | 14.553   | 0.669 | 13.996   | 1.047 |
| 二丙二醇正丙醚 (DPnP)                          | 212             | 14.835   | 0.695 | 10.883   | 0.725 |
| DPnP (四个峰中的第二个峰)                        |                 | 14.970   | 0.708 | 10.964   | 0.734 |
| DPnP (四个峰中的第三个峰)                        |                 | 15.123   | 0.722 | 11.110   | 0.749 |
| DPnP (四个峰中的第四个小峰)                       |                 |          |       | 11.493   | 0.788 |
| 二乙二醇乙醚醋酸酯 (DEEA)                        | 218~219         | 15.085   | 0.718 | 11.742   | 0.814 |

续表

| 物质                       | 沸点/°C | 基本柱      |       | 确认柱      |       |
|--------------------------|-------|----------|-------|----------|-------|
|                          |       | 保留时间/min | 相对保留值 | 保留时间/min | 相对保留值 |
| 二丙二醇正丁醚 (DPnB)           | 222   | 16.065   | 0.809 | 11.651   | 0.805 |
| DPnB (三个峰的第二个峰)          |       | 16.210   | 0.822 | 11.729   | 0.813 |
| DPnB (三个峰的第三个峰)          |       | 16.403   | 0.840 | 11.846   | 0.825 |
| DPnB (四个峰中的第四个小峰)        |       |          |       | 12.243   | 0.866 |
| 乙二醇 2-EH 醚 (EEH)         | 229   | 16.132   | 0.815 | 11.993   | 0.840 |
| EEH (两个峰中的第二个峰, 较小)      |       | 20.871   | 1.252 | 15.193   | 1.170 |
| 二乙二醇单丁醚 (DB)             | 231   | 15.585   | 0.765 | 12.743   | 0.917 |
| 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 (TMPD) | 232   | 15.709   | 0.776 | 13.753   | 1.022 |
| 丙二醇苯醚 (PPh)              | 243   | 16.883   | 0.884 | 15.029   | 1.153 |
| PPh (两个峰中的第二个峰, 较小)      |       | 17.014   | 0.896 | 15.416   | 1.193 |
| 二乙二醇丁醚醋酸酯                | 245   | 17.631   | 0.953 | 13.067   | 0.951 |
| 二乙二醇(DEG)                | 245   | 13.368   | 0.560 | 14.248   | 1.073 |
| 乙二醇苯醚 (EPh)              | 247   | 16.705   | 0.868 | 16.150   | 1.269 |
| 己二酸二乙酯 (DEA)             | 251   | 18.137   | 1.000 | 13.543   | 1.000 |

**附录 C**  
(资料性附录)  
气相色谱测试条件

### C.1 色谱条件实例 1

|        |   |
|--------|---|
| 色谱柱:   | 二甲基聚硅氧烷涂层毛细管柱, 30 m×0.32 mm 内径×1.0 μm 膜厚;       |
| 进样口温度: | 260℃;   |
| 检测器温度: | 280℃;   |
| 柱温:    | 程序升温, 45℃保持 4 min, 然后以 8℃/min 升至 230℃保持 10 min; |
| 载气:    | 高纯氮;  |
| 柱前压    | 35 kPa  |
| 分流比:   | 分流进样, 分流比可调                                     |
| 进样量:   | 1.0 μl  |

### C.2 色谱条件实例 2

|        |   |
|--------|---|
| 色谱柱:   | 6% 腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷毛细管柱, 60 m×0.32 mm×1.0 μm;    |
| 进样口温度: | 250℃;   |
| 检测器温度: | 260℃;   |
| 柱温:    | 程序升温, 80℃保持 1min, 然后以 10℃/min 升至 230℃保持 15 min; |
| 载气:    | 高纯氮;  |
| 柱前压    | 64 kPa  |
| 分流比:   | 分流进样, 分流比可调                                     |
| 进样量:   | 1.0 μl  |

## 附录 D

(规范性附录)

## 水性涂料中水含量的测定方法 气相色谱分析法

## D.1 仪器与试剂

## D.1.1 仪器

备有热导检测器及程序升温控制的气相色谱仪；

色谱柱：柱长2.0 m，外径3.2 mm，填充60~80目的高分子多孔微球的不锈钢柱或其它能使被测物与其它组分完全分离的色谱柱；

记录仪；

微量注射器：10  $\mu$ l 或20  $\mu$ l；

具塞式玻璃瓶：10 ml。

## D.1.2 试剂

无水二甲基甲酰胺（DMF）；色谱纯；

无水异丙醇。

## D.2 测定方法

## D.2.1 仪器操作条件

样品汽化温度：200 $^{\circ}$ C；

检测器：温度240 $^{\circ}$ C，电流150 mA；

柱温：程序升温，初始温度80 $^{\circ}$ C，升温速度30 $^{\circ}$ C/min，终温170 $^{\circ}$ C；

载气：纯度为99.995%以上的氦气或高纯氮气。

## D.2.2 测定水的响应因子R

在同一具塞式玻璃瓶中称0.2 g左右的蒸馏水和0.2 g左右的异丙醇，称准至0.1 mg，加入2 ml的二甲基甲酰胺，混匀。用微量注射器进1  $\mu$ l样品，并记录其色谱图。

计算水的响应因子R：

$$R = \frac{W_i A_{H_2O}}{W_{H_2O} A_i} \quad (1)$$

式中： $W_i$  —— 异丙醇重量，g；

$W_{H_2O}$  —— 水的重量，g；

$A_{H_2O}$  —— 水峰面积；

$A_i$  —— 异丙醇峰面积。

如异丙醇和二甲基甲酰胺为非无水试剂，则以同样量的异丙醇和二甲基甲酰胺（混合液），但不加水作为空白，记录空白的水峰面积。

计算水的相对响应因子R：

$$R = \frac{W_i (A_{H_2O} - B)}{W_{H_2O} A_i} \quad (2)$$

式中： $W_i$  —— 异丙醇重量，g；

$W_{H_2O}$  —— 水的重量，g；

$A_i$  —— 异丙醇峰面积；

$A_{H_2O}$  —— 水峰面积；

$B$  —— 空白中水的峰面积。

### D.3 样品分析

称取0.6 g涂料以及与被测物质量近似相同的内标物，称准至0.1 mg，加入到具塞玻璃瓶中，再加入2 ml二甲基甲酰胺，盖上瓶塞。同时准备一个不加涂料的异丙醇和二甲基甲酰胺做为空白样。用力摇动装有试样的小瓶15 min，放置5 min，使其沉淀，也可使用低速离心机使其沉淀。吸取1 μl试样瓶中的上清液，注入色谱柱中，并记录其色谱图。

通过下式计算涂料中水的质量分数（%）：

$$\omega(H_2O) = \frac{A_{H_2O} W_i \times 100}{A_i W_c R} \quad (3)$$

式中： $A_{H_2O}$  —— 水峰面积；

$A_i$  —— 异丙醇峰面积；

$W_i$  —— 异丙醇重量，g；

$W_c$  —— 涂料重量，g；

$R$  —— 响应因子。

计算结果保留三位有效数字。

### D.4 精密度

D.4.1 重复性：在重复性条件下，两次测试结果的相对偏差不应超过 1.6%。

D.4.2 再现性：在再现性条件下，不同实验室间测试结果的相对偏差不应超过 5%。



## 附录 E

(规范性附录)

## 水性涂料中甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

## E.1 仪器与试剂

## E.1.1 仪器与设备

分光光度计、全玻璃蒸馏器、容量瓶、50 ml 纳氏比色管、移液管。

## E.1.2 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均应为符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

E.1.2.1 乙酸铵 ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ )。

E.1.2.2 冰乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ):  $\rho=1.05$ 。

E.1.2.3 乙酰丙酮 ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ):  $\rho=0.975$ 。

E.1.2.4 乙酰丙酮溶液: 0.25% (体积分数), 称 25 g 乙酸铵 (E.1.2.1), 加少量水溶解, 加 3 ml 冰乙酸 (E.1.2.2) 及 0.25 ml 新蒸馏的乙酰丙酮 (E.1.2.3), 混匀再加水至 100 ml, 调整  $\text{pH}=6.0$ , 此溶液于 2~5℃ 贮存, 可稳定一个月。

E.1.2.5 盐酸 (HCl) 溶液:  $\rho=1.19(1+5)$

E.1.2.6 氢氧化钠 (NaOH) 溶液: 30 g/100 ml。

E.1.2.7 碘 ( $\text{I}_2$ ) 溶液:  $c(\text{I}_2)=0.1 \text{ mol/L}$ , 称 40 g 碘化钾 (E.1.2.8) 溶于 10 ml 水, 加入 12.7 g 碘, 溶解后移入 1000 ml 容量瓶, 加水稀释定容。

E.1.2.8 碘化钾 (KI)。

E.1.2.9 重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ):  $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000 \text{ mol/L}$ , 准确称取 4.9030 g 于 120℃ 烘至恒重的基准重铬酸钾, 用水溶解后移入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至刻度并摇匀。

E.1.2.10 淀粉溶液: 1 g/100 ml, 称 1 g 淀粉, 用少量水调成糊状, 倒入 100 ml 沸水中, 呈透明溶液, 临用时配制。

E.1.3 硫代硫酸钠溶液:  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ , 称取 25 g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 和 2 g 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 溶解于 1000 ml 新煮沸但已冷却的水中, 贮于棕色试剂瓶中, 放一周后过滤, 并标定其浓度。

E.1.3.1 硫代硫酸钠溶液标定: 见 GB 601。

E.1.4 甲醛 (HCHO) 溶液, 含甲醛 36%~38%。

E.1.4.1 甲醛标准储备液: 取 10 ml 甲醛溶液 (E.1.4) 置于 500 ml 容量瓶中, 用水稀释定容。

E.1.4.2 甲醛标准储备液的标定: 吸取 5.0 ml 甲醛标准储备液 (E.1.4.1) 置于 250 ml 碘量瓶中, 加 0.1 mol/L 碘溶液 (E.1.2.7), 30.0 ml, 立即逐滴的加入 30 g/100 ml 氢氧化钠溶液 (E.1.2.6) 至颜色褪到淡黄色为止 (大约 0.7 ml)。静置 10 min, 加 (1+5) 盐酸溶液 (E.1.2.5) 5 ml 酸化, (空白滴定时需多加 2 ml), 在暗处静置 10 min, 加入 100 ml 新煮沸但已冷却的水, 用标定好的硫代硫酸钠溶液 (E.1.3.1) 滴定至淡黄色, 加入新配制的 1 g/100 ml 淀粉指示剂 (E.1.2.10) 1 ml, 继续滴定至蓝色刚刚消失为终点。同时进行空白测定。按下式计算甲醛标准储备液浓度。

$$\omega(\text{甲醛}) = \frac{(V_0 - V_1)c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 15.0}{5.0} \quad (1)$$

式中： $\omega(\text{甲醛})$ —— 甲醛标准液的质量分数，mg/ml

$V_0$  —— 空白消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，ml；

$V_1$  —— 标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，ml；

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  —— 硫代硫酸钠溶液浓度，mol/L；

15.0 —— 甲醛（1/2 HCHO）摩尔质量；

5.0 —— 甲醛标准储备液取样体积，ml。

#### E.1.4.3 甲醛标准使用溶液

用水将甲醛标准储备液（E.1.4.2）稀释成 20.00  $\mu\text{g/ml}$  甲醛标准使用液，2~5℃贮存，可稳定一周。

## E. 2 测定步骤

### E.2.1 标准曲线的绘制

取数支50 ml具塞刻度管，分别加入0.00，0.50，1.00，3.00，5.00，8.00 ml甲醛标准使用溶液，加水至50 ml，加入2.5 ml乙酰丙酮溶液（E.1.2.4），摇匀。于60℃水浴中加热30 min，取出后冷却至室温，在尽可能短的时间内测定。用10 mm比色皿，在波长414 nm处，测量吸光度，以吸光度和对应的甲醛量绘制标准曲线。

### E.2.2 甲醛含量的测定

称取2 g（准确至0.001 g）试样，置于50 ml容量瓶中，并用水稀释之刻度，摇匀。用移液管吸取10 ml此溶液，移入已加入10 ml蒸馏水的100 ml蒸馏瓶中，收集馏分的瓶中应先加入适量的水浸没冷凝管出口。加热蒸馏并收集馏分，将试样蒸至近干。将收集的馏分转移至50 ml具塞刻度管中，用水稀释到刻度，待测。

制备好的试样加入2.5 ml乙酰丙酮溶液（E.1.2.4），摇匀。于60℃水浴中加热30 min，取出后冷却至室温，在尽可能短的时间内测定。

用10 mm比色皿，在波长414 nm处，测量吸光度，减去空白试验所测得的吸光度，从标准曲线上查出试样中甲醛的含量。

用50 ml水代替试样，进行平行操作。

## E. 3 甲醛含量的计算

甲醛含量按下式计算：

$$\omega(\text{甲醛}) = 5 \times \frac{m}{W} \quad (2)$$

式中： $\omega(\text{甲醛})$  —— 甲醛含量，mg/kg；

$m$  —— 从标准曲线上查得的甲醛量， $\mu\text{g}$ ；

$W$  —— 测试所取的试样量，g；

## E. 4 精密度

E.4.1 重复性：在重复性条件下，两次测试结果的相对偏差不应超过 2.8 %。

E.4.2 再现性：在再现性条件下，不同实验室间测试结果的相对偏差不应超过10 %。

## 附录 F

### (规范性附录)

#### 水性涂料中苯系物的测定 气相色谱分析法

##### F.1 适用范围

本方法适用于水性涂料及原材料中苯、甲苯、乙苯、二甲苯的测定。

检出限量：苯 40 mg/kg、甲苯 40 mg/kg、乙苯 40 mg/kg、二甲苯 50 mg/kg。

##### F.2 方法原理

试样经稀释溶剂稀释后直接注入气相色谱仪中，经毛细管柱使被测组分分离，用氢火焰离子化检测器检测，以内标法定量。

##### F.3 仪器设备

###### F.3.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料（如玻璃）制成，并且不会产生化学变化。

###### F.3.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。进样口衬管内应有硅烷化玻璃棉以留住非挥发性成分，如需要，应清洁衬管并添充新的玻璃棉或更换衬管以排除由于粘性物或颜料残留物（如被吸附的化合物）造成的误差。色谱峰拖尾显示可能存在吸附，尤其是低挥发性的成分。

###### F.3.3 柱烘箱

柱烘箱的温度应能够在 40 °C 至 300 °C 进行等温和程序升温控制操作。柱烘箱温度波动不应超过 1°C。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

###### F.3.4 检测器

火焰离子化检测器（FID），使用温度可达 300°C。为了防止冷凝，检测器温度应至少高于色谱柱的使用温度 10°C。检测器的气体流量、进样量、分流比和增益设置应进行最优化处理，从而使得用于计算的信号（峰面积）与物质数量成比例。

###### F.3.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。色谱柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分，其最大内径可以是 0.32 mm，并涂以适当膜厚度的二甲基聚硅氧烷涂层，以提供良好的峰的分离。可以选择固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。参见附录 C。

###### F.3.6 注射器

注射器的容量至少应为进样量的两倍。

###### F.3.7 图表记录器

补偿式图表记录器适用于标示气相色谱图。

###### F.3.8 积分器

应使用电子数据处理系统（积分器或计算机）来测量峰面积。用于测定和分析的积分参数应一致。

### F.3.9 样品瓶

使用由化学惰性材料（如玻璃）制成的样品瓶，其可用合适的瓶盖（如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜）密封。

### F.3.10 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

### F.3.11 气体

F.3.11.1 载气：干燥、无氧氮气、氦气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

F.3.11.2 检测器内气体（燃气和助燃气）：纯度至少为体积分数 99.999%的氢气以及空气（制备），不含有机化合物。

F.3.11.3 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮或氦。

## F.4 试剂

### F.4.1 校准化合物

F.4.1.1 苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

F.4.1.2 甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

F.4.1.3 乙苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

F.4.1.4 二甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

### F.4.2 稀释溶剂

使用适于稀释试样的有机溶剂，其纯度至少为质量分数 99%，但不能含有任何干扰苯系物测定的物质，如造成色谱图上与苯系物峰重叠的物质。应进行单独注射溶剂的操作以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇、四氢呋喃。

### F.4.3 内标物

内标物应为一种化合物，试样中不含有这种化合物，且该化合物能够与色谱图上的其他成分完全分离。它应是一种与试样成分有关的惰性化合物，在所需的温度范围内能够稳定，并含有已知纯度。例如：乙二醇单丁醚、异丁醇、乙二醇二甲醚等。

## F.5 取样

取出确有代表性的试样进行测试（从多组分涂料取出的试样，应对每一组分具有代表性）。

## F.6 程序步骤

### F.6.1 气相色谱分析条件

F.6.1.1 所使用的气相色谱分析条件取决于将进行分析的产品，而且每次都应该使用已知校准混合物对其进行最优化处理。参见附录 C。

F.6.1.2 进样量和分流比应匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。气相色谱分析条件见附录 C。

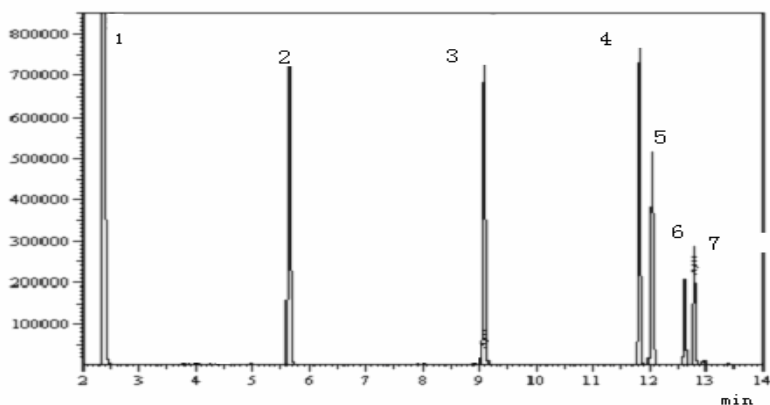
### F.6.2 产品的定性分析

F.6.2.1 按 F.6.1 所示使仪器参数最优化。

F.6.2.2 被测物保留时间的测定：注入 1  $\mu\text{l}$  含 F.4.1 所示被测物的标准的溶液。记录各被测物标准组份

的保留时间，各被测物标准组份的出峰顺序见图 F.1。

**F.6.2.3 定性检验样品中的组份：**取 1 g 左右的样品用甲醇稀释至 10 ml 的容量瓶中，取 1  $\mu$ l 注入色谱仪中，并从图 F.1 中确定是否存在被测物。



注：峰 1—溶剂甲醇，峰 2—苯，峰 3—甲苯，峰 4—乙苯，峰 5—二甲苯(间、对)，  
峰 6—二甲苯(邻)，峰 7—内标物乙二醇单丁醚。

图 F.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

### F.6.3 校准

**F.6.3.1** 分别称取 F.4.1 中的化合物，称样量应与其在测试产品中的相应含量相近，精确至 0.1 mg，注入样品瓶内 (F.3.9)。

称取相近量的内标物 (F.4.3) 注入样品瓶，用稀释溶剂 (F.4.2) 稀释混合物，在与测试试样相同的条件下注入。

**F.6.3.2** 再次将适量的校准混合物注入气相色谱仪中。用下式计算苯系物的响应因子：

$$r_i = \frac{m_{ci} A_{is}}{m_{is} A_{ci}} \quad (1)$$

式中： $r_i$  —— 化合物*i*的响应因子；

$m_{is}$  —— 标准混合物中内标物的质量，g；

$m_{ci}$  —— 标准混合物中化合物*i*的质量，g；

$A_{is}$  —— 内标物的峰面积；

$A_{ci}$  —— 化合物*i*的峰面积。

$r$  值取二次结果的平均值，其相对偏差应小于 5%，保留三位有效数字。

### F.6.4 试样配制

称取 1g 的试样 (精确至 0.1 mg)，以及与注入样品瓶中的被测物质量近似相同的内标物。使用适量的稀释溶剂稀释试样，密封试样瓶并混匀。

### F.6.5 化合物含量的测定

**F.6.5.1** 校准时以最优化方式设置仪器参数。

**F.6.5.2** 将 1  $\mu$ l 的试样注入气相色谱仪中，记录色谱图。测定苯系物的峰面积，然后以下式计算涂料中所含的苯系物的质量：

$$m_i = \frac{r_i A_i m_{is}}{m_s A_{is}} \quad (2)$$

式中： $m_i$ ——1g产品中化合物*i*的质量， $\mu\text{g/g}$ ；

$r_i$  —— 化合物*i*的响应因子；

$A_i$  —— 化合物*i*的峰面积；

$A_{is}$  —— 内标物的峰面积；

$m_{is}$  —— 测试试样中内标物的质量， $\mu\text{g}$ ；

$m_s$  —— 测试试样的质量，g。

测定结果取二次测定的平均值，其相对偏差应小于5%，计算结果保留至十位。

## 附录 G

(规范性附录)

## 水性涂料中卤代烃的测定 气相色谱分析法

## G.1 适用范围

本方法适用于涂料中二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烷、四氯化碳的测定。

检出限量：二氯甲烷 5 mg/kg、1,2-二氯乙烷 5 mg/kg、1,1-二氯乙烷 10 mg/kg、1,1,1-三氯乙烷 0.01 mg/kg、1,1,2-二氯乙烷 0.01 mg/kg、三氯甲烷 0.01 mg/kg、四氯化碳 0.001 mg/kg。

## G.2 方法原理

试样经稀释溶剂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、四氯化碳在毛细管色谱柱中与共存物质完全分离后，用电子捕获检测器测定，以内标法定量。

## G.3 材料

载气：高纯氮

## G.4 试剂

G.4.1 二氯甲烷，分析纯

G.4.2 1,1-二氯乙烷，分析纯

G.4.3 1,2-二氯乙烷，分析纯

G.4.4 1,1,1-三氯乙烷，分析纯

G.4.5 1,1,2-三氯乙烷，分析纯

G.4.6 三氯甲烷，分析纯

G.4.7 四氯化碳，分析纯

G.4.8 稀释溶剂：使用适于稀释试样的有机溶剂，其纯度至少为质量的 99%，或含有已知纯度，但不能含有任何干扰测定的物质，如造成色谱图上出现重叠峰的物质。应单独注射溶剂以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇和四氢呋喃之类的溶剂。

G.4.9 内标物：内标物应为一种化合物，试样中不含有这种化合物，且该化合物能够与色谱图上的其他成分完全分离。它应是一种与试样成分有关的惰性化合物，在所需的温度范围内能够稳定，并含有已知纯度。例如溴丙烷。

G.4.10 溴丙烷，分析纯。

G.4.11 内标物(溴丙烷)溶液：称取 1 g 左右溴丙烷 (G.4.9) 称准至 0.1 mg，用稀释溶剂稀释至 50 ml 容量瓶中。

## G.5 仪器

G.5.1 气相色谱仪：配电子捕获检测器的气相色谱仪；

G.5.2 色谱柱：非极性毛细管色谱柱（如二甲基聚硅氧烷色谱柱：30 m×0.25 mm×0.25 μm 膜厚）或其它能使被测物与其它组分完全分离的色谱柱；

G.5.3 微量注射器，注射器至少应具有进样量两倍的容量。

## G.6 色谱操作条件

### G.6.1 色谱分析条件

进样方式：分流进样；

载气流速：1.0 ml/min；

柱温：程序升温，42℃保持 9 min，以 50℃/min 升至 250℃保持 2 min；

进样口温度：250℃；

检测器温度：300℃；

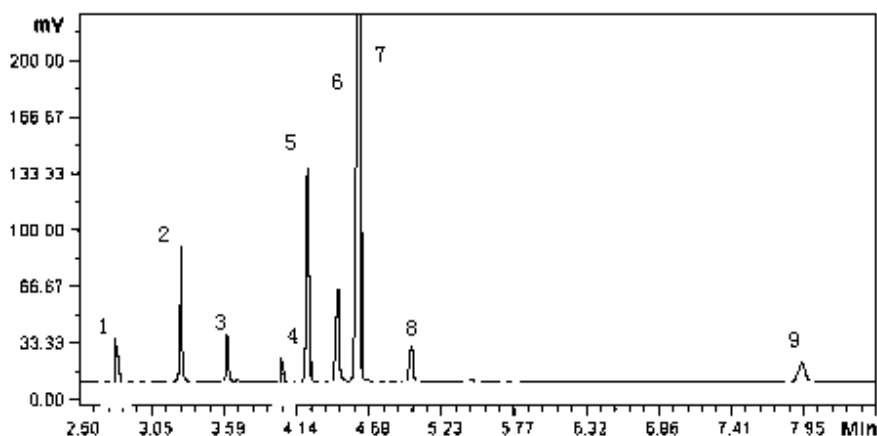
尾吹：30 ml/min。

注：由于色谱分析条件常因实验条件不同而有差异，所以应根据所用气相色谱仪的型号和性能，制定分析卤代烃的最佳分析条件。

## G.7 测定步骤

### G.7.1 被测物保留时间的测定

调节仪器至最佳状态（如 G.6.1），待仪器稳定后，注入 0.2 μl 含所有被测物的标准溶液。记录各被测物标准组份的保留时间，各被测物标准组份的出峰顺序及保留时间见图 G.1：



注：峰 1—稀释溶剂甲醇、峰 2—二氯甲烷、峰 3—1,1-二氯乙烷、峰 4—三氯甲烷、峰 5—溴丙烷、峰 6—1,2-二氯乙烷、峰 7—1,1,1-三氯乙烷、峰 8—四氯化碳、峰 9—1,1,2-三氯乙烷。

图 G.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

### G.7.2 定性检验样品中的被测组分

称取 1 g 左右的样品用甲醇稀释至 25 mL 容量瓶中，按 G.7.1 选定的测试条件进行检测，并确定出被测物的种类。

### G.7.3 测定被测物的响应因子

称取 1g 左右的在 G.7.2 中检出的被测物的标准试剂，称准至 0.1mg，及对应的溴丙烷溶液，用甲醇稀释至 50 ml 容量瓶中，按其线性范围稀释（其浓度应在线性范围内，若超出应加大稀释倍数或多次稀释），摇匀。用微量注射器进 0.2 μl 样品，并记录其色谱图。

注：加入的溴丙烷内标物溶液在色谱仪上的响应值应在其线性范围之内。

计算被测组分的相对响应因子  $R$ ：



$$R = \frac{A_i W_s}{W_i A_s} \quad (1)$$

式中： $W_s$ —— 溴丙烷重量，g；

$W_i$  —— 被测组分重量，g；

$A_i$  —— 被测组分峰面积；

$A_s$  —— 溴丙烷峰面积。

$R$  值取二次结果的平均值，其相对偏差应小于 5%，保留三位有效数字。

#### G.7.4 样品测定

准确称取 1 g 左右的样品（精确至 0.0001 g），加入 1 ml 溴丙烷溶液于 50 ml 的容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。溴丙烷溶液的加入量应使其在色谱仪上的峰面积与样品被测组分在色谱仪上的峰面积大致相同。待仪器稳定后开始测试。

### G.8 计算

#### G.8.1 计算被测物含量

通过下式计算涂料中被测组分的含量  $C_i$  (mg/kg)：

$$C_i = \frac{A_i W_s}{A_s S_{\text{样}} R} \quad (2)$$

式中： $A_i$  —— 被测组分峰面积；

$A_s$  —— 溴丙烷峰面积；

$W_s$  —— 溴丙烷重量， $\mu\text{g}$ ；

$S_{\text{样}}$  —— 涂料质量，g；

$R$  —— 相对响应因子。

测定结果取二次的平均值，其相对偏差应小于 5%。

#### G.8.2 试样中卤代烃含量 $W_{\text{卤代烃}}$ （以二氯甲烷计，mg/kg）的计算

$$W_{\text{卤代烃}} = W_{\text{二氯甲烷}} + 0.858 \times (W_{1,1\text{-二氯乙烷}} + W_{1,2\text{-二氯乙烷}}) + 0.637 \times (W_{1,1,1\text{-三氯乙烷}} + W_{1,1,2\text{-三氯乙烷}}) + 0.552 W_{\text{四氯化碳}} + 0.711 W_{\text{三氯甲烷}} \quad (3)$$

式中：0.858 —— 二氯甲烷与二氯乙烷的相对分子量的比值；

0.711 —— 二氯甲烷与三氯甲烷的相对分子量的比值；

0.637 —— 二氯甲烷与三氯乙烷的相对分子量的比值；

0.552 —— 二氯甲烷与四氯化碳的相对分子量的比值。

计算结果保留至十位。

## 附录 H

(资料性附录)

## 附录 A 章条编号与 ISO 11890-2:2000 章条编号对照

表 H.1 给出了附录 A 章条编号与 ISO 11890-2:2000 章条编号对照一览表。

表 H.1 附录 A 章条编号与 ISO 11890-2:2000 章条编号对照

| 附录 A 章条编号          | ISO 11890-2:2000 章条编号 | 附录 A 章条编号     | ISO 11890-2:2000 章条编号 |
|--------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| A.1                | 1 的第二句                | A.7.1         | 9.1 部分内容              |
| —                  | 2                     | A.7.2         | 9.2 部分内容              |
| A.2~A.2.1          | 3~3.1                 | A.7.3~A.7.4   | 9.3~9.4               |
| —                  | 3.2~3.4               | A.7.5~A.7.5.2 | 9.5~9.5.2             |
| A.3                | 4                     | A.7.6         | 9.6 部分内容              |
| —                  | 5                     | A.7.7~A.7.7.1 | 9.7~9.7.1             |
| A.4~A.4.1          | 6~6.1                 | A.7.7.2       | —                     |
| —                  | 6.2.1                 | A.7.7.3       | 9.7.2                 |
| A.4.2              | 6.2.2                 | A.8           | 10                    |
| —                  | 6.2.3~6.2.4           | —             | 10.1~10.2             |
| A.4.3~A.4.4.3      | 6.3~6.4.3             | A.8.1         | 10.3                  |
| A.4.5              | 6.5 部分内容              | A.8.2         | 10.4                  |
| A.4.6~A.4.12       | 6.6~6.12              | —             | 10.5                  |
| A.4.12.1           | 6.12.1 部分内容           | A.9           | 11                    |
| A.4.12.2 ~A.4.12.3 | 6.12.2~6.12.3         | A.10~A.10.2   | 12~12.2               |
| A.5 ~A.5.3         | 7~7.3                 | —             | 13                    |
| A.5.4              | —                     | —             | Annex A               |
| A.6                | 8 部分内容                | 附录 C          | Annex B 部分内容          |
| A.7                | 9                     |               |                       |

## 附录 I (资料性附录)

### 附录 A 与 ISO 11890-2:2000 技术性差异及其原因

表 I.1 给出了附录 A 与 ISO 11890-2:2000 技术性差异及其原因的一览表。

表 I.1 附录 A 与 ISO 11890-2:2000 技术性差异及其原因

| 附录 A 的章条编号 | 技术性差异  | 原因   |
|------------|--|--|
| A.1        | 对 VOC 含量大于 15% 的涂料不做说明   | 本方法的测定范围为 0.1%~15%   |
| —          | 删除 ISO 11890-2 2   | 在 2 中介绍  |
| A.2        | VOC 定义与 ISO 11890 所采用的定义不同<br><br>删除 ISO 11890-2 3.2<br>删除 ISO 11890-2 3.3<br>删除 ISO 11890-2 3.4 | 采用 decopaint 对 VOC 的定义(DIRECTIVE 2004/42/EC of THE EUROPEAN PARLIAMENT AND of THE COUNCIL of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC)。<br>在 3.2 中已作定义, 不再重复<br>不予采用<br>按 3.2 的定义无需此定义 |
| A.4.2      | 选用一种进样系统   | 所采用的进样系统完全能满足测试要求  |
| A.4.5      | 增加测试用毛细管色谱柱种类: 6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷   | 能更准确的按所采用的 VOC 定义区分 VOC 组分   |
| A.4.12.1   | 载气纯度改为 99.995%   | 国内有些气体达不到 99.996%纯度  |
| —          | 删除 ISO 11890-2 5   | 按有关国家标准执行  |
| A.5.4      | 增加了用于区分 VOC 组分的标记物   | 便于按沸点区分 VOC 组分   |
| A.6        | 采用 GB 3186—82  | 与 ISO 11890-2:2000(E)引用的 ISO1513 等效  |
| A.7.1      | 采用 GB/T 6750—86  | 与 ISO 11890-2:2000(E)引用的 ISO2811 等效  |
| A.7.2      | 采用原方法  | 采用原方法的测试精密度更好  |
| A.7.4      | 增加了双色谱柱定性  | 适合国内企业及检测机构检测  |
| A.7.7.2    | 增加了如何利用标记物区分 VOC 组分的测试步骤   | 与本标准所采用的 VOC 定义一致  |
| —          | 删除 ISO 11890-2 10.1~10.2, 10.5   | 与 VOC 含量的定义不一致   |
| A.8.1      | 对不同产品选用不同的表示 VOC 含量的计算公式   | 与 VOC 含量的定义一致  |
| A.8.2      | 对不同产品选用不同的表示 VOC 含量的计算公式   | 与 VOC 含量的定义一致  |
| A.10       | 不采用双组分清漆的统计数据  | 此数据不在本标准测试范围之内   |
| —          | 删除 ISO 11890-2 13  | 按有关国家标准执行  |
| —          | 删除 ISO 11890-2 Annex A   | 按有关国家标准执行  |
| 附录 C       | 对 ISO 11890-2 Annex B 进行了修改  | 允许对资料性附录修改   |