



中华人民共和国国家标准

GB/T 23984—2009/ISO 17895:2005

色漆和清漆 低 VOC 乳胶漆中挥发性 有机化合物(罐内 VOC)含量的测定

Paints and varnishes—Determination of the volatile organic compound
content of low-VOC emulsion paints (in-can VOC)

(ISO 17895:2005, IDT)

2009-06-02 发布

2010-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
色漆和清漆 低 VOC 乳胶漆中挥发性
有机化合物(罐内 VOC)含量的测定
GB/T 23984—2009/ISO 17895:2005

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

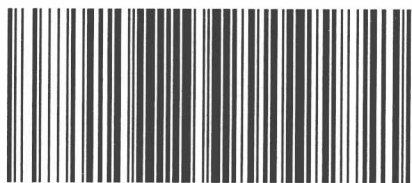
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 18 千字
2009年10月第一版 2009年10月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-38624 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 23984-2009

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 17895:2005《色漆和清漆——低 VOC 乳胶漆中挥发性有机化合物(罐内 VOC)含量的测定》(英文版)。

本标准等同翻译 ISO 17895:2005。

为了便于使用,本标准编辑性修改内容如下:

——用“本标准”代替“本国际标准”;

——删除国际标准的前言。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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、昆山市世名科技开发有限公司。

本标准主要起草人:黄宁、周湘玲、高继东、杜长森。

色漆和清漆 低 VOC 乳胶漆中挥发性 有机化合物(罐内 VOC)含量的测定

1 范围

本标准规定了采用气相色谱法定量测定在标准大气压下(101.325 kPa)低 VOC 含量乳胶漆中挥发性有机化合物(VOC)(罐内 VOC)含量(即沸点最高可达 250 ℃ 的有机化合物的含量)的方法。本方法适用于 VOC 含量在 0.01%~0.1%之间(质量分数)的样品。

本方法的主要目的是判定产品是否为低 VOC 乳胶漆,而不是例行的质量控制。

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 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 6750 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法(GB/T 6750—2007,ISO 2811-1:1997,IDT)

GB/T 21862.2 色漆和清漆 密度的测定 第 2 部分:落球法(GB/T 21862.2—2008,ISO 2811-2:1997,IDT)

GB/T 21862.3 色漆和清漆 密度的测定 第 3 部分:振动法(GB/T 21862.3—2008,ISO 2811-3:1997,IDT)

GB/T 21862.4 色漆和清漆 密度的测定 第 4 部分:压杯法(GB/T 21862.4—2008,ISO 2811-4:1997,IDT)

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 compound

在所处环境的正常温度和压力下,能自然蒸发的任何有机液体或固体。

注 1:目前涂料领域所采用的术语 VOC,参见挥发性有机化合物含量(VOC 含量)。

注 2:美国政府法律规定,VOC 仅限指那些在大气中具有光化学活性的化合物(见 ASTM D 3960)。而任何其他的化合物都被定义为豁免化合物。

[参见 ISO 4618]。

3.2

挥发性有机化合物含量(VOC 含量) volatile organic compound content

在规定的条件下所测得的涂料中存在的挥发性有机化合物的质量。

注:所考虑的化合物的性质和数量取决于涂料应用的领域。对于每一种应用领域,限定值以及测定或计算的方法,由规则¹⁾规定或商定。

[参见 ISO 4618]。

1) 对本标准而言采用的规则为 1996-01-06 的欧洲委员会决议 96/13/EC 中的定义:在标准大气压(101.325 kPa)下,沸点(或初沸点)不超过 250 ℃ 的所有有机化合物都是挥发性有机化合物(VOC_s)。

3.3

罐内 VOC in-can voc

水性乳胶漆中存在的挥发性有机化合物。

3.4

乳胶漆 emulsion paint (latex paint)'

有机漆基为水分散体的涂料。

[参见 ISO 4618]。

3.5

完全汽化 full evaporation

将液体样品中的 VOCs 由液态转变成气态的方法。

注：尽管用带有隔膜密闭小瓶的顶空进样器能将一部分气相试样导入色谱柱，但这种完全汽化的方法在本质上与常规的需建立平衡的顶空分析法是不同的。由于小瓶的样品量很少，当加热到某一温度时，实际上所有的 VOCs 都进入气相。

3.6

标准储备混合物 stock reference compound mixture

由纯物质制备的混合物，用于标准加入法。

注：标准储备混合物的浓度由样品中各个组分的原始质量及其纯度决定。

3.7

多点标准加入法 multiple standard addition method

通过向样品中加入已知量的标准储备混合物来测定 VOC 含量的方法。

4 原理

采用顶空进样器使很少量的稀释后的样品中的 VOCs 完全汽化，然后用气相色谱分析法测定其含量，如下所述：

在隔膜密封的小瓶中，将几微升用缓冲液稀释后的样品加热至 150℃，当完全汽化后，一部分气相试样导入非极性毛细管柱中。对相对保留时间低于十四烷（沸点 252.6℃）的所有组分的峰面积进行积分，采用标准储备混合物（见 3.6）作为标准添加物以四种浓度等级来测定 VOC 含量。测定结果是基于标准储备混合物的平均响应因子。

注：试样中各个组分的测定，或分别由含尽可能少的 VOCs 的乳液或乳胶漆制备的标准物的测定，可用来验证分析系统。

5 仪器

普通的实验室仪器和玻璃器皿，以及下列仪器：

5.1 气相色谱系统：顶空进样器，最好具有自动的样品传输器以及能程序升温的毛细管气相色谱仪、火焰离子化检测器或质量选择检测器和数据处理系统组成。与样品接触的顶空进样器的所有部件（例如分配针头、分配阀、输送管）都应能够加热。

5.2 非极性的熔融石英毛细管柱：固定相由 95%~100% 的二甲基硅酮和 5%~0% 的苯基硅酮组成，并化学键合到柱上。

注：柱长 30 m，内径 0.32 mm，并涂有 95% 二甲基硅酮和 5% 的苯基硅酮混合物（膜厚约 1 μm）的毛细管柱适用于实验室测试。

5.3 微量注射器：50 μL。

5.4 2 mL 一次性塑料注射器。

5.5 隔垫密封的小瓶，容量约 20 mL，并配有涂有聚四氟乙烯（PTFE）的丁基橡胶或硅橡胶隔垫瓶盖。

由于本标准中规定的试验条件会导致小瓶内具有相当高的压力,需小心确保小瓶密封。

5.6 容量瓶:1 L。

5.7 分析天平:能准确称量至 0.1 mg。

5.8 托盘天平:能准确称量至 0.1 g。

5.9 冷藏箱:用来储存标准化合物。

6 试剂和材料

除非另有规定,只能使用已确认为的分析级的试剂(纯度大于 99%)及符合 GB/T 6682 中规定的 1 级水。

6.1 气体

——载气:干燥无氧的氮气、氦气或氢气,纯度至少为 99.995%(体积分数)。

——检测器气体:氢气纯度至少达 99.995%(体积分数),以及不含有有机化合物的压缩空气。

6.2 标准储备混合物,含有下列代表性的标准化合物:

——二乙二醇单丁醚;

——二乙二醇单丁醚乙酸酯;

——丁醇;

——丙烯酸丁酯;

——丙烯酸-2-乙基己酯;

——苯乙烯;

——乙酸乙烯酯。

用分析天平(5.7)各称取约 1 g(精确至 1 mg)的每一种标准化合物于隔垫密封的小瓶中,先加入高沸点化合物,再加入低沸点化合物。只有在加入每一种标准化合物时才除去瓶盖。在混合物中加入约 1 000 mg/kg 的阻聚剂(6.4)。

注:将所用标准化合物预先冷却或用移液管移取法能减少称重时易挥发物质的蒸发。

附录 A 是标准储备混合物的色谱图示例。

6.3 柠檬酸盐缓冲溶液, pH5.0:可从市场上购买,也可以自己制备,制备时在 1 L 的容量瓶中加入 20.265 g 柠檬酸和 7.840 g 氢氧化钠,并在 20 °C 下加入去离子水至刻度。

6.4 聚合反应抑制剂:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚或 N,N-二甲基二硫代氨基甲酸酯的水合酸性钠盐。

6.5 十四烷:纯度至少为 99.5%(质量分数)。

7 取样

按 GB/T 3186 的规定,取受试产品的代表性样品。

8 测试步骤

8.1 测定次数

对不加标准添加物的试样(见 8.2.3)以及加入标准添加物的四种试样(见 8.2.4),每一种都分别进行三次重复测定。

8.2 样品制备

8.2.1 通则

样品制备包括稀释乳胶漆样品(见 8.2.2)以及制备加入和不加入标准添加物的试样(分别见 8.2.4 和 8.2.3)。

制备样品时动作要快,因为用柠檬酸盐缓冲溶液稀释的原样容易形成浆状物,并且由于个别组分的挥发而使结果下降。

图 1 为样品制备示意图。

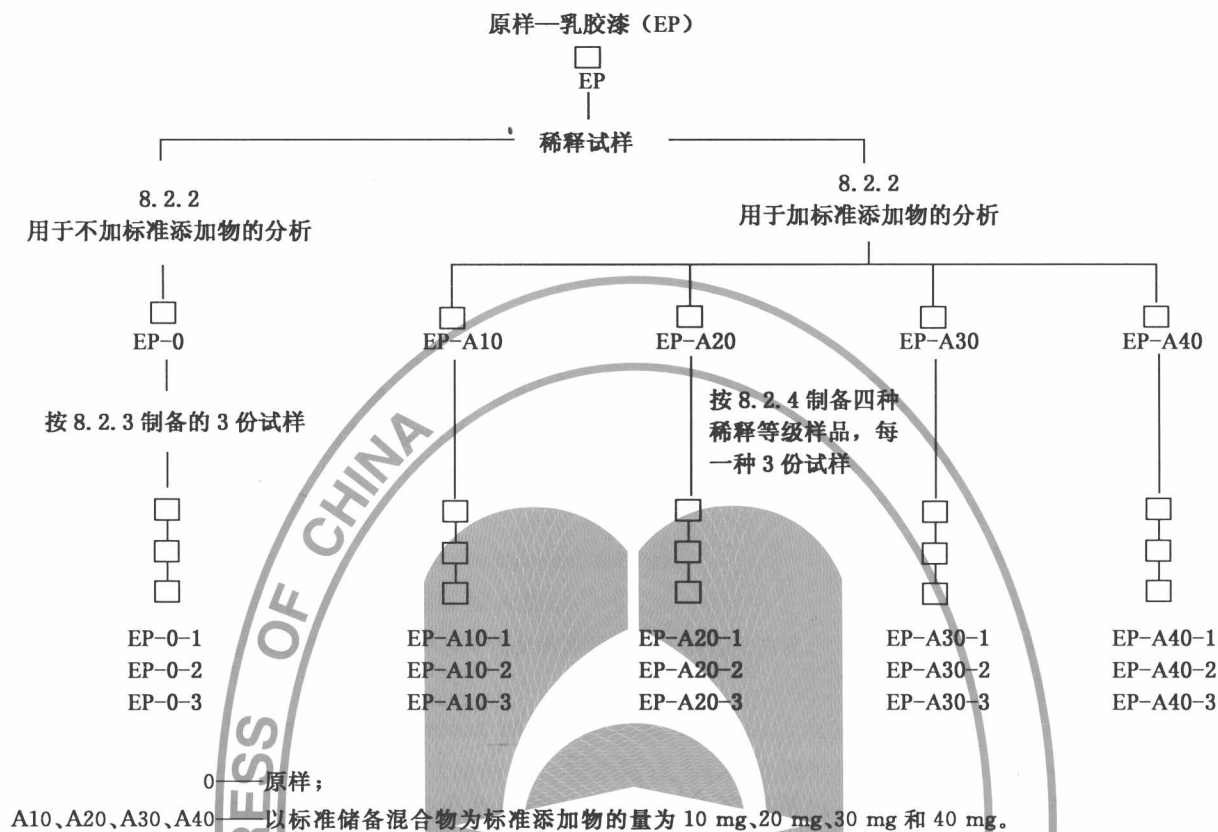


图 1 样品制备示意图

8.2.2 原样的稀释

在带隔垫瓶盖的小瓶(5.5)中加入 10 g 原样(乳胶漆)和 10 g 柠檬酸盐缓冲溶液(6.3)(均精确到 0.1 g),密封并混合均匀。

8.2.3 不加多级标准添加物的分析试样的制备

用力摇晃装有稀释后乳胶漆样品(制备见 8.2.2)的密封小瓶,然后立即将 2 mL 一次性注射器(5.4)插入隔垫中抽出过量的气体。在三个小瓶(5.5)中各称入 (15 ± 3) mg 的等分试样(精确到 0.1 mg),并立即密封小瓶,用于分析。

注:初始试样的质量越大,会因瓶内压力增加而导致分析结果有误。

8.2.4 加入多级标准添加物的分析试样的制备

按 8.2.2 制备 4 份稀释后的乳胶漆样品,用 50 μ L 注射器(5.3)分别加入 10 μ L、20 μ L、30 μ L 和 40 μ L 标准储备混合物(6.2)(每一个小瓶中加入的量不同)。称量每个小瓶(精确到 0.1 mg)。密封小瓶并充分混合均匀。

再次用力摇晃密封的小瓶,然后立即将 2 mL 一次性注射器(5.4)插入隔垫中抽出过量的气体。在三个空的小瓶(5.5)中各称取 (15 ± 3) mg 已加入标准添加物并稀释后的等分试样(精确到 0.1 mg),立即密封小瓶,用于分析。

8.3 分析

将按 8.2.3 和 8.2.4 准备好的小瓶放入顶空进样器中。

8.3.1 顶空进样器

样品的控制温度	150 $^{\circ}$ C
传送管和分配阀的控制温度	160 $^{\circ}$ C
温度保持时间	4 min

8.3.2 气相色谱

根据仪器的设置调节气相色谱的条件,下面给出了两个示例。

示例 1:带样品环路的顶空进样器

毛细管柱:长 30 m,内径 0.32 mm,涂有 95%的二甲基硅酮和 5%苯基硅酮混合物(膜厚约 1 μm)。

温度:进样口温度:250 °C

炉温:初始温度:100 °C

升温速率:10 °C/min

最终温度:280 °C

检测器温度:300 °C

载气流速:1.8 mL/min

分流比:1:10

示例 2:采用等压法的顶空进样器

毛细管柱:长 30 m,内径 0.32 mm,涂有 95%的二甲基硅酮和 5%苯基硅酮混合物(膜厚约 1 μm),其与接在柱和检测器之间 1.5 m×0.15 mm 的甲基去活化的限流毛细管相连。

温度:进样口温度:200 °C

炉温:初始温度:100 °C

升温速率:10 °C/min

最终温度:280 °C

检测器温度:300 °C

载气流速:约 1.8 mL/min 相当于压力设定为 $p_{\text{顶空}}=160 \text{ kPa}$, $p_{\text{GC}}=125 \text{ kPa}$

分流:分流速率 30 mL/min~50 mL/min。

8.4 积分终点的确定

通过单独的 GC 分析确定十四烷的保留时间,该时间即为 VOC 测定的积分终点。

9 评定方法

9.1 峰面积的测定

对保留时间小于十四烷的所有峰面积进行积分,得到面积总和来评定色谱图。

注:在测定峰面积时,积分值中所包括的峰的信号/噪声比例至少为 5:1。

标准加入法的测定准确度主要受样品称入小瓶时精密度的影响。为避免过早的挥发损失,操作时动作要快。基于这个原因,实际操作时 15 mg 的样品质量只能是近似量,因此将每次分析的峰面积按式(1)除以实际样品的质量归一化至 1 mg 样品的峰面积。

$$A_{\text{norm}} = \frac{A}{m_{\text{vd}} \times \frac{m_{\text{p}}}{m_{\text{p}} + m_{\text{cb}}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_{norm} ——归一化至 1 mg 乳胶漆校准后的峰面积,单位为面积单位值每毫克(面积单位值/mg);

A ——保留时间小于十四烷的所有峰的积分面积,单位为面积单位值;

m_{vd} ——试样(EP-0-1 至 EP-A40-3,见图 1)的质量,单位为毫克(mg);

m_{p} ——乳胶漆原样(EP)的质量,单位为克(g);

m_{cb} ——加入到原样中的柠檬酸缓冲溶液的质量,单位为克(g)。

9.2 罐内 VOC 含量的计算

首先对不加标准添加物的试样以及加入标准添加物分别为 10 mg、20 mg、30 mg 和 40 mg 的试样,每种情况下进行三次测定,并计算所得到的归一化峰面积 A_{norm} ,然后按式(2)计算平均值 $\bar{A}_{\text{norm}(X)}$,单位为面积单位值每毫克。

$$\overline{A}_{norm(X)} = \frac{1}{3} \times \sum_{i=1}^3 A_{norm(X)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$A_{norm(X)}$ ——不加标准添加物的试样以及加入标准添加物为 10 mg、20 mg、30 mg 和 40 mg 的试样测定后归一化至 1 mg 乳胶漆的峰面积,单位为面积单位值每毫克(面积单位值/mg);

X ——分别对应于标准添加物为 0 mg、10 mg、20 mg、30 mg 和 40 mg 的试样。

通过计算,或者通过计算并将按这种方式得到的平均面积单位值对相应的标准添加物量作图进行线性回归分析。

从纵轴上的截距 A_y 以及线性回归曲线的斜率 B (见图 2),按式(3)计算原样质量 m_p 中 VOC 的含量 m_{VOC} ,单位为毫克(mg)。

$$m_{VOC} = \frac{A_y}{B} \quad \dots\dots\dots (3)$$

用式(4)计算罐内 VOC 含量,以毫克每千克(mg/kg)表示:

$$w_{VOC} = \frac{m_{VOC}}{m_p} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_p ——乳胶漆原样(EP)的质量,单位为克。

要换算成以克每升表示的罐内 VOC 含量 ρ_{VOC} ,需知道乳胶漆的密度,该密度可以从生产商提供的资料中查取或采用 GB/T 6750、GB/T 21862.2、GB/T 21862.3 和 GB/T 21862.4 中规定的任何一种方法测定。仲裁分析,按 GB/T 6750 规定测得的值为最终值。

用式(5)进行换算:

$$\rho_{VOC} = \frac{w_{VOC} \times \rho_{EP}}{1\,000} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

w_{VOC} ——罐内 VOC 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)(质量分数);

ρ_{EP} ——乳胶漆原样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

10 精密度

10.1 总则

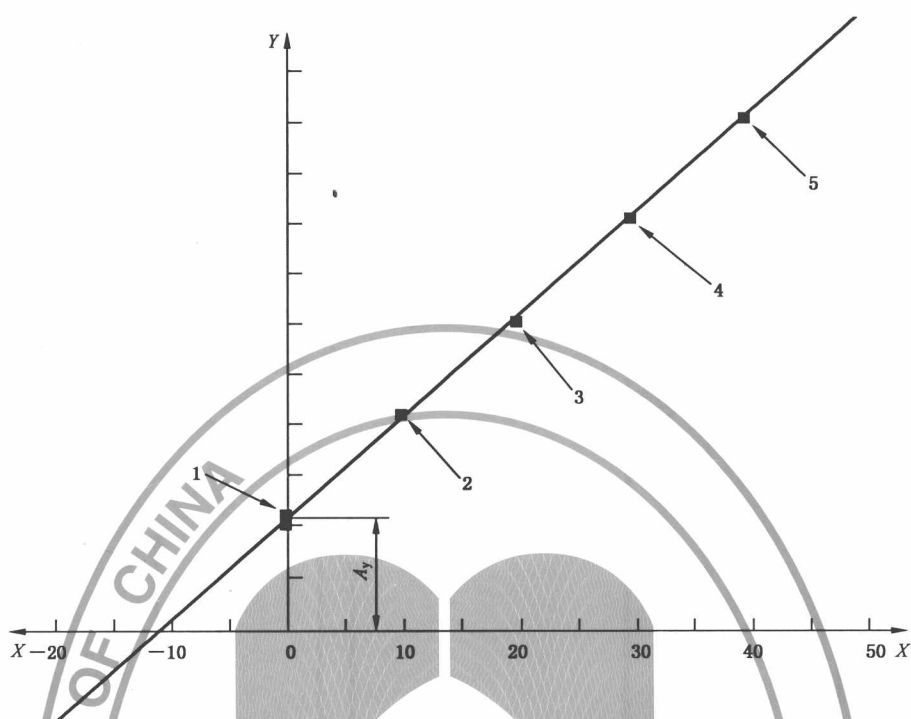
在八个实验室内进行了四种不同的实验室间的研究,得到下述结果:

10.2 重复性限(r)

重复性限 r ,是指由同一操作者在同一实验室用标准化的试验方法对同一材料在短的时间间隔内所得到的两个单一试验结果之间的绝对差值低于重复性限值 r ,则结果值得信赖。对于本方法 r 为 10%,可预期其概率为 95%。

10.3 再现性限(R)

再现性限 R ,是指由不同操作者在不同实验室用标准化的试验方法对同一材料所得到的两个试验结果之间的绝对差值低于再现性限值 R ,则结果值得信赖。对于本方法 R 为 30%,可预期其概率为 95%。



X——标准添加物的量,单位为毫克(mg);

Y—— $A_{norm}(X)$,单位为面积单位值每毫克(面积单位值/mg);

1——试样 EP-0-1 至 EP-0-3(不加标准添加物)(见图 1);

2——试样 EP-A10-1 至 EP-A10-3(10 mg 标准添加物)(见图 1);

3——试样 EP-A20-1 至 EP-A20-3(20 mg 标准添加物)(见图 1);

4——试样 EP-A30-1 至 EP-A30-3(30 mg 标准添加物)(见图 1);

5——试样 EP-A40-1 至 EP-A40-3(40 mg 标准添加物)(见图 1)。

A_y ——线性回归曲线纵轴上的截距。

图 2 线性回归曲线

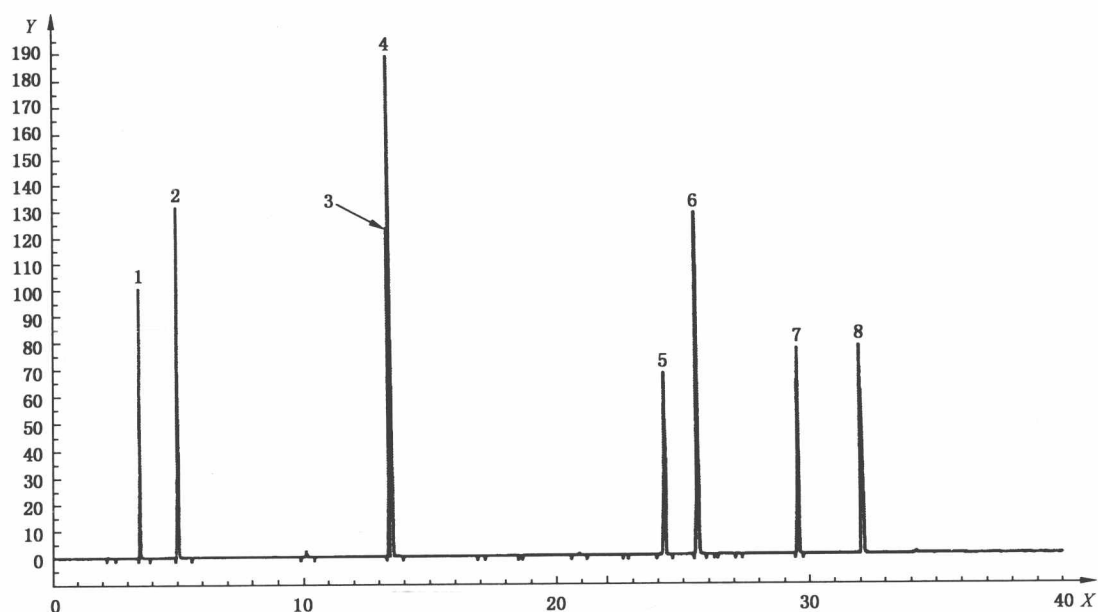
11 试验报告

试验报告至少应包括以下内容:

- 注明本标准编号;
- 完全识别受试产品所必需的全部细节(生产商、商标、批号等);
- 分析用气相色谱条件;
- 按第 9 章规定的计算得到的罐内 VOC 含量,单位为毫克每千克(mg/kg)或克每升(g/L);
- 与规定的试验方法的任何不同之处;
- 有关方之间商定的条款;
- 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

标准混合物和十四烷的气相色谱图



X——保留时间,单位为 min;

Y——检测器信号,单位为 mV。

1——乙酸乙烯酯;

2——正丁醇;

3——丙烯酸丁酯;

4——苯乙烯;

5——二乙二醇丁醚;

6——丙烯酸 2-乙基己基酯(丙烯酸异辛酯);

7——二乙二醇丁醚乙酸酯;

8——十四烷。

注: 通过单独的气相色谱分析确定十四烷的保留时间(见 8.4)。在色谱图中标准化合物的峰恰好与各自的保留时间一一对应。

图 A.1 标准储备混合物和十四烷的气相色谱图

参 考 文 献

- [1] GB/T 23985—2009 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 差值法
(GB/T 23985—2009,ISO 11890-1:2007,IDT)
 - [2] GB/T 23986—2009 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 气相色谱法
(GB/T 23986—2009,ISO 11890-2:2006,IDT)
 - [3] ISO 4618 色漆和清漆——术语和定义
 - [4] ASTM D 3960 色漆和相关涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测定方法标准
 - [5] MARKELOV,M,GUZOWSKI,J. P. ,Jr. ,Anal. Chim. Acta,1993,276,pp. 235-245
-