

ICS 87.040
G 51



中华人民共和国国家标准

GB 38468—2019

室内地坪涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances of interior floor coatings

2019-12-31 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国工业和信息化部提出并归口。

本标准起草单位：中海油常州涂料化工研究院有限公司、中国建材检验认证集团股份有限公司、上海建科检验有限公司、中航百慕新材料技术工程股份有限公司、信和新材料股份有限公司、北京碧海舟腐蚀防护工业股份有限公司、河北晨阳工贸集团有限公司、中远关西涂料化工(天津)有限公司、宁波新安涂料有限公司、杭州潮头建材有限公司、广州秀珀化工涂料有限公司、西北永新涂料有限公司、科思创(上海)管理有限公司、陕西宝塔山油漆股份有限公司、苏州德达特种涂料有限公司、海虹老人涂料(中国)有限公司、四川嘉宝莉涂料有限公司、立邦涂料(中国)有限公司、上海阳森精细化工有限公司、西卡(中国)有限公司、深圳广田装饰集团股份有限公司、阿克苏诺贝尔太古漆油(广州)有限公司、苏州宇江建材有限公司、三棵树涂料股份有限公司。

本标准主要起草人：彭菊芳、刘实华、胡晓珍、冯淋畅、李跃武、李依璇、孔志元、李进颖、程璐、杜景怡、徐金宝、胡建钢、刘身凯、文立新、沈剑平、王小刚、党文生、林丹、蔡伟、程俊、黄挺、马敏生、张洪国、李少强、王桦、谢世峰、罗启涛。

室内地坪涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了室内地坪涂料中对人体和环境有害的物质容许限量涉及的术语和定义、产品分类、要求、测试方法、检验规则和包装标志等内容。

注：室内是指在顶部有遮挡或顶部和四周都有遮挡的场所内部，如工业厂房、地下停车场、医院、学校、体育馆等场所，是相对于顶部和四周都无遮挡的场所而言。

本标准适用于涂装在水泥砂浆、混凝土、石材、塑胶或钢材等地坪基面上、对地面起装饰和保护作用，以及其他特殊功能作用（如抗静电、耐腐蚀、防滑等）的以有机聚合物作为主要粘接剂各类室内地坪涂料，包括底漆、中涂漆、面漆和罩面漆。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1725—2007 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定

GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6750—2007 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9750 涂料产品包装标志

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

GB/T 23991—2009 涂料中可溶性有害元素含量的测定

GB/T 23993—2009 水性涂料中甲醛含量的测定 乙酰丙酮分光光度法

GB 24613—2009 玩具用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文件。

3.1

挥发性有机化合物 **volatile organic compounds; VOC**

在所处大气环境的正常温度和压力下，可以自然蒸发的任何有机液体和/或固体。

[GB/T 5206—2015, 定义 2.270]

3.2

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

VOC 含量 **VOC content**

在规定的条件下测得的涂料中存在的挥发性有机化合物的质量。

[GB/T 5206—2015, 定义 2.271]

注：水性地坪涂料以扣除水分后的挥发性有机化合物含量计，以克每升(g/L)表示；溶剂型和无溶剂型地坪涂料挥

发性有机化合物的含量(如含水,扣除水分含量),以克每升(g/L)表示。

3.3

水性地坪涂料 water-based floor coatings

以水作为主要分散介质的地坪涂料。

3.4

溶剂型地坪涂料 solvent-based floor coatings

以非活性有机溶剂作为主要分散介质的地坪涂料。

3.5

无溶剂型地坪涂料 solvent-free floor coatings

不使用挥发性非活性有机溶剂的地坪涂料。

4 产品分类

本标准将室内地坪涂料产品分为三类:水性地坪涂料、溶剂型地坪涂料和无溶剂型地坪涂料。

5 要求

室内地坪涂料产品中有害物质限量应符合表 1 的要求。

表 1 室内地坪涂料产品中有害物质限量要求

| 项 目 | 限量值 | | |
|---|--|----------------------|-----------------------|
| | 水性地坪涂料 ^{a,c} | 溶剂型地坪涂料 ^e | 无溶剂型地坪涂料 ^e |
| 挥发性有机化合物(VOC)含量 ^{a,b} /(g/L) ≤ | 120 | 色漆:500; 清漆:550 | 60 |
| 苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和 ^a /(mg/kg) ≤ | 300 | — | |
| 苯 ^b /% | — | 0.1 | 0.1 |
| 甲苯、乙苯和二甲苯总和 ^b /% | — | 20 | 1.0 |
| 乙二醇醚及醚酯总和 ^{a,b} (限乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯)/(mg/kg) ≤ | 300 | | |
| 甲醛 ^a /(mg/kg) ≤ | 100 | — | |
| 游离二异氰酸酯(TDI 和 HDI)总和 ^c (限以异氰酸酯作为固化剂的地坪涂料)/% ≤ | 0.2 | | |
| 邻苯二甲酸酯类总和 ^{b,d} (以干膜计)/% ≤ | 邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)总和 | — | 0.1 |
| | 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)总和 | — | 0.1 |

表 1 (续)

| 项 目 | | 限量值 | | |
|---|-------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | | 水性地坪涂料 ^{a,c} | 溶剂型地坪涂料 ^e | 无溶剂型地坪涂料 ^e |
| 可溶性重金属(限色漆)/ (mg/kg) ≤ | 铅(Pb) | 90 | | |
| | 镉(Cd) | 75 | | |
| | 铬(Cr) | 60 | | |
| | 汞(Hg) | 60 | | |
| <p>^a 水性地坪涂料所有项目均不考虑水的稀释比例,除游离二异氰酸酯总和项目外,将除水之外的组分按比例混合后测试。</p> <p>^b 溶剂型和无溶剂型地坪涂料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。</p> <p>^c 如果产品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(含二异氰酸酯预聚物)中的二异氰酸酯含量,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,水性地坪涂料不考虑水的稀释比例。</p> <p>^d 按产品明示的施工配比制备混合试样,再按 GB 24613—2009 中附录 C 的规定进行测试,折算至干涂膜中的含量。</p> <p>^e 施工时加砂子的地坪涂料,所有项目测试时均不考虑砂子组分。</p> | | | | |

6 测试方法

6.1 取样

产品按 GB/T 3186 规定取样,也可按商定方法取样。取样量根据检验需要确定。

6.2 试验方法

6.2.1 水性地坪涂料中挥发性有机化合物含量的测试按附录 A 和附录 B 的规定进行,测试结果的计算按 A.7.1 进行。其中附录 B 中水分含量的测试可采用气相色谱法或卡尔·费休法,其中气相色谱法为仲裁方法。

6.2.2 水性地坪涂料中苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量以及乙二醇醚及醚酯总和含量的测试按附录 A 的规定进行。测试结果的计算按 A.7.2 进行。

6.2.3 溶剂和无溶剂型地坪涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测试按附录 C 的规定进行。

6.2.4 溶剂和无溶剂型地坪涂料中苯含量、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量以及乙二醇醚及醚酯总和含量的测试按附录 D 的规定进行。

6.2.5 水性地坪涂料中甲醛的测试按 GB/T 23993—2009 的规定进行。

6.2.6 游离二异氰酸酯(TDI 和 HDI)总和含量的测试按 GB/T 18446—2009 的规定进行。

6.2.7 邻苯二甲酸酯类总和项目,按产品明示的施工配比制备混合试样,再按 GB 24613—2009 中附录 C 的规定进行测试,折算至干涂膜中的含量。

6.2.8 可溶性重金属(铅、镉、铬、汞)含量的测试按 GB/T 23991—2009 中的规定进行,采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)或其他合适的分析仪器进行测试。

7 检验规则

7.1 型式检验项目

7.1.1 本标准所列的全部要求均为型式检验项目。在正常生产情况下,每年至少进行一次型式检验。

7.1.2 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。

7.2 检验结果的判定

7.2.1 检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中修约值比较法进行,当检验结果修约为 0、0.0、0.00 等时,结果以一位有效数字报出。

7.2.2 地坪涂料产品报出检验结果时应同时注明产品明示的施工配比。

7.2.3 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。

8 包装标志

8.1 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。

8.2 对于由双组分或多组分配套组成的地坪涂料产品,包装标志上或产品说明书中应明确各组分施工配比。对于施工时需要稀释的溶剂和无溶剂型地坪涂料产品,包装标志上或产品说明书中应明确稀释比例。

附录 A

(规范性附录)

水性地坪涂料中挥发性有机化合物含量,苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量以及
乙二醇醚及醚酯总和含量的测试——气相色谱法

A.1 范围

本附录规定了水性地坪涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量、苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量以及乙二醇醚及醚酯总和含量的测试方法。

本方法适用于 VOC 含量(质量分数)大于或等于 0.1%、且小于或等于 15%的涂料及其原料的测试。

A.2 原理

试样经稀释后,通过气相色谱分析技术使样品中各种挥发性有机化合物分离,定性鉴定被测化合物后,用内标法测试其含量。

A.3 材料和试剂

A.3.1 载气:氮气或氦气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.3 助燃气:空气。

A.3.4 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.3.5 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。例如异丁醇、乙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等。

A.3.6 校准化合物:包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三乙胺、二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇单丁醚、乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇单丁醚、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇。纯度至少为 99%(质量分数),或已知纯度。

A.3.7 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。例如乙腈、甲醇或四氢呋喃等溶剂。

A.3.8 标记物:用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。本标准中为己二酸二乙酯(沸点 251 °C)。

A.4 仪器设备

A.4.1 气相色谱仪,具有以下配置:

- a) 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换;
- b) 程序升温控制器;
- c) 色谱柱: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;

d) 检测器,可以使用下列三种检测器中的任意一种:

- 1) 火焰离子化检测器(FID);
- 2) 已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器;
- 3) 已校准的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱仪)。

如果选用后面两种检测器对分离出的组分进行定性鉴定,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.4.2 进样器:微量注射器,容量至少是进样量的 2 倍。

A.4.3 配样瓶:约 20 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

A.4.4 天平:精度 0.1 mg。

A.5 气相色谱测试条件

A.5.1 气相色谱条件 1:

- 色谱柱(基本柱):6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱,60 m×0.32 mm×1.0 μm;
- 进样口温度:250 °C;
- 检测器:FID,温度:260 °C;
- 柱温:程序升温,80 °C 保持 1 min,然后以 10 °C/min 升至 230 °C 保持 15 min;
- 分流比:分流进样,分流比可调;
- 进样量:1.0 μL。

A.5.2 气相色谱条件 2:

- 色谱柱(确认柱):聚乙二醇毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;
- 进样口温度:240 °C;
- 检测器:FID,温度:250 °C;
- 柱温:程序升温,60 °C 保持 1 min,然后以 20 °C/min 升至 240 °C 保持 20 min;
- 分流比:分流进样,分流比可调;
- 进样量:1.0 μL。

A.6 测试步骤

A.6.1 通则

所有试验进行两次平行测定。

A.6.2 密度

密度的测试按 GB/T 6750—2007 的规定进行,试验温度(23±2)°C。

A.6.3 水分含量

水分含量的测试按附录 B 进行。

A.6.4 挥发性有机化合物含量,苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量以及乙二醇醚及醚酯总和含量

A.6.4.1 色谱仪参数优化

按 A.5 中的色谱条件,每次都应该使用已知的校准化合物对其进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

A.6.4.2 定性分析

将标记物(A.3.8)注入气相色谱仪中,记录其在6%腈丙苯基/94%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终点。

定性鉴定试样中是否有A.3.6中的校准化合物。优先选用的方法是气相色谱仪与质量选择检测器或FT-IR光谱仪联用,并使用A.5中给出的气相色谱测试条件。也可利用气相色谱仪,采用火焰离子化检测器(FID)和A.4.1中的色谱柱,并使用A.5中给出的气相色谱测试条件,分别记录A.3.6中校准化合物在两根色谱柱(所选择的两根柱子的极性差别应尽可能大,例如6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱和聚乙二醇毛细管柱)上的色谱图;在相同的色谱测试条件下,对被测试样做出色谱图后对比定性。

A.6.4.3 校准

A.6.4.3.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至0.1 mg)A.6.4.2鉴定出的各种校准化合物于配样瓶(A.4.3)中,称取的质量与待测试样中各自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.3.5)于同一配样瓶(A.4.3)中,用稀释溶剂(A.3.7)稀释混合物,密封配样瓶(A.4.3)并摇匀。

A.6.4.3.2 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A.6.4.1的规定优化仪器参数。将适当数量的校准化合物注入气相色谱仪中,记录色谱图。按式(A.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

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

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

R_i 值取两次测试结果的平均值,其相对偏差应小于5%,结果保留3位有效数字。

A.6.4.3.3 若出现A.3.6中校准化合物之外的未知化合物色谱峰,则假设其相对于异丁醇的校正因子为1.0。

A.6.4.4 试样的测试

A.6.4.4.1 试样的配制:称取搅拌均匀后的试样约1 g(精确至0.1 mg)以及与被测物质量近似相等的内标物(A.3.5)于配样瓶(A.4.3)中,加入10 mL稀释溶剂(A.3.7)稀释试样,密封配样瓶(A.4.3)并摇匀。

A.6.4.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

A.6.4.4.3 将标记物(A.3.8)注入气相色谱仪中,记录其在6%腈丙苯基/94%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终点。

A.6.4.4.4 将1 μ L按A.6.4.4.1配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图和各种保留时间低于标记物的化合物峰面积(稀释溶剂除外),然后按式(A.2)分别计算试样中所含的各种化合物的含量:

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

式中:

- w_i —— 测试试样中被测化合物 i 的含量,单位为克每克(g/g);
- m_{is} —— 内标物的质量,单位为克(g);
- A_i —— 被测化合物 i 的峰面积;

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

A.7 计算

A.7.1 涂料产品中 VOC 含量的计算

按式(A.3)计算涂料产品中的 VOC 含量：

$$\rho(\text{VOC}) = \frac{\sum_{i=1}^n w_i}{1 - \rho_s \times w_w / \rho_w} \times \rho_s \times 1\,000 \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中：

$\rho(\text{VOC})$ ——涂料产品中的 VOC 含量，单位为克每升(g/L)；
 w_i ——试样中被测化合物 i 的含量，单位为克每克(g/g)；
 ρ_s ——试样的密度，单位为克每毫升(g/mL)；
 w_w ——试样中水的含量，单位为克每克(g/g)；
 ρ_w ——温度为(23±2)℃时水的密度，单位为克每毫升(g/mL)；
 1 000 ——转换因子。
 测试方法检出限：2 g/L。

A.7.2 涂料产品中苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量以及乙二醇醚及醚酯总和含量的计算

A.7.2.1 先按式(A.2)分别计算苯、甲苯、乙苯和二甲苯各自的含量 w_i ，然后按式(A.4)计算产品中苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量：

$$w_c = \sum_{i=1}^n w_i \times 10^6 \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

式中：

w_c ——产品中苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量或乙二醇醚及醚酯总和含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；
 w_i ——试样中被测组分 i (苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯或二乙二醇丁醚醋酸酯)的含量，单位为克每克(g/g)；
 10^6 ——转换因子。

A.7.2.2 先按式(A.2)分别计算乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯各自的含量 w_i ，然后按式(A.4)计算产品中五种乙二醇醚及醚酯总和含量。

A.7.2.3 测试方法检出限：苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯的检出限均为 10 mg/kg。

A.8 精密度

A.8.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 10%。

A.8.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 20%。

附 录 B
(规范性附录)
水分含量的测试

B.1 气相色谱法**B.1.1 试剂和材料**

B.1.1.1 蒸馏水:符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

B.1.1.2 稀释溶剂:无水二甲基甲酰胺(DMF),分析纯。

B.1.1.3 内标物:无水异丙醇,分析纯。

B.1.1.4 载气:氢气或氦气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

B.1.2 仪器设备

B.1.2.1 气相色谱仪,具有以下配置:

——热导检测器;

——程序升温控制器;

——色谱柱:填装高分子多孔微球的不锈钢柱、CP7354 苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物柱或等效色谱柱。

B.1.2.2 进样器:微量注射器,容量至少是进样量的两倍。

B.1.2.3 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

B.1.2.4 天平:精度 0.1 mg。

B.1.3 气相色谱测试条件

B.1.3.1 气相色谱条件 1:

——色谱柱:柱长 1 m,外径 3.2 mm,填装 177 μm ~250 μm 高分子多孔微球的不锈钢柱;

——汽化室温度:200 $^{\circ}\text{C}$;

——检测器:温度 240 $^{\circ}\text{C}$,电流 150 mA;

——进样量:1.0 μL ;

——柱温:对于程序升温,80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,然后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 170 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min;对于恒温,柱温为 90 $^{\circ}\text{C}$,在异丙醇完全流出后,将柱温升至 170 $^{\circ}\text{C}$,待 DMF 出完。若继续测试,再把柱温降到 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

B.1.3.2 气相色谱条件 2:

——色谱柱:CP7354 苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物柱,25 m \times 0.53 mm \times 10 μm ;

——进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;

——检测器:热导检测器,温度:300 $^{\circ}\text{C}$;

——进样量:1.0 μL ;

——载气: H_2 ,初流速 6.5 mL/min;

——分流比:分流进样,分流比 5:1;

——柱温:程序升温,100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min;然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min;再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min。

注：也可根据所用气相色谱仪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.1.4 测试步骤

B.1.4.1 总则

所有试验进行两次平行测定。

B.1.4.2 测试水的相对响应因子 R

在同一配样瓶(B.1.2.3)中称取 0.2 g 左右的蒸馏水(B.1.1.1)和 0.2 g 左右的异丙醇(B.1.1.3),精确至 0.1 mg,再加入 2 mL 二甲基甲酰胺(B.1.1.2),密封配样瓶(B.1.2.3)并摇匀。用微量注射器(B.1.2.2)吸取 1 μ L 配样瓶(B.1.2.3)中的混合液注入色谱仪中,记录色谱图。按式(B.1)计算水的相对响应因子 R :

$$R = \frac{m_i \times A_w}{m_w \times A_i} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- R ——水的相对响应因子;
- m_i ——异丙醇质量,单位为克(g);
- A_w ——水的峰面积;
- m_w ——水的质量,单位为克(g);
- A_i ——异丙醇的峰面积。

若异丙醇和二甲基甲酰胺不是无水试剂,则以同样量的异丙醇和二甲基甲酰胺(混合液),但不加水作为空白样,记录空白样中水的峰面积 A_0 。按式(B.2)计算水的相对响应因子 R :

$$R = \frac{m_i \times (A_w - A_0)}{m_w \times A_i} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

- R ——水的相对响应因子;
- m_i ——异丙醇质量,单位为克(g);
- A_w ——水的峰面积;
- A_0 ——空白样中水的峰面积;
- m_w ——水的质量,单位为克(g);
- A_i ——异丙醇的峰面积。

R 值取两次测试结果的平均值,其相对偏差应小于 5%,结果保留 3 位有效数字。

B.1.4.3 样品分析

称取搅拌均匀后的试样约 0.6 g 以及与水含量近似相等的异丙醇(B.1.1.3)于配样瓶(B.1.2.3)中,精确至 0.1 mg,再加入 2 mL 二甲基甲酰胺(B.1.1.2),密封配样瓶(B.1.2.3)并摇匀。同时准备一个不加试样的异丙醇和二甲基甲酰胺混合液作为空白样。用力摇动装有试样的配样瓶(B.1.2.3)15 min,放置 5 min,使其沉淀[为使试样尽快沉淀,可在装有试样的配样瓶(B.1.2.3)内加入几粒小玻璃珠,然后用力摇动;也可使用低速离心机使其沉淀]。用微量注射器(B.1.2.2)吸取 1 μ L 配样瓶(B.1.2.3)中的上层清液,注入色谱仪中,记录色谱图。按式(B.3)计算试样中的水分含量:

$$w_w = \frac{m_i \times (A_w - A_0)}{m_s \times A_i \times R} \times 100\% \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

- w_w ——试样中水分含量的质量分数,%;

m_i ——异丙醇质量,单位为克(g);

A_w ——试样中水的峰面积;

A_0 ——空白样中水的峰面积;

m_s ——试样的质量,单位为克(g);

A_i ——异丙醇的峰面积;

R ——水的相对响应因子。

测定结果保留 3 位有效数字。

B.1.5 精密度

B.1.5.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 1.6%。

B.1.5.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 5%。

B.2 卡尔·费休法

B.2.1 仪器设备

B.2.1.1 卡尔·费休水分测定仪。

B.2.1.2 天平:精度 0.1 mg, 1 mg。

B.2.1.3 微量注射器:10 μ L。

B.2.1.4 滴瓶:30 mL。

B.2.1.5 磁力搅拌器。

B.2.1.6 烧杯:100 mL。

B.2.1.7 培养皿。

B.2.2 试剂

B.2.2.1 蒸馏水:符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

B.2.2.2 卡尔·费休试剂:选用合适的试剂(对于不含醛酮化合物的试样,试剂主要成分为碘、二氧化硫、甲醇、有机碱。对于含有醛酮化合物的试样,应使用醛酮专用试剂,试剂主要成分为碘、咪唑、二氧化硫、2-甲氧基乙醇、2-氯乙醇和三氯甲烷)。

B.2.3 实验步骤

B.2.3.1 卡尔·费休滴定剂浓度的标定

在滴定仪(B.2.1.1)的滴定杯中加入新鲜卡尔·费休溶剂(B.2.2.2)至液面覆盖电极端头,以卡尔·费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点(漂移值 $<10 \mu\text{g}/\text{min}$)。用微量注射器(B.2.1.3)将 10 μ L 蒸馏水(B.2.2.1)注入滴定杯中,采用减量法称得水的质量(精确至 0.1 mg),并将该质量输入到滴定仪(B.2.1.1)中,用卡尔·费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点,记录仪器显示的标定结果。

进行重复标定,直至相邻两次的标定值相差小于 0.01 mg/mL,求出两次标定的平均值,将标定结果输入到滴定仪(B.2.1.1)中。

当检测环境的相对湿度小于 70%时,应每周标定一次;相对湿度大于 70%时,应每周标定两次;必要时,随时标定。

B.2.3.2 样品处理

若待测样品黏度较大,在卡尔·费休溶剂中不能很好分散,则需要将样品进行适量稀释。在烧杯(B.2.1.6)中称取经搅拌均匀后的样品 20 g(精确至 1 mg),然后向烧杯(B.2.1.6)内加入约 20%的蒸馏水(B.2.2.1),准确记录称样量及加水量。将烧杯盖上培养皿(B.2.1.7),在磁力搅拌器(B.2.1.5)上搅拌 10 min~15 min。然后将稀释样品倒入滴瓶(B.2.1.4)中备用。

注:对于在卡尔·费休溶剂中能很好分散的样品,可直接测试样品中的水分含量。对于加水 20%后,在卡尔·费休溶剂中仍不能很好分散的样品,可逐步增加稀释水量。

B.2.3.3 水分含量的测试

在滴定仪(B.2.1.1)的滴定杯中加入新鲜卡尔·费休溶剂(B.2.2.2)至液面覆盖电极端头,以卡尔·费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点。向滴定杯中加入 1 滴按 B.2.3.2 处理后的样品,采用减量法称得加入的样品质量(精确至 0.1 mg),并将该样品质量输入到滴定仪(B.2.1.1)中。用卡尔·费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点,记录仪器显示的测试结果。

平行测试两次,测试结果取平均值。两次测试结果的相对偏差小于 1.5%。

测试 3 次~6 次后应及时更换滴定杯中的卡尔·费休溶剂。

B.2.3.4 数据处理

样品经稀释处理后测得的水分含量按式(B.4)计算:

$$w_w = \frac{w'_w \times (m_s + m_w) - m_w \times 100}{m_s} \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

- w_w ——样品中实际水分含量(质量分数), %;
- w'_w ——测得的稀释样品的水分含量(质量分数)的平均值, %;
- m_s ——稀释时所称样品的质量,单位为克(g);
- m_w ——稀释时所加水的质量,单位为克(g)。

计算结果保留 3 位有效数字。

附 录 C

(规范性附录)

溶剂型和无溶剂型地坪涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测试

C.1 原理

溶剂型和无溶剂型地坪涂料测试的挥发物含量(如含水,扣除水分含量)即为其 VOC 含量。

C.2 测试步骤

C.2.1 总则

所有试验进行两次平行测定。

C.2.2 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)℃。

C.2.3 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 规定测定试样的不挥发物含量,以质量分数(%)表示。以 100 减去不挥发物含量得出试样的挥发物含量,以质量分数(%)表示。溶剂型地坪涂料试验条件:称样量为(1±0.1)g,烘烤条件为(105±2)℃/1 h;无溶剂型地坪涂料试验条件:称样量为(1±0.1)g,烘烤条件为先在(23±2)℃、相对湿度(50±5)%条件下放置 24 h,再在(105±2)℃条件下烘 1 h。

C.2.4 水分含量

若试样中含有水分,按附录 B 的方法测试水分含量 w_w 。

C.2.5 挥发性有机化合物(VOC)含量

若试样中不含水分,按式(C.1)计算试样的 VOC 含量:

$$\rho(\text{VOC}) = w \times \rho_s \times 10 \quad \dots\dots\dots(\text{C.1})$$

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,%;

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

10 ——转换因子。

若样品中含有水分,按式(C.2)计算试样的 VOC 含量:

$$\rho(\text{VOC}) = (w - w_w) \times \rho_s \times 10 \quad \dots\dots\dots(\text{C.2})$$

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,%;

- w_w ——试样中水分含量的质量分数，%；
 ρ_s ——试样的密度，单位为克每毫升(g/mL)；
10 ——转换因子。

附 录 D

(规范性附录)

溶剂型和无溶剂型地坪涂料中苯含量,甲苯、乙苯和二甲苯含量以及
乙二醇醚及醚酯含量的测试——气相色谱分析法

D.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。

D.2 材料和试剂

D.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.2.3 助燃气:空气。

D.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。

D.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。

D.2.6 校准化合物:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯,纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。

D.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、乙酸丁酯、正己烷等。

D.3 仪器设备

D.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

——分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换;

——程序升温控制器;

——检测器:火焰离子化检测器(FID);

——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。

D.3.2 进样器:微量注射器,容量至少是进样量的2倍。

D.3.3 配样瓶:约10 mL的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

D.3.4 天平:精度0.1 mg。

D.4 气相色谱测试条件

气相色谱条件如下:

——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;

- 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 μL;
 - 柱温:初始温度 50 °C 保持 5 min,然后以 10 °C/min 升至 280 °C 保持 5 min。
- 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。

D.5 测试步骤

D.5.1 总则

所有试验进行两次平行测定。

D.5.2 色谱仪参数优化

按 D.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。

D.5.3 定性分析

D.5.3.1 仪器参数优化

按 D.5.2 的规定使仪器参数最优化。

D.5.3.2 被测化合物保留时间的测定

将 1.0 μL 含 D.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。

D.5.3.3 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 1 g 样品并用适量稀释溶剂(D.2.7)稀释试样,用进样器(D.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 D.5.3.2 测定的被测化合物的标准保留时间对比确定是否存在被测化合物。

注:对以异氰酸酯作为固化剂的溶剂型和无溶剂型涂料以及反应较快的涂料,制备好混合试样后应尽快分析。对于反应较快的涂料,每次混合的样品不宜低于 200 g,搅拌时间约为 3 min。

D.5.4 校准

D.5.4.1 校准样品的配制

分别称取一定量(精确至 0.1 mg)D.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶(D.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(D.2.5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(D.2.7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

D.5.4.2 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 D.5.2 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(D.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

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

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)；
 A_{is} ——内标物的峰面积；
 m_{is} ——校准混合物中内标物的质量，单位为克(g)；
 A_{ci} ——被测化合物 i 的峰面积。

测定结果保留 3 位有效数字。

D.5.5 试样的测试

D.5.5.1 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 1 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(D.2.5)于配样瓶(D.3.3)中，加入适量稀释溶剂(D.2.7)于同一配样瓶中稀释试样，密封配样瓶并摇匀。

注：对以异氰酸酯作为固化剂的溶剂型地坪涂料，制备好混合试样后尽快分析。

D.5.5.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

D.5.5.3 将 1.0 μ L 按 D.5.5.1 配制的试样注入气相色谱仪中，记录色谱图，然后按式(D.2)分别计算试样中所含被测化合物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯)的含量：

$$\omega_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

式中：

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

注：如遇到采用 D.4 中的色谱测试条件不能有效分离被测物而难以准确定量时，可换用其他类型的色谱柱(D.3.1)或色谱测试条件，使被测物有效分离后再定量测定。

D.6 计算

D.6.1 溶剂型和无溶剂型地坪涂料中甲苯、乙苯和二甲苯总和含量的计算

先按式(D.2)分别计算甲苯、乙苯和二甲苯各自的质量分数 ω_i ，然后按式(D.3)计算产品中甲苯、乙苯和二甲苯总和含量：

$$\omega_b = \sum_{i=1}^n \omega_i \quad \dots\dots\dots (D.3)$$

式中：

- ω_b ——产品中甲苯、乙苯和二甲苯总和的质量分数，%；
 ω_i ——试样中被测组分 i (甲苯、乙苯和二甲苯)的质量分数，%。

D.6.2 溶剂型和无溶剂型地坪涂料中乙二醇醚及醚酯总和含量的计算

先按式(D.2)分别计算乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯各自的质量分数 ω_i ，然后按式(D.4)计算产品中乙二醇醚及醚酯总和含量：

$$w_e = \sum_{i=1}^n w_i \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (D.4)$$

式中：

- w_e —— 产品中乙二醇醚及醚酯总和含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
- w_i —— 试样中被测组分 i (乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和乙二醇丁醚醋酸酯)的质量分数, %；
- 10^4 —— 转换因子。

D.6.3 测试方法的检出限

乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯的检出限均为 10 mg/kg；苯、甲苯、乙苯和二甲苯的检出限均为 0.001 %。

D.7 精密度

D.7.1 重复性

当测试结果 $\geq 1\%$ 时,同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 5%；当测试结果 $< 1\%$ 时,同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 10%。

D.7.2 再现性

当测试结果 $\geq 1\%$ 时,不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 10%；当测试结果 $< 1\%$ 时,不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 20%。



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
室内地坪涂料中有害物质限量
GB 38468—2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2019年12月第一版

*

书号: 155066 · 1-56451

版权专有 侵权必究



GB 38468—2019