



中华人民共和国国家标准

GB/T 23986.2—2023

代替 GB/T 23986—2009

色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)和/ 或半挥发性有机化合物(SVOC)含量的 测定 第2部分:气相色谱法

Paints and varnishes—Determination of volatile organic
compounds (VOC) and/or semi volatile organic compounds (SVOC)
content—Part 2: Gas-chromatographic method

(ISO 11890-2:2020, MOD)

2023-11-27 发布

2024-06-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
引言	VI
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 原理	4
5 需要的信息	4
6 仪器	4
6.1 气相色谱仪	4
6.2 柱箱	5
6.3 检测器	5
6.4 毛细管柱	5
6.5 分析系统的性能指标	5
6.6 定性分析设备	5
6.7 注射器	6
6.8 数据处理	6
6.9 样品瓶	6
6.10 气体过滤器	6
6.11 气体	6
7 试剂	6
7.1 通则	6
7.2 内标物	6
7.3 替代校准物	7
7.4 标记物	7
7.5 性能指标化合物	7
7.6 校准物	7
7.7 提取溶剂	7
8 测试步骤	7
8.1 取样	7
8.2 分析	7
8.3 校准	8
8.4 质量保证	9
8.5 气相色谱条件	9

8.6 密度	9
8.7 水分含量	9
9 数据分析	9
9.1 积分和化合物定性	9
9.2 化合物分类	11
10 化合物含量的定量测定	12
10.1 通则	12
10.2 化合物含量的定量测定	14
11 VOC 含量和 SVOC 含量的计算	15
11.1 通则	15
11.2 方法 1:“待用”产品的 VOC 含量和/或 SVOC 含量(质量分数)	15
11.3 方法 2:“待用”产品的 VOC 含量和/或 SVOC 含量,单位以克每升(g/L)表示	15
11.4 方法 3:“待用”产品扣除水后的 VOC 含量和/或 SVOC 含量,单位以克每升(g/L)表示	16
11.5 方法 4:“待用”产品扣除水和豁免化合物后的 VOC 含量和/或 SVOC 含量,单位以克每升(g/L)表示	16
11.6 方法 5:“待用”产品扣除水后的 VOC 含量和/或 SVOC 含量(质量分数)	17
12 数据评估和最终结果计算	18
13 精密度	18
13.1 通则	18
13.2 重复性限 r	18
13.3 再现性限 R	18
14 试验报告	18
附录 A (资料性) 热不稳定产品信息	19
A.1 第 8 章中分析方法所产生的基质热分解	19
A.2 示例 1:聚氨酯分散体	19
A.3 示例 2:聚甲基丙烯酸酯	20
A.4 示例 3:硅氧烷	20
A.5 示例 4:1-十二醇	22
附录 B (资料性) 气相色谱方法条件的示例	23
B.1 气相色谱条件的示例 1	23
B.2 气相色谱条件的示例 2	23
附录 C (规范性) VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表	24
附录 D (资料性) 确定精密度数据的比对试验结果	29
参考文献	31

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 23986《色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)和/或半挥发性有机化合物(SVOC)含量的测定》的第2部分。GB/T 23986 已经发布了以下部分：

——第2部分：气相色谱法。

本文件代替 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》，与 GB/T 23986—2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了“范围”(见第1章,2009年版的第1章)；
- b) 增加了“半挥发性有机化合物”“非挥发性有机化合物”“半挥发性有机化合物含量”“内标物”“替代校准物”“标记物”“保留时间”“提取溶剂”“主峰”“次峰”“试剂”的术语和定义(见第3章)；将“待测”更改为“待用”(见3.7,2009年版的3.4)；
- c) 更改了“原理”(见第4章,2009年版的第4章)；
- d) 将“需要补充的资料”更改为“需要的信息”，并更改了相应内容(见第5章,2009年版的第5章和附录A)；
- e) 更改了“气相色谱仪”(见6.1,2009年版的6.1和6.2)、“检测器”(见6.3,2009年版的6.4)、“毛细管柱”(见6.4,2009年版的6.5)、“定性分析设备”(见6.6,2009年版的6.6)；增加了“分析系统的性能指标”(见6.5)和“数据处理”(见6.8)；删除了“图谱记录仪”(见2009年版的6.8)和“积分仪”(见2009年版的6.9)；
- f) 将“标准化合物”更改为“校准物”，并更改了相应要求(见7.6,2009年版的7.2)，更改了“内标物”(见7.2,2009年版的7.1)、“标记物”(见7.4,2009年版的7.4)、“提取溶剂”(见7.7,2009年版的7.3)；增加了“通则”(见7.1)、“替代校准物”(见7.3)、“性能指标化合物”(见7.5)；
- g) 将“化合物含量的定量测定”更改为“样品测量的数据采集”，并更改了相应要求(见8.2.2,2009年版的9.7)，更改了“取样”(见8.1,2009年版的第8章)、“样品制备”(见8.2.1,2009年版的9.6)、“校准”(见8.3,2009年版的9.5)、“气相色谱条件”(见8.5,2009年版的9.3)、“水分含量”(见8.7,2009年版的9.2)；增加了“质量保证”(见8.4)；
- h) 增加了“数据分析”(见第9章)；
- i) 增加了“化合物含量的定量测定”(见第10章)；
- j) 增加了 VOC 含量和 SVOC 含量的计算公式(见11.6)；
- k) 将“结果的表示”更改为“数据评估和最终结果计算”，并更改了相应内容(见第12章,2009年版的第11章)；
- l) 更改了“精密度”(见第13章,2009年版的第12章)；
- m) 更改了“试验报告”(见第14章,2009年版的第13章)。

本文件修改采用 ISO 11890-2:2020《色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)和/或半挥发性有机化合物(SVOC)含量的测定 第2部分：气相色谱法》。

本文件与 ISO 11890-2:2020 相比做了下述结构调整：

- 6.1.1 对应 ISO 11890-2:2020 中的 6.1；
- 6.1.2 对应 ISO 11890-2:2020 中的 6.1.1；
- 6.1.3 对应 ISO 11890-2:2020 中的 6.1.2；

- 6.1.4 对应 ISO 11890-2:2020 中的 6.1.3;
- 更改了 6.3 中检测器描述的格式,改为列项;
- 附录 A 对应 ISO 11890-2:2020 中的附录 B;
- 附录 B 对应 ISO 11890-2:2020 中的附录 C;
- 附录 C 对应 ISO 11890-2:2020 中的附录 A。

本文件与 ISO 11890-2:2020 的技术差异及其原因如下:

- 增加了采用 ISO 23168 测定涂料中水分含量的方法(见 8.7),增加我国涂料行业广泛应用的成熟方法,以提高本文件的适用性;
- 增加了样品称量精确度的要求(见 8.2.1),以提高本文件的可操作性;
- 增加了“待用”产品扣除水后的 VOC 含量和/或 SVOC 含量(质量分数)的计算方法(见 11.6),与我国相关领域的使用习惯相适应,以提高本文件的适用性。

本文件做了下列编辑性改动:

- 范围中增加了对方法的描述;
- 规范了本文件中带长链烷烃化合物的表述方式;
- 增加了 8.7 中注 3,优化了精密度,对提取溶剂中微量水分含量的简化处理进行了说明;
- 更改了 9.1 中列项编号;
- 更改了图 4 的编辑性错误,将“ $\text{VOC}_{\text{标记物}} < T_{\text{R}} \leq \text{VOC}_{\text{标记物}}$ ”更改为“ $\text{VOC}_{\text{标记物}} < T_{\text{R}} \leq \text{SVOC}_{\text{标记物}}$ ”;
- 删除了公式(4)和公式(5)“式中”中的“%”;
- 更改了 ISO 11890-2:2020 图 B.3 中乙腈提取溶液组分配比表述不明确的错误,将“正己烷:乙腈=4:1”更改为“正己烷:乙腈=4:1(体积比)”(见图 A.3);
- 更改了 ISO 11890-2:2020B.4 中 1-十二醇的色谱条件中柱箱升温程序的表述,将“初始温度 50 °C,恒温 5 min,以 5 °C/min 和 20 °C/min 升至 200 °C 和 320 °C,保持 7 min 和 0 min”更改为“初始温度 50 °C,恒温 5 min,以 5 °C/min 的升温速率升至 200 °C,保持 7 min;或初始温度 50 °C,恒温 5 min,以 20 °C/min 的升温速率升至 270 °C,保持 0 min”;更改了柱箱终温的编辑性错误,将柱箱终温“320 °C”改为“270 °C”;更改了检测器温度条件的错误,将“和”更改为“或”(见 A.5);
- 更改了 ISO 11890-2:2020 附录 B 和附录 C 中色谱条件的格式,改为列项;更改了对分流比的说明,将其改为注(见附录 A、附录 B);
- 在附录 D 中增加指明表 D.1 所表示条款的描述,将“……确定本试验方法的精密度”更改为“……确定本试验方法的精密度(见表 D.1)”;更改了附录 D 中的编辑性错误,将“3 种 VOC”更改为“3 种或 4 种 VOC”。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本文件起草单位:中海油常州涂料化工研究院有限公司、三棵树涂料股份有限公司、天津灯塔涂料工业发展有限公司、宁波新安涂料有限公司、珠海衡测科技有限责任公司、嘉宝莉化工集团股份有限公司、陶氏化学(中国)投资有限公司、浙江超浪新材料有限公司、浙江鱼童新材料股份有限公司、上海市涂料研究所有限公司、国恒信(常州)检测认证技术有限公司、上海海关工业品与原材料检测技术中心、阿克苏诺贝尔漆油(上海)有限公司、湖北巴司特科技股份有限公司、伊士曼(中国)投资管理有限公司、江苏大使同丰涂料有限公司、宝鸡市础石金属检测有限责任公司、立邦涂料(中国)有限公司、福建万安实业集团有限公司、美巢集团股份公司、润泰化学(泰兴)有限公司、重庆三峡油漆股份有限公司、上海微谱检测科技集团股份有限公司、巴斯夫(中国)有限公司、中钢集团郑州金属制品研究院股份有限公司、中

山永恒检测科技有限公司、双塔涂料科技有限公司、青岛职业技术学院、陕西宝塔山油漆股份有限公司、深圳飞扬骏研新材料股份有限公司、安徽菱湖漆股份有限公司、中华制漆(新丰)有限公司、通标标准技术服务(天津)有限公司、标格达精密仪器(广州)有限公司、常州工程职业技术学院、广东珠江化工涂料有限公司、广东邦固化学科技有限公司、中航百慕新材料技术工程股份有限公司、冶建新材料股份有限公司、珠海市氟特科技有限公司、PPG 涂料(天津)有限公司、滁州金桥德克新材料有限公司、雅图高新材料股份有限公司、常州市天安特种涂料有限公司、湖南省产商品质量检验研究院、江苏科祥防腐材料有限公司、中远关西涂料(上海)有限公司、东莞大宝化工制品有限公司、胜利油田德利实业有限责任公司。

本文件主要起草人:李进颖、季军宏、蔡雪娜、叶彩平、彭菊芳、蒋鑫、刘文斌、宋海燕、唐磊、刘凤仙、杨庆伟、柯蓓蓓、刘燕、南璇、徐金宝、肖天友、杨亚良、杨洋、戴仁兴、杨娟、吴瑞浪、敬雄刚、黄文、杨萍、周湘玲、吕海金、李瑞祥、李广东、刘哲、黄炯辉、许文彬、陈杰、吕文章、姚培、吴祚贵、王智、胡颖、史立平、苏纳、田巧、薛萌、杨振波、史优良、商培、蔡炎儒、张玥、宋友悦、阮伟明、陈杰、刘凌志、郑国城、裴蓓、刘承泰、刘鑫。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为:

——2009 年首次发布为 GB/T 23986—2009;

——本次为第一次修订。

引 言

本文件是涂料及其原材料取样和测试的系列标准之一。本文件描述了测定涂料及其原材料中挥发性有机化合物含量(VOC)和半挥发性有机化合物含量(SVOC)的方法。GB/T 23986《色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)和/或半挥发性有机化合物(SVOC)含量的测定》旨在为我国涂料及其原材料中VOC和SVOC的控制提供国际通用和可靠的测试方法,促进涂料行业向低污染化方向发展,拟由两个部分构成。

- 第1部分:重量法测定VOC。将GB/T 23985修订为GB/T 23986.1,适用于用重量法测定涂料中VOC含量。
- 第2部分:气相色谱法。将GB/T 23986修订为GB/T 23986.2,适用于用气相色谱法测定涂料中VOC和/或SVOC含量。

色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)和/ 或半挥发性有机化合物(SVOC)含量的 测定 第2部分:气相色谱法

警示——本文件的使用可能涉及危险材料、操作和设备。本文件无意说明与使用相关的所有安全问题。本文件的使用者有责任在使用本文件之前采取适当措施,确保人员的安全和健康,并确定任何其他限制的适用性。

1 范围

本文件描述了用气相色谱法测定 VOC 和/或 SVOC 含量的方法。

本文件适用于预期 VOC 和/或 SVOC 含量大于 0.01%(质量分数)且小于或等于 100%(质量分数)的 VOC 和 SVOC 含量的测定。

当 VOC 含量大于 15%(质量分数)时,采用 ISO 11890-1 中规定的方法进行测定。按 ISO 11890-1 测得的 VOC 含量可能受到 SVOC 的影响,因此,当体系中含 VOC 和 SVOC 时,采用本文件(GB/T 23986.2)测定。VOC 含量小于 0.1%(质量分数)时,也可选择 ISO 17895 中描述的顶空法进行测定。ISO 11890-1 和 ISO 17895 不可用来测定 SVOC 含量。

注 1: 涂料及其原材料的某些成分在分析过程中可能分解,从而产生人为的 VOC 和/或 SVOC 信号。在测定涂料及其原材料的 VOC 和/或 SVOC 时,这些信号是方法产生的假象,将不被考虑在内(示例见附录 A)。

本方法假定挥发性物质是水或有机物,但也有可能存在其他一些挥发性的无机物,这些无机物可能需要用其他合适的方法进行定量并在计算时予以考虑。本文件中规定的方法不适用于水分含量的测定。

注 2: 如果涂料及其原材料中存在有机酸或有机碱及其相应的盐时,因为酸碱平衡的变化,可能导致采用本方法进行定量得到的结果不准确。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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。

ISO 760 水的测定 卡尔·费休法(通用方法)[Determination of water—Karl Fischer method (general method)]

注: GB/T 6283—2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)(ISO 760:1978,NEQ)

ISO 1513 色漆和清漆 试样的检查和制备(Paints and varnishes— Examination and preparation of test samples)

注: GB/T 20777—2006 色漆和清漆 试样的检查和制备(ISO 1513:1992,IDT)

ISO 2811(所有部分) 色漆和清漆 密度的测定(Paints and varnishes—Determination of density)

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

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

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

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

ISO 5725-1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义[Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1: General principles and definitions]

注: GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义(ISO 5725-1:1994, IDT)

ISO 5725-2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method]

注: GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(ISO 5725-2:1994, IDT)

ISO 15528 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(Paints, varnishes and raw materials for paints and varnishes—Sampling)

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

ISO 23168 色漆和清漆 水分含量的测定 气相色谱法(Paints and varnishes—Determination of water content—Gas-chromatographic method)

注: GB/T 41953—2022 色漆和清漆 涂料中水分含量的测定 气相色谱法(ISO 23168:2019, IDT)

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 compound; VOC**

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和/或固体。

注 1: 目前涂料行业所使用的术语 VOC,见挥发性有机化合物含量(VOC 含量)(3.4)。

注 2: 在美国政府法规中,术语 VOC 仅限于指那些在大气中具有光化学活性的化合物(见 ASTM D3960),而任何其他化合物都被界定为豁免化合物(3.6)。

[来源:ISO 4618:2014, 2.270]

3.2

半挥发性有机化合物 **semi-volatile organic compound; SVOC**

在所处环境的正常温度和压力下,能自然蒸发,但蒸发速率较 VOC 更慢的有机液体和/或固体。

注: 目前涂料行业所使用的术语 SVOC,见半挥发性有机化合物含量(SVOC 含量)(3.5)。

3.3

非挥发性有机化合物 **non-volatile organic compound; NVOC**

未归类为 VOC 和 SVOC 的有机液体和/或固体。

3.4

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

VOC 含量

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(3.1)的质量。

注 1: 所需考虑的化合物的性质和数量将取决于涂料的应用领域。对于每个应用领域来说,限值和测定方法或计算方法由法规或协议规定。

注 2: 如果术语 VOC 指界定了最高沸点的化合物,则将那些沸点小于或等于该限值的化合物看作为 VOC 含量的部分,而具有更高沸点的化合物被认为是半挥发性或非挥发性有机化合物。

[来源:ISO 4618:2014,2.271,有修改]

3.5

半挥发性有机化合物含量 semi-volatile organic compounds content;SVOCC

SVOC 含量

在规定的条件下,所测得的涂料中存在的半挥发性有机化合物(3.2)的质量。

注1:所需考虑的化合物的性质和数量将取决于涂料的应用领域。对于每个应用领域来说,限值和测定方法或计算方法由法规或协议规定。

注2:如果术语 SVOC 指界定了最高沸点和最低沸点的化合物,则将那些沸点小于或等于上限且大于下限的化合物看作为 SVOC 含量的部分,而沸点更高的化合物被认为是非挥发性有机化合物。

3.6

豁免化合物 exempt compound

不参与大气中光化学反应的有机化合物。

注:该术语只在部分国家适用。

3.7

待用 ready for use

根据制造商的说明,以正确的比例混合产品,如需稀释,使用合适的稀释剂进行稀释,以得到使用认可的方法进行施工的产品状态。

3.8

内标物 internal standard

样品中不存在的化合物,与色谱图中的其他组分完全分离,对于样品组分是惰性的,在测试的温度范围内是稳定的,且纯度已知,添加到样品中,监控分析时的稀释和进样步骤。

3.9

替代校准物 surrogate standard

纯度已知的化合物,用于定量未定性的 VOCs 和 SVOCs。

3.10

标记物 marker compound

基于保留时间(3.11)的差异,用来区分 VOC 与 SVOC 或者 SVOC 与 NVOC 的化合物。

3.11

保留时间 retention time

t_R

样品组分从进样到记录到色谱峰最大值时所经过的时间。

3.12

提取溶剂 extraction solvent

用来从被测基质中提取 VOCs 和 SVOCs 的液体。

3.13

主峰 major peak

对 VOC 含量或 SVOC 含量有显著贡献的响应峰:

- VOC 含量,即该 VOC 含量大于或等于全部 VOC 含量的 10%[以己二酸二乙酯(DEA)当量计],且其质量分数不小于 0.1%(以 DEA 当量计);或
- SVOC 含量,即该 SVOC 含量大于或等于全部 SVOC 含量的 10%(以 DEA 当量计),且其质量分数不小于 0.1%(以 DEA 当量计)。

3.14

次峰 minor peak

对 VOC 含量或 SVOC 含量仅在较小程度上有贡献的响应峰:

- VOC 含量,即该 VOC 含量的质量分数小于 0.1%(以 DEA 当量计)和/或小于全部 VOC 含量的 10%(以 DEA 当量计);或
- SVOC 含量,即该 SVOC 含量的质量分数小于 0.1%(以 DEA 当量计)和/或小于全部 SVOC 含量的 10%(以 DEA 当量计)。

3.15

试剂 reagent

化学分析/生化分析或其他反应中使用的物质。

[来源:ISO 20391-1:2018,3.19]

4 原理

样品制备后,采用气相色谱技术分离 VOCs、SVOCs 和 NVOCs。根据样品的类型,选择热进样或冷进样系统,优先选用热进样系统。化合物经定性后,例如,经过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定性,采用气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID),借助内标物并根据这些化合物的特征相对响应因子,用峰面积对这些化合物进行定量。对于未定性的物质,选用等同于内标物作用的替代校准物进行定量。然后进行计算并得出样品的 VOC 和/或 SVOC 含量。

5 需要的信息

对于任何特定的应用,所需信息宜由利益相关方商定,并且可以部分或全部来自与试验产品有关的国际或国家标准或其他文件。

所需信息可包括以下几点:

- a) 待测的有机化合物(见第 9 章);
- b) 使用的试验条件(见 8.5);
- c) VOC 和/或 SVOC 的分类规则;
- d) a)中的哪些有机化合物是豁免化合物(如果相关);
- e) 使用的计算方法(见第 10 章和第 11 章)。

6 仪器

6.1 气相色谱仪

6.1.1 通则

所有与试样接触的仪器部件均应由对样品具有耐受性且不会使其发生化学变化的材料(例如,玻璃)制成。

使用 6.1.2 或 6.1.3 规定的两种类型中的一种。

6.1.2 热进样系统(优先选用的系统)

仪器应配备一个带有分流装置、温度可调节的进样部件。进样口温度的设定精度应为 1 °C。标准操作温度应在 250 °C~280 °C 之间。

注:使用硅烷化玻璃棉留住非挥发性成分。硅烷化玻璃棉的活性端作为有机化合物的吸收池,在有机化合物含量处于较低范围时,对方法回收率有显著影响。色谱峰拖尾,特别是一些低挥发性组分和/或高极性组分的峰拖尾,表明产生了吸附。

6.1.3 冷进样系统(程序升温汽化器,PTV)

冷进样系统应使用程序升温技术,加热范围从室温到 300 °C,并配有分流装置以实现分流操作。

注:使用硅烷化玻璃棉留住非挥发性成分。硅烷化玻璃棉的活性端作为有机化合物的吸收池,在有机化合物含量处于较低范围时,对方法回收率有显著影响。色谱峰拖尾,特别是一些低挥发性组分和/或高极性组分的峰拖尾,表明产生了吸附。

6.1.4 进样系统的选择

热进样和冷进样系统的选择,取决于被测产品的类型。对于在高温下会释放出干扰测定结果的物质的样品优先选用冷进样系统。使用冷进样系统可以有效降低漆基或添加剂的裂解。

在不同的进样口温度下,通过观察色谱图的变化(例如,出现额外峰或峰形大小改变),可以判断样品是否发生裂解或分解反应(见附录 A)。

6.2 柱箱

柱箱应能够在 40 °C~300 °C 范围内进行加热,并采用恒温 and 程序升温操作,柱箱温度的精度应不大于 1 °C。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱(见 6.4)的最高使用温度。

6.3 检测器

应使用以下两种检测器。

——质谱仪或其他质量选择检测器(MS 或 MSD),用于 VOC 和 SVOC 化合物的定性。为了防止冷凝,检测器温度至少比柱箱的最高使用温度高 10 °C。

——火焰离子化检测器(FID),用于 VOC 和 SVOC 化合物的定量,操作温度在 230 °C~300 °C 之间。为了防止冷凝,检测器温度至少比柱箱的最高使用温度高 10 °C。对检测器的气体供给、进样量、分流比和增益设置进行优化处理,以使用于计算的信号(峰面积)正比于物质的量。

6.4 毛细管柱

柱子应由玻璃或熔融石英制成。应使用足够长的柱子来分离挥发物,其最大内径为 0.32 mm,并涂有适当膜厚的 5% 苯基改性聚二甲基硅氧烷固定相或 6% 氰丙苯基甲基聚硅氧烷固定相。

注:如 DB-5、HP-5 或 DB-1301 的色谱柱被认为是合适的。DB-5、HP-5 或 DB-1301 是与《美国药典(USP)》中 G27 或 G43 固定相等效的 GC 色谱柱。也可以使用满足本方法中预设性能指标的其他与《美国药典(USP)》中 G27 或 G43 固定相等效的色谱柱。

6.5 分析系统的性能指标

应验证分析系统的性能指标。VOC 含量和 SVOC 含量的定量限(LOQ)分别为 0.01%(质量分数)。对于单一化合物,使用己二酸二乙酯的响应因子(以 DEA 当量计),假定定量限为 0.005%(质量分数)。

注:单一化合物的定量限可能会有偏离。如有需要,需测定所考察的单一化合物的具体定量限。

色谱分辨率应足以分离 DEA 和正十四烷(C14),以及正二十二烷(C22)和癸二酸二丁酯(DBS)。分辨率至少应达到 1。

对于浓度低于 0.1%(质量分数)的 VOC 含量和/或 SVOC 含量的定量,基于样品的重量,三乙二醇(TEG)的定量限应被验证至少为 0.005%(质量分数)。

6.6 定性分析设备

如果分离的组分需通过质量选择检测器进行定性,则仪器应与气相色谱仪连接。

6.7 注射器

注射器的容量应至少是注入气相色谱仪中试样体积的两倍。

6.8 数据处理

应使用合适软件进行积分、校准、定量和对其他数据的处理。

6.9 样品瓶

使用由化学惰性材料(如玻璃)制成的小瓶,用合适的隔垫瓶盖(如涂有聚四氟乙烯的橡胶隔垫)密封。

6.10 气体过滤器

气体过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中,以吸附气体(见 6.11)中的残留杂质。

6.11 气体

6.11.1 载气:干燥、无氧的氮气、氦气或氢气,纯度至少为 99.996%(体积分数)。

6.11.2 检测器气体:氢气,纯度至少为 99.999%(体积分数),净化的或合成的气体,不含有机化合物。

6.11.3 辅助气体:与载气具有相同质量等级的氮气或氦气。

7 试剂

7.1 通则

表 1 为替代校准物以及内标物、标记物、性能指标化合物和提取溶剂的非详尽列表。

表 1 试剂及其作用列表

试剂	CAS 编号	缩写	作用
正二十二烷	629-97-0	C22	SVOC 标记物
癸二酸二丁酯	109-43-3	DBS	性能指标化合物
正十四烷	629-59-4	C14	
三乙二醇	112-27-6	TEG	
己二酸二乙酯	141-28-6	DEA	VOC 标记物/内标物/替代校准物
乙腈	75-05-8	ACN	提取溶剂
甲醇	67-56-1	MEOH	
四氢呋喃	109-99-9	THF	

7.2 内标物

内标物宜为试样中没有的化合物,且能在色谱图中与其他组分完全分离。对样品组分应为惰性,并在所要求的温度范围内稳定,且纯度已知。推荐的内标物是 DEA。

研究发现,DEA 在以甲醇为溶剂的碱性基质中化学性质不稳定。如果怀疑 DEA 在基质中发生反应,选择其他合适的溶剂或其他内标物。

注 1: 使用 DEA 作为内标物的优点为: 在测试过程中, 仅需加入这一种化合物, 就可以起到替代校准物(7.3)、标记物(7.4)和内标物的作用。

注 2: 如果 DEA 不适合做内标物时, 用乙二醇醚作为内标物可能是合适的。

7.3 替代校准物

使用 DEA 作为替代校准物。

7.4 标记物

如果需要根据 9.2 进行分类, 可使用标记物通过保留时间将未定性的组分分类为 VOC 或 SVOC。如果色谱峰未能定性, 其沸点也将未知。在这种情况下, 如果契约方未另行规定, 即无任何有效的法规、标签或分类, 则表征 VOC 范围上限的标记物为 DEA, 表征 SVOC 范围上限的标记物为 C22。

7.5 性能指标化合物

性能指标化合物用于验证色谱在标记物保留时间处具有足够的分辨率。其还用于确保分析系统具有足够的灵敏度。

7.6 校准物

用于校准的化合物, 其纯度应至少为 99%(质量分数), 或应纯度已知。在后一种情况下, 应进行纯度的校正。

7.7 提取溶剂

提取溶剂宜能全部提取出被测样品中的 VOCs 和 SVOCs。甲醇、乙腈和 THF 已被证明是合适的提取溶剂。提取溶剂应纯度已知, 且其不应含有干扰测定的任何物质, 例如, 导致色谱图中出现重叠峰的物质。经常单独注入溶剂, 以观察污染物和可能的干扰峰, 特别是在痕量分析时。

除甲醇、乙腈和 THF 外的单一溶剂或溶剂混合物的适用性应通过测定被测样品中分析物的回收率来检查。

8 测试步骤

8.1 取样

按 ISO 1513 的规定, 制备“待用”状态下用于测试的样品。

按 ISO 15528 的规定取样, 至少取待测产品(或多道涂层体系中的每一种产品)中两份代表性样品, 并制备用于测试的每个样品。

8.2 分析

8.2.1 样品制备

在样品瓶中称取大于 0.2 g(通常推荐 1 g~3 g)(精确至 0.1 mg)的适量样品和适量的内标物。用适量体积的提取溶剂(通常采用 4 倍~50 倍的稀释系数, 取决于目标化合物的浓度, 见 7.7)稀释试样, 密封样品瓶, 并将其混匀。必要时, 使用搅拌、涡旋或超声等方法进行提取。如果颗粒不易沉降, 可采用离心或过滤得到清澈相。

内标物浓度宜选择在满足检测器的信号精度和前处理样品的回收率均达到最佳的水平。

重复该步骤, 至少做两份试验。

8.2.2 样品测量的数据采集

按校准时的优化条件设定仪器参数。

测定标记物的保留时间(见 9.2)。如果没有给出其他说明,这些保留时间界定为色谱图中未定性的 VOC 和/或 SVOC 测定的积分终点。

将 $0.1\ \mu\text{L}$ ~ $1\ \mu\text{L}$ 的试样注入气相色谱仪中,并记录色谱图。测定每个化合物的峰面积,并按 9.2 的规定,将每个色谱峰分配至 VOC 范围或 SVOC 范围。

8.3 校准

8.3.1 通则

在适宜的校准物有市售的情况下,应采用多点校准法测定其相对响应因子。

8.3.2 校准溶液配制

在样品瓶(6.9)中称取适量的 9.1 中测定出的化合物,精确至 $0.1\ \text{mg}$,这些化合物各自的称取量与其在被测产品中的含量在同一数量级。

称取相近质量的内标物(7.2)到该样品瓶中,用提取溶剂(见 7.7)稀释混合物,采用与试样相同的色谱条件进行进样。

重复上述步骤 2 次~7 次,重复次数取决于不同浓度(包括被测产品中的相应含量)校准点的数量。

注 1: 通常,3 点或 5 点校准是合适的。

注 2: 单点校准不适合化合物的首次校准,因为其不能验证该化合物的相对响应和相对质量之间的线性关系,见图 1。

8.3.3 多点校准法分析

向气相色谱仪中注入适量的校准溶液。绘制被测化合物 i 的质量相对于内标物 is 质量的比值与该化合物 i 峰面积相对于内标物峰面积的比值之间的关系曲线。

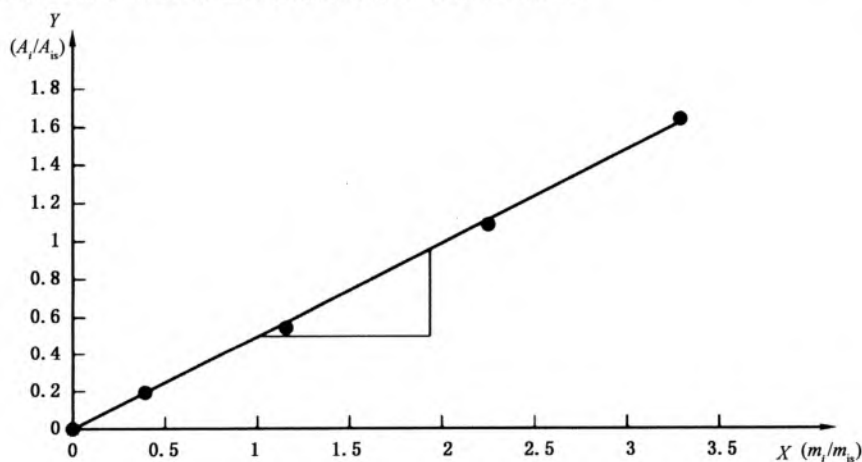


图 1 多点校准法的示例

然后进行线性回归以测定曲线斜率 s_i 。其表示该化合物的特征相对响应因子(CSRF) r_i 的倒数。公式(1)~公式(3)给出了线性回归函数、曲线斜率与 CSRF 的关系以及相对响应因子 r_i 的计算。

$$\Delta\left(\frac{A_i}{A_{is}}\right) = s_i, \Delta\left(\frac{m_i}{m_{is}}\right) \dots\dots\dots (1)$$

$$r_i = \frac{1}{s_i} \dots\dots\dots (2)$$

$$r_i = \frac{\Delta\left(\frac{m_i}{m_{is}}\right)}{\Delta\left(\frac{A_i}{A_{is}}\right)} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_i ——化合物 i 的峰面积;

A_{is} ——内标物的峰面积;

s_i ——曲线斜率;

m_i ——校准溶液中化合物 i 的质量,单位为克(g);

m_{is} ——校准溶液中内标物的质量,单位为克(g);

r_i ——CSRF(化合物的特征相对响应因子)。

不宜出现除统计偏差外的任何偏差。如果出现了明显偏差,建议检查结果和设备,如有必要,应重复分析。

8.4 质量保证

质量保证可用于检查 CSRF 是否已改变以及是否需要重新进行校准。能使用适当(例如,中等浓度)的校准溶液(见 8.3.2)。

8.5 气相色谱条件

使用的气相色谱条件取决于被分析的产品,并且每次均应使用已知的校准混合物对仪器进行优化。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的极限容量,并处在检测器的线性范围内。峰形不对称表明气相色谱系统可能超载。

附录 B 给出了合适的气相色谱方法条件的示例。

8.6 密度

如果计算时需要密度(见 11.3~11.5),根据相关样品的类型,使用 ISO 2811(所有部分)中能给出最好精密度的部分测定样品密度。测定 23 °C 时样品密度。

8.7 水分含量

如果计算时需要水分含量(见 11.4~11.6),采用 ISO 760 或 ISO 23168 中给出的方法测定水分含量,以质量分数表示。采用 ISO 760 测定水分含量时,应选择不受样品中含有的化合物干扰的卡尔·费休试剂,如果化合物是未知的,应定性测定这些化合物(见 9.1)。采用 ISO 23168 测定水分含量时,平行测定的两个结果的绝对差值小于 1.0%。

注 1: 采用 ISO 760 测定水分含量时,可能会产生干扰的典型化合物是酮类和醛类。试剂生产商一般会附带说明书以指导正确地选择试剂。

注 2: 如果待测产品很明显或已知不含水,则不测定水分含量,假定水分含量为零。

注 3: 采用 ISO 23168 测定水分含量时,经分子筛干燥后的 N,N -二甲基甲酰胺中水分含量若低于 0.02%,对最终试验结果的影响非常小,则假定其水分含量为零。

9 数据分析

9.1 积分和化合物定性

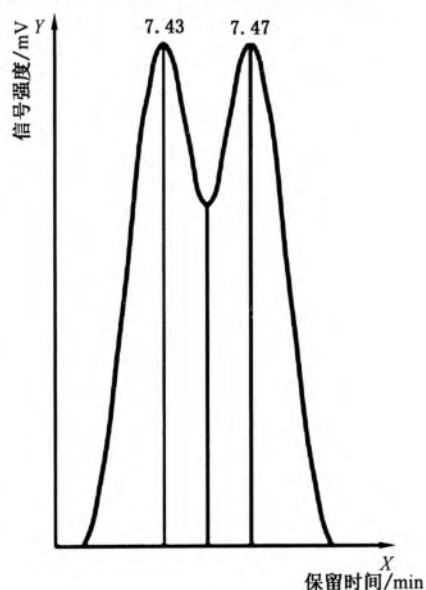
如果产品中的有机化合物不明确,则应对其进行定性。应使用第 6 章规定的与质量选择检测器连

接的气相色谱仪。

在化合物应进行定量的情况下,应通过质量选择检测器对按替代校准物测定的质量分数大于 0.01% 的化合物的峰进行定性。

对于定量而言,评估从 FID 检测器获得的色谱图,对相对于 DEA 当量的质量分数大于 0.005% 的所有峰进行积分。

样品中已定性的每个化合物的峰面积宜在其相应的校准曲线的面积范围内。在已定性的化合物的峰面积落在校准曲线外的情况下,宜延长校准曲线或者应稀释样品,以便样品中化合物的峰面积落在校准曲线的面积范围内。如果共洗脱峰不能完全分离,则应定性所有主峰,通过在主峰之间的峰谷位置做垂直于基线的垂线,对整个受影响的色谱区域进行定量(见图 2)。



注: 来源于 EN 16402:2019 图 1。

图 2 不能完全分离的色谱峰的合适的积分方法示例

对于复杂色谱图中显示的无法分离的团簇峰,不宜将这些团簇峰分割为单独的峰,但宜使用最合适的相对响应因子(对于同一类目标化合物)定量计算整个聚集体的总面积。

合适的响应因子可以通过某个化合物的校准计算得出。根据其化学结构,预计该化合物与所定性的团簇组分具有相同的 FID 响应。

典型的团簇物质可能来源于工艺混合物,如碳氢化合物或乙二醇类(见图 3)。跨越了 VOC/SVOC 边界标记物的某些团簇峰,应在所用标记物的保留时间处,用垂直于基线的垂线将其分成 VOC 部分和 SVOC 部分。

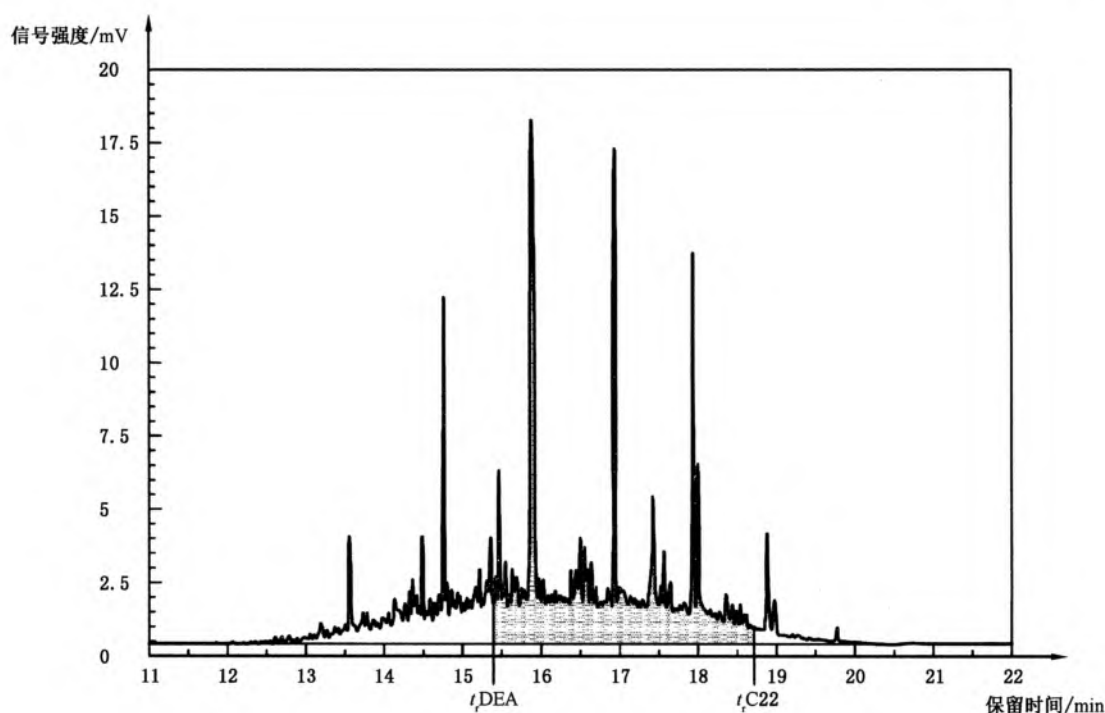


图3 无法分离的化学同系物复杂混合物的合适的积分方法示例

在同分异构体混合物中,由于与色谱柱材料的相互作用不同,同一化合物的不同异构体经常在不同的保留时间洗脱。因此,同分异构体混合物在色谱图中会出现不止一个峰。

如果同分异构体具有不同的沸点,例如,二甲苯的同分异构体,则宜根据其沸点对其进行定性、分类,并使用相应同分异构体的 CSRF 分别进行定量。

对于沸点相同,但洗脱不止一个峰的同分异构体,例如,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯,确保样品中峰的积分方式与校准中峰的积分方式相同。以下2种方法可以进行定量:

- a) 对同分异构体混合物的所有峰一起积分;
- b) 对同分异构体的峰分别积分和定量。将定量结果的平均值用作某个异构化合物(而不是全部)的最终结果。

9.2 化合物分类

为了测定 VOC 和/或 SVOC 含量,应根据以下优先顺序将所分析的化合物分类为 VOC 或 SVOC (见图4)。

- 根据契约方给出的要求,即任何有效的法规、标签或分类,对已定性的化合物进行分类。
- 如果通过已定性的化合物沸点(BP)进行分类,则沸点从附录C中提供的 VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表选取。
- 如果此列表中没有某个已定性的物质,则使用可靠来源的沸点作为参考。在试验报告中列出该来源。

注:可靠来源示例是 ECHA 网站(www.echa.europa.eu)上 REACH 注册的或皇家化学学会网站(www.chemspider.com)上的推广数据。

- 如果没有对已定性化合物的 VOC 或 SVOC 定义提出要求,则单独列出已定性的化合物。
- 如果化合物不能通过其质谱图进行定性,则可使用特定的标记物(按保留时间分类)进行分类。
- 如果化合物不能通过其质谱图进行定性,且没有给出沸点分类的要求,则保留时间在 DEA 之前或等于 DEA 的所有洗脱化合物视为 VOC,保留时间在 DEA 之后和 C22 之前或等于 C22

的所有洗脱化合物视为 SVOC。保留时间在 C22 后洗脱的所有化合物按 NVOC 处理。

化合物的相对保留时间顺序不一定与沸点顺序有关。因此,通过使用标记物对 VOC 或 SVOC 进行分类容易出现错误分类。按沸点或其他预先给定的要求分类,比按标记物分类更为可取。

10 化合物含量的定量测定

10.1 通则

应使用 FID 检测器对所有峰进行定量。

如果化合物是有市售的,则应使用 CSRF 对主峰进行定量。

以 DEA 当量计,所有小于 0.1% 的峰和分类为贡献不大的所有不小于 0.1% 的峰,应使用以下相对响应因子对其进行校准定量:

- a) 7.3 中规定的替代校准物(DEA);或
- b) 9.1 中规定的代表性化合物,即结构异构体或同系物;或
- c) 化合物本身(CSRF),当化合物已定性且校准数据可用时,按 10.2.1 进行。

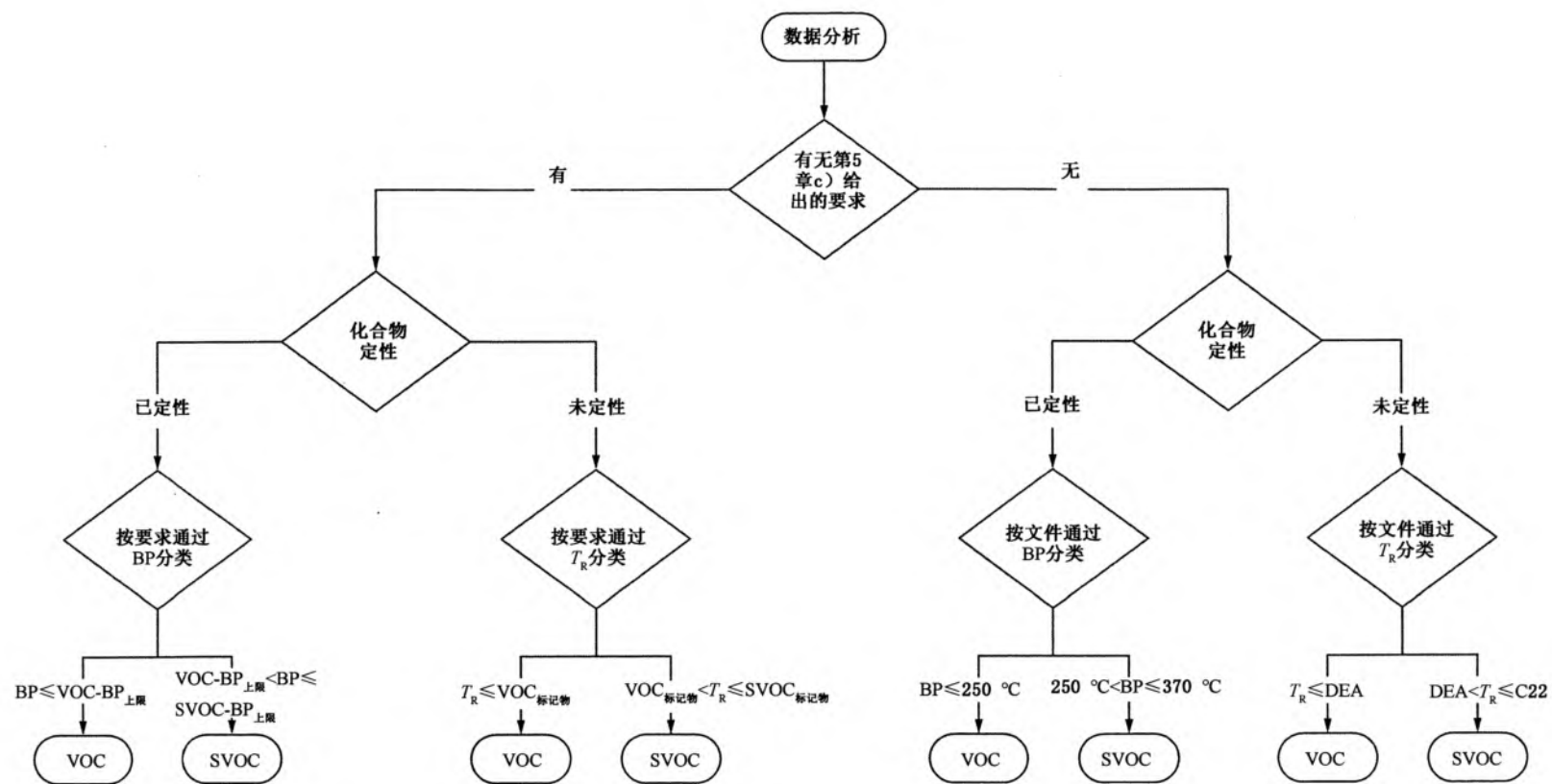
未定性的峰用 DEA 当量进行定量。

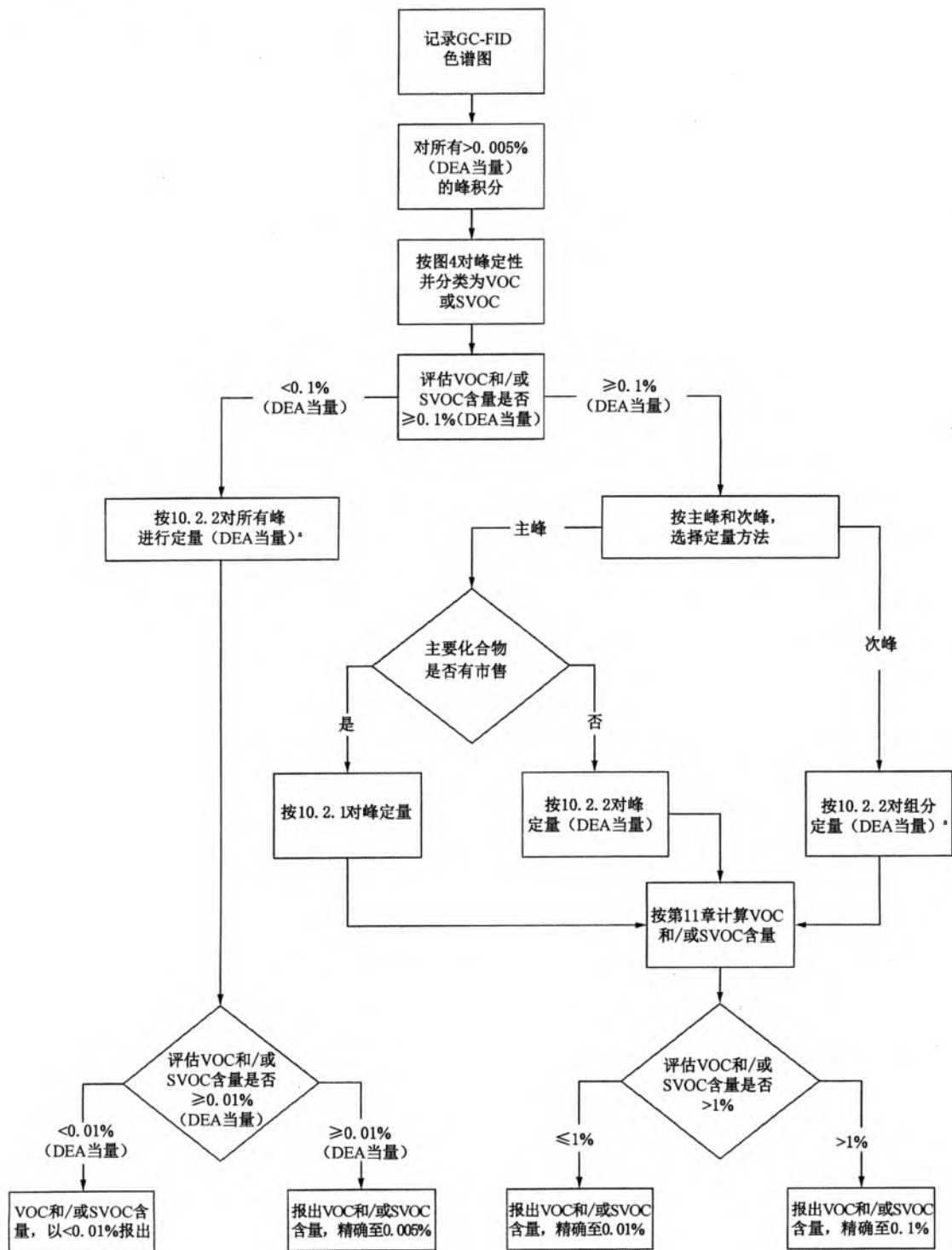
如果(预期的)VOC 和/或 SVOC 含量小于 0.1%,能使用图 5 所述的简化定量方法。对于在 0.01% (质量分数)和 0.1% (质量分数)范围内的 VOC 和/或 SVOC 能用替代校准物进行定量。

注:仍然能使用 CSRF 进行定量。

在计算 VOC 和/或 SVOC 含量时,应顾及 DEA 当量浓度大于或等于 0.005% (质量分数)的所有单个化合物。如果 VOC 和/或 SVOC 含量小于 0.01% (质量分数),报出 VOC 和/或 SVOC 含量“小于 0.01% (质量分数)”。

按图 5 中给出的定量方案进行。





* 按 CSRF(按 10.2.1)或其他代表性化合物(如 9.1 所述)定量是可行的。

图 5 定量方案

10.2 化合物含量的定量测定

10.2.1 用 CSRF 定量

使用公式(4)测定产品中所有这类化合物的质量分数：

$$f_i = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- f_i —— 产品中化合物 i 的质量分数;
- r_i —— 化合物 i 的 CSRF(见 8.3.3);
- A_i —— 化合物 i 的峰面积;
- m_{is} —— 试样中内标物的质量(见 8.2.1),单位为克(g);
- m_s —— 试样的质量(见 8.2.1),单位为克(g);
- A_{is} —— 内标物的峰面积。

10.2.2 用替代校准物定量

使用公式(5)测定产品中所有这类化合物的质量分数:

$$f_i = \frac{A_i \times m_{DEA}}{m_s \times A_{DEA}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- f_i —— 产品中化合物 i 的质量分数;
- A_i —— 化合物 i 的峰面积;
- m_{DEA} —— 试样中替代校准物的质量(见 8.2.1),单位为克(g);
- m_s —— 试样的质量(见 8.2.1),单位为克(g);
- A_{DEA} —— 替代校准物的峰面积。

11 VOC 含量和 SVOC 含量的计算

11.1 通则

按参照的规范中所规定的方法计算 VOC 和 SVOC 含量。如没有规定具体的方法,按方法 1 计算 VOC 和 SVOC 含量,见 11.2。

方法 1 是一种优先选择的计算方法,由于其不涉及密度的测定(会引入额外误差的可能性),精密度较高。

11.2 方法 1:“待用”产品的 VOC 含量和/或 SVOC 含量(质量分数)

按公式(6)计算 VOC 含量,按公式(7)计算 SVOC 含量:

$$VOC_{M1} = \sum_{i=1}^n f_{i,VOC} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- VOC_{M1} —— “待用”产品的 VOC 含量(质量分数), %;
- $f_{i,VOC}$ —— 试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2), %。

$$SVOC_{M1} = \sum_{i=1}^n f_{i,SVOC} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- $SVOC_{M1}$ —— “待用”产品的 SVOC 含量(质量分数), %;
- $f_{i,SVOC}$ —— 试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2), %。

11.3 方法 2:“待用”产品的 VOC 含量和/或 SVOC 含量,单位以克每升(g/L)表示

按公式(8)计算 VOC 含量,按公式(9)计算 SVOC 含量:

$$\text{VOC}_{\text{M2}} = \sum_{i=1}^n f_{i,\text{VOC}} \times \rho_s \times 10 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

VOC_{M2} ——“待用”产品的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

$f_{i,\text{VOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2), %;

ρ_s ——试样在 23 ℃时的密度(见 8.6),单位为克每毫升(g/mL);

10——克每毫升(g/mL)换算成克每升(g/L)的换算系数。

$$\text{SVOC}_{\text{M2}} = \sum_{i=1}^n f_{i,\text{SVOC}} \times \rho_s \times 10 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

SVOC_{M2} ——“待用”产品的 SVOC 含量,单位为克每升(g/L);

$f_{i,\text{SVOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2), %;

ρ_s ——试样在 23 ℃时的密度(见 8.6),单位为克每毫升(g/mL);

10——克每毫升(g/mL)换算成克每升(g/L)的换算系数。

11.4 方法 3:“待用”产品扣除水后的 VOC 含量和/或 SVOC 含量,单位以克每升(g/L)表示

按公式(10)计算 VOC 含量:

$$\text{VOC}_{\text{M3,lw}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n f_{i,\text{VOC}}}{100 - \rho_s \times \frac{f_w}{\rho_w}} \right] \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$\text{VOC}_{\text{M3,lw}}$ ——“待用”产品扣除水后的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

$f_{i,\text{VOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2), %;

ρ_s ——试样在 23 ℃时的密度(见 8.6),单位为克每毫升(g/mL);

f_w ——试样中水的质量分数(见 8.7), %;

ρ_w ——水在 23 ℃时的密度(0.997 537 g/mL),单位为克每毫升(g/mL);

1 000——克每毫升(g/mL)换算成克每升(g/L)的换算系数。

按公式(11)计算 SVOC 含量:

$$\text{SVOC}_{\text{M3,lw}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n f_{i,\text{SVOC}}}{100 - \rho_s \times \frac{f_w}{\rho_w}} \right] \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

$\text{SVOC}_{\text{M3,lw}}$ ——“待用”产品扣除水后的 SVOC 含量,单位为克每升(g/L);

$f_{i,\text{SVOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2), %;

ρ_s ——试样在 23 ℃时的密度(见 8.6),单位为克每毫升(g/mL);

f_w ——试样中水的质量分数(见 8.7), %;

ρ_w ——水在 23 ℃时的密度(0.997 537 g/mL),单位为克每毫升(g/mL);

1 000——克每毫升(g/mL)换算成克每升(g/L)的换算系数。

11.5 方法 4:“待用”产品扣除水和豁免化合物后的 VOC 含量和/或 SVOC 含量,单位以克每升(g/L)表示

本方法仅在国家法规有要求时使用。

按公式(12)计算 VOC 含量,按公式(13)计算 SVOC 含量:

$$\text{VOC}_{\text{M4,lwe}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{i=n} f_{i,\text{VOC}}}{100 - \rho_s \times \frac{f_w}{\rho_w} - \rho_s \times \sum_{eci=1}^{eci=n} \frac{f_{eci}}{\rho_{eci}}} \right] \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

- $\text{VOC}_{\text{M4,lwe}}$ ——“待用”产品扣除水和豁免化合物后的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);
 $f_{i,\text{VOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2),%;
 ρ_s ——试样在 23 °C 时的密度(见 8.6),单位为克每毫升(g/mL);
 f_w ——试样中水的质量分数(见 8.7),%;
 ρ_w ——水在 23 °C 时的密度(0.997 537 g/mL),单位为克每毫升(g/mL);
 f_{eci} ——试样中豁免化合物 i 的质量分数(见 10.2),%;
 ρ_{eci} ——豁免化合物 i 的密度,单位为克每毫升(g/mL);
1 000 ——克每毫升(g/mL)换算成克每升(g/L)的换算系数。

$$\text{SVOC}_{\text{M4,lwe}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n f_{i,\text{SVOC}}}{100 - \rho_s \times \frac{f_w}{\rho_w} - \rho_s \times \sum_{eci=1}^{eci=n} \frac{f_{eci}}{\rho_{eci}}} \right] \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

- $\text{SVOC}_{\text{M4,lwe}}$ ——“待用”产品扣除水和豁免化合物后的 SVOC 含量,单位为克每升(g/L);
 $f_{i,\text{SVOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2),%;
 ρ_s ——试样在 23 °C 时的密度(见 8.6),单位为克每毫升(g/mL);
 f_w ——试样中水的质量分数(见 8.7),%;
 ρ_w ——水在 23 °C 时的密度(0.997 537 g/mL),单位为克每毫升(g/mL);
 f_{eci} ——试样中豁免化合物 i 的质量分数(见 10.2),%;
 ρ_{eci} ——豁免化合物 i 的密度,单位为克每毫升(g/mL);
1 000 ——克每毫升(g/mL)换算成克每升(g/L)的换算系数。

11.6 方法 5:“待用”产品扣除水后的 VOC 含量和/或 SVOC 含量(质量分数)

按公式(14)计算 VOC 含量,按公式(15)计算 SVOC 含量:

$$\text{VOC}_{\text{M5,lw}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n f_{i,\text{VOC}}}{100 - f_w} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

- $\text{VOC}_{\text{M5,lw}}$ ——“待用”产品扣除水后的 VOC 含量(质量分数),%;
 $f_{i,\text{VOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2),%;
 f_w ——试样中水的质量分数(见 8.7),%。

$$\text{SVOC}_{\text{M5,lw}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n f_{i,\text{SVOC}}}{100 - f_w} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中:

- $\text{SVOC}_{\text{M5,lw}}$ ——“待用”产品扣除水后的 SVOC 含量(质量分数),%;
 $f_{i,\text{SVOC}}$ ——试样中化合物 i 的质量分数(见 10.2),%。

f_w ——试样中水的质量分数(见 8.7), %。

12 数据评估和最终结果计算

如果平行测定的两个结果的差值大于重复性限 r , 则需重新测定。

计算平行测定的两个有效结果的平均值。当平均值大于 1%(质量分数)时, 报出结果精确至 0.1%; 当平均值小于或等于 1%(质量分数)且大于或等于 0.1%(质量分数)时, 报出结果精确至 0.01%; 当平均值小于 0.1%(质量分数)时, 报出结果精确至 0.005%(质量分数)。

13 精密度

13.1 通则

按 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 进行实验室间试验来确定本试验方法的精密度。由 11 个实验室对两种不同的材料进行测试。

13.2 重复性限 r

重复性限 r 指同一个操作员在同一个实验室、在短暂的时间间隔内对相同材料上测试获得的两个单一试验结果(每个结果均为重复测定的平均值)之间的绝对差值低于该值的预期概率可为 95%。

本试验方法根据两种涂料基质中 VOC 含量和 SVOC 含量的 6 次重复测定得出的结果(见附录 D), 确定 VOC 含量和 SVOC 含量的重复性限 r 为 12%(相对百分比)。

注: 比对试验中确定的重复性限 r 的最高值, 用于界定本方法的精密度数据。

13.3 再现性限 R

再现性限 R 指不同实验室的操作员对相同材料上测试获得的两个试验结果(每个试验结果均为重复测定的平均值)之间的绝对差值低于该值的预期概率可为 95%。

本试验方法根据比对试验结果(见附录 D), 确定 VOC 含量和 SVOC 含量的再现性限 R 为 18%(相对百分比)。

注: 比对试验中确定的再现性限 R 的最高值, 用于界定本方法的精密度数据。

14 试验报告

试验报告至少应包括以下信息:

- a) 本文件编号(GB/T 23986.2—2023);
- b) 完全识别受试产品所必要的全部细节(制造商、商标、批号等);
- c) 第 5 章所需要的信息;
- d) VOC 含量和 SVOC 含量的试验结果, 如第 10 章所示, 以及所用的计算方法(见 11.2~11.6);
- e) 客户或符合性评定有要求时, 提供重复性值或再现性值;
- f) 相关方按第 5 章商定的任何附加信息;
- g) 所使用的提取溶剂;
- h) 与规定的试验方法的任何偏离;
- i) 试验日期;
- j) 使用的定量方法(CSRF 或替代校准物或两者的组合)。

附录 A
(资料性)
热不稳定产品信息

A.1 第 8 章中分析方法所产生的基质热分解

本附录的目的是提供信息和指导。
对不同类型的聚合物分散体进行的试验表明,在使用规定的 250 °C 进样口温度时,当被测材料中存在热不稳定的产品或物质时,色谱图上可能会出现意料不到的峰。热不稳定的聚合物和组分的示例如下:

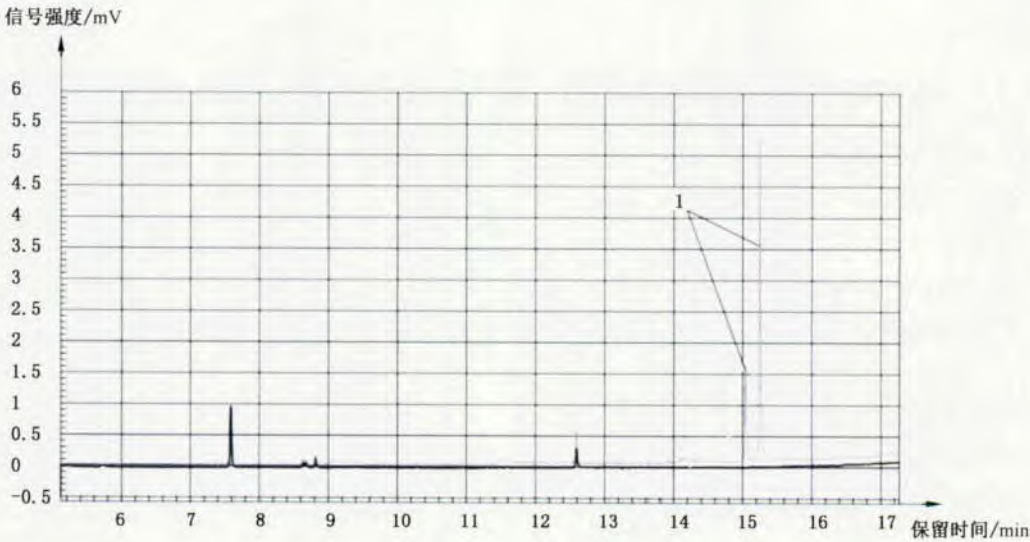
- a) 聚氨酯,低至 150 °C 时就发生热分解;
- b) 聚丙烯酸酯/聚甲基丙烯酸酯,热分解温度约为 200 °C;
- c) 聚二甲基硅氧烷;
- d) 乳化剂,例如,十二烷基硫酸钠会分解成 1-十二醇。

分析这几类聚合物时,注意色谱图中可能会出现分解信号。当在不同的进样口温度下进样时,通过观察色谱图的变化来检查这一点。经确认的分解峰不包括在 VOC 和/或 SVOC 含量的计算范围内。

A.2~A.5 示例中说明了进样口温度对分解产物产生的影响。一般来说,进样口温度越高,产生的分解产物越多。

A.2 示例 1:聚氨酯分散体

本示例中的聚氨酯分散体不含游离异氰酸酯(NCO)。从图 A.1 看出,随着温度的升高,色谱图中出现了 NCO 信号。因此,在 250 °C 下进样,聚氨酯分散体色谱图中 NCO 信号的出现,充分表明发生了热分解。



标引序号说明:

1——NCO。

图 A.1 聚氨酯分散体在进样口温度为 160 °C (黑色)和 250 °C (粉色)时的叠加色谱图

示例 1 使用的色谱条件:

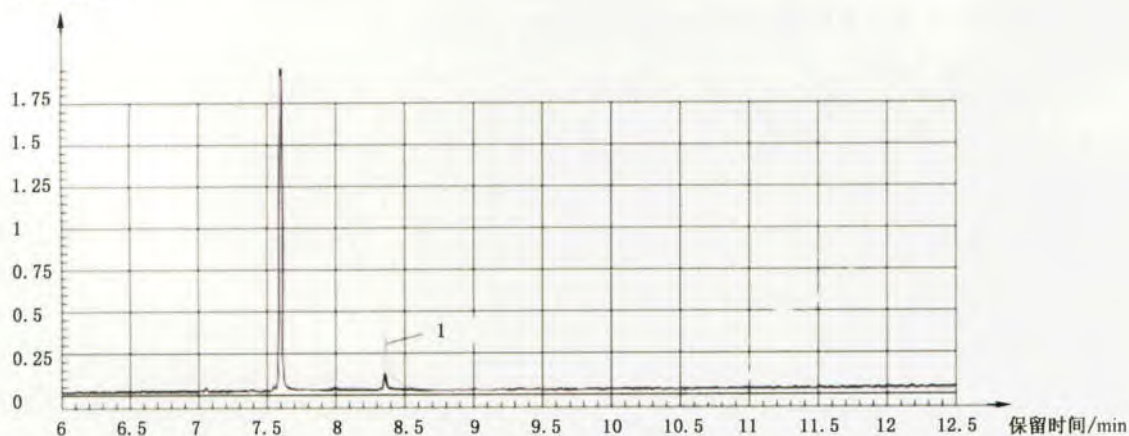
——进样口温度:160 °C 和 250 °C;

- 分流比:1:50;
- 进样量:1.0 μL ,自动进样;
- 柱箱升温程序:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,恒温 1 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 12 min;
- 检测器温度:320 $^{\circ}\text{C}$;
- 载气:氦气,柱前压 222.4 kPa,柱流速 38.7 cm/s;
- 色谱柱(HP-5 MS UI):柱长 60 m,柱内径 0.25 mm。

A.3 示例 2:聚甲基丙烯酸酯

本示例中的聚甲基丙烯酸酯主链上含有甲基丙烯酸丁酯(BMA)。从图 A.2 看出,BMA 信号的强度随着进样口温度的升高而增加,这是由于聚合物主链的分解引起的。

信号强度/mV



标引序号说明:

1——BMA。

图 A.2 聚甲基丙烯酸酯在进样口温度为 175 $^{\circ}\text{C}$ (黑色)和 250 $^{\circ}\text{C}$ (粉色)时的叠加色谱图

示例 2 使用的色谱条件:

- 进样口温度:170 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$;
- 分流比:1:50;
- 进样量:1.0 μL ,自动进样;
- 柱箱升温程序:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,恒温 1 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 12 min;
- 检测器温度:320 $^{\circ}\text{C}$;
- 载气:氦气,柱前压 222.4 kPa,柱流速 38.7 cm/s;
- 色谱柱(HP-5 MS UI):柱长 60 m,柱内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm 。

A.4 示例 3:硅氧烷

众所周知,硅氧烷聚合物受热可能通过“回咬”反应而分解成具有挥发性的环状甲基硅氧烷(cVMS),例如,八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)(见图 A.3)。

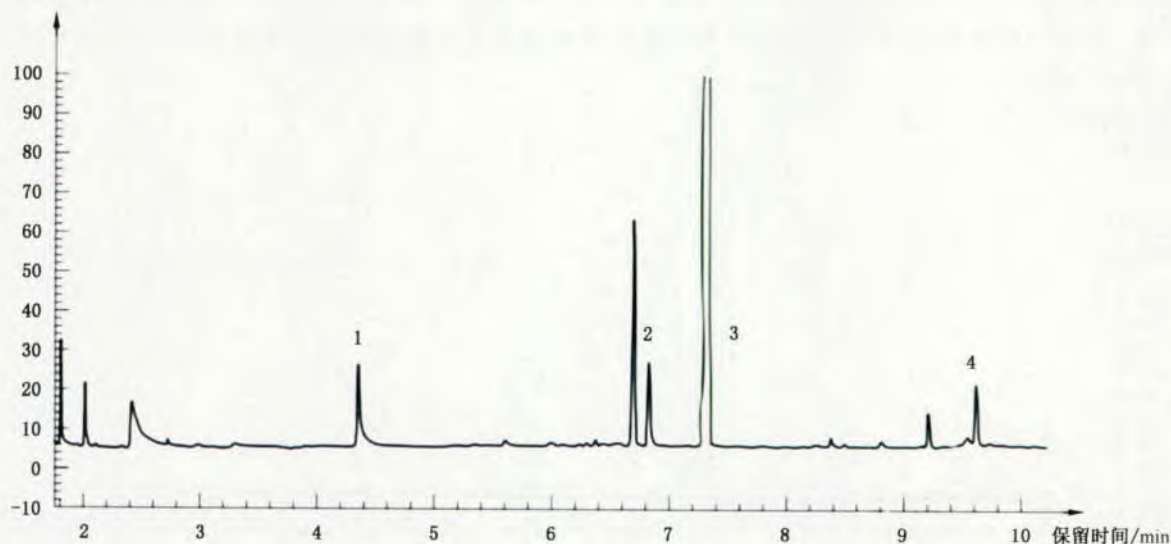
在气相色谱柱采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为固定相时,硅氧烷的“回咬”反应是导致柱流失的常见原因。

此外,环状硅氧烷可能由样品中存在的高分子量有机硅聚合物(例如,润湿剂、消泡剂或润滑剂)的热分解产生。

这些(分解)过程在溶液、混合物和类似乳液的配方中存在水、离子、盐或催化剂等物质时更容易发生。

因此,当用 GC 分析 cVMS 时,尤其是在低浓度时,控制气相色谱仪加热进样口产生的潜在副反应是很重要的。

信号强度/mV



标引序号说明:

- 1——八甲基环四硅氧烷;
- 2——十甲基环五硅氧烷;
- 3——替代校准物;
- 4——十二甲基环六硅氧烷。

黑色:

——GC/FID 分析,样品溶解在 THF 中,浓度为 40 mg/mL(cVMS 的检出限为 0.15%)。

绿色:

——经液/液提取法去除基质后的参照分析;

——样品制备:样品溶解在正己烷中,浓度为 50 mg/mL;使用乙腈提取溶液[配比:正己烷:乙腈=4:1(体积比)]的液/液提取法去除极性基质(如盐和水);

——GC/FID 在同一色谱条件下分析净化后的正己烷相(cVMS 的检出限小于 0.02%)。

图 A.3 硅氧烷的色谱图

示例 3 的色谱条件:

- 进样口温度:290 °C;
- 分流比:1:20;
- 进样量:1.0 μ L,自动进样;
- 柱箱升温程序:初始温度 60 °C,恒温 0 min,以 8 °C/min 的升温速率升至 300 °C,保持 10 min;
- 检测器温度:300 °C;
- 载气:氢气,柱前压 35.9 kPa,柱流速:39 cm/s;
- 尾吹气(辅助气):12 mL/min;
- 空气:400 mL/min;

——氢气:30 mL/min;

——色谱柱(HP-5 MS UI):柱长 30 m,柱内径 0.32 mm,膜厚 0.25 μm 。

A.5 示例 4:1-十二醇

十二烷基硫酸钠(月桂基硫酸钠)可作为乳化剂,用于生产水性聚合物分散体。

十二烷基硫酸钠在此色谱条件下是热不稳定化合物。从图 A.4 中可看出,进样口温度增加,1-十二醇的峰强度增大。需对所研究基质进行单独评估和证明,1-十二醇是由样品的热分解带来的,还是样品本身实际存在的。例如,可通过化合物的信号强度对进样口温度变化的依赖性来识别假象,如图 A.4 中的示例所述。

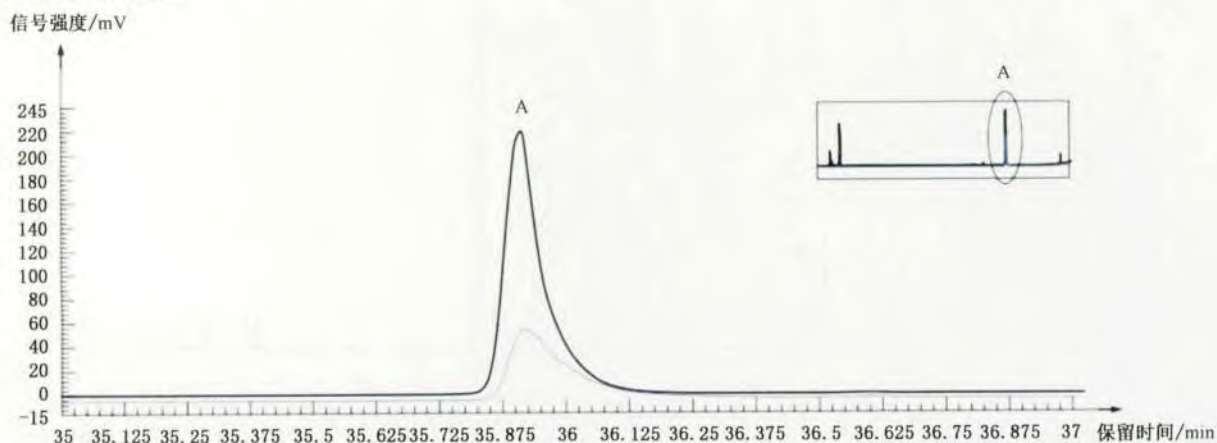


图 A.4 1-十二醇的色谱图(蓝色:160 $^{\circ}\text{C}$,黑色:250 $^{\circ}\text{C}$)

1-十二醇的色谱条件。

——进样口温度:160 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

——分流比:1:20。

——进样量:1.0 μL ,自动进样。

——柱箱升温程序:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,恒温 5 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 7 min;
或初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,恒温 5 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 0 min。

——检测器温度:200 $^{\circ}\text{C}$ 或 270 $^{\circ}\text{C}$ 。

——载气:氮气,柱前压 200 kPa,柱流速 27.1 cm/s。

——尾吹气(辅助气):25 mL/min。

——空气:250 mL/min~300 mL/min。

——氢气:25 mL/min~35 mL/min。

——色谱柱(HP-5 MS UI):柱长 30 m,柱内径 0.25 mm,膜厚 1 μm 。

附录 B

(资料性)

气相色谱方法条件的示例

B.1 气相色谱条件的示例 1

气相色谱条件的示例 1:

——进样口温度:260 °C;

——分流比:1:20;

注 1: 为了获得合适的检测灵敏度,调整分流比。

——进样量:1.0 μL ;

——柱箱升温程序:初始温度 100 °C,恒温 1 min,以 20 °C/min 的升温速率升至 260 °C,保持 16 min,运行时间 25 min(如果需要,可延长运行时间);

注 2: 为了保证所有物质均出峰,可适当延长终温保持时间。

——检测器温度:280 °C;

——载气:氦气,柱箱温度 100 °C 时,柱流速 26.0 cm/s;

——色谱柱:6%氰丙苯基/94%甲基聚硅氧烷毛细管柱,柱长 30 m,柱内径 0.25 mm,膜厚 1 μm 。

B.2 气相色谱条件的示例 2

气相色谱条件的示例 2:

——进样口温度:280 °C;

——分流比:1:25;

注: 为了获得合适的检测灵敏度,调整分流比。

——进样量:1.0 μL ;

——柱箱升温程序:初始温度 40 °C,恒温 2 min,以 20 °C/min 的升温速率升至 280 °C,保持 30 min;

——检测器温度:290 °C;

——载气:氦气,柱箱温度 40 °C 时,柱流速 26.0 cm/s;

——色谱柱:5%苯基/95%甲基聚硅氧烷毛细管柱,柱长 60 m,柱内径 0.25 mm,膜厚 1 μm 。

附 录 C

(规范性)

VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表

VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表见表 C.1。

表 C.1 VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表

序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃	序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃
1	3,5,5-三甲基己酸	3302-10-1	236	27	甲酸甲酯	107-31-3	30~32
2	1,4-二异丙基苯	100-18-5	210.1	28	己二醇	107-41-5	197
3	乙苯	100-41-4	136	29	3-丙基甲苯	1074-43-7	182
4	苯乙烯	100-42-5	145	30	正丁酸	107-92-6	164
5	苯甲醇	100-51-6	205.3	31	3-巯基丙酸	107-96-0	210~214
6	苯甲醛	100-52-7	179	32	丙二醇甲醚	107-98-2	120
7	1-甲基-3-苯乙烯	100-80-1	170~171	33	甲基异丁基酮	108-10-1	116~118
8	二苯醚	100-84-8	258	34	乙酸异丙酯	108-21-4	87
9	三乙醇胺	102-71-6	336.1	35	马来酸酐	108-31-6	200
10	乙酸异辛酯	103-09-3	199	36	碳酸丙烯酯	108-32-7	242~243
11	丙烯酸异辛酯	103-11-7	215	37	间二甲苯	108-38-3	139.1
12	己二酸二异辛酯	103-23-1	377.9	38	丙二醇甲醚醋酸酯	108-65-6	146
13	异丁酸苯氧乙酯	103-60-6	275.3	39	均三甲苯	108-67-8	164.7
14	正丙基苯	103-65-1	159	40	甲基环己烷	108-87-2	101
15	二乙二醇单苯醚	104-68-7	296	41	甲苯	108-88-3	111
16	正癸基苯	104-72-3	293	42	环己醇	108-93-0	160~161
17	异辛醇	104-76-7	184~186	43	环己酮	108-94-1	154
18	1,4-环己烷二甲醇	105-08-8	285.5	44	苯酚	108-95-2	182
19	己内酰胺	105-60-2	271	45	正戊酸	109-52-4	184
20	富马酸二丁酯	105-75-9	281	46	乙二醇异丙醚	109-59-1	145~147
21	马来酸二丁酯	105-76-0	280	47	乙二醇甲醚	109-86-4	124
22	香叶醇	106-24-1	229~230	48	四氢呋喃	109-99-9	65
23	对二甲苯	106-42-3	138.4	49	乙酸异丁酯	110-19-0	117
24	1,4-二氯苯	106-46-7	174	50	乙二醇甲醚醋酸酯	110-49-6	145
25	丁二酸二甲酯	106-65-0	196	51	正己烷	110-54-3	69
26	乙二醇	107-21-1	197	52	正戊醛	110-62-3	104

表 C.1 VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表 (续)

序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃	序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃
53	1,4-丁二醇	110-63-4	230	82	溴代十六烷	112-82-3	336
54	乙二醇二甲醚	110-71-4	85	83	乙酸芳樟酯	115-95-7	220
55	乙二醇乙醚	110-80-5	136	84	丙酮醇	116-09-6	145
56	环己烷	110-82-7	81	85	环戊酮	120-92-3	131
57	二异丙醇胺	110-97-4	248.8~254.5	86	乙基香兰素	121-32-4	285~294
58	正庚酸	111-14-8	223	87	三乙胺	121-44-8	88~90
59	乙二醇乙醚醋酸酯	111-15-9	156	88	三异丙醇胺	122-20-3	301
60	正己醇	111-27-3	155	89	α -戊基肉桂醛	122-40-7	287.2
61	戊二醛	111-30-8	101~102	90	乙二醇苯醚	122-99-6	244~246
62	二乙醇胺	111-42-2	269.9	91	2-乙基己醛	123-05-7	160
63	二乙二醇	111-46-6	245	92	2,6,8-三甲基-4-壬醇	123-17-1	225
64	正庚醛	111-71-7	156~160	93	正丙醛	123-38-6	48
65	乙二醇单丁醚	111-76-2	171~174	94	二丙酮醇	123-42-2	168
66	正辛醇	111-87-5	194	95	异戊醇	123-51-3	130.7
67	二乙二醇单乙醚	111-90-0	196	96	正丁醛	123-72-8	75
68	戊二酸二甲酯	1119-40-0	216	97	乙酸丁酯	123-86-4	125~126
69	二乙二醇二甲醚	111-96-6	163	98	1,4-二氧六环	123-91-1	101~102
70	乙二醇丁醚醋酸酯	112-07-2	192	99	正辛酸	124-07-2	237
71	2-甲基环戊酮	1120-72-5	139	100	正辛醛	124-13-0	175
72	乙二醇己醚	112-25-4	208	101	二乙二醇丁醚醋酸酯	124-17-4	244.9
73	三乙二醇	112-27-6	286.5	102	正壬醛	124-19-6	195
74	正癸醇	112-30-1	229	103	乙酸异冰片酯	125-12-2	225.9
75	正癸醛	112-31-2	216	104	新戊二醇	126-30-7	209.4
76	二乙二醇丁醚	112-34-5	231	105	磷酸三丁酯	126-73-8	289
77	1-十二烯	112-41-4	213.8	106	四氯乙烯	127-18-4	121
78	三乙二醇二甲醚	112-49-2	216	107	丁基磷酸	12788-93-1	214~218
79	1-十二醇	112-53-8	229	108	β -蒎烯	127-91-3	166~179
80	正十二硫醇	112-55-0	266~285	109	2,6-二叔丁基对甲酚	128-37-0	265
81	二乙二醇单己醚	112-59-4	262	110	丙二醇油酸酯	1330-80-9	176

表 C.1 VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表 (续)

序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃	序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃
111	2-萘酚	135-19-3	285	133	乙烯基甲苯	25013-15-4	170
112	2-甲基丁醇	137-32-6	128	134	叔十二烷基硫醇	25103-58-6	237.9
113	乙酸苄酯	140-11-4	213.5	135	3-甲氧基丁醇	2517-43-3	157
114	丙烯酸乙酯	140-88-5	99.8	136	二丙二醇	25265-71-8	227
115	己二酸二异丁酯	141-04-8	293	137	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯	25265-77-4	255~261.5
116	丙烯酸丁酯	141-32-2	147	138	3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷	2530-83-8	233.3
117	正己酸	142-62-1	203	139	三丙二醇单甲醚	25498-49-1	242.8
118	正庚烷	142-82-5	98	140	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMIT)	26172-55-4	200
119	1-溴十二烷	143-15-7	276	141	2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT)	2682-20-4	182.8
120	三乙二醇单丁醚	143-22-6	278	142	N-乙基吡咯烷酮	2687-91-4	212.5
121	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	144-19-4	228	143	新癸酸	26896-20-8	243~253
122	异辛酸	149-57-5	226~229	144	异十三烷醇	27458-92-0	260.8
123	对羟基苯甲醚	150-76-5	242.8	145	甲基丙烯酸羟丙酯	27813-02-1	209
124	乙酸香草酯	150-84-5	239.8	146	乙二醇单正丙醚	2807-30-9	147
125	丙二醇丙醚	1569-01-3	149.4	147	2-异丙氧基乙醇	109-59-1	145
126	反式-2-戊烯醛	1576-87-0	125	148	双丙酮丙烯酰胺	2873-97-4	310
127	2-甲氧基-1-丙醇	1589-47-5	130	149	正辛基三乙氧基硅烷	2943-75-1	259.6
128	十六烷基三甲氧基硅烷	16415-12-6	350	150	二丙二醇丙醚	29911-27-1	212
129	N-(2-氨基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	1760-24-3	240	151	二丙二醇丁醚	29911-28-2	230
130	乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯	21282-97-3	266	152	己二酸二异壬酯	33703-08-1	232~233
131	DL-樟脑	21368-68-3	204	153	2-(羟甲基氨基)乙醇	34375-28-5	110
132	正辛基苯	2189-60-8	261~263	154	二丙二醇甲醚	34590-94-8	189.6

表 C.1 VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表 (续)

序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃	序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃
155	1-十六烷醇	36653-82-4	319	181	2-甲基苯乙烯	623-84-7	191.5
156	丁烯醛	4170-30-3	102.2	182	水杨酸己酯	6259-76-3	297.6
157	4-苯基-1-环己烯	4994-16-5	243	183	己二酸二甲酯	627-93-0	230.9
158	甲醛	50-00-0	99.4	184	乙二醇二乙醚	629-14-1	119.4
159	新癸酸乙烯酯	51000-52-3	212	185	1-十六烯	629-73-2	284.9
160	丙二醇丁醚	5131-66-8	171	186	β -甲基苯乙烯	637-50-3	172~173
161	邻三甲苯	526-73-8	175~176	187	乙酸	64-19-7	117.9
162	苯乙炔	536-74-3	142~144	188	苯甲酸	65-85-0	249.2
163	柠檬醛	5392-40-5	230	189	丙酮	67-64-1	56.1
164	十二甲基环 六硅氧烷(D6)	540-97-6	245	190	N,N-二甲基甲酰胺	68-12-2	152~153
165	环五聚二甲基硅 氧烷(D5)	541-02-6	210	191	(3-氨基丙基) 硅烷三醇	68400-07-7	297.6
166	八甲基环四硅氧烷 (D4)	556-67-2	175	192	2,2,4-三甲基-1,3- 戊二醇双异丁酸酯	6846-50-0	281
167	三丙二醇丁醚	55934-93-5	275	193	正丁醇	71-36-3	119
168	四氯化碳	56-23-5	76.8	194	正戊醇	71-41-0	138
169	3-甲基-2-丁酮	563-80-4	94.2	195	羟基乙酸丁酯	7397-62-8	180
170	甘油	56-81-5	290	196	乙醛	75-07-0	20.2
171	硬脂酸	57-11-4	361	197	叔丁醇	75-65-0	82.4
172	丙二醇	57-55-6	184	198	新戊醇	75-84-3	113~114
173	2-甲基环己酮	583-60-8	162~163	199	2-甲基-2-丁醇	75-85-4	102.4
174	3-戊醇	584-02-1	114~115	200	特戊酸	75-98-9	160~162
175	甲酸丁酯	592-84-7	106~107	201	樟脑	76-22-2	204
176	3-甲基-2-丁醇	598-75-4	112	202	1,2-二甲氧基丙烷	7778-85-0	96
177	(S)-(-)-柠檬烯	5989-54-8	176	203	三羟甲基丙烷	77-99-6	304.2
178	2-戊醇	6032-29-7	118~119	204	磷酸三乙酯	78-40-0	216
179	2-乙基甲苯	611-14-3	164~165	205	异丁醇	78-83-1	108
180	2-甲基苯乙烯	611-15-4	170~172	206	丁酮(MEK)	78-93-3	79.6

表 C.1 VOC、SVOC 和 NVOC 化合物的非详尽列表 (续)

序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃	序号	化合物名称	CAS 编号	沸程 ℃
207	甲基乙酸	79-09-4	140.7~141.4	226	丁酮肟	96-29-7	152
208	异丁酸	79-31-2	156	227	丙烯酸甲酯	96-33-3	80.1
209	甲基丙烯酰胺	79-39-0	225	228	γ -丁内酯	96-48-0	204.6
210	香茅精油	8000-29-1	206~208	229	碳酸亚乙酯	96-49-1	247
211	2-蒎烯	80-56-8	接近 154.3	230	糠醛	98-01-1	162
212	甲基丙烯酸甲酯	80-62-6	100.4	231	异丙基苯	98-82-8	152.4
213	苯酐	85-44-9	284.5	232	α -甲基苯乙烯	98-83-9	165.4
214	甲基丙烯酸-2-羟乙酯	868-77-9	213	233	苯乙酮	98-86-2	202.1
215	N-甲基吡咯烷酮	872-50-4	204	234	1,3-二异丙基苯	99-62-7	203
216	樟脑	76-22-2	204	235	樟脑	76-22-2	204
217	联苯-2-酚	90-43-7	287	236	正二十二烷	629-97-0	365
218	萘	91-20-3	218.1	237	癸二酸二丁酯	109-43-3	344.5
219	香豆素	91-64-5	301.7	238	正十四烷	629-59-4	252~266
220	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	919-30-2	217	239	三乙二醇	112-27-6	286.5
221	丁二酸二异丁酯	925-06-4	252	240	己二酸二乙酯	141-28-6	246.7~252
222	茚	95-13-6	181~182	241	乙腈	75-05-8	81.6
223	邻二甲苯	95-47-6	144.5	242	甲醇	67-56-1	64.7
224	1,2,4-三甲苯	95-63-6	169	243	四氢呋喃	109-99-9	65
225	1,2,4,5-四甲基苯	95-93-2	191~193	—	—	—	—

附录 D
(资料性)

确定精密度数据的比对试验结果

依照 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 进行实验室间试验来确定本试验方法的精密度(见表 D.1)。

由 11 个实验室测试两种不同的涂料(水性色漆、水性清漆),每个样品中加入 3 种或 4 种 VOC 和 3 种 SVOC(见表 D.2)。为了确定重复性,每个实验室都进行了 6 次重复试验。

根据沸点,这些化合物被定性和分类为 VOC 或 SVOC。虽然对 VOC 和 SVOC 分类规则的界定是国家相关部门的责任,不在本文件的范围内,但需要一个规则来得到 VOCs 和 SVOCs 的总和。因此,进行比对试验时,采用 250 °C 作为区分 VOC/SVOC 的沸点限值,370 °C 作为区分 SVOC/NVOC 的沸点限值。

表 D.1 实验室间的测试结果(VOC 和 SVOC 含量)

参数	水性色漆	水性清漆	水性色漆	水性清漆
	VOC 含量	VOC 含量	SVOC 含量	SVOC 含量
实验室数量	9	9	11	11
重复测定次数	6	6	6	6
平均值,以质量分数计/%	1.231	5.542	2.981	1.558
再现性标准偏差	5%	6%	3%	7%
再现性限 R	15%	16%	9%	18%
重复性标准偏差	2%	3%	3%	4%
重复性限 r	5%	8%	8%	12%

表 D.2 实验室间的测试结果(每个化合物含量)

化合物名称		CAS 编号	重复性		再现性	
			重复性标准偏差 %	重复性限 %	再现性标准偏差 %	再现性限 %
水性色漆						
VOC	正丁醇	71-36-3	4	12	21	60
	异辛醇	104-76-7	3	10	9	26
	二乙二醇丁醚醋酸酯	124-17-4	2	5	9	24
	二乙二醇丁醚	112-34-5	3	9	16	44
SVOC	三乙二醇	112-27-6	3	8	12	34
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯	25265-77-4	2	6	3	8
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇双异丁酸酯	6846-50-0	2	6	4	12

表 D.2 实验室间的测试结果(每个化合物含量)(续)

化合物名称		CAS 编号	重复性		再现性	
			重复性标准偏差 %	重复性限 %	再现性标准偏差 %	再现性限 %
水性清漆						
VOC	异丁醇	78-83-1	5	13	16	46
	乙二醇单丁醚	111-76-2	3	8	4	11
	二乙二醇丁醚	112-34-5	2	6	9	24
SVOC	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯	25265-77-4	3	9	9	25
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇双异丁酸酯	6846-50-0	3	8	6	17
	1-十二醇	112-53-8	4	12	6	16

参 考 文 献

- [1] ISO 4618:2014 Paints and varnishes—Terms and definitions
 - [2] ISO 11890-1 Paints and varnishes—Determination of volatile organic compound (VOC) content—Part 1: Difference method
 - [3] ISO 20391-1:2018 Biotechnology—Cell counting—Part 1: General guidance on cell counting methods
 - [4] ASTM D3960 Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings
 - [5] European Directive 2004/42/EC
 - [6] Commission Decision (EU), 2015/886
 - [7] Grob R.L., Barry E.F., Modern practice of gas chromatography, Wiley, 2004
-