

# HJ

## 中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T — 2007

---

环境标志产品技术要求      室内装饰装修用溶剂型涂料

Technical requirement for environmental labeling products

Solvent-based coatings for indoor decorating and refurbishing

2007 — — 发布

2007 — — 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》，有效利用和节约资源，减少室内装饰装修用溶剂型涂料在生产、使用和处置过程中对环境和人体健康的影响，引导溶剂型涂料的安全生产和使用，制定本标准。

本标准规定了室内装饰装修用溶剂型涂料中对邻苯二甲酸酯类、乙二醇醚及其酯类、苯类溶剂、卤代烃类溶剂、正己烷、异佛尔酮、重金属、游离异氰酸酯等进行限制的要求。

本标准在参考国外环境标志标准的基础上，综合考虑我国溶剂型涂料生产企业的技术现状和环境管理水平而制定。

本标准为指导性标准，适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。

本标准主要起草单位：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、国家涂料测试中心、立邦涂料廊坊有限公司、广东华润涂料有限公司、卜内门太古漆油（中国）有限公司、中华制漆（深圳）有限公司

本标准国家环境保护总局2007年 月 日批准。

本标准自2007年 月 日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

# 环境标志产品技术要求 室内装饰装修用溶剂型涂料

## 1 适用范围

本标准规定了室内装饰装修用溶剂型涂料环境标志产品的术语和定义、基本要求、技术内容和检验方法。

本标准适用于室内装饰装修用的硝基类、聚氨酯类<sup>注1</sup>、醇酸类溶剂型面漆和底漆。本标准中不适用于辐射固化涂料。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 606 化学试剂 水分测定通用方法 卡尔·费休法

GB 3186 涂料产品的取样

GB/T 6750 色漆和清漆 密度的测定

GB/T 6751-86 色漆和清漆挥发物和不挥发物的测定

GB 16483 化学品安全技术说明书编写规定

GB/T 18446 气相色谱法测定氨基甲酸酯预聚物和涂料溶液中未反应的甲苯二异氰酸酯(TDI)单体

GB 18581 室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1 挥发性有机化合物 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，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。

### 3.3 苯类溶剂

本标准所指的苯类溶剂专指甲苯、二甲苯、乙苯。

### 3.4 卤代烃类溶剂

本标准所指的卤代烃类溶剂专指二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯化碳。

### 3.5 硝基漆

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

### 3.6 醇酸漆

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

### 3.7 聚氨酯漆

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

## 4 基本要求

4.1 产品质量应符合各自产品质量标准的要求。

4.2 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的要求。

## 5 技术内容

5.1 产品中禁止使用表 1 中所禁用的物质。

表 1 涂料中禁用物质要求

禁用种类	禁用物质
乙二醇醚及其酯类	乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）
烃类	正己烷
酮类	3,5,5-三甲基-2-环己烯基-1-酮（异佛尔酮）

5.2 产品中有害物质限量应满足表 2 的要求。

表 2 涂料中有害物质限量要求

	硝基类溶剂型涂料		聚氨酯类溶剂型涂料			醇酸类溶剂型涂料	
	面漆	底漆	面漆光泽（60°） ≥80	面漆光泽（60°） < 80	底漆	面漆	底漆
VOC 含量 <sup>注1</sup> , g/L ≤	700		550	650	550	500	
苯含量 <sup>注1</sup> , mg/kg ≤	500						
苯类溶剂含量 <sup>注1</sup> , %修改 测试方法公式 ≤	25		25			5	

卤代烃类溶剂 <sup>注1</sup> , mg/kg ≤	1000		
重金属总量, mg/kg ≤			
可溶铅 (Pb)	90		
可溶镉 (Cd)	70		
可溶铬 (Cr)	60		
可溶汞 (Hg)	60		
游离甲苯二异氰酸酯 (TDI) <sup>注2</sup> , % ≤	—	0.7	—
注 1: 按产品规定的配比和稀释比例混合后测定。如稀释剂的使用量为某一范围时, 应按照推荐的最大稀释量稀释后进行测定。			
注 2: 专指固化剂中游离 TDI 含量			

5.3 生产企业应向使用方提供符合 GB16483 要求的原料安全数据单(MSDS)。

5.4 废弃溶剂型涂料的无害化处理方法应在产品包装上注明。

## 6 检验方法

6.1 对技术内容 5.1、5.3、5.4 的要求通过文件审查结合现场检查的方式来验证。

6.2 产品中挥发性有机化合物 (VOC) 含量的检测按照附录 A 的方法进行。

6.3 产品中卤代烃类溶剂含量的测试按照附录 B 进行。

6.4 产品中苯、苯类溶剂的含量的测试按照附录 C 进行。

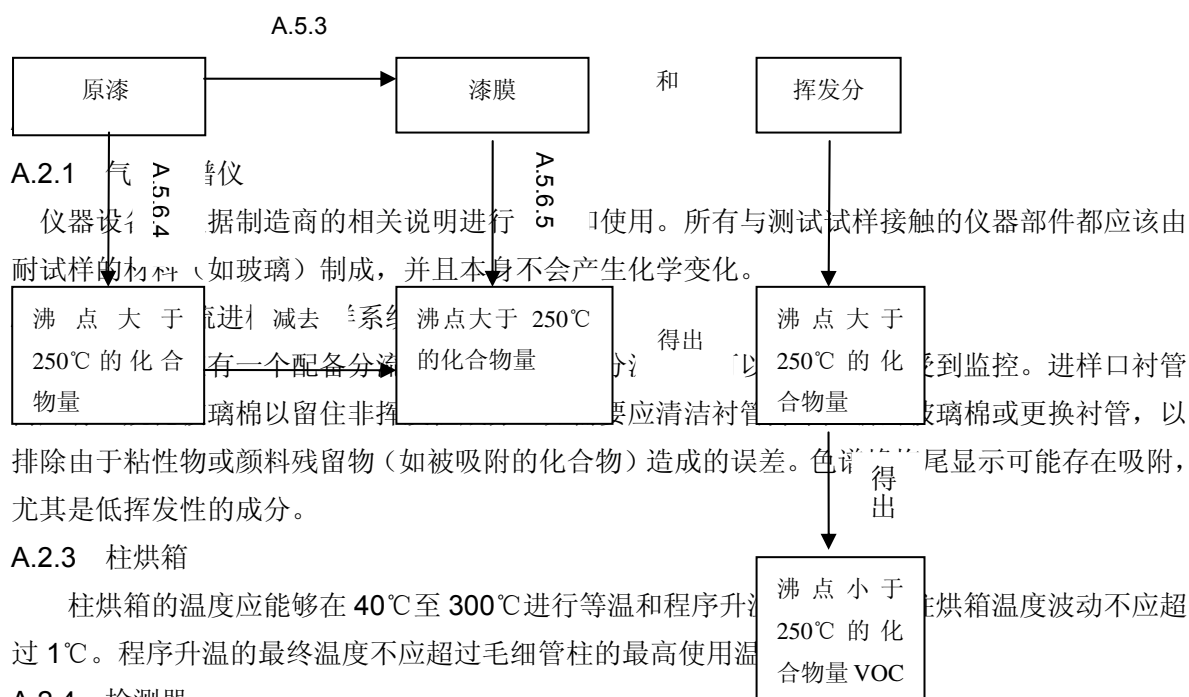
6.5 产品中重金属含量的测试按照 GB 18581-2001 中附录 B 的规定进行。

6.6 产品中游离 TDI 含量的测试按照 GB/T 18446-2001 的规定进行。

附录 A  
(规范性附录)

溶剂型涂料中挥发性有机化合物含量 (VOC) 的测定

A.1 原理 (图)



A.2.1 气相色谱仪

仪器设计应根据制造商的相关说明进行使用。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。

有一个配备分流系统, 分流比应清洁衬管, 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。尤其是低挥发性的成分。

A.2.3 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。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。柱烘箱温度波动不应超过 1°C。

A.2.4 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

A.2.4.1 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.2.4.2 已校准并调谐过的质谱仪或其他质量选择检测器。

A.2.4.3 已校准过的傅立叶变换红外光谱仪（FT-IR 光谱仪）。

#### A.2.5 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 毫米，并涂以适当膜厚度的固定相，如二甲基聚硅氧烷等，以提供良好的峰的分。可以选择上述固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。

#### A.2.6 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.2.7 注射器

注射器至少应具有进样量两倍的容量。

#### A.2.10 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.2.11 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。

#### A.2.12 气体

A.2.12.1 载气：干燥无氧氮气、氮气或氢气，纯度至少为 99.995%（体积百分数）。

A.2.12.2 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.2.12.3 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮气或氦气。

### A.3 试剂

#### A.3.1 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。例如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯等。

#### A.3.2 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.3.3 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。稀释溶剂可以是乙酸乙酯、甲醇和正己烷之类的溶剂。

#### A.3.4 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℃±3℃），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.4 取样

参见 GB 3186-82 取出确有代表性的试样进行测试。

#### A.5 测试步骤

##### A.5.1 密度

密度的测定见 GB/T6750-86。

##### A.5.2 含水量

含水量的测定见 GB/T606-2003。

##### A.5.3 挥发物 (V) 的测定

挥发物 (V) 的测定见 GB/T6751-86。

如产品经 A.5.5 测试未发现含有沸点大于 250℃ 有机化合物，按式 1 计算产品中 VOC 含量。

$$VOC = V \times \rho_{\text{样}} \times 1000 \quad (1)$$

式中：

VOC —— 产品的 VOC 含量，g/L；

V —— 测试试样中挥发物的质量分数，%；

$\rho_{\text{样}}$  —— 23℃ 时测试试样的密度，g/mL；

1 000 —— 转换因子。

##### A.5.4 气相色谱分析条件

A.5.4.1 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。参见附录色谱条件实例 3

A.5.4.2 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.5.5 产品的定性分析

如果产品中含有沸点大于 250℃ 有机化合物是未知的，则需对其进行定性鉴定。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上的保留时间，并对每种保留时间高于标记物的化合物定性鉴定。较好的方法是气相色谱仪与质量选择检测 (A.2.4.2) 器或 FT-IR 光谱仪 (A.2.4.3) 联用，并使用 A.5.4 中的色谱仪设置和条件 (见附录色谱条件实例 3)。

##### A.5.6 校准

A.5.6.1 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.5.6.1.1 称取一定量 (精确至 0.1 mg) A.5.5 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质量的内标物 (A.3.1) 于同一样品瓶中，使用稀释溶剂 (A.3.3) 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.5.6.1.2 按 A.5.4 使仪器参数最优化。

A.5.6.1.3 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：

$$f_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \quad (2)$$

式中：

- $f_i$  —— 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。

两次测试结果的相对偏差不得大于 5%。

**A.5.6.2** 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，则应假设其相对响应因子为 1.0。

**A.5.6.3** 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上的保留时间，以便确定色谱图中的积分始点。

**A.5.6.4** 漆中含沸点大于 250℃有机化合物的测试：准确称取适量的漆样于 10mL 试管中，用稀释溶剂稀释并加入与被测物质量近似相同的内标物于样品瓶中，混匀。按 A.5.4 中的色谱仪设置和条件测试，用公式 3 计算。

$$C_{漆 i} = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times f_i \times S_{漆}} \times 100 \quad (3)$$

式中： $C_{漆 i}$ —被测物  $i$  质量百分比%

$f_i$ — 被测物  $i$  相对校正因子

$A_i$ — 被测物  $i$  峰面积；

$S_{漆}$ —样品质量，g；

$A_s$ —参比物质（内标物）峰面积；

$m_s$ —参比物（内标物）质量，g。

两次测试结果的相对偏差不得大于 10%。

**A.5.6.5** 漆膜中含沸点大于 250℃有机化合物的测试：准确称取 A.5.3 中所述烘干后的漆膜于 10mL 试管中，用稀释溶剂稀释并加入与被测物质量近似相同的内标物于样品瓶中，混匀。按 A.5.4 中的色谱仪设置和条件检测，用公式 4 计算漆膜中含沸点大于 250℃有机化合物的含量  $C_{膜}$ 。

$$C_{膜 i} = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times f_i \times S_{膜}} \times 100 \quad (4)$$

式中： $C_{膜 i}$ —被测物  $i$  质量百分比%

$f_i$ — 被测物  $i$  相对校正因子

$A_i$ — 被测物  $i$  峰面积；

$S_{膜}$ —样品质量，g；

$A_s$ —参比物质（内标物）峰面积；

$m_s$ —参比物（内标物）质量，g。

两次测试结果的相对偏差不得大于 10%。

#### A.6 计算产品的 VOC 含量

按式 5 计算在测试挥发分过程中沸点大于 250°C 有机化合物挥发量  $C_V$ 。

$$C_V = \sum_{i=1}^{i=n} C_{漆i} - \sum_{i=1}^{i=n} C_{膜i} \times (1 - V) \quad (5)$$

式中： $C_V$ — 沸点大于 250°C 有机化合物挥发量的质量百分比，%。

按式 6 计算在沸点小于 250°C 挥发性有机化合物含量 VOC g/L。

$$VOC = (V - C_V) \times \rho_{样} \times 10^3 \quad (6)$$

式中： $V$  —— 测试试样中挥发物的质量分数，%；

$\rho_{样}$ —样品密度，g/mL。

**附录 B**  
**(规范性附录)**

**涂料中卤代烃的测定 — 气相色谱分析法**

**B.1 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份分离，用电子捕获检测器（ECD）检测，以内标法定量。

**B.2 仪器设备**

**B.2.1 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。

**B.2.2 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。

**B.2.3 柱烘箱**

柱烘箱的温度应能够在 40℃至 300℃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℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

**B.2.4 检测器**

电子捕获检测器（ECD），使用温度可达 300℃。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℃。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。

**B.2.5 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。参见附录色谱条件实例 4。

**B.2.6 注射器**

注射器的容量至少应为进样量的两倍。

**B.2.7 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。

**B.2.8 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。

**B.2.9 气体**

**B.2.9.1 载气：**干燥、无氧氮气、氮气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

**B.2.9.2 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。

**B.3 试剂**

### B.3.1 校准化合物

B.3.1.1 二氯甲烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.2 1, 1-二氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.3 1, 2-二氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.4 1, 1, 2-三氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.5 1, 1, 1-三氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.6 三氯甲烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.7 四氯化碳，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

### B.3.2 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卤代烃测定的物质，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、正己烷和与乙酸乙酯等。

### B.3.3 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。如：溴丙烷等。

## B.4 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）。

## B.5 程序步骤

### B.5.1 气相色谱分析条件

B.5.1.1 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。参见附录色谱条件实例 4。

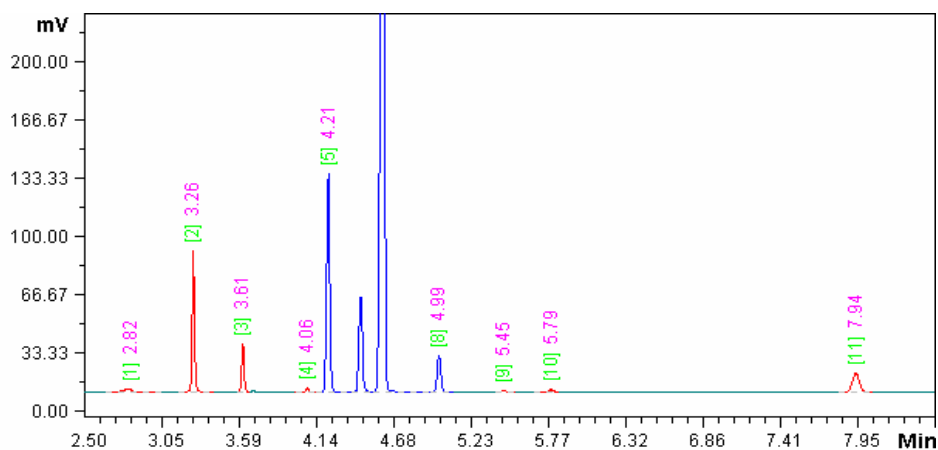
B.5.1.2 进样量和分流比应匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

### B.5.2 产品的定性分析

B.5.2.1 按 B.5.1 所示使仪器参数最优化。

B.5.2.2 被测物保留时间的测定：注入 1  $\mu\text{L}$  含 B.3.1 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 B.1。

B.5.2.3 定性检验样品中的组份：取适量的样品用稀释溶剂（B.3.2）稀释至 10 mL 的容量瓶中，取 1  $\mu\text{L}$  注入色谱仪中，并从图 B.1 中确定是否存在被测物。



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 11—1,1,2-三氯乙烷。

图 B.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

### B.5.3 校准

B.5.3.1 分别称取 B.3.1 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 (B.2.7)。

称取相近量的内标物 (B.3.3) 注入样品瓶，用稀释溶剂 (B.3.2) 稀释混合物，在与测试试样相同的条件下注入。

B.5.3.2 再次将适量的校准混合物注入气相色谱仪中。用下式计算被测物的响应因子：

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

式中：

$r_i$  —— 被测物  $i$  的响应因子；

$m_{is}$  —— 标准混合物中内标物的质量，g；

$m_{ci}$  —— 标准混合物中被测物  $i$  的质量，g；

$A_{is}$  —— 内标物的峰面积；

$A_{ci}$  —— 被测物  $i$  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。

### B.5.4 试样配制

称取 1 g 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，并混匀。

### B.5.5 化合物含量的测定

B.5.5.1 校准时以最优方式设置仪器参数。

B.5.5.2 将 1  $\mu$ L 的试样注入气相色谱仪中，记录色谱图。测定卤代烃的峰面积，然后以下式计算涂料中所含的卤代烃的质量：

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

式中：

$m_i$  —— 1 g 产品中被测物  $i$  的质量， $\mu\text{g/g}$ ；

$r_i$  —— 被测物  $i$  的响应因子；

$A_i$  —— 被测物  $i$  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， $\text{g}$ 。

**附录 C**  
**(规范性附录)**

**涂料中苯以及苯类溶剂的测定 — 气相色谱分析法**

**C.1 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份分离，用氢火焰离子化检测器检测，以内标法定量。

**C.2 仪器设备**

**C.2.1 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。

**C.2.2 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。

**C.2.3 柱烘箱**

柱烘箱的温度应能够在 40℃至 300℃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℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

**C.2.4 检测器**

火焰离子化检测器（FID），使用温度可达 300℃。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℃。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。

**C.2.5 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。参见附录色谱条件实例 1。

**C.2.6 注射器**

注射器的容量至少应为进样量的两倍。

**C.2.7 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。

**C.2.8 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。

**C.2.9 气体**

**C.2.9.1 载气：**干燥、无氧氮气、氦气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

**C.2.9.2 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。

C.2.9.3 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。

### C.3 试剂

#### C.3.1 校准化合物

C.3.1.1 苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

C.3.1.2 甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

C.3.1.3 乙苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

C.3.1.4 二甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

#### C.3.2 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、正己烷、乙酸乙酯等。

#### C.3.3 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。如：正十二烷、邻苯二甲酸二甲酯等。

### C.4 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）。

### C.5 程序步骤

#### C.5.1 气相色谱分析条件

C.5.1.1 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。参见附录色谱条件实例 1。

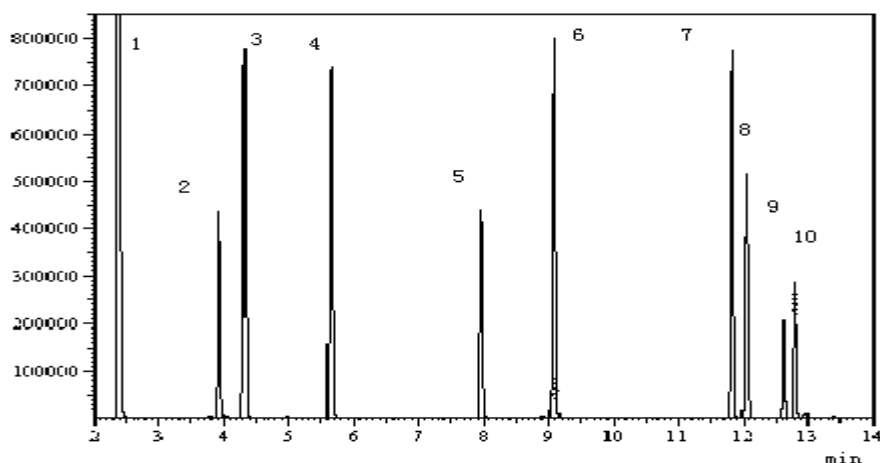
C.5.1.2 进样量和分流比应匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

#### C.5.2 产品的定性分析

C.5.2.1 按 C.5.1 所示使仪器参数最优化。

C.5.2.2 被测物保留时间的测定：注入 1  $\mu\text{L}$  含 C.3.1 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 C.1。

C.5.2.3 定性检验样品中的组份：取适量的样品用稀释溶剂（C.3.2）稀释至 10 mL 的容量瓶中，取 1  $\mu\text{L}$  注入色谱仪中，并从图 C.1 中确定是否存在被测物。



峰 1—甲醇，峰 2—丁酮，峰 3—正己烷，峰 4—苯，峰 5—甲基异丁基酮，峰 6—甲苯，峰 7—乙苯，峰 8—二甲苯(间、对)，峰 9—二甲苯(邻)，峰 10—乙二醇单丁醚。

图 C.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

### C.5.3 校准

C.5.3.1 分别称取 C.3.1 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 (C.2.7)。

称取相近量的内标物 (C.3.3) 注入样品瓶，用稀释溶剂 (C.3.2) 稀释混合物，在与测试试样相同的条件下注入。

C.5.3.2 再次将适量的校准混合物注入气相色谱仪中。用下式计算被测物的响应因子：

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

式中：

$r_i$  —— 被测物  $i$  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；

$A_{ci}$  —— 被测物  $i$  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。

### C.5.4 试样配制

称取 1 g 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，并混匀。

### C.5.5 化合物含量的测定

C.5.5.1 校准时以最优化方式设置仪器参数。

C.5.5.2 将 1  $\mu$ L 的试样注入气相色谱仪中，记录色谱图。测定被测物的峰面积，以式 (2) 计算涂料中苯含量，以式 (3) 计算涂料中苯类溶剂含量：

$$m_{\text{苯}} = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \dots\dots\dots (2)$$

$$m_{\text{苯类溶剂}} = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \times 10^{-4} \dots\dots\dots (3)$$

式 (2), (3) 中:

$m_{\text{苯}}$  —— 1 g 产品中苯的质量,  $\mu\text{g/g}$ ;

$m_{\text{苯类溶剂}}$  —— 产品中苯类溶剂质量百分比, %;

$r_i$  —— 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%, 计算结果保留至个位。

**附录 D**  
**(资料性附录)**  
**气相色谱测试条件**

**D.1 测试有害物测试色谱条件实例 1**

色谱柱： 二甲基聚硅氧烷涂层毛细管柱，30 m x 0.32 mm 内径 x 1.0 μm 膜厚；  
进样口温度： 240℃；  
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

**D.2 测试 VOC 色谱条件实例 2**

色谱柱： 二甲基聚硅氧烷涂层毛细管柱，30 m x 0.25 mm 内径 x 0.25 μm 膜厚；  
进样口温度： 300℃；  
检测器温度： 300℃；  
柱温： 程序升温，160℃保持 1min，然后以 10℃/min 升至 290℃保持 5 min；  
载气： 高纯氮；  
载气流量： 1.2mL/min；  
分流比： 分流进样，分流比可调；  
进样量： 1.0 μL。

**D.3 测试卤代烃色谱条件实例 3**

色谱柱： 二甲基聚硅氧烷涂层毛细管柱，30 m x 0.25 mm 内径 x 0.25 μm 膜厚；  
进样口温度： 260℃；  
检测器温度： 300℃；  
柱温： 程序升温，42℃保持 9min，以 50℃/min 速率升至 250℃保持 2min；  
载气： 高纯氮；  
载气流量： 1.2mL/min；  
分流比： 分流进样，分流比可调；  
进样量： 1.0 μL。

---

# 室内装饰装修用溶剂型涂料标准编制说明

## 一、标准制定的意义

多数涂料中都含有挥发性组分，在涂料施工中起着重要的作用。直至 1945 年，所有挥发性组分几乎都是低分子量有机溶剂。作为城市空气的主要污染源，涂料仅次于汽油-汽车组合体，这种情况已导致对这种排放越来越严格的规章控制。欧洲委员会发布的溶剂排放指导（1999/13/EC）和环境保护条例 1990 以及污染预防控制规则中对涉及溶剂排放的许多活动进行了规定，包括溶剂年消耗量阈值、VOCs 及致癌、致突变和毒性物质的排放限值、瞬时排放值等，旨在防止和减少 VOCs 对环境，主要是对空气的直接和间接的影响和对人体健康的潜在危害。该指导已于 2002 年 3 月起强制实施。

在我国，在绿色化学成为发展方向的今天，涂料领域发展的主要趋势是减少溶剂的使用，以制造更高固体份的涂料和以水为主要挥发性组分的涂料。但水性涂料还不能完全取代溶剂型涂料，在涂料产业中，溶剂型涂料的生产仍占有绝大部分比重。据国家统计局数据，2000~2004 年我国涂料产量从 183.9 万吨增至 298.1 万吨，成为世界涂料生产和消费第二大国。其中溶剂型涂料占据了涂料总产量的 60%以上。另据海关统计，2004 年我国涂料进出口量分别为 24.8 万吨和 14.1 万吨，同比分别上升 0.8%和 15.0%。涂料进出口同样以溶剂型产品为主，分别占涂料进出口总量的 59.2%和 77.5%。因而，如何降低溶剂型涂料对环境及人身的危害，是当前要解决的问题。

2001 年颁布的溶剂型涂料的国家标准（GB18581-2001）除限制 VOC 外，仅对苯系物做出了限制，对某类涂料的甲苯、二甲苯含量可允许 45%。没有起到降低其对环境及人身危害的作用。在此可借鉴国外的一些经验。1990 年美国国会列出了将要减少使用危害空气污染物（Hazardous Air Pollutants HAP）清单。其中与涂料工业相关的有：甲基乙基酮、甲基异丁基酮、正己烷、甲苯、二甲苯、甲醇、乙二醇及乙二醇醚。美国国家环保署（EPA）的危害空气污染物战略贯彻方案中，第一步的目标是至 1995 年降低 17 种化学品的排放为 1988 年的 50%，其中包括 MER、MIBK、甲苯和二甲苯。1995~1999 年发布 EPA 的统一空气毒性法规中，对涂料的 HAP 做强制性限制，并要求在发布后三年内做到。参考 EPA 对 50 余种溶剂型涂料 VOC 的限制，及在 1997 年列出的化工生产过程及产品中危害空气污染物（HAP）清单，依据 HAP 清单结合国内生产涂料的技术水平找出涂料中可能存在的污染物，也就是说在标准中限制危害空气污染物含量。另外，由于国家对溶剂型涂料没有任何（对环境及人身安全）的限制，涂料生产企业对溶剂型涂料往低毒、环保方向开发的积极性较低，妨碍了涂料行业技术上的提高。因此，制订相对环境行为较好的、对人身危害小的

溶剂型涂料的标准，有利于引导涂料行业向低毒、低污染的方向发展，有利于保护人体健康，保护环境。

## 二、技术要求的确定

### 1、标准名称和范围

标准名称定为“室内装饰装修用溶剂型涂料”。

适用范围：适用于室内装饰装修用的硝基类、聚氨酯类、醇酸类溶剂型涂料。标准中不包括UV涂料和其它种类的溶剂性涂料产品。标准的对象以溶剂型木器涂料为主，以家用对象为主，也包括OEM产品。其他用途产品不在范围内。

### 2、术语和定义

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、标准指标

#### (1) 禁止人为添加的物质

- 乙二醇醚及其酯类

主要包括乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯。

法国公共卫生最高委员会建议禁用5种乙二醇醚类化合物，这些化合物目前用在消费品中，如油漆、清漆、家用产品和化妆品。它们产生的影响各不相同，有些对男性生殖有毒害作用。委员会建议，乙二醇醚在产品中的浓度降到原来加量的1/10至1/100，使含量微乎其微，甚至完全禁用。国外研究业已表明，部分乙二醇醚及其酯类对人体有害，严重的可引起血液病变和胎儿畸形。发达国家和地区已开始部分限制某些乙二醇醚及其酯类的生产与使用，尤其是乙二醇甲（乙）醚在国外消费量逐年减少，而采用危害性较小的丙二醇醚类替代。

- 邻苯二甲酸酯类

主要包括邻苯二甲酸二（2-乙基己）酯（DOP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）。

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PEs)是一类脂溶性人工合成有机化合物，多数邻苯二甲酸的酯类化合物，对人体健康有不同程度的危害，是全球性的环境污染物，广泛存在于空气、水体、土壤及生物体内。该类化合物与我们的日常生活密切相关，可通过饮水、进食、皮肤接触(化妆品)和呼吸进入人体，在对啮齿类动物的研究中发现PEs具有致癌、致畸、致突变的作用。由于考虑到在室内用溶剂型涂料中目前主要使用邻苯二甲酸二（2-乙基己）酯（DOP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）作为增塑剂，因此对这两种物质进行控制。如在今后的检查中发现其他类型的邻苯

二甲酸酯类增塑剂，并不排除增加控制范围的可能性。

- 正己烷

正己烷经呼吸道及皮肤进入人体，其代谢产物 2,5-己二酮具有周围神经毒性，可引起以感觉运动型多发性周围神经病为主要临床表现的慢性中毒。慢性中毒性神经病一般于接触正己烷 1 至数月后发病，起病隐匿，患者常先感觉食欲不振、四肢乏力，继而出现四肢对称性的感觉异常，如发麻、刺痛，并出现感觉迟钝。检查会发现，患者四肢的触觉、痛觉、震动觉和位置觉等均减退，并且以远端为重。重者可出现垂腕和垂足、站立和行走困难以及肌肉萎缩、手足皮肤温度降低、跟腱反射消失。患者在脱离接触正己烷后 3 个月内病情仍可继续恶化。一般病程为 6~30 个月，恢复缓慢。处理迄今，慢性正己烷中毒性神经病尚无特效药物治疗。

- 异佛尔酮

可燃性液体，但蒸发速度慢，难着火。蒸氯毒性比简单的脂肪族酮大，但常温下蒸气压低，故危害性较小。大鼠试验结果表明异佛尔酮是毒性强的酮类之一，能引起肾脏障碍，损害眼的角膜。人接触后有烦躁感。当蒸气浓度达  $141\text{mg}/\text{m}^3$  以上，对眼、鼻有刺激。脱脂作用强，应避免与皮肤接触。

## (2) 需检测残留量的物质

- 挥发性有机化合物

挥发性有机化合物会对环境产生污染并加大室内有机污染物的负荷，严重时会使引起头疼、咽喉痛等症状，危害人体健康。根据涂料中挥发性有机物的挥发特性，按照施工状态可把挥发过程简单地划分为两阶段，第一阶段为“湿”阶段，在此阶段内挥发速率极快，在数小时内即可会发出总量的 90%以上；第二阶段为“干”阶段，此阶段内挥发速率大大降低，并逐渐减少。由于这一挥发特性，施工后的涂膜经一星期养护后，挥发出的有机化合物就极少了，因此，只要适当控制施工到居住的时间并在此时间内保证室内通风良好，即可将挥发性有机化合物对室内空气的影响及对人体健康的危害降到最低。

- 苯、苯类溶剂

众多资料表明：苯、甲苯、二甲苯具有麻醉和刺激作用，而且苯能在人体的神经系统和骨髓内蓄积，使神经系统和造血组织受到损害，引起恶性贫血、白血球及血小板减少等病变，对人体有强烈的毒性，因此被国际癌症研究中心确认为高度致癌物质；甲苯及二甲苯虽然不像苯那样对造血系统发生毒害，但它刺激作用强，具有麻醉作用，对心脏、肾脏等均有损害，所以对人体仍具有较大毒性。长期接触这些物质，无疑会危害人体的身心健康。

- 卤代烃的要求

卤代烃属低毒类，但具有高挥发性、高脂溶性，并有蓄积作用。毒作用为对中枢神经系统的轻度抑制作用，对皮肤粘膜的刺激作用。长期接触可致多发性周围神经病变。60年代末，卤代烃中毒成为西欧各国继苯之后的另一重大职业卫生问题，仅氯代烃引起的中毒性肝病，即达194人；1973年10月，西欧各国在汉堡召开会议，正式将卤代烃类有机溶剂中毒的治理及研究列入工作议题。近年来，我国一些企业，尤其是小型民营企业中，因防护不周已发生多例职业性卤代烃中毒事件。因此，应当对卤代烃提出限值要求。

- 重金属含量

重金属化合物主要来源于涂料生产用原材料中的颜料及某些助剂。众所周知，重金属（镉、铅、铬（VI）、汞、砷）及其化合物是常见的有毒污染物，其可溶性物质对人体有明显的危害，它可经呼吸道和皮肤粘膜侵入人体引起中毒，而且其毒性具有累积性。也就是说：每次有吸入微量的该类物质后，能逐渐存于体内，到一定程度，就会出现中毒现状。这类物质引起中毒时，会损害肝脏、脾脏、肾脏、神经系统、肺部等，铅对生殖功能、胚胎、胎儿及出生后的发育都有不良影响。

近来，各国都在控制或禁止重金属及其化合物的使用，如欧共体生态标准 99/10/EC 规定：不准使用镉、铅、铬（VI）、汞、砷及其化合物；德国“蓝色天使”标准（Low-Pollutant Varnishes, January 1997）规定：不得使用含铅、镉、铬（VI）及其化合物，作为原料中的杂质，铅 $\leq 0.02\%$ 。故本技术要求中规定：不得人为添加重金属（镉、铅、铬（VI）、汞、砷）及其化合物，并限定作为原材料的杂质带入的重金属的含量。

- 游离甲苯二异氰酸酯（TDI）含量（本部分建议由拜尔提供相关资料）

由异氰酸酯作为原材料之一合成得到的聚氨酯树脂中，一般都含有2%~5%的游离异氰酸酯，个别的游离异氰酸酯含量会更高，异氰酸酯对人体的最大危害是它的蒸汽，异氰酸酯（ $R-N=C=O$ ）有两个杂“积累”双键，非常活泼，极易与其它含活泼氢原子的化合物反应，能够与人的蛋白质反应生成变性蛋白，二异氰酸酯的蒸汽能与眼泪中的水反应生胺，刺激眼粘膜，有强烈的催泪作用，吸入后会刺激呼吸系统，引起干咳、喉痛等，长期吸入二异氰酸酯将严重损害肺部，引起头痛、支气管炎和哮喘等。

为了避免二异氰酸酯蒸汽对人体的危害，各国对聚氨酯涂料中的游离二异氰酸酯含量进行了限制。美国的NIOSH严格推荐工作场所的TWA（按每周40小时工作）的浓度极限值为5ppb，即每平方米大气中含TDI（甲苯二异氰酸酯）极限值为35ug，MDI（二苯甲烷二异氰酸酯）为50ug，HDI（己二异氰酸酯）为35ug，IPDI（异佛尔酮二异氰酸酯）为45ug，HMDI（二环己基甲烷二异氰酸酯）为55ug。当空气中的TDI浓度达到0.1~1ppm就能被嗅觉，因此当嗅觉到TDI的气味时，

即表示空气中的浓度已超过容许的浓度。

欧盟规定含 TDI、MDI、HDI、IPDI、HMDI 产品的容器外壁必须标明：

- a、游离二异氰酸酯含量在 0.5%以下者为“微害”，外壁标明“含异氰酸酯”；
- b、游离二异氰酸酯含量在 0.5%~2%之间者，标明“有害”的警告标志及“含异氰酸酯”；
- c、含量在 2%以上者，标明“有毒”，附上骷髅及白骨交叉的标志并标明“含异氰酸酯”。

在我国，HG 2454-93 和 HG 3608-1999 标准中均规定游离二异氰酸酯含量在 2%以下。本技术要求中应对游离二异氰酸酯的含量有更严格的要求。