



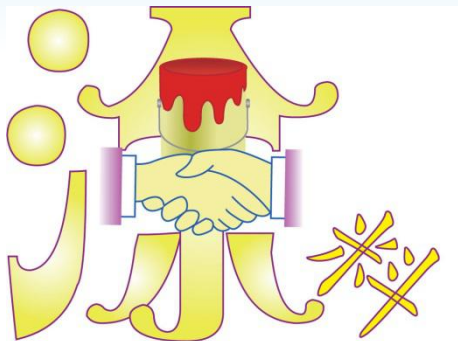
# 涂料、油墨挥发性有机化合物 检测技术

沈宏林

广东产品质量监督检验研究院

2017.09.12

# 内容



1

VOC简介

2

VOC危害

3

检测标准

4

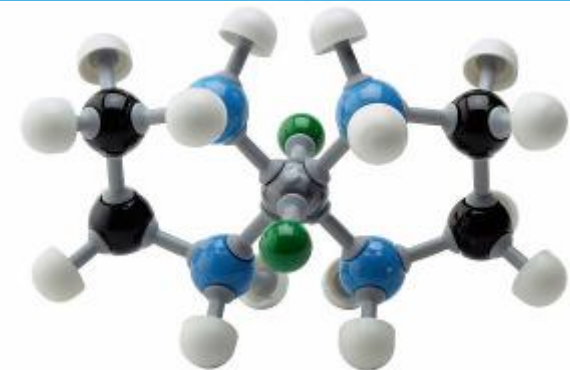
检测技术

5

检测技术发展



# 一、VOC简介



挥发性有机化合物

**VOC=Volatile Organic Compounds**

定义：在101.3kPa标准大气压下，任何初沸点 $\leq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的有机化合物。

涂料消费税

2015年1月26日，中国财政部与税务总局联合发布《关于对电池、涂料征收消费税的通知》【文号“财税（2015）16号文”】，文件规定：于2015年2月1日起对涂料征收消费税，同时规定对施工状态下VOC含量 $\leq 420\text{ g/L}$ 的涂料免征消费税。



## 二、VOC危害

| Group | No. | Chinese Name | Toxic                                                                                   |
|-------|-----|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 苯系物类  | 1   | 苯            | ✖    |
|       | 2   | 甲苯           | ✖                                                                                       |
|       | 3   | 乙酸丁酯         | ✖                                                                                       |
|       | 4   | 乙苯           | ✖                                                                                       |
|       | 5   | 二甲苯          | ✖                                                                                       |
|       | 6   | 苯乙烯          | ✖    |
| 卤代烃类  | 7   | 二氯甲烷         | ✖    |
|       | 8   | 三氯甲烷         | ✖    |
|       | 9   | 氯苯           | ✖   |
| 醛酮类   | 10  | 甲醛           |    |
|       | 11  | 乙醛           |    |
|       | 12  | 丙烯醛          | ✖  |
|       | 13  | 环己酮          | ✖                                                                                       |



有毒，致癌



有害，刺激性



# 三、检测标准



- GB 18581-2009 室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量
- GB 18582-2008 室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量
- GB 24408-2009 建筑用外墙涂料中有害物质限量
- GB 24409-2009 汽车涂料中有害物质限量
- GB 24410-2009 室内装饰装修材料 水性木器涂料中有害物质限量
- JC 1066-2008 建筑防水涂料中有害物质限量
- GB 24613-2009 玩具用涂料有害物质限量
- GB/T 22374-2008 地坪涂装材料
- HJ 2537-2014 环境标志产品技术要求 水性涂料
- HJ/T 371-2007 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨
- HJ/T 414-2007 环境标志产品技术要求 室内装饰装修用溶剂型木器涂料
- GB/T 23984-2009 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 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 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



# 四、检测技术



1

溶剂型产品

检测技术

2

水性产品

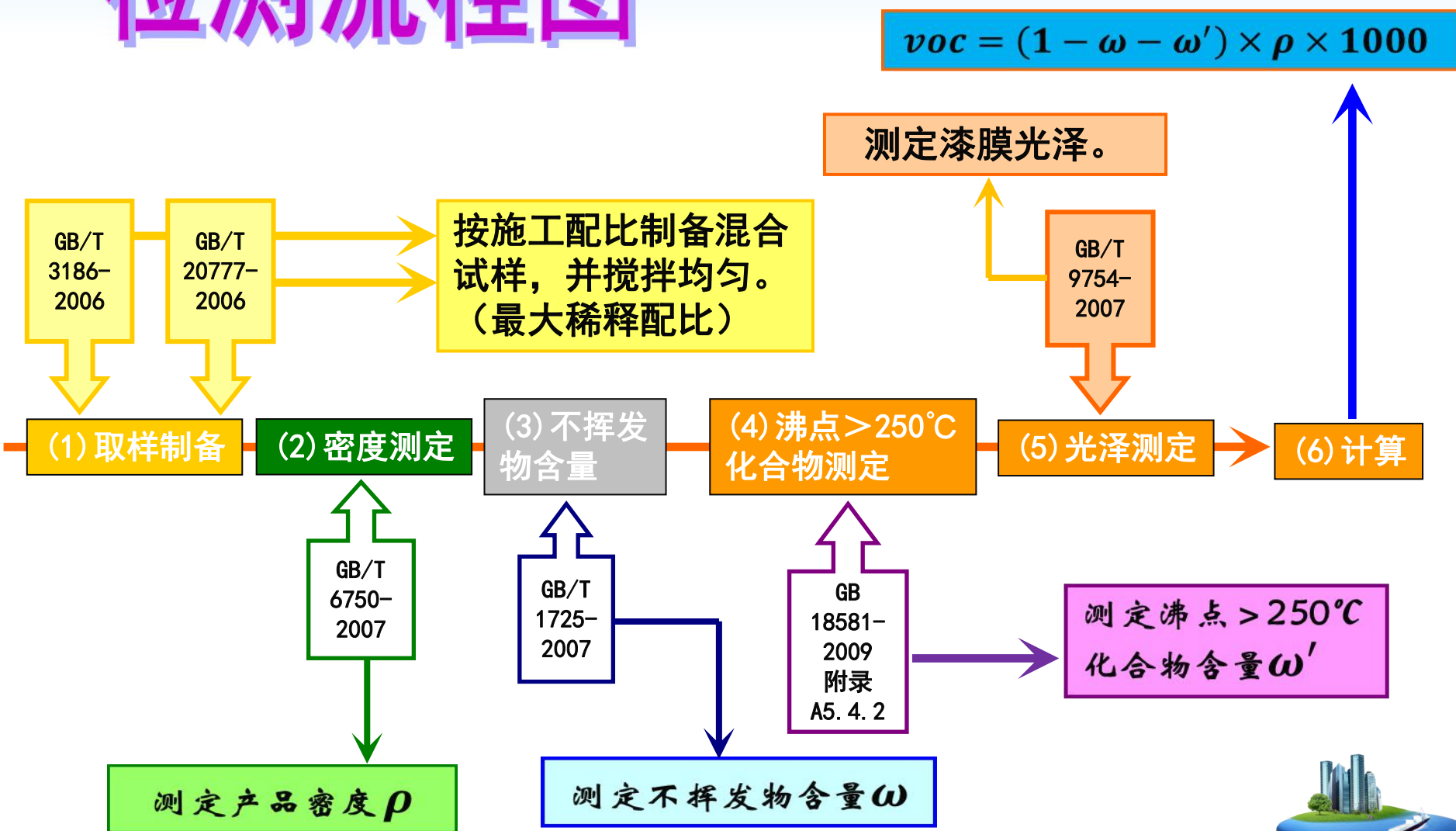


# 1、溶剂型产品VOC检测技术

- ② GB/T 3186-2006 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 **取样**
- ② GB/T 20777-2006 色漆和清漆 试样的检查和**制备**
- ② GB/T 6750-2007 色漆和清漆 **密度**的测定 比重瓶法
- ② GB/T 1725-2007 色漆、清漆和塑料 **不挥发物**含量的测定
- ② GB/T 9754-2007 色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的20°、60°和85° 镜面**光泽**的测定
- ② GB 18581-2009 室内装饰装修材料 **溶剂型木器涂料**中有害物质限量
- ② HJ/T 414-2007 环境标志产品技术要求 室内装饰装修用**溶剂型木器涂料**
- ② GB 24408-2009 建筑用**外墙涂料**中有害物质限量
- ② GB 24409-2009 **汽车涂料**中有害物质限量
- ② GB 24613-2009 **玩具用涂料**有害物质限量
- ② GB/T 22374-2008 **地坪涂装材料**
- ② 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
- ② .....



# 检测流程图



# (1) 密度的测定

- ② 方法：按GB/T 6750-2007规定进行。
- ② 原理：用比重瓶装满产品，从比重瓶内产品质量和已知比重瓶体积计算产品密度。
- ② 步骤：
  - ①按施工配比制备混合试样，并搅拌均匀；
  - ②调整试验样品温度： $(23 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ ；
  - ③将样品填充到密度杯中测定质量，计算样品密度。



金属比重瓶（中低粘度）



哈伯德比重瓶（高粘度）



## (2) 不挥发物含量测定

- ❖ 方法：按GB/T 1725-2007规定进行。
- ❖ 原理：在规定的试验条件下，样品经挥发而得到的剩余物的质量分数。
- ❖ 步骤：
  - ①按施工配比制备混合试样，并搅拌均匀；
  - ②称取空皿的质量 $m_0$ ，加入样品（ $1 \pm 0.1$ ）g，称空皿及样品的质量 $m_1$ ；
  - ③放入烘箱中【试验条件：（ $105 \pm 2$ ）℃，时间：60min】，称取空皿和剩余物的质量 $m_2$ ；
  - ④计算样品的不挥发物含量。

$$\omega = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

式中： $m_0$ ——空皿的质量，（g）

$m_1$ ——空皿及样品的质量，（g）

$m_2$ ——空皿和剩余物的质量，（g）



# (3) 沸点大于250℃有机物测定

- ❖ 方法：按GB 18581-2009附录A 5.4.2规定进行
- ❖ 原理：试样经稀释后，通过气相色谱质谱分析技术使样品中各种挥发性有机化合物分离，定性鉴定沸点高于250℃化合物后，用内标法定量。  
(备注：测定沸点大于250℃化合物含量，以己二酸二乙酯作为标记物)。
- ❖ 步骤：

## ①测定各校正化合物的相对校正因子 $f$ ：

称取0.01g各校正化合物、0.01g邻苯二甲酸二甲酯（内标物）加入到5mL乙酸乙酯溶液中，取1 $\mu$ L进气相色谱分析。

校正化合物：邻苯二甲酸酯（酐）、烷烃（十四烷烃之后）等。



②计算校正化合物校正因子 $f_i$ :

$$f_i = \frac{m_{\text{校正化合物 } i} \times A_{\text{邻苯二甲酸二甲酯}}}{m_{\text{邻苯二甲酸二甲酯}} \times A_{\text{校正化合物 } i}}$$

③样品分析:

称取0.2g样品、0.01g邻苯二甲酸二甲酯（内标物），加入到5mL乙酸乙酯溶液中，充分振荡、静置，取上清液1 $\mu$ L进气相色谱分析。

沸点高于250 $^{\circ}$ C化合物  $i$  含量，计算公式:

$$\omega_i = \frac{f_i \times m_{\text{邻苯二甲酸二甲酯}} \times A_i}{m_{\text{样品}} \times A_{\text{邻苯二甲酸二甲酯}}}$$

沸点高于250 $^{\circ}$ C化合物总量，计算公式:

$$\omega' = \sum \omega_i$$



# (4) 光泽的测定

② 方法：按GB/T 9754-2007规定进行

② 步骤：

①按施工配比制样，并搅拌均匀；

②用槽深  $(150 \pm 2) \mu\text{m}$  涂布器制备测试样板（样板底材为尺寸  $150\text{mm} \times 100\text{mm}$ ，厚度  $3\text{mm}$  镜面玻璃）；

③于温度： $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 、湿度： $(50 \pm 5) \%$  条件下养护样板  $48\text{h}$ ，用  $60^\circ$  镜面光泽计测试。



备注：涂料光泽的测定，主要是应用于鉴定涂料面漆**亮**  
**光**、**哑光**，如GB 18581-2009。

| 项 目                                     | 聚氨酯类涂料                          |
|-----------------------------------------|---------------------------------|
|                                         | 面漆                              |
| 挥发性有机化合物（VOC）含量 <sup>a</sup> /<br>（g/L） | 光泽（ $60^\circ$ ） $\geq 80, 580$ |
|                                         | 光泽（ $60^\circ$ ） $< 80, 670$    |



## (5) VOC含量计算

$$voc = (1 - \omega - \omega') \times \rho \times 1000$$

式中：VOC——挥发性有机物含量，(g/L)

$\omega$  ——不挥发含量，(g/g)

$\omega'$ ——沸点大于250°C的化合物含量，(g/g)

$\rho$ ——试样密度，(g/mL)

1000——转换因子



## 2、水性产品VOC检测技术

- ② GB 18582-2008 室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量
- ② GB 24408-2009 建筑用外墙涂料中有害物质限量
- ② GB 24410-2009 室内装饰装修材料 水性木器涂料中有害物质限量
- ② JC 1066-2008 建筑防水涂料中有害物质限量
- ② HJ 2537-2014 环境标志产品技术要求 水性涂料
- ② HJ/T 371-2007 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨
- 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

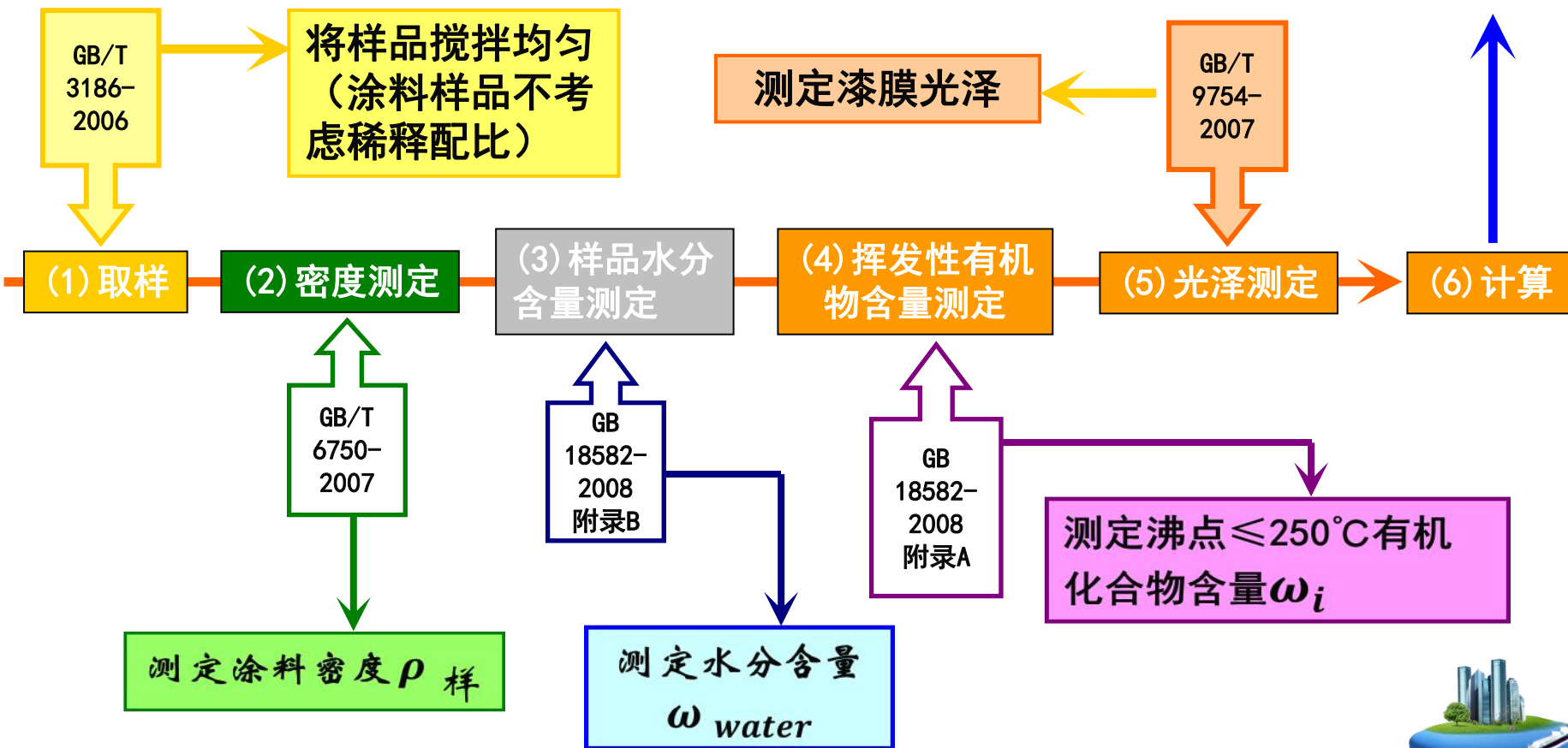


# 检测流程图

$$(1) \text{ voc} = \frac{\sum \omega_i}{1 - \rho_{\text{样}} \times \frac{\omega_{\text{water}}}{\rho_{\text{水}}}} \times \rho_{\text{样}} \times 1000$$

$$(2) \text{ voc} = \sum \omega_i \times \rho_{\text{样}} \times 1000$$

$$(3) \dots\dots$$



# (1) 密度的测定

- ② 方法：按GB/T 6750-2007规定进行
- ② 原理：用比重瓶装满产品，从比重瓶内产品质量和已知比重瓶体积计算产品密度。
- ② 步骤：
  - ①按施工配比制备混合试样，并搅拌均匀；
  - ②调整试验样品温度： $(23 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ ；
  - ③将样品填充到密度杯中测定质量，计算密度。



金属比重瓶（中低粘度）

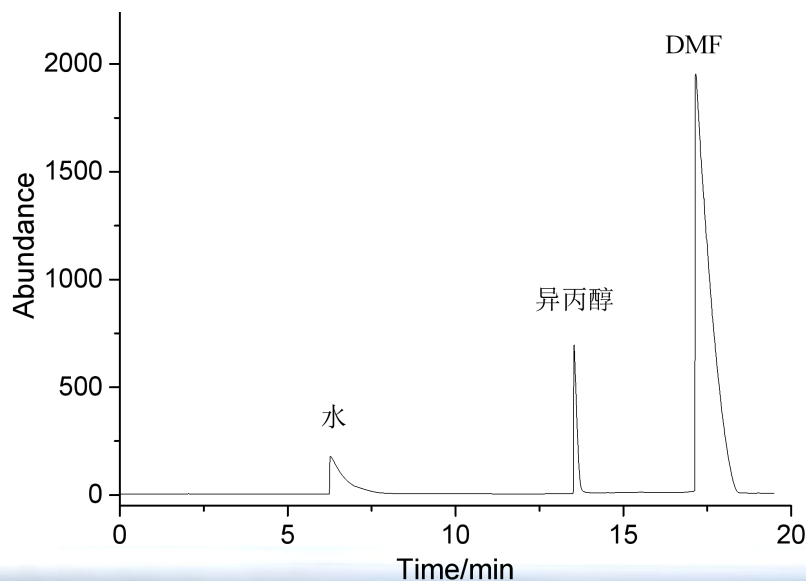


哈伯德比重瓶（高粘度）



## (2) 水分的测定

- ❖ 方法：按GB 18582-2008附录B规定进行。
- ❖ 原理：采用气相色谱法或卡尔费休法测定样品水分含量，气相色谱法（GC）为仲裁法，GC定量采用内标法。
- ❖ 步骤：
  - ①测定水的相对校正因子 $f$  称取0.2g水、0.2g异丙醇（内标物）加入到2mL二甲基甲酰胺（DMF），取1 $\mu$ L进气相色谱分析；  
同时准备一个以等量的异丙醇和DMF混合液不加水做为空白样；



$$f = \frac{m_{\text{水}} \times A_{\text{异丙醇}}}{m_{\text{异丙醇}} \times (A_{\text{水}} - A_{\text{空白}})}$$



②样品分析，摇匀试样，称取0.5g样品、0.2g异丙醇加入到2mLDMF溶液中，充分振荡15min，静置5min（或离心），取上清液1μL进气相色谱分析；

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；

③计算样品中水分含量。

$$\omega_{water} = \frac{f \times m_{\text{异丙醇}} \times (A_{\text{水}} - A_{\text{空白}})}{m_{\text{样品}} \times A_{\text{异丙醇}}}$$



# (3) 挥发性有机物测定

- ❖ 方法：按GB 18582-2008附录A规定进行
- ❖ 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，用内标法定量。（备注：测定沸点 $\leq 250^{\circ}\text{C}$ 化合物含量，以己二酸二乙酯作为标记物。）
- ❖ 步骤：

## ①测定各校正化合物的相对校正因子 $f$

称取0.2g各校正化合物、0.2g异丁醇（内标物）加入到5mL甲醇溶液中，取1 $\mu\text{L}$ 进气相色谱分析。

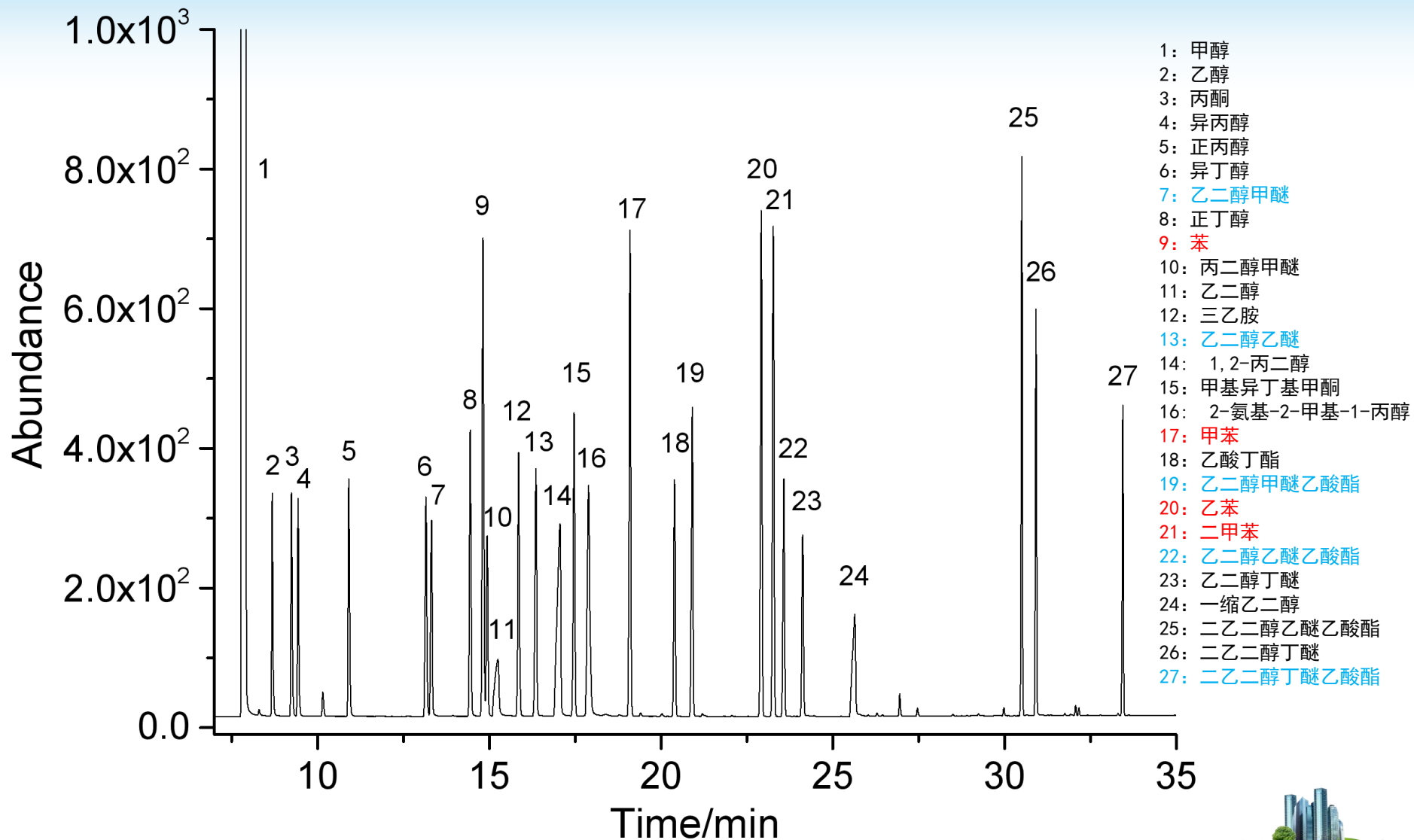
校正化合物：

1：乙醇；2：丙酮；3：异丙醇；4：正丙醇；5：异丁醇；7：正丁醇；9：丙二醇甲醚；10：乙二醇；11：三乙胺；13：1,2-丙二醇；14：甲基异丁基甲酮；15：2-氨基-2-甲基-1-丙醇；17：乙酸丁酯；22：乙二醇丁醚；23：一缩乙二醇；24：二乙二醇乙醚乙酸酯；25：二乙二醇丁醚；

苯系物（5种）：8：苯；16：甲苯；19：乙苯；20：二甲苯；

乙二醇醚酯（5种）：6：乙二醇甲醚；12：乙二醇乙醚；18：乙二醇甲醚乙酸酯；21：乙二醇乙醚乙酸酯；26：二乙二醇丁醚乙酸酯





②计算校正化合物校正因子 $f_i$ ：

$$f_i = \frac{m_{\text{校正化合物 } i} \times A_{\text{异丁醇}}}{m_{\text{异丁醇}} \times A_{\text{校正化合物 } i}}$$

③样品分析：

称取0.5g样品、0.2g异丁醇，加入到5mL甲醇溶液中，充分振荡、静置，取上清液1 $\mu$ L进气相色谱分析。

被测化合物  $i$  含量，计算公式如：

$$\omega_i = \frac{f_i \times m_{\text{异丁醇}} \times A_i}{m_{\text{样品}} \times A_{\text{异丁醇}}}$$



# (4) 光泽的测定

② 方法：按GB/T 9754-2007规定进行

② 步骤：

①按施工配比制样，并搅拌均匀；

②用槽深（ $150 \pm 2$ ） $\mu\text{m}$ 涂布器制备制备测试样板（样板底材为尺寸150mm $\times$ 100mm，厚度3mm镜面玻璃）；

③于温度：（ $23 \pm 2$ ） $^{\circ}\text{C}$ 、湿度：（ $50 \pm 5$ ）%条件下养护样板48h，用60 $^{\circ}$ 镜面光泽计测试。

备注： 涂料光泽的测定，主要是应用于鉴定涂料面漆**亮光**、**哑光**，如 HJ 2537-2014。



| 项 目 \ 产 品 种 类 | 内墙涂料                              |                       |                       |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|               | 光泽（60°） $\leq$ 10 面漆 <sup>①</sup> | 光泽（60°） $>10$ 面漆      | 底漆                    |
| 挥发性有机化合物（VOC） | $\leq 50 \text{ g/L}$             | $\leq 80 \text{ g/L}$ | $\leq 50 \text{ g/L}$ |



## (5) VOC含量计算

- ❖ 建筑涂料样品，单位为克每升（g/L）：

$$voc = \frac{\sum \omega_i}{1 - \rho_{\text{样}} \times \frac{\omega_{\text{water}}}{\rho_{\text{水}}}} \times \rho_{\text{样}} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

- ❖ 工业涂料样品，单位为克每升（g/L）：

$$voc = \sum \omega_i \times \rho_{\text{样}} \times 1000 \dots\dots\dots (2)$$

- ❖ 腻子产品，单位为克每千克（g/kg）：

$$voc = \sum \omega_i \times 1000 \dots\dots\dots (3)$$

- ❖ 油墨产品，单位为质量百分数（%）：

$$voc = \sum \omega_i \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

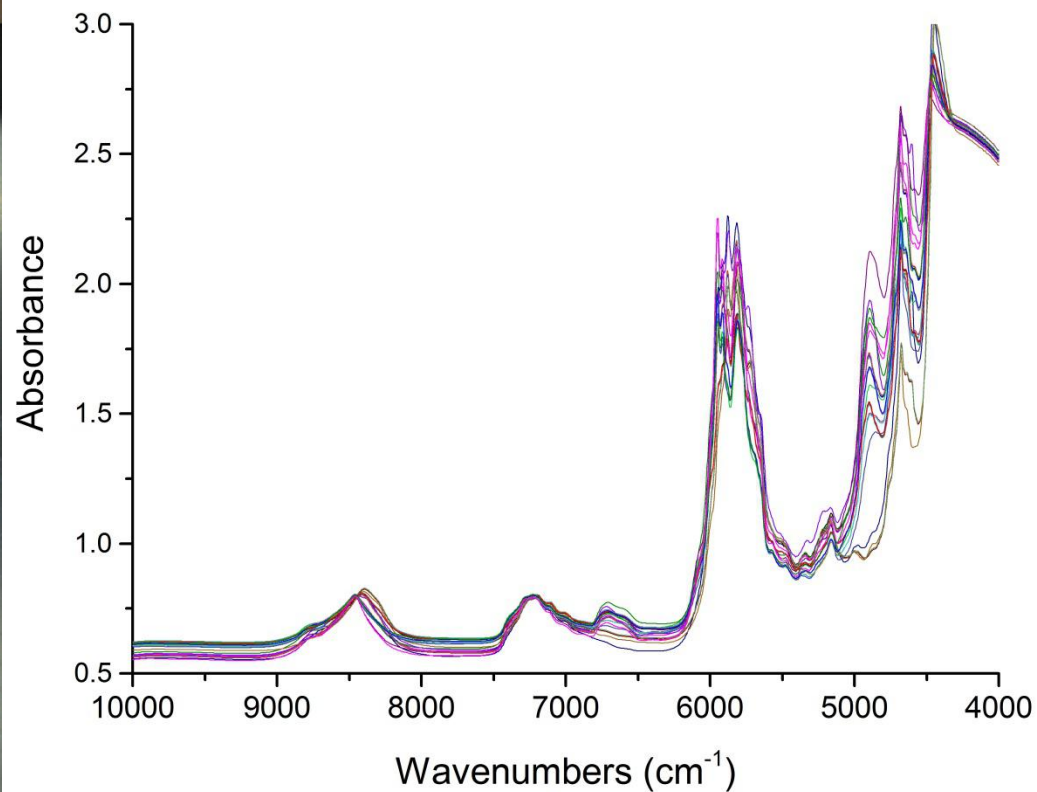


# VOC检测技术对比

| 检测项目   | 油性产品                                                   | 水性产品                               |
|--------|--------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 取样     | 按施工配比混合试样，有配比范围，按最大稀释比。                                | 不稀释试样。                             |
| 密度测定   | 按GB/T 6750-2007。                                       | 方法同油性产品。                           |
| 不挥发物测定 | 按GB/T 1725-2007。                                       | 不测。                                |
| 水分测定   | 不测。                                                    | 按GB 18582-2008 附录B测定。              |
| 挥发物测定  | 按GB/T 18581-2009 测定沸点>250℃化合物含量。                       | 按GB/T 18582-2008 测定沸点≤250℃化合物含量。   |
| 光泽测定   | 按GB/T 9754-2007 测定光泽。                                  | 方法同油性产品。                           |
| 计算公式   | $voc = (1 - \omega - \omega') \times \rho \times 1000$ | 与油性产品不相同。<br>(建筑涂料、工业涂料、腻子、油墨各不相同) |



# 五、检测技术发展



溶剂型木器涂料挥发性有机化合物快速检验技术（近红外法）



公益性行业科研专项经费  
“双打”专项项目任务计划  
任务书

项目任务名称：溶剂型木器涂料挥发性有机化合物快速  
检验技术研究(近红外法)  
项目任务编号：201210411-15  
项目任务承担单位：广东产品质量监督检验研究院 (公章)  
项目任务负责人：陈纪文 (签字)  
项目任务起止日期：2012年9月10日-2014年8月30日

国家质量监督检验检疫总局

二〇一二年十一月

- 0 -

双打建材产品检验鉴定技术方法

操作指导手册

课题编号：2012104011-15  
课题名称：溶剂型木器涂料挥发性有机化合物快  
速检验技术研究(近红外法)  
课题负责人：陈纪文  
联系电话：13018578833  
课题承担单位(盖章)：广东产品质量监督检验研究院

二〇一五年十月

证书号 第2134762号



发明专利证书

发明名称：一种用近红外光谱快速测定木器涂料稀释剂中甲苯、乙苯和二甲苯含量的方法

发明人：陈纪文；陈满英；沈宏林；黎军；冯他；梁德沛

专利号：ZL 2013 1 0635056.X

专利申请日：2013年12月02日

专利权人：广东产品质量监督检验研究院

授权公告日：2016年07月06日

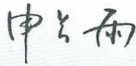
本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年12月02日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长  
申长雨





2016年07月06日

第1页(共1页)



衷心



感谢

