

## 附录 D

(规范性附录)

### 水基型胶粘剂挥发性有机化合物含量的测定

#### D.1 概述

本方法规定了水基型胶粘剂挥发性有机化合物含量的测定方法。

#### D.2 原理

胶粘剂样品经稀释后,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,定性鉴定被测挥发性有机化合物后,用内标法测定其含量。注意,本标准中规定的豁免挥发性有机化合物含量不计入挥发性有机化合物含量。

#### D.3 材料和试剂

D.3.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.3.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.3.3 助燃气:空气。

D.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。

D.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、乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、正十一烷、正十四烷等。

D.3.6 校准化合物:正己烷、庚烷、环己烷、环己酮、环己醇、乙酸戊酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯,三乙胺、二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。

D.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、乙酸乙酯等溶剂。

#### D.4 仪器和设备

气相色谱仪,配置如下:

- a) 分流装置的进样口,其汽化室的内衬可更换。
- b) 程序升温控制器。
- c) 检测器可以使用下列 3 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)。

如果选用 2)或 3)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。

- d) 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%腈丙苯基和 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。

- e) 进样器:微量注射器,10  $\mu\text{L}$ 。容量至少为进样量的两倍。
- f) 试样瓶:约 20 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。
- g) 天平:精度 0.1 mg。

## D.5 气相色谱测试条件

### D.5.1 色谱条件 1:

- a) 色谱柱(基本柱):6%腈丙苯基和 94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱,60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.0  $\mu\text{m}$ ;
- b) 进样口温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;
- c) 检测器:FID,温度:260  $^{\circ}\text{C}$ ;
- d) 柱温:程序升温,80  $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,然后以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 230  $^{\circ}\text{C}$ 保持 15 min;
- e) 分流比:分流进样,分流比可调;
- f) 进样量:1.0  $\mu\text{L}$ 。

### D.5.2 色谱条件 2:

- a) 色谱柱(确认柱):聚乙二醇毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ;
- b) 进样口温度:240  $^{\circ}\text{C}$ ;
- c) 检测器:FID,温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;
- d) 柱温:程序升温,60  $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,然后以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 240  $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min;
- e) 分流比:分流进样,分流比可调;
- f) 进样量:1.0  $\mu\text{L}$ 。

## D.6 试验步骤

### D.6.1 通则

所有试验进行两次平行测定。

### D.6.2 密度测定

按 GB/T 13354 规定的方法进行。

### D.6.3 水分测定

按附录 B 规定的要求进行测定。

### D.6.4 色谱仪参数优化

按气相色谱条件,每次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。

### D.6.5 定性分析

定性鉴定试样中是否有 D.3.6 中的校准化合物。

优先选用 GC-MS 或 GC-(FT-IR),按给出的气相色谱测试条件测定。也可利用 GC-FID 和 D.4d) 规定的色谱柱,按给出的气相色谱测试条件,分别记录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%腈丙苯基和 94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱、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。

D.6.6 校准

D.6.6.1 校准样品的配制

分别称取一定量(精确到 0.1 mg)鉴定出的各种校准化合物于配样瓶中,称取质量与待测试样中各自的含量在同一数量级。

再称取与待测化合物相同数量级的内标物于同一配样瓶中,用稀释溶剂稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

D.6.6.2 相对校正因子的测定

在于测试试样相同的色谱测试条件下,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(D.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

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

式中:

- $R_i$  ——化合物  $i$  的相对校正因子;
- $m_i$  ——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);
- $A_i$  ——化合物  $i$  的峰面积。

$R_i$  值取两次测试结果的平均值,测定结果保留 3 位有效数字。

若出现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。

D.6.7 试样的测试

D.6.7.1 称取搅拌均匀后的试样 1 g(精确至 0.1 mg)以及与被测物相同数量级的内标物于试样瓶中,加入 10 mL 稀释溶剂稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

D.6.7.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

D.6.7.3 将 1.0  $\mu$ L 试样溶液注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按式(D.2)分别计算试样中所含各种化合物的质量分数:

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

式中:

- $\omega_i$  ——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。

平行测试两次, $\omega_i$  值取两次测试结果的平均值。

D.7 水基型胶粘剂 VOC 含量

D.7.1 水基型胶粘剂 VOC 含量(扣水)

水基型胶粘剂 VOC 含量(扣水)的计算按式(D.3)计算:

$$\rho(\text{VOC}) = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} w_i}{1 - \rho_s \times \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}} \times \rho_s \times 1\,000 \dots\dots\dots (\text{D.3})$$

式中：

$\rho(\text{VOC})$ ——水基型胶粘剂产品的 VOC 含量。单位为克每升(g/L)；

$w_i$  ——试样中被测化合物  $i$  的质量分数；

$\rho_s$  ——试样密度,单位为克每毫升(g/mL)；

$w_{\text{H}_2\text{O}}$  ——试样中水的质量分数；

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  ——水的密度,单位为克每毫升(g/mL)；

1 000 ——转换因子。

#### D.7.2 水基型胶粘剂 VOC 含量(不扣水)

水基型胶粘剂 VOC 含量(不扣水)的计算按式(D.4)计算：

$$\rho(\text{VOC}) = \sum_{i=1}^{i=n} w_i \times \rho_s \times 1\,000 \dots\dots\dots (\text{D.4})$$

式中：

$\rho(\text{VOC})$ ——水基型胶粘剂产品的 VOC 含量,单位为克每升(g/L)；

$w_i$  ——测试试样中被测化合物  $i$  的质量分数；

$\rho_s$  ——试样样品在 23 ℃时的密度,单位为克每毫升(g/mL)；

1 000 ——转换因子。