# **SZJG**

深圳经济特区技术规范

SZJG XXXX—XXXX

# 生产、生活类产品挥发性有机物含量限值

Limit of volatile organic compounds of industrial production and consumer goods

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

# 目 次

前	늘 	. II
1	范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
4	技术要求	1
	试验方法	
6	判定规则	3
附:	录 A VOC 含量的测试方法一差值法	4
附:	录 B VOC 含量的测试方法一气相色谱法	<i>6</i>
附:	录 C 喷雾样品推进剂的分离方法	11
附-	录 D 水分含量的测试方法	14

# 前 言

- 本规范按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。
- 本规范由深圳市人居环境委员会提出。
- 本规范由深圳市市场监督管理局归口。
- 本规范主要起草单位:深圳市人居环境委员会、深圳市环境科学研究院、深圳市计量质量检测研究院。
  - 本规范主要起草人:
  - 本规范为首次发布。

# 生产、生活类产品挥发性有机物含量限值

#### 1 范围

本规范规定了生产、生活类产品挥发性有机物含量的术语和定义、技术要求、试验方法和判定规则。 本规范适用于深圳经济特区销售和使用的生活消费品(包括喷发胶、空气清新剂、地蜡清除剂、多 用途润滑剂、除虫剂、清洗剂)、油墨和胶粘剂产品。

#### 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,仅所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 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔.费休法

GB/T 6753.4-1998 色漆和清漆用流出杯测定流出时间

GB/T 8170 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 13354 液态胶粘剂密度的测定方法 重量杯法

GB 18583-2008 室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量

SH/T 1149 合成橡胶胶乳 取样

ASTM D6304 用卡尔费歇尔库仑滴定法测定石油产品、润滑油和添加剂中水分的试验方法(Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration)

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本规范。

3. 1

挥发性有机物 volatile organic compounds

在101.3kPa标准压力下,任何初沸点低于或等于250℃的有机化合物。

注: 挥发性有机物简称"VOC"。

#### 4 技术要求

生活消费品(包括喷发胶、空气清新剂、地蜡清除剂、多用途润滑剂、除虫剂、清洗剂)、油墨和胶粘剂VOC含量限值见表1。

表1 生产、生活类产品VOC含量限值

类别	产品名称	产品分类	VOC 限值
	喷发胶	_	≤55%
	空气清新剂	固态或凝胶态	≤3%
		液体或泵喷	≤12%
		喷雾	≤10%
	地蜡清除剂	_	≤3%
	多用途润滑剂	液体或泵喷	≤1%
生活消费品		喷雾	≤40%
	除虫剂	液体或泵喷	≤25%
		喷雾	≤22%
	玻璃清洗剂	液体或泵喷	≤8%
	汽车清洗剂	发动机用喷雾	≤35%
		内饰用喷雾	≤5%
		液体或泵喷	≤2%
	胶粘剂清洗剂	_	≤50%
	空调专用清洗剂	液体或泵喷	≤4%
		喷雾	≤35%
	油垢清洗剂	_	≤40%
	瓷砖清洗剂	_	≤5%
	厨房用清洗剂	_	≤10%
	胶印油墨	热固轮转[1]	≤10%
		单张、冷固轮转	≤4%
油墨	凹印油墨	_	≤20%
	柔印油墨	_	≤5%
	喷墨墨水	_	≤20%
	氯丁橡胶胶粘剂	_	≤250g/L
	聚乙酸乙烯酯胶粘剂	_	≤110g/L
	聚氨酯胶粘剂	_	≤100g/L
155平下文川	非氯丁与 SBS 的橡胶胶粘剂		≤250 g/L
胶粘剂	SBS 胶粘剂		≤250g/L
	瞬间胶		≤50%
	其他胶粘剂	_	≤350g/L
	缩甲醛胶粘剂		≤350g/L

注1:除非产品在名称或使用范围中明确说明适用于热固轮转,否则按照单张、冷固轮转进行判定。

#### 5 试验方法

5.1 所有单组份产品的测试均不考虑稀释配比;多组分产品按产品规定的配比混合后使用状态下测试。

- 5.2 生活消费品(除固态或凝胶态空气清新剂)和瞬间胶的 VOC 含量测试按照本规范附录 A 进行;固态或凝胶态空气清新剂和油墨中的 VOC 含量测试按照本规范附录 B 进行;胶粘剂(除瞬间胶)的 VOC 含量测试按照 GB 18583-2008 附录 F 进行。
- 5.3 喷雾样品推进剂的分离按照本规范附录 C 进行。
- 5.4 液体产品密度的测试按照 GB/T 13354 进行。
- 5.5 水分含量的测试按照本规范附录 D 进行。

### 6 判定规则

- 6.1 检验结果判定按照 GB/T 8170 中修约值比较法进行。
- **6.2** 检验结果应按产品类别符合表 1 的规定,否则判定为不合格。多功能产品按照限值最大的要求进行判定。

#### 附录A

## (规范性附录) VOC 含量测试方法一差值法

#### A. 1 范围

本方法规定了差值法的 VOC 含量测试方法。

本方法适用于本规范范围内生活消费品(除固态或凝胶态空气清新剂)和瞬间胶。

#### A. 2 原理

称取一定量的样品使其在一规定的温度下保持数小时,其损失的质量比减去水分含量为VOC含量。

#### A.3 仪器设备

#### A. 3. 1 烘箱

能在安全条件下进行试验,温度在110℃时,温度偏差在±5℃之内,且应装有强制通风装置。

#### A. 3. 2 分析天平

能准确称量至0.0001g。

#### A. 3. 3 干燥器

装有适宜的干燥剂,例如用氯化钴浸过的干燥硅胶。

#### A. 4 测试方法

A. 4. 1 取样: 多组分样品按照使用说明在密封容器中进行混合,如一个带螺旋盖或金属帽的玻璃瓶。 液体样品按GB 3186的规定取样,喷雾样品依据附录C进行推进剂分离后,取不含推进剂的部分进行测试。

#### A. 4. 2 VOC含量的测定

进行两次平行测定。

称量洁净干燥的聚四氟乙烯称量皿的质量( $m_0$ ),称取待测样品( $m_1$ )至称量皿中铺匀,称量需精确至0.0001g。如挥发性成分高于40%,则 $m_1$ 为 $0.5\pm0.1g$ ,如挥发性成分低于40%,则 $m_1$ 为 $0.3\pm0.1g$ 。对于高粘度样品(按GB/T 6753.4-1998用6mm的流出杯测得的流出时间 $t \ge 74s$ )或结皮样品,用一个已称重的金属丝或聚四氟乙烯网(对有腐蚀性的样品测试)将试样铺平。如有必要,可另加2mL合适的溶剂作为稀释剂。

在称量过程中盖住称量皿。

对于易挥发的样品,将充分混匀的样品放入一个带塞的瓶中或放入可称重的吸管或10mL的不带针头的注射器中,用减重法称取试样至铝箔盒中,并将试样铺平。

称量完毕并在需要的时候加入稀释剂后,将称量皿转移至事先调节到110±5℃的烘箱中,保持1小时。 加热时间结束后,将称量皿转移至干燥器中使之冷却至室温,或者放置在无灰尘的大气中冷却。

称量称量皿和剩余物的质量( $m_2$ ),精确至0.0001g。

水分的测定按照本规范附录D进行。

#### A.5 结果的计算

#### A. 5. 1 液体样品VOC含量的计算

对于液体样品,用式(A.1)计算VOC的质量分数ω,以%表示。

$$\omega = \left(\frac{m_1 + m_0 - m_2}{m_1} - \omega_W\right) \times 100 \dots$$
  $(A.1)$ 

式中:

m<sub>0</sub> — 空称量皿的质量,单位为克(g);

m<sub>1</sub> — 试样的质量,单位为克(g);

m<sub>2</sub> — 称量皿和剩余物的质量,单位为克(g);

ωw--水分含量,单位为%。

如果两个结果(两次测定)之差大于2%(相对于平均值),则需按A.4.2所述方法重新测试。 计算两个有效结果(两次测定)的平均值,报告其试验结果,准确至0.1%。

#### A. 5. 2 喷雾样品VOC含量的计算

对于喷雾样品,用式(A.3)计算VOC的质量分数ω,以%表示。

式中:

m<sub>0</sub>—空称量皿的质量,单位为克(g);

m<sub>1</sub> — 试样的质量,单位为克(g);

m<sub>2</sub> — 称量皿和剩余物的质量,单位为克(g);

ωw—水分含量,单位为%;

m<sub>G0</sub> — 空喷雾罐的质量,单位为克(g);

m<sub>Gl</sub> —推进剂分离前喷雾罐与试样的质量,单位为克(g);

m<sub>G2</sub> —推进剂分离后喷雾罐与试样的质量,单位为克(g)。

如果两个结果(两次测定)之差大于2%(相对于平均值),则需按A.4.2所述方法重新测试。 计算两个有效结果(两次测定)的平均值,报告其试验结果,准确至0.1%。

#### 附录 B

### (规范性附录) VOC 含量测试方法一气相色谱法

#### B. 1 范围

本方法规定了气相色谱法的 VOC 含量测试方法。 本方法适用于固态或凝胶态空气清新剂和油墨。

#### B. 2 原理

试样经粉碎稀释后,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。

- B. 3 材料和试剂
- B. 3. 1 载气: 氮气, 纯度>99.995%;
- B. 3. 2 燃气: 氢气, 纯度≥99.995%;
- B. 3. 3 助燃气: 空气;
- B. 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;
- B. 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。纯度的质量分数至少为99%,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。

#### B. 3. 6 校准化合物

本标准中校准化合物为通过仪器分析确定的目标化合物,例如,乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、 异丁醇等。纯度的质量分数至少为 99%,或已知纯度。

- B. 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。纯度的质量分数至少为99%,或已知纯度。例如:、乙腈、甲醇、乙酸乙酯或四氢呋喃等溶剂。
- B. 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 $251^{\circ}$ )。
- B. 4 仪器设备
- B. 4.1 气相色谱仪,具有以下配置:
- B. 4. 1. 1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换;

- B. 4. 1. 2 程序升温控制器;
- B. 4. 1. 3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

- ——火焰离子化检测器(FID):
- ——已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器:
- ——已校准的傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱仪)。
- **注:** 如果选用质谱仪或红外光谱仪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。
- B. 4. 1. 4 色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱或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;
- B. 4. 2 进样器: 微量注射器, 10<sub>µ</sub>l;
- B. 4. 3 配样瓶:约20ml的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖;
- B. 4. 4 天平: 精度0.1mg。
- B.5 供参考的气相色谱测试条件
- B. 5. 1 色谱条件1

色谱柱(基本柱): 聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30m×0.32mm×1.0µm;

进样口温度: 260℃;

检测器: FID, 温度: 280℃;

柱温: 程序升温, 45℃保持 4min, 然后以 8℃/min 升至 230℃保持 10min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量: 1.0µl。

#### B. 5. 2 色谱条件2

色谱柱(基本柱): 6% 腈丙苯基/94% 聚二甲基硅氧烷毛细管柱, $60 \text{m} \times 0.32 \text{mm} \times 1.0 \mu \text{m}$ ;

进样口温度: 250℃;

检测器: FID, 温度: 260℃;

柱温: 程序升温, 80℃保持 1min, 然后以 10℃/min 升至 230℃保持 15min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量: 1.0µl。

#### B. 5. 3 色谱条件3

色谱柱(确认柱): 聚乙二醇毛细管柱, 30m×0.25mm×0.25μm;

进样口温度: 240℃;

检测器: FID, 温度: 250℃;

柱温:程序升温,60℃保持 1min, 然后以 20℃/min 升至 240℃保持 20min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量: 1.0µl。

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. 6 挥发性有机化合物含量

#### B. 6.1 色谱仪参数优化

按选定的色谱条件,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。

#### B. 6. 2 定性分析

定性鉴定试样中有无 B.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 B.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 B.4.1.4 中的色谱柱,并使用 B.5 中给出的气相色谱测试条件,分别记录 B.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。

#### B. 6. 3 校准

#### B. 6. 3. 1 校准样品的配制

分别称取一定量(精确至 0.1mg)B.6.2 鉴定出的各种校准化合物于配样瓶(B.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(B.3.5)于同一配样瓶(B.4.3)中,用稀释溶剂(B.3.7)稀释混合物,密封配样瓶(B.4.3)并摇匀。

#### B. 6. 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 B.6.2 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。按下列公式分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_i}{m_{is} \times A_c} \tag{FB.1}$$

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);

 $m_{is}$ ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);

 $A_{is}$ ——内标物的峰面积;

 $A_{ci}$ ——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%,保留三位有效数字。

B. 6. 3. 3 若出现未能定性的色谱峰或未能购买到校准用的化合物时,则假设其相对于异丁醇的校正因子为1.0。

#### B. 6. 4 试样的测试

#### B. 6. 4. 1 取样

多组分样品按照使用说明在密封容器中进行混合,如一个带螺旋盖或金属帽的玻璃瓶。液体样品按 GB 3186的规定取样,固体或凝胶样品按SH/T 1149的规定取样。

#### B. 6. 4. 2 试样的配制

称取试样 1~3g(精确至 0.1mg)以及与被测物质量近似相等的内标物(B.3.5)于配样瓶(B.4.3)中,加入 10ml 合适的稀释溶剂(B.3.7)稀释试样,密封配样瓶(B.4.3)并摇匀,此后超声提取 15 分钟。

注: 若需要,样品需离心或过滤。

- B. 6. 4. 3 按校准时的最优化条件设定仪器参数。
- B. 6. 4. 4 将标记物 (B.3.8) 注入气相色谱仪中,记录其在聚二甲基硅氧烷毛细管柱或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。
- B. 6. 4. 5 将1µl按B.6.4.2配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图并记录各种保留时间低于标记物的化合物峰面积(除稀释溶剂外),然后按下列公式分别计算试样中所含的各种化合物的质量分数。

式中:

 $m_i$ ——测试试样中被测化合物 i 的质量分数,单位为克每克(g/g);

 $R_i$ ——被测化合物 i 的相对校正因子;

 $m_{is}$ —内标物的质量,单位为克(g);

 $m_s$ —测试试样的质量,单位为克(g);

Ais——内标物的峰面积;

 $A_i$ ——被测化合物 i 的峰面积。

平行测试两次, $m_i$ 值取两次测试结果的平均值。

#### B. 7 计算

按式 B.3 计算 VOC 含量:

式中:

 $\omega(VOC)$  \_\_\_\_\_\_ 待测样品中的 VOC 含量,以质量分数(%)表示;

mi——1g 试验样品中化合物 i 的质量,单位为克(g);

100——质量(克每克, g/g)换算成质量分数(%)的换算系数。

#### B.8 精密度

#### B. 8.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差小于10%。

## B. 8. 2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差小于20%。

# 附 录 C (规范性附录) 喷雾样品推进剂的分离方法

#### C.1 原理

控制喷雾罐的释放压力以实现喷雾样品中推进剂与非推进剂部分的分离。

- C.2 仪器设备
- C. 2. 1 金属喷雾罐分离装置: 图C.1;

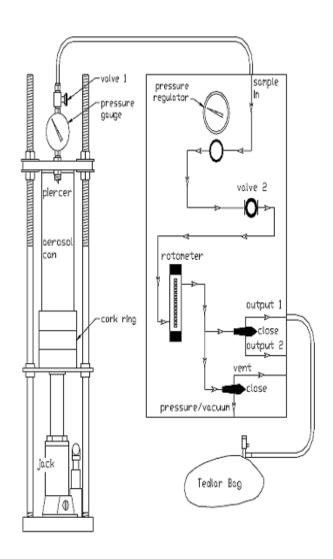


图 C.1 金属喷雾罐的分离装置

#### C. 2. 2 玻璃喷雾罐分离装置: 图C.2。

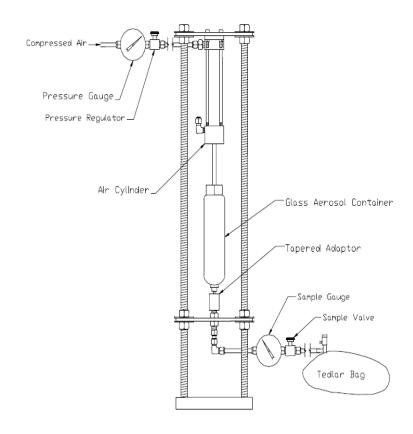


图 C.2 玻璃喷雾罐的分离装置

#### C.3 金属喷雾罐的分离步骤

- C. 3. 1. 1 关闭推进剂收集系统的阀门。
- C. 3. 1. 2 将喷雾罐的盖子拿下并称重,精确到0.0001g,为m<sub>G1</sub>。
- C. 3. 1. 3 在-15℃低温箱中垂直放置4h,取出后将样品倒置放置在平台上。
- C. 3. 1. 4 慢慢提高液压千斤顶直到可以刺穿,注意控制压力。
- C. 3. 1. 5 泄压,直至推进剂从输出口流出。可将推进剂传输管路伸入水面下,如推进剂冒泡速度低于2 0个/min,则认为推进剂基本分离完毕。此后将金属罐从装置中拆除。
- C. 3. 1. 6 将推进剂分离后的样品在46℃恒温水浴中垂直放置1h,取出擦干外壁。如在水浴中放置1h后样品体积明显减少,则重新进行C3.1.1至C.3.1.6的测试,如试验现象相同,则取消水浴恒温过程,直接进行测试。
- C. 3. 1. 7 称量喷雾罐与不含推进剂部分的重量之和,精确到0.0001g,为m<sub>G2</sub>。
- C. 3. 1. 8 将不含推进剂的样品取出并按照附录A与D部分进行测试,并称取空罐重量,精确到0.0001g,为 $m_{G0}$ 。

- C. 4 玻璃喷雾剂的分离步骤
- C. 4. 1. 1 拆掉玻璃罐上的阀门上的驱动器。
- C. 4. 1. 2 将喷雾罐的盖子拿下并称重,精确到0.0001g,为m<sub>G1</sub>。
- C. 4. 1. 3 在-15℃低温箱中垂直放置4h,将气雾罐倒置在锥形适配器阀门上。
- C. 4. 1. 4 汽缸加压驱动样品罐阀置于锥形适配器上,注意控制压力。
- C. 4. 1. 5 打开样品阀,可用采样袋收集推进剂。也可将推进剂传输管路伸入水面下,如推进剂冒泡速度低于20个/min,则认为推进剂基本分离完毕。
- C. 4. 1. 6 收集完毕,移除采样袋,把多余的推进剂放掉,直至压力表读数为零并且样品罐中无推进剂流出。
- C. 4. 1. 7 移除样品罐, 拧松并移除样品罐阀门装置。将推进剂分离后的样品在46℃恒温水浴中垂直放置1h, 取出擦干外壁。如在水浴中放置1h后样品体积明显减少, 则重新进行C4.1.1至C.4.1.7的测试, 如试验现象相同,则取消水浴恒温过程,直接进行测试。
- C. 4. 1. 8 称量喷雾罐与不含推进剂部分的重量之和,精确到0.0001g,为m<sub>G2</sub>。
- C. 4. 1. 9 将不含推进剂的样品取出并按照附录A与D部分进行测试,并称取空罐重量,精确到0.0001g,为 $m_{G0}$ 。

#### 附录 D

## (规范性附录) 水分含量的测试方法

水分含量按照GB/T 6283方法进行测试。石油产品、润滑油类产品可选择ASTM D 6304(程序C)方法(含推进剂样品需首先按照附录C进行推进剂分离,取不含推进剂的部分进行水分测试)。 某些情况下需根据所测试样品类别及特性进行预处理,例如在滴定池中加入辅助溶剂以增加样品的溶解、调节溶液pH值、抑制副反应等。以下给出部分示例供使用者参考。

示例:

- ——主体为矿物油类样品(如润滑剂),可使用体积比为1:3的甲醇与三氯甲烷混合物作为溶剂。也可采用 ASTM D6304中程序C(卡氏炉)进行水分测试;
- ——酸性过大(pH值不大于5)样品,样品测试前需加入水分测试专用酸缓冲液以中和样品加入后引起的pH值变化,保持pH值在5.5~8的范围内。缓冲溶液加入量由样品酸性和缓冲溶液的缓冲能力决定;
- ——碱性过大(pH值不小于7)样品,样品测试前需加入水分测试专用碱缓冲液以中和样品加入后引起的pH值变化,保持pH值在5.5-8的范围内。缓冲溶液加入量由样品碱性和缓冲溶液的缓冲能力决定;
  - ——某些含醛类化合物的产品,用乙二醇甲醚代替甲醇作为溶剂可有效抑制副反应;
  - ——某些含羰基化合物的产品,可使用体积比为4:1的乙二醇甲醚和吡啶混合物作为溶剂。

注:特殊情况下可使用吡啶、苯甲酸、水杨酸、二氯甲烷、N,N一二甲酰胺、二甲基亚砜、甲苯、二甲苯等作为溶剂。 多组分溶剂中,助溶剂的体积比例可以高于或等于甲醇,一般来说,甲醇所占体积比例不得低于25%,1-己醇、甲酰胺 作为助溶剂所占体积比例不超过50%,三氯甲烷、甲苯、二甲苯作为助溶剂所占体积比例不超过70%。