ICS 83.180
G 38

中华人民共和国国家标准

GB 30982—2014

建筑胶粘剂有害物质限量

Limit of hazardous substances in construction adhesive

2014-07-24 发布　　2015-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

本标准的第4章为强制性的，其余为推荐性的。

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国胶粘剂标准化技术委员会(SAC/TC 185)归口。

本标准负责起草单位：上海橡胶制品研究所、中国胶粘剂和胶粘带工业协会、北京东方石油化工有限公司有机化工厂、杭州之江有机硅化工有限公司、广东常青树化工有限公司、北京东方亚科力化工科技有限公司、浙江顶立胶业有限公司、成都硅宝科技股份有限公司、广州新展有机硅有限公司、辽宁吕氏化工(集团)有限公司、抚顺哥俩好化学有限公司、深圳市顾康力化工有限公司。

本标准主要起草人：金卫星、杨栩、高艳想、陶小乐、郑秀明、徐和平、王文军、黄楚填、乔雪冬、吕品、许宁。

建筑胶粘剂有害物质限量

1 范围

本标准规定了建筑胶粘剂术语和定义、对人体和环境有害物质容许限值的要求、试验方法、检验规则、包装标志。

本标准适用于粘接或密封用建筑胶粘剂。

本标准适用于溶剂型建筑胶粘剂、水基型建筑胶粘剂和本体型建筑胶粘剂。

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 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的准备

GB/T 2943 胶粘剂术语

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB 18583—2008 室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量

3 术语和定义

GB/T 2943 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

建筑胶粘剂 construction adhesive

用于建筑行业及相关领域，通过粘合作用，使被粘物结合在一起的胶粘剂。

3.2

溶剂型建筑胶粘剂 solvent-based construction adhesive

以挥发性有机溶剂为主体分散介质的建筑胶粘剂。

3.3

水基型建筑胶粘剂 water-based construction adhesive

以水为溶剂或分散介质的建筑胶粘剂。

3.4

本体型建筑胶粘剂 bulk construction adhesive

溶剂含量或者水含量占胶体总重量在5%以内的建筑胶粘剂。

4 要求

4.1 建筑胶粘剂分类

建筑胶粘剂分为溶剂型、水基型、本体型三大类。

4.2 溶剂型建筑胶粘剂中有害物质限量

溶剂型建筑胶粘剂中有害物质限量值应符合表1的规定。

表 1　溶剂型建筑胶粘剂中有害物质限量值

项目	指　标				
	氯丁橡胶胶粘剂	SBS 胶粘剂	聚氨酯类胶粘剂	丙烯酸酯类胶粘剂	其他胶粘剂
苯/(g/kg)	≤5.0				
甲苯＋二甲苯/(g/kg)	≤200	≤80	≤150		
甲苯二异氰酸酯/(g/kg)	—		≤10	—	
二氯甲烷/(g/kg)	总量≤5.0	≤200	—	总量≤50	
1,2-二氯乙烷/(g/kg)		总量≤5.0			
1,1,1-三氯乙烷/(g/kg)					
1,1,2-三氯乙烷/(g/kg)					
总挥发性有机物/(g/L)	≤680	≤630	≤680	≤600	≤680

4.3　水基型建筑胶粘剂中有害物质限量

水基型建筑胶粘剂中有害物质限量值应符合表 2 的规定。

表 2　水基型建筑胶粘剂中有害物质限量值

项　目	指　标						
	聚乙酸乙烯酯类	缩甲醛类	橡胶类	聚氨酯类	VAE 乳液类	丙烯酸酯类	其他类
游离甲醛/(g/kg)	≤0.5	≤1.0	≤1.0	—	≤0.5	≤0.5	≤1.0
总挥发性有机物/(g/L)	≤100	≤150	≤150	≤100	≤100	≤100	≤150

4.4　本体型建筑胶粘剂中有害物质限量

本体型建筑胶粘剂中有害物质限量值应符合表 3 的规定。

表 3　本体型建筑胶粘剂中有害物质限量值

项　目	指　标				
	有机硅类(含 MS)	聚氨酯类	聚硫类	环氧类	
				A 组分	B 组分
总挥发性有机物/(g/kg)	≤100	≤50	≤50	≤50	—
甲苯二异氰酸酯/(g/kg)	—	≤10	—	—	—
苯/(g/kg)	—	≤1	—	≤2	≤1
甲苯/(g/kg)	—	≤1	—	—	—
甲苯＋二甲苯/(g/kg)	—	—	—	≤50	≤20

4.5 其他有害物质的标识

邻苯二甲酸酯类作为胶粘剂原料添加并超出了总质量的2%，应在外包装上予以注明其添加物质的种类名称及用量。

5 试验方法

5.1 游离甲醛

游离甲醛含量的测定按照GB 18583—2008附录A规定进行。水基型建筑胶粘剂中游离甲醛含量按照附录A进行，高效液相色谱法为仲裁方法。

5.2 苯、甲苯、二甲苯

苯、甲苯、二甲苯含量的测定按照附录B的规定进行。

5.3 卤代烃

卤代烃含量的测定按照附录C的规定进行。

5.4 甲苯二异氰酸酯

甲苯二异氰酸酯含量的测定按照附录D的规定进行。

5.5 邻苯二甲酸酯类化合物

邻苯二甲酸酯类化合物含量的测定按照附录E的规定进行。

邻苯二甲酸酯类化合物种类和含量也可按实际生产配方确认和计算含量。

5.6 总挥发性有机物

总挥发性有机物含量测定按照GB 18583—2008的附录F的规定进行。

6 检验规则

6.1 型式检验

本标准所列的全部技术要求均为型式检验项目。在正常生产情况下，每年至少进行一次型式检验。生产配方、工艺及原材料有较大改变时或停产3个月后又恢复生产时应进行型式检验。

6.2 取样方法

在同一批产品中随机抽取3份样品，每份不小于0.5 kg。

6.3 检验结果的判定

在抽取的3份样品中，取1份样品按本标准的规定进行测定。如果所有项目的检验结果符合本标准规定的要求，则判定为合格。如果有一项检验结果未达到本标准要求时，应对保存样品进行复验。如复验结果仍未达到本标准要求时，则判定为不合格。

7 包装标志

按本标准检验合格的建筑胶粘剂产品，在包装上应标明本标准规定的有害物质的名称及其限量值要求。

附 录 A
（规范性附录）
水基型建筑胶粘剂中游离甲醛含量的测定

A.1 乙酰丙酮分光光度法

A.1.1 概述

本方法规定了水基型建筑胶粘剂中游离甲醛含量的测定。

本方法适用于游离甲醛含量大于 0.05 g/kg 的水基型建筑胶粘剂。

A.1.2 原理

水基型胶粘剂用水溶解，将溶解于水中的游离甲醛随水蒸出。在 pH＝6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中，馏出液中甲醛与乙酰丙酮作用，在沸水浴条件下迅速生成稳定的黄色化合物，冷却后在 415 nm 处测其吸光度。根据标准曲线，计算试样中游离甲醛含量。

A.1.3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

A.1.3.1 乙酸铵。

A.1.3.2 冰乙酸：ρ＝1.055 g/mL。

A.1.3.3 乙酰丙酮：ρ＝0.975 g/mL。乙酰丙酮溶液：0.25%（体积分数），称取 25 g 乙酸铵（A.1.3.1），加少量水溶解，加 3 mL 冰乙酸（A.1.3.2）及 0.25 mL 乙酰丙酮（A.1.3.3），混匀后再加水至 100 mL，调整 pH＝6.0，此溶液于 2 ℃～5 ℃贮存，可稳定一个月。

A.1.3.4 盐酸溶液：1＋5（V＋V）。

A.1.3.5 氢氧化钠溶液：30 g/100 mL。

A.1.3.6 碘标准溶液：$c(1/2I_2)$＝0.1 mol/L，按 GB/T 601—2002 进行配制。

A.1.3.7 硫代硫酸钠溶液：$c(Na_2S_2O_3)$＝0.1 mol/L，按 GB/T 601—2002 进行配制。

A.1.3.8 淀粉溶液：1 g/100 mL，称 1 g 淀粉，用少量水调成糊状，倒入 100 mL 沸水中，呈透明溶液，临用时配制。

A.1.3.9 甲醛：质量分数为 36%～38%。试验步骤如下：

a） 甲醛标准贮备液：

取 10 mL 甲醛溶液（A.1.3.9）置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度；

b） 甲醛标准贮备液的标定：

吸取 5.0 mL 甲醛标准贮备液（A.1.3.9.1）置于 250 mL 碘量瓶中，加碘标准溶液（A.1.3.6.1）30.0 mL，立即逐滴加入氢氧化钠溶液（A.1.3.5）至颜色退到淡黄色为止（大约 0.7 mL）。静置 10 min，加入盐酸溶液（A.1.3.4）15 mL，在暗处静置 10 min，加入 100 mL 新煮沸但已冷却的水，用标定好的硫代硫酸钠溶液（A.1.3.7）滴定至淡黄色，加入新配制的淀粉指示剂（A.1.3.8）1 mL，继续滴定至蓝色刚刚消失为终点。同时做空白试验。按式（A.1）计算甲醛标准贮备液质量浓度 $\rho_{甲醛}$。

$$\rho_{甲醛}=\frac{V_1-V_2}{5.0}\times c\times 15.0 \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(A.1)$$

式中：

$\rho_{甲醛}$——甲醛标准贮备液质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_1 ——空白消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c ——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

15.0——甲醛(1/2HCHO)摩尔质量；

5.0 ——甲醛标准贮备液取样体积，单位为毫升(mL)；

c) 甲醛标准溶液：

用水将甲醛标准贮备液(A.1.3.9.1)稀释成 10.0 μg/mL 甲醛标准溶液。在 2 ℃～5 ℃贮存，可稳定一周。

A.1.4 仪器

A.1.4.1 单口蒸馏烧瓶：500 mL。

A.1.4.2 直形冷凝管。

A.1.4.3 容量瓶：500 mL、250 mL、200 mL、25 mL。

A.1.4.4 水浴锅。

A.1.4.5 分光光度计。

A.1.5 分析步骤

A.1.5.1 标准曲线的绘制

按表 A.1 所列甲醛标准贮备液的体积，分别加入 6 只 25 mL 容量瓶(A.1.4.3)，加乙酰丙酮溶液(A.1.3.3.1)5 mL，用水稀释至刻度，混匀，置于沸水浴中加热 3 min 取出冷却至室温，用 1 cm 的吸收池，以空白溶液为参比，于波长 415 nm 处测定吸光度，以吸光度 A 为纵坐标，以甲醛质量浓度 $\rho_{甲醛}$(μg/mL)为横坐标，绘制标准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程。

表 A.1 标准溶液的体积与对应的甲醛质量浓度

甲醛标准溶液(A.1.3.9.3)/mL	对应的甲醛质量浓度/(μg/mL)
10.00	4.0
7.50	3.0
5.00	2.0
2.50	1.0
1.25	0.5
0[a]	0[a]
[a] 空白溶液	

A.1.5.2 样品测定

称取 4.0 g～6.0 g 试样(精确至 0.1 mg)，置于 500 mL 的蒸馏烧瓶中，加 250 mL 水将其溶解，摇匀。装好蒸馏装置，加热蒸馏，蒸至馏出液为 200 mL，蒸馏停止。如蒸馏过程中发生沸溢现象，应减少称样量，重新试验。将馏出液转移至 250 mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度。取 10 mL 馏出液于 25 mL 容量瓶中，加 5 mL 的乙酰丙酮溶液(A.1.3.3.1)，用水稀释至刻度，摇匀。将其置于沸水浴中加热

3 min，取出冷却至室温。然后测其吸光度。

A.1.6 结果表述

直接从标准曲线上读出试样溶液甲醛的质量浓度。

试样中游离甲醛含量 w，计算公式(A.2)如下：

$$w=\frac{(\rho_t-\rho_0)\times V}{1\,000m}\times f \qquad \cdots\cdots(A.2)$$

式中：

w ——试样中游离甲醛含量，单位为克每千克(g/kg)；

ρ_t ——从标准曲线上读取的试样溶液中甲醛质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

ρ_0 ——从标准曲线上读取的空白溶液中甲醛质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V ——馏出液定容后的体积，单位为毫升(mL)；

m ——试样的质量，单位为克(g)；

f ——试样溶液的稀释因子。

A.2 高效液相色谱法

A.2.1 概述

本方法规定了水基型建筑胶粘剂中游离甲醛含量的测定。

本方法适用于游离甲醛含量大于 0.01 g/kg 的水基型建筑胶粘剂。

A.2.2 原理

用水稀释萃取样品中的游离甲醛，通过 2,4-二硝基苯肼衍生形成甲醛腙后，用高效液相色谱仪测定，外标法定量。

A.2.3 试剂和标准溶液

除特别要求外，所用试剂均为分析纯，水应符合 GB/T 6682—2008 中一级水的要求。

A.2.3.1 试剂

A.2.3.1.1 乙腈(色谱纯)。

A.2.3.1.2 磷酸(色谱纯，质量分数 85%)。

A.2.3.1.3 2,4-二硝基苯肼(纯度大于 97%)。

A.2.3.1.4 衍生化试剂：称取 0.1 g 的 2,4-二硝基苯肼(A.2.3.1.3)于 1 000 mL 棕色容量瓶中，加入 6 mL 磷酸(A.2.3.1.2)，乙腈(A.2.3.1.1)定容。

A.2.3.1.5 甲醛-2,4-二硝基苯腙(标准品，浓度 1.0 mg/mL，分子式：$C_7H_6N_4O_4$，相对分子量：210.15)。

A.2.3.2 标准溶液

用移液枪准确移取 0.5 mL 1.0 mg/mL 甲醛-2,4-二硝基苯腙(A.2.3.1.5)至 50 mL 容量瓶中，乙腈(A.2.3.1.1)定容，定为第 1 级标准溶液。

取第 1 级标准溶液 20.00 mL 加入 50 mL 容量瓶中，乙腈(A.2.3.1.1)定容，定为第 2 级标准溶液。

取第 2 级标准溶液 20.00 mL 加入 50 mL 容量瓶中，乙腈(A.2.3.1.1)定容，定为第 3 级标准溶液。

取第 3 级标准溶液 20.00 mL 加入 50 mL 容量瓶中，乙腈(A.2.3.1.1)定容，定为第 4 级标准溶液。
取第 4 级标准溶液 20.00 mL 加入 50 mL 容量瓶中，乙腈(A.2.3.1.1)定容，定为第 5 级标准溶液。
取第 5 级标准溶液 20.00 mL 加入 50 mL 容量瓶中，乙腈(A.2.3.1.1)定容，定为第 6 级标准溶液。
各级标准溶液浓度示例如表 A.2，各级标准溶液浓度需根据标准品标定浓度具体计算。
标准溶液贮存于 0 ℃～4 ℃条件下，有效期 3 个月。取用时放置于常温下，达到常温后方可使用。

表 A.2　工作标准溶液系列

系列标准溶液	1	2	3	4	5	6
甲醛腙浓度/(mg/L)	10.000	4.000	1.600	0.640	0.256	0.102
相当于甲醛浓度/(mg/L)	1.429	0.571	0.229	0.091 4	0.036 6	0.014 6

A.2.4　材料与仪器

A.2.4.1　高速离心机：转速 12 000 r/min，可控制温度，配 10 mL 离心管。
A.2.4.2　振荡仪。
A.2.4.3　微膜过滤器：配 0.45 μm 有机微膜。
A.2.4.4　液相色谱分析柱型号：C_{18}反向色谱柱；规格：5 μm，4.6 mm×150 mm。
A.2.4.5　高效液相色谱仪：配二极管阵列检测器。
A.2.4.6　活塞式移液枪：1 000 μL。
A.2.4.7　容量瓶：1 000 mL、50 mL。
A.2.4.8　移液管：20 mL、25 mL。
A.2.4.9　具塞三角瓶：50 mL。

A.2.5　分析步骤

A.2.5.1　样品前处理

称取 0.5 g 试样(精确至 0.1 mg)于 50 mL 具塞三角瓶中，加入 25.0 mL 水后置于震荡器上，振荡萃取 15 min，准确移取 5.0 mL 萃取液至离心管中，于 20 ℃下离心 20 min，转速为 12 000 r/min。静置后准确移取 1.0 mL 上层清液于 10 mL 容量瓶中，加入 4 mL 衍生化试剂(A.2.3.1.4)后用乙腈(A.2.3.1.1)定容。放置 15 min 进行衍生化。然后用 0.45 μm 有机滤膜过滤，滤液待高效液相色谱分析。

若待测试样溶液的浓度超过标准工作曲线浓度范围，则对样品前处理适当调整后重新测定。

A.2.5.2　空白试验

不加样品，重复 A.2.5.1 步骤，进行 HPLC 分析。

A.2.6　仪器条件

A.2.6.1　柱温：30 ℃。
A.2.6.2　流速：0.5 mL/min。
A.2.6.3　进样量：10 μL。
A.2.6.4　检测波长：352.0 nm。
A.2.6.5　流动相：A 为水，B 为乙腈(A.2.3.1.1)。
A.2.6.6　梯度洗脱程序见表 A.3。

表 A.3 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A 的含量/%	流动相 B 的含量/%
0.00	70	30
5.00	10	90
15.00	10	90
16.00	70	30
20.00	70	30

A.2.7 标准工作曲线的绘制

分别取标准溶液(A.2.3.2)进行 HPLC 分析,根据标准溶液的浓度及甲醛响应峰面积,作甲醛的标准工作曲线,工作曲线线性相关系数 $R^2>0.99$。

每次试验均应制作标准曲线,每 20 次样品测定后应加入一个中等浓度的标准溶液,如果测得值与原值相差超过 3%,则应重新进行标准曲线的制作。

A.2.8 样品的测定

按照仪器测试条件测定样品(A.2.5.1),由保留时间定性,外标法定量;每个样品重复测定两次。同时每批样品做一组空白。

A.2.9 结果计算与表述

样品中甲醛的含量按式(A.3)进行计算:

$$w=\frac{(\rho_t-\rho_0)\times V}{m}\times f \qquad \cdots\cdots(A.3)$$

式中:

w ——试样中甲醛的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_t ——由标准曲线得出的甲醛浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由标准曲线得出的空白值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——萃取液体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

f ——试样溶液的稀释因子。

以两次平行测定的平均值为最终测定结果,精确至 0.1 mg/kg;

两次平行测定结果的相对平均偏差应小于 10%。

附 录 B
（规范性附录）
苯、甲苯、二甲苯含量的测定

B.1 原理

胶粘剂试样经稀释后直接注入气相色谱仪中，经色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器检测，用内标法定量。

B.2 试剂和材料

B.2.1 载气：氮气，纯度≥99.995%。
B.2.2 燃气：氢气，纯度≥99.995%。
B.2.3 助燃气：空气。
B.2.4 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.2.5 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：正十一烷、正十四烷等。
B.2.6 校准化合物：苯、甲苯、二甲苯，纯度至少为99%（质量分数）或已知纯度。
B.2.7 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：乙酸乙酯等。

B.3 仪器和设备

B.3.1 气相色谱仪，配置如下：
a) 分流装置的进样口，并且汽化室内衬可更换；
b) 程序升温控制器；
c) 检测器：火焰离子化检测器（FID）；
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/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。
B.3.2 进样器：容量至少应为进样量的两倍。
B.3.3 配样瓶：约10 mL的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖。
B.3.4 天平：精度0.1 mg。

B.4 气相色谱测试条件

色谱柱：聚二甲基硅氧烷毛细管柱，30 m×0.25 mm×0.25 μm；
进样口温度：240 ℃；
检测器温度：280 ℃；
柱温：起始温度50 ℃保持5 min，然后以10 ℃/min升至280 ℃保持5 min；
载气流速：1.0 mL/min；
分流比：分流进样，分流比可调；

进样量:1.0 μL。

B.5 测试步骤

B.5.1 色谱仪参数优化

按 B.4 中的测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应当匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

B.5.2 定性分析

B.5.2.1 仪器参数最优化

按 B.5.1 的规定使仪器参数最优化。

B.5.2.2 被测物化合物保留时间的测定

将 1.0 μL 含 B.2.6 所示的被测化合物的标准混合溶液注入色谱仪,记录各被测化合物的保留时间。

B.5.2.3 定性分析

称取产品试样 0.2 g 的样品,用适量的稀释剂(B.2.7)稀释试样,用进样器(B.3.2)取 1.0 μL 混合试样注入色谱仪,记录色谱图,并与经 B.5.2.2 测定的标准被测化合物的保留时间对比确定是否存在被测化合物。

B.5.3 校准

B.5.3.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)B.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶(B.3.3)中,称取的质量与待测试样中所含的各种化合物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.2.5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(B.2.7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

B.5.3.2 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.5.1 的规定优化仪器参数。将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,记录色谱图,按式(B.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_i \times A_{is}}{m_{is} \times A_i} \qquad \cdots\cdots(B.1)$$

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);

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_i ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

B.5.4 试样的测试

B.5.4.1 称取试样约 0.2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(B.2.5)于配样瓶(B.3.3)中,加入适量的稀释溶剂(B.2.7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

B.5.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

B.5.4.3 将 1.0 μL 试样溶液注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按式(B.2)分别计算试样中所含被测

化合物(苯、甲苯、二甲苯)的含量。

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots (B.2)$$

式中：

w_i ——试样中被测化合物 i 的含量，单位为克每千克(g/kg)；

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 ——试样的质量，单位为克(g)；

A_i ——被测化合物 i 的峰面积；

A_{is}——内标物的峰面积。

B.6 精密度

B.6.1 重复性

同一操作者两次平行测试结果的相对偏差应小于5%。

B.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于10%。

附 录 C
（规范性附录）
卤代烃含量的测定

C.1 原理

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中，二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷经毛细管色谱柱与其他组分完全分离后，用电子捕获检测器检测，以内标法定量。

C.2 材料和试剂

C.2.1 载气：氮气，纯度≥99.995%。

C.2.2 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气)：与载气具有相同性质的氮气。

C.2.3 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：溴丙烷等。

C.2.4 校准化合物：二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。

C.2.5 稀释溶剂：适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：乙酸乙酯、正己烷等。

C.3 仪器设备

C.3.1 气相色谱仪，具有以下配置：

a) 分流装置的进样口，并且汽化室衬可更换；
b) 程序升温控制器；
c) 电子捕获检测器(ECD)；
d) 色谱柱：能使被测组分与其他组分完全分离的色谱柱，如(5%苯基)95%甲基聚硅氧烷毛细管柱或相当型号。

C.3.2 进样器：容量至少应为进样量的两倍。

C.3.3 配样瓶：约10 mL玻璃瓶，具有可密封的瓶盖。

C.3.4 天平：精度0.1 mg。

C.4 测试步骤

C.4.1 色谱分析条件

a) 色谱柱：如(5%苯基)95%甲基聚硅氧烷毛细管柱，30 m×0.25 mm×0.25 μm；
b) 进样口温度：250 ℃；
c) 柱温：初始温度40 ℃保持15 min，再以10 ℃/min升至150 ℃保持2 min，然后以50 ℃/min升至250 ℃保持2 min；
d) 检测器温度：300 ℃；

e) 载气流速：2.0 mL/min；

f) 分流比：分流进样，分流比可调；

g) 进样量：0.2 μL。

C.4.2 色谱仪参数优化

按 C.4.1 给出的参考色谱条件，每次使用已知的校准化合物对仪器进行最优处理，使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配，以免超出色谱柱的容量，并在仪器检测器的线性范围内。

C.4.3 被测化合物保留时间的测定

将 0.2 μL 含校准化合物所示被测化合物的标准混合溶液注入色谱仪，记录各被测化合物的保留时间。

C.4.4 定性分析

称取约 0.2 g 的样品，用适量的稀释剂稀释试样，用进样器取 0.2 μL 试样溶液注入色谱仪，记录色谱图，并与经 C.4.3 测定的标准被测化合物的保留时间对比确定是否存在被测化合物。

C.5 校准

C.5.1 校准样品的配制

分别称取一定量(精确至 0.1 mg)校准化合物于样品瓶中，称取的质量与待测样品中所含的各种化合物的含量应在同一数量级，再称取与待测化合物相近数量级的内标物于同一样品瓶中，用稀释溶剂稀释混合物(其稀释浓度应在仪器检测器线性范围内，若超出应加大稀释倍数或逐级多次稀释)，密封样品瓶并摇匀。

C.5.2 相对校正因子的测定

在与测试试样相同的色谱条件下按 C.4.2 的规定优化仪器参数，将适量的校准化合物注入气相色谱仪中，记录色谱图。按(C.1)分别计算每种被测化合物的相对校正因子：

$$R_i = \frac{m_i \times A_{is}}{m_{is} \times A_i} \qquad \cdots\cdots(C.1)$$

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)；

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_i ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

C.5.3 试样的测定

称取试样约 0.2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物于配样瓶中，加入适量稀释溶剂于同一配样瓶中稀释试样，密封配样瓶并摇匀。

C.5.4 按校准时的最优化条件设定仪器参数

取 0.2 μL(C.5.3)试样溶液注入气相色谱仪中，记录色谱图，然后按式(C.2)分别计算试样中所含被

测化合物(二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷的含量)。

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots (C.2)$$

式中:

w_i ——试样中被测化合物 i 的含量,单位为克每千克(g/kg);

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 ——试样的质量,单位为克(g);

A_{is}——内标物的峰面积;

A_i ——被测化合物 i 的峰面积。

C.6 精密度

C.6.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应少于5%。

C.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应少于10%。

附 录 D
（规范性附录）
甲苯二异氰酸酯含量的测定

D.1 原理

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中，经色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器检测，用内标法计算试样中甲苯二异氰酸酯的含量。

D.2 材料试剂

D.2.1 乙酸乙酯：无水（用 0.5 nm 的分子筛干燥），无乙醇（乙醇含量＜200×10^{-6}）。
D.2.2 正十四烷（色谱纯）。
D.2.3 甲苯二异氰酸酯（同分异构体的混合物）。
D.2.4 载气：氮气，纯度≥99.995%。
D.2.5 燃气：氢气，纯度≥99.995%。
D.2.6 助燃气：空气。
D.2.7 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 仪器设备

D.3.1 气相色谱仪，具有以下配置：
a） 分流装置的进样口，并且气化室内衬可更换；
b） 程序升温控制器；
c） 检测器：火焰离子化检测器（FID）；
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。
D.3.2 进样器：容量至少应为进样量的两倍。
D.3.3 配样瓶：约 10 mL 的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖。
D.3.4 天平：精度 0.1 mg。

D.4 气相色谱测试条件

D.4.1 色谱柱：二甲基硅氧烷毛细管柱，30 m×0.25 mm×0.25 μm。
D.4.2 进样口温度：125 ℃。
D.4.3 检测器温度：250 ℃。
D.4.4 柱温：130 ℃恒温。
D.4.5 载气流速：1.0 mL/min。
D.4.6 分流比：分流进样，分流比可调。
D.4.7 进样量：1.0 μL。

D.5 测试步骤

D.5.1 内标溶液配制：称取 0.2 g 正十四烷，准确至 0.1 mg，置于 100 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯稀释至刻度。

D.5.2 甲苯二异氰酸酯标准溶液配制：称取 0.2 g 甲苯二异氰酸酯，准确至 0.1 mg，置于 100 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯稀释至刻度。应避免甲苯二异氰酸酯单体标准溶液与空气中的湿气接触。

注：如果储存适当，标准溶液可保持稳定约两个星期。

D.5.3 校准溶液配制：用移液管吸取 10 mL 内标溶液和 10 mL 标准溶液混合均匀，取 1 mL 混合溶液作为校准溶液。

D.5.4 相对质量校正因子测定：取校准溶液(D.5.3)1 μL，直接注入气相色谱中，测定甲苯二异氰酸酯和正十四烷的色谱峰峰面积。根据式(D.1)计算相对质量校正因子。

$$R=\frac{m_i\times A_{is}}{m_{is}\times A_i} \qquad \cdots\cdots(D.1)$$

式中：

R ——甲苯二异氰酸酯的相对质量校正因子；

m_i ——校准混合物中甲苯二异氰酸酯的质量，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_i ——甲苯二异氰酸酯的峰面积。

测定结果保留 3 位有效数字。

D.5.5 试样溶液的制备及测定：称取约 1.0 g(精确到 0.1 mg)试样于 50 mL 容量瓶中，加入 10 mL 内标溶液，用适量的乙酸乙酯稀释，取 1 μL 进样，测定试样溶液中甲苯二异氰酸酯和正十四烷的峰面积。

D.6 结果表述

试样中甲苯二异氰酸酯含量 w，根据式(D.2)计算。

$$w=\frac{m_{is}\times A_i\times R}{m_s\times A_{is}}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(D.2)$$

式中：

w ——试样中甲苯二异氰酸酯的含量，单位为克每千克(g/kg)；

R ——甲苯二异氰酸酯的相对校正因子；

m_{is}——内标物的质量，单位为克(g)；

m_s ——试样的质量，单位为克(g)；

A_i ——甲苯二异氰酸酯的峰面积；

A_{is}——内标物的峰面积。

附 录 E
（规范性附录）
邻苯二甲酸酯类化合物的测定

E.1 原理

试样用乙酸乙酯溶解稀释后，用气相色谱/质谱联用仪（GC-MS）测定，采用总离子流色谱图（TIC）进行定性，选择离子检测（SIM）进行定量。

E.2 试剂和材料

E.2.1 乙酸乙酯：色谱纯。

E.2.2 邻苯二甲酸酯类标准品，纯度≥99%。

本标准检测的6种邻苯二甲酸酯的基本信息见表E.1。

表 E.1 本标准检测的6种邻苯二甲酸酯

序号	邻苯二甲酸酯名称	英文名称（缩写）	CAS编号	化学分子式
1	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate(DBP)	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$
2	邻苯二甲酸丁苄酯	benzyl butyl phthalate(BBP)	85-68-7	$C_{19}H_{20}O_4$
3	邻苯二甲酸二己酯	di-n-Hexyl phthalate(DNHP)	84-75-3	$C_{24}H_{38}O_4$
4	邻苯二甲酸二辛酯	dioctyl phthalate(DOP)	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$
5	邻苯二甲酸二异壬酯	di-iso-nonyl phthalate(DINP)[a]	28553-12-0[b]	$C_{26}H_{42}O_4$
			68515-48-0[c]	
6	邻苯二甲酸二异癸酯	di-iso-decyl phthalate(DIDP)[a]	26761-40-0[d]	$C_{28}H_{46}O_4$
			68515-49-1[e]	

[a] DINP和DIDP的化学结构式只是它们各自的同分异构体中的一种。

[b] CAS编号28553-12-0是邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）一类同分异构体的混合物，此物质适宜标准品。

[c] CAS编号68515-48-0是邻苯二甲酸酯的混合物，含有三类同分异构体：邻苯二甲酸二异辛酯（DIOP），邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP），邻苯二甲酸二异十一酯（DIUP），其中，主要成分是DIDP。

[d] CAS编号26761-40-0是邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）一类同分异构体的混合物，此物质适宜标准品。

[e] CAS编号68515-49-1是邻苯二甲酸酯的混合物，含有三类同分异构体：邻苯二甲酸二异壬酯（DINP），邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP），邻苯二甲酸二异十一酯（DIUP），其中，主要成分是DIDP。

E.2.3 标准储备溶液：分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯标准品，用乙酸乙酯配制成邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）、邻苯二甲酸二己酯（DNHP）、邻苯二甲酸二辛酯（DOP）浓度为5 g/L，邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）浓度为50 g/L的混合标准储备溶液。

注：标准储备溶液宜在0 ℃～4 ℃冰箱中保存，有效期6个月。

E.2.4 标准工作溶液：采用逐级稀释的方法配制DBP、BBP、DNHP、DOP浓度从0.5 mg/L到10 mg/L，DINP、DIDP浓度从5 mg/L到100 mg/L之间的其中一级或者几级混合标准工作溶液。

注：标准储备溶液宜在0 ℃～4 ℃冰箱中保存，有效期3个月。

E.2.5 有机系微孔滤膜：孔径 0.45 μm。

E.3 仪器和设备

气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)。

E.4 测定

E.4.1 GC-MS 工作条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的通用参数，设定的参数应保证色谱测定时，被测组分与其他组分能够得到有效的分离。以下参数可供参考：

a) 色谱柱：石英毛细管柱；
b) 程序升温；
c) 载气：氦气，纯度≥99.999%；
d) 进样方式：分流进样；
e) 离子源：电子电离源(EI)；
f) 电子能量：70 eV；
g) 测定方式：全扫描的总离子流图(TIC)定性，选择离子监测(SIM)定量。

E.4.2 定性分析

进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致，并且在扣除背景后样品质谱图中，所有选择离子均出现，而且其丰度比与标准品的丰度比相一致(相对丰度＞50%，允许±10%的偏差；相对丰度在 20%～50%之间，允许±15%的偏差；相对丰度在 10%～20%之间，允许±20%的偏差；相对丰度≤10%，允许±50%的偏差)，则可判断样品中存在相应的邻苯二甲酸酯。

注：在 E.4.1 条件下，6 种邻苯二甲酸酯的特征离子及其丰度比参见表 E.2。

表 E.2 6 种邻苯二甲酸酯的特征离子

序号	名称	选择离子 m/z	丰度比
1	DBP	149,150,223,205	100∶9∶5∶4
2	BBP	149,91,206,238	100∶72∶23∶3
3	DNHP	149,43,41,029	100∶27∶16∶12
4	DOP	149,279,150,261,	100∶18∶10∶3
5	DINP	149,127,293,167	100∶14∶9∶6
6	DIDP	149,141,307,150	100∶21∶16∶10

E.4.3 定量分析

根据试液中被测物含量情况，选定浓度相近的标准工作溶液(E.2.4)，按 E.4.1 相同条件，分别对标准工作溶液与试液等体积参插进样测定。标准溶液和试液中待测定的邻苯二甲酸酯的响应值均应在仪器检测的线性范围内，如果试液的检测响应值超出仪器检测的线性范围，可适当稀释后测定。

本标准采用外标法对邻苯二甲酸酯进行定量分析。在色谱图中，选取适当的定量选择离子(参见表 E.2)进行峰面积积分，DINP 和 DIDP 应分别将其所有同分异构体的色谱峰组的基线拉平后积分，计

算其面积的总和，按式(E.1)计算样品中每种邻苯二甲酸酯的含量。

DINP 和 DIDP 由于包含不可分离的同分异构体，出峰存在部分重叠，并且如同时存在 DOP，在色谱图上 DOP 出峰也会与 DINP 出峰出现重叠。因此在选取定量离子时避免 DOP、DINP、DIDP 之间的相互干扰，DOP 选择 m/z=293，DIDP 选择 m/z=307 可在最大程度上减少相互之间的干扰。

E.5 结果计算

样品中每种邻苯二甲酸酯的含量按式(1)计算：

$$w_i = \frac{\rho_{is} \times (A_i - A_{ib}) \times V}{A_{is} \times m_s} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (E.1)$$

式中：

w_i ——试样中邻苯二甲酸酯 i 的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

ρ_{is} ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

A_i ——试液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和；

A_{ib}——空白中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和；

V ——试液定容体积，单位为毫升(mL)；

A_{is}——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和；

m_s ——试样质量，单位为克(g)。

计算结果表示到个位数，保留 3 位有效位数。

E.6 检测低限和精密度

E.6.1 检测低限

本方法对 6 种邻苯二甲酸酯含量的检测低限为：

DBP、BBP、DNHP、DOP：10 mg/kg；

DINP、DIDP：50 mg/kg。

E.6.2 回收率

在试料中定量加入适当已知浓度的标准溶液，按上述检测步骤 E.4 进行回收率分析。本标准的 6 种邻苯二甲酸酯的回收率为 85%～115%。

E.6.3 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%，以 95%的置信度为前提。