

ICS 83. 140. 99

G 40

# 上海市团体标准

T/SHHJ012-2018

## 外墙涂料（合成树脂乳液）有害物质限量

Limit of harmful substances of exterior paint( Synthetic resin emulsion)

2018-3-20 发布

2018-6-01 实施

上海市化学建材行业协会

发布





# 目次

前言.....	II
1 范围.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 术语和定义.....	3
4 要求.....	4
5 试验方法.....	4
6 检验规则.....	4
7 检测报告.....	5
附录 A（规范性附录）外墙涂料（合成树脂乳液）中有害物质限量的测试（顶空-气相色谱-质谱法） .....	6
附录 B（规范性附录）线性回归曲线.....	10
附录 C（资料性附录）检测报告.....	11

## 前言

根据党的十九大及中央经济工作会议“污染防治要使主要污染物排放总量继续明显减少，生态环境质量总体改善”精神，为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《上海市环境保护条例》、《上海市大气污染防治条例》等法律法规，为落实《上海市大气污染防治强化措施实施方案（2018-2020）》，保护环境、防治污染，控制外墙涂料使用过程中有害物质释放量，制定本标准。

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准是首次发布，将根据目前常用的外墙涂料产品制定系列化的标准体系（其中包括合成树脂乳液、弹性、砂壁状、水性多彩等）。

本标准委托上海市化学建材行业协会负责解释。

本标准上海市化学建材行业协会团体标准，由上海市化学建材行业协会认可的单位使用，鼓励非协会会员的生产企业执行本标准。

执行本标准的检测机构应向上海市化学建材行业协会提出申请、登记备案，自觉维护本标准的公正性和权威性，并接受上海市化学建材行业协会的监督，必要时由上海市化学建材行业协会指定的检测机构进行仲裁检测。

本标准主要起草单位：上海市化学建材行业协会。

本标准参加起草单位：上海市化学建材行业协会建筑涂料分会、上海市房屋修建行业协会材料专业委员会、上海建科检验有限公司、阿克苏诺贝尔太古漆油（上海）有限公司、上海典来涂料有限公司、上海凡瑞得新型建材有限公司、广东华润涂料有限公司、上海嘉宝莉涂料有限公司、立邦涂料（中国）有限公司、铃鹿复合建材（上海）有限公司、上海欧瑞涂料有限公司、上海侨茂建筑防水涂料有限公司、上海三科涂料化工有限公司、四国化研（上海）有限公司、炫杰复合材料（上海）有限公司、台州市浙邦建材有限公司、浙江宝佳丽节能科技有限公司、鳄鱼制漆（上海）有限公司、上海奥可斯涂料有限公司、上海中南建筑材料有限公司、上海耐加保节能材料有限公司、紫荆花涂料（上海）有限公司。

本标准主要起草人：廖颖芳、蔡平、周佩玲、郭茜、李威、高文才、陆炜、王燕、吴海英、赵陈超、王晓炜、张杰、周仙正、刘益平、许海峰、曹云龙、徐金枝、闵春红、李万宝。

本标准 2018 年 03 月首次发布。

## 外墙涂料（合成树脂乳液）有害物质限量

### 1 范围

本标准规定了外墙涂料（合成树脂乳液）有害物质限量的术语和定义、要求、试验方法、检验规则和检测报告。

本标准适用于合成树脂乳液型外墙涂料。

### 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。凡是不注年代号的引用文件，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
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**总挥发性有机化合物 (TVOC) volatile organic compound content**

TVOC 是指用气相色谱非极性色谱柱（极性指数小于 10）进行分析，保留时间在正己烷和正十六烷之间并包括它们在内的已知和未知的挥发性有机化合物总称。

#### 3.2

**完全汽化 full evaporation**

将液体样品中的挥发性有机化合物由液态转变成气态的方法。

#### 3.3

**标准储备混合物 stock reference compound mixture**

由纯物质制备的混合物，用于标准加入法。

注：标准储备混合物的浓度由样品中各个组分的原始质量及其纯度决定。

#### 3.4

**多点加入法 multiple standard addition method**

通过向样品中加入已知量的标准储备混合物来测定挥发性有机化合物限量的方法。

## 4 要求

### 4.1 外墙涂料（合成树脂乳液）中有害物质限量要求

外墙涂料（合成树脂乳液）中有害物质限量应符合表 1 的要求。

**表 1 外墙涂料（合成树脂乳液）中有害物质限量技术指标**

项目	指标
总挥发性有机化合物（TVOC）限量/（g/m <sup>2</sup> ）	≤20

## 5 试验方法

### 5.1 样品保存环境条件

采用温度为（23±2）℃、相对湿度为（50±10）%RH 的保存环境。

### 5.2 取样

产品取样应按 GB/T 3186 的规定进行。

### 5.3 外墙涂料（合成树脂乳液）中有害物质限量

外墙涂料（合成树脂乳液）中有害物质限量的测定按照本标准附录 A 中规定的方法进行。

## 6 检验规则

### 6.1 见证取样

施工过程中使用到的外墙涂料（合成树脂乳液）产品的取样，应在第三方见证的情况下进行。

### 6.2 取样要求

6.2.1 每项工程中同种外墙涂料（合成树脂乳液）产品为一个批次。每个批次的取样量按照表 2 中的规定进行：

**表 2 外墙涂料（合成树脂乳液）产品取样量**

产品施工面积/m <sup>2</sup>	取样数量/组	样品规格
≤2000	≥2	500mL
2000~4000	≥3	
≥4000	≥4	

6.2.2 外墙涂料（合成树脂乳液）产品应在工程开始前直接从施工现场取样；取样前应先对样品进行搅拌，搅拌材料必须为惰性材料且不会污染样品，取出的样品应盛装于金属或者惰性材料罐中并密封，如现场样品盛装于小桶（容量小于 5L）中，可直接对原装桶密封后取样。样品取样后应尽快送达实验室，并立即开始测试。

6.2.3 取样的同时应确认不同批次样品的涂布量及涂刷次数，涂布量以千克每平方米每遍( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{次}$ )计。

### 6.3 判定规则

6.3.1 每组样品所有项目检验结果均达到本标准技术要求时，判定该组样品符合本标准要求；若有任一项未达到本标准技术要求，则判定该组样品不符合本标准要求。

6.3.2 检验结果的判定按 GB/T 8170 中修约值比较法进行，当检验结果修约为 0、0.0、0.00 等时，结果以一位有效数字报出。

6.3.2 必要时在报出检验结果时注明产品明示的施工配比。

## 7 检测报告

检验报告至少应包含如下信息。

- a) 样品送达实验室的日期；
- b) 样品检测结果及判定；
- c) 样品状态描述，如颜色、厚度等；
- d) 必要时提供多组分配比信息；
- e) 样品的涂布量及涂布次数；
- f) 工程名称、取样日期、固化时间、取样部位等；
- g) 样品照片。

## 附录 A (规范性附录)

### 外墙涂料（合成树脂乳液）中有害物质含量的测试（顶空-气相色谱-质谱法）

#### A.1 范围

本附录规定了外墙涂料（合成树脂乳液）有害物质含量的测试方法。

#### A.2 原理

采用顶空进样器使少量稀释后的样品中的挥发性有机化合物完全汽化，然后用气相色谱-质谱分析法测定其含量，对相对保留时间低于十六烷的所有组分的峰面积进行积分，采用标准储备混合物作为标准添加物以四种浓度等级来测定所释放的TVOC含量。测定结果是基于标准储备混合物的平均响应因子。

#### A.3 仪器

普通的实验室仪器和玻璃器皿，以及下列仪器：

A. 3.1 顶空-气相色谱系统：顶空进样器，具有自动进样系统，与样品所接触的顶空进样器所有部件（例如：分配针头、分配阀、输送管）都应能够加热。气相色谱-质谱联用仪，由具有自动样品传输器以及能进行程序升温并配备毛细管的气相色谱仪、质量选择检测器和数据处理系统组成。

A. 3.2 非极性石英毛细管柱：固定相由95%~100%的二甲基硅酮和5%~0%的苯基硅酮组成。

注：例如：柱长30m，内径0.32mm，并涂有95%二甲基硅酮和5%的苯基硅酮混合物（膜厚约1 $\mu$ m）的毛细管柱适用于实验室测试。

A. 3.3 定量注射器：500 $\mu$ L。

A. 3.4 一次性注射器：2mL。

A. 3.5 顶空瓶，容量约20mL，并配有涂有聚四氟乙烯（PTFE）的丁基橡胶或硅橡胶隔垫瓶盖。由于本标准中规定的试验条件会导致小瓶内具有相当高的压力，需小心确保小瓶密封。

A. 3.6 容量瓶：1L。

A. 3.7 分析天平：精度为0.1mg。

A. 3.8 托盘天平：精度为0.1g。

#### A.4 试剂和材料

除非另有规定，只能使用已确认为的分析级的试剂（纯度大于99 %）及符合GB/T 6682中规定的1级水。

##### A.4.1 气体

载气：干燥无氧的氦气，纯度至少为99.995 %（体积分数）。

A.4.2 标准储备混合物，含有下列代表性的标准化合物：

——二乙二醇丁醚；

——二乙二醇丁醚乙酸酯；

——二乙二醇乙醚乙酸酯；

——正丁醇；



- 1,3-丙二醇;
- 丙烯酸丁酯;
- 苯乙烯。

每一种标准化合物用分析天平(A.3.7)各称取约1g(精确至1mg)至隔垫密封的小瓶(A.3.5)中,先加入高沸点化合物,再加入低沸点化合物。只有在加入每一种标准化合物时才除去瓶盖。在标准混合物中加入约1000mg/kg的阻聚剂(A.4.4)。

注:将所用标准化合物预先冷却或用移液管移取法能减少称重时易挥发物质的蒸发。

A.4.3 柠檬酸盐缓冲溶液, pH5.0:可从市场上购买,也可以自己制备,制备时在1L的容量瓶中加入20.265g柠檬酸和7.840g氢氧化钠,并在20℃下加入去离子水至刻度。

A.4.4 聚合反应抑制剂:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚或N,N-二甲基二硫代氨基甲酸酯的水合酸性钠盐。

A.4.5 正己烷,正十六烷:纯度至少为99.5%(质量分数)。

## A.5 测试步骤

### A.5.1 原样的稀释

在带隔垫瓶盖的顶空瓶(A.3.5)中加入5g试样(试样应充分搅拌后称取)5g柠檬酸盐缓冲溶液(A.4.3)(均精确到0.01g),密封并混合均匀。

### A.5.2 多级标准添加物的分析试样的制备

按A.5.1制备5份稀释后的样品,用500μL定量注射器(A.3.3)分别加入0μL,100μL,200μL,300μL和500μL标准储备混合物(A.4.2)。称量记录添加质量(精确到0.1mg)密封后并充分混合均匀。

再次用力摇晃密封的小瓶,在五个空的顶空瓶(A.3.5)中各称取(15±3)mg已加入标准添加物的试样(精确到0.1mg),并立即密封小瓶,用于分析。

注:初始试样的质量越大会因瓶内压力增加而导致分析结果有误。

### A.5.3 分析

将按A.5.2准备好的顶空瓶放入顶空进样器中。

#### A.5.3.1 顶空进样器

样品平衡温度	150℃;
传送管和分配阀的控制温度	160℃;
平衡时间	4min。

#### A.5.3.2 气相色谱-质谱仪

根据仪器的设置调节气相色谱-质谱的条件,以下示例仅供参考。

示例:带样品环路的顶空进样器(或者采用等压法的顶空进样器)

毛细管柱:长30m,内径0.32mm,涂有95%的二甲基硅酮和5%苯基硅酮混合物(膜厚约1μm); 温度:进样口温度:250℃;

程序升温:初始温度:100℃,以8℃/min的速率升温至280℃保持5min;

离子源温度:250℃;(或根据仪器设备供应商所要求的温度进行设置)

四级杆温度:230℃;(或根据仪器设备供应商所要求的温度进行设置)

传输线温度:280℃;

载气流速:1.5mL/min;

分流比:1:10;

扫描范围:(20~350)amu。

## A.5.4 积分终点确定

通过单独的 GC-MS 分析确定正己烷、正十六烷的保留时间，该保留时间之间即为 TVOC 测定的积分起点和积分终点（积分包含正己烷和正十六烷的出峰）。

## A.6 评定方法

## A.6.1 峰面积的计算

对保留时间在正己烷到正十六烷之间的所有峰面积进行积分（包含正己烷和正十六烷），得到峰面积总和来评定色谱图。

注：在测定峰面积时，积分值中所包括的峰的信号/噪声比例至少为 5:1。

标准加入法的测定准确度主要受样品称入顶空瓶时精密度的影响。为避免过早的挥发损失，操作时动作要快。基于这个原因，实际操作时 15mg 的样品质量只是近似量，因此将每次分析的峰面积按式（1）除以实际样品的质量归一化至 1mg 样品的峰面积。

$$A_{\text{归一}} = \frac{A}{m \times \frac{m_p}{m_p + m_b}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $A_{\text{归一}}$  —— 归一化至 1mg 试样校准后的峰面积，单位为峰面积每毫克（峰面积/mg）；
- $A$  —— 保留时间在正己烷到十六烷之间的所有峰的积分面积；
- $m$  —— 试样（A.5.2 待测试样）的质量，单位为毫克（mg）；
- $m_p$  —— 样品（A.5.1 中试样）的质量，单位为克（g）；
- $m_b$  —— 加入到原样中的柠檬酸缓冲溶液（A.5.1）的质量，单位为克（g）。

## A.6.2 外墙涂料（合成树脂乳液）有害物质限量的计算

通过计算，将归一化后的峰面积以及所对相应的标准添加物量作图进行线性回归分析。线性回归曲线的编制见附录 B。

从纵轴上的截距  $A_y$  以及线性回归曲线的斜率  $K$ （见附录 B），按式（2）计算原样质量  $m_p$  中 TVOC 总量  $m_{\text{tvoc}}$ ，单位为毫克（mg）。

$$m_{\text{tvoc}} = \frac{A_y}{K} \quad \dots\dots\dots (2)$$

注：线性回归曲线最高点的纵坐标应大于截距  $A_y$  的两倍以上，如小于两倍需通过增加标准添加物添加量或减少试样的称样量等措施来满足比值要求，最高点的峰面积与截距  $A_y$  比值过低会影响标准添加物对线性回归曲线制作的准确性。

按式（3）计算外墙涂料（合成树脂乳液）有害物质限量（W）：

$$W = \frac{m_{\text{tvoc}}}{m_p} \times B \times S \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $W$  —— 外墙涂料（合成树脂乳液）TVOC 限量，单位为克每平方米（g/m<sup>2</sup>）；
- $m_{\text{tvoc}}$  —— 原样质量  $m_p$  中 TVOC 总量，单位为毫克（mg）；
- $m_p$  —— 样品（A.5.1）的质量，单位为克（g）；
- $B$  —— 该产品施工的涂布量，单位千克每平方米每遍（kg/m<sup>2</sup>/遍）；
- $C$  —— 该产品施工的涂布次数，单位次。

## A.7 精密度

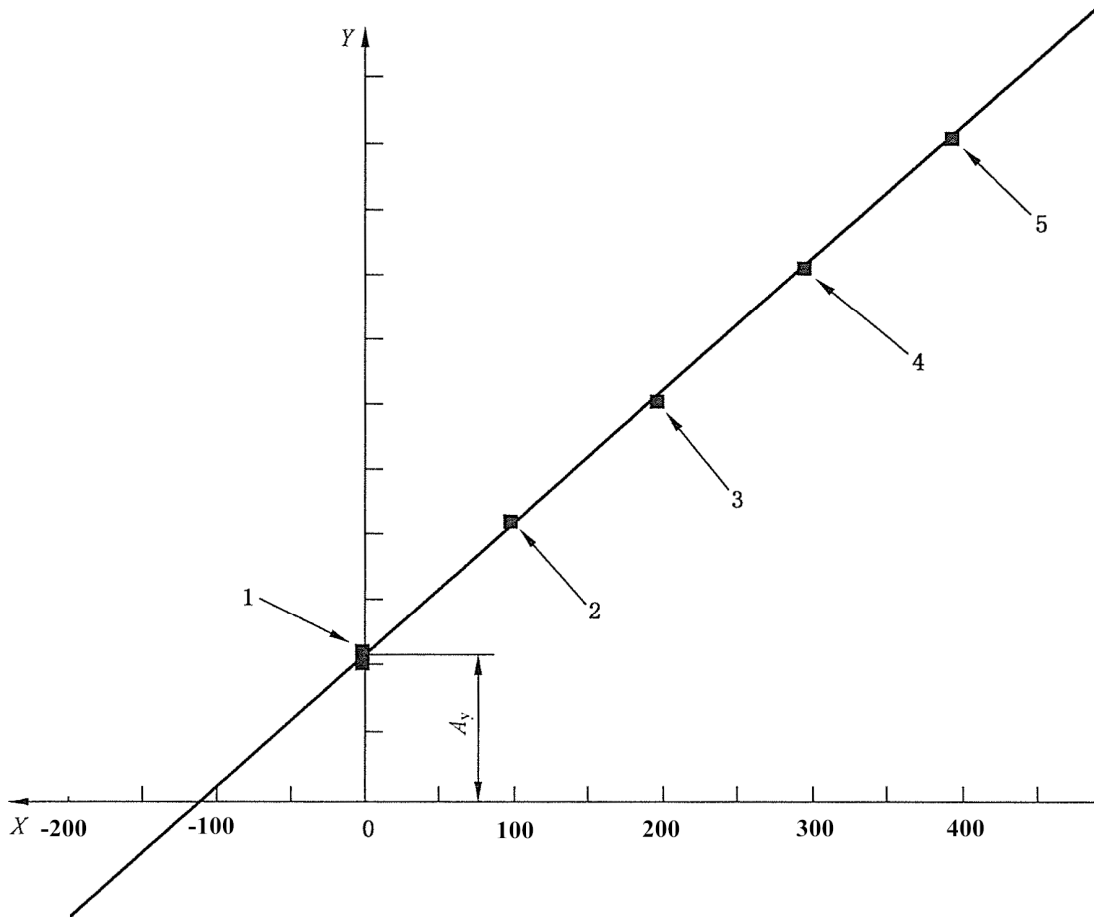
### A.7.1 重复性限 (r)

重复性限  $r$ ，是指由同一操作者在同一实验室用标准化的试验方法对同一材料在短的时间间隔内所得到的两个单一试验结果之间的绝对差值低于重复性限值  $r$ ，则结果值得信赖。对于本方法  $r$  为 10%，可预期其概率为 95%。

### A.7.2 再现性限 (R)

再现性限  $R$ ，是指由不同操作者在不同实验室用标准化的试验方法对同一材料所得到的两个试验结果之间的绝对差值低于再现性限值  $R$ ，则结果值得信赖。对于本方法  $R$  为 30%，可预期其概率为 95%。

附录 B  
(规范性附录)  
线性回归曲线



- X —— 目标标准添加物的量，单位为毫克 (mg)；
- Y —— 归一化后峰面积值，单位为面积单位值每毫克 (面积单位值/mg)；
- 1 —— 未添加多级标准添加物的分析试样；
- 2 —— 添加第一级标准添加物的分析试样；
- 3 —— 添加第二级标准添加物的分析试样；
- 4 —— 添加第三级标准添加物的分析试样；
- 5 —— 添加第四级标准添加物的分析试样；
- $A_y$  —— 线性回归曲线纵轴上的截距。

图 B. 1 线性回归曲线图

附 录 C  
(资料性附录)  
检测报告

报告编号: XXXXXXXX

## 检测报告

共 3 页第 1 页

样品名称		检验类别	
型号规格/等级		商标	
批号或编号		样品数量	
生产日期		代表批数量	
委托单位名称			
生产单位名称			
工程名称		工程地址	
样品见证		取样部位	
涂布量/遍数		取样日期	
委托单编号		送样日期	
样品编号		委托日期	
样品状态描述			
检验依据			
检验日期			
检验结论	检验机构(盖章) 签发日期:		
委托单位 通讯资料	地址		
	邮编		电话
备注			

批准人姓名:  
签字:

审核人姓名:  
签字:

编制/主检人姓名:  
签字:

## 检测报告 (续页)

共 3 页第 2 页

检验结果汇总				
序号	检测项目	标准值	检测结果	单项判定
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
说明				

## 检测报告 (续页)

共 3 页第 3 页

样品照片

(本报告内容结束)

### 参 考 文 献

- [1] VDA 277 汽车内非金属材料的有机物散发测定
  - [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
  - [3] ASTM D 3960 色漆和相关涂料中挥发性有机化合物（VOC）含量的测定方法标准
  - [4] 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
  - [5] VDA 277 汽车内非金属材料的有机物散发测定
-



