



中华人民共和国国家标准

GB 24410—2009

室内装饰装修材料 水性木器涂料中有害物质限量

Indoor decorating and refurbishing materials—
Limit of harmful substances of water based woodenware coatings

2009-09-30 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准全部技术内容为强制性。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：中海油常州涂料化工研究院、广东华润涂料有限公司、卜内门太古漆油(中国)有限公司、广东嘉宝莉化工有限公司、立邦涂料(广州)有限公司、拜耳材料科技贸易(上海)有限公司、巴斯夫(中国)有限公司、江苏大象东亚制漆有限公司、新欧宝化工(上海)有限公司、三棵树涂料股份有限公司、南京天祥涂料有限公司、上海中南建筑材料公司、中华制漆(深圳)有限公司、金鱼涂料集团石家庄市油漆厂、深圳市展辰达化工有限公司、恒昌石油化工有限公司、南康市大澳涂料有限公司、昆山市世名科技开发有限公司、广东华隆涂料实业有限公司。

本标准主要起草人：赵玲、于滨、孔志元、刘红、陈小文、许有为、贺丹丹、施国萍、俞云表、杨少武、曾一文、罗启涛、李洪金、王大期、王智、希国栋、陈寿生、张 强、方学平、吕仕铭、麦全旺。

室内装饰装修材料 水性木器涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了室内装饰装修用水性木器涂料和木器用水性腻子中对人体和环境有害的物质容许限量的要求、试验方法、检验规则、包装标志、涂装安全及防护等内容。

本标准适用于室内装饰装修和工厂化涂装用水性木器涂料以及木器用水性腻子。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(GB/T 3186—2006,ISO 15528:2000,IDT)

GB/T 6750 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法(GB/T 6750—2007,ISO 2811-1:1997,IDT)

GB/T 9750 涂料产品包装标志

GB 18582—2008 室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

挥发性有机化合物(VOC) volatile organic compounds

在 101.3 kPa 标准大气压下,任何初沸点低于或等于 250 ℃ 的有机化合物。

3.2

挥发性有机化合物含量 volatile organic compounds content

按规定的测试方法测试产品所得到的挥发性有机化合物的含量。

注 1: 涂料产品以扣除水分后的挥发性有机化合物的含量计,以克每升(g/L)表示。

注 2: 腻子产品以不扣除水分的挥发性有机化合物的含量计,以克每千克(g/kg)表示。

4 要求

产品中有害物质限量应符合表 1 的要求。

表 1 有害物质限量的要求

项 目	限 量 值	
	涂 料 ^a	腻 子 ^b
挥发性有机化合物含量 ≤	300 g/L	60 g/kg
苯系物含量(苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和)/(mg/kg) ≤	300	
乙二醇醚及其酯类含量(乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯总和)/(mg/kg) ≤	300	

表 1 (续)

项 目		限 量 值	
		涂 料 ^a	腻子 ^b
游离甲醛含量/(mg/kg) ≤		100	
可溶性重金属含量(限色漆和腻子)/ (mg/kg) ≤	铅 Pb	90	
	镉 Cd	75	
	铬 Cr	60	
	汞 Hg	60	
^a 对于双组分或多组分组成的涂料,应按产品规定的配比混合后测定。水不作为一个组分,测定时不考虑稀释配比。 ^b 粉状腻子除可溶性重金属项目直接测定粉体外,其余项目是指按产品规定的配比将粉体与水或胶粘剂等其他液体混合后测定。如配比为某一范围时,水应按照水用量最小的配比量混合后测定,胶粘剂等其他液体应按照其用量最大的配比量混合后测定。			

5 试验方法

5.1 取样

产品取样应按 GB/T 3186 规定进行。

5.2 试验方法

5.2.1 挥发性有机化合物含量的测试按本标准中附录 A 规定进行。涂料产品测试结果的计算按附录 A 中 A.7.2 进行;腻子产品测试结果的计算按附录 A 中 A.7.1 进行。

注:所有腻子样品不做水分含量和密度的测试。

5.2.2 苯系物含量(苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和)的测试按本标准中附录 A 的规定进行。测试结果的计算按附录 A 中 A.7.3 进行。

5.2.3 乙二醇醚及其酯类含量(乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯总和)的测试按本标准中附录 A 的规定进行。测试结果的计算按附录 A 中 A.7.4 进行。

5.2.4 游离甲醛含量的测试按 GB 18582—2008 中附录 C 的规定进行。

5.2.5 可溶性重金属含量(铅、镉、铬和汞)的测试按 GB 18582—2008 中附录 D 的规定进行。结果是以每千克漆膜中所含可溶性重金属的毫克数表示。粉状腻子直接用粉体测试。

注:也可使用其他合适的分析仪器如电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)等测定处理后试验溶液中的可溶性铅、镉、铬、汞的含量,并根据仪器制造商的相关说明进行操作和测试,但在试验报告中要注明采用的分析仪器。

6 检验规则

6.1 本标准所列的全部要求均为型式检验项目。

6.1.1 在正常生产情况下,每年至少进行一次型式检验。

6.1.2 有下列情况之一时应随时进行型式检验:

- 新产品最初定型时;
- 产品异地生产时;
- 生产配方、工艺及原材料有较大改变时;
- 停产三个月后又恢复生产时。

6.2 检验结果的判定

6.2.1 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。当修约后的检验结果为 0 时,结果以一位有效数字报出。

6.2.2 双组分(或多组分)组成的涂料和粉状腻子报出检验结果时应同时注明配制比例。

6.2.3 所有项目的检验结果均达到本标准的要求时,产品为符合本标准要求。

7 包装标志

7.1 产品包装标志除应符合 GB/T 9750 的规定外,按本标准检验合格的产品可在包装标志上明示。

7.2 对于由双组分或多组分配套组成的涂料或腻子,包装标志上或产品说明书中应明确各组分施工配比。

8 涂装安全及防护

8.1 涂装时应保证室内通风良好。

8.2 涂装时施工人员应穿戴好必要的防护用品。

8.3 涂装完成后继续保持室内空气流通。

附录 A

(规范性附录)

挥发性有机化合物、苯系物、乙二醇醚及其酯类含量的测试——气相色谱法

A.1 范围

本方法规定了水性木器涂料和水性腻子中挥发性有机化合物(VOC)、苯系物(苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和)、乙二醇醚及其酯类(乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯总和)含量的测试方法。

A.2 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,用内标法测试其含量。

A.3 材料和试剂

A.3.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.3 助燃气:空气。

A.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。

A.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%(质量百分数),或已知纯度。例如:异丁醇、乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚等。

A.3.6 校准化合物

本标准中校准化合物包括:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯、丙酮、乙醇、异丙醇、三乙胺、异丁醇、1-丁醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、乙酸正丁酯、二甲基乙醇胺、甲基异戊基酮、丙二醇正丁醚、乙二醇单丁醚、1,2-丙二醇、乙二醇、N-甲基吡咯烷酮、二丙二醇正丁醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇苯醚、二乙二醇、乙二醇苯醚。校准化合物纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。

A.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、甲醇或四氢呋喃等溶剂。

A.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℃)。

A.4 仪器设备

A.4.1 气相色谱仪,具有以下配置:

A.4.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换;

A.4.1.2 程序升温控制器;

A.4.1.3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

A.4.1.3.1 火焰离子化检测器(FID);

A.4.1.3.2 已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器;

A.4.1.3.3 已校准的傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱仪)。

注:如果选用A.4.1.3.2或A.4.1.3.3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。

A. 4. 1. 4 色谱柱: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;

A. 4. 2 进样器:容量至少应为进样量的两倍;

A. 4. 3 配样瓶:约 20 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖;

A. 4. 4 天平:精度 0.1 mg。

A. 5 气相色谱测试条件

A. 5. 1 色谱条件 1

色谱柱(基本柱):6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱,60 m×0.32 mm×1.0 μm;

进样口温度:250 °C;

检测器:FID,温度:260 °C;

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

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:1.0 μL。

A. 5. 2 色谱条件 2

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

进样口温度:240 °C;

检测器:FID,温度:250 °C;

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

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:1.0 μL。

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。

A. 6 测试步骤

A. 6. 1 密度

密度的测试按 GB/T 6750 进行。

A. 6. 2 水分含量

水分含量的测试按 GB 18582—2008 中附录 B 进行。

A. 6. 3 挥发性有机化合物、苯系物(苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和)、乙二醇醚及其酯类(乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯总和)含量

A. 6. 3. 1 色谱仪参数优化

按 A. 5 中的色谱条件,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。

A. 6. 3. 2 定性分析

定性鉴定试样中有无 A. 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(A. 4. 1. 3. 2)或 FT-IR 光谱仪(A. 4. 1. 3. 3)联用,并使用 A. 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)(A. 4. 1. 3. 1)和 A. 4. 1. 4 中的色谱柱,并使用 A. 5 中给出的气相色谱测试条件,分别记录 A. 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。

A. 6. 3. 3 校准

A. 6. 3. 3. 1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)A. 6. 3. 2 鉴定出的各种校准化合物于配样瓶(A. 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(A. 3. 5)于同一配样瓶(A. 4. 3)中,用稀释溶剂(A. 3. 7)稀释混合物,密封配样瓶

(A.4.3)并摇匀。

A.6.3.3.2 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 A.6.3.1 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。按式(A.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots (A.1)$$

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。

A.6.3.3.3 若出现 A.3.6 条中校准化合物之外的化合物色谱峰,则假设其相对于异丁醇的校正因子为 1.0。

A.6.3.4 试样的测试

A.6.3.4.1 试样的配制:称取搅拌均匀后的试样 1 g(精确至 0.1 mg)以及与被测物质量近似相等的内标物(A.3.5)于配样瓶(A.4.3)中,加入 10 mL 稀释溶剂(A.3.7)稀释试样,密封配样瓶(A.4.3)并摇匀。

A.6.3.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

A.6.3.4.3 将标记物(A.3.8)注入气相色谱仪中,记录其在 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。

A.6.3.4.4 将 1 μ L 按 A.6.3.4.1 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。

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

式中:

w_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);

A_{is} ——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。

A.7 计算

A.7.1 腻子产品按式(A.3)计算 VOC 含量:

$$w(\text{VOC}) = \sum w_i \times 1\,000 \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

$w(\text{VOC})$ ——腻子产品的 VOC 含量,单位为克每千克(g/kg);

w_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);

1 000——转换因子。

测试方法检出限:1 g/kg。

A.7.2 涂料产品按式(A.4)计算 VOC 含量:

$$\rho(\text{VOC}) = \frac{\sum w_i}{1 - \rho_s \times \frac{w_w}{\rho_w}} \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——涂料产品的 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,单位为克每克(g/g);

w_w ——测试试样中水的质量分数,单位为克每克(g/g);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

ρ_w ——水的密度(23 ℃),单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

测试方法检出限:2 g/L。

A.7.3 涂料和腻子产品中苯系物(苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和)的计算

先按式(A.2)分别计算苯、甲苯、乙苯和二甲苯各自的质量分数 m_i ,然后按式(A.5)计算产品中苯、甲苯、乙苯和二甲苯的总和:

$$w_b = \sum w_i \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (\text{A.5})$$

式中:

w_b ——产品中苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_i ——测试试样中被测组分 i (苯、甲苯、乙苯和二甲苯)的质量分数,单位为克每克(g/g);

10^6 ——转换因子。

测试方法检出限:四种苯系物总和 50 mg/kg。

A.7.4 涂料和腻子产品中乙二醇醚及其酯类(乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯总和)的计算

先按式(A.2)分别计算乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯各自的质量分数 m_i ,然后按式(A.6)计算产品中乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯的总和:

$$w_{mz} = \sum w_i \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (\text{A.6})$$

式中:

w_{mz} ——产品中乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯总和的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_i ——测试试样中被测组分 i (乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯)的质量分数,单位为克每克(g/g);

10^6 ——转换因子。

测试方法检出限:五种乙二醇醚及其酯类总和 50 mg/kg。

A.8 精密度

A.8.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差小于 10%。

A.8.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差小于 20%。