



中华人民共和国国家标准

GB/T 38608—2020

油墨中可挥发性有机化合物(VOCs) 含量的测定方法

Method for determination of the volatile organic compounds (VOCs)
content in the ink

2020-03-31 发布

2020-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国油墨标准化技术委员会(SAC/TC 127)归口。

本标准起草单位:北京印刷学院、洋紫荆油墨(中山)有限公司、山西精华科工贸有限公司、新东方油墨有限公司、成都托展新材料股份有限公司、杭华油墨股份有限公司、苏州博莱特新材料有限公司、广东天龙油墨有限公司、天津东洋油墨有限公司、黄山新力油墨科技有限公司、深圳市布瑞特水墨涂料有限公司。

本标准主要起草人:黄蓓青、吴少棠、王重声、刘国文、王强、马志强、李光明、余中华、叶宁、汪建中、张丰年。

油墨中可挥发性有机化合物(VOCs) 含量的测定方法

1 范围

本标准规定了油墨及类似产品中可挥发性有机化合物(VOCs)含量的检测方法和测试报告。
本标准适用于各种油墨及类似产品。

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—2006 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

GB/T 6283—2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)

GB/T 23993—2009 水性涂料中甲醛含量的测定 乙酰丙酮分光光度法

GB/T 32710.10—2016 环境试验仪器及设备安全规范 第10部分:电热干燥箱及电热鼓风干燥箱

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

油墨 ink

由着色剂、连结料、辅助剂等成分组成的分散体系,在印刷过程中被转移到承印物上的着色物质。

[GB/T 15962—2018,定义 2.1]

3.2

挥发性有机化合物 volatile organic compounds; VOCs

在 101.3 kPa 标准压力下,任何初沸点低于或等于 250 °C 的有机化合物。

[HJ 2542—2016,定义 3.2]

3.3

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

在规定条件下,所测得的油墨中存在可挥发性有机化合物的含量。

注:改写 GB/T 23985—2009,定义 3.2。

4 检测方法

4.1 本标准假定挥发物是水和有机化合物,油墨中预期 VOCs 含量(质量分数)大于 15% 时,产品中可挥发性有机化合物的含量采用差值法测定,方法按附录 A。

4.2 本标准假定挥发物是水和有机化合物,油墨中预期 VOCs 含量(质量分数)小于或等于 15% 时,产

品中可挥发性有机化合物的含量采用气相色谱法测定,方法按附录 B。

4.3 油墨中甲醛含量测定按 GB/T 23993—2009 规定的方法。

5 测试报告

测试报告应至少包括以下内容:

- a) 受检产品名称;
- b) 本标准编号、测试依据及检验方法;
- c) 试验结果;
- d) 偏离测试依据的任何试验条件;
- e) 由于协议或其他原因产生与规定测试程序的差异;
- f) 测试日期;
- g) 测试用仪器;
- h) 试验次数。

附录 A (规范性附录)

油墨中 VOCs 含量的测定方法 差值法

A.1 原理

称取一定量的油墨使其在规定或商定的温度加热至恒重,扣除水分含量后,其损失的质量为挥发性有机化合物的量。

A.2 设备

A.2.1 器皿:铝箔盒 40 mm×40 mm×10 mm,或根据需选择其他合适的器皿。

A.2.2 鼓风恒温烘箱,恒温波动度:±2℃。为保证试验安全,应选用强制对流烘箱,在安全条件下进行试验。

警示——为了防止爆炸或起火,对于含有易燃挥发性物质的样品应小心处理,应按 GB/T 32710.10—2016 执行。

A.2.3 干燥器,内放干燥剂。

A.2.4 分析天平:精确至 0.1 mg。

A.3 测试方法

A.3.1 取样

按 GB/T 3186—2006 规定的方法取样。

A.3.2 不挥发物含量测定

在烘箱内,干燥所用的器皿,曲别针,冷却至室温。称量带有曲别针的器皿,精确至 0.1 mg,然后以同样的精密度在器皿内称量并加入试样约(1.5±0.1)g(或根据需要取合适的质量),并将样品尽可能均匀地分散在器皿内(对于高黏度或结皮样品可用曲别针将样品在器皿中铺平)。

将器皿连同曲别针一起放入烘箱,在(100±5)℃温度下加热,当在 30 min 内质量变化小于±0.01 g 时,将装样品的器皿从烘箱中拿出,放在干燥器(A.2.3)中冷却至室温后进行称量。

试验至少平行测定两次。

注:若是含挥发性强的溶剂,则利用带塞称量瓶进行减量法称样。

A.3.3 水分含量测定

按 GB/T 6283—2008 给出的方法测定水分含量,以质量分数表示。要选择不受样品中含有的化合物干扰的卡尔费休试剂。如果化合物是未知的,可采用 B.5.2 中给出的方法进行定性鉴定。

注:如果样品中不含水,不必测定水含量,可将水含量设定为零。

A.3.4 计算

油墨样品中不挥发物质含量按式(A.1)计算:

$$\omega_{\text{NV}} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

- ω_{NV} ——油墨中不挥发物的含量,以质量分数表示, %;
- m_0 ——空器皿(包括曲别针)的质量,单位为克(g);
- m_1 ——加热前油墨试样和器皿的质量,单位为克(g);
- m_2 ——加热后油墨试样和器皿的质量,单位为克(g)。

油墨样品中挥发性有机化合物含量按式(A.2)计算：

$$\omega_{\text{VOCs}} = 100 - \omega_{\text{NV}} - \omega_{\text{w}} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

- ω_{VOCs} ——油墨样品中挥发性有机化合物含量,以质量分数表示, %;
- ω_{NV} ——油墨中不挥发物的含量,以质量分数表示, %;
- ω_{w} ——水分含量,以质量分数表示, %。

A.4 结果表示

两次测试结果的相对偏差不应大于 3%。
计算两个有效结果(平行测定)的平均值,报告结果精确至 0.1%。

A.5 精确性

A.5.1 重复性限(*r*)

以相对标准偏差表示,使用本测试方法得出的 5 个重复测定值的相对标准偏差不大于 3%。

A.5.2 再现性限(*R*)

以相对标准偏差表示,使用本测试方法得出的相对标准偏差不大于 5%。

附录 B

(规范性附录)

油墨中 VOCs 含量的测定方法 气相色谱法

B.1 原理

试样经处理后,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,用内标法以峰面积值来测试其含量。

B.2 仪器设备

B.2.1 气相色谱仪

B.2.1.1 分流进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口,分流比应可以调整且能够受到监控。

B.2.1.2 柱温箱

柱温箱的温度范围在 40 °C~300 °C,能够程序升温。柱温箱温度波动不应超过 1 °C。柱温箱的温度不应超过色谱柱的最高使用温度。

B.2.1.3 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):工作最高温度不应低于 300 °C。检测器的温度应至少高于柱温箱最高使用温度 10 °C,以防止冷凝。检测器的气体供给、样品注射量、分流比和增益设置应进行最优化处理,使用于计算的信号(峰面积)与物质数量成比例。

——质谱仪或其他质量型选择检测器:已校准并调谐过。

——傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱仪):已校准过。

B.2.1.4 色谱柱

选用毛细管柱,如二甲基聚硅氧烷、20%苯基/80%聚硅氧烷、聚乙二醇或 6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷等或相似型号。其长度能使被测挥发性有机化合物组分足够分离,最大内径可以是 0.32 mm,并涂以适当膜厚度的固定相。

示例:水性油墨可选用 20%苯基/80%聚硅氧烷毛细管柱(VOCOL 柱)。

B.2.1.5 进样器

进样器的容量至少是进样量两倍。

B.2.2 样品瓶

使用由化学惰性材料(如玻璃)制成的小瓶,由合适的隔膜(如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜)瓶盖对其进行密封。

B.2.3 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

B.2.4 分析天平

精确至 0.1 mg。

B.2.5 数控超声波清洗器

标准超声频率: ≥ 40 kHz; 超声功率: ≥ 300 W(功率可调)。

B.2.6 高速离心机

最高转速: $\geq 16\ 000$ r/min; 最大相对离心力: $\geq 19\ 460 \times g$ 。

注: g 为重力加速度,其值为 $9.8\ \text{m/s}^2$ 。

B.3 试剂

B.3.1 内标物

样品中不存在的化合物,且该化合物在色谱图上与试样组分的峰不重叠,不与试样组分起化学反应,在测试的温度范围内能够稳定,纯度为已知。溶剂型油墨可以用正庚烷、正戊烷等,水性油墨可以用异丁醇、二乙二醇二甲醚等。

B.3.2 校准化合物

用于校准的化合物,其纯度应至少为质量分数 99%,或已知纯度。

B.3.3 稀释溶剂

选择适于稀释样品的溶剂,其纯度不应低于 99%,或已知纯度,原则上不应含有任何干扰目标物质的杂质,例如引起色谱图上与目标化合物的峰发生重叠的物质。应单独进行注射溶剂的测试,以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如:胶印油墨用正己烷、乙醇等,水性油墨可以用甲醇、乙腈、四氢呋喃等。

注:若溶剂存在干扰目标物质的杂质时进行溶剂的空白试验,并在计算样品 VOCs 含量时予以扣除。

B.3.4 标记物

应用纯度已知且沸点在 $(250 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的化合物作为标记物,并不应含有任何干扰目标物质的杂质,例如引起色谱图上与目标化合物的峰发生重叠的物质。

示例:胶印油墨和水性油墨分别用正十四烷、己二酸二乙酯作为标记物以区分沸点低于或等于 $250\ ^\circ\text{C}$ 的有机化合物。

B.4 取样

按 GB/T 3186—2006 规定的方法取样,取出有代表性的试样进行测试。

B.5 测试步骤

B.5.1 气相色谱分析条件

B.5.1.1 所使用的气相色谱分析条件取决于将进行分析的油墨,而且每次都应该使用已知的校准混合物对其进行最优化处理,可参见示例。

示例:

水性油墨

VOCOL 柱,60 m×0.32 mm(内径)×1.8 μm(膜厚)

进样口温度:200 °C

恒流模式,柱流量 3.0 mL/min,分流比:10:1

进样量:1.0 μL

柱箱升温程序:40 °C,保持 2 min,以 4 °C/min 的速率升温到 180 °C 保持 15 min

检测器温度:250 °C

载气:氮气

检测器气体:氢气(H₂)以及压缩空气

B.5.1.2 进样量和分流比应相匹配,以便不超过色谱柱的容量,并在检测器的线性范围内。不对称峰提示气相色谱系统可能过载。

B.5.2 定性分析

如果产品中的有机化合物是未知的,则需对其进行定性鉴定。采用气相色谱仪与质谱仪或其他质量型选择检测器或傅里叶变换红外光谱仪(B.2.1.3)联用,并使用 B.5.1 的色谱操作条件。

B.5.3 校准

B.5.3.1 对于可以获得校准化合物的情况下,使用下列方法测定其相对校正因子:

- 准确称取(精确至 0.1 mg)B.5.2 中定性出的各种校准化合物于样品瓶中,称取的质量与待测样品中各自组分的含量应在同一数量级。
- 称取与待测化合物质量相近的内标物到同一样品瓶中,选用合适的稀释剂稀释混合物,在与测试样品时相同的色谱操作条件下进行测定。按规定优化仪器参数。
- 再将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,按式(B.1)计算每种化合物的相对校正因子。

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

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。

B.5.3.2 如果发现未定性出的色谱峰或者校准用的化合物未商品化，则应假设其校正因子为 1.0。

B.5.4 样品制备

称取样品 0.1 g~1 g(精确至 0.1 mg)，以及化合物相近质量的内标物(B.3.1)到一样品瓶中，用适量的稀释溶剂(B.3.3)稀释样品，密封样品瓶，并放入数控超声波清洗器，根据样品形态选择合适的功率和超声时间，确保样品分散充分。

注：带颜料或其他复杂样品时通过离心净化。

B.5.5 定量测定

B.5.5.1 按校准时的优化条件设定仪器参数。

B.5.5.2 将 1.0 μL 稀释后试验样品注入气相色谱仪中，并记录色谱图。测定低于标记物(B.3.4)保留时间的每种化合物的峰面积，然后按式(B.2)计算 1 g 试样样品中所含每种化合物的质量。

$$m_i = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

m_i ——试样中化合物 i 的质量分数，单位为克每克(g/g)；

r_i ——化合物 i 的相对校正因子；

A_i ——化合物 i 的峰面积；

A_{is} ——内标物的峰面积；

m_{is} ——试样中内标物的质量，单位为克(g)；

m_s ——试样的质量，单位为克(g)。

注：计算结果保留三位有效数字。

B.5.6 计算

待测样品中 VOCs 含量，以质量分数(%)表示，按式(B.3)计算。

$$\omega_{\text{VOCs}} = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \times 100 \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

ω_{VOCs} ——待测样品的挥发性有机化合物含量，以质量分数表示，%；

m_i ——试样中化合物 i 的质量分数，单位为克每克(g/g)；

100 ——换算系数。

注：若油墨中含有甲醛，计算结果包含其相应的测试结果。

B.5.7 结果表示

计算两个平行检测结果的平均值，对于质量分数大于 1% 的数值，精确至 0.1%；对于质量分数小于或等于 1% 的数值，精确至 0.01%。

B.6 精确性

B.6.1 重复性限(r)

以相对标准偏差表示,使用本测试方法得出的五个重复测定值的相对标准偏差不大于5%。

B.6.2 再现性限(R)

以相对标准偏差表示,使用本测试方法得出的相对标准偏差不大于10%。

参 考 文 献

- [1] GB/T 15962—2018 油墨术语
 - [2] GB/T 23985—2009 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 差值法
 - [3] HJ 2542—2016 环境标志产品技术要求 胶印油墨
-