



# 中华人民共和国国家标准

GB XXXXX—XXXX

代替 GB 18583-2008, GB 19340-2014, GB 30982-2014

## 胶粘剂中有害物质限量

Limit of harmful substances in adhesives

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布







## 目 次

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 前言 .....                                  | V  |
| 1 范围 .....                                | 1  |
| 2 规范性引用文件 .....                           | 1  |
| 3 术语和定义 .....                             | 1  |
| 4 分类 .....                                | 2  |
| 5 要求 .....                                | 3  |
| 5.1 总体要求 .....                            | 3  |
| 5.2 有害物质限量 .....                          | 3  |
| 6 试验方法 .....                              | 13 |
| 6.1 取样 .....                              | 13 |
| 6.2 甲醛含量 .....                            | 13 |
| 6.3 苯含量 .....                             | 13 |
| 6.4 甲苯、乙苯、二甲苯总和含量 .....                   | 13 |
| 6.5 正己烷含量 .....                           | 13 |
| 6.6 卤代烃总和含量 .....                         | 13 |
| 6.7 游离二异氰酸酯含量 .....                       | 13 |
| 6.8 芳香胺残量 .....                           | 13 |
| 6.9 烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量 .....                | 14 |
| 6.10 邻苯二甲酸酯含量 .....                       | 14 |
| 6.11 2-丁酮释放量 .....                        | 14 |
| 6.12 重金属含量 .....                          | 14 |
| 6.13 有机锡含量 .....                          | 14 |
| 6.14 短链氯化石蜡含量 .....                       | 14 |
| 7 检验结果判定 .....                            | 14 |
| 8 包装标志 .....                              | 14 |
| 附录 A（资料性） （资料性）包装标志示例 .....               | 16 |
| 附录 B（规范性） （规范性）甲醛含量的测定 .....              | 17 |
| B.1 甲醛含量的测定（高效液相色谱法） .....                | 17 |
| B.2 甲醛含量的测定（乙酰丙酮分光光度法） .....              | 20 |
| 附录 C（规范性） （规范性）苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷含量的测定 ..... | 23 |
| C.1 原理 .....                              | 23 |
| C.2 试剂和材料 .....                           | 23 |
| C.3 仪器和设备 .....                           | 23 |
| C.4 试验步骤 .....                            | 23 |
| C.5 结果计算 .....                            | 24 |
| C.6 检出限 .....                             | 25 |

C.7 精密度 .....25

附录 D（规范性） （规范性）卤代烃总和含量的测定 ..... 26

D.1 原理 ..... 26

D.2 材料和试剂 ..... 26

D.3 仪器设备 ..... 26

D.4 测试步骤 ..... 26

D.5 结果计算 ..... 27

D.6 检出限 ..... 28

D.7 精密度 ..... 28

附录 E（规范性） （规范性）游离二异氰酸酯的测定 ..... 29

E.1 原理 ..... 29

E.2 材料试剂 ..... 29

E.3 仪器设备 ..... 29

E.4 试验步骤 ..... 30

E.5 结果计算 ..... 31

E.6 检出限 ..... 31

E.7 精密度 ..... 31

附录 F（规范性） （规范性）邻苯二甲酸酯含量的测定 ..... 32

F.1 原理 ..... 32

F.2 试剂和材料 ..... 32

F.3 仪器和设备 ..... 32

F.4 试验步骤 ..... 33

F.5 分析结果表述 ..... 35

F.6 检出限 ..... 35

F.7 精密度 ..... 35

附录 G（规范性） （规范性）2-丁酮肟释放量的测定 ..... 36

G.1 原理 ..... 36

G.2 试剂和材料 ..... 36

G.3 仪器和设备 ..... 36

G.4 试验步骤 ..... 36

G.5 结果计算 ..... 38

G.6 检出限 ..... 38

G.7 精密度 ..... 38

附录 H（规范性） （规范性）重金属含量（铅、镉、铬、汞）的测定 ..... 39

H.1 原理 ..... 39

H.2 试剂和材料 ..... 39

H.3 仪器和设备 ..... 39

H.4 试验步骤 ..... 39

H.5 结果计算 ..... 40

H.6 检出限 ..... 41

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| H. 7 精密度 .....                | 41 |
| 附录 I（规范性） （规范性）有机锡含量的测定 ..... | 42 |
| I. 1 原理 .....                 | 42 |
| I. 2 试剂和材料 .....              | 42 |
| I. 3 仪器和材料 .....              | 43 |
| I. 4 试验步骤 .....               | 44 |
| I. 5 结果计算 .....               | 46 |
| I. 6 检出限 .....                | 47 |
| I. 7 精密度 .....                | 47 |
| 参考文献 .....                    | 48 |



## 前 言

本文件的全部技术内容为强制性。

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB 18583—2008《室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量》、GB 19340-2014《鞋和箱包用胶粘剂》和GB 30982—2014《建筑胶粘剂有害物质限量》。本文件以GB 18583—2008为主，整合了GB 30982—2014和GB 19340-2014的内容，与GB 18583—2008相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 更改了文件的名称；
- 更改了文件的范围（见第1章，GB 18583—2008第1章）；
- 删除了规范性引用文件“GB/T 601、GB/T 606—2003、GB/T 2793—1995、GB/T 13354—1992”；增加了“GBZ 2.1、GB/T 2943、GB/T 6682、GB/T 8170、GB/T 12806、GB/T 12807、GB/T 12808、GB/T 20740、GB 33372-2020、GB 30981.2-2025、GB 36246-2018、GB/T 39290、GB/T XXXX、HG/T 3075”（见第2章，GB 18583—2008第2章）；
- 增加了“溶剂型胶粘剂”“水基型胶粘剂”“无溶剂型胶粘剂”的术语和定义（见第3章）；
- 更改了胶粘剂产品分类（见第4章，GB 18583-2008 3.1）；
- 更改了“溶剂型胶粘剂中有害物质限量值”表中，“游离甲醛”为“甲醛含量”，“苯”为“苯含量”，“甲苯+二甲苯”为“甲苯、乙苯和二甲苯总和含量”，“甲苯二异氰酸酯”为“游离二异氰酸酯（TDI和HDI）总和含量”，“二氯甲烷、1, 2-二氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷和三氯乙烯”合并为“卤代烃总和含量”，删除了“总挥发性有机物”，增加了“正己烷含量”、“2-丁酮肟释放量”、“烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量”、“芳香胺残量”、“有机锡含量”、“邻苯二甲酸酯含量”、“重金属含量”及“短链氯化石蜡含量”项目及指标（见表2，GB 18583—2008表1）；
- 更改了“水基型胶粘剂中有害物质限量值”表中，“缩甲醛类”为“聚乙烯醇类”，“游离甲醛”为“甲醛含量”，“苯”为“苯含量”、“甲苯+二甲苯”为“甲苯、乙苯和二甲苯总和含量”、删除了“总挥发性有机物”，增加了“烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量”、“有机锡含量”、“邻苯二甲酸酯含量”及“重金属含量”项目及指标（见表3，GB 18583—2008表2）；
- 更改了“本体型胶粘剂中有害物质限量值”为“无溶剂型胶粘剂中有害物质限量值”，表中增加“有机硅类”、“硅烷改性聚醚类”、“聚氨酯类”、“聚硫类”、“环氧类”和“其他类”小类，删除了“总挥发性有机物”，增加了“苯含量”，“甲苯、乙苯和二甲苯总和含量”，“游离二异氰酸酯（TDI和HDI）总和含量”，“2-丁酮肟释放量”、“烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量”、“芳香胺残量”、“有机锡含量”、“邻苯二甲酸酯含量”、“重金属含量”及“短链氯化石蜡含量”项目及指标（见表4，GB 18583—2008表3）；
- 更改了“取样”的要求（见6.1，GB 18583-2008 5.2）；
- 增加了“甲醛含量”项目的高效液相色谱法试验方法（见6.3和附录B.1）；
- 更改了“苯、甲苯、乙苯、二甲苯”项目的试验方法（见6.4和附录C，GB 18583-2008附录B），增加了“正己烷”项目的试验方法（见6.5和附录C）；
- 更改了“卤代烃总和含量”项目的试验方法（见6.6和附录D，GB 18583-2008 4.5和附录E）；
- 更改了“游离二异氰酸酯含量”项目的试验方法（见6.7和附录E，GB 18583-2008 4.4和附录D）；
- 删除了“总挥发性有机物含量的测定”项目及试验方法（GB 18583-2008 4.6和附录F）

- 增加了“芳香胺残量”项目的试验方法（见6.8）；
- 增加了“烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量”项目的试验方法（见6.9）；
- 增加了“邻苯二甲酸酯含量”项目的试验方法（见6.10和附录F）；
- 增加了“2-丁酮肟释放量”项目的试验方法（见6.11和附录G）；
- 增加了“重金属含量”项目的试验方法（见6.12和附录H）；
- 增加了“有机锡含量的测定”项目的试验方法（见6.13和附录I）；
- 增加了“短链氯化石蜡含量”项目的试验方法（见6.14）；
- 更改了检验结果的判定的内容（见7.2，GB 18583-2008 5.3）；
- 更改了包装标志的内容（见第8章，GB 18583-2008 第6章）。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国胶粘剂标准化技术委员会(SAC/TC185)归口。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- GB 18583—2001、GB 18583—2008；
- GB 19340—2003、GB 19340—2014；
- GB 30982—2014。





# 胶粘剂中有害物质限量

## 1 范围

本文件规定了胶粘剂的产品分类、有害物质限量要求、检验规则、包装标志，描述了相应的测试方法。

本文件适用于溶剂型、水基型和无溶剂型胶粘剂。本文件不适用于国防军工用胶粘剂、航空航天用胶粘剂、医用胶粘剂、食品包装用胶粘剂以及木材工业用脲醛树脂、酚醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂胶粘剂。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

GBZ 2.1 工业场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素

GB/T 2943 胶粘剂术语

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 20740 胶粘剂取样

GB 33372 胶粘剂挥发性有机化合物限量

GB 36246-2018 中小学合成材料面层运动场地

GB/T 39290 胶粘剂中芳香胺含量的测定

GB/T XXXX—XXXX 胶粘剂中烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚含量的测定

HG/T 3075 胶粘剂产品包装、标志、运输和贮存的规定

## 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

溶剂型胶粘剂 **solvent-based adhesive**

以挥发性有机溶剂为主体分散介质的胶粘剂。

[来源：GB 33372-2020，3.2]

### 3.2

水基型胶粘剂 **water-based adhesive**

以水为主体分散介质的胶粘剂。

[来源：GB 33372-2020, 3.3]

3.3

无溶剂型胶粘剂 solvent-free adhesive

基本不含有机溶剂的胶粘剂。

注：分散介质含量占总量的5%以内，或不挥发物含量大于95%的胶粘剂。

[来源：GB/T 2943-2025, 4.14, 有修改]

3.4

不挥发物含量 solid content

在规定的试验条件下，测得的胶粘剂中非挥发性物质的质量分数。

[来源：GB/T 2943-2025, 3.6]

4 分类

4.1 根据胶粘剂产品中不同的分散介质和含量，分为溶剂型、水基型、无溶剂型三大类。

注1：本文件中“无溶剂型胶粘剂”，在 GB 33372—2020中按“本体型胶粘剂”类别执行管控。

注2：粉状胶粘剂按产品说明加水或配套液体组分制备施工状态的胶粘剂，应按其施工状态和主要树脂体系归入相应类别。如：水泥基胶粘剂按实际施工状态，与水混合后归入水基型胶粘剂。

4.2 根据胶粘剂产品中不同的化学成分，分为环氧类、聚氨酯类、氯丁橡胶类、有机硅类、硅烷改性聚醚类、聚硫类、丙烯酸酯类、聚乙酸乙烯酯类、聚乙烯醇类、橡胶类、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶类、其他类。

4.3 根据胶粘剂产品应用领域，分为建筑和土木工程用胶粘剂、室内装饰装修用胶粘剂、工业制造用胶粘剂、包装与纸加工用胶粘剂、制鞋和皮革用胶粘剂、卫材、服装与纤维加工用胶粘剂、木工与家具用胶粘剂、胶粘制品用胶粘剂、消费零售用胶粘剂、特殊用途胶粘剂、其他用途胶粘剂。具体见表1。生产企业应按表1确定产品最终用途所归属的应用领域，并在包装上注明。

表 1 胶粘剂应用领域分类

| 应用领域                | 细分领域 | 典型应用场景                                                      |
|---------------------|------|-------------------------------------------------------------|
| 建筑和土木工程             | /    | 外墙密封、幕墙、结构粘接、混凝土修补、防水、土木工程结构(公路、桥梁、管道)及建筑预制构件等              |
| 室内装饰装修 <sup>a</sup> | /    | 墙面、地面、吊顶、保温材料、门窗安装、饰面铺贴、防水密封等                               |
| 工业制造                | 交通运输 | 结构粘接、车身密封、玻璃装配、降噪减震及零部件装配等                                  |
|                     | 电子电气 | 光伏组件、风电部件、电子元器件、印刷线路板、半导体封装、热管理、导电粘接、电绝缘、电池电芯封装、显示器组装、消费电子等 |
|                     | 装配业  | 螺纹锁固、轴承固持、平面密封、部件组装等                                        |

| 应用领域                                                                                    | 细分领域      | 典型应用场景                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------|
| 包装与纸加工                                                                                  | /         | 软包装、复合包装、纸箱封合、纸管制造、纸袋糊底、纸盒成型、书本装订等                                           |
| 制鞋和皮革                                                                                   | /         | 鞋底与鞋帮粘合、鞋垫复合、鞋面材料贴合、鞋饰件固定；箱体成型粘接、箱包衬里复合、把手/拉杆固定、包边粘接、装饰件贴合等                  |
| 卫材、服装与纤维加工                                                                              | 服装服饰/面料复合 | 服装衬布贴合、面料/里料复合、无缝内衣粘接、防水透气膜贴合、羽绒服防绒涂层/膜复合、烫钻/烫片粘合、商标/标签粘合、反光条贴合、无缝口袋粘合、拉链贴合等 |
|                                                                                         | 卫材/纤维加工   | 卫生巾粘接、纤维定型、织带定型、弹性纤维定型等                                                      |
| 木工与家具                                                                                   | /         | 家具、橱柜、地板、窗框门制造、木材粘接、拼板、贴面、组装、封边等                                             |
| 胶粘制品                                                                                    | 胶粘带       | 包装封箱、遮蔽保护、管道缠绕等                                                              |
|                                                                                         | 胶粘片、标签    | 表面标识、家居固定、电子元件定位等                                                            |
| 消费零售                                                                                    | 家用修补      | 瞬干粘接、双组分修补、鞋履修补、免钉粘贴、手工制作（白乳胶、热熔胶棒）等                                         |
| 特殊用途                                                                                    | /         | 现场抢修、重防腐、桥梁减震、防火                                                             |
| 其他用途                                                                                    | /         | 除以上用途外                                                                       |
| <sup>a</sup> “室内装饰装修”是指用于封闭或半封闭空间内、与人体长期接触、对空气质量有较高要求的装饰装修用胶粘剂，包括但不限于建筑室内、交通工具乘员舱内部等场景。 |           |                                                                              |

## 5 要求

### 5.1 总体要求

生产企业应依据表1确定产品的应用领域，并对应管控有害物质的限量值（各领域要求见表2~表4）。产品明示适用于多种用途或未明示用途时，有害物质的限量值按最严限量值执行。

### 5.2 有害物质限量

#### 5.2.1 溶剂型胶粘剂有害物质限量值应符合表2的规定。

表 2 溶剂型胶粘剂中有害物质限量值

| 项目a                  | 指标   |      |       |                          |      |       |      | 适用范围b                                                     |
|----------------------|------|------|-------|--------------------------|------|-------|------|-----------------------------------------------------------|
|                      | 有机硅类 | 环氧类  | 氯丁橡胶类 | 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）橡胶类 | 聚氨酯类 | 丙烯酸酯类 | 其他   |                                                           |
| 甲醛含量/（mg/kg）         | --   | ≤300 | ≤500  | ≤300                     | --   | --    | ≤300 | 建筑和土木工程、室内装饰装修、包装与纸加工、木工与家具、胶粘制品用胶粘剂                      |
|                      | --   | ≤100 | ≤250  | ≤100                     | --   | --    | ≤100 | 制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、消费零售、其他用途胶粘剂                             |
| 苯含量/（g/kg）           | --   | ≤1.0 |       |                          |      |       |      | 全部                                                        |
| 甲苯、乙苯和二甲苯总和含量/（g/kg） | --   | ≤150 | ≤200  | ≤80                      | ≤150 | ≤150  | ≤150 | 建筑和土木工程、室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、消费零售、其他用途胶粘剂 |

| 项目a                          | 指标   |     |       |                          |      |       |      | 适用范围b                                                          |
|------------------------------|------|-----|-------|--------------------------|------|-------|------|----------------------------------------------------------------|
|                              | 有机硅类 | 环氧类 | 氯丁橡胶类 | 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）橡胶类 | 聚氨酯类 | 丙烯酸酯类 | 其他   |                                                                |
| 卤代烃总和含量/（g/kg）               | --   | --  | ≤5.0  | ≤5.0                     | --   | ≤5.0  | ≤5.0 | 建筑和土木工程、室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂 |
| 正己烷含量/（g/kg）                 | ≤80  |     |       |                          |      |       |      | 室内装饰装修、包装与纸加工、卫材、鞋和箱包用胶粘剂、服装与纤维加工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂      |
| 游离二异氰酸酯（TDI和HDI）c总和含量/（g/kg） | --   | --  | --    | --                       | ≤5.0 | --    | --   | 全部                                                             |
| 芳香胺残量/（mg/kg）                | --   | ≤30 | --    | --                       | ≤30  | --    | --   | 全部                                                             |

| 项目a                     |      | 指标   |      |       |                          |      |       | 适用范围b |                                                        |
|-------------------------|------|------|------|-------|--------------------------|------|-------|-------|--------------------------------------------------------|
|                         |      | 有机硅类 | 环氧类  | 氯丁橡胶类 | 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）橡胶类 | 聚氨酯类 | 丙烯酸酯类 |       | 其他                                                     |
| 烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量/（g/kg） |      | --   | ≤1.0 | --    | --                       | ≤1.0 | --    | --    | 室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂 |
| 邻苯二甲酸酯总和含量/%            | DIBP | --   | ≤0.1 |       |                          |      |       |       | 室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂 |
|                         | DBP  |      |      |       |                          |      |       |       |                                                        |
|                         | BBP  |      |      |       |                          |      |       |       |                                                        |
|                         | DEHP |      |      |       |                          |      |       |       |                                                        |
| 2-丁酮肟释放量/%              |      | ≤0.1 | --   | --    | --                       | --   | --    | --    | 室内装饰装修（室内现场施工）、消费零售、其他用途胶粘剂                            |

| 项目a                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |            | 指标    |     |       |                          |      |       |    | 适用范围b                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------|-----|-------|--------------------------|------|-------|----|--------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |            | 有机硅类  | 环氧类 | 氯丁橡胶类 | 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）橡胶类 | 聚氨酯类 | 丙烯酸酯类 | 其他 |                                                        |
| 重金属含量/<br>（mg/kg）                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 铅（Pb）      | ≤1000 |     |       |                          |      |       |    | 电子电气、有色胶粘剂(建筑和土木工程用除外)                                 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 镉（Cd）      | ≤100  |     |       |                          |      |       |    |                                                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 铬(Cr)      | ≤1000 |     |       |                          |      |       |    |                                                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 汞（Hg）      | ≤1000 |     |       |                          |      |       |    |                                                        |
| 有机锡含量/%                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 二丁基锡(DBT)  | ≤0.1  | --  | --    | --                       | ≤0.1 | --    | -- | 室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 二辛基锡(DOT)  | ≤0.1  | --  | --    | --                       | ≤0.1 | --    | -- |                                                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 三丁基锡(TBT)  | ≤0.1  | --  | --    | --                       | ≤0.1 | --    | -- |                                                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 三苯基锡(TPhT) | ≤0.1  | --  | --    | --                       | ≤0.1 | --    | -- |                                                        |
| 短链氯化石蜡含量/<br>（g/kg）                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | ≤1.5       |       |     |       |                          |      |       | 全部 |                                                        |
| <p><sup>a</sup> 单组分产品直接取样，多组分按产品明示的施工配比混合后测定，如多组分的某组分使用量为某一范围时，应按照产品施工配比规定的最大比例混合后进行测定。检测方法中特别说明制样要求的除外。自包装中取样到完成制样，应控制在 5 min 内。</p> <p><sup>b</sup> 不做限值要求的领域，若含有该类有害物质，企业必须在产品最小销售包装上明确警示含有该类有害物质，并严格管控其使用，确保所有操作场所该有害物质的职业接触浓度符合 GBZ 2.1 的规定，并为人员配备安全防护装备。</p> <p><sup>c</sup> 甲苯二异氰酸酯(简称 TDI)，六亚甲基二异氰酸酯（简称 HDI）。</p> |            |       |     |       |                          |      |       |    |                                                        |

### 5.2.2 水基型胶粘剂有害物质限量值应符合表 3 的规定。

表 3 水基型胶粘剂有害物质限量值

| 项目a                      | 指标              |           |      |          |                               |           |      |      | 适用范围<br>b                                                                                                         |
|--------------------------|-----------------|-----------|------|----------|-------------------------------|-----------|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                          | 聚乙酸<br>乙烯酯<br>类 | 聚乙烯<br>醇类 | 橡胶类  | 聚氨酯<br>类 | 乙酸乙<br>烯酯-<br>乙烯共<br>聚乳液<br>类 | 丙烯酸<br>酯类 | 环氧类  | 其他   |                                                                                                                   |
| 甲醛含量/（mg/kg）             | ≤300            | ≤300      | ≤300 | --       | ≤300                          | ≤300      | ≤300 | ≤300 | 建筑和土<br>木工程、<br>室内装饰<br>装修、<br>包装与纸<br>加工、木<br>工与家<br>具、胶粘<br>制品用胶<br>粘剂                                          |
|                          | ≤100            | ≤100      | ≤100 | --       | ≤100                          | ≤100      | ≤100 | ≤100 | 制鞋和皮<br>革、卫<br>材、服装<br>与纤维加<br>工、消<br>费零售、<br>其他用途<br>胶粘剂                                                         |
| 苯含量/（g/kg）               | ≤0.2            |           |      |          |                               |           |      |      | 全部                                                                                                                |
| 甲苯、乙苯和二甲苯总和<br>含量/（g/kg） | ≤10             |           |      |          |                               |           |      |      | 建筑和土<br>木工程、<br>室内装饰<br>装修、包<br>装与纸加<br>工、制鞋<br>和皮革、<br>卫材、服<br>装与纤维<br>加工、木<br>工与家<br>具、消费<br>零售、其<br>他用途胶<br>粘剂 |

| 项目a                         |       | 指标              |           |     |          |                               |           |     | 适用范围<br>b                                                                                                  |
|-----------------------------|-------|-----------------|-----------|-----|----------|-------------------------------|-----------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                             |       | 聚乙酸<br>乙烯酯<br>类 | 聚乙烯<br>醇类 | 橡胶类 | 聚氨酯<br>类 | 乙酸乙<br>烯酯-<br>乙烯共<br>聚乳液<br>类 | 丙烯酸<br>酯类 | 环氧类 |                                                                                                            |
| 烷基酚及烷基酚聚氧乙烯<br>醚总和含量/（g/kg） |       | ≤1.0            |           |     |          |                               |           |     | 室内装饰<br>装修、包<br>装与纸加<br>工、制鞋<br>和皮革、<br>卫材、服<br>装与纤维<br>加工、木<br>工与家<br>具、胶粘<br>制品、消<br>费零售、<br>其他用途<br>胶粘剂 |
| 邻苯二甲酸酯<br>总和含量/%            | DIBP  | ≤0.1            |           |     |          |                               |           |     | 室内装饰<br>装修、包<br>装与纸加<br>工、制鞋<br>和皮革、<br>卫材、服<br>装与纤维<br>加工、木<br>工与家<br>具、胶粘<br>制品、消<br>费零售、<br>其他用途<br>胶粘剂 |
|                             | DBP   |                 |           |     |          |                               |           |     |                                                                                                            |
|                             | BBP   |                 |           |     |          |                               |           |     |                                                                                                            |
|                             | DEHP  |                 |           |     |          |                               |           |     |                                                                                                            |
| 重金属含量/<br>（mg/kg）           | 铅（Pb） | ≤1000           |           |     |          |                               |           |     | 电子电<br>气、有色<br>胶粘剂                                                                                         |
|                             | 镉（Cd） | ≤100            |           |     |          |                               |           |     |                                                                                                            |
|                             | 铬（Cr） | ≤1000           |           |     |          |                               |           |     |                                                                                                            |

| 项目a                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                | 指标              |           |     |          |                               |           |     |    | 适用范围<br>b                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|-----------|-----|----------|-------------------------------|-----------|-----|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                | 聚乙酸<br>乙烯酯<br>类 | 聚乙烯<br>醇类 | 橡胶类 | 聚氨酯<br>类 | 乙酸乙<br>烯酯-<br>乙烯共<br>聚乳液<br>类 | 丙烯酸<br>酯类 | 环氧类 | 其他 |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 汞（Hg）          | ≤1000           |           |     |          |                               |           |     |    | （建筑和<br>土木工程<br>用除<br>外）、水<br>泥基胶粘<br>剂                                                                    |
| 有机锡含量<br>/%                                                                                                                                                                                                                                                                            | 二丁基锡<br>（DBT）  | --              | --        | --  | ≤0.1     | --                            | --        | --  | -- | 室内装饰<br>装修、包<br>装与纸加<br>工、制鞋<br>和皮革、<br>卫材、服<br>装与纤维<br>加工、木<br>工与家<br>具、胶粘<br>制品、消<br>费零售、<br>其他用途<br>胶粘剂 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 二辛基锡<br>（DOT）  | --              | --        | --  | ≤0.1     | --                            | --        | --  | -- |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 三丁基锡<br>（TBT）  | --              | --        | --  | ≤0.1     | --                            | --        | --  | -- |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 三苯基锡<br>（TPhT） | --              | --        | --  | ≤0.1     | --                            | --        | --  | -- |                                                                                                            |
| <div><div><sup>a</sup></div><div>按产品明示的施工配比混合后测定，如多组分的某组分使用量为某一范围时，应按照用水量最小、胶粘剂等其它组分用量最大的配比混合后进行测定。检测方法中特别说明制样要求的除外。</div></div> <div><div><sup>b</sup></div><div>不做限值要求的领域，若含有该类有害物质，企业必须在产品最小销售包装上明确警示含有该类有害物质，并严格管控其使用，确保所有操作场所该有害物质的职业接触浓度符合 GBZ 2.1 的规定，并为人员配备安全防护装备。</div></div> |                |                 |           |     |          |                               |           |     |    |                                                                                                            |

5.2.3 无溶剂型胶粘剂有害物质限量值应符合 表4 的规定。

表 4 无溶剂型胶粘剂有害物质限量值

| 项目a                          | 指标   |             |      |     |      |      | 适用范围b                                                     |
|------------------------------|------|-------------|------|-----|------|------|-----------------------------------------------------------|
|                              | 有机硅类 | 硅烷改性聚醚（MS）类 | 聚氨酯类 | 聚硫类 | 环氧类  | 其他类  |                                                           |
| 甲醛含量/（mg/kg）                 | --   | --          | --   | --  | ≤300 | ≤300 | 建筑和土木工程、室内装饰装修、包装与纸加工、木工与家具、胶粘制品用胶粘剂                      |
|                              | --   | --          | --   | --  | ≤100 | ≤100 | 制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、消费零售、其他用途胶粘剂                             |
| 苯含量/（g/kg）                   | --   | --          | ≤1.0 | --  | ≤1.0 | ≤1.0 | 全部                                                        |
| 甲苯、乙苯和二甲苯总和含量/（g/kg）         | --   | --          | ≤10  | --  | ≤10  | ≤10  | 建筑和土木工程、室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、消费零售、其他用途胶粘剂 |
| 游离二异氰酸酯（TDI和HDI）c总和含量/（g/kg） | --   | --          | ≤5.0 | --  | --   | --   | 全部                                                        |
| 芳香胺残量/（mg/kg）                | --   | --          | ≤30  | --  | ≤30  | --   | 全部                                                        |

| 项目a                     |           | 指标    |             |      |     |      |     | 适用范围b                                                  |
|-------------------------|-----------|-------|-------------|------|-----|------|-----|--------------------------------------------------------|
|                         |           | 有机硅类  | 硅烷改性聚醚（MS）类 | 聚氨酯类 | 聚硫类 | 环氧类  | 其他类 |                                                        |
| 烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量/（g/kg） |           | --    | --          | ≤1.0 | --  | ≤1.0 | --  | 室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂 |
| 邻苯二甲酸酯总和含量/%            | DIBP      | --    | ≤0.1        |      |     |      |     | 室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂 |
|                         | DBP       |       |             |      |     |      |     |                                                        |
|                         | BBP       |       |             |      |     |      |     |                                                        |
|                         | DEHP      |       |             |      |     |      |     |                                                        |
| 2-丁酮肟释放量/%              |           | ≤0.1  | ≤0.1        | --   | --  | --   | --  | 室内装饰装修（室内现场施工）、消费零售、其他用途胶粘剂                            |
| 重金属含量/（mg/kg）           | 铅（Pb）     | ≤1000 |             |      |     |      |     | 电子电气、有色胶粘剂（建筑和土木工程用除外）                                 |
|                         | 镉（Cd）     | ≤100  |             |      |     |      |     |                                                        |
|                         | 铬（Cr）     | ≤1000 |             |      |     |      |     |                                                        |
|                         | 汞（Hg）     | ≤1000 |             |      |     |      |     |                                                        |
| 有机锡含量/%                 | 二丁基锡（DBT） | ≤0.1  | --          | ≤0.1 | --  | --   | --  | 室内装饰装修、包装与纸加工、制鞋和皮革、卫材、服装与纤维加                          |
|                         | 二辛基锡（DOT） | ≤0.1  | --          | ≤0.1 | --  | --   | --  |                                                        |
|                         | 三丁基锡（TBT） | ≤0.1  | --          | ≤0.1 | --  | --   | --  |                                                        |

| 项目a                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |            | 指标   |             |      |     |     |     | 适用范围b                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------|-------------|------|-----|-----|-----|---------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |            | 有机硅类 | 硅烷改性聚醚（MS）类 | 聚氨酯类 | 聚硫类 | 环氧类 | 其他类 |                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 三苯基锡（TPhT） | ≤0.1 | --          | ≤0.1 | --  | --  | --  | 工、木工与家具、胶粘制品、消费零售、其他用途胶粘剂 |
| 短链氯化石蜡含量/<br>（g/kg）                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | ≤1.5       |      |             |      |     |     |     | 全部                        |
| <div><div><div><div><sup>a</sup></div><div>单组分产品直接取样，多组分按产品明示的施工配比混合后测定，如多组分的某组分使用量为某一范围时，应按照产品施工配比规定的最大比例混合后进行测定。检测方法中特别说明制样要求的除外。</div></div><div><div><sup>b</sup></div><div>不做限值要求的领域，若含有该类有害物质，企业必须在产品最小销售包装上明确警示含有该</div></div><div><div><sup>c</sup></div><div>甲苯二异氰酸酯（简称 TDI），六亚甲基二异氰酸酯（简称 HDI）。</div></div></div></div> |            |      |             |      |     |     |     |                           |

## 6 试验方法

### 6.1 取样

按GB/T 20740的规定进行。

### 6.2 甲醛含量

水基型胶粘剂按附录B.1的规定进行。溶剂型和无溶剂型胶粘剂按附录B.2的规定进行。

### 6.3 苯含量

按附录C的规定进行。

### 6.4 甲苯、乙苯、二甲苯总和含量

按附录C的规定进行。

### 6.5 正己烷含量

按附录C的规定进行。

### 6.6 卤代烃总和含量

按附录D的规定进行。本文件限二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、三氯乙烯、四氯乙烯。

### 6.7 游离二异氰酸酯含量

按附录E的规定进行。

### 6.8 芳香胺残量

按GB/T 39290的规定进行。本文件限GB/T 39290所列的所有芳香胺。

6.9 烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量

按GB/T XXXX—XXXX的规定进行。用于本文件限量判定时，辛基酚聚氧乙烯醚（OPEO）和壬基酚聚氧乙烯醚（NPEO）按GB/T XXXX—XXXX规定以n=10计折算为质量换算值；烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚总和含量为辛基酚（OP）、壬基酚（NP）、十二烷基酚（DP）的质量含量与OPEO、NPEO质量换算值之和。

6.10 邻苯二甲酸酯含量

按附录F的规定进行。本文件限邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP）。

6.11 2-丁酮肟释放量

按附录G的规定进行。

6.12 重金属含量

按附录H的规定进行。

6.13 有机锡含量

按附录I的规定进行。以锡的含量计。

6.14 短链氯化石蜡含量

按GB 36246-2018 附录G的规定进行。

7 检验结果判定

7.1 检验结果的判定按 GB/T 8170 中修约值比较法进行。

7.2 所有项目的检验结果均达到本文件的要求时，产品为符合本文件要求。

8 包装标志

8.1 按本文件检验合格的产品，应在包装和产品说明书中明示符合本文件。

8.2 产品包装标志应符合 HG/T 3075 的规定。

8.3 产品最小包装上标注的净含量大于 100 ml 或 100 g 的，应在产品最小包装上至少标明本文件号、产品分类、化学成分、应用领域等信息，具体要求见表 5。净含量不大于 100 ml 或 100 g 的，可以在产品最小包装上标注上述信息，但应在产品说明书或外包装箱上予以标注。

表 5 标志信息要求

|           |                                               |
|-----------|-----------------------------------------------|
| 文件号       | GB XXXX                                       |
| 产品类型（4.1） | 溶剂型/水基型/无溶剂型                                  |
| 化学成分（4.2） | 环氧类、聚氨酯类、氯丁橡胶类、丙烯酸酯类、有机硅类、其他类等，其他类中水泥基胶粘剂必须标明 |

|           |                                                                        |
|-----------|------------------------------------------------------------------------|
| 应用领域（4.3） | 建筑和土木工程/室内装饰装修/工业制造用/胶粘制品/纸、纸板加工/制鞋和皮革/纺织服装/卫材/纤维加工/木工和细木工制品/消费零售/特殊用途 |
| 细分领域      | 电子电气用胶粘剂必须标明,其余可不标;标明细分领域的,可不再标明应用领域。                                  |
| 施工配比      | 单组分不列                                                                  |

8.4 包装标志上或产品说明书中应明确施工状态下的施工配比。

示例：见附录 A。

8.5 产品中含有本文件未规定限量值的有害物质时，生产商宜参照国内外现行相关法律、行政法规、规章和政策性文件<sup>[1][2][3]</sup>在产品说明书中予以列明。

附 录 A  
(资料性)  
(资料性) 包装标志示例

A.1 包装标签上应标明 8.3 规定的内容，格式不限。示例如下：

表 A.1 标签示例 1

|         |
|---------|
| GB XXXX |
| 溶剂型     |
| 环氧类     |
| 建筑和土木工程 |

或GB XXXX-溶剂型-环氧类-建筑和土木工程。

表 A.2 标签示例 2

|                         |
|-------------------------|
| GB XXXX                 |
| 溶剂型                     |
| 环氧类                     |
| 室内装饰装修（室内现场施工用）         |
| 配比（质量比）：A:B=100:（25~35） |

或GB XXXX-溶剂型-环氧类-建筑和土木工程-室内装饰装修（室内现场施工用）-配比（质量比）：A:B=100:（25~35）。

表 A.3 标签示例 3

|                          |
|--------------------------|
| GB XXXX                  |
| 水基型                      |
| 其他（水泥基胶粘剂）               |
| 建筑和土木工程                  |
| 配比（质量比）：粉料:水=100:（23~26） |

或GB XXXX-水基型-环氧类-其他（水泥基胶粘剂）-建筑和土木工程- -配比（质量比）：粉料:水=100:（23~26）。

表 A.4 标签示例 4

|         |
|---------|
| GB XXXX |
| 无溶剂型    |
| 有机硅类    |
| 消费零售    |

或GB XXXX-无溶剂型-有机硅类-消费零售。

附 录 B  
(规范性)  
(规范性) 甲醛含量的测定

B.1 甲醛含量的测定（高效液相色谱法）

B.1.1 原理

以水作为萃取溶剂，采用涡旋和振荡相结合的方法萃取试样中甲醛。萃取液中甲醛与2,4-二硝基苯肼在酸性条件下衍生化生成甲醛-2,4-二硝基苯腙，采用高效液相色谱法进行测定，外标法定量。

B.1.2 试剂或材料

在试验中仅使用分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求的一级水。

B.1.2.1 乙腈：HPLC 级。

B.1.2.2 磷酸：含量 $\geq 85\%$ (质量分数)。

B.1.2.3 2,4-二硝基苯肼：纯度 $\geq 97\%$ 。

B.1.2.4 衍生化试剂：称取约 0.1g（以干物质计）的 2,4-二硝基苯肼（B.1.2.3）置于 100 mL 棕色容量瓶中，加入磷酸（B.1.2.2）至刻度，摇匀，现配现用。

B.1.2.5 甲醛标准储备溶液：100 mg/L 或其他合适浓度的有证标准物质。

B.1.2.6 甲醛标准溶液(甲醛质量浓度 10 mg/L)：用水将甲醛标准储备溶液（B.1.2.5）稀释成 10 mg/L 甲醛标准溶液。在 2℃~5℃贮存，储存期一周。

B.1.3 仪器设备

B.1.3.1 高效液相色谱仪：配有紫外检测器(UVD)或二极管阵列检测器(DAD)。

B.1.3.2 分析天平：精度 0.1 mg。

B.1.3.3 高速离心机：转速 $\geq 5000$  r/min。

B.1.3.4 容量瓶：10mL、100mL。

B.1.3.5 具塞比色管：25 mL、10 mL。

B.1.3.6 移液器。

B.1.3.7 涡旋振荡器。

B.1.3.8 振荡器：圆周式或往复式，转速 350r/min 或相当者。

B.1.3.9 有机相微孔滤膜：孔径 0.22  $\mu\text{m}$ 。

B.1.4 试验步骤

B.1.4.1 样品前处理

B.1.4.1.1 萃取

称取约0.5 g试样（精确到0.1 mg）于25 mL具塞比色管（B.1.3.5）中，加入少量水，涡旋30s，加入水定容至刻度，置于振荡器（B.1.3.8）上振荡萃取15min。移取5 mL萃取液于离心管中（也可根据实际情况调整离心所用溶液体积），在转速5000 r/min条件下离心5 min，取上层清液按照B.1.4.1.2进行衍生化。

注：若离心效果不佳，不能有效分层，可适当增大转速或增加离心时间。

B.1.4.1.2 衍生化

移取1.0 mL上层清液于10 mL具塞比色管（B.1.3.5）中，加入4.0 mL衍生化试剂（B.1.2.4），并用乙腈定容至刻度，混合均匀后，在常温避光环境下放置1 h进行衍生化。用0.22 μm有机相微孔滤膜（B.1.3.9）过滤，滤液用于高效液相色谱分析。

注：若衍生化后产生不溶物，可通过离心获得上层清液。

B.1.4.2 空白试验

不加试样，重复B.1.4.1步骤，进行高效液相色谱分析。

B.1.4.3 测定

B.1.4.3.1 色谱条件

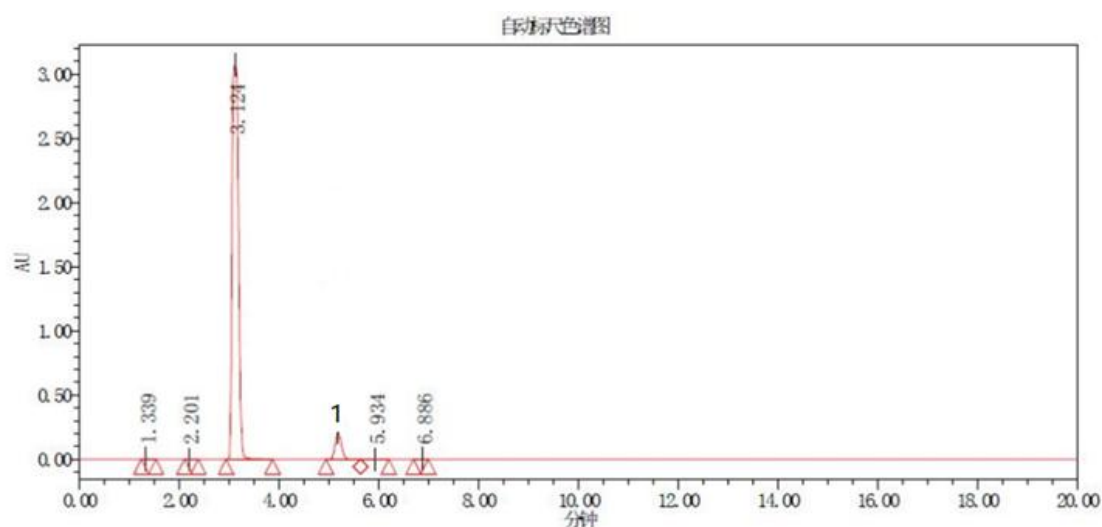
- 根据所用高效液相色谱仪的性能及试样的实际情况选择最佳的测试条件。
- 由于测试结果取决于所使用的仪器，以下参数为推荐参数，实验室可根据实际情况优化。
- a) 色谱柱：C<sub>18</sub>反相柱，4.6 mm×150 mm×5.0 μm或相当者。
  - b) 柱温：25 ℃。
  - c) 流速：1.0 mL/min。
  - d) 进样量：20 μL。
  - e) 检测波长：355 nm。
  - f) 流动相：流动相A：乙腈，含0.1%磷酸；流动相B：水，含0.1%磷酸。
  - g) 梯度淋洗程序：见表B.1。

表 B.1 梯度淋洗程序

| 时间/min | 流动相A/% | 流动相B/% |
|--------|--------|--------|
| 0      | 55     | 45     |
| 8      | 55     | 45     |
| 9      | 100    | 0      |
| 14     | 100    | 0      |
| 15     | 55     | 45     |
| 20     | 55     | 45     |

B.1.4.3.2 典型色谱图

甲醛标准工作溶液衍生液的色谱图见图B.1所示。



标引序号说明:

1——甲醛-2,4-二硝基苯腙

图 B.1 甲醛标准工作溶液衍生液的色谱图

#### B.1.4.4 绘制标准工作曲线

##### B.1.4.4.1 配制甲醛标准工作溶液

准确移取0.1mL、0.2mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL甲醛标准溶液 (B.1.2.6) 于10 mL容量瓶 (B.1.3.4) 中, 用水稀释至刻度, 混合均匀, 配制成甲醛标准工作溶液。实验过程中可以根据样品中甲醛的含量水平调整标准工作溶液浓度范围。

##### B.1.4.4.2 衍生化

同B.1.4.1.2。

##### B.1.4.4.3 绘制工作曲线

按B.1.4.3.1的色谱条件测定标准工作溶液, 以甲醛标准工作溶液浓度为横坐标, 甲醛-2,4-二硝基苯腙的峰面积为纵坐标, 绘制标准工作曲线。标准工作曲线的线性相关系数 $R^2$ 应大于0.995, 否则应重新绘制新的标准工作曲线。

##### B.1.4.5 试液测定

按B.1.4.3.1的色谱条件测定试样溶液。由保留时间定性, 以甲醛腙衍生物的峰面积定量。若试样溶液中甲醛质量浓度超过标准工作曲线的浓度范围, 或者在仪器分析过程中发现2,4-二硝基苯腙的试剂峰消失时 (提示衍生化试剂可能不够), 应降低取样量或者对样品提取溶液 (B.1.4.1.1) 进行适当稀释后再重新进行衍生。

#### B.1.5 结果计算

试样中甲醛的含量以毫克每千克 (mg/kg) 表示, 按式 (B.1) 计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \dots \dots \dots (B.1)$$

式中:

$c$ ——由标准工作曲线得出的试样溶液中甲醛浓度的数值, 单位为毫克每升 (mg/L);

$c_0$ ——由标准工作曲线得出的空白溶液中甲醛浓度的数值，单位为毫克每升(mg/L)；

$V$ ——试样溶液的定容体积的数值，单位为毫升(mL)；

$m$ ——试样质量的数值，单位为克(g)。

以两次平行测定的平均值为最终测定结果。结果保留整数位。

## B.1.6 方法检出限

本方法的甲醛检出限为10 mg/kg。

## B.1.7 精密度

### B.1.7.1 重复性 (r)

在同一个实验室，由同一个操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%，以相对偏差不大于10%的情况不超过5%为前提。

### B.1.7.2 再现性 (R)

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%，以相对偏差不大于20%的情况不超过5%为前提。

## B.2 甲醛含量的测定（乙酰丙酮分光光度法）

### B.2.1 原理

溶剂型胶粘剂或无溶剂型胶粘剂先用乙酸乙酯溶解后，再加水溶解，将试样中的甲醛随水蒸出，在pH=6的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，馏出液中甲醛与乙酰丙酮作用，在加热条件下迅速反应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，计算试样中甲醛含量。

### B.2.2 试剂或材料

在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求三级水。

#### B.2.2.1 乙酸铵。

#### B.2.2.2 冰乙酸： $\rho=1.055$ g/mL。

#### B.2.2.3 乙酰丙酮： $\rho=0.975$ g/mL。

B.2.2.4 乙酰丙酮溶液(0.25%体积分数)：称取 25 g 乙酸铵 (B.2.2.1)，加少量水溶解，加 3 mL 冰乙酸(B.2.2.2)及 0.25 mL 乙酰丙酮(B.2.2.3)，混匀后再加水至 100 mL，调整 pH=6.0，此溶液于 2℃~5℃贮存，储存期一个月。

B.2.2.5 甲醛标准储备液：100 mg/L 或其他合适浓度的有证标准物质。

B.2.2.6 甲醛标准溶液(甲醛质量浓度 10 mg/L)：用水将甲醛标准储备溶液 (B.2.2.5) 稀释成 10 mg/L 甲醛标准溶液。在 2℃~5℃贮存，储存期一周。。

#### B.2.2.7 乙酸乙酯。

### B.2.3 仪器

B.2.3.1 单口蒸馏烧瓶：500 mL。

B.2.3.2 直形冷凝管。

B.2.3.3 容量瓶：250 mL、200 mL、25 mL。

B.2.3.4 水浴锅。

B.2.3.5 分光光度计：适合于在波长 415 nm 处测量，配有光程为 1 cm 的吸收池。

B.2.3.6 天平：实际分度值  $d=0.1$  mg。

## B.2.4 试验步骤

### B.2.4.1 标准曲线的绘制

分别移取 0.00 mL、1.25 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL 的甲醛标准溶液 (B.2.2.6)，加入 6 只 25 mL 容量瓶 (B.2.3.3) 中，加乙酰丙酮溶液 (B.2.2.4) 5 mL，用水稀释至刻度，混匀。将其置于  $(60 \pm 2)$  °C 水浴中加热 30 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  $c_{\text{甲醛}}$  (mg/L) 为横坐标，绘制标准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程。标准工作曲线校正系数应  $\geq 0.995$ ，否则应重新制作新的标准工作曲线。

### B.2.4.2 样品测定

称取 5.0 g 试样 (精确到 0.1 mg) 置于 500 mL 蒸馏烧瓶 (B.2.3.1) 中，加入 20 mL 乙酸乙酯 (B.2.2.7) 溶解样品，然后再加 250 mL 水将其溶解，摇匀。

装好蒸馏装置，加热蒸馏至馏出液为 200 mL 停止蒸馏。将馏出液转移至 250 mL 的容量瓶 (B.2.3.3) 中，用水稀释至刻度。取 10 mL 馏出液于 25 mL 具塞容器中，加 5 mL 的乙酰丙酮溶液 (B.2.2.4)，用水稀释至刻度，摇匀。将其置于  $(60 \pm 2)$  °C 水浴中加热 30 min，取出冷却至室温，然后测其吸光度。

## B.2.5 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。

按式 (B.2) 计算试样中甲醛含量：
$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times F}{m} \quad (\text{B.2})$$

$X$ ——试样中甲醛含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

$c$ ——从标准曲线上读取的试样溶液中甲醛质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

$c_0$ ——从标准曲线上读取的空白溶液中甲醛质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；若上机时仪器已扣除了空白溶液浓度，则空白溶液浓度设为零；

$V$ ——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。

以两次平行测定的平均值为最终测定结果。结果保留整数位。

## B.2.6 方法检出限

本方法的甲醛检出限为 50 mg/kg。

## B.2.7 精密度

### B.2.7.1 重复性 (r)

在同一个实验室，由同一个操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%，以相对偏差不大于10%的情况不超过5%为前提。

#### B.2.7.2 再现性 (R)

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%，以相对偏差不大于20%的情况不超过5%为前提。

## 附录 C

(规范性)

## (规范性)苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷含量的测定

## C.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，用火焰离子化检测器检测，用内标法定量。

## C.2 试剂和材料

在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求三级水。

C.2.1 载气：氮气，纯度>99.995%。

C.2.2 燃气：氢气，纯度>99.995%

C.2.3 助燃气：空气。

C.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气)：与载气具有相同性质的气体。

C.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：环己烷、正庚烷、正十一烷等。

C.2.6 校准化合物：苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷，纯度至少为99%（质量分数）或已知纯度。

C.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。

## C.3 仪器和设备

C.3.1 气相色谱仪：带有氢火焰离子化检测器。

C.3.2 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。

C.3.3 进样器：容量至少应为进样量的两倍。

C.3.4 样品瓶：约10 mL的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖，

C.3.5 天平：实际分度值 $d=0.1\text{ mg}$ 。

## C.4 试验步骤

## C.4.1 试样溶液的制备

称取试样约0.5 g(精确至0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(C.2.5)于样品瓶(C.3.4)中，加入适量的稀释溶剂(C.2.7)于同一样品瓶中稀释试样，密封配样瓶并摇匀。

## C.4.2 气相色谱测试条件

根据所用气相色谱仪的性能及试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器，以下参数为推荐参数，实验室可根据情况优化。

a) 色谱柱：聚二甲基硅氧烷毛细管柱， $60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ；

- b) 进样口温度：200 ℃；
- c) 检测器温度：250 ℃；
- d) 柱温：起始温度 50 ℃保持 5 min，再以 2 ℃/min 升至 120 ℃保持 2 min，然后以 20 ℃/min 升至 250 ℃保持 1 min；
- e) 载气流速：1.0 mL/min；
- f) 分流比：分流进样，分流比 20:1；
- g) 进样量：1.0 μL。

### C.4.3 相对校正因子的测定

#### C.4.3.1 校正溶液的配制

分别称取一定量的各种校准化合物(C.2.6)(精确至0.1 mg)于样品瓶(C.3.4)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(C.2.5)于同一配样瓶中，用适量稀释溶剂(C.2.7)稀释混合物，密封配样瓶并摇匀。

#### C.4.3.2 相对校正因子的测试

按C.4.2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(C.1)分别计算每种化合物的相对校正因子：

$$f_i = \frac{A_{is} \times m_i}{A_i \times m_{is}} \quad (C.1)$$

式中：

$f_i$ ——化合物i的相对校正因子；

$m_{is}$ ——校准混合物中内标物的质量，单位为克(g)；

$m_i$ ——校准混合物中化合物i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.4.3.3 试样溶液的测定

按与测定相对校正因子相同的色谱条件，将适量试样溶液注入气相色谱仪中，记录色谱图。按保留时间对目标物进行定性。必要时，可采用双柱定性，如有条件也可用气相色谱质谱进行定性确认。

### C.5 结果计算

#### C.5.1 试样中单个化合物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷)的含量

按式(C.2)分别计算试样中所含被测化合物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷)的含量。  $X_i =$

$$f_i \times \frac{A_i \times m_{is}}{A_{is} \times m_i} \times 1000 \quad (C.2)$$

式中：

$X_i$ ——试样中被测化合物i的含量，单位为克每千克(g/kg)；

$f_i$ ——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)；

$m_i$ ——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。

平行测定两次，以两次平行测定的平均值为最终测定结果；结果保留至整数位。

### C.5.2 试样中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷的总和含量

试样中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷的总和含量按式（C.3）计算：

$$S = \sum_{i=1}^n X_i \quad \text{..... (C.3)}$$

式中：

$S$ ——试样中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正己烷的总和含量，单位为克每千克（g/kg）；

$X_i$ ——试样中单个被测化合物的含量，单位为克每千克（g/kg）。

结果保留三位有效数字。

## C.6 检出限

本方法各目标物检出限均为10 mg/kg。

## C.7 精密度

### C.7.1 重复性（r）

在同一个实验室，由同一个操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%，以相对偏差不大于10%的情况不超过5%为前提。

### C.7.2 再现性（R）

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%，以相对偏差不大于20%的情况不超过5%为前提。

附 录 D  
(规范性)  
(规范性) 卤代烃总和含量的测定

### D.1 原理

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中，二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、三氯乙烯、四氯乙烯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。

### D.2 材料和试剂

在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求三级水。

D.2.1 载气：氮气，纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.2.2 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气)：与载气具有相同性质的气体。

D.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。如：溴丙烷等。

D.2.4 校准化合物：纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度，也可采用已知浓度的校准溶液。

D.2.5 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：乙酸丁酯、乙酸乙酯、正己烷、甲醇等。

### D.3 仪器设备

D.3.1 气相色谱仪：带有电子捕获检测器。

D.3.2 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、5%苯基/95%聚二甲基硅氧烷毛细管柱或相当型号。

D.3.3 进样器：容量至少应为进样量的两倍。

D.3.4 样品瓶：约10 mL的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖。

D.3.5 天平：实际分度值 $d=0.1\text{ mg}$ 。

### D.4 测试步骤

#### D.4.1 试液的制备

称取试样约0.5 g(精确至0.1mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(D.2.3)于样品瓶(D.3.4)中，加入适量的稀释溶剂(D.2.5)于同一配样瓶中稀释试样，密封样品瓶并摇匀。

#### D.4.2 气相色谱测试条件

根据所用气相色谱仪的性能及试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器，以下参数为推荐参数，实验室可根据情况优化。

- a) 色谱柱：聚二甲基硅氧烷毛细管柱， $60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ;
- b) 进样口温度： $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- c) 检测器温度： $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

- d) 柱温：初始温度 40 °C 保持 5 min，再以 5 °C/min 升至 120 °C，然后以 20 °C/min 升至 250 °C 保持 10 min；
- e) 载气流速：1.0 mL/min；
- f) 分流比：分流进样，分流比 50:1；
- g) 进样量：1.0 μL。

#### D. 4. 3 相对校正因子的测定

##### D. 4. 3. 1 校准溶液的配制

分别称取一定量(精确至0.1mg)校准化合物(D. 2. 4)于样品瓶(D. 3. 4)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(D. 2. 5)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。

##### D. 4. 3. 2 相对校正因子的测定

按D. 4. 2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(D. 1)分别计算每种被测化合物的相对校正因子：

$$f_i = \frac{A_{is} \times m_i}{A_i \times m_{is}} \quad (D. 1)$$

式中：

$f_i$ ——化合物i的相对校正因子；

$m_{is}$ ——校准混合物中内标物的质量，单位为克(g)；

$m_i$ ——校准混合物中化合物i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。

#### D. 4. 4 试样的测定

按与测定相对校正因子相同的色谱条件，将适量试样溶液注入气相色谱仪中，记录色谱图。

#### D. 5 结果计算

按式(D. 2)分别计算试样中所含被测化合物的含量。

$$X_i = f_i \times \frac{A_i \times m_{is}}{A_{is} \times m_i} \times 1000 \quad (D. 2)$$

式中：

$X_i$ ——试样中被测化合物i的含量，单位为克每千克(g/kg)；

$f_i$ ——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)；

$m_i$ ——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。

按式(D. 3)计算试样中卤代烃的总和含量。

$$X = \sum_{i=1}^n X_i \dots\dots\dots (D. 3)$$

式中：  
X——试样中卤代烃的总和含量，单位为克每千克（g/kg）。  
平行测定两次，以两次平行测定的平均值为最终测定结果；结果保留三位有效数字。

D. 6 检出限

本方法11种卤代烃的检出限为：  
二氯甲烷、三氯甲烷、1, 2-二氯乙烷、1, 2-二氯丙烷、1, 1, 2-三氯乙烷均为10mg/kg；四氯化碳1mg/kg；  
1, 1-二氯乙烷、1, 2, 3-三氯丙烷均为20mg/kg；1, 1, 1-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯均为5mg/kg。

D. 7 精密度

D. 7. 1 重复性（r）

在同一个实验室，由同一个操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%，以相对偏差不大于10%的情况不超过5%为前提。

D. 7. 2 再现性（R）

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%，以相对偏差不大于20%的情况不超过5%为前提。

附 录 E  
(规范性)  
(规范性) 游离二异氰酸酯的测定

### E.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测，用内标法计算试样中游离二异氰酸酯的含量。

### E.2 材料试剂

在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求三级水。

E.2.1 稀释溶剂：无水乙酸乙酯(用0.5 nm的分子筛干燥)。

E.2.2 内标物：正十四烷或蒎，纯度至少为99%（质量分数）或已知纯度。

E.2.3 校准化合物：甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯，纯度至少为99%（质量分数）或已知纯度。

E.2.4 内标溶液：称取约1.4 g（精确至0.1 mg）内标，至于1000 mL容量瓶中，用稀释溶剂（E.2.1）稀释至刻度。

E.2.5 二异氰酸酯单体校准溶液：称取约1.4 g（精确至0.1 mg）校准化合物（E.2.3），至于1000 mL容量瓶中，用稀释溶剂（E.2.1）稀释至刻度。

E.2.6 校准溶液：准确移取10 mL内标溶液（E.2.4）和10 mL校准溶液（E.2.5）至于样品瓶（E.3.4）中，加入15 mL稀释溶剂（E.2.1），混合均匀。

注：如不制备内标溶液（E.2.4）和二异氰酸酯单体校准溶液(E.2.5)，可将内标(E.2.2)和校准化合物(E.2.3)直接加入样品瓶中并加入40 mL稀释溶剂(E.2.1)，配制成浓度相当的校准溶液。

E.2.7 载气：氮气，纯度>99.995%。

E.2.8 燃气：氢气，纯度>99.995%。

E.2.9 助燃气：空气。

E.2.10 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气)：与载气具有相同性质的氮气。

E.2.11 分子筛(0.5 nm)：使用前在500℃高温炉（E.3.7）内加热2h，置于干燥器内冷却备用

### E.3 仪器设备

E.3.1 进样器：容量至少应为进样量的两倍。

E.3.2 气相色谱仪：带有氢火焰离子化检测器。

E.3.3 色谱柱：应能使被测物足够分离，如(14%-氰丙基-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管柱或相当型号。

E.3.4 样品瓶：约50 mL的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖，

E.3.5 天平：实际分度值d=0.1 mg。

E.3.6 容量瓶：1000 mL。

E. 3. 7 高温炉：≥1000℃。

E. 4 试验步骤

E. 4. 1 取样及换算

单组分样品直接检测。多组分样品，仅检测固化剂中游离二异氰酸酯。将固化剂中游离二异氰酸酯总和含量按施工要求进行换算，作为最终试样中游离二异氰酸酯总和含量。

E. 4. 2 试样溶液的制备

称取试样0.5 g~1.0 g（精确至0.1 mg），准确加入10 mL内标溶液（E. 2. 4）于样品瓶（E. 3. 4）中，加入约25 mL稀释溶剂（E. 2. 1）于同一样品瓶中稀释试样，密封样品瓶并摇匀。

注：也可称取试样0.5 g~1.0 g（精确至0.1 mg）试样，并加入15 mg（精确至0.1 mg）内标物（E. 2. 2）于样品瓶（E. 3. 4）中，加入约40 mL稀释溶剂（E. 2. 1）于同一配样瓶中稀释试样，密封样品瓶并摇匀。

E. 4. 3 气相色谱测试条件

根据所用气相色谱仪的性能及试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器，以下参数为推荐参数，实验室可根据情况优化。

- a) 色谱柱：(14%-氰丙级-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管柱，15 m×0.32 mm×0.25 μm。
- b) 进样口温度：125 ℃。
- c) 检测器温度：250 ℃。
- d) 柱温：130 ℃恒温。
- e) 载气流速：1.0 mL/min。
- f) 分流比：分流进样，分流比可调。
- g) 进样量：1.0 μL。

E. 4. 4 测定

E. 4. 4. 1 相对校正因子的测定

取适量校准溶液（E. 2. 6），直接注入气相色谱中，测定内标物和校准化合物的色谱峰峰面积。根据式（E. 1）计算相对质量校正因子。

$$f = \frac{A_{is} \times m_i}{A_i \times m_{is}} \dots \dots \dots (E. 1)$$

式中：

- $f$ ——校准化合物的相对校正因子；
- $m_{is}$ ——校准溶液中内标的质量，单位为克（g）；
- $m_i$ ——校准溶液中校准化合物的质量，单位为克（g）；
- $A_{is}$ ——内标的峰面积；
- $A_i$ ——校准化合物的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

E. 4. 4. 2 试样的测定

按与测定相对校正因子相同的色谱条件，将适量试样溶液注入气相色谱仪中，记录色谱图。

## E.5 结果计算

### E.5.1 游离二异氰酸酯含量

按式 (E.2) 分别计算试样中游离二异氰酸酯的含量。

$$X_i = f \times \frac{A_i \times m_{is}}{A_{is} \times m_i} \times 1000 \quad (\text{E.2})$$

式中：

$X_i$ ——试样中被测游离二异氰酸酯的含量，单位为克每千克（g/kg）；

$f$ ——目标物的相对校正因子；

$m_{is}$ ——内标的质量，单位为克（g）；

$m_i$ ——试样的质量，单位为克（g）；

$A_{is}$ ——内标的峰面积；

$A_i$ ——目标物的峰面积。

以两次平行测定的平均值为最终测定结果，结果保留三位有效数字。

### E.5.2 游离二异氰酸酯总和含量

按式 (E.3) 分别计算试样中游离二异氰酸酯总和含量。

$$X = \sum X_i \quad (\text{E.3})$$

式中：

$X$ ——试样中游离二异氰酸酯总和含量，单位为克每千克（g/kg）；

$X_i$ ——试样中被测游离二异氰酸酯的含量，单位为克每千克（g/kg）。

## E.6 检出限

甲苯二异氰酸酯的检出限为10 mg/kg；六亚甲基二异氰酸酯的检出限为10 mg/kg。

## E.7 精密度

### E.7.1 重复性（r）

在同一个实验室，由同一个操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%，以相对偏差不大于10%的情况不超过5%为前提。

### E.7.2 再现性（R）

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%，以相对偏差不大于20%的情况不超过5%为前提。

附 录 F  
(规范性)  
(规范性)邻苯二甲酸酯含量的测定

F.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。采用保留时间和特征离子定性，外标法定量。

F.2 试剂和材料

F.2.1 试剂

乙酸乙酯（色谱纯）。

F.2.2 标准品

4种邻苯二甲酸酯标准品：纯度≥99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

表 F.1      4 种邻苯二甲酸酯

| 序号 | 名称                        | CAS      | 分子式               |
|----|---------------------------|----------|-------------------|
| 1  | 邻苯二甲酸二异丁酯<br>(DIBP)       | 84-69-5  | $C_{16}H_{22}O_4$ |
| 2  | 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)           | 84-74-2  | $C_{16}H_{22}O_4$ |
| 3  | 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)            | 85-68-7  | $C_{19}H_{20}O_4$ |
| 4  | 邻苯二甲酸二(2-乙基)己<br>酯 (DEHP) | 117-81-7 | $C_{24}H_{38}O_4$ |

F.2.3 标准溶液配制

F.2.3.1 混合标准储备溶液

分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯标准物质 (F.2.2)，用乙酸乙酯 (F.2.1) 配制成DIBP、DBP、BBP、DEHP质量浓度为1000 mg/L的混合标准储备溶液。混合标准储备溶液宜在0℃~4℃温度下保存，有效期3个月。

F.2.3.2 混合标准工作溶液

采用逐级稀释方法，用乙酸乙酯 (F.2.1) 稀释混合标准储备溶液 (F.2.3.1)。配制成DIBP、DBP、BBP、DEHP质量浓度为0.2 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L的混合标准工作溶液，现配现用。

F.3 仪器和设备

F.3.1 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)：带电子轰击电离源 (EI)。

F.3.2 分析天平：感量0.0001 g。

F.3.3 超声波发生器：功率≥500 W，频率≥40 KHz。

F.3.4 离心机：转速≥4 000 r/min。

F.3.5 涡旋振荡器。

F.3.6 移液器。

F.3.7 可密封的玻璃反应容器：容量为所加乙酸乙酯体积的1.5倍~3倍。在超声波萃取过程中，反应容器应密封以防止乙酸乙酯蒸发。

F.3.8 有机相微孔滤膜：孔径0.45 μm。

## F.4 试验步骤

### F.4.1 取样及换算

F.4.1.1 单组分产品直接取样检测；

F.4.1.2 多组分产品应分别取样测定各组分中邻苯二甲酸酯的含量，再按产品规定的施工配比换算出混合后的邻苯二甲酸酯的含量，作为最终试样中邻苯二甲酸酯的含量；

注：多组分的某组分使用量为某一范围时，溶剂型胶粘剂和无溶剂型胶粘剂在换算最终试样中邻苯二甲酸酯的含量时，应按照产品施工配比规定的最大比例进行换算；水基型胶粘剂应按照用水量最小、胶粘剂等其它组分用量最大的配比进行换算。

### F.4.2 试液制备

准确称取试样0.5 g(精确至0.0001 g)于可密封的玻璃反应容器中,再用移液器准确加入25 mL乙酸乙酯,加盖密封,涡旋振荡。将可密封的玻璃反应容器置于超声波发生器中,超声波水槽的液面要高于反应容器中乙酸乙酯的液面,温度控制在30 ℃及以下,连续超声提取60 min。超声完成后,将提取液静置,取上清液,通过0.45 μm有机相微孔滤膜过滤,供GC-MS分析。若静置后提取液依然浑浊,无法获取上清液,可在过滤前使用离心机在4000 r/min条件下离心5分钟。

### F.4.3 空白试验

除了不加入试样外,按与试样溶液制备相同的操作,获得空白液,供GC-MS分析。

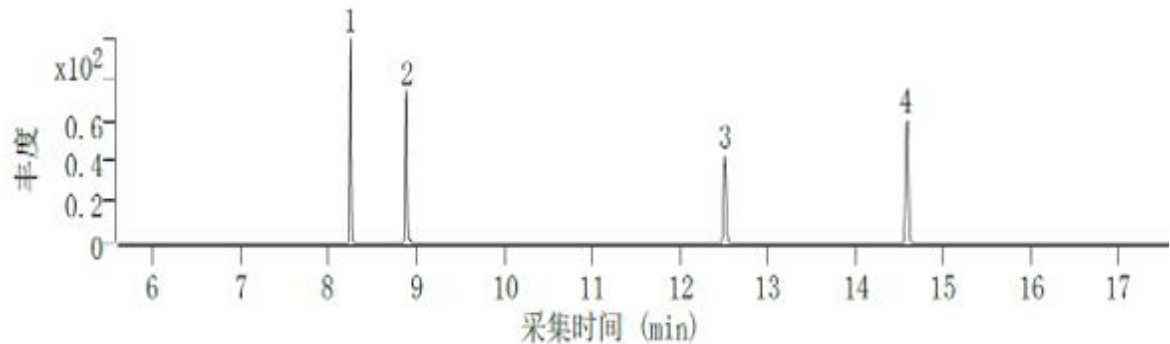
### F.4.4 仪器参考条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,以下参数为推荐参数,实验室可根据情况优化。

- a) 色谱柱：聚(5%二苯基-95%二甲基硅氧烷)石英毛细管柱或性能相当者,柱长 30.0 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm;
- b) 进样口温度：300 ℃;
- c) 升温程序：初始柱温 60 ℃,保持 1 min,以 30 ℃/min 升温至 220 ℃,不保持,最后以 5 ℃/min,升温至 300 ℃,保持 2 min;
- d) 载气：氦气,纯度≥99.999%;
- e) 流速：1 mL/min;
- f) 进样方式：不分流进样;
- g) 进样量：1 μL。
- h) 色谱与质谱接口温度：300 ℃;
- i) 离子源温度：230 ℃;
- j) 电离方式：电子轰击电离源(EI);
- k) 监测方式：选择离子扫描模式(SIM),监测离子见表 F.3;

- 1) 电离能量: 70 eV;  
m) 溶剂延迟: 5.5 min。

在F.4.4仪器参考条件下, 4种邻苯二甲酸酯(DIBP、DBP、BBP、DEHP)各5 mg/L的典型选择离子总离子流色谱图见图F.1。



标引序号说明:

- 1 ——— 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)  
2 ——— 邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)  
3 ——— 邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)  
4 ——— 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)

图 F.1 4 种邻苯二甲酸酯典型选择离子总离子流色谱图

F.4.5 定性分析

按照仪器参考条件, 判定样品中存在相应目标物应满足以下条件:

- a) 样品中检出邻苯二甲酸酯色谱峰保留时间与标准溶液中目标化合物色谱峰保留时间差异在 $\pm 0.5\%$ 范围内;  
b) 所选择的离子, 在扣除背景后的样品质谱图中均出现且信噪比 $\geq 3$ ;  
c) 定性离子的相对丰度与浓度相当的标准溶液的相对丰度偏差不得超过表 F.2 的规定。

表 F.2 离子相对丰度比的最大允许偏差

| 相对离子丰度, $k/\%$ | $k > 50$ | $20 < k \leq 50$ | $10 < k \leq 20$ | $k \leq 10$ |
|----------------|----------|------------------|------------------|-------------|
| 允许的相对偏差, %     | $\pm 20$ | $\pm 25$         | $\pm 30$         | $\pm 50$    |

注: 在F.4.4条件下, 4种邻苯二甲酸酯的保留时间、定量和定性选择离子及其丰度比参见表 F.3。

表 F.3 4 种邻苯二甲酸酯定性和定量选择离子表

| 序号        | 名称   | 保留时间min | 选择离子 $m/z$                 | 参考丰度比           |
|-----------|------|---------|----------------------------|-----------------|
| 1         | DIBP | 8.25    | <u>149</u> , 150, 223, 167 | 100: 10: 8: 3   |
| 2         | DBP  | 8.89    | <u>149</u> , 150, 223, 205 | 100: 10: 5: 4   |
| 3         | BBP  | 12.51   | <u>149</u> , 91, 206, 238  | 100: 64: 24: 4  |
| 4         | DEHP | 14.64   | <u>149</u> , 167, 150, 279 | 100: 34: 12: 11 |
| “_” 为定量离子 |      |         |                            |                 |

F.4.6 定量分析

F.4.6.1 标准曲线的制作

将系列标准工作液注入GC-MS中，测定相应的邻苯二甲酸酯的定量离子的峰面积，以标准工作液的浓度为横坐标，以各邻苯二甲酸酯的定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

#### F.4.6.2 试样溶液的测定

将试样溶液注入GC-MS中，得到各邻苯二甲酸酯的定量离子的峰面积。根据标准曲线得到待测液中各邻苯二甲酸酯的浓度。

试样溶液可根据具体情况进行稀释，使其测定值在标准曲线的线性范围内。

### F.5 分析结果表述

#### F.5.1 试样中单种邻苯二甲酸酯的含量

试样中单种邻苯二甲酸酯的含量按式(F.1)计算：
$$X_i = \frac{(c-c_0) \times V \times N}{m \times 10000} \quad (\text{F. 1})$$

式中：

$X_i$ ——试样中单种邻苯二甲酸酯的含量，%；

$c$ ——试样提取液中单种邻苯二甲酸酯的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$c_0$ ——空白提取液中单种邻苯二甲酸酯的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$V$ ——25mL，稀释前试样提取液的体积，单位为毫升(mL)；

$N$ ——稀释因子；

$m$ ——试样质量，单位为克(g)；

10000——单位换算系数。

平行测定两次，以两次平行测定的平均值为最终测定结果；结果保留三位有效数字。

#### F.5.2 试样中邻苯二甲酸酯的总量

试样中邻苯二甲酸酯的总量按式(F.2)计算：

$$S = \sum_{i=1}^n X_i \quad (\text{F. 2})$$

式中：

$S$ ——试样中邻苯二甲酸酯的总量，%；

$X_i$ ——试样中单种邻苯二甲酸酯的含量，%。

结果保留三位有效数字。

### F.6 检出限

本方法对单种邻苯二甲酸酯含量的检出限为0.001 %。

### F.7 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。

附 录 G  
(规范性)  
(规范性) 2-丁酮肟释放量的测定

G.1 原理

将胶粘剂均匀涂布于样品瓶底和瓶壁，加入含水的内标溶液，放置一定时间后，试样与水反应产生并释放出的2-丁酮肟被内标溶液吸收，用气相色谱仪测定试样溶液，以保留时间定性，内标法定量。

G.2 试剂和材料

在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求三级水。

G.2.1 甲醇：纯度至少为99%(质量分数)。

G.2.2 内标物：试样中不存在的化合物，且能在色谱图中与其他组分完全分离。纯度至少为99%(质量分数)，或已知纯度。如：异丁醇。

G.2.3 内标溶液：以甲醇（G.2.1）为溶剂，配制内标物（G.2.2）浓度约为0.25%、含水量浓度为0.5%的溶液，密封保存。

G.2.4 2-丁酮肟：纯度至少为99%(质量分数)，或已知纯度。

G.3 仪器和设备

G.3.1 气相色谱仪：配有火焰离子化检测器及程序升温控制器。

G.3.2 天平：实际分度值 $d=0.1\text{ mg}$ 。

G.3.3 微量注射器：容量至少应为进样量的两倍。

G.3.4 样品瓶：容量约为（6~10） mL的玻璃瓶，带有可密封的瓶盖和惰性材料的隔垫。

G.3.5 玻璃棒。

G.3.6 容量瓶：适合的规格。

G.3.7 一次性塑料注射器：容量约为5 mL。

G.4 试验步骤

G.4.1 试样溶液的制备

用玻璃棒（G.3.5）将约0.4 g（精确至0.1 mg）的样品涂布于样品瓶（G.3.4）底和瓶壁，密封瓶盖。用一次性塑料注射器（G.3.7）吸取约2 mL的内标溶液（G.2.3），刺穿隔垫注入样品瓶中，准确称量注入的内标溶液的质量，精确至0.1 mg。摇动后，将样品瓶置于温度为 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的环境下放置24 h。再次摇动样品瓶后，取瓶内试样溶液用于分析。

G.4.2 气相色谱条件及气相色谱图

G.4.2.1 气相色谱条件

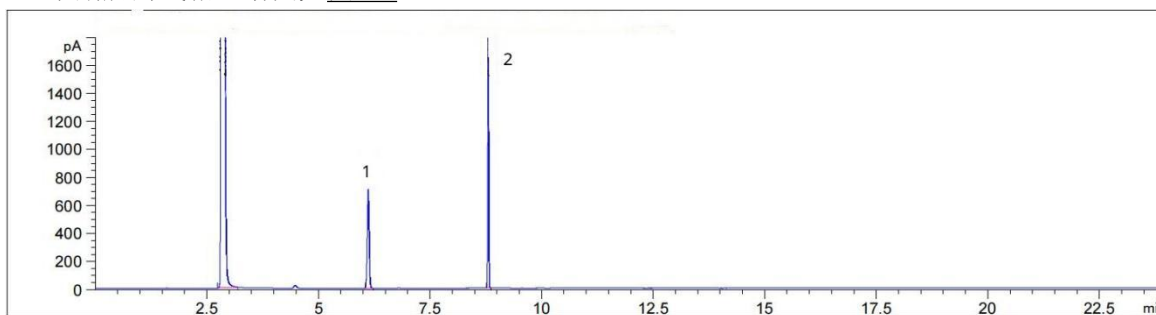
根据所用气相色谱仪的性能及试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器，以下参数为推荐参数，实验室可根据情况优化。

- a) 色谱柱：固定相为聚乙二醇的毛细管柱，规格为：30 m×0.53 mm×1.5 μm。
- b) 柱流量：5 mL/min。
- c) 进样口温度：200 ℃。
- d) 不分流。
- e) 程序升温条件：60 ℃保持 5 min，以 30 ℃/min 升至 180 ℃，保持 3 min。
- f) 测器温度：260 ℃。
- g) 进样量：0.2 μL。

#### G.4.2.2 气相色谱图

2-丁酮肟的气相色谱图见图G.1



标引序号说明：

- 1 ——— 内标物，异丁醇
- 2 ——— 2-丁酮肟

图 G.1 2-丁酮肟的气相色谱图

#### G.4.3 相对校正因子的测定

G.4.3.1 2-丁酮肟溶液：称取约 1 g 甲醇（精确至 0.1 mg）于样品瓶中，再称取 0.1 g 2-丁酮肟（精确至 0.1 mg），密封摇匀。

G.4.3.2 校准溶液的配制：在五个样品瓶中分别加入约 2 mL 内标溶液，准确称量加入的内标溶液的质量。再依次加入 0.01 g、0.02 g、0.05 g、0.1 g、0.2 g 2-丁酮肟溶液（G.4.3.1）（精确至 0.1 mg），密封样品瓶并摇匀。

G.4.3.3 相对校正因子的测试：按 G.4.2.1 的规定优化仪器参数。将适量的校准溶液（G.4.3.2）注入气相色谱仪中，记录色谱图，按式（G.1）分别计算相对校正因子：

$$f = \frac{A_{is} \times m \times r_s}{A \times m_{is} \times r} \quad (\text{G.1})$$

式中：

$f$ ——2-丁酮肟的相对校正因子；

$m_{is}$ ——校准溶液中内标溶液的质量，单位为克（g）；

$m$ ——校准溶液中2-丁酮肟溶液的质量，单位为克（g）；

$A_{is}$ ——内标物的峰面积；

$A$ ——2-丁酮肟的峰面积；

$r_s$ ——2-丁酮肟的质量浓度，单位为克每克（g/g）；

$r$ ——内标溶液中内标物的质量浓度，单位为克每克（g/g）。

测定结果保留三位有效数字。

G. 4. 4 试样溶液的测定

按与测定相对校正因子相同的色谱条件，将适量试样溶液注入气相色谱仪中，记录色谱图。

G. 5 结果计算

按式（G. 2）计算试样中的2-丁酮肟释放量：

$$W = \frac{f \times A_p \times m_i \times r}{A_i \times m_p} \times 100 \quad \text{..... (G. 2)}$$

式中：

- $w$ ——样品中2-丁酮肟的释放量，%；
  - $A_w$ ——试样中2-丁酮肟的峰面积；
  - $m_i$ ——内标溶液的质量，单位为克（g）；
  - $A_i$ ——内标物的峰面积；
  - $m_w$ ——试样的质量，单位为克（g）；
  - $r$ ——内标溶液中内标物的质量浓度，单位为克每克（g/g）。
- 以两次平行测定的平均值为最终测定结果。结果保留两位有效数字。

G. 6 检出限

本方法对2-丁酮肟释放量的检出限为0. 01%。

G. 7 精密度

G. 7. 1 重复性（r）

在同一个实验室，由同一个操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%。

G. 7. 2 再现性（R）

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%。

附 录 H  
(规范性)  
(规范性)重金属含量(铅、镉、铬、汞)的测定

## H.1 原理

试样经微波消解仪消解,再经过滤、定容后,采用合适的分析仪器测定处理后试样溶液中的重金属(铅、镉、铬、汞)元素含量。

## H.2 试剂和材料

在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求三级水。

H.2.1 硝酸:优级纯,约为65%(质量分数)。

H.2.2 过氧化氢:优级纯,约为30%(质量分数)。

H.2.3 重金属(铅、镉、铬、汞)标准物质储备液:100 mg/L或1000 mg/L。

H.2.4 硝酸溶液:1:1(体积比)。

H.2.5 硝酸溶液:3:97(体积比)。

## H.3 仪器和设备

H.3.1 合适的分析仪器:如:原子吸收光谱仪(AA)、原子荧光光谱仪(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等。

H.3.2 粉碎设备:粉碎机、剪刀或其他合适的粉碎设备。

H.3.3 微波消解仪:可密闭消解,具有温控装置。

H.3.4 天平,实际分度值 $d=0.1$  mg。

H.3.5 容量瓶:适合的规格,GB/T 12806 A级。

H.3.6 分度吸量管:适合的规格,GB/T 12807 A级。

注:也可使用精度满足要求的其他移液设备,如活塞式移枪等。

H.3.7 单标线吸量管:适合的规格,GB/T 12808 A级。

H.3.8 玻璃板:尺寸约为150 mm×100 mm。

H.3.9 滤膜:孔径0.45  $\mu\text{m}$ 。

所有的玻璃器皿、样品容器、玻璃板等在使用前都需用硝酸溶液(H.2.4)浸泡24 h,然后用水清洗并干燥。

## H.4 试验步骤

### H.4.1 涂膜的制备

将待测样品按配比混合（稀释剂无需加入）后搅拌均匀，涂布在玻璃板（H.3.8）上。在室温下或温度不超过60℃条件下待样品完全干燥。取下涂膜，在室温下用粉碎设备（H.3.2）将其粉碎至尺寸小于5 mm。

注1：粉状样品直接进行试样溶液的制备。

注2：如样品无法干燥，室温下放置3 d后进行处理。

#### H.4.1.1 试液的制备

称取粉碎后的试样约0.05 g（本体型有机硅类、本体型硅烷改性聚醚类）或0.1 g（其他类型胶粘剂）（精确至0.1 mg）置于消解罐中，分别加入6 mL硝酸（H.2.1）和（1~2）mL过氧化氢（H.2.2）。待反应平稳，将消解罐密闭，放入微波消解仪（H.3.3）内，设置合适的条件进行消解。消解结束后，待消解罐冷却至室温，打开消解罐，加入适量硝酸（H.2.5）冲洗消解罐内壁，将消解溶液用滤膜（H.3.9）过滤并转移至50 mL容量瓶（H.3.5）中。用硝酸（H.2.5）再次冲洗消解罐内壁、盖子和滤膜（H.3.9），将洗涤液合并至同一容量瓶内，用硝酸（H.2.5）定容。

#### H.4.2 空白试验

不加试样，重复H.4.1.1步骤。

#### H.4.3 标准工作曲线的测定

##### H.4.3.1 标准工作溶液的配制

选用合适的容量瓶（H.3.5）、分度吸量管（H.3.6）、单标线吸量管（H.3.7），用硝酸溶液（H.2.5）逐级稀释重金属标准储备液（H.2.3），根据所使用的仪器及测试样品的情况，配制成可供仪器测试的系列标准工作溶液。

##### H.4.3.2 绘制标准工作曲线

调节仪器，依次测定系列标准工作溶液（H.4.3.1），以对应重金属元素的特征响应值与其对应浓度的关系建立标准工作曲线。校正曲线应至少包括一个空白样和五个标准工作溶液，其线性回归的相关系数应 $\geq 0.995$ ，否则应重新制作新的标准工作曲线。

#### H.4.4 试样溶液的测定

测定试样溶液（H.4.1.1），根据标准工作曲线和试样溶液的特征响应值计算试样溶液中重金属元素的浓度值。如试样溶液中重金属元素的浓度超出标准工作曲线的最高点，则应对试样溶液用硝酸溶液（H.2.5）进行适当稀释后再测定。

#### H.5 结果计算

按式（H.1）计算试样中待测元素的含量：

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m} \dots \dots \dots (\text{H.1})$$

式中：

$X$ ——试样中重金属元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$c$ ——试样溶液中重金属元素的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$c_0$ ——空白中重金属元素的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——试样溶液的定容体积，单位为毫升（mL）；

$m$ ——试样质量，单位为克（g）；

$f$ ——稀释因子。

平行测定两次，以两次平行测定的平均值为最终测定结果。结果保留到整数位。

## H.6 检出限

本方法对铅（Pb）和铬（Cr）检出限为20mg/kg，汞（Hg）和镉（Cd）检出限为10mg/kg。

## H.7 精密度

### H.7.1 重复性（r）

在同一个实验室，由同一个操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%，以相对偏差不大于10%的情况不超过5%为前提。

### H.7.2 再现性（R）

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%，以相对偏差不大于20%的情况不超过5%为前提。

## 附 录 I

### (规范性)

### (规范性)有机锡含量的测定

#### I.1 原理

以环庚三烯酚酮作络合剂，乙酸乙酯作提取溶剂，超声提取胶粘剂中的有机锡。在提取液中，加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液，以四乙基硼酸钠为衍生化试剂，对提取液中的有机锡进行衍生化，将极性、高沸点的有机锡转换成易挥发的烷基衍生物，用正己烷萃取提取液中的有机锡衍生物，用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）测定。

#### I.2 试剂和材料

警示：四乙基硼酸钠对空气敏感，在空气中会自燃，因此四乙基硼酸钠溶液应在大容积通风橱中制备。有关四乙基硼酸钠的安全作业请参照相关化学品安全手册或供应商的安全警告指示。有机锡有毒且会影响分泌系统和神经系统，因此使用时应特别小心。

在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682要求三级水。

I.2.1 四乙基硼酸钠（NaBEt<sub>4</sub>）：含量≥97%（质量分数）。

I.2.2 正己烷：色谱纯。

I.2.3 乙酸乙酯：色谱纯。

I.2.4 甲醇：色谱纯。

I.2.5 环庚三烯酚酮：CAS 号 533-75-5，含量≥98%（质量分数）。

I.2.6 四氢呋喃：色谱纯。

I.2.7 三水乙酸钠：分析纯。

I.2.8 冰醋酸：分析纯。

I.2.9 乙酸-乙酸钠缓冲液，0.2 mol/L，pH=4.5：称取27.2g 三水乙酸钠（I.2.7）加到1 L水中溶解，用冰醋酸（I.2.8）调节pH至4.5±0.1。

I.2.10 0.1 g/mL四乙基硼酸钠溶液：在惰性环境下，称取2 g 四乙基硼酸钠（NaBEt<sub>4</sub>）（I.2.1）于棕色样品瓶（I.3.4）中，加入20 mL四氢呋喃（I.2.6）溶解。此溶液置于0℃~4℃下、惰性环境中保存，有效期3个月。

注1：可购买定重的四乙基硼酸钠或其溶液。

注2：四乙基硼酸钠在空气中会自燃，切勿将残留的四乙基硼酸钠暴露于空气中。

I.2.11 5 g/L环庚三烯酚酮溶液：称取0.5 g 环庚三烯酚酮（I.2.5）至100 mL烧杯中，加入约50mL甲醇（I.2.4），完全溶解，转移至100 mL容量瓶中，用甲醇稀释定容至刻度。此溶液置于0℃~4℃下保存，有效期1个月。

I.2.12 惰性气体：如氮气或氩气，纯度99.9%。

I.2.13 有机锡化合物标准物质，见表I.1。

市面上可获得氯化有机锡的标准物质，但标准曲线的质量浓度和结果表达是以有机锡阳离子表示，表I.1给出了氯化有机锡换算成有机锡阳离子的质量因子（假设氯化物纯度为100%）。

表 I.1 有机锡化合物的中文名、CAS 号、分子式和质量因子

| 取代基类型                                                | 中文名    | 简称   | CAS号      | 分子式                  | 质量因子  |
|------------------------------------------------------|--------|------|-----------|----------------------|-------|
| 二元取代基                                                | 二氯二丁基锡 | DBT  | 683-18-1  | $C_8H_{18}SnCl_2$    | 0.767 |
|                                                      | 二氯二辛基锡 | DOT  | 3542-36-7 | $C_{16}H_{34}SnCl_2$ | 0.830 |
| 三元取代基                                                | 一氯三丁基锡 | TBT  | 1461-22-9 | $C_{12}H_{27}SnCl$   | 0.891 |
|                                                      | 一氯三苯基锡 | TPhT | 639-58-7  | $C_{18}H_{15}SnCl$   | 0.908 |
| 表中给出了本方法可以测试的目标化合物，其他有机锡化合物经过验证试验适用于本方法，也可采用本方法进行测试。 |        |      |           |                      |       |

I.2.14 有机锡标准储备溶液（有机锡阳离子质量浓度1000 mg/L）：分别准确称取适量的有机锡化合物标准物质（I.2.13），选取合适体积的容量瓶，用甲醇（I.2.4）溶解并定容至刻度，配制成有机锡阳离子浓度为1000 mg/L的标准储备溶液。该标准储备溶液在0℃~4℃下避光保存，有效期为12个月。

示例：取 130.4 mg 二氯二丁基锡（ $C_8H_{18}SnCl_2$ ），用甲醇溶解并定容至 100 mL，配制成 1304 mg/L 二氯二丁基锡标准溶液，相应的二丁基锡阳离子浓度为  $1304 \times 0.767 = 1000$  mg/L。

I.2.15 有机锡标准工作溶液（有机锡阳离子质量浓度10 mg/L）：准确移取适量体积的标准储备溶液（I.2.14）至适当体积的容量瓶中，用甲醇（I.2.4）定容至刻度，得到有机锡阳离子浓度为10 mg/L的混合标准工作溶液。该标准工作溶液在0℃~4℃下避光保存，有效期为1个月。

I.2.16 有机锡标准工作溶液（有机锡阳离子质量浓度1 mg/L）：准确移取1 mL有机锡标准工作溶液（I.2.15）于10 mL容量瓶中，用甲醇（I.2.4）定容至刻度。该混合标准工作溶液在0℃~4℃下避光保存，有效期为2周。

### I.3 仪器和材料

I.3.1 气相色谱-质谱联用仪（GC/MS）。

I.3.2 载气：氦气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

I.3.3 分析天平：精度0.1 mg。

I.3.4 样品瓶：2 mL~50 mL。

I.3.5 离心管：50 mL。

I.3.6 离心机。

I.3.7 超声波发生器：工作频率为 $(40 \pm 5)$  kHz，温度可控。

I.3.8 棕色容量瓶：容量10 mL~100 mL。

I.3.9 粉碎设备：粉碎机、剪刀、不锈钢刀片等。

I.3.10 不锈钢金属筛：孔径0.5 mm。

I.3.11 水平振荡器：振动频率可调。

I.3.12 涡旋混合器。

I.3.13 烧杯：适合容量。

I.3.14 pH计：精度0.1 pH单位。

I.3.15 移液器

#### I.4 试验步骤

##### I.4.1 制样

I.4.1.1 按 GB/T 20740-2006 的规定取样，也可按商定方法取样，取样量根据检验需要确定。

I.4.1.2 固态样品在室温下用粉碎设备（I.3.9）将试样粉碎，并用不锈钢金属筛（I.3.10）过筛。

I.4.1.3 对不能被粉碎的样品，如弹性胶体，可用干净的剪刀将胶体尽可能剪碎，可不过筛。

I.4.1.4 粉末状样品，可不粉碎。

##### I.4.2 试样溶液的制备

###### I.4.2.1 萃取

将样品搅拌均匀，按产品明示的配比混合各组样品，搅拌均匀后，称取试样约0.5 g，精确到0.1 mg，置于离心管（I.3.5）中，尽量于5 min内准确加入10 mL乙酸乙酯（I.2.3）和1 mL环庚三烯酚酮溶液（I.2.11），置于涡旋混合器（I.3.12）上分散样品。在超声波发生器（I.3.7）中于（60±5）℃下超声提取（60±5）min，冷却后以7000 rpm离心分离2 min（如果超声提取后的溶液能静置分层，可不用离心）。准确移取1 mL上层清液于10 mL容量瓶中，加入甲醇（I.2.4）稀释至刻度，混合均匀，作为样液用于衍生化试验。

###### I.4.2.2 衍生化与液液萃取

移取1 mL甲醇稀释后的样液于离心管中，加入8 mL乙酸-乙酸钠缓冲液（I.2.9），再加入200 μL四乙基硼酸钠溶液（I.2.10），密封后置于水平振荡器（I.3.11）上，室温下以200 r/min转速振荡30 min。取出离心管，准确加入2 mL正己烷（I.2.2），置于水平振荡器（I.3.11）上以200 r/min再振荡30 min，静置分层后取上层正己烷溶液，用GC-MS进行分析。

##### I.4.3 空白试验

不加试样，其余步骤按I.4.2操作。

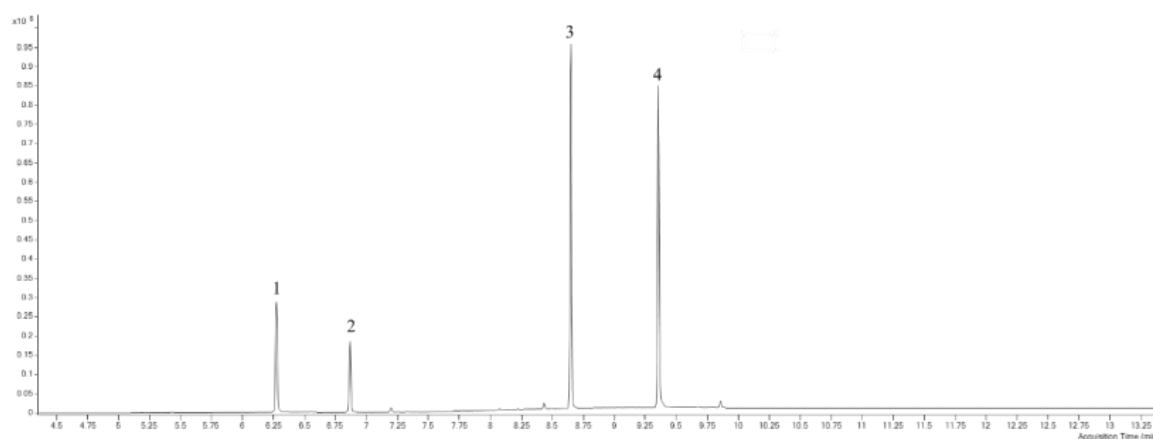
##### I.4.4 参考气相色谱—质谱条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，以下参数为推荐参数，实验室可根据情况优化：

- a) 色谱柱：30 m×0.25 mm×0.25 μm，DB-5MS 石英毛细管柱或相当者；
- b) 色谱柱升温程序：起始温度 40 ℃保持 1 min；以 30 ℃/min 升温至 180 ℃；以 40 ℃/min 升温至 250 ℃；以 50 ℃/min 升温至 300 ℃，保持 5.5 min；
- c) 进样口温度：260 ℃；
- d) 传输线温度：300 ℃；
- e) 离子源温度：230 ℃；
- f) 载气：氦气，柱流量 1.0 mL/min；

- g) 电离方式: EI;
- h) 电离能量: 70eV;
- i) 质量扫描范围: 50 amu~450 amu;
- j) 测定方式: 全扫描和选择离子监测方式;
- k) 进样方式: 不分流进样;
- l) 溶剂延迟: 1.5 min;
- m) 进样量: 1  $\mu$ L。

注: 也可根据所用气相色谱-质谱联用仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱-质谱联用仪测试条件。  
在I.4.4仪器条件下, 有机锡典型选择离子色谱图参见图I.1。



标引序号说明:

- 1 ——— 二丁基锡 (DBT)
- 2 ——— 三丁基锡 (TBT)
- 3 ——— 二辛基锡 (DOT)
- 4 ——— 三苯基锡 (TPhT)

图 I.1 有机锡化合物典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

#### I.4.5 标准工作曲线的制备

采用逐级稀释的方法, 用甲醇 (I.2.4) 稀释标准工作溶液 (I.2.15和I.2.16) 至适用浓度的混合标准工作溶液, 用于衍生化试验。移取1 mL混合标准工作溶液于离心管中, 加入8 mL乙酸-乙酸钠缓冲液 (I.2.9), 再加入200  $\mu$ L四乙基硼酸钠溶液 (I.2.10), 密封后置于水平振荡器 (I.3.11) 上, 室温下以200 r/min转速振荡30 min。取出离心管, 准确加入2 mL正己烷 (I.2.2), 置于水平振荡器 (I.3.11) 上以200 r/min再振荡30 min, 静置分层后取上层正己烷溶液, 获得有机锡阳离子浓度分别为0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L的标准工作曲线, 用GC-MS进行分析。

#### I.4.6 绘制标准工作曲线

按I.4.4气相色谱-质谱联用仪条件测定标准工作曲线溶液。以峰面积为纵坐标, 相应浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线, 其相关系数应 $\geq 0.995$ , 否则应重新绘制新的标准工作曲线。

#### I.4.7 定性测定

- a) 按照 I.4.4 仪器参考条件, 若试样溶液和标准溶液的被测组分保留时间偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围内;
- b) 被测组分所有定性离子均出现且信噪比 $\geq 3$ ;

- c) 且试样溶液中被测组分的相对离子丰度与浓度相当的标准溶液的相对离子丰度偏差不超过表 I.2 的规定,则可判断样品中存在相应的被测物。在 I.4.4 条件下,有机锡的定量离子和定性离子参见表 I.3。

表 I.2 定性测定时相对离子丰度和允许的相对偏差

|             |      |          |         |      |
|-------------|------|----------|---------|------|
| 相对离子丰度, k/% | k≥50 | 20< k<50 | 10<k≤20 | k≤10 |
| 允许的相对偏差, %  | ±20  | ±25      | ±30     | ±50  |

在 I.4.4 条件下,有机锡的定量离子和定性离子参见表 I.3。

表 I.3 有机锡衍生物的定量离子和定性离子

| 序号 | 有机锡名称 | 简称   | 定量离子 (m/z) | 定性离子 (m/z)  |
|----|-------|------|------------|-------------|
| 1  | 二丁基锡  | DBT  | 263        | 261、179、177 |
| 2  | 三丁基锡  | TBT  | 291        | 289、263、261 |
| 3  | 二辛基锡  | DOT  | 375        | 373、263、261 |
| 4  | 三苯基锡  | TPhT | 351        | 349、197、195 |

I.4.8 定量测定

按照 I.4.4 所列的气相色谱-质谱联用仪条件测定试样溶液,得到目标物质定量离子峰面积,根据标准工作曲线计算试样溶液中目标物的浓度。标准工作曲线和待测试样溶液中每种有机锡的响应值均应在仪器检测的线性范围内。若待测试样溶液中被测有机锡的含量超出标准工作曲线浓度范围,则应对试样溶液稀释或对样品前处理时称取的试样量进行适当调整后重新测定。

I.5 结果计算

I.5.1 有机锡阳离子化合物含量的计算

测定结果以各种有机锡阳离子的检测结果分别表示。

样品中有机锡阳离子化合物含量由式 (I.1) 计算:

$$X = \frac{c \times V \times V_0}{m \times V_1} \times F \cdots \cdots (I.1)$$

式中:

- X——试样中每种有机锡阳离子的含量,单位为毫克每千克 (mg/kg);  
c——从标准工作曲线读取的试样溶液中有机锡阳离子的浓度,单位为毫克每升 (mg/L);  
V——试样的萃取体积,单位为毫升 (mL);  
V<sub>0</sub>——正己烷萃取液体积,单位为毫升 (mL);  
V<sub>1</sub>——用于衍生化的试样萃取液体积,单位为毫升 (mL);  
m——试样质量,单位为克 (g);  
F——稀释因子。

平行测定两次,结果以两次平行测定结果的算术平均值表示,结果保留到整数位。

注:在本方法中,试样的萃取体积为11 mL。

I.5.2 有机锡阳离子化合物与锡元素的换算

表 I.4 给出了有机锡阳离子化合物与锡元素的换算因子,锡元素的相对原子质量以118.71计。

表 1.4 有机锡阳离子化合物与锡元素的换算因子

| 有机锡阳离子名称 | 简称   | 换算因子  |
|----------|------|-------|
| 二丁基锡     | DBT  | 0.510 |
| 二辛基锡     | DOT  | 0.344 |
| 三丁基锡     | TBT  | 0.409 |
| 三苯基锡     | TPhT | 0.339 |

锡元素含量按照式 (I.2) 计算:

$$W = X \times CF \times 10^{-4} \quad (\text{I.2})$$

式中:

$W$ ——试样中每种有机锡阳离子对应的锡元素质量分数, %;

$X$ ——试样中每种有机锡阳离子的含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

$CF$ ——换算因子;

$10^{-4}$ ——单位换算系数。

结果保留到小数点后一位。

## 1.6 检出限

本方法的各有机锡化合物检出限为10 mg/kg。

## 1.7 精密度

### 1.7.1 重复性 (r)

在同一个实验室, 由同一个操作者使用相同设备, 按相同的测试方法, 并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于10%, 以相对偏差不大于10%的情况不超过5%为前提。

### 1.7.2 再现性 (R)

在不同实验室, 由不同操作者使用不同设备, 按相同的测试方法, 并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于20%, 以相对偏差不大于20%的情况不超过5%为前提。

参 考 文 献

- [1] 重点管控新污染物清单（2023 年版）（生态环境部等部委令第 28 号）
  - [2] 电器电子产品有害物质限制使用管理办法（工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部、财政部、环境保护部、商务部、海关总署、国家质量监督检验检疫总局令 第 32 号）
  - [3] 欧洲议会和理事会关于化学品注册、评估、授权和限制的法规(EC) No 1907/2006（REACH）
-