
**Краски и лаки. Определение содержания
летучих органических соединений
(VOC).**

Часть 2.

Метод газовой хроматографии

*Paints and varnishes — Determination of volatile organic compound
(VOC) content —*

Part 2: Gas-chromatographic method

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 11890-2:2006(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на интегрированные шрифты и они не будут установлены на компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe - торговый знак фирмы Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованные для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF были оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами-членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просьба проинформировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11890-2:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8ae87a42-12c8-486f-8184-9a027948e865/iso-11890-2-2006>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2006

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране заявителя.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright @ iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	2
4 Принцип	2
5 Требуемая дополнительная информация	3
6 Аппаратура	3
7 Реагенты	5
8 Отбор проб	6
9 Методика	6
10 Вычисление	8
11 Выражение результатов	9
12 Прецизионность	10
13 Протокол испытания	10
Приложение А (нормативное) Требуемая дополнительная информация	12
Приложение В (информативное) Примеры газохроматографических условий	13

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8ae87a42-12c8-486f-8184-9a027948e865/iso-11890-2-2006>

Предисловие

ISO (международная организация по стандартизации) является всемирной федерацией, объединяющей национальные органы по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов, как правило, ведется в технических комитетах ISO. Каждый комитет-член, заинтересованной в разработке теме, ради которой был образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в ее работе. ISO тесно сотрудничает с Международной Электротехнической Комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, приведенными в Части 2 Директив ISO/IEC.

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Для опубликования международного стандарта требуется собрать не менее 75 % положительных голосов комитетов-членов, принявших участие в голосовании.

Обращается внимание на тот факт, что некоторые элементы настоящего документа могут являться предметом патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию части или всех подобных патентных прав.

ISO 11890-2 был разработан Техническим Комитетом ISO/TC 35, *Краски и лаки*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 11890-2:2000), которое было пересмотрено в техническом отношении. Основные изменения коснулись следующего:

- метод был модифицирован для проведения определения содержания VOC, когда означенный термин относится к соединениям, имеющим хорошо определенную точку кипения;
- вычисление содержания VOC продукта, “готового к эксплуатации” и имеющего меньшее количество воды и меньше свободных соединений (см. 10.5) было изменено для указания того, что рассматриваются только те компоненты, которые не являются свободными.

ISO 11890 состоит из следующих частей, которые имеют общее наименование *Краски и лаки*. *Определение содержания летучих органических соединений (VOC)*:

- *Часть 1. Разностной метод*
- *Часть 2. Газохроматический метод*

Краски и лаки. Определение содержания летучих органических соединений (VOC).

Часть 2.

Метод газовой хроматографии

1 Область применения

Настоящая часть of ISO 11890 не относится к числу стандартов, распространяющихся на отбор проб и испытание красок, лаков и родственных продуктов.

Документ устанавливает метод определения содержания летучих органических соединений (VOC) красок, лаков и их сырьевые материалы. Настоящей части следует отдавать предпочтение, если предполагаемое содержание VOC больше, чем приблизительно на 0,1 % по массе и меньше, чем приблизительно на 15 % по массе. Когда содержание VOC больше, чем приблизительно на 15 % по массе, может использоваться менее сложный метод, приведенный в ISO 11890-1.

Метод предполагает, что летучее вещество является либо водным, либо летучим. Однако могут присутствовать другие летучие неорганические соединения и может возникнуть необходимость в количественном определении с помощью другого соответствующего метода при расчетах.

2 Нормативные ссылки

[ISO 11890-2:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8ae87a42-12c8-486f-8184-227e91111100/iso-11890-2:2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8ae87a42-12c8-486f-8184-227e91111100/iso-11890-2:2006>

Нижеследующие документы являются незаменимыми для применения настоящего документа. В отношении датированных ссылок действительно только указанное издание. В отношении недатированных ссылок будет действительно последнее издание документа (включая любые его изменения).

ISO 760, *Определение содержания воды. Метод Карла Фишера (общий метод)*

ISO 1513, *Краски и лаки. Контроль и подготовка проб для испытаний*

ISO 2811-1, *Краски и лаки. Определение плотности. Часть 1. Пикнометрический метод*

ISO 2811-2, *Краски и лаки. Определение плотности. Часть 2. Метод погруженного тела (отвеса)*

ISO 2811-3, *Краски и лаки. Определение плотности. Часть 3. Осцилляционный метод*

ISO 2811-4, *Краски и лаки. Определение плотности. Часть 4. Метод давления чаши*

ISO 15528, *Краски, лаки и сырье для них. Отбор проб*

3 Термины и определения

Исходя из назначения настоящего документа, будут применимы следующие термины и определения.

3.1

летучее органическое соединение

VOC

volatile organic compound

VOC

любое органическое жидкое и/или твердое вещество, которое испаряется самопроизвольно при преобладающей температуре и давлении атмосферы, с которой оно находится в контакте

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Относительно текущего использования термина VOC в сфере кровельных материалов смотрите содержание летучих органических соединений (содержание VOC).

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Согласно законодательству правительства США термин VOC ограничивается исключительно теми соединениями, которые являются фотохимически активными в атмосфере (см. стандарт ASTM D 3960). Любое другое соединение, следовательно, определяется как свободное.

[ISO 4618:2006]

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Согласно европейскому законодательству, Директива ЕС 2004/42/ЕС, термин VOC относится к летучим органическим соединениям с температурами кипения до 250 °С, измеренными при стандартном давлении 101,3 кПа.

3.2

содержание летучих органических соединений

содержание VOC

volatile organic compound content

VOC content

масса летучих органических соединений, присутствующих в кровельном материале, определенная при заданных условиях

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Свойства и количества соединений, подлежащих рассмотрению, будут зависеть от области применения кровельного материала. Для каждой области применения предельные значения и методы определения или вычисления оговариваются техническими условиями или по соглашению.

[ISO 4618:2006]

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Если термин VOC относится к соединениям, имеющим определенную максимальную температуру кипения (см. Примечание 3 к 3.1), соединения, рассматриваемые как часть содержания VOC, будут теми соединениями с точками кипения ниже этого предела, а соединения с более высокими точками кипения рассматриваются как нелетучие органические соединения.

3.3

свободное соединение

exempt compound

органическое соединение, которое не участвует в атмосферных фотохимических реакциях

ПРИМЕЧАНИЕ См. Примечания 2 и 3 к 3.1.

3.4

готовый к эксплуатации

состояние продукта, когда он смешивается в соответствии с инструкциями изготовителя в корректных пропорциях и разбавляется, если необходимо, используя корректные разбавители таким образом, чтобы он оказался пригодным для применения согласно апробированному методу

4 Принцип

После приготовления пробы VOC разделяются посредством техники газовой хроматографии. Используется система ввода горячей или холодной пробы, в зависимости от типа пробы. Горячий ввод является предпочтительным методом. После того, как соединения были идентифицированы, они

подлежат количественному определению по пиковым площадям, используя внутренний эталон. В зависимости от используемого оборудования можно будет также определить содержание воды с помощью данного метода. Затем проводят вычисление для получения содержания VOC пробы.

5 Требуемая дополнительная информация

В отношении любого отдельного применения метод испытания, установленный в настоящей части ISO 11890, должен быть дополнен дополнительной информацией. Пункты дополнительной информации приводятся в Приложении А.

6 Аппаратура

6.1 Газовый хроматограф

Аппарат должен быть налажен и использован в соответствии с инструкциями изготовителя. Все инструментальные детали, контактирующие с пробой, должны изготавливаться из материала, например, стекла, который является стойким к данной пробе и не изменит ее химический состав.

6.2 Система ввода пробы

6.2.1 Общее

Используют один из двух типов, оговоренных в 6.2.2 и 6.2.3.

6.2.2 Система горячего ввода с устройством деления пробы (предпочтительная система)

Прибор должен быть оснащен блоком ввода переменной температуры с устройством деления пробы. Температура ввода должна обладать способностью к настройке с точностью до 1 °С. Отношение деления потока должно быть регулируемым и обладать способностью к контролю. Вставка устройства деления пробы должна содержать силанизованную стекловату для удержания нелетучих компонентов, ее следует чистить и менять набивку из стекловаты, чтобы исключить погрешности вследствие осадков связывающего или пигмента (т.е. адсорбцию соединений). На появление адсорбции указывает образование пиковых «хвостов», в особенности для компонентов низкой летучести.

6.2.3 Система холодного ввода с устройством деления пробы

Система холодного ввода должна иметь температурное программирование для нагрева от окружающей температуры до 300 °С и должна иметь вход устройства деления пробы, изготовленный из инертного материала, например, стекла. В устройстве деления пробы должна быть предусмотрена набивка из силанизованной стекловаты, которая обслуживается в соответствии с положениями, установленными в 6.2.2. Отношение деления потока должно быть регулируемым и обладать способностью к контролю.

Прецизионность метода будет повышена, если система ввода, в особенности система горячего ввода, подсоединена к автоматическому дозатору. При эксплуатации автоматического дозатора необходимо следовать инструкциям изготовителя.

6.2.4 Выбор системы ввода проб

Выбор между горячим вводом и холодным вводом будет зависеть от типа испытываемого продукта. Необходимо использовать систему холодного ввода для продуктов, которые при высоких температурах выделяют вещества, препятствующие определению.

Признаки реакций разрыва и разложения могут быть получены путем выявления изменений на хроматограмме (например, появление посторонних пиков или уменьшение или увеличение размера пика) при различных температурах дозатора.

Система горячего ввода охватывает все из летучих компонентов, соединений и продуктов разрыва связывающих и присадок. Продукты разрыва связывающих или присадок, которые идентичны компоненту данного продукта, могут быть разделены с помощью системы холодного ввода, поскольку они элюируют позднее в результате программного возрастания температуры вводного блока.

6.3 Печь

Печь должна обладать способностью к нагреву в диапазоне от 40 °С до 300 °С, как изотермически, так и при запрограммированном контроле температуры. Температура в ней должна регулироваться с точностью до 1 °С. Конечная температура температурной программы не должна превышать максимальную рабочую температуру колонны (см. 6.5).

6.4 Детектор

Может быть использован любой из следующих трех детекторов, а также другие детекторы, пригодные для специфических типов соединения:

6.4.1 Детектор пламенной ионизации (FID), способный функционировать при температуре до 300 °С. Для предотвращения конденсации температура детектора должна быть, по крайней мере, на 10 °С выше максимальной температуры печи. Газоснабжение детектора, объем ввода, отношение деления потока и регулировка усиления должны быть оптимизированы таким образом, чтобы сигналы (пиковые площади), используемые для вычисления, оказались пропорциональны количеству вещества.

6.4.2 Соответствующим образом калиброванный и настроенный масс-спектрометр или другой массоизбирательный детектор.

6.4.3 Соответствующим образом калиброванный инфракрасный спектрометр на основе преобразования Фурье (FT-IR спектрометр).

6.5 Капиллярная колонна

Колонна должна изготавливаться из стекла или плавленного кварца. Должно быть продемонстрировано, что колонны достаточной длины для разрешения летучих соединений и максимального внутреннего диаметра 0,32 мм, покрытые немодифицированным или фенилмодифицированным поли(диметилсилоксаном) или поли(этиленгликолем) при соответствующей толщине пленки, дают хорошее фазовое разделение. Стационарная фаза и длина колонны должны выбираться сообразно частному разделению (см. примеры в Приложении В).

Соответствующее сочетание из колонны, температурной программы и вещества-метки должно быть выбрано таким образом, чтобы соединения в пробе, которые определяются как VOC по их точке удержания (см. Примечание 3 к 3.1), элюировали перед температурой кипения вещества-метки (см. 7.4), а те соединения, которые не являются VOC, элюировали после вещества метки. Когда предел точки кипения устанавливается при 250 °С и используется полярная стационарная фаза, рекомендуется вещество-метка, приведенное в 7.4, с DB-1301™ колонной или ее эквивалентом, длиной не менее 60 м и внутренним диаметром 0,32 мм, и толщиной пленки приблизительно 1 мк.

6.6 Оборудование для количественного анализа

Если разделенные компоненты подлежат идентификации с помощью массоизбирательного детектора или FT-IR спектрометра, инструмент должен подсоединяться к газовому хроматографу и эксплуатироваться в соответствии с инструкциями изготовителя.

6.7 Шприц для ввода пробы

Шприц для ввода пробы должен иметь емкость, в два раза превосходящую объем пробы, подлежащей испытанию в газовом хроматографе.

6.8 Ленточный самописец

Компенсационные ленточные самописцы пригодны для графического представления газовой хроматограммы.

6.9 Интегратор

Электронная система обработки данных (интегральное устройство или компьютер) должна использоваться для измерения пиковых площадей. Параметры интегрирования, используемые при калибровке и анализе, должны быть идентичными.

6.10 Слянки для проб

Используют слянки, изготовленные из химически инертного материала, например, стекла, которые могут быть герметизированы с помощью соответствующей перегородки-колпачка, например, резиновой мембраны, покрытой политетрафторуретаном.

6.11 Газовые фильтры

Фильтры должны быть установлены в соединительных трубках газового хроматографа для адсорбции остаточных примесей в газах (см. 6.12).

6.12 Газы

6.12.1 Газ-носитель: сухой, свободный от кислорода гелий, азот или водород, имеющий чистоту не менее 99,996 % по объему.

6.12.2 Газы детектора: водород, имеющий чистоту не менее 99,999 % по объему, и воздух (синтетический), свободный от органических соединений.

6.12.3 Вспомогательный газ: азот или гелий одинакового с газом-носителем качества.

7 Реагенты

7.1 Внутренний эталон

ISO 11890-2:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8ae87a42-12c8-486f-8184->

Внутренним эталоном должно быть соединение, которое не присутствует в пробе и полностью отделано от других компонентов на хроматограмме. Он должен быть инертным к составляющим пробы, стабильным в отношении требуемого температурного диапазона и известной чистоты. Было установлено, что такие соединения, как, например, изобутанол и диметиловый эфир диэтиленгликоля, являются пригодными.

7.2 Калибровочные соединения

Соединения, используемые для калибровки, должны иметь чистоту не менее 99 % по массе или должны быть известной чистоты.

7.3 Растворитель для разбавления

Используют органический растворитель, пригодный для разбавления пробы. Он должен иметь чистоту не менее 99 % по массе или должен быть известной чистоты и не должен содержать каких-либо веществ, которые препятствуют определению, например, вызывая перекрытие пиков на хроматограмме. Всегда проводят отдельную серию опытов в плане ввода одного растворителя, для того чтобы наблюдать примеси и возможные интерференционные пики, в особенности, во время анализа микропримесей.

ПРИМЕЧАНИЕ Было установлено, что такие растворители, как, например, метанол и тетрагидрофуран, удовлетворяют требованиям.

7.4 Вещество-метка

Если термин VOC используется для соединений, точка кипения которых находятся ниже определенного максимального предела (см. Примечание 3 к 3.1), должен использоваться маркер известной чистоты и с точкой кипения в пределах ± 3 °C определенного максимального предела.

ПРИМЕР Если определенная максимальная точки кипения составляет 250 °C, тетрадекан, имеющий точку кипения 252,6 °C, может использоваться в качестве вещества-метки в отношении неполярных систем, а диэтиладипат, имеющий точку кипения 251 °C, как маркер для полярных систем.

8 Отбор проб

Берут типичную пробу испытываемого продукта (или каждого продукта в случае с многослойной системой покрытия), как это установлено в ISO 15528.

Исследуют и приготавливают каждую пробу для испытания согласно ISO 1513, приготавливая конечную пробу для испытания в состоянии, «готовом для эксплуатации».

9 Методика

9.1 Плотность

Если требуется для вычисления (см. 10.3 - 10.5), определяют плотность пробы, используя ту часть ISO 2811, которая позволит получить наибольшую прецизионность в отношении типа соответствующей пробы. Определяют плотность при температуре 23 °C.

9.2 Содержание воды

Если требуется для вычисления (см. 10.4 - 10.5), определяют содержание воды, в процентах по массе, с помощью метода, приведенного в ISO 760, отбирая реагенты таким образом, чтобы исключить интерференцию со стороны соединений, содержащихся в данной пробе. Если соединения не известны, то определяют их в количественном отношении (см. 9.4).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Типичными соединениями, которые могут вызывать интерференцию, являются кетоны и альдегиды. Производители реагентов обычно публикуют литературу по правильному выбору реагентов.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Если испытываемый продукт достаточно хорошо охарактеризован и известно, что он не содержит воду, может отпасть необходимость в определении содержания воды, которое принимают равной нулю.

9.3 Газохроматографические условия

9.3.1 Используемые газохроматографические условия будут зависеть от продукта, подлежащего анализу, и должны быть оптимизированы всякий раз, используя известную калибровочную смесь. См. Приложение В относительно примеров условий использования систем горячего ввода и холодного ввода.

9.3.2 Объем ввода и отношение деления потока должны быть скоординированы таким образом, чтобы не превысить производительность колонны и оставаться в пределах установленного линейного диапазона детектора. Асимметричные пики укажут на перекрытие газохроматографической системы.

9.4 Количественный анализ продукта

Если органические соединения в продукте не известны, то определяют их количественным образом. Газовый хроматограф, соединенный с массоизбирательным детектором или FT-IR спектрометром (6.6) с хроматографом, запрограммированным на те же настройки, которые приведены в 9.3, является предпочтительным методом.

9.5 Калибровка

9.5.1 Где имеются в наличии технически чистые соответствующие соединения, коэффициент чувствительности должен определяться с помощью следующей техники:

9.5.1.1 Взвешивают в склянке для проб (6.10) с точностью до 0,1 мг количества соединений, определенных в 9.4, которые имеют одинаковые с их соответствующим содержанием в испытываемом продукте порядок величины.

Взвешивают аналогичное количество внутреннего эталона (7.1) в склянке для проб, разбавляют смесь растворителем (7.3) и вводят его при тех же условиях, которые будут использованы в отношении пробы.

9.5.1.2 Оптимизируют инструментальные параметры согласно 9.3.

9.5.1.3 Снова вводят соответствующее количество калибрующей смеси в газовый хроматограф. Вычисляют коэффициенты чувствительности для каждого из соединения, используя Уравнение (1):

$$r_i = \frac{m_{Ci} \times A_{iS}}{m_{iS} \times A_{Ci}} \quad (1)$$

где

r_i коэффициент чувствительности для соединения i ;

m_{iS} масса, в граммах, внутреннего эталона в калибровочной смеси;

m_{Ci} масса, в граммах, соединения i в калибровочной смеси;

A_{iS} пиковая площадь внутреннего эталона;

A_{Ci} пиковая площадь соединения i .

9.5.2 Где обнаруживают не идентифицированные пики или где отсутствуют технически чистые соответствующие соединения, должен допускаться коэффициент чувствительности 1,0.

9.6 Приготовление пробы

Взвешивают с точностью до 0,1 мг приблизительно от 1 г до 3 г пробы и количество внутреннего эталона, который имеет одинаковый с определяемыми при анализе веществами порядок значения, в склянке для проб. Разбавляют пробу растворителем соответствующего объема, герметизируют склянку и гомогенизируют содержимое.

ПРИМЕЧАНИЕ Пигментированные или какие-либо проблемные пробы могут очищаться посредством центрифугирования.

9.7 Количественное определение содержания соединения

9.7.1 Устанавливают инструментальные параметры, оптимизированные при калибровке.

9.7.2 Если термин VOC используется для соединений, точка кипения которых находятся ниже заданного максимального предела (см. Примечание 3 к 3.1), определяют время удерживания вещества-метки посредством отдельно ГХ анализа. Этот период удерживания определяет граничную точку интегрирования для VOC определения на хроматограмме. Должна использоваться колонна, которая дает периоды элюирования, соотнесенные с точкой кипения.

9.7.3 Вводит от 0,1 мл до 1 мл пробы в газовый хроматограф и снимают хроматограмму. Определяют пиковые площади для каждого соединения или, если термин VOC используется для соединений, точки кипения которых находятся ниже заданного максимального предела (см. Примечание 3 к 3.1), определяют пиковые площади для всех соединений с периодами удерживания меньше, чем периоды вещества-метки. Определяют массу всех таких соединений, присутствующих в 1 г продукта, используя Уравнение (2):