

环境产品技术要求

环境标志产品认证技术要求

HBC 18—2003
代替 HJBZ 28—1998

粘合剂

The Certifiable Technical Requirement for Environmental Labelling Products
Adhesives

1 范围

本技术要求规定了粘合剂类环境标志产品的基本要求、技术内容和检验方法。

本技术要求适用于建筑用粘合剂、包装用水性粘合剂、鞋和箱包用粘合剂和处理剂、木材加工用粘合剂和地毯用粘合剂。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本技术要求中引用而构成本技术要求的条文。本技术要求出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本技术要求的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 14074.13-93 木材粘合剂及其树脂检验方法 游离苯酚含量测定法

GB/T 14074.16-93 木材粘合剂及其树脂检验方法 游离甲醛含量测定法

GB/T 14732-93 木材工业用粘合剂用脲醛、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂

GB/T 18446-2001 气相色谱法测定氨基甲酸酯预聚物和涂料溶液中未反应的甲苯二异氰酸酯 (TDI) 单体

GB/T 18583-2001 室内装饰装修材料 粘合剂中有害物质限量

3 基本要求

3.1 产品质量必须符合各自的产品质量标准要求；

3.2 企业污染物排放必须符合国家或地方规定的污染物排放标准。

4 技术内容

4.1 总要求

产品生产进程中不得添加苯、甲苯、二甲苯、乙苯、卤代烃等有毒有机溶剂。

4.2 木材加工用粘合剂的要求。

产品中游离甲醛和游离苯酚的含量必须达到 GB/T 14732 的相关要求。

4.3 包装用水性粘合剂的要求。

4.3.1 产品中苯、甲苯、二甲苯的总含量应小于 1000mg/kg，其中苯的含量应小于 100mg/kg。

4.3.2 产品中卤代烃（以二氯乙烷计）的含量应小于 1000mg/kg。

4.4 鞋和箱包用粘合剂和处理剂的要求。

产品中有害物质限量应符合表 1 要求。

表 1 鞋和箱包用粘合剂和处理剂中有害物质限量值

项目	指标
苯(mg/kg) <input type="checkbox"/>	100
甲苯+二甲苯(mg/kg) <input type="checkbox"/>	5000
甲苯二异氰酸酯(mg/kg) (聚氨酯鞋用胶粘剂需测试本项目) <input type="checkbox"/>	5000
卤代烃(以二氯乙烷计)(mg/kg) <input type="checkbox"/>	2000
总挥发性有机物(g/L) <input type="checkbox"/>	700

4.5 建筑用粘合剂的要求。

4.5.1 建筑用水基型粘合剂中有害物质限量应符合表 2 要求。

表 2 水基型建筑用粘合剂中有害物质限量值

项目	指标					
	丙烯酸类 胶粘剂	缩甲醛类 胶粘剂	聚醋酸乙烯 酯粘合剂	橡胶类 胶粘剂	聚氨酯类 粘合剂	其他粘 合剂
游离甲醛 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	100	100	100	100	—	100
苯 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	100					
甲苯+二甲苯 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	500					
卤代烃 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	500					
总挥发性有机物 (g/L) <input type="checkbox"/>	50					

4.5.2 建筑用溶剂型粘合剂中有害物质限量应符合表 3 要求。

表 3 溶剂型建筑用粘合剂中有害物质限量值

项目	指标			
	环氧树脂类 粘合剂	橡胶类胶 粘剂	聚氨酯类 粘合剂	其他粘合剂
游离甲醛 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	—	500	—	500
苯 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	2000			
甲苯+二甲苯 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	2000			
甲苯二异氰酸酯 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	—	—	5000	—
丙酮 (mg/kg) <input type="checkbox"/>	750			
卤代烃(以二氯甲烷计)(mg/kg) <input type="checkbox"/>	2000			
总挥发性有机物 (g/L) <input type="checkbox"/>	750			

4.6 地毯用粘合剂的要求

4.6.1 产品中挥发性不饱和化合物的含量应小于 500mg/kg。

4.6.2 产品中乙苯的含量应小于 100mg/kg。

5 检验

5.1 技术内容 4.2 采用 GB/T 14074.13—93、GB/T 14074.16—93 中的方法进行检测。

5.2 技术内容 4.3.1、4.3.2 中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、卤代烃的检测按照附录 B 进行。

5.3 技术内容 4.4 的规定采用 GB/T 18583—2001 中的方法进行检测。

5.4 技术内容 4.4 中卤代烃的检测按照附录 C 进行。

5.5 技术内容 4.5.1、4.5.2 中游离甲醛、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、总挥发性有机物的检测采用 GB/T 18583—2001 中的方法。

5.6 技术内容 4.5.1、4.5.2 中卤代烃、丙酮的检测按照附录 A 进行。

5.7 技术内容 4.4、4.5.2 中甲苯二异氰酸酯采用 GB/T 18583—2001 中的方法进行检测。

5.8 技术内容 4.6.1、4.6.2 中挥发性不饱和化合物、乙苯的检测按照附录 D 进行。

附加说明：

本技术要求由国家环境保护总局科技标准司提出。

本技术要求由国家环境保护总局负责解释。

附录A（标准的附录）

建筑用溶剂型粘合剂中卤代烃、丙酮的检测方法

A.1 仪器与试剂

A.1.1 试剂

载气：高纯氮

二氯甲烷、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：色谱纯

三氯甲烷、四氯化碳：分析纯

甲醇：优级纯

溴丙烷^{注1}：分析纯。

溴丙烷溶液：称取 1g 左右溴丙烷（4.9）称准至 0.2mg，用甲醇稀释至 50ml 容量瓶中。

A.1.2 仪器

气相色谱仪：配电子捕获检测器；

色谱柱：非极性毛细管色谱柱(如 HP-1,DB-1:30m×0.25mm×0.25 μm 膜厚)或其它能使被测物完全分离的色谱柱。

微量注射器，1 μl。

A.1.3 色谱操作条件

色谱分析条件^{注2}：

进样方式：分流进样；

载气流速：1.0ml/min；

柱温：程序升温，42℃保持 9min，然后以 50℃/min 升至 250℃保持 2min；

进样口温度：250℃；

检测器温度：300℃；

尾吹: 30ml/min。

色谱柱老化：280℃下，老化 16 小时。

A.2 测定步骤：

A.2.1 被测物保留时间的测定：按气相色谱仪操作条件，待仪器稳定后，注入 0.2 μl 含所有被测物的标准溶液，记录各被测物标准组份的出峰顺序及保留时间。

A.2.2 定性检验样品中的被测组分：称取 1g 左右的样品用甲醇稀释至 25ml 容量瓶中，按选定的测试条件进行检测，并确定出被测物的种类。

A.2.3 测定被测物的响应因子:称取 1g 左右的在 A.2.2 中检出的被测物的标准试剂，称准至 0.2mg，及对应的溴丙烷溶液^{注3}，用甲醇稀释至 50ml 容量瓶中，按其线性范围稀释（其浓度应在线性范围内，若超出应加大稀释倍数或多次稀释），摇匀。用微量注射器进 0.2 μl 样品，并记录其色谱图。

计算被测组分的响应因子 R：

$$R = \frac{A_i W_s}{W_i A_s} \quad (1)$$

式中：W_s — 溴丙烷重量，g； W_i — 被测组分重量，g；

A_i —— 被测组分峰面积； A_s —— 溴丙烷峰面积。

R 值取二次结果的平均值，其相对偏差应小于 5%，保留三位有效数字。

A.2.4 样品测定：

准确称取 1g 左右的样品（精确至 0.0002g），加入 1ml 溴丙烷溶液于 50ml 的容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。溴丙烷溶液的加入量应使其在色谱仪上的峰面积与样品被测组分在色谱仪上的峰面积大致相同。待仪器稳定后开始测试。

A.3 计算

A.3.1 计算被测物含量

通过下式计算粘合剂中被测组分的含量 C_i (mg/kg)：

$$C_i = \frac{A_i \times W_s}{A_s \times S_{\text{样}} \times R} \times 10^6 \quad (2)$$

式中： A_i —— 被测组分峰面积； A_s —— 溴丙烷峰面积；

W_s —— 溴丙烷重量，g； $W_{\text{样}}$ —— 被测组分重量，g；

R —— 响应因子。

测定结果取二次的平均值，其相对偏差应小于 5%。

A.3.2 试样中卤代烃含量 $W_{\text{卤代烃}}$ （以二氯甲烷计，mg/kg）的计算

$$W_{\text{卤代烃}} = W_{\text{二氯甲烷}} + 0.858 \times (W_{1,1\text{-二氯乙烷}} + W_{1,2\text{-二氯乙烷}}) + 0.637 \times (W_{1,1,1\text{-三氯乙烷}} + W_{1,1,2\text{-三氯乙烷}}) + 0.552 \times W_{\text{四氯甲烷}}$$

0.858——二氯甲烷与二氯乙烷的相对分子量的比值

0.711——二氯甲烷与三氯甲烷的相对分子量的比值

0.637——二氯甲烷与三氯乙烷的相对分子量的比值

0.552——二氯甲烷与四氯化碳的相对分子量的比值

计算结果保留至十位。

注 1：试样中应不含有内标物溴丙烷。在定性检验试样被测组分时，如试样不含某种被测组分时，也可用其作内标物。

注 2：由于色谱分析条件因实验条件不同而有差异，所以应根据所用气相色谱仪的型号、性能，制定分析最佳条件。

注 3：加入的溴丙烷内标物溶液在色谱仪上的响应值应与被测物的响应值相当，并且应在其线性范围之内。

附录B（标准的附录）

包装用水性粘合剂中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、卤代烃的检测方法

B.1 材料

B.1.1 试剂

载气：高纯氮

燃气：氢气，纯度>99.8%

助燃气：空气

二氯甲烷、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：分析纯

四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯（间、邻、对二甲苯混合物）：分析纯

乙苯、甲醇：分析纯

B.1.2 仪器

气相色谱仪：能满足分析条件要求的任何型号的配有氢火焰离子化检测器的色谱仪，对苯的检测限 $D \leq 1 \times 10^{-9} \text{ g/s}$ 。

色谱柱：非极性毛细管色谱柱, 30m×0.25mm×0.25 μm 膜厚（如：HP-1，DB-1）；

进样器：能满足分析条件要求的任何型号的顶空进样装置；

顶空用样品瓶：20ml；

一次性注射器，5ml。

色谱操作条件：顶空进样器 浴温：80℃；平衡时间：90min；定量管体积：10 μl ，温度 85℃；
气体传输线温度 85℃。

气相色谱仪条件：分流进样；分流比 80:1（不带顶空进样器时分流比 20:1，带顶空进样器时分流比 80:1）；载气流速 1.0ml/min；氢气流速 30ml/min；空气流速：380ml/min。

柱温：程序升温，40℃保持 4min，然后以 10℃/min 升至 150℃保持 5min；进样口温度：150℃；

检测器温度：280℃；

尾吹: 10ml/min。

色谱柱老化：280℃下，老化 16 小时。

B.2 测定步骤

B.2.1 被测物保留时间的测定

按气相色谱仪操作条件，待仪器稳定后，注入 1 μl 含所有被测物的标准溶液，记录各被测物标准组份的出峰顺序及保留时间。

B.2.2 定性检验样品中的组份

在样品瓶中加入 5ml 左右的样品，按 B.2.1 中选定的条件进行检测，确定出被测物的组分。

B.2.3 混合标准溶液的配制

按 B.2.2 检测出的被测物以甲醇为溶剂配置混合标准溶液。

B.2.4 样品测定

在四个样品瓶中分别用注射器注入 5ml 左右的样品，准确称其重量（精确至 0.0002g），每一样

品瓶中的样品量的差应小于 1%，在其中三个样品瓶中用微量注射器分别注入 10 μl、20 μl、30 μl 混合标准溶液，并尽快封闭样品瓶，标准溶液的加入量应使其在色谱仪上的峰面积与样品被测组分在色谱仪上的峰面积大致相同。

B.2.5 把已称好试样的样品瓶置于顶空进样器中。按 B.2.1 条件测试，计算测试结果。

B.3 计算

B.3.1 计算线性回归方程

以标准组份在试样中的浓度 W_i 及对应的峰面积 A_i 分别计算回归方程。

$$A_i = a \times W_i + b \quad (4)$$

A_i — 被测组分 i 的峰面积； W_i — 标准组份 i 在试样中的浓度，mg/kg；

a — 回归方程的斜率； b — 回归方程的截距。

B.3.2 被测物含量的计算

取 $A_i = 0$ 时， $W_{si} = -b/a$ 为被测组份在试样中的含量（mg/kg）

W_{si} — 被测物 i 在水基型粘合剂中的含量，mg/kg。

B.3.3 试样中卤代烃含量（以二氯甲烷计）的计算

$$W_{\text{卤代烃}} = W_{\text{二氯甲烷}} + 0.858 \times (W_{1.1\text{-二氯乙烷}} + W_{1.2\text{-二氯乙烷}}) + 0.637 \times (W_{1.1.1\text{-三氯乙烷}} + W_{1.1.2\text{-三氯乙烷}}) + 0.552 \times W_{\text{四氯甲烷}}$$

0.858—二氯甲烷与二氯乙烷的相对分子量的比值

0.711—二氯甲烷与三氯甲烷的相对分子量的比值

0.637—二氯甲烷与三氯乙烷的相对分子量的比值

0.552—二氯甲烷与四氯化碳的相对分子量的比值

计算结果苯系物数值保留至个位，卤代烃数值保留至十位。

附录C（标准的附录）

鞋和箱包用粘合剂和处理剂中卤代烃的检测方法

C.1 仪器与试剂

C.1.1 试剂

载气：高纯氮

二氯甲烷、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：色谱纯

三氯甲烷、四氯化碳：分析纯

甲醇：优级纯

溴丙烷^{注1}：分析纯。

溴丙烷溶液：称取 1g 左右溴丙烷称准至 0.2mg，用甲醇稀释至 50ml 容量瓶中。

C.1.2 仪器

气相色谱仪：配电子捕获检测器；

色谱柱：非极性毛细管色谱柱(如 HP-1,30m×0.25mm×0.25 μm 膜厚)或其它能使被测物完全分离的色谱柱；

微量注射器，1 μl。

C.1.3 色谱操作条件

色谱分析条件^{注2}

进样方式：分流进样；

载气流速：1.0ml/min；

柱温：程序升温，42℃保持 9min，然后以 50℃/min 升至 250℃保持 2min；

进样口温度：250℃；检测器温度：300℃；

尾吹：30ml/min。

色谱柱老化：280℃下，老化 16 小时。

C.2 测定步骤：

C.2.1 被测物保留时间的测定：按气相色谱仪操作条件，待仪器稳定后，注入 0.2 μl 含所有被测物的标准溶液，记录各被测物标准组份的出峰顺序及保留时间。

C.2.2 定性检验样品中的被测组分：称取 1g 左右的样品用甲醇稀释至 25ml 容量瓶中，按选定的测试条件进行检测，并确定出被测物的种类。

C.2.3 测定被测物的响应因子

称取 1g 左右的在 C.2.2 中检出的被测物的标准试剂，称准至 0.2mg，及对应的溴丙烷溶液^{注3}，用甲醇稀释至 50ml 容量瓶中，按其线性范围稀释（其浓度应在线性范围内，若超出应加大稀释倍数或多次稀释），摇匀。用微量注射器进 0.2 μl 样品，并记录其色谱图。

计算被测组分的响应因子 R：

$$R = \frac{A_i W_s}{W_i A_s} \quad (6)$$

式中： W_s — 溴丙烷重量，g； W_i — 被测组分重量，g；

A_i — 被测组分峰面积； A_s — 溴丙烷峰面积。

R 值取二次结果的平均值，其相对偏差应小于 5%，保留三位有效数字。

C.2.4 样品测定：

准确称取 1g 左右的样品（精确至 0.0002g），加入 1ml 溴丙烷溶液于 50ml 的容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。溴丙烷溶液的加入量应使其在色谱仪上的峰面积与样品被测组分在色谱仪上的峰面积大致相同。待仪器稳定后开始测试。

C.3 计算

C.3.1 计算被测物含量

通过下式计算涂料中被测组分的含量 C_i (mg/kg)：

$$C_i = \frac{A_i \times W_s}{A_s \times S_{\text{样}} \times R} \times 10^6 \quad (7)$$

式中： A_i — 被测组分峰面积；

A_s — 溴丙烷峰面积；

W_s — 溴丙烷重量，g；

$W_{\text{样}}$ — 被测组分重量，g；

R — 响应因子。

测定结果取二次的平均值，其相对偏差应小于 5%。

C.3.2 试样中卤代烃含量 $W_{\text{卤代烃}}$ （以二氯甲烷计，mg/kg）的计算

$$W_{\text{卤代烃}} = W_{\text{二氯甲烷}} + 0.858 \times (W_{1,1\text{-二氯乙烷}} + W_{1,2\text{-二氯乙烷}}) + 0.637 \times (W_{1,1,1\text{-三氯乙烷}} + W_{1,1,2\text{-三氯乙烷}}) + 0.552 \times W_{\text{四氯甲烷}}$$

0.858—二氯甲烷与二氯乙烷的相对分子量的比值

0.711—二氯甲烷与三氯甲烷的相对分子量的比值

0.637—二氯甲烷与三氯乙烷的相对分子量的比值

0.552—二氯甲烷与四氯化碳的相对分子量的比值

计算结果保留至十位。

注 1：试样中应不含有内标物溴丙烷。在定性检验试样被测组分时，如试样不含某种被测组分时，也可用其作内标物。

注 2：由于色谱分析条件因实验条件不同而有差异，所以应根据所用气相色谱仪的型号、性能，制定分析最佳条件。

注 3：加入的溴丙烷内标物溶液在色谱仪上的响应值应与被测物的响应值相当，并且应在其线性范围之内。

附录D (标准的附录)

地毯用粘合剂中挥发性不饱和物及乙苯的分析方法

D.1 实验条件

D.1.1 仪器设备

仪器：气相色谱仪配 FID 检测器

熔融石英毛细管柱：30m 长，直径为 0.53mm，柱内涂覆 1—5 μm 厚的聚二甲基硅氧烷

微量注射器：10 或 50 μL

分析天平：精确度 0.0001g

D.1.2 试剂

去离子水、丙腈（分析纯）、待测组分标样（分析纯）。

D.2 实验步骤

D.2.1 内标样品和待测样品的配制

丙腈标准溶液的制备：在 1L 容量瓶中移入约 800mL 去离子水后，加入 0.3000g 丙腈，加水至刻度，摇匀，密封保存。

待测样品的制备：称取待测样品 10.0g，加入丙腈标准溶液 30mL，密封搅匀。

D.2.2 相对响应因子的测定

移取一定量的待测组分标样，加入作为本底的样品中，定量加入丙腈标准溶液，密封搅拌，进行色谱检测。

根据各组分的峰面积，按下式计算相对响应因子：

$$R_f = \frac{A_s \times W_v}{A_v \times W_s} \quad (9)$$

式中： R_f ——待测挥发组分相对于内标的相对响应因子； A_s ——内标（丙腈）的面积；

A_v ——待测挥发组分的峰面积； W_v ——内标（丙腈）的质量； W_s ——待测挥发组分的质量。

D.2.3 待测组分的浓度的测定

向 10.0g 样品中加入 30.0g 内标（丙腈）溶液，密封搅匀，进样 1 μL ，在设定的色谱条件下，测得它们的峰面积，按设定条件进行检测，得到内标和样品各组分的峰面积。

组分的浓度按下式计算：

$$C_v = \frac{A_v \times R_f \times C_s \times W_v}{A_s \times W_d} \quad (10)$$

式中： C_v ——待测定组分的浓度 (mg/kg)； C_s ——内标溶液中的内标物浓度 (mg/kg)；

A_v ——有关挥发物的峰面积； A_s ——内标的峰面积；

W_v ——稀释样品中内标溶液的质量，g (约 30g)；

W_d ——原始聚合物分散体/胶乳的质量，g (约 10g)；

R_f ——待测组分相对于内标的相对响应因子。

至少重复进行两次测定，得出各待测组分的平均浓度。