

附件三：

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ — 2008

环境标志产品技术要求 喷墨打印墨水

Technical requirement for environmental labeling product

Ink jet printing

（征求意见稿）

2008 - XX - XX 发布

2008- XX-XX 实施

环 境 保 护 部 发 布

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，减少喷墨打印墨水在生产，使用和处置过程中对人体健康和环境的影响，促进低毒、低挥发性喷墨打印墨水的生产和使用，制定本标准。

本标准参照德国蓝天使《带有打印功能的办公设备(打印机、复印机、多功能设备)》(RAL-UZ 122)(2006年版)以及日本生态标志《墨水盒》(NO.142)等环境标志标准中有关墨水的规定，并结合国内喷墨打印墨水生产企业的技术现状和产品环境特性而制定的。

本标准由两部分组成，其中水基喷墨打印墨水对有机溶剂及助剂、重金属、挥发性有机化合物、芳香胺的偶氮染料等提出了控制要求，同时对产品的安全使用作了规定，对环境设计和公开信息提出了要求。溶剂基喷墨打印墨水对有机溶剂及助剂、重金属、挥发性有机化合物，同时对产品安全技术说明书提出了要求。

本标准适用于中国环境标志产品认证。

本标准由环境保护部科技标准司组织制定。

本标准主要起草单位：环境保护部环境发展中心、中国计算机用户协会打印显象应用分会、北京绿色事业文化发展中心。

其中溶剂基喷墨打印墨水部分主要参与单位：爱普生(中国)有限公司、山东力美彩喷墨水有限公司、沈阳金太阳数码科技有限公司、上海英威喷墨科技有限公司、北京赛威时代数码科技有限公司。

水基喷墨打印墨水部分主要参与单位：中国惠普有限公司、佳能(中国)有限公司、珠海纳思达企业管理有限公司、广东东莞印可捷纳米喷墨制品有限公司、珠海保税区天然保杰数码科技材料有限公司、爱普生(中国)有限公司、珠海美禄达打印耗材有限公司、山东力美彩喷墨水有限公司。

本标准环境保护部 2008 年 XX 月 XX 日批准。

本标准自 XXXX 年 XX 月 XX 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境标志产品技术要求 喷墨打印墨水

1 适用范围

本标准规定了喷墨打印墨水环境标志产品的术语和定义、基本要求、技术内容和检验方法。

本标准适用于水基和溶剂基台式喷墨打印机（包括多功能一体机）用墨水、宽幅喷墨机用墨水以及喷码机用墨水。

本标准不适用于 UV-固化墨水。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6751-1986 色漆和清漆挥发物和不挥发物的测定

GB/T 9758.5-1988 色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第五部分：液体色漆的颜料部分或粉末状色漆中六价铬含量的测定 二苯卡巴肼分光光度法

GB 16483 化学品安全技术说明书编写规定

GB 18581-2001 室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量

HJ/T 371-2007 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨

HJ/T 413-2007 环境标志产品技术要求 再生鼓粉盒

危险化学品名录（2002 版）

3 术语和定义

3.1 着色剂 colorant

又称色素，把颜色添加在墨水中所用的染料和颜料的总称。

3.2 水基墨水 water-based ink

又称水性墨水(aqueous ink)。以水或水溶性的液体为着色剂溶剂，且水或水溶性的液体为主要成份的墨水称为水基型墨水。

3.3 溶剂基墨水 solvent-based ink

用溶剂作为溶解和分散着色剂及树脂的主要成份的墨水。

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

在 101.3kpa 压力下，任何初沸点低于或等于 250℃的有机化合物。

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

去除水分后墨水中挥发性有机化合物的含量，表述为克/升 (g/L)。

3.6 化学品安全性 chemical security

指化学物质要在制品中不会对人身健康造成危害或影响的特性。

3.7 化学物料安全数据表 material safety data sheet (MSDS)

关于产品安全及环境信息的手写或打印的材料，其中包括有关产品标识，物理和化学特性，健康危害，通用安全操作和使用规范及通用急救程序。

4 基本要求

4.1 产品质量应符合相应产品的质量标准要求。

4.2 企业污染物排放应符合国家或地方规定的污染物排放标准的要求。

5 技术内容

5.1 水基墨水的有害物质要求

5.1.1 水基墨水中不得人为添加表 1 中所列的物质。

表 1 水基墨水中禁用物质要求

禁用种类	禁用物质
元素及其化合物	铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、镍(Ni)、六价铬(Cr ⁶⁺) ^{注1}
染料	附录 A 中所列的染料
卤代烃类溶剂	二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷和四氯化碳
危险品	危险化学品名录中所列的物质

注 1：着色剂分子量大的镍络合物除外。

5.1.2 水基墨水中有害物质限量应符合并满足表 2 要求：

表 2 水基墨水中有害物质限量要求

控制指标	单位	限量要求
挥发性有机化合物 (VOC)	g/L	≤100

铅、镉、六价铬、汞的总量		≤100
汞		≤60
镍	mg/kg	≤100
铅		≤90
镉		≤75
六价铬		≤60
氨及其化合物含量	%	≤2
甲醇含量	%	≤3
甲醛含量	mg/kg	≤500
苯酚含量	mg/kg	≤10

5.2 溶剂基墨水的有害物质要求

5.2.1 溶剂基墨水中不得人为添加表 3 中所列的物质。

表 3 溶剂基墨水中禁止人为添加物质

禁用种类	禁用物质
元素及其化合物	铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、硒(Se)、砷(As)、铊(Tl)、六价铬(Cr ⁶⁺)等元素及其化合物
乙二醇醚及其酯类	乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇丁醚、乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)
酮类	异佛尔酮, 环己酮
其他	对苯二酚、甲醛

5.2.2 溶剂基墨水中有毒物质限量应符合并满足表 4 要求。

表 4 溶剂基墨水中有毒物限量要求

控制指标	单位	限值
苯的含量	mg/kg	≤500
苯类溶剂的含量	mg/kg	≤5000
卤代烃类溶剂的含量	mg/kg	≤500
甲醇的含量	%	≤2

铅、镉、六价铬、汞的总量		≤100
铅		≤90
镉	mg/kg	≤75
六价铬		≤60
汞		≤60
VOC含量	%	≤250

5.3 统一要求

5.3.1 包装材料与设计的要求：

- 墨水的塑料包装容器不得添加多溴联苯（PBB）、多溴联苯醚（PBDE）以及氯化石蜡（链形碳数含有 10-13 的氯的浓度在 50%以上）。
- 墨水的塑料包装容器不得添加含有铅、镉、汞作为塑料的添加剂。
- 包装容器的设计应考虑到易于节约资源、再使用和再循环。
- 废旧的墨水包装容器应可回收再利用。

5.3.2 企业应向用户提供符合 GB/T16483 要求的化学物料安全数据表（MSDS）和墨水资料说明。

其中应包括以下内容：

- 墨水资料说明和化学物料安全数据表中应向用户提供泄漏和残余墨水的处置建议；
- 墨水资料说明和化学物料安全数据表中应强调墨水存放必须远离儿童，并在外包装上标识。

6 检验方法

6.1 水基墨水中挥发性有机化合物含量的测定按 HJ/T 371-2007 中附录 E 的检验方法进行。溶剂基墨水中挥发性有机化合物含量的测定按 HJ/T 414-2007 进行。

墨水中的挥发性有机化合物含量按式1计算。

$$VOCs = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \quad (1)$$

式中：VOCs ——水基型墨水中挥发性有机化合物的含量，%；

m_i ——试样中挥发性有机化合物 i 的质量分数，%。

6.2 墨水中卤代烃类溶剂含量的测试按照附录 B 进行。

6.3 墨水中氨及其化合物含量的检测方法应按附录 C 的规定进行。

- 6.4 墨水中镍、铅、镉、汞含量的检测方法应按 GB18581—2001 标准附录 B 的规定进行。
- 6.5 墨水中重金属六价铬含量的检测方法应按附录 D 的规定进行。
- 6.6 墨水中苯类溶剂、甲醇、苯酚含量的检测方法应按附录 E 的规定进行。
- 6.7 墨水中甲醛含量的检测方法应按附录 F 的规定进行。
- 6.8 技术内容中的其他要求通过文件审查结合现场检查的方式进行验证。

附录 A

(规范性附录)

表 1 在还原条件下不允许从染料中分解出的芳香胺

中文名称	英文名称	CA登录号
4-氨基联苯	4-Aminobiphenyl	92-67-1
联苯胺	Benzidine	92-87-5
4-氯-邻基胺	4-Chloro-toluidine	95-69-2
2-萘胺	2-Naphthylamine	91-59-8
邻氨基偶氮甲苯	<i>o</i> -Aminoazotoluene	97-56-3
2-氨基-4-硝基甲苯	2-Amino-4-nitrotoluene	99-55-8
对氯苯胺	P-Chloroaniline	106-47-8
2,4-二氨基苯甲醚	2,4-Diaminoanisole	615-05-4
4,4'-二氨基二苯甲烷	4,4'-Diaminobiphenylmethane	101-77-9
3,3'-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
3,3'-二甲氧基联苯胺	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4
3,3'-二甲基联苯胺	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane	838-88-0
2-甲氧基-5-甲基苯胺	<i>p</i> -Cresidine/ <i>p</i> -Kresidine	120-71-8
3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷	4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)	101-41-4
4,4'-二氨基联苯醚	4,4'-Oxydianiline	101-80-4
4,4'-二氨基二苯硫醚	4,4'-Thiodianiline	139-65-1
邻甲基苯胺	<i>o</i> -Toluidine	95-53-4
2,4-二氨基甲苯	2,4-Toluyldiamine	95-80-7
2,4,5-三甲基苯胺	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7
邻甲基苯甲醚/2-甲氧基苯胺	<i>o</i> -Anisidine/2-Wethoxyaniline	90-04-0
2,4-二甲基苯胺	2,4-Xylidine	95-68-1
2,6-二甲基苯胺	2,6-Xylidine	87-62-7
4-氨基偶氮苯	4-Aminoazobenzene	60-09-3

表 2 被认定可致癌的染料

中文名称	英文名称	C.I.索引号	CA登录号
C.I.酸性红26	C.I.Acid Red 26	C.I.16 150	3761-53-3
C.I.碱性红9	C.I.Basic Red 9	C.I.42 500	25620-78-4
C.I.碱性红9	C.I.Basic Violet 14	C.I.42 510	632-99-5
C.I.直接黑38	C.I.Direct Black 38	C.I.30 235	1937-37-7
C.I.直接蓝6	C.I.Direct Blue 6	C.I.22 610	2602-46-2
C.I.直接红28	C.I.Direct Red 28	C.I.22 120	573-58-0
C.I.分散蓝1	C.I.Disperse Blue 1	C.I.64 500	2475-45-8
C.I.分散橙11	C.I.Disperse Orange 11	C.I.60 700	82-28-0
C.I.分散黄3	C.I.Disperse Yellow 3	C.I.11 855	2832-40-8

表 3 被认定可致敏的染料

中文名称	英文名称	C.I.索引号	CA登录号
C.I.分散蓝1	C.I. Disperse Blue 1	C.I.64 500	2475-45-8
C.I.分散蓝3	C.I. Disperse Blue 3	C.I.61 505	2475-46-9
C.I.分散蓝7	C.I. Disperse Blue 7	C.I.62 500	3179-90-6
C.I.分散蓝26	C.I. Disperse Blue 26	C.I.63 305	
C.I.分散蓝35	C.I. Disperse Blue 35		12222-75-2
C.I.分散蓝102	C.I. Disperse Blue 102		12222-97-8
C.I.分散蓝106	C.I. Disperse Blue 106		12222-01-7
C.I.分散蓝124	C.I. Disperse Blue 124		61951-51-7
C.I.分散棕1	C.I. Disperse Brown 1		23355-64-8
C.I.分散橙1	C.I. Disperse Orange 1	C.I.11 080	2581-69-3
C.I.分散橙3	C.I. Disperse Orange 3	C.I.64 005	730-40-5
C.I.分散橙37/76	C.I. Disperse Orange 37/76		
C.I.分散红1	C.I. Disperse Red 1	C.I.11 110	2872-52-8
C.I.分散红11	C.I. Disperse Red 11	C.I.62 015	2872-48-2
C.I.分散红17	C.I. Disperse Red 17	C.I.11 210	3179-89-3
C.I.分散黄1	C.I. Disperse Yellow 1	C.I.10 345	
C.I.分散黄3	C.I. Disperse Yellow 3	C.I.11 855	2832-40-3
C.I.分散黄9	C.I. Disperse Yellow 9	C.I.10 375	6373-73-5
C.I.分散黄39	C.I. Disperse Yellow 39		
C.I.分散黄49	C.I. Disperse Yellow 49		

附录B
(规范性附录)

墨水中卤代烃的测定 — 气相色谱分析法

B.1 方法原理

试样经顶空进样器进入气相色谱仪中，经毛细管柱使被测组分分离，用电子捕获检测器（ECD）检测，以标准物定量。

B.2 仪器设备

B.2.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料（如玻璃）制成，并且不会产生化学变化。

B.2.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。

B.2.3 柱烘箱

柱烘箱的温度应能够在 40℃ 至 300℃ 进行等温和程序升温控制操作。柱烘箱温度波动不应超过 1℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

B.2.4 检测器

电子捕获检测器（ECD），使用温度可达 300℃。为了防止冷凝，检测器温度应至少高于色谱柱的使用温度 10℃。检测器的气体流量、进样量、分流比和增益设置应进行最优化处理，从而使得用于计算的信号（峰面积）与物质数量成比例。

B.2.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。色谱柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分，其最大内径可以是 0.32 mm，并涂以适当膜厚度的二甲基聚硅氧烷涂层，以提供良好的峰的分离。可以选择固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。

B.2.6 进样器

能满足分析条件的任何型号的顶空进样装置。

B.2.7 样品瓶

使用由化学惰性材料（如玻璃）制成的样品瓶，其可用合适的瓶盖（如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜）密封。

B.2.8 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

B.2.9 气体

B.2.9.1 载气：干燥、无氧氮气、氮气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

B.2.9.2 辅助气体（隔垫吹扫和尾气）：与载气具有相同性质的氮或氦。

B.3 试剂

B.3.1 校准化合物

B.3.1.1 二氯甲烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.2 1,1-二氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.3 1,2-二氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.4 1,1,2-三氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.5 1,1,1-三氯乙烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.6 三氯甲烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.7 四氯化碳，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.2 稀释溶剂

使用适于稀释试样的有机溶剂，其纯度至少为质量分数 99%，但不能含有任何干扰卤代烃测定的物质，如造成色谱图上与苯系物峰重叠的物质。应进行单独注射溶剂的操作以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇、正己烷和与乙酸乙酯等。

B.4 取样

取出确有代表性的试样进行测试

B.5 程序步骤

B.5.1 气相色谱分析条件

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

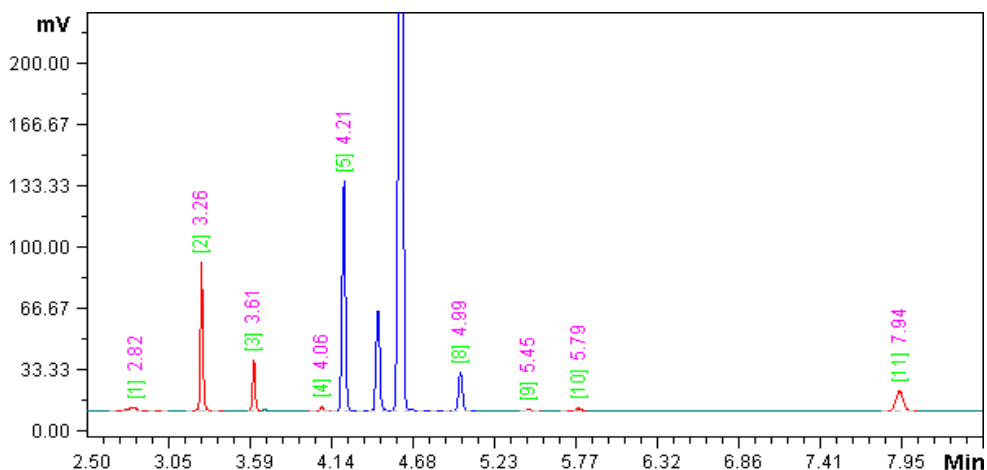
B.5.1.2 进样量和分流比应匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

B.5.2 产品的定性分析

B.5.2.1 按 B.5.1 所示使仪器参数最优化。

B.5.2.2 被测物保留时间的测定：由自动进样器进入含 B.3.1 所示被测物的标准的溶液。记录各被测物标准组分的保留时间，各被测物标准组分的出峰顺序见图 B.1。

B.5.2.3 定性检验样品中的组分：取适量的样品用稀释溶剂（B.3.2）稀释至 10 ml 的容量瓶中，取 1 μ l 注入色谱仪中，并从图 B.1 中确定是否存在被测物。



峰 2—二氯甲烷，峰 3—1,1-二氯乙烷，峰 4—三氯甲烷，峰 5—溴丙烷，峰 6—1,2-二氯乙烷，峰 7—1,1,1-三氯乙烷，峰 8—四氯化碳，峰 11—1,1,2-三氯乙烷。

图 B.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

B.5.3 校准

B.5.3.1 定性检验样品中的组分：取适量的样品用稀释溶剂（B.3.2）稀释至 10 ml 的容量瓶中，取 1 μ l 注入色谱仪中，并从图 B.1 中确定是否存在被测物。

B.5.3.2 混合标准溶液的配制：按定性检测出的被测物以甲醇为溶剂配制混合标准溶液。混合标准溶液中各组分的量，按下述要求配制：**a.**确定加入到试样中混合标准溶液的量，按所取试样量的 10% 左右。**b.**混合标准溶液中每个标准组分在色谱图上的峰面积应小于试样各被测组分在色谱图上的峰面积。

B.5.3.3 样品测定：称取 0.1g 左右的试样，精确至 0.0001g，分别注入二个样品瓶中，准确吸取混合标准溶液，注入其中一个样品瓶中，吸取混合标准溶液的体积按上述方法确定，并尽快封闭样品瓶。把已称好试样的样品瓶置于顶空进样器中，加热平衡。待平衡后开始测试，并计算测试结果。

B.6 计算

按式（1）计算各被测物的浓度 C_x (mg/kg)：

$$C_x = \frac{A_{S_1} \times V_{Std} \times C_{Std}}{A_{S_2} \times W_{S_1} - A_{S_1} \times W_{S_2}} \quad (1)$$

式中： A_{S_1} —— 试样 1 在色谱图中的峰面积；

A_{S_2} —— 加入标准溶液的试样 2 在色谱图中的峰面积；

C_x —— 被测物含量, μ g/g；

C_{Std} —— 混合标准溶液中被测物的标准组分的浓度， μ g/ml；

W_{S_1} —— 试样 1 的质量， g；

W_{S_2} —— 试样 2 的质量， g；

V_{Std} —— 加入到试样 1 中混合标准溶液的体积， ml。

计算结果应保留三位有效数字。

附录 C

(规范性附录)

墨水中氨及其化合物的测定——蒸馏后滴定法

C.1 原理

从碱性溶液中蒸馏出氨,用过量硫酸标准溶液吸收,以甲基红—亚甲基兰混合指示剂为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定过量的硫酸。

C.2 试剂

C.2.1 本方法所涉及的水为蒸馏水或同等纯度的水。

C.2.2 本方法所涉及的化学试剂除特别注明外,均为分析纯化学试剂。

C.2.3 盐酸: 1+1。

C.2.4 硫酸标准溶液: $c(1/2H_2SO_4) = 0.1\text{mol/L}$ 。

C.2.5 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$ 。

C.2.6 甲基红-亚甲基兰混合指示剂: 将 50ml 甲基红乙醇溶液 (2g/L) 和 50 ml 亚甲基蓝乙醇溶液 (1g/L) 混合。

C.2.7 广泛 pH 试纸。

C.2.8 氢氧化钠。

C.3 仪器设备

C.3.1 分析天平: 精度 0.0001g。

C.3.2 500ml 玻璃蒸馏器。

C.3.3 300ml 烧杯。

C.3.4 300ml 锥形瓶

C.3.5 25ml 试管。

C.3.6 20ml 移液管。

C.3.7 50ml 碱式滴定管。

C.3.8 1000W 电炉。

C.4 测定步骤

C.4.1 试样的处理

将试样搅拌均匀，分别称取两份各约 5g 的样品，精确至 0.0001g，放入两个 300ml 烧杯(C.3.3)中，加水溶解后移入 500ml 玻璃蒸馏器 (C.3.2) 中，控制总体积 200ml，备蒸馏。

C.4.2 蒸馏

在备蒸馏的溶液中加入数粒氢氧化钠(C.2.8)，以广泛 pH 试纸(C.2.7)试验，调整溶液 pH>12，加入几粒防爆玻璃珠。

准确移取 20ml 硫酸标准溶液(C.2.4)于 25ml 试管(C.3.5)中，加入 3-4 滴混合指示剂(C.2.6)，将试管 (C.3.5) 置于 300ml 锥形瓶 (C.3.4) 中，然后将蒸馏器馏出液出口玻璃管插入试管底部硫酸溶液中。

检查蒸馏器连接无误并确保密封后，加热蒸馏。收集蒸馏液达 180ml 后停止加热，卸下蒸馏瓶，用水冲洗冷凝管，并将洗涤液收集在锥形瓶中。

C.4.3 滴定

将试管中溶液移入 300ml 锥形瓶中，洗涤试管，将洗涤液并入锥形瓶。用氢氧化钠标准滴定溶液 (C.2.5) 回滴过量的硫酸标准溶液，直至指示剂由亮紫色变成灰绿色，消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积为 V_1 。

C.4.4 空白试验

在测定的同时，按同样的分析步骤、试剂和用量，不加试料进行平行操作，测定空白试验氢氧化钠标准滴定溶液消耗体积 V_2 。

C.5 计算

墨水中氨的含量，以氨 (NH_3) 质量分数表示，按式 1 计算。取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值大于 0.01% 时，需重新测定。

$$X_{\text{氨}} = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.01703}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中： $X_{\text{氨}}$ ——墨水中氨的含量，%；

c ——氢氧化钠标准溶液浓度的准确数值， mol/L；

V_1 ——滴定样品溶液消耗氢氧化钠标准溶液体积的数值， ml；

V_2 ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积的数值， ml；

0.01703——与 1.00 ml 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氨的质量；

m ——试料质量的数值， g；

附录 D

(规范性附录)

墨水中重金属六价铬含量的测定方法

D.1 方法原理

试样经0.07mol/L盐酸浸取后，用二苯卡巴肼显色后，在波长约为540nm处，用分光光度法测定此颜色。

D.2 试验步骤

按GB 18581-2001 中B.4.1、B.4.2进行。

D.3 测定步骤

按GB/T 9758.5-1988进行。

D.4 计算

按式1计算墨水中六价铬含量。

$$Cr^{6+} (mg/kg) = \frac{C - C_0}{S} \times V \times F \quad (1)$$

式中： C_0 ——空白试验溶液铬的浓度， $\mu g/ml$ ；

C ——从标准曲线上查得的试验溶液铬的浓度， $\mu g/ml$ ；

F ——稀释因子；

S ——试样质量， g ；

V ——试样溶液的体积， ml 。

所得结果表示至个位。

附录 E

(规范性附录)

墨水中苯类溶剂、甲醇、苯酚含量的测定--气相色谱分析法

E.1 方法原理

试样在顶空进样器中平衡后将样品瓶中气体导入气相色谱仪中，经毛细管柱使被测组分分离，用氢火焰离子化检测器检测，标准加入法定量。

E.2 仪器设备

E.2.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料（如玻璃）制成，并且不会产生化学变化。

E.2.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。

E.2.3 柱烘箱

柱烘箱的温度应能够在 40℃ 至 300℃ 进行等温和程序升温控制操作。柱烘箱温度波动不应超过 1℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

E.2.4 检测器

火焰离子化检测器（FID），使用温度可达 300℃。为了防止冷凝，检测器温度应至少高于色谱柱的使用温度 10℃。检测器的气体流量、进样量、分流比和增益设置应进行最优化处理，从而使得用于计算的信号（峰面积）与物质数量成比例。

E.2.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。色谱柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分，其最大内径可以是 0.32 mm，并涂以适当膜厚度的二甲基聚硅氧烷涂层，以提供良好的峰的分离。可以选择固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。

E.2.6 进样器

能满足分析条件的任何型号的顶空进样装置

E.2.7 样品瓶

使用由化学惰性材料（如玻璃）制成的样品瓶，其可用合适的瓶盖（如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜）密封。

E.2.8 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

E.2.9 气体

E.2.9.1 载气：干燥、无氧氮气、氦气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

E.2.9.2 检测器内气体（燃气和助燃气）：纯度至少为体积分数 99.999%的氢气以及空气（制备），不含有机化合物。

E.2.9.3 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮或氦。

E.3 试剂

E.3.1 校准化合物

E.3.1.1 苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

E.3.1.2 甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

E.3.1.3 二甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

E.3.1.4 苯酚，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

E.3.1.5 甲醇，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

E.3.2 稀释溶剂

使用适于稀释试样的有机溶剂，其纯度至少为质量分数 99%，但不能含有任何干扰苯系物测定的物质，如造成色谱图上与苯系物峰重叠的物质。应进行单独注射溶剂的操作以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇、正己烷、乙酸乙酯等。

E.4 取样

取出确有代表性的试样进行测试（从多组分涂料取出的试样，应对每一组分具有代表性）。

E.5 程序步骤

E.5.1 气相色谱分析条件

E.5.1.1 所使用的气相色谱分析条件取决于将进行分析的产品，而且每次都应该使用已知校准混合物对其进行最优化处理。

E.5.1.2 进样量和分流比应匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

E.5.2 产品的定性分析

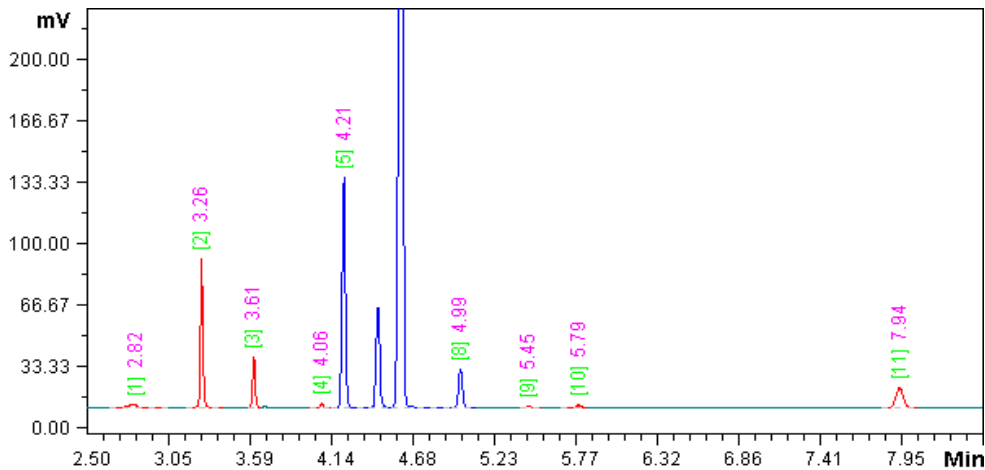
E.5.2.1 按 E.5.1 所示使仪器参数最优化。

E.5.2.2 被测物保留时间的测定：注入 1 μl 含 E.3.1 所示被测物的标准的溶液。记录各被测物标准组分的保留时间，各被测物标准组分的出峰顺序见图 B.1。

E.5.2.3 定性检验样品中的组分：取适量的样品用稀释溶剂（E.3.2）稀释至 10 ml 的容量瓶中，取 1 μl 注入色谱仪中，并从图 E.1 中确定是否存在被测物。

E.5.3 校准

E.5.3.1 定性检验样品种的组分：在样品瓶中加入 0.1 g 左右样品，按上述条件进行检测，从色谱图中确定是否存在被测物。如果检测出被测物，记录下被测物的峰面积。



峰 1—甲醇，峰 2—丁酮，峰 3—正己烷，峰 4—苯，峰 5—甲基异丁基酮，峰 6—甲苯，峰 7—乙苯，峰 8—二甲苯(间、对)，峰 9—二甲苯(邻)，峰 10—乙二醇单丁醚。

图 E.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

E.5.3.2 混合标准溶液的配制：按定性检测出的被测物以甲醇为溶剂配制混合标准溶液。混合标准溶液中各组分的量，按下述要求配制：**a.**确定加入到试样中混合标准溶液的量，按所取试样量的 10% 左右。**b.**混合标准溶液中每个标准组分在色谱图上的峰面积应小于试样各被测组分在色谱图上的峰面积。

E.5.3.3 样品测定：称取 0.1g 左右的试样，精确至 0.0001g，分别注入二个样品瓶中，准确吸取混合标准溶液，注入其中一个样品瓶中，吸取混合标准溶液的体积按上述方法确定，并尽快封闭样品瓶。把已称好试样的样品瓶置于顶空进样器中，加热平衡。待平衡后开始测试，并计算测试结果。

E.6 计算

按式 1 计算各被测物的浓度 C_x 。

$$C_x = \frac{A_{S_1} \times V_{Std} \times C_{Std}}{A_{S_2} \times W_{S_1} - A_{S_1} \times W_{S_2}} \quad (1)$$

式中： C_x —— 被测物含量，mg/kg；

A_{S_1} —— 试样 1 在色谱图中的峰面积；

A_{S_2} —— 加入标准溶液的试样 2 在色谱图中的峰面积；

C_{Std} —— 混合标准溶液中被测物的标准组分的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

W_{S_1} —— 试样 1 的质量，g；

W_{S_2} —— 试样 2 的质量，g；

V_{Std} —— 加入到试样 1 中混合标准溶液的体积，ml。计算结果应保留三位有效数字。

附录 F

(规范性附录)

水基型墨水甲醛含量的测定——酸碱滴定法

F.1 仪器与试剂

F.1.1 仪器与设备

滴定管、容量瓶、移液管、研钵

F.1.2 试剂

1%亚硫酸氢钠溶液

1%淀粉溶液

0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液（精确标定其浓度 C_1 mol/L）

0.1mol/L 碘标准溶液（精确标定其浓度 C_2 mol/L）

F.2 测定步骤

称取 5g（准确至 0.1mg）试样，经处理后置于 250ml 三角瓶中，加入 20ml 蒸馏水至试样完全分散，用移液管准确加入 20ml 新配 1%亚硫酸氢钠溶液，加塞于暗处静置 2h，加入 50ml 蒸馏水和 1%淀粉溶液，用碘标准溶液 [$C(1/2I_2) = 0.1$ mol/L] 滴定至溶液成蓝色。

另量取一份 20ml 1%亚硫酸氢钠溶液，同时做空白试验。

计算

游离甲醛按式 1 计算：

$$F = \frac{(V_0 - V_3) \times C_2 \times 0.03003}{W} \times 100 \quad (1)$$

式中：

F ——游离甲醛，%；

V_0 ——空白试验时消耗碘标准溶液的体积，ml

V_3 ——滴定试样时消耗标准溶液的体积，ml

C_2 ——碘标准溶液之物质的量浓度，mol/L

W ——试样的质量，g；

0.03003 ——与 1.00ml 碘标准溶液 [$C(1/2I_2) = 1.000$ mol/L] 相当的以克表示的甲醛的质量。

两次平行测定，绝对误差范围应不超过 0.005%，以其平均值表示，取两位有效数字。

HJ □□□□—2008