

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10370-2:2014

ISO 11890-2:2007

SƠN VÀ VEC NI - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG HỢP CHẤT HỮU CƠ BAY HƠI - PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ

Paints and varnishes - Determination of volatile organic compound (VOC) content- Part 2: Gas-chromatographic method

Lời nói đầu

TCVN 10370-2:2014 hoàn toàn tương đương ISO 11890-2:2007

TCVN 10370- 2: 2014 do Viện Vật liệu xây dựng - Bộ Xây dựng biên soạn, Bộ Xây dựng đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

SƠN VÀ VEC NI - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG HỢP CHẤT HỮU CƠ BAY HƠI - PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ

Paints and varnishes - Determination of volatile organic compound (VOC) content- Part 2: Gas-chromatographic method

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này là một trong các tiêu chuẩn liên quan đến việc lấy mẫu và thử tính chất của sơn, vecni và những sản phẩm liên quan.

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) trong sơn và vecni và các nguyên liệu thô có hàm lượng VOC lớn hơn 0,1% và nhỏ hơn 15% khối lượng. Khi hàm lượng VOC lớn hơn 15% phần khối lượng, sử dụng phương pháp đơn giản hơn theo TCVN 10370-1:2014 (ISO 11890-1:2007).

Phương pháp này giả định các hợp chất bay hơi là nước hoặc chất hữu cơ. Tuy nhiên, hỗn hợp chất vô cơ bay hơi khác có thể có mặt và khi đó cần phải định lượng bằng một phương pháp phù hợp khác và điều này cho phép trong tính toán.

2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 2090:2007 (ISO 15528:2000), Sơn, vecni và nguyên liệu cho sơn và vecni - Lấy mẫu;

TCVN 2309:2009 (ISO 760). *Xác định hàm lượng nước- Phương pháp Karl Fisher (phương pháp chung)*;

TCVN 5669:2007 (ISO 1513:1992), Sơn và vecni- Kiểm tra và chuẩn bị mẫu thử;

ISO 2811-1, Paint and varnishes - Determination of density -Part 1: Pycnometer method(Sơn và vecni- Xác định khối lượng riêng - Phần 1: phương pháp phù kế);

ISO 2811-2, Paint and varnishes - Determination of density - Part 2: Immersed body (plummet) method(Sơn và vecni- Xác định khối lượng riêng - Phần 2: Phương pháp cân);

ISO 2811-3, Paint and varnishes - Determination of density- Part 3: Oscillation method(Sơn và vecni- Xác định khối lượng riêng - Phần 3: Phương pháp dao động);

ISO 2811-4, Paint and varnishes - Determination of density- Part 4: Pressure cup method(Sơn và vecni- Xác định khối lượng riêng - Phần 4: Phương pháp cốc áp lực);

3. Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1. Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) (Volatile organic compound)

Những chất hữu cơ ở dạng rắn và/hoặc lỏng có thể bay hơi một cách tự nhiên khi tiếp xúc với áp suất khí quyển tại nhiệt độ thường.

CHÚ THÍCH 1: Khi sử dụng thuật ngữ VOC trong lĩnh vực vật liệu phủ, được hiểu là hàm lượng chất

hữu cơ dễ bay hơi (hàm lượng VOC).

CHÚ THÍCH 2: Theo luật Mỹ (US), thuật ngữ VOC chỉ quy định đối với những hợp chất có hoạt tính quang hóa trong không khí (xem ASTM D 3960). Những hợp chất khác được xem là những hợp chất ngoại trừ.

[ISO 4618:2006]

CHÚ THÍCH 3: Theo luật châu Âu (EU) chỉ thị 2004/42/EC, thuật ngữ VOC là những hợp chất hữu cơ dễ bay hơi có điểm sôi không lớn hơn 250°C, dưới điều kiện áp suất 101,3 kPa.

3.2. Hàm lượng hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (Volatile organic compound content)

Hàm lượng VOC (VOC content)

Khối lượng của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi có trong các vật liệu phủ, khi được định lượng ở các điều kiện xác định.

CHÚ THÍCH 1: Đặc tính và số lượng của các hợp chất được sử dụng để định lượng sẽ phụ thuộc vào lĩnh vực áp dụng của vật liệu màng phủ. Với mỗi lĩnh vực áp dụng, các giá trị giới hạn và các phương pháp xác định hoặc tính toán được quy định theo các quy tắc hoặc thỏa thuận.

[ISO 4618:2006]

CHÚ THÍCH 2. Nếu thuật ngữ VOC chỉ những hợp chất có điểm sôi lớn nhất xác định (xem chương trình 3 trong 3.1). Những hợp chất có điểm sôi dưới giới hạn lớn nhất được coi là thành phần của hàm lượng VOC và những hợp chất có điểm sôi cao hơn giới hạn lớn nhất được xem như là những hợp chất không bay hơi.

3.3. Hợp chất ngoại trừ (Exempt compound)

Hợp chất hữu cơ không tham gia các phản ứng quang hóa trong khí quyển.

CHÚ THÍCH: xem chú thích 2 và 3 trong 3.1

3.4. Trạng thái sẵn sàng để sử dụng (Ready for use)

Trạng thái sản phẩm khi được trộn theo đúng tỉ lệ hướng dẫn của nhà sản xuất và được pha loãng (nếu cần) bằng các chất làm loãng thích hợp để sản phẩm sẵn sàng cho sử dụng theo phương pháp đã được chấp nhận.

4. Nguyên tắc

Sau khi chuẩn bị mẫu, những hợp chất VOC được phân tách bằng phương pháp sắc ký khí. Tùy thuộc vào loại mẫu phân tích mà sử dụng hệ thống bơm mẫu nóng hoặc hệ thống bơm mẫu lạnh. Trong đó, bơm mẫu nóng là kỹ thuật bơm mẫu tối ưu hơn. Sau khi các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được xác định định tính, sẽ định lượng qua diện tích pic và chất nội chuẩn. Tùy thuộc vào thiết bị sử dụng cũng có thể xác định được hàm lượng nước bằng phương pháp này. Thực hiện các bước tính toán tiếp theo để đưa ra hàm lượng VOC có trong mẫu đo.

5. Thông tin yêu cầu bổ sung

Đối với những trường hợp đặc biệt, phương pháp thử được thiết lập trong tiêu chuẩn này phải được thực hiện theo thông tin bổ sung nêu trong phụ lục A.

6. Thiết bị, dụng cụ

6.1. Sắc ký khí

Thiết bị được lắp đặt và sử dụng theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Tất cả các bộ phận thiết bị tiếp xúc với mẫu đo phải được làm từ vật liệu bền với mẫu và không làm thay đổi thành phần hóa học của mẫu.

6.2. Hệ thống bơm mẫu

6.2.1. Khái quát

Sử dụng một trong hai hệ thống chỉ ra trong 6.2.2 và 6.2.3.

6.2.2. Hệ thống bơm nóng có bộ chia dòng (hệ thống được ưu tiên)

Thiết bị phải có một bộ bơm có thể điều chỉnh nhiệt độ kèm theo bộ chia dòng. Nhiệt độ bơm mẫu phải được điều chỉnh chính xác tới 1°C. Tỷ lệ chia dòng phải điều chỉnh được và có khả năng giám sát được. Bên trong bộ chia mẫu phải có lớp bông thủy tinh đã được silan hóa để giữ lại những chất không bay hơi, và phải được làm sạch, thay mới để loại bỏ sai số do tạp chất tạo màng và bột màu (ví dụ: sự hấp thụ của các chất). Hiện tượng hấp thụ này thường thể hiện qua các pic bị kéo đuôi, đặc

biệt với những thành phần có độ bay hơi thấp.

6.2.3. Hệ thống bơm lạnh có bộ chia dòng

Hệ thống bơm lạnh phải được hoạt động cùng với chương trình nhiệt độ để gia nhiệt từ nhiệt độ phòng tới 300°C và phải có bộ chia dòng ở đầu vào làm bằng vật liệu trơ như thủy tinh. Bộ chia dòng phải có một lớp bông thủy tinh đã được silan hóa với các yêu cầu như trong 6.2.2. Tỷ lệ chia dòng phải điều chỉnh được và có thể giám sát được.

Độ chính xác (độ chụm) của phương pháp sẽ tăng lên khi sử dụng hệ thống bơm mẫu tự động, đặc biệt là hệ thống bơm mẫu nóng. Khi sử dụng hệ thống bơm (bơm mẫu) tự động phải thực hiện (tuân thủ) đúng theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

6.2.4. Lựa chọn hệ thống bơm mẫu

Việc lựa chọn hệ thống bơm mẫu nóng hoặc lạnh phải dựa trên loại mẫu đo trong điều kiện thử nghiệm. Sử dụng hệ thống bơm lạnh cho những sản phẩm mà tại nhiệt độ cao sẽ giải phóng ra những chất có khả năng gây ảnh hưởng đến quá trình xác định.

Dấu hiệu xảy ra phản ứng phân tách hoặc phản ứng phân hủy có thể quan sát được khi có sự thay đổi trong sắc đồ (ví dụ: xuất hiện những pic lạ hoặc sự tăng, giảm kích thước pic) khi thay đổi nhiệt độ bơm mẫu.

Hệ thống bơm mẫu nóng có thể kiểm soát tất cả các cấu tử bay hơi, hợp chất và những sản phẩm phân tách của chất tạo màng và phụ gia. Những sản phẩm phân tách của chất tạo màng hoặc phụ gia chính là các cấu tử của sản phẩm có thể được tách bằng hệ thống bơm lạnh, vì chúng được rửa giải chậm hơn do nhiệt độ bơm mẫu tăng lên (trong chương trình nhiệt độ).

6.3. Lò cột

Lò cột phải có khả năng gia nhiệt trong khoảng từ 40°C đến 300°C, bao gồm cả quá trình đẳng nhiệt và kiểm soát theo chương trình nhiệt độ. Lò phải điều chỉnh được nhiệt độ chính xác đến 1°C. Nhiệt độ cuối cùng của chương trình nhiệt độ không được vượt quá nhiệt độ làm việc tối đa của cột.

6.4. Detector

Có thể sử dụng một trong ba loại detector sau, hoặc cũng có thể sử dụng detector khác phù hợp với các chất cần phân tích.

6.4.1. Detector ion hóa ngọn lửa, có thể hoạt động ở nhiệt độ lên tới 300°C. Để ngăn chặn sự ngưng tụ, nhiệt độ detector phải đặt lớn hơn 10°C so với nhiệt độ lớn nhất của lò. Khí dùng cho detector, thể tích bơm mẫu, tỷ lệ chia dòng và những thông số cài đặt phải được tối ưu hóa để thu được tín hiệu (diện tích pic) sử dụng cho tính toán là tương đương với hàm lượng các chất cần phân tích tương ứng;

6.4.2. Detector khối phổ điều chỉnh và hiệu chỉnh thích hợp hoặc những detector chọn lọc khối lượng khác;

6.4.3. Detector quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (FT-IR).

6.5. Cột mao quản

Cột mao quản phải được làm từ thủy tinh hoặc silica nung chảy. Để thu được các pic phân tách tốt, cột phải có chiều dài đủ để phân tách những chất bay hơi và có đường kính trong lớn nhất là 0.32mm, được phủ lớp pha tĩnh có chiều dày phù hợp là poly(ethylene glycol) hoặc poly(dimethylsiloxane) biến tính hoặc không biến tính với phenyl. Pha tĩnh và chiều dài cột phải lựa chọn thích hợp để tách được các thành phần (Xem Phụ lục B).

Cột mao quản, nhiệt độ và chất đánh dấu phải được lựa chọn thích hợp sao cho những hợp chất được cho là VOC trong mẫu rửa giải trước điểm sôi của hợp chất đánh dấu (xem chú thích 3 trong 3.1). Do đó, những hợp chất được cho là không phải VOC được rửa giải sau hợp chất đánh dấu (xem 7.4). Khi giới hạn điểm sôi được thiết lập tại 250°C và sử dụng pha tĩnh phân cực, với hợp chất đánh dấu trong 7.4 thì nên sử dụng cột DB-1301™ hoặc cột tương tự có chiều dài ít nhất 60m, đường kính trong là 0,32mm và chiều dày lớp pha tĩnh xấp xỉ 1 μm.

6.6. Thiết bị phân tích định tính

Nếu các phân tử riêng rẽ được xác định bằng detector chọn lọc khối hoặc phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (FT-IR), thiết bị này phải được ghép nối với sắc ký khí và hoạt động theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

6.7. Xy lanh bơm mẫu

Xy lanh phải có thể tích ít nhất gấp hai lần thể tích của mẫu cần bơm vào thiết bị sắc ký khí.

6.8. Bộ ghi biểu đồ

Bộ ghi biểu đồ thích hợp để vẽ sắc đồ.

6.9. Bộ tích phân

Hệ thống xử lý dữ liệu điện tử (máy tích phân hoặc máy tính) phải được sử dụng để đo diện tích pic. Thông số tích phân sử dụng trong đường chuẩn và phân tích mẫu phải đồng nhất.

6.10. Lọ đựng mẫu

Sử dụng những lọ đựng mẫu được làm từ những vật liệu trơ hóa học (ví dụ: thủy tinh) và có thể đậy kín được bằng nắp chuyên dụng thích hợp (ví dụ: nắp cao su được phủ bởi polytetrafluoroethylene).

6.11. Bộ lọc khí

Bộ lọc khí phải lắp đặt cho các ống nối dẫn khí, của máy sắc ký khí hấp thụ tạp chất trong khí.

6.12. Khí

6.12.1. Khí mang: phải khô, khí heli, khí nitơ hoặc khí hidro không chứa oxi, với độ tinh khiết không nhỏ hơn 99,996% (theo thể tích).

6.12.2. Hỗn hợp khí detector: khí hidro có độ tinh khiết không nhỏ hơn 99,996% (theo thể tích) và không khí (tổng hợp) không chứa các hợp chất hữu cơ.

6.12.3. Khí phụ trợ: khí nitơ hoặc khí heli có chất lượng tương tự như khí mang.

7. Hóa chất

7.1. Chất nội chuẩn

Chất nội chuẩn phải là một hợp chất không có mặt trong mẫu phân tích và tách hoàn toàn với các cấu tử khác trên sắc đồ, trơ với các thành phần của mẫu, bền ở vùng nhiệt độ yêu cầu, có độ tinh khiết biết trước. Những hợp chất như Isobutanol và diethylene glycol dimethylether là các chất nội chuẩn phù hợp trong trường hợp này.

7.2. Chất chuẩn

Hợp chất sử dụng làm chất chuẩn phải có độ tinh khiết không nhỏ hơn 99% khối lượng hoặc phải biết trước độ tinh khiết.

7.3. Dung môi pha loãng

Sử dụng một dung môi hữu cơ thích hợp để pha loãng mẫu. Dung môi phải có độ tinh khiết không nhỏ hơn 99% khối lượng hoặc phải có độ tinh khiết biết trước và không chứa những chất gây ảnh hưởng đến quá trình xác định, ví dụ: che phủ với các pic trên sắc đồ. Luôn luôn thực hiện qui trình chạy dung môi riêng rẽ để quan sát sự nhiễm bẩn và các pic có thể ảnh hưởng, đặc biệt trong phân tích lượng vết.

CHÚ THÍCH Sử dụng các dung môi như methanol và tetrahydrofuran.

7.4. Hợp chất đánh dấu

Nếu thuật ngữ VOC được sử dụng đối với những hợp chất có điểm sôi dưới giới hạn xác định lớn nhất (xem chú thích 3 trong 3.1), cần phải sử dụng hợp chất đánh dấu với độ tinh khiết biết trước và có điểm sôi sai lệch trong khoảng $\pm 3^{\circ}\text{C}$ của giới hạn lớn nhất này.

VÍ DỤ: Nếu điểm sôi xác định lớn nhất là 250°C , tetradecane có điểm sôi là $252,6^{\circ}\text{C}$, có thể được sử dụng để làm chất đánh dấu đối với hệ thống không phân cực và diethyl adipate có điểm sôi là 251°C , sử dụng như là chất đánh dấu đối với hệ thống phân cực.

8. Lấy mẫu

Lấy mẫu đại diện của sản phẩm được thử (hoặc mỗi sản phẩm trong trường hợp hệ thống màng nhiều lớp) theo qui định trong TCVN 2090:2007 (ISO 15528:2000).

Kiểm tra và chuẩn bị mỗi mẫu thử nghiệm theo quy định trong TCVN 5669 (ISO 1513), chuẩn bị mẫu thử cuối cùng cho việc thử nghiệm ở trạng thái sẵn sàng để sử dụng.

9. Cách tiến hành

9.1. Khối lượng riêng

Nếu yêu cầu tính toán theo công thức (xem 10.3 đến 10.5), xác định khối lượng riêng của mẫu sơn

theo ISO 2811 sẽ cho kết quả chính xác nhất đối với các mẫu thử. Xác định khối lượng riêng tại 23°C.

9.2. Hàm lượng nước

Nếu yêu cầu tính toán theo công thức (xem 10.4 đến 10.5), xác định hàm lượng nước theo TCVN 2309:2009 (ISO 760), lựa chọn các chất thử không gây ảnh hưởng đến những hợp chất trong mẫu. Nếu chưa biết thành phần các hợp chất, phân tích định tính (xem 9.4).

CHÚ THÍCH 1: Hợp chất điển hình có khả năng gây ảnh hưởng là ketone và aldehyt Nhà sản xuất thuốc thử thường đưa ra các hướng dẫn để lựa chọn thuốc thử.

CHÚ THÍCH 2: Nếu sản phẩm phân tích có tính chất tốt và không chứa nước, mẫu có thể không cần thiết phải xác định hàm lượng nước và hàm lượng nước được coi là bằng 0.

9.3. Điều kiện sắc ký khí

9.3.1. Điều kiện sắc ký khí sử dụng phụ thuộc vào sản phẩm phân tích và phải tối ưu hóa trước khi phân tích bằng cách sử dụng hỗn hợp chất chuẩn đã biết. Xem phụ lục A để biết điều kiện sử dụng với hệ thống bơm nóng và hệ thống bơm lạnh.

9.3.2. Thể tích bơm (bơm mẫu) và tỉ lệ chia dòng phải được điều chỉnh sao cho không vượt quá dung tích của cột và nằm trong khoảng tuyến tính của detector. Pic bất đối xứng chỉ ra tín hiệu hệ thống sắc ký khí bị quá tải.

9.4. Phân tích định tính sản phẩm

Nếu chưa biết thành phần các hợp chất hữu cơ có trong mẫu sản phẩm thì phải xác định định tính bằng cách sử dụng hệ thống sắc ký khí ghép nối với detector chọn lọc khối hoặc phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (FT-IR) có chương trình sắc ký thiết lập tương tự như trong 9.3.

9.5. Hiệu chuẩn

9.5.1. Những hợp chất thích hợp là những hóa chất thương mại. Hệ số đáp ứng được xác định theo qui trình như sau:

9.5.1.1. Cân một lượng các hợp chất được xác định trong mục 9.4 (độ chính xác 0,1 mg) tương đương với hàm lượng chất đó có trong sản phẩm thử nghiệm vào lọ mẫu. Cân một lượng tương tự chất nội chuẩn (xem 7.1) cho vào lọ mẫu, pha loãng hỗn hợp với dung môi pha loãng (xem 7.3), và bơm mẫu cùng điều kiện như khi phân tích mẫu;

9.5.1.2. Tối ưu thông số thiết bị như nêu trong mục 9.3;

9.5.1.3. Bơm lại một lượng phù hợp hỗn hợp hiệu chuẩn vào máy sắc ký khí. Tính hệ số đáp ứng đối với mỗi hợp chất theo công thức (1)

$$r_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}}$$

trong đó

r_i là hệ số đáp ứng của hợp chất i ;

m_{is} là khối lượng của chất nội chuẩn trong hỗn hợp hiệu chuẩn, g;

m_{ci} là khối lượng của hợp chất i trong hỗn hợp hiệu chuẩn, g;

A_{is} là diện tích pic của chất nội chuẩn;

A_{ci} là diện tích pic của hợp chất i .

9.5.2. Trong trường hợp không xác định được các pic hoặc các hợp chất thương mại không sẵn có, thì hệ số đáp ứng được giả định là 1,0.

9.6. Chuẩn bị mẫu

Cân một lượng mẫu phân tích khoảng 1 g đến 3 g (độ chính xác 0,1 mg) và thêm chất nội chuẩn với khoảng hàm lượng tương tự chất phân tích có trong mẫu vào trong lọ đựng mẫu. Pha loãng mẫu thử với một lượng thể tích dung môi pha loãng thích hợp, đóng chặt nắp lọ và đồng nhất hỗn hợp.

CHÚ THÍCH: Bột độn hoặc các tạp chất không tan có thể được làm sạch bằng máy ly tâm.

9.7. Phân tích định lượng các hợp chất

9.7.1. Đặt thông số thiết bị tối ưu như trong quá trình hiệu chuẩn.

9.7.2. Nếu các chất VOC cần phân tích có điểm sôi thấp hơn giới hạn giá trị cực đại (xem chú thích 3

trong 3.1), xác định thời gian lưu của hợp chất đánh dấu bởi phân tách sắc ký. Thời gian lưu của chất đánh dấu được xác định là thời điểm cuối để xác định các chất VOC trên sắc đồ. Thời gian rửa giải cột sử dụng có liên quan đến điểm sôi của các hợp chất.

9.7.3. Bom khoảng 0,1 µL tới 1 µL mẫu thử vào thiết bị sắc ký khí và ghi biểu đồ sắc ký. Xác định diện tích pic của mỗi chất hoặc nêu trong trường hợp xác định VOC sử dụng cho các chất có điểm bay hơi thấp hơn giới hạn giá trị cực đại (xem chú thích 3 trong 3.1). Xác định diện tích pic cho tất cả các chất có thời gian lưu nhỏ hơn hợp chất đánh dấu. Xác định khối lượng của tất cả các chất có trong 1 g sản phẩm sử dụng công thức (2):

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

trong đó:

m_i là khối lượng của hợp chất i trong 1 g sản phẩm, g;

r_i là hệ số phản hồi của hợp chất i (xem 9.5.1.3);

A_i là diện tích pic của hợp chất i ;

A_{is} là diện tích pic của chất nội chuẩn;

m_{is} là khối lượng của chất nội chuẩn trong mẫu thử (xem 9.6), g;

m_s là khối lượng của mẫu thử (xem 9.6), g;

CHÚ THÍCH: Một số dung môi như naphtha sẽ tách thành một dãy các pic. Với hầu hết các bộ ghi tích phân, tổng diện tích có thể được cộng dồn lại và xử lý như một đỉnh, không cung cấp các hợp chất khác trong khoảng này. Nếu bộ ghi tích phân không có khả năng này, tính tổng diện tích bằng tay Công thức trên có thể được sử dụng để xác định lượng dung môi trong mẫu thử.

9.7.4. Lặp lại quá trình.

10. Tính kết quả

10.1. Qui định chung

Tính hàm lượng VOC theo các phương pháp được yêu cầu. Nếu không yêu cầu phương pháp cụ thể, tính hàm lượng VOC theo phương pháp 1.

Phương pháp 1 là phương pháp được sử dụng thích hợp vì độ chính xác cao hơn do không liên quan đến việc xác định khối lượng riêng.

10.2. Phương pháp 1: Hàm lượng VOC của sản phẩm “sẵn sàng để sử dụng”, tính bằng phần trăm khối lượng

$$VOC = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \times 100 \quad (3)$$

trong đó:

VOC là hàm lượng VOC của sản phẩm “sẵn sàng để sử dụng”, tính bằng phần trăm khối lượng;

m_i là khối lượng của hợp chất i trong 1 g mẫu thử (xem 9.7.3), g;

100 là hệ số chuyển đổi từ khối lượng (gam/gam) sang phần trăm.

10.3. Phương pháp 2: Hàm lượng VOC của sản phẩm “sẵn sàng để sử dụng”, tính bằng g/mL

$$VOC = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \times p_s \times 1000 \quad (3)$$

trong đó:

VOC là hàm lượng VOC của sản phẩm “sẵn sàng để sử dụng”, tính bằng g/mL;

m_i là khối lượng của hợp chất i trong 1 g mẫu thử (xem 9.7.3), g;

p_i là khối lượng riêng của mẫu thử ở 23°C (xem 9.1), tính bằng g/mL;

1000 là hệ số chuyển đổi từ khối lượng (g/g) sang g/L

10.4. Phương pháp 3: Hàm lượng VOC của sản phẩm ít nước “sẵn sàng để sử dụng”, tính bằng g/mL.

$$VOC = \left(\frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_i}{1 - \rho_s \times \frac{m_w}{\rho_w}} \right) \times \rho_s \times 1000 \quad (5)$$

trong đó:

VOC là hàm lượng VOC của sản phẩm “sẵn sàng để sử dụng”, tính bằng g/mL;

m_i là khối lượng của hợp chất i trong 1 g mẫu thử (xem 9.7.3), g;

m_w là khối lượng của nước trong 1 g mẫu thử (xem 9.2),g;

ρ_s là khối lượng riêng của mẫu thử ở 23°C (xem 9.1), tính bằng g/mL;

ρ_w là khối lượng riêng của nước ở 23°C (=0,997537, g/ml), g/mL

1000 là hệ số chuyển đổi.

10.5. Phương pháp 4: Hàm lượng VOC của sản phẩm “sẵn sàng để sử dụng” ít nước và ít những hợp chất ngoại trừ, tính bằng g/mL (chỉ áp dụng khi có qui chuẩn quốc gia)

$$VOC_{lwe} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_i - \sum_{eci=1}^{eci=n} \frac{m_{eci}}{\rho_{eci}}}{1 - \rho_s \times \frac{m_w}{\rho_w} - \rho_s \times \sum_{eci=1}^{eci=n} \frac{m_{eci}}{\rho_{eci}}} \right) \times \rho_s \times 1000 \quad (6)$$

trong đó:

VOC_{lwe} là hàm lượng VOC của sản phẩm thử “sẵn sàng để sử dụng” nước và ít những hợp chất được ngoại trừ, tính bằng g/mL;

m_i là khối lượng của hợp chất i trong 1 g mẫu thử (xem 9.7.3), g;

m_{eci} là khối lượng của hợp chất được ngoại trừ i trong 1 g mẫu thử, g;

m_w là khối lượng của nước trong 1 g mẫu thử (xem 9.2),g;

ρ_s là khối lượng riêng của mẫu thử ở 23°C (xem 9.1), g/mL;

ρ_w là khối lượng riêng của nước ở 23°C (=0,997537, g/ml),

ρ_{eci} là khối lượng riêng của hợp chất được ngoại trừ, g/mL

1000 là hệ số chuyển đổi.

11. Biểu thị kết quả

Nếu hai kết quả (hai lần thử) khác nhau nhiều hơn giá trị lớn nhất nêu trong điều 12, lặp lại quá trình thí nghiệm.

Tính trung bình hai giá trị kết quả (lần lặp lại). Đối với những giá trị lớn hơn 1 % khối lượng, báo cáo kết quả có độ chính xác 0,1 %; đối với những giá trị nhỏ hơn hoặc bằng 1 % khối lượng, báo cáo kết quả có độ chính xác 0,01 %.

12. Độ chụm

12.1. Quy định chung

Độ chụm của phương pháp thử được xác định bởi việc thử nghiệm ở nhiều phòng thí nghiệm theo TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2). Ba loại vật liệu khác nhau được thử trong năm đến bảy phòng thí nghiệm. Một số kết quả không được xem xét khi tính độ chính xác khi hàm lượng VOC lớn hơn 15% vì không nằm trong phạm vi áp dụng của phương pháp (xem chú dẫn a Bảng 1). Hàm lượng VOC lớn hơn 15% khối lượng, khi thử bằng phương pháp này độ chính xác thấp hơn so với TCVN 10370-2:2014 (ISO 11890-2:2007).

12.1. Giới hạn độ lặp

Giới hạn độ lặp r là chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập tiến hành trên cùng một mẫu, bởi cùng một người trong một phòng thí nghiệm, trong một thời gian ngắn sử dụng phương pháp thử nghiệm đã được chuẩn hóa.

Độ lặp của 5 lần xác định theo phương pháp này được diễn đạt là hệ số phương sai độ lặp lại nằm trong khoảng 1 % đến 8 %.

12.2. Giới hạn độ tái lập R

Giới hạn độ tái lập R là chênh lệch trị tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập, tiến hành trên cùng một mẫu, do các thí nghiệm viên trong các phòng thí nghiệm khác nhau, sử dụng phương pháp thử nghiệm đã được chuẩn hóa.

Độ tái lập cho phương pháp này được thể hiện như hệ số phương sai độ tái lập nằm trong khoảng 2% đến 11%.

Bảng 1 - Kết quả thử nghiệm liên phòng thí nghiệm

Thông số	Dung dịch phân tán	Sơn mạ điện catốt	Sơn gốc nước	Vecni hai thành phần ^{a)}
Số phòng thí nghiệm	5	7	5	6
Số lần lặp lại thí nghiệm	5	5	5	5
Giá trị VOC trung bình, % khối lượng	0,36	11,68	11,83	43,36
Độ lệch chuẩn tái lập	0,04	0,24	1,22	4,73
Hệ số phương sai tái lập	10,4	2,0	10,3	10,9
Độ lệch chuẩn lặp lại	0,01	0,17	0,88	0,64
Hệ số phương sai lặp lại	2,6	1,5	7,4	1,5

^{a)} Không xem xét độ chụm bởi vì hàm lượng VOC trên 15% khối lượng.

13. Báo cáo thử nghiệm

Trong báo cáo thử nghiệm bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Tất cả các thông tin cần thiết cho việc nhận biết sản phẩm thử nghiệm (nhà sản xuất, tên thương mại, số lô,...);
- Những thông tin yêu cầu bổ sung trong Phụ lục A
- Kết quả của phép thử như chỉ ra trong điều 10 và phương pháp sử dụng để tính (theo 10.1, 10.2, 10.3, 10.4);
- Bất kỳ độ lệch chuẩn nào so với phương pháp đã quy định;
- Ngày thử nghiệm.

PHỤ LỤC A

(Qui định)

THÔNG TIN YÊU CẦU BỔ SUNG

Những thông tin yêu cầu bổ sung cho phép phương pháp thử nghiệm thực hiện. Những thông tin này phải được sự đồng ý giữa các bên liên quan và có thể được trích dẫn trong từng phần hoặc toàn bộ từ các tiêu chuẩn quốc tế và tiêu chuẩn quốc gia hoặc những tài liệu liên quan tới sản phẩm thử nghiệm.

- Hợp chất hữu cơ cần được xác định (xem Điều 9)
- Điều kiện thí nghiệm (xem Điều 9)
- Điểm sôi hợp chất đánh dấu sử dụng (xem 7.4)
- Những hợp chất hữu cơ trong phần a là những hợp chất ngoại trừ
- Phương pháp tính toán được sử dụng (xem Điều 10)

PHỤ LỤC B

(Tham khảo)

VÍ DỤ VỀ ĐIỀU KIỆN SẮC KÝ KHÍ

B.1. Sản phẩm chứa nước, hệ bơm mẫu nóng

Nhiệt độ bơm mẫu: 250°C

Tỷ lệ chia dòng: 1:40

Thể tích bơm: 0,5 μ L, bơm tự động

Chương trình nhiệt độ lò: Nhiệt độ ban đầu: 100°C

Thời gian giữ đẳng nhiệt: 1 min

Tốc độ tăng nhiệt: 20°C/min

Nhiệt độ cuối cùng: 260°C

Thời gian giữ đẳng nhiệt: 21 min

Nhiệt độ detector: 260°C

Khí mang: Heli

Áp suất đầu vào cột: 124 kPa

Tốc độ dòng chảy tuyến tính qua cột: 27,3 cm/s tại nhiệt độ lò 100°C.

Cột

Chiều dài cột: 60m

Đường kính bên trong: 0,32 mm

Được phủ với 6% cyanopropyl-phenyl/ 94% methylpolysiloxane

Chiều dày màng: 1 μ m

B.2. Sản phẩm màng chứa nước, hệ bơm mẫu lạnh

Chương trình nhiệt độ hệ thống bơm mẫu lạnh:

Nhiệt độ bơm: 30°C

Tốc độ tăng nhiệt: 10°C/s

Nhiệt độ giữ đầu tiên: 100°C

Thời gian giữ: 10s

Tốc độ tăng nhiệt: 10°/s

Nhiệt độ giữ lần 2: 260°C

Thời gian giữ: 240 s

Tỷ lệ chia dòng: 1:20

Thể tích bơm: 0,2 μ L

Chương trình nhiệt độ lò:

Nhiệt độ ban đầu: 50°C

Thời gian giữ đẳng nhiệt: 4 min

Tốc độ tăng nhiệt: 8°C/min

Nhiệt độ cuối cùng: 240°C

Thời gian giữ đẳng nhiệt: 10 min

Nhiệt độ detector: 280°C

Khí mang

Hydro

Áp suất đầu vào cột: 150kPa

Cột

Chiều dài: 50m

Đường kính bên trong: 0,32 mm

Được phủ với poly(dimethylsiloxane)

Chiều dày màng: 1,0 μ m.

B.3. Sản phẩm sơn không chứa nước, hệ thống bơm nóng

Nhiệt độ bơm: 250 °C

Tỷ lệ chia dòng: 1:100

Thể tích bơm mẫu: 0,2 μ L, bơm mẫu tự động

Chương trình nhiệt độ lò: Nhiệt độ ban đầu: 40°C
Tốc độ tăng nhiệt: 3°C/min
Nhiệt độ cuối cùng: 175°C
Thời gian giữ đẳng nhiệt: 15 min

Nhiệt độ detector: 260°C

Khí mang: Heli

Cột: Chiều dài cột: 50m
Đường kính bên trong cột: 0,2 mm
Được phủ với poly(dimethylsiloxane)
Chiều dày màng: 0,25 μ L

B.4. Sản phẩm sơn không chứa nước, hệ thống bơm mẫu lạnh

Chương trình nhiệt độ hệ thống bơm mẫu lạnh: Nhiệt độ bơm: 40°C
Tốc độ tăng nhiệt: 10°C/s
Nhiệt độ giữ đầu tiên: 100°C
Thời gian giữ: 10 s
Tốc độ tăng nhiệt: 10°/s
Nhiệt độ giữ lần 2: 250°C
Thời gian giữ: 200s
Tỷ lệ chia dòng: 1:100

Thể tích bơm: 0,2 μ L

Chương trình nhiệt độ lò: Nhiệt độ ban đầu: 40°C
Tốc độ tăng nhiệt: 3°C/min
Nhiệt độ cuối cùng: 175°C
Thời gian giữ đẳng nhiệt: 10 min

Nhiệt độ detector: 260°C

Khí mang: Heli

Áp suất đầu vào cột: 170kPa

Cột: Chiều dài: 50m
Đường kính bên trong: 0,32 mm
Được phủ với poly(dimethylsiloxane)
Chiều dày màng: 0,25 μ m

THƯ MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] ISO 4618, Paint and varnishes- Term and definitions (*Sơn và vec ni- Thuật ngữ và định nghĩa*).

[2] ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement method and results- Part 1: General principles and definitions (*Độ chính xác của phương pháp đo và kết quả- Phần 1: Nguyên tắc chung và định nghĩa*).

[3] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement method and results- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a Standard measurement method (*Độ chính xác của phương pháp đo và kết quả - Phần 2: phương pháp cơ bản để xác định độ lặp và độ tái lập của phương pháp đo chuẩn*).

[4] TCVN 10370-1:2014 (ISO 11890-1:2006), Sơn và vec ni- Phương pháp xác định hàm lượng hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC)- Phương pháp hiệu số.

[5] ASTM D 3960, Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paint and Related Coatings (*Sơn và các màng phủ liên quan- Phương pháp chuẩn xác định hàm lượng hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC)*).

[6] European Directive 2004/42/EC.

MỤC LỤC

Lời nói đầu

1. Phạm vi áp dụng
2. Tài liệu viện dẫn
3. Thuật ngữ và định nghĩa
4. Nguyên tắc
5. Thông tin yêu cầu bổ sung
6. Thiết bị
7. Hóa chất
8. Lấy mẫu
9. Cách tiến hành
10. Tính toán kết quả
11. Biểu thị kết quả
12. Độ chụm
13. Báo cáo thử nghiệm

Phụ lục A (Quy định) Thông tin yêu cầu bổ sung

Phụ lục (Tham khảo) Ví dụ về điều kiện sắc ký khí

Tài liệu tham khảo