

# 塗料中水分含量測定方法—氣相層析儀分析法

中華民國 103 年 12 月 26 日環署檢字第 1030109836 號公告

自中華民國 104 年 4 月 15 日生效

NIEA A744.10C

## 一、方法概要

將適量之塗料樣品以二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF) 稀釋後，直接注入填充多孔聚合物的氣相層析儀 (GC) 管柱中，透過管柱將水分從其他揮發物質中分離後，以熱導偵測器 (Thermal conductivity detector, TCD) 測定之。

## 二、適用範圍

本方法適用於測定乳膠系統 (註 1)、環氧丙烯酸樹脂系統及丙烯酸系統中水性塗料的總含水量，驗證範圍為 15 ~ 90% 含水量。超過此範圍含水量仍然可以嘗試分析。

## 三、干擾

本方法常用之內標準品為甲醇或異丙醇，每個塗料樣品分析前須確認是否有甲醇或異丙醇成分，以便選擇合適的內標準品，必要時可選用其他內標準品，凝聚劑並不會干擾分析結果。

## 四、設備與材料

- (一) 氣相層析儀：配備有熱導偵測器 (TCD)。具升溫程式較佳，但也可恆溫操作，見表 1。
- (二) 管柱：至少長 1.22 m，外徑 3.2 mm 不鏽鋼材管柱。鐵氟龍材質內襯，管柱內填充粒徑 60/80 mesh (180 到 250  $\mu\text{m}$ ) 的多孔聚合物 (註 2)。較長的管柱 (1.83 m, 6 ft) 可提高分析之解析度。或其他同級之管柱。
- (三) 積分器：可準確量化波峰圖譜的電子積分器。或者可記錄 1-10 mV 變化的電位計，全幅反應時間需低於 2 秒，滿足熱導偵測器記錄亦可使用。
- (四) 液體進樣裝置：容量 5-10  $\mu\text{L}$ ，精密度達  $\pm 0.01 \mu\text{L}$  的微量注射器。配置自動進樣設備可提高本方法精密度。
- (五) 天平：能精確秤至 0.1 mg 者。
- (六) 離心機。

(七) 震盪器。

(八) 樣品瓶：容量 10 mL，內附鐵氟龍墊片為佳。

(九) 分子篩：2A-3A，8-12 mesh。

## 五、試劑

分析過程皆使用試劑級化學藥品，除特別規定外，所有的試劑都要符合美國化學會分析藥品委員會所建立的規格。其他等級的試劑也可使用，使用前先確定試劑純度可滿足檢測的準確性，即可使用。

(一) 試劑水：比電阻  $\geq 1 \text{ M}\Omega\text{-cm}$  之純水。(符合 ASTM D1193 Type II 規範之試劑水。)

(二) 載流氣體：氮氣，99.995%或更高純度；也可使用高純度氮氣(註3)。

(三) 二甲基甲醯胺 (Dimethyl formamide, DMF) (無水)：氣相層析儀、分光光度計使用等級(註4)。

(四) 異丙醇 (2-propanol) (無水) (註4)。

(五) 甲醇 (Methanol) (無水) (註4)。

## 六、採樣與保存

(一) 於採樣前先將待測物充分搖晃並混合樣品後再進行採樣。

(二) 樣品以褐色瓶盛裝，並於常溫下保存。

## 七、步驟

### (一) 氣相層析管柱調理

1. 將已填充多孔聚合物的管柱安裝在 GC 上，出口端不要連接偵測器，防止偵測器遭到污染。
2. 若使用外徑 3.2 mm (1/8 inch) 的管柱，將載流氣體流速設置在 20 至 30 mL/min。管柱加熱前先以載流氣體吹氣 5 或 10 min。
3. 以 5°C/min 速率將管柱從室溫加熱至 200°C，並持溫至少 12 小時(過夜)。持溫結束後，以 5°C/min 速率繼續將管柱加熱至 250°C (填充物可承受之最高溫度)，並持溫數小時。將管柱冷卻至室溫，然後與偵測器連接。
4. 以 5°C/min 溫升速率重新將管柱從室溫加熱至 250°C，觀察是否有柱流失現象 (column bleed)。管柱可能需要循環幾次加熱程

序後才能達最佳化，獲得平坦基線。

5. 於每次校正和一系列分析（或每日分析）前，必須先將管柱通以載流氣體並加熱至 200°C 持溫一小時，藉此去除任何殘留在管柱中的揮發性物質。

## （二）氣相層析儀設定

1. 將管柱安裝在層析儀上，參照表一設定操作條件，使基線能分離水分和內標準品。
2. 讓儀器有足夠的時間達到平衡，產生穩定的基線。
3. 控制偵測器維持恆溫狀態，溫度變化需小於 1°C，避免規律溫度變化而致基線不穩定。
4. 調整載流氣體流速達到恆定值。

## （三）檢量線製作

1. 以無水異丙醇或甲醇作為內標準品（註 5）。
2. 水分相對於內標準品的感應因子由下列步驟測定，確認每天或每系列分析時相對滯留時間是否為常數，若不是則代表層析有異常。
3. 秤取 0.9 g 的水和 0.9 g 的異丙醇，或適量的替代內標準品，記錄至 0.1 mg，置入樣品瓶中。秤取 9.0 g 二甲基甲醯胺到樣品瓶中，如果是無水二甲基甲醯胺，則直接加入 9 mL 至樣品瓶中，無須秤重。
4. 注入 1–2 μL 等分的上述溶液到管柱中並記錄層析圖譜，在空氣波峰之後，不同滯留時間出現物種依序是：(1) 水 (2) 內標準品，(3) 二甲基甲醯胺（見圖一）。
5. 透過下列式子計算水的感應因子：

$$R = \frac{(W_i)(A_{H_2O})}{(W_{H_2O})(A_i)}$$

其中

$W_i$  = 內標準品的重量

$W_{H_2O}$  = 加入水的重量

$A_{H_2O}$  = 水的波峰面積

$A_i$  = 內標準品的波峰面積

#### (四) 分析程序

1. 秤取 0.6 g 水性塗料，0.6 g 內標準品，記錄至 0.1 mg，置入樣品瓶中。添加 7.0 g 二甲基甲醯胺，然後將樣品瓶密封。
2. 以震盪器或其他合適設備搖晃樣品瓶 15 min，接著靜置 5 min 或使用低速離心讓樣品瓶中固體物沉澱。
3. 參考表一設定儀器操作條件，吸取製備好之上層澄清溶液，注入 1–2  $\mu$ L 到氣相層析儀中，並記錄層析圖譜。進行二重複試驗。

### 八、結果處理

#### (一) 利用下式計算塗料中的水分含量

$$H_2O, \% = \frac{A_{H_2O} \times W_i \times 100}{A_i \times W_p \times R}$$

其中

$A_{H_2O}$  = 水的波峰面積。

$A_i$  = 內標準品的波峰面積。

$W_i$  = 內標準品的重量。

$W_p$  = 塗料的重量。

$R$  = 感應因子，七 (三) 計算。

#### (二) 溶劑含水量校正

1. 若空白試驗發現二甲基甲醯胺溶劑可分離出水分波峰，則需要進行溶劑含水量校正。
2. 二甲基甲醯胺的含水量可以使用層析法或卡耳-費雪滴定法來做校正。樣品塗料含水量因溶劑含水導致的比例，透過下列公式計算：

$$H_2O_{DMF}, \% = \frac{(W_s)(P)100}{W_p}$$

其中

$W_s$  = 二甲基甲醯胺的重量。

$W_p$  = 塗料的重量。

P=水在 DMF/100 的重量百分比，%。

3. 塗料含水量係將八（一）節計算之塗料含水量減去上述計算結果。

## 九、品質管制

若二重複分析之相對差異低於 1.6%，則以平均值做為塗料含水量分析報告。若相對差異大於 1.6%，則再次進行二重複分析。

## 十、精密度與準確度

本測試方法精密度是依據跨實驗室比較，在 5 間實驗室分別利用兩個不同工作天，對水分含量介於 34% ~ 76% 之 6 個水性塗料進行二重複分析。實驗結果根據 ASTM E180 進行統計分析，其中單一實驗室內於自由度為 27 時變異係數是 0.77%，不同實驗室間於自由度為 21 時其變異係數是 1.72%。以本方法分析時，使用下列標準來判定分析結果是否位於 95% 信賴區間內。

- （一）重複性（Repeatability）：同一操作者在不同工作天分別對同一樣品進行重複分析，分別測得之平均值其相差大於 2.8%，則需重新進行分析。
- （二）再現性（Reproducibility）：不同操作者在不同實驗室對同一樣品進行分析，若分別測得之平均值其 RPD（相對百分誤差）大於 5.0%，則需重新進行分析。
- （三）偏差：由於沒有公認的塗料水分含量標準品，偏差不能確定。

## 十一、參考資料

- （一）ASTM. Standard test method for water content of coatings by direct injection into a gas chromatograph. D3792-05, 2009.
- （二）ASTM. Specification for reagent water. D1193-06, 2011.
- （三）ASTM. Practice for determining the precision of ASTM methods for analysis and testing of industrial and specialty chemicals. E180-03, 2014.

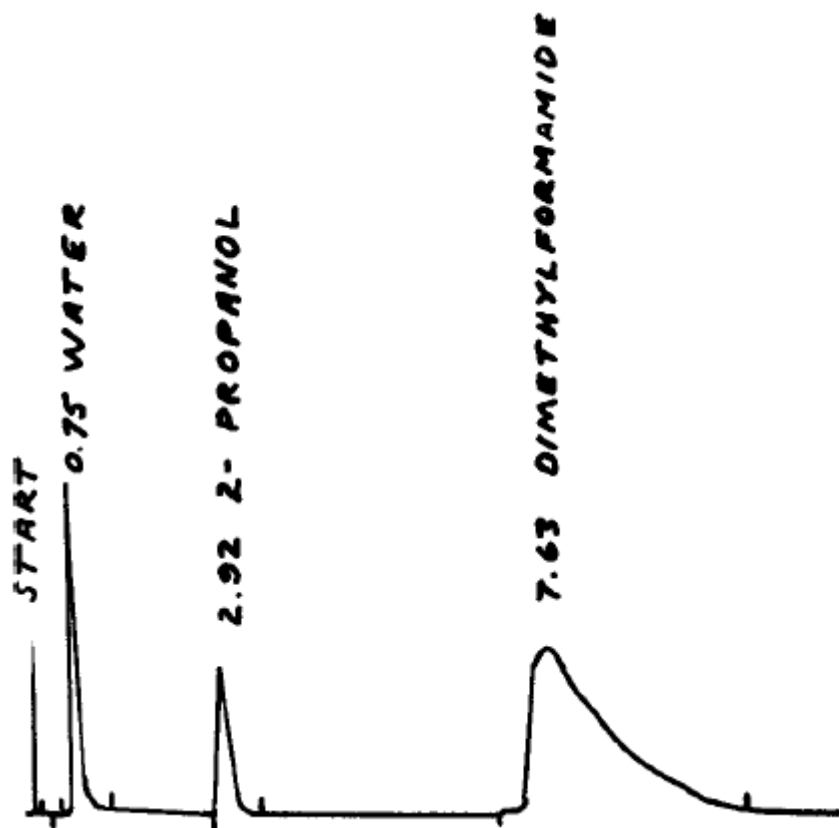
註 1：苯乙烯 - 丁二烯，聚（醋酸乙烯酯）-丙烯酸，丙烯酸。

註 2：HayeSep R（矽烷化）管柱被用於循環比對試驗。其他多孔聚合物填充材或其他性能相當管柱也可使用，這些產品可從多數氣相層析設備供應商購得。

- 註 3：可透過適當氣體淨化裝置將載流氣體中水分去除。管柱在低溫烘箱中有可能會凝聚微量水分，進而影響分析的準確度與再現性。
- 註 4：可用 GC 驗證所使用溶劑是否有水分存在；DMF、異丙醇和甲醇可用分子篩來除水。
- 註 5：內標準品必須不是塗料或塗料配方的任一部分，並且不會固化。內標準品層析圖譜不可與水分重疊，並且有大致相同的波高和波寬。異丙醇和甲醇是良好的內標準品，也可以考慮其他替代的內標準品。

表1 建議氣相層析儀設定條件

偵測器	熱導偵測器 (thermal conductivity detector)
管柱	1.22 m x 3.2 mm 鐵氟龍內襯不鏽鋼管柱
填充材料	60/80 mesh 多孔性聚合物
溫度控制	
樣品進樣	240°C
偵測器	250°C
管柱	
初始程序	140°C
最終程序	240°C
溫度控制	40°C/min
載流氣體	氮氣
流速	22.0-22.5 mL/min
偵測器電壓	150 mA
進樣樣品量	1-2 µL



圖一、典型層析圖譜