



涂料中重金属元素检测技术及标准方法的研究概述

伦伟灿, 鄢晶晶, 彭 军

(广州合成材料研究院有限公司, 广东广州 510665)

摘要: 随着人们对健康以及环保的重视, 涂料的安全性也越受关注, 其中, 重金属含量是涂料安全性的一个重要指标。基于此, 该文对涂料中重金属的来源进行了介绍, 并针对涂料中重金属检测的我国现行相关标准进行归纳。进一步分析了现行检测标准及其检测方法的差异性和共同点, 以便读者快速了解涂料中重金属检测的相关标准。

关键词: 涂料; 重金属; 标准; 检测方法

中图分类号: TQ 630; O 6-1

Overview of Research on Detection Techniques and Standard Methods of Heavy Metal Elements in Coatings

LUN Wei-can, QIE Jing-jing, PENG Jun

(Guangzhou Synthetic Materials Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510665, Guangdong, China)

Abstract: As people pay more attention to health and environmental protection, the safety of coatings is more and more concerned, among which the content of heavy metals is an important indicator of the safety of coatings. Based on this, the sources of heavy metals in coatings are introduced in this paper, and the current standards for the detection of heavy metals in coatings in our country are summarized. The differences and commonalities of current detection standards and detection methods are further analyzed, so that readers can quickly understand the relevant standards of heavy metal detection in coatings.

Key words: coatings; heavy metals; standards; detection methods

涂料作为防腐保护、产品装饰等功能性材料, 广泛应用于船舶、汽车、建筑、木器等领域^[1-2]。随着人们对健康以及环保的重视, 涂料的安全性也越受关注。我国对涂料中重金属、苯系物、甲醛等有害物质作出了标准规范^[3-4], 而大多数重金属都难以被生物分解, 且会在人体内富集, 当其含量超出一定限量时会对人体造成不同程度的危害^[5-6]。比如: 铅会对造血系统、中枢神经系统、消化系统和生殖系统等造成损伤, 可影响儿童生长发育和智力发展^[7]; 镉能破坏动物的神经系统, 诱导动物肾、肺及生殖器官的癌变, 引起骨骼的钙流失导致骨质疏松和软化^[8]; 铬中毒常见表现为接触性皮炎、肺癌、胃炎等^[9]; 汞对人体的中枢神经系统、消化系统造成不可逆的损伤^[10-11]等。

为了规范涂料产品质量, 国家标准化委员会颁布了一系列国家标准、行业标准、产品标准和方法标准来限制其重金属含量。目前, 我国涂料的相关标准中对重金属的限制和检测方法是存在差异的, 所以在使用的过程中容易造成混乱。本文主要介绍了涂料中重金属的来源、重金属检测的类型、检测方法及相关标准的指标要求, 并对检测标准和检测方法进行归纳总结和比较分析, 以便为相关测试人员提供参考。

1 涂料中重金属的来源及检测类型

1.1 涂料中重金属的来源

涂料中的重金属主要来源于着色颜料, 如铅铬黄、铅白、镉黄、铬绿等。这些颜料通常是从天然矿物质中提炼制成, 因此难免夹带微量的重金属杂质。此外, 在涂料合成工艺时加入催干剂、防污剂、消光剂等, 也会引入重金属杂质。其中, 黄色漆、红色漆含重金属几率较高, 而透明漆、白色漆一般不含重金属。

1.2 涂料中重金属含量检测类型

涂料中重金属含量的检测类型分为可溶性(可迁移)重金属含量、总重金属含量和六价铬含量。可溶性重金属是模拟涂料被吞咽后, 与胃酸接触一段时间的条件下, 从材料中提取的溶出重金属含量; 总重金属是通过干灰化法、湿酸消解法或微波消解法等适宜的方法除去所有的有机物质, 在经过溶解、过滤、定容处理后, 采用合适的仪器测定处理后试液溶液中待测元素的含量, 该方法不区分元素的价态, 而是对样品中总的重金属含量的测定; 六价铬指的是以+6价态存在的铬含量。

2 涂料重金属测试标准的前处理方法

2.1 涂膜的制备

2.1.1 可溶性重金属含量测定用涂膜的制备 (I)

按产品明示的施工配比 (不添加稀释剂) 制备混合试样, 搅拌均匀后, 将样品在聚四氟乙烯板上涂膜并干燥成膜, 在室温下将其粉碎, 并用孔径 0.5mm 不锈钢金属筛过筛。(注: 对于不能被粉碎的样品, 尽可能剪碎, 无须过筛; 对于粉末状样品, 直接进行样品处理。)

2.1.2 可溶性重金属含量测定用涂膜的制备 (II)

制备 0.2~0.3 mm 厚的涂膜, 在 23 ± 2 °C、相对湿度 30%~70% 条件下养护 72h, 将其剪成 5mm×5mm 的小块, 称取 2.0g 样品。

2.1.3 总重金属含量测定用涂膜的制备

按产品明示的施工配比 (不添加稀释剂) 制备混合试样, 搅拌均匀后, 将样品在聚四氟乙烯板上涂膜并干燥成膜, 在室温下将其粉碎/剪碎, 使得涂膜尺寸少于 5mm。(注: 对于粉末状样品, 直接进行试验溶液的制备; 对于不能成膜的样品, 干燥后直接进行试验溶液的制备。)

2.1.4 六价铬含量测定用涂膜的制备

按产品明示的施工配比 (不添加稀释剂) 制备混合试样, 搅拌均匀后, 将样品在聚四氟乙烯板上涂膜并干燥成膜, 在室温下将其粉碎/剪碎, 使得涂膜尺寸小于 0.25mm。(注: 对于不能被粉碎的样品, 尽可能剪碎, 无须过筛; 对于粉末状样品, 直接进行样品处理。)

2.2 涂料中重金属提取方法

2.2.1 可溶性重金属提取方法 (I)

称取粉碎后的试样置于烧杯中, 加入相当于测试试样质量 50 倍、温度为 37 ± 2 °C 的 0.07mol/L 盐酸溶液, 搅拌 1min 后, 调节 pH 值在 1.0~1.5 之间。将混合物避光, 再在 37 ± 2 °C 下连续搅拌 1h, 然后在 37 ± 2 °C 放置 1h, 接着用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤, 定容。

2.2.2 可溶性重金属提取方法 (II)

称取 0.5g 粉碎后的试样置于烧杯中, 加入 25mL 0.07mol/L 盐酸溶液, 搅拌 1min 后, 调节 pH 值在 1.0~1.5 之间。在室温下连续搅拌 1h, 然后放置 1h, 接着用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤, 定容。

2.2.3 总重金属提取方法

(1) 干灰化法

称 2g 涂料样品放入坩埚内, 在电热板上加热至样品被消解成一个焦块, 待挥发性物质全部挥发后, 放入 475 ± 25 °C 的马弗炉内, 保温至完全灰化。冷却至室温, 加入 5mL 65% 的硝酸, 接着用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤, 定容。

(2) 湿酸消解法

称 0.5~1 g 涂料样品放入 50mL 烧杯内, 加入 7mL 65% 的硝酸, 盖上表面皿, 在电热板上保持微沸 5~15 min, 继续加热至产生白烟, 但不能烧干。将烧杯从电热板上取下冷却, 加入 1~2 mL 30% 的过氧化氢, 在电热板上加热。重复三次, 直至样品消解完全。若消解不完全, 适量加入 65% 的硝酸和 30% 的过氧化氢 1~2 次。继续

加热使样品消解完全。待液体剩余 2mL 时, 用水稀释并通过孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤, 定容。

(3) 微波消解法

称取 0.1~0.2 g 涂料样品置于微波消解罐中, 分别加入 6 mL 65% 的硝酸、1~2 mL 30% 的过氧化氢, 设置合适的消解条件进行消解。消解结束后, 将消解罐冷却至室温, 打开消解罐, 将消解溶液用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤后, 转移至 50mL 的容量瓶。用水冲洗消解罐内壁和内盖, 将洗涤液收集于同一容量瓶中, 同时用水冲洗滤膜, 所得到的溶液全部收集于同一容量瓶中, 用水稀释到刻度。

2.2.4 六价铬提取方法 (I)

按照施工配比制备样品试样, 并测试不挥发分含量, 称取 0.1g 试样于消解罐中, 加入 10mL N-甲基吡咯烷酮, 在 60~65 °C 水浴超声 1h, 随后加入 200mg 无水氯化镁、0.5mL (KH_2PO_4 - K_2HPO_4) 缓冲液, 摇匀, 移取 20mL (NaOH - Na_2CO_3) 消解液, 在 60~65 °C 水浴超声 1h。冷却至室温, 转移到 250mL 烧杯中, 加入 (1+1) 硝酸调节 pH 值至 7.5 ± 0.5 , 再加入 (1+9) 硫酸调节 pH 值至 2.0 ± 0.5 , 加入 2mL 二苯碳酰二肼显色剂, 定容至 100mL 容量瓶, 静置 5~10 min, 在 30min 内完成测试。测试前, 用 0.45 μ m 的注射器式过滤器过滤, 测试其在 540nm 吸光度, 最后结果需折算成以干膜计的六价铬含量。

2.2.5 六价铬提取方法 (II)

称取 2.5g 粉碎后的试样置于消解罐中, 加入 400mg 无水氯化镁, 移取 50mL (NaOH - Na_2CO_3) 消解液和 0.5mL (KH_2PO_4 - K_2HPO_4) 缓冲液。在 90~95 °C 下连续搅拌 3h 以上, 再持续搅拌逐渐冷却至室温, 用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤到烧杯中, 加入 65% 硝酸调节 pH 值至 7.5 ± 0.5 , 再加入 (1+9) 硫酸调节 pH 值至 2.0 ± 0.5 , 加入 2mL 二苯碳酰二肼显色剂, 定容至 100mL 容量瓶, 静置 5~10 min, 测试其在 540nm 吸光度。

3 我国涂料重金属测试标准的分类

3.1 涂料中可溶性重金属测试相关标准

我国涂料标准中进行可溶性重金属含量测试的标准主要有: GB 18581-2020 《木器涂料中有害物质限量》、GB 18582-2020 《建筑用墙面涂料中有害物质限量》、GB 38468-2019 《室内地坪涂料中有害物质限量》等^[3-4,12-26], 其相关的检测项目、限值、涂膜制备要求及提取方法见表 1。从表 1 中我们可以发现, 大部分可溶性重金属测试相关标准的涂膜制备要求按照 2.1.1 进行制备, JC 1066-2008 《建筑防水涂料中有害物质限量》、GB/T 19250-2013 《聚氨酯防水涂料》、JC/T 2435-2018 《单组分聚氨酯防水涂料》这三个标准按照 2.1.2 进行制备。可溶性重金属的提取方法相似, 区别在于反应的温度, 一个是在 37 ± 2 °C 下进行 (2.2.1), 一个在室温下进行 (2.2.2)。

表1 涂料中可溶性重金属测试相关标准及要求

Table 1 Related standards and requirements for testing soluble heavy metals in coatings

标准号/名称	检测项目及限值 (mg/kg)	涂膜制备	提取方法
GB 18581-2020 《木器涂料中有害物质限量》	Cd≤75、Cr≤60、Hg≤60	2.1.1	2.2.1
GB 18582-2020 《建筑用墙面涂料中有害物质限量》		2.1.1	2.2.1
GB 38468-2019 《室内地坪涂料中有害物质限量》	Pb≤90、Cd≤75、Cr≤60、Hg≤60	2.1.1	2.2.1
GB 24613-2009 《玩具用涂料中有害物质限量》	Sb≤60、As≤25、Ba≤1000、Cd≤75、Cr≤60、Pb≤90、Hg≤60、Se≤500	2.1.1	2.2.1
GB/T 34676-2017 《儿童房装饰用内墙涂料》		2.1.1	2.2.1
GB/T 33394-2016 《儿童房装饰用水性木器涂料》		2.1.1	2.2.1
GB/T 22374-2018 《地坪涂装材料》	Pb≤30、Cd≤30、Cr≤30、Hg≤10	2.1.1	2.2.2
JC/T 2327-2015 《水性聚氨酯地坪》		2.1.1	2.2.2
JG/T 415-2013 《建筑防火涂料有害物质限量及检测方法》		2.1.1	2.2.2
GB/T 23996-2009 《室内装饰装修用溶剂型金属板涂料》		2.1.1	2.2.2
HJ/T 414-2007 《环境标志产品技术要求 室内装饰装修用溶剂型木器涂料》		2.1.1	2.2.2
HG/T 2006-2006 《热固性粉末涂料》	Pb≤90、Cd≤75、Cr≤60、Hg≤60	2.1.1	2.2.2
HJ 2537-2014 《环境标志产品技术要求水性涂料》		2.1.1	2.2.2
HJ 457-2009 《环境标志产品技术要求 防水涂料》		2.1.1	2.2.2
JC 1066-2008 《建筑防水涂料中有害物质限量》		2.1.2	2.2.1
GB/T 19250-2013 《聚氨酯防水涂料》		2.1.2	2.2.1
JC/T 2435-2018 《单组分聚氨酯防水涂料》		2.1.2	2.2.1

3.2 涂料中总重金属测试相关标准

我国涂料标准中针对总重金属含量测试的标准主要有：GB 18581-2020 《木器涂料中有害物质限量》、GB 24409-2020 《车辆涂料中有害物质限量》、GB 30981-2020 《工业防护涂料中有害物质限量》等^[3-4,27-31]，其相关的检测项目、限值、涂膜制备要求及提取方法见表2。我国涂料标准中总重金属测试提供了三种方法，分别是干灰化法、湿酸消解法和微波消解法。干灰化法操作简单，试剂用量较少，因此试剂带来的干扰小，此外，该方法取样量大，能富集待测元素，检出限较小^[32]。其缺点是灰化时间长，在高温下易造成挥发性元素的损失，且坍塌会吸附某些元素，导致测定结果偏低^[33]。湿酸消解法所需设备简单、经济，是目前应用较广泛的方法，但其消解时间长，耗酸量大，对环境污染大，对消解过程的温度控制较为严格，若温度控制不当，会造成消解液飞溅，产生危险和导致测定结果不准确^[33-34]。微波消解法具有消解效率高、能耗低、耗酸量少、挥发性元素损失小的优点，但其取样量较小，对样品的均匀性要求较高，且仪器成本高^[34]。三种方法各有利弊，可根据实际情况

选择合适的前处理方法。

表2 涂料中总重金属测试相关标准及要求

Table 2 Related standards and requirements for testing total heavy metal in coatings

标准号/名称	检测项目及限值 (mg/kg)	涂膜制备	提取方法
GB 18581-2020 《木器涂料中有害物质限量》	Pb≤90	2.1.3	2.2.3
GB 18582-2020 《建筑用墙面涂料中有害物质限量》	Pb≤90	2.1.3	2.2.3
JT/T 1266-2019 《桥梁钢结构冷喷锌防腐技术条件》	Pb≤30	2.1.3	2.2.3
GB 24613-2009 《玩具用涂料中有害物质限量》	Pb≤600	2.1.3	2.2.3
GB 24409-2020 《车辆涂料中有害物质限量》		2.1.3	2.2.3
GB 30981-2020 《工业防护涂料中有害物质限量》	Pb≤1000、Cd≤100、Hg≤1000	2.1.3	2.2.3
GB 38469-2019 《船舶涂料中有害物质限量》		2.1.3	2.2.3
HG/T 4755-2014 《聚硅氧烷涂料》		2.1.3	2.2.3

3.3 涂料中六价铬测试相关标准

我国涂料标准中针对六价铬测试的标准主要有：GB 24409-2020 《车辆涂料中有害物质限量》、GB 30981-2020 《工业防护涂料中有害物质限量》等^[28-31]，其相关的检测项目、限值、涂膜制备要求及提取方法见表3。我们可以发现，涂料中六价铬检测的两种方法最主要的区别在于：提取方法2.2.4是通过碱液在60~65℃下超声提取，测试未干燥的涂料中六价铬含量，通过不挥发份含量折算成干膜的六价铬含量，检出限是8 mg/kg；而提取方法2.2.5是通过碱液在90~95℃下搅拌提取，测试的是成膜后的涂料的六价铬含量，检出限是2 mg/kg。

表3 涂料中六价铬测试相关标准及要求

Table 3 Relevant standards and requirements for testing hexavalent chromium in coatings

标准号/名称	检测项目及限值 (mg/kg)	涂膜制备	提取方法
GB 24409-2020 《车辆涂料中有害物质限量》		—	2.2.4
GB 30981-2020 《工业防护涂料中有害物质限量》	Cr ⁶⁺ ≤1000	—	2.2.4
GB 38469-2019 《船舶涂料中有害物质限量》		2.1.4	2.2.5
HG/T 4755-2014 《聚硅氧烷涂料》		2.1.4	2.2.5

4 总结

涂料中的重金属元素由于其毒性大，对人体危害程度高，是我国涂料相关标准制定中需控制的项目，其检测类型分为可溶性重金属、总重金属和六价铬。通过对涂料相关标准进行归纳整理，可以发现：涂料中可溶性重金属的两种检测方法类似，区别在于反应的温度，一个是在37±2℃下进行，另一个是在室温下进行；涂料中总重金属的检测方法有干灰化法、湿酸消解法和微波消解法，可根据实际情况选择合适的前处理方法；涂料中六价铬的检测方法有两种，最主要的区别在于一种测试的是未干燥的涂料中六价铬含量，再通过不挥发份含量折算成干膜的六价铬含量，另一种方法测试的是成膜

后的涂料的六价铬含量。因此,对涂料进行重金属的检测时,首先要确定重金属检测项目类型,然后再明确使用哪一种前处理方法。本文可为国内相关企业、检测机构以及涂料质量安全监管提供参考。

参考文献

- [1] 王才朋,李云飞,李云霞,等.涂料行业研究进展[J].山东化工,2024,53(03):108-110,114.
- [2] 王德智,郝成文,林洪运.涂料中有毒有害元素检验检测技术研究进展[J].涂料工业,2011,41(08):57-60.
- [3] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.木器涂料中有害物质限量:GB 18581-2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
- [4] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.建筑用墙面涂料中有害物质限量:GB 18582-2020[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [5] 裴诚诚,聂亚光,赵亚楠,等.重金属的生物体原位成像技术研究进展[J].分析测试学报,2022,41(07):1102-1110.
- [6] 狄一安,杨勇杰,肖臣,等.我国重金属环境标准发展对策[J].环境与可持续发展,2013,38(06):34-37.
- [7] 赵瑞锋.我国涂料含铅现状、问题及对策研究[D].天津:天津工业大学,2018.
- [8] 李鹏,王婷,张爱秧,等.水产品中重金属镉的检测技术研究[J].当代化工研究,2023(16):43-45.
- [9] 易超,于素芳.六价铬化合物致肺癌机制的研究进展[J].中国公共卫生,2006(04):497-498.
- [10] 万双秀,王俊东.汞对人体神经的毒性及其危害[J].微量元素与健康研究,2005(02):67-69.
- [11] 孟成龙.燃烧火焰中汞形态分布及其影响因素的实验研究[D].北京:华北电力大学,2015.
- [12] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.室内地坪涂料中有害物质限量:GB 38468-2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [13] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.地坪涂装材料:GB/T 22374-2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.儿童房装饰用内墙涂料:GB/T 34676-2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.儿童房装饰用水性木器涂料:GB/T 33394-2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.玩具用涂料中有害物质限量:GB 24613-2009[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [17] 中华人民共和国工业和信息化部.水性聚氨酯地坪:JC/T 2327-2015[S].北京:建材工业出版社,2016.
- [18] 中华人民共和国住房和城乡建设部.建筑防火涂料有害物质限量及检测方法:JG/T 415-2013[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [19] 中国石油和化学工业协会.室内装饰装修用溶剂型金属板涂料:GB/T 23996-2009[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [20] 国家环境保护总局.室内装饰装修用溶剂型金属板涂料:GB/T 23996-2009[S].北京:中国环境科学出版社,2008.
- [21] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.热固性粉末涂料:HG/T 2006-2006[S].北京:化工出版社,2007.
- [22] 中华人民共和国环境保护部.环境标志产品技术要求水性涂料:HJ 2537-2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [23] 环境保护部.环境标志产品技术要求 防水涂料:HJ 457-2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [24] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.建筑防水涂料中有害物质限量:JC 1066-2008[S].北京:中国建材工业出版社,2008.
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.聚氨酯防水涂料:GB/T 19250-2013[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [26] 工业和信息化部.单组分聚脲防水涂料:JC/T 2435-2018[S].北京:中国建材工业出版社,2018.
- [27] 中华人民共和国交通运输部.桥梁钢结构冷喷锌防腐技术条件:JT/T 1266-2019[S].北京:人民交通出版社,2019.
- [28] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.车辆涂料中有害物质限量:GB 24409-2020[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [29] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.工业防护涂料中有害物质限量:GB 30981-2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
- [30] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.船舶涂料中有害物质限量:GB 38469-2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [31] 中华人民共和国工业和信息化部.聚硅氧烷涂料:HG/T 4755-2014[S].北京:化工出版社,2015.
- [32] 郝志红,刘彬,杜雪苗,等.干法灰化-发射光谱法测定植物样品中B和Sn[J].中国无机分析化学,2023,13(12):1437-1443.
- [33] 周梅,赵瑞方,朱银,等.纺织品中的重金属问题及检测标准[J].中国纤检,2019(12):94-97.
- [34] 邹敏,段建坤,周毅,等.食品中重金属检测及样品前处理方法综述[J].现代食品,2019(06):167-171.