

利用 EDX 分析建筑用内墙涂料中的重金属 —中国 VOC 监管对策—

 守屋宏一¹、Liu jianhong²

1. 岛津制作所株式会社、2. 岛津企业管理（中国）有限公司

对用户的好处

- ◆ 无需进行化学预处理，只将涂料装入样品容器中即可进行分析。
- ◆ 具有足以进行重金属筛选的检测下限（5 mg/kg 或更低）。
- ◆ 装置操作简单，任何人都可以立即进行分析。

■ 前言

2020 年 3 月 4 日，中国国家标准化委员会颁布了 9 项国家强制性标准（GB），以限制产品中所含挥发性有机化合物（VOC）等有害物质的含量，对涂料、粘合剂、油墨和清洁剂的含量限制进行了标准化。除了中国国内的企业之外，还要求制造面向中国的产品的日本国内企业响应该监管措施。

中国城市建设仍在稳步推进，建筑内墙涂料的需求也在增长。内墙涂料通常由水、颜料、乳液和填料构成，涂料中所含的重金属可能对环境对人体产生不利影响，因此，标准 GB 18582-2020《建筑用墙面涂料中有害物质限量》中设定了使用限量的监管标准（实施日期：2020 年 12 月 1 日）。

本文介绍使用 EDX-7000 对受 VOC 监管的 4 种重金属元素进行筛选分析，而无需进行化学预处理。

■ 内容

本次由国家标准化委员会制定的 9 个 GB 旨在防止中国的大气污染，是具有惩罚措施的强制性标准。面向建筑的 GB 提到了甲醛和苯化合物的使用限制，但是金属元素也同样受到监管。对于建筑用涂料，已经有 GB 18582-2008《室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量》和 GB 24408-2009《建筑用外墙涂料有害物质限量》的国家标准。GB 18582-2020《建筑用墙面涂料中有害物质限量》将成为取代这些的新标准。

表 1 列出了受 GB 18582-2020 监管的水性墙面涂料以及装饰板涂料中的重金属及其限量。

表 1 受监管有害物质和上限值

元素	监管上限值 [mg/kg]	
总 Pb	90	
可溶性 重金属含量	Cd	75
	Cr	60
	Hg	60

■ 元素

采用标准曲线法对 GB 18582-2020 中规定的 4 种受监管重金属元素 ^{24}Cr , ^{48}Cd , ^{80}Hg , ^{82}Pb 进行了评估。

■ 标准曲线样品

通过向市售建筑用内墙涂料中添加标准液，共制备了 6 种标准样品。表 2 所示为各浓度。

表 2 标准曲线样品浓度 [mg/kg]

标准样品	Pb	Cd	Cr	Hg
1#	155	25	106	20
2#	121	50	80	42
3#	90	76	61	61
4#	60	101	40	79
5#	30	125	21	100
6# (空白)*	7	0	10	0

* 化学分析值

■ 样品预处理

图 1 所示为标准曲线用样品。将样品包裹在市售聚乙烯薄膜和聚酯薄膜之间，并且将聚酯薄膜作为底面进行了测定。另外，已确认聚乙烯薄膜不含重元素。



图 1 标准曲线样品

标准曲线

图 2 所示为标准曲线。

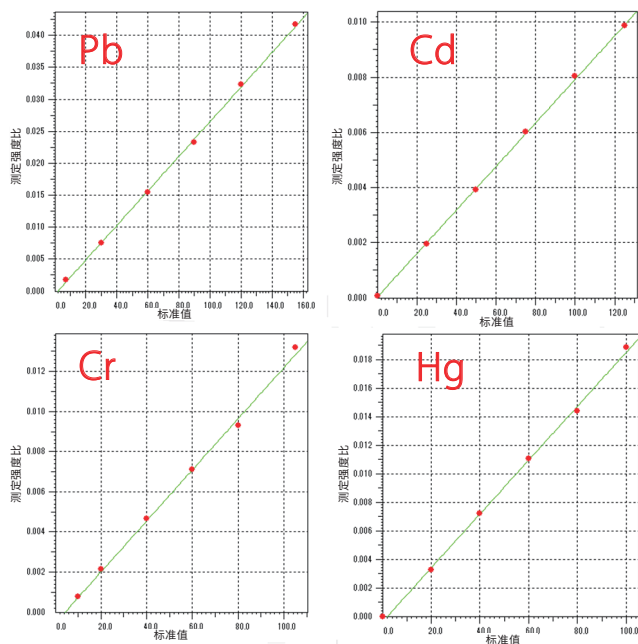


图 2 标准曲线

检测下限 / 定量下限

表 3 所示为根据标准曲线计算出的理论检测下限 (3σ) 以及理论定量下限 (10σ)。

表 3 检测下限 / 定量下限 [mg/kg]

元素	Pb	Cd	Cr	Hg
检测下限	1.2	1.3	4.2	1.3
定量下限	3.9	4.4	14	4.2

重现准确性

对标准样品 3 # 简单重复 10 次试验, 重现性试验结果如表 4 所示。

表 4 重现性试验结果 [mg/kg]

	Pb	Cd	Cr	Hg
1	86.2	76.5	63.6	61.0
2	89.3	77.9	65.6	61.4
3	88.6	77.7	65.1	61.8
4	88.2	79.7	62.8	61.7
5	90.2	79.0	61.0	64.2
6	90.1	75.7	58.8	59.3
7	90.5	77.6	62.5	62.7
8	89.6	77.6	65.0	63.9
9	91.5	79.0	62.1	60.8
10	91.9	78.4	64.5	60.2
平均值	89.6	77.9	63.1	61.7
标准偏差	1.7	1.2	2.1	1.5
变异系数 [%]	1.9	1.5	3.4	2.5

定量分析 / 准确性

在市售的内墙涂料中添加标准液, 使用图 2 的标准曲线进行了定量分析。添加浓度和定量值及其差异如表 5 所示。

即使考虑到最大差值 (绝对值) 为 4.8 mg/kg 且重现精度约为 2 mg/kg, 也可以按照监管上限值 60~90 mg/kg 结合固含量进行筛选。

表 5 定量分析结果 [mg/kg]

样品		Pb	Cd	Cr	Hg
A	定量值	19.2	13.7	13.3	10.9
	添加浓度	19.2	14.6	13.0	11.8
	差	0.0	-0.9	0.3	-0.9
B	定量值	41.9	39.7	28.5	27.9
	添加浓度	45.5	38.4	30.1	30.0
	差	-3.6	1.3	-1.6	-2.1
C	定量值	57.9	51.3	43.1	39.7
	添加浓度	62.7	52.4	43.3	43.0
	差	-4.8	-1.1	-0.2	-3.3
D	定量值	106.2	90.6	77.7	73.5
	添加浓度	108.6	90.5	74.3	71.7
	差	-2.4	0.1	3.4	1.8

测定条件

装置	: EDX-7000
元素	: Cr, Cd, Hg, Pb
分析组	: 定量
检测器	: SDD
X 射线管	: Rh 靶
管电压-管电流	: 30 (铬), 50 (镉, 汞, 铅) [kV] - 自动 [μ A]
准直器	: 10 [mm ϕ]
1 次滤波器	: #1 (镉), #3 (铬), #4 (汞, 铅)
氛围	: 空气
积分时间	: 100 [秒] \times 3Ch(#1, #3, #4)
死时间	: 最大 30 [%]

总结

已经发现, 利用 EDX 进行元素分析对于内墙涂料中的重元素筛选分析是很有效的方式。现将上述特点总结如下:

1. 无损分析
测定结束后的涂料可用于其他分析。
2. 不需要化学预处理
仅将涂料装入容器中即可进行测定。此外, 由于不使用酸等试剂, 因此对环境的影响小。
3. 分析准确性
检测下限值为 5 mg/kg 或更低、重现精度为 2 mg/kg 左右, 具有足以进行筛选的准确性。
4. 可操作性
与预处理一样, 装置操作简单, 任何人都可以立即进行分析。

参考文献

中华人民共和国国家标准 GB 18582 - 2020
建筑用墙面涂料中有害物质限量

本文是 2020 年在岛津中国上发布的内容 (EDX-038)。

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。