

ICS 87.040
G 51



中华人民共和国国家标准

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

Indoor decorating and refurbishing materials—
Limit of harmful substances of solvent coatings for woodenware

2001-12-10 发布

2002-01-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准中第 3 章为强制性条款,其余为推荐性条款。

本标准中苯的限量值参考了欧共体生态标志产品——色漆和清漆生态标准(1999/10/EC),可溶性重金属限量值参考了英国、德国、法国及欧洲经济委员会对儿童玩具材料中有毒重金属的要求(BS 5665 : 1989、DIN EN71 : 1989、NF EN71-3、EN71 : 1988)。

本标准的附录 A、附录 B 为规范性附录。

自 2002 年 1 月 1 日起,生产企业生产的产品应执行该国家标准,过渡期 6 个月;自 2002 年 7 月 1 日起,市场上停止销售不符合该国家标准的产品。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:中国化工建设总公司常州涂料化工研究院、中国预防医学科学院环境卫生监测所、上海涂料有限公司、上海市涂料研究所、中化化工标准化所、中国建筑科学研究院。

本标准参加单位:中国涂料工业协会、中国建筑材料科研院、上海华生化工有限公司、南京华彩特种涂料厂、立邦涂料(中国)有限公司、卜内门太古漆油(中国)有限公司、浙江天女集团制漆有限公司、上海造漆厂、常州市猴王涂料有限公司、上海市建筑科学研究院。

本标准主要起草人:张俊智、赵玲、冯世芳、戚其平、吴国林、徐东群、汪道彰、梅建、熊伟。

本标准 2001 年 12 月 10 日首次发布。

本标准委托全国涂料和颜料标准化技术委员会负责解释。

室内装饰装修材料

溶剂型木器涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了室内装饰装修用硝基漆类、聚氨酯漆类和醇酸漆类木器涂料中对人体有害物质容许限值的技术要求、试验方法、检验规则、包装标志、安全涂装及防护等内容。

本标准适用于室内装饰装修用溶剂型木器涂料¹⁾，其它树脂类型和其它用途的室内装饰装修用溶剂型涂料可参照使用。

本标准不适用于水性木器涂料。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

- GB/T 1250—1989** 极限数值的表示方法和判定方法
- GB 3186—1982(1989)** 涂料产品的取样(neq ISO 1512:1974)
- GB/T 6682—1992** 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)
- GB/T 6750—1986** 色漆和清漆 密度的测定(eqv ISO 2811:1974)
- GB/T 6751—1986** 色漆和清漆 挥发物和不挥发物的测定(eqv ISO 1515:1973)
- GB/T 9750—1998** 涂料产品包装标志
- GB/T 9758.1—1988** 色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第1部分:铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法和双硫脲分光光度法(idt ISO 3856.1:1984)
- GB/T 9758.4—1988** 色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第4部分:镉含量的测定火焰原子吸收光谱法和极谱法(idt ISO 3856.4:1984)
- GB/T 9758.6—1988** 色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第6部分:色漆的液体部分中铬总含量的测定 火焰原子吸收光谱法(idt ISO 3856.6—1984)
- GB/T 9758.7—1988** 色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第7部分:色漆的颜料部分和水可稀释漆的液体部分的汞含量的测定 无焰原子吸收光谱法(idt ISO 3856.7:1984)
- GB/T 18446—2001** 气相色谱法测定氨基甲酸酯预聚物和涂料溶液中未反应的甲苯二异氰酸酯(TDI)单体

3 要求

产品应符合表1的技术要求:

1) 以有机物作为溶剂的木器涂料。

表 1 技术要求

项 目		限 量 值		
		硝基漆类	聚氨酯漆类	醇酸漆类
挥发性有机化合物(VOC) ^a /(g/L)	≤	750	光泽(60°)≥80, 600 光泽(60°)<80, 700	550
苯 ^b /%	≤	0.5		
甲苯和二甲苯总和 ^b /%	≤	45	40	10
游离甲苯二异氰酸酯(TDI) ^c /%	≤	—	0.7	—
重金属(限色漆)/(mg/kg) ≤	可溶性铅	90		
	可溶性镉	75		
	可溶性铬	60		
	可溶性汞	60		
<p>^a 按产品规定的配比和稀释比例混合后测定。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照推荐的最大稀释量稀释后进行测定。</p> <p>^b 如产品规定了稀释比例或产品由双组分或多组分组成时,应分别测定稀释剂和各组分中的含量,再按产品规定的配比计算混合后涂料中的总量。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照推荐的最大稀释量进行计算。</p> <p>^c 如聚氨酯漆类规定了稀释比例或由双组分或多组分组成时,应先测定固化剂(含甲苯二异氰酸酯预聚物)中的含量,再按产品规定的配比计算混合后涂料中的含量。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照推荐的最小稀释量进行计算。</p>				

4 试验方法

4.1 取样

产品按 GB 3186—1982(1989)的规定进行取样。样品分为两份,一份密封保存,另一份作为检验用样品。

4.2 挥发性有机化合物(VOC)的测定

4.2.1 将样品搅拌均匀后,按 GB/T 6751—1986 测定涂料中挥发物质量分数(V),试验条件:(105±2)℃,保持 3 h。

4.2.2 将样品搅拌均匀后,按 GB/T 6750—1986 测定涂料密度(ρ),试验温度为(23±2)℃。

4.2.3 挥发性有机化合物含量按下式计算:

$$VOC = V \times \rho \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

VOC ——涂料中挥发性有机化合物含量,单位为克每升(g/L);

V ——涂料中挥发物质量分数;

ρ ——涂料在(23±2)℃时的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

4.3 苯的测定按附录 A 进行。

4.4 甲苯、二甲苯的测定按附录 A 进行。

4.5 游离甲苯二异氰酸酯(TDI)的测定按 GB/T 18446—2001 进行。固定液也可选择甲基聚硅氧烷(SE-30)。对于在 150℃ 下易发生分解的样品,可选择既使样品能完全汽化又不使之分解的适宜温度。

4.6 重金属(可溶性铅、可溶性镉、可溶性铬、可溶性汞)的测定按附录 B 进行。

5 检验规则

5.1 本标准所列的全部技术内容均为型式检验项目。

5.1.1 在正常生产情况下,每年至少进行一次型式检验。

5.1.2 有下列情况之一时应随时进行型式检验:

- 新产品最初定型时;
- 产品异地生产时;
- 生产配方、工艺及原材料有较大改变时;
- 停产三个月后又恢复生产时。

5.2 检验结果的判定

5.2.1 检验结果的判定按 GB/T 1250—1989 中修约值比较法进行。

5.2.2 所有项目的检验结果均达到本标准要求时,该产品为符合本标准要求。如有一项检验结果未达到本标准要求时,应对保存样品进行复验,如复验结果仍未达到标准要求时,该产品为不符合本标准要求。

6 包装标志

6.1 产品包装标志除应符合 GB/T 9750—1998 的规定外,按本标准检验合格的产品可在包装标志上明示。

6.2 对于由双组分或多组分配套组成的涂料,包装标志上应明确各组分配比。对于施工时需要稀释的涂料,包装标志上应明确稀释比例。

7 安全涂装及防护

7.1 涂装时应保证室内通风良好,并远离火源。

7.2 涂装方式尽量采用刷涂。

7.3 涂装时施工人员应穿戴好必要的防护用品。

7.4 涂装完成后继续保持室内空气流通。

7.5 涂装后的房间在使用前应空置一段时间。

附录 A

(规范性附录)

苯、甲苯、二甲苯的测定 气相色谱法

A.1 原理

样品经稀释后,在色谱柱中将苯、甲苯、二甲苯与其他组分分离,用氢火焰离子化检测器检测,以内标法定量。

A.2 试剂和材料

所用试剂除注明规格的外均为分析纯。

A.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.8\%$;

A.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.8\%$;

A.2.3 助燃气:空气;

A.2.4 乙酸乙酯;

A.2.5 苯;

A.2.6 甲苯;

A.2.7 二甲苯;

A.2.8 内标物:正戊烷,色谱纯。

A.2.9 固定液:聚乙二醇(PEG)20M,色谱专用。

A.2.10 固定液:阿匹松 M,色谱专用。

A.2.11 担体:Chromosorb W AW 149 μm ~177 μm 和 125 μm ~149 μm 。

A.2.12 不锈钢柱:内径 2 mm,长 2 m 和 3 m 各 1 根。

A.3 仪器

A.3.1 气相色谱仪:配有程序升温(大于 180 $^{\circ}\text{C}$)控制器、氢火焰离子化检测器,气化器内衬可更换玻璃管。

A.3.2 进样器:微量注射器,10 μL 。

A.3.3 配样瓶:容积约 5 mL,具有可密封瓶盖。

A.4 色谱测定条件

A.4.1 色谱分离柱

A.4.1.1 聚乙二醇(PEG)20M 柱:长 2 m,固定相为 10%PEG20M 涂于 Chromosorb W AW125 μm ~149 μm 担体上。

A.4.1.2 阿匹松 M 柱:长 3 m,固定相为 10%阿匹松 M 涂于 Chromosorb W AW149 μm ~177 μm 担体上。

A.4.2 柱温

A.4.2.1 聚乙二醇(PEG)20M 柱:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,恒温 10 min,再进行程序升温,升温速率 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,最终温度 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,保持至基线走直。

A.4.2.2 阿匹松 M 柱:初始温度 120 $^{\circ}\text{C}$,恒温 15 min,再进行程序升温,升温速率 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,最终温度 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,保持至基线走直。

- A. 4.3 检测器温度:200℃。
 A. 4.4 气化室温度:180℃。
 A. 4.5 载气流速:30 mL/min。
 A. 4.6 燃烧气流速:50 mL/min。
 A. 4.7 助燃气流速:500 mL/min。
 A. 4.8 进样量:1 μL。

注:也可根据所用气相色谱仪的性能及样品实际情况另外选择最佳的色谱测定条件。如也可选择正庚烷等作为内标物、SE-30 等作为固定液、177 μm~250 μm 的 Chromosorb W AW 等作为担体。

A. 5 试验步骤

A. 5.1 仪器准备

按照仪器操作规程开启仪器。

A. 5.2 参数调整

根据色谱测定条件规定的参数要求进行调整,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效率均处于最佳状态。

A. 5.3 相对校正因子的规定

A. 5.3.1 标准样品的配制:在 5 mL 样品瓶中分别称取苯、甲苯、二甲苯及内标物正戊烷各 0.02 g(精确至 0.000 2 g),加入 3 mL 乙酸乙酯作为稀释剂,密封并摇匀。注意:每次称量后应立即将样品瓶盖紧,防止样品挥发损失。

A. 5.3.2 相对校正因子的测定:待仪器稳定后,吸取 1 μL 标准样品注入气化室,记录色谱图和色谱数据。在聚乙二醇(PEG)20M 柱和阿匹松 M 柱上分别测定相对校正因子。

A. 5.3.3 相对校正因子的计算:苯、甲苯、二甲苯各自对正戊烷的相对校正因子 f_i 按下式分别计算:

$$f_i = \frac{m_i \cdot A_{c_5}}{m_{c_5} \cdot A_i} \dots\dots\dots (A. 1)$$

式中:

f_i ——苯、甲苯、二甲苯各自对正戊烷的相对校正因子;

m_i ——苯、甲苯、二甲苯各自的质量,单位为克(g);

A_{c_5} ——正戊烷的峰面积;

m_{c_5} ——正戊烷的质量,单位为克(g);

A_i ——苯、甲苯、二甲苯各自的峰面积。

连续平行测得苯、甲苯、二甲苯各自对正戊烷的相对校正因子 f_i ,平行样品的相对偏差均应小于 10%。

A. 5.4 样品的测定

将样品搅拌均匀后,在样品瓶中称入 2 g 样品和 0.02 g 正戊烷(均精确至 0.0002 g),加入 2 mL 乙酸乙酯(以能进样为宜,测稀释剂时不再加乙酸乙酯),密封并摇匀。

在相同于测定相对校正因子的色谱条件下对样品进行测定,记录各组分在色谱柱上的色谱图和色谱数据。如遇特殊情况不能明确定性时,分别记录两根柱上的色谱图和色谱数据。根据苯、甲苯、二甲苯各自对正戊烷的相对保留时间进行定性。

A. 6 结果的计算

苯、甲苯、二甲苯各自的质量分数(%)分别按下式计算:

$$X_i = f_i \frac{m_{c_5} \cdot A_i}{m \cdot A_{c_5}} \times 100 \dots\dots\dots (A. 2)$$

式中：

X_i ——试样中苯、甲苯、二甲苯各自的质量分数；

f_i ——苯、甲苯、二甲苯各自对正戊烷的相对校正因子；

m_{c_5} ——正戊烷的质量，单位为克(g)；

A_i ——试样中苯、甲苯、二甲苯各自的峰面积；

m ——试样的质量，单位为克(g)；

A_{c_5} ——正戊烷的峰面积。

取平行测定两次结果的算术平均值作为试样中苯、甲苯、二甲苯的测定结果。

A.7 重复性

同一操作者两次测定结果的相对偏差小于 10%。

附录 B

(规范性附录)

重金属(可溶性铅、可溶性镉、可溶性铬和可溶性汞)的测定

B.1 原理

用 0.07 mol/L 稀盐酸处理制成的涂膜,用火焰原子吸收光谱法或无焰原子吸收光谱法测定溶液中的金属元素含量。

B.2 试剂

所用试剂均为分析纯,所用水均符合 GB/T 6682—1992 中三级水的要求。

B.2.1 盐酸溶液:0.07 mol/L、1 mol/L、2 mol/L。

B.2.2 硝酸溶液:65%~68%(质量分数)。

B.3 仪器

B.3.1 不锈钢金属筛:孔径 0.5 mm。

B.3.2 酸度计:精确度为±0.2pH 单位。

B.3.3 滤膜器:孔径 0.45 μm。

B.3.4 磁力搅拌器:搅拌子外层应为塑料或玻璃。

B.3.5 单刻度移液管:25 mL。

B.4 试验步骤

B.4.1 涂膜制备

将样品搅拌均匀后,按涂料产品规定的要求在玻璃板(需经 1:1 硝酸水溶液浸泡 24 h 后,清洗并干燥)上制备涂膜,待完全干燥后取样(若烘干,则温度不得超过 60℃),在室温下将其粉碎,并通过 0.5 mm 金属筛过筛后待处理。

注:如涂膜不易粉碎成 0.5 mm,可不过筛直接进行样品处理。

B.4.2 样品处理

将粉碎、过筛后的样品称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g),加入 25 mL 0.07 mol/L 盐酸溶液混合,搅拌 1 min,测其酸度,如 pH>1.5,逐渐滴加浓度为 2 mol/L 盐酸溶液并摇匀,使 pH 在 1.0~1.5 之间。在室温下连续搅拌混合液 1 h,然后静置 1 h,立刻用滤膜器过滤后避光保存,应在 4 h 内完成测试。若 4h 内无法完成测试,则需加入 1 mol/L 的盐酸溶液 25 mL 对样品处理,处理方法同上。

B.4.3 测定

B.4.3.1 可溶性铅含量的测定按 GB/T 9758.1—1988 中第 3 章进行。

B.4.3.2 可溶性镉含量的测定按 GB/T 9758.4—1988 中第 3 章进行。

B.4.3.3 可溶性铬含量的测定按 GB/T 9758.6—1988 进行。

B.4.3.4 可溶性汞含量的测定按 GB/T 9758.7—1988 进行。

B.5 结果的计算

可溶性重金属的含量用下式计算:

$$C = \frac{(a_1 - a_0) \times 25 \times F}{m} \dots\dots\dots(B.1)$$

式中：

C ——可溶性金属(铅、镉、铬、汞)含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

a_0 ——0.07 mol 或 1 mol 盐酸溶液空白浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

a_1 ——从标准曲线上测得的试验溶液(铅、镉、铬、汞)的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

F ——稀释因子；

25——萃取的盐酸体积,单位为毫升(mL)；

m ——称取的样品量,单位为克(g)。
