

讨论与建议

人造板饰面材料中重金属元素检测方法探讨

孟迪, 龙玲, 吕斌, 黄安民

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 归纳了人造板饰面材料中重金属物质的来源、危害和相关限制法规, 介绍了常用有害重金属元素含量的检测方法, 分析了现有检测方法对于检测人造板饰面材料中重金属的适应性, 总结了在对人造板饰面材料中有害重金属进行检测时, 样品的制备及处理方法。为制定相关检测方法的标准提供依据。

关键词: 重金属; 样品制备; 饰面; 人造板

中图分类号: O657.3; TS67 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2012)01-0031-04

Methods for Detecting Heavy Metals in Wood-based Panels Used in Decorative Applications

MENG Di, LONG Ling, LV Bin, HUANG An-min

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: The authors summarized the standards and codes related to heavy metal detection for wood products produced in China and other developed countries. They then introduced five commonly-used methods to detect heavy metals and analyzed ways to adapt these methods to detecting heavy metals in decorative products used in wood-based panels. The result is expected to provide comments and suggestions for establishing a corresponding Chinese national standard.

Key words: heavy metal; preparation of samples; surface decorated; wood based panels

重金属一般指体积质量大于 5 的金属元素, 包含铜、铅、钴、镍、金等 45 种。其中有些是人体必需的微量元素, 但大部分在人体内超过一定量后, 均对身体有毒害作用。

很多现代的居住、工作空间大都经过装饰装修, 重金属可能由地板、家具、门窗、厨具、办公用具等装饰材料的表面溶出, 主要通过呼吸道、消化道、皮肤接触进入人体, 造成器官损伤, 抑制血红蛋白的生成而引起贫血, 还可引起神经、消化和循环系统功能紊乱。

因此, 须将装饰材料中的重金属含量降到一定值以内, 确保其使用安全性。

对于家具用原材料, 如木材、木制品、油漆、涂料等, 美国标准规定了其中铅、镉、铬、汞等 8 种重金属的限量; 欧盟规定了地板包覆材料、家具表面油漆涂层中铅、镉、铬、汞的限量; 加拿大、德国、澳大利亚等国, 也分别制定了人造板中有害重金属限量的标准。我国虽然已制定了木器涂料、木家具色漆、聚氯乙烯板、组合式包装箱用胶合板等产品中的重金属限量标准, 但尚无对饰面人造板中的有害重金属进行限制。

对此, 笔者进行了人造板饰面材料中有害重金属元素检测方法的探讨, 以期对相关检测方法标准的制定提供参考和依据。

收稿日期: 2011-07-15; 修改日期: 2011-12-06

基金项目: 质检公益性行业科研专项(200910218), 北京市自然科学基金项目(6092021)。

作者简介: 孟迪(1987—), 男, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

通讯作者: 龙玲, 女, 中国林科院木材工业研究所副研究员。

1 重金属的来源与限制法规

1.1 重金属的来源

人造板饰面材料主要由浸渍胶膜纸、装饰木纹纸、聚氯乙烯(PVC)薄膜和涂料等组成,有时为了改善或增加饰面材料的某些性能,还需添加防腐剂、阻燃剂、杀菌剂和着色剂等助剂。这些材料中,大多含有害重金属化合物。如防腐剂、杀菌剂中含有铬、砷等元素;涂料中的红丹、铅绿黄、铅白等含有铅元素;PVC薄膜的热稳定剂中含有铅、镉元素;在原纸的印刷中,重金属会随油墨转移到装饰木纹纸表面。

1.2 限制法规

对于出口到北美、欧盟等地区的木制品、家具,贸易输入国出于保护环境、消费者健康和本国产业的需要,制定了一系列的技术壁垒,如提高技术标准、发布有害物质限制法规等。针对此,我国也制定了相关标准,表1列出欧盟、美国和我国有关重金属限制的法规及标准。

表1显示,欧美对铅、镉、汞、六价铬等重金属的限值很低,尤其是直接与人接触的家具表面油漆涂层,限值较为严格。我国对重金属元素含量的限定值相对较宽松,与欧美等发达国家相比,还有一定差距。

2 重金属元素的检测方法

目前,在纺织、电子电器、汽车制造等行业中,主要采用光谱分析法检测金属元素,具体可分为:紫外可见分光光度法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X射线荧光光谱法等^[12]。各种方法的特点如下。

1) 紫外可见分光光度法

是利用物质的分子对紫外-可见光谱区(200~800 nm)辐射的吸收进行检测。重金属与显色剂发生络合反应,生成有色分子团,溶液颜色深浅与重金属元素质量浓度成正比。在此区域的某特定波长下,进行比色检测。

此方法选择性好,灵敏度和准确度高,成本低,操作简便。用于检测电器产品中的六价铬元素时,线性范围0~500 $\mu\text{g/L}$,相关系数0.999,回收率>85%,相对标准差<1%^[13]。相比原子吸收光谱法与电感耦合等离子体原子发射光谱法,分光光度法更适合用于检测人造板饰面材料中的六价铬元素含量^[14]。

表1 欧盟、美国和我国法规和标准中的重金属限值

Tab. 1 Heavy metal limits of commercial products in EU, USA, and China

国家	法规/标准	产品类别	限值要求
欧盟	76/769/EEC ^[1]	涂料	不得含硫酸铅、碳酸铅;聚氯乙烯制品不得含有镉及其化合物;稳定剂中镉金属含量 $\leq 0.1\%$ (质量分数)
	91/338/EC ^[2]	包装材料,地板的包覆材料	镉金属含量 $\leq 0.01\%$ (质量分数)
	94/62/EC ^[3]	家具表面油漆涂层	镉、铅、汞及六价铬4种物质,总含量 ≤ 100
美国	16CFR 1303 ^[4]	涂料	铅 $\leq 0.009\%$ (质量分数)
	HR 4040 ^[5]	儿童产品,家具涂料和表面涂层	铅 $\leq 0.009 \text{ mg/cm}^2$
	model toxics in packaging legislation	包装和包装物	镉、铅、汞及六价铬4种物质总含量 ≤ 100
中国	GB 18581-2001 ^[6]	溶剂型木器涂料	铅 ≤ 90 , 镉 ≤ 60 , 镉
	GB 18584-2001 ^[7]	木家具产品涂层	≤ 75 , 汞 ≤ 60
	GB 18585-2001 ^[8]	壁纸	镉 ≤ 1000 , 铅 ≤ 90 ,
	LY/T 1279-2008 ^[9]	聚氯乙烯薄膜饰面人造板	镉 ≤ 60 , 镉 ≤ 25 , 汞 ≤ 20 , 砷 ≤ 8 , 硒 ≤ 165 , 锑 ≤ 20
	GB 18586-2001 ^[10]	聚氯乙烯卷材地板	铅 $\leq 20 \text{ mg/m}^2$, 镉 $\leq 20 \text{ mg/m}^2$
	GB/T 24311-2009 ^[11]	组合式包装箱用胶合板	铅 ≤ 90 , 镉 ≤ 60 , 镉 ≤ 75 , 汞 ≤ 60

注:表中未标注的重金属含量限值的单位为:mg/kg。

2) 原子吸收光谱法

是利用物质所产生的原子蒸气对谱线的吸收能力,进行定量分析,包括火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、氢化物冷原子吸收光谱法。

此方法的准确度和精密度高,可操作性强,可对元素检测结果进行不确定度评估。特征原子吸收谱线选择性强,尤其是对铅、镉等元素的测试,灵敏度高;石墨炉原子吸收光谱法可测定塑料样品中的铅、镉;氢化物发生冷原子吸收光谱法可检测汞元素。

原子吸收光谱法结合微波制样技术,可快速检测出涂料中的重金属,检出限分别为:铅0.020 $\mu\text{g/mL}$ 、镉0.020 $\mu\text{g/mL}$ 、铬0.015 $\mu\text{g/mL}$ 、汞0.010 $\mu\text{g/mL}$ ^[15]。由于检出限低,稳定性好,精密度高,我国标准多采用该方法检测材料中的重金属含量。

3) 原子荧光光谱法和X射线荧光光谱法

原子荧光光谱法(AFS)是通过测量待测元素的原子蒸汽,在辐射能激发下所产生荧光的发射强度,从而获得待测元素含量。AFS谱线简单,干扰少,选择性好,背景辐射低,灵敏度高。多用于检测食品、植物药物、电子产品、环境中,含有的铅、汞、砷、锑、硒等重金属含量。目前有学者将其用于涂料中汞元素、包装材料中锑元素的检测。

AFS结合氢化物发生器,检测汞元素,检出限低于氢化物原子吸收法,且仪器便宜,可用于人造板饰面材料中汞元素的检测,但原子荧光法在测试复杂基体试样和高含量试样时,效果较差。

X射线荧光分析法,主要应用在地质勘探、矿物鉴定、工业、环保、生物医药领域,也可用于分析橡胶、塑料等聚合物或包装产品中铅、镉、汞、铬的含量。

与紫外可见分光光度法、原子吸收光谱法等传统检测方法相比,X射线荧光光谱法实现了无损分析,且检测速度快、分辨率和稳定性高,在美国已成为检测包装材料中重金属的主要方法。采用能量色散X射线荧光光谱法,检测某聚合物样品,铅、镉、铬、汞的检出限分别为6、10、4、4 mg/kg^[16]。

X射线光谱法,可快速测定样品中重金属含量范围,用于浸渍胶膜纸、PVC等固体样品的测定,但在检测PVC时,存在集体效应干扰,导致检测值偏低。

4) 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)是依据化学元素的原子或离子,在热激发或电激发下,发射特征的电磁辐射而进行定性与定量分析。该方法灵敏度高,干扰小,线性宽,检出限低,适用于日常检验及迅速且大量的检测要求。目前,多应用于涂料、PVC卷材、玩具塑料中的重金属,以及木材、木制品、防腐处理材中铜、铬、砷的检测。

采用低压微波消解 ICP-AES 测定 PVC 中的重金属,检出限分别为铅 0.012 $\mu\text{g/mL}$ 、镉 0.002 $\mu\text{g/mL}$ 、铬 0.006 $\mu\text{g/mL}$ 、汞 0.020 $\mu\text{g/mL}$;有学者研究了 ICP-AES 测定涂料中重金属的最佳条件^[17-18],及家具不同表面涂层中 13 种重金属的检测参数^[19]。

ICP-AES 能同时或顺序测定多种金属元素,可应用于饰面人造板的重金属检测。

5) 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

是通过 ICP 光源(电感耦合等离子体发射光源)

与质谱仪(MS)连接,当样品中的重金属元素在 ICP 等离子体中被激发、电离后,导入质谱仪中进行分析。

该方法操作简便,灵敏度和准确度较高,已被用来检测塑料、包装材料和涂料中的可溶性铅、镉、砷、汞等重金属。如在较佳的消解和测定条件下,测定塑料包装材料中重金属时,铅、镉、铬、汞、砷的检出限分别为:0.06、0.06、0.06、0.10、0.10 $\mu\text{g/g}$ ^[20]。

ICP-MS 法具有比原子吸收法更低的检测限,但价格昂贵,易受污染,对操作要求较高。

3 重金属检测的取样与样品前处理方法

3.1 取样方法

取样可直接影响检测结果的准确性,但与所选重金属检测方法的相关性不强。对于不同饰面材料的人造板,取样方法各有所不同。

1) 油漆饰面人造板 参照 GB 18584-2001 中家具漆膜的取样方法,在产品涂层表面,用刮刀刮取适量涂层,在室温下通过磁力搅拌粉碎,使其通过 0.5 mm 的金属筛网。

2) 浸渍胶膜纸饰面人造板 用刀片均匀刮取表面胶膜纸的耐磨层和装饰纸层,避免刮到基材的纤维屑。将样品收集到研钵内,研磨混和均匀即可。

3) PVC 饰面人造板 参考 GB/T 18585-2001 中的取样方法,考虑到 PVC 膜不同于壁纸,是压贴在人造板基材上的,因此,撕取板材表面的 PVC 膜后,刮净其上沾带的纤维,再进行剪切、粉碎,制得样品。

4) 其他饰面人造板 可参考包装材料及食品接触性材料的取样方法,将样品制成面积(5 mm×5 mm)~(20 mm×20 mm)的试样,直接进行分析;也可经液氮冷却、粉碎,使每小片质量<0.02 g,或将样品切割、研磨成更小粒径的颗粒,再进行分析^[21]。

3.2 样品前处理方法

取样后需对其进行前处理后,才能进行检测。

X射线荧光分析法的前处理较简单,无需化学处理,只需将样品制成薄片状,因此适合于无需用刀片刮取的样品,如整张的浸渍胶膜纸、PVC 膜的检测。

其他光谱分析法的前处理,需将重金属转移至溶液中,制成待测液再进行分析,可分为可溶性重金属前处理与重金属总量前处理两种处理法。

1) 可溶性重金属前处理

是在一定的酸度、温度和浸泡时间下,测定样品迁移到溶液中的重金属量。该方法操作较简单,迁移量大小,取决于样品与溶液的接触面积,与重金属总量前处理法相比,重金属的迁移量较少。GB 18581-2001、GB 18584-2001、GB 18586-2001 和 LY/T 1279-1988 等,均采用盐酸溶液模拟人体胃液酸度的条件下,将样品中的部分重金属溶解。

2) 重金属总量的前处理

是将样品基体分解,使重金属转变成简单的无机化合物或单质(如汞),全部转移到溶液中。一般有干法灰化法、湿法灰化法、湿法消解和微波消解法等^[22]。不同的总量处理技术各有其特点,因此,在处理同一种样品时,可能得到不同的总量值。

① 干法灰化法

主要是通过加热使试样灰化分解,经稀硝酸或盐酸将所得灰分溶解后进行测定。由于需要灼烧,不宜作为含铅、镉、铬、汞等易挥发元素样品的前处理。若酸溶液不能将灰化后的样品完全溶解,则需要再处理,操作比较繁琐。其中,低温灰化法是借助高频激发的氧气对样品进行灰化,可分析易挥发的元素,在测定生物样品方面取得很好的效果。

② 湿法灰化法和湿法消解法

均是利用混合酸的酸性、氧化性和脱水性,在高温下使有机物分解为二氧化碳、水和其他气体。用湿法灰化法分解有机试样制得的溶液,可直接用于测定,但要求使用高纯度的试剂。可根据测定样品元素的需要,选择适合的酸体系进行处理。处理生物样品用的硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸、硝酸-过氧化氢-盐酸等硝酸消解体,对有机试样的分解能力更强,但需控制处理温度和试剂用量。

③ 微波消解法

是目前普遍使用的样品溶解技术,即通过样品与酸的混合物,吸收微波能,使样品中的重金属溶解到酸溶液中。优点是加热速率快、耗能低、试剂用量小、污染少,溶样时间短,尤其在密闭容器中,在几分钟内可以达到预定的温度和压力;另外,还能有效抑制氢化物和铅元素的挥发带来的损失^[23]。

4 结语

综上所述,依据饰面人造板的特点,对试件的取

样、前处理及检测方法的选择提出以下建议:

1) 刮取浸渍胶膜纸或漆膜,及撕取饰面板表面PVC薄膜时,注意避免试样沾带基材的纤维或刨花。

2) 可溶性重金属前处理可采用盐酸溶液处理;重金属总量前处理技术可采用湿法灰化、湿法消解或微波消解法处理。

3) 可用X射线荧光光谱法,对未贴面加工的浸渍胶膜纸或PVC薄膜,进行重金属含量范围的测定;用ICP等离子体原子发射光谱法,对饰面材料所含的铅、镉、铬、汞4种元素进行精确测定;亦可采用火焰原子吸收光谱法,检测铅、镉、铬元素的含量;石墨炉原子吸收光谱法可用于检测低质量浓度的铅、镉元素;氢化物发生原子吸收光谱法测定汞元素;紫外可见分光光度比色法测定六价态铬元素。

4) 饰面人造板常用作人们接触的家具材料,还需根据日常生活可能存在的酸碱环境,对饰面人造板中重金属的迁移规律进行研究。

参考文献:

- [1] Council Directive 1999/51/EC, Adapting to technical progress for the fifth time Annex I to Council Directive 76/769/EEC the approximations of the laws, regulations, and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations[S].
- [2] Council Directive 91/338/EEC, Amending for the 10th time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations[S].
- [3] European Parliament and Council Directive 94/62/EC, Packaging and packaging waste[S].
- [4] Consumer Product Safety Commission 16 CFR 1633, Ban of Lead-Containing Paint and Certain Consumer Products Bearing Lead-Containing Paint[S].
- [5] HR4040, Consumer Product Safety Improvement Act of 2008[S].
- [6] 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[S].
- [7] GB 18584-2001, 室内装饰装修材料 木家具中有害物质限量[S].
- [8] GB 18585-2001, 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量[S].
- [9] LY/T 1279-2008, 聚氯乙烯薄膜饰面人造板[S].
- [10] GB 18586-2001, 室内装饰装修材料 聚氯乙烯卷材地板中有害物质限量[S].
- [11] GB/T 24311-2009, 组合式包装箱用胶合板[S].

(下转第54页)

是原木椽和旧木椽量比较大。

由于原木构件含水率较低(10%左右),木材吸药量较高,采用5%的CCA处理木椽,吸药量可达到70~80 kg(药液)/m³,基本达标。浸泡处理材质量检测结果见表5。

表5 木构件浸泡防腐处理质量检测结果

Tab. 5 Preservative retention level after dipping treatment

木构件类型	浸泡时间/h	吸药量/(kg·m ⁻³)	质量等级
木椽	12	70~80	达标
飞子木	12	70~80	达标
板材、栈板	6	90~120	达标
压条	6	80~100	达标

3) 喷淋、涂刷和注射处理

古建筑木构件含水率较低,所以易吸收药剂,喷涂处理后的木构件吸药量可达1.5~2 kg(药液)/m²,透入度达到1~2 mm,按照载药量核算,达到LY/T 1936-2005中的质量要求。

5 结论

1) 布达拉宫、罗布林卡和萨迦寺三大古建筑木结构经过历时9年的防腐处理维护工程,共处理木材

达7 012 m³;并建成完善了世界上海拔最高,也是唯一一座用于文物古建筑修缮的木材加压防腐厂。

2) 通过腐朽虫蛀勘测、标本采集、木腐菌和木材害虫种类鉴定,树种鉴定和力学性能测试,为制定三大古建筑维修工程保护方案,提供了科学依据。

3) 针对古建筑不同位置的木构件的特点,采用了多种药剂、以加压处理为主的多种处理方法的综合性防腐技术,并将新型环保木材防腐剂ACQ和CuAz用于工程中,且在施工中一直配有木材含水率和防腐处理质量的监测和检查机制,开创了我国正规古建筑修缮防腐处理完整的技术体系。

参考文献:

- [12] 张壁光. 促进我国木材干燥业发展的建议[J]. 木材工业, 2010, 24(4): 33-35.
- [13] GB/T 1931-1999, 木材含水率测定方法[S].
- [14] 王朝晖, 吴玉章, 费本华, 等. ACQ和CuAz防腐处理对木材力学性能的影响[J]. 木材工业, 2004, 18(3): 18-22.
- [15] 蒋明亮. 低毒防腐剂百毒清及铜制剂对木材尺寸稳定及力学性能的影响[J]. 林业科学, 2001, 37(4): 107-110.

(责任编辑 张一萍、姜征)

(上接第34页)

- [12] 叶宪曾, 张新祥. 仪器分析教程[M]. 第二版. 北京: 北京大学出版社, 2007: 110-171, 400-424.
- [13] L Hua, Y C Chan, Y P Wu, et al. The determination of hexavalent chromium in electronic and electrical components and products to comply with RoHS regulations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2): 1360-1368.
- [14] S Balasubramanian, V Pugalenti. Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods[J]. Talanta, 1999, 50(3): 457-467.
- [15] 曾利娟. 涂料中重金属的快速测定方法的研究[J]. 计量与测试技术, 2005, 32(8): 48-49.
- [16] 张新, 邹苗章. 能量色散X射线荧光光谱法测定聚合物中的镉、铅、汞、铬、镍[J]. 现代测量与实验管理, 2007, 15(5): 17-19.
- [17] 金献忠, 陈建国, 杭伟, 等. 低压微波消解-ICP-AES法测定聚氯乙烯塑料及其制品中的Pb、Cd、Cr和Hg[J]. 分析实验室, 2007, 26(8): 80-83.

- [18] 钟志光, 莫曼, 李浩杰, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定涂料中的Pb、Cr、Cd、Hg[J]. 光谱实验室, 2003, 20(6): 848-851.
- [19] E Uhde, T Salthammer, R Marutzky, et al. Heavy metal content of wooden furniture coatings[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2008, 53(1-4): 25-31.
- [20] 石玉平, 王永宁, 黄莉. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱法测定塑料包装材料中痕量金属元素[J]. 分析仪器, 2007(2): 41-44.
- [21] 刘崇华, 曾嘉欣, 钟志光. 电感耦合等离子体发射光谱法测定塑料及其制品中铅、汞、铬、镉、钡、砷[J]. 检验检疫科学, 2007, 20(4): 32-35.
- [22] 柯以侃, 周心如, 王崇臣, 等. 化验员基本操作与实验技术[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 247-249, 467-471.
- [23] 张磊, 王晓艳, 李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 953-956.

(责任编辑 张一萍、姜征)

欢迎订阅 2012 年《木材工业》杂志, 邮发代号 2-311
全国各地邮局均可办理订阅, 也可联系本刊办理订阅