



美国·消费品安全委员会·实验室科学理事会·化学分部

马里兰州 Gaithersburg 城 Darnestown 路 10901 号, 邮编: 20878

测试方法: CPSC-CH-E1003-09

[技术翻译: piery2006 校对: 林雪霞]

测定油漆和其它类似表面涂层中铅(Pb)的标准作业程序

2009 年 4 月 26 日

本文件提供了美国消费品安全委员会 (CPSC) 测试实验室 (LSC) 分析油漆和某些上漆产品使用的测试方法的相关信息。测定油漆或油漆涂层中总铅是以干重为基础进行计算的。本测试方法取代之前发布所有的有关测试油漆中铅的标准作业程序 (SOP)。现有的认证依然有效。测试油漆中铅的认证规则(符合 16 CFR 1303 法规“禁止含铅油漆及涂有含铅油漆的某些消费品”)保持不变。本文件并未明确规定使用本方法或早期发布的标准作业程序 (http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_08/16cfr1303_08.html)。

本方法为 LSC 用来评估油漆和其它表面涂层中总铅测试方法的有关各方提供信息。其它实验室评估时没有要求按照此方法。然而, 其它实验室应考虑使用此程序, 确保获得的结果符合 16 CFR 1303。

CPSC 认为此测试方法能够正确地测定油漆中的铅, 满足 16 CFR 1303 的要求。有时, CPSC 工作人员也会使用 XRF 进行筛选。

定义:

1. 样品—待测试的单个消费品或同一批次中一组相同的消费品。
2. 零部件—整个样品上的一个单独的次级单元。样品上的每种颜色的油漆即为一个零部件。
3. 相似部件混测—当单个物体上的油漆量不足够进行测试时, 将几个相似部件或产品上的相似油漆混合在一起, 以获取分析所需的足够样品量。
4. 不同部件混测—将一个或多个样品上的不同油漆 (例如: 各种颜色) 混合在一起以减少消解和仪器分析数量。
5. 仪器检出限(IDL)—试剂空白 10 次重复测量的 3 倍标准差。CPSC 工作人员使用的 ICP-OES 对铅的 IDL 为 0.01 $\mu\text{g/ml}$ 。
6. 方法检测限(MDL)—试剂空白加上 2~3 倍仪器检出限。进行 7 次重复测量。按照下述方法计算 MDL。 $\text{MDL} = t \times S$, $t = 3.14$ (7 次重复测量的置信区间为 99%), $S =$ 标准差。计算出 Pb 的 MDL 为 0.01 $\mu\text{g/ml}$ 。
7. 实验室试剂空白(LRB)—一份消解试剂按照样品相同的方法进行处理, 包括置于玻璃器皿、消解媒质、设备及某种测定铅所设定的条件, 但不加入样品。LRB 数据用来评估是否存在实验室环境的污染。
8. 校正空白—去离子水加入硝酸酸化 (3 ml 浓硝酸加入去离子水稀释到 100 ml)。
9. 储备标准溶液—1000 $\mu\text{g/ml}$ 的 Pb 标液, 从知名公司购买, 用来配制校正标准溶液。有效期过后将它替换掉。
10. 校正标准溶液—3%的硝酸溶液中, 含有浓度为 0~25 $\mu\text{g/ml}$ 铅。至少要使用浓度不同的四种校正标准溶液。校正标准溶液应当每周配制。
11. 质控样品(QCS)—用来评估仪器系统性能的一种含铅溶液。QCS 与储备标准溶液的来自两家不同的标准品供应商。
12. 认证参考物质(CRM)—认证参考物质与测试样品基质相似, 含已知的浓度铅。CRM 用来检验消解和分析方法。例如: 标准参考物质(SRM)是从国家标准技术研究所 (NIST) 处获得的认证参考物质(CRM), 例: 在下节“仪

器设备及供应品中”所列出的那些参考物质。

仪器设备及供应品：制样和分析所使用的材料如下—

1. 硝酸，痕量金属级
2. 用于消解的 50 ml 一次性塑料瓶，或玻璃试管
3. 电热消解仪或带试管槽的加热板
4. 一次性刀片或解剖刀
5. 二氯甲烷（可选）
6. 蒸馏水
7. 微波消解设备
8. 认证参考物质(CRM)，如粉末油漆 NIST SRM 2581 和 SRM 2582
9. 内标（如钪溶液，由储备标准溶液配制，适合 ICP 分析所使用的仪器参数）

混测备注：相似部件混测（按照以上定义）是合理的，且可能是获取有效的分析结果所必需的。不同部件混测（按照以上定义）必须加以足够小心、规划，并理解其局限性和测量中的误差传播，否则由于稀释而不能侦测到单种油漆中超标的铅。如果进行不同部件混测，称量每一种油漆和对称量和测量时产生的误差传播作出解释时必须加以小心。分析者必须确保混合不会使一种铅含量超过 0.009% 的油漆测量结果低于检测限。

每种油漆必须单独进行称量，达到足够的精确度，并充分考虑到安全因素，确保不会报告假的阴性结果。

考虑到所使用天平的称量能力、检出限和接下来在仪器分析中必要的稀释，每种油漆必须使用足够量的油漆。混合后的油漆可以根据以下单种油漆的消解程序进行消解，然后采用 ICP-AES 进行分析。混合油漆中每种油漆合适的重量取决于最终稀释体积、称量准确性和检出限。混合样品消解溶液中含有的铅可以当作是来自某一种油漆中的铅。在计算中，可以将所测量的铅当作完全来自某一种油漆来处理。除非在分析中所使用的油漆重量相同，否则需要计算每种油漆中的含铅量。在本文件末尾有给出例子。

在考量混合样品的结果时，运用充分的安全因素来解释称量不准确度和误差传播，确保没有不合格的油漆被解释成为合格的油漆，这是迫切需要的。例如：3 种油漆样品的混合物，对混合油漆中可能超过油漆中铅限量 80% 的任何样品，建议需要进行重测。CPSC 工作人员认为这是一种合理的做法。

方法：本消解方法是以 AOAC 974.02 为基础的。也可以使用以 ASTM E 1645 微波消解为基础的替代方法。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 ASTM E 1613 为基础的 ICP-OES 法。

1. 测试湿油漆时，在玻璃板上涂上油漆薄层，然后在烘箱中 $105\pm 2^\circ\text{C}$ 下充分干燥，直到两次连续读数稳定，两次连续读数应间隔应在 $105\pm 2^\circ\text{C}$ 下加热 30 分钟。
2. 对于油漆涂层和类似表面涂层的产品，每种分离的油漆，刮离并将油漆消解。须要加以小心，尽量不要将基材刮落。必要时可以加上数滴溶剂，如二氯甲烷，将油漆变软，使它容易从基材上刮离。如果有使用，这种溶剂必须在分析之前完全挥发掉。刮落的油漆必须精磨，使它容易消解。
3. 从产品上刮下约 5~100 mg 油漆。如果不可能收集足够量的油漆，则需要从产品上数个部位刮油漆，并混合在一起。
4. 制备一个实验室试剂空白，并测试一种油漆材料的标准参考物质，如 NIST SRM 2581 油漆粉末，铅的标称值为 0.5%，或 NIST SRM 2582 油漆粉末中，铅的标称值为 0.02%。
5. 根据 AOAC 974.02 或 ASTM E 1645，将样品放入一次性玻璃试管中，然后在加热套中消解，或是放入一次性塑料消解试管，然后放入电热消解仪中充分消解，还可以放入消解罐然后放入微波消解系统中进行消解。
6. 将样品溶液稀释，使铅的测试结果处于仪器的校正范围内。注意不要将铅浓度可能达到 0.009% 的样品稀释到检测限以下。
7. 采用 ICP-OES 或 AAS 分析稀释后样品中的铅浓度，ICP-OES、FLAA、GFAA 的分析程序以 ASTM E 1613-04

中的方法为基础。也可以使用合适的 ICP-MS 程序，如 EPA 6020A。

ICP 分析操作程序和质量控制步骤：

1. 点亮等离子体。根据仪器使用手册，进行波长校正或炬管调准。
2. 使仪器达到热稳定。
3. 在分析方法中选择下列元素和波长：**Pb 220.353**
另一条谱线 **Pb 217.00** 用来确定分析中不会发生光谱干扰。
4. 使用浓度为 **2 µg/ml** 的钪溶液作为内标。
5. 使用校正空白和至少三种浓度不同的校正标准溶液进行校正。分析时，校正至少一天进行一次，或每次开机校正一次。校正标准溶液分析结果与真实值相差不超过**±5%**。如果不在此范围内，有必要进行重新校正。
6. 校正之后立即分析质控样品，铅分析值与期望值相差不超过**±10%**。如果不在此范围内，需要重新校正。
a. 每组样品至少分析一个实验室试剂空白。如果铅值超过 **MDL** 的 **3** 倍，可能是由于存在实验室或试剂污染。污染源应查明，并在可以进行下次分析之前将问题解决。实验室试剂空白的酸浓度与样品相同，且按照与样品相同方法消解。
7. 每批样品至少分析一个认证参考物质(CRM)。CRM 与测试样品材质相似，含有已知浓度的铅。回收率与预期值相差不超过**±15%**。如果不在此范围内，问题的根源应查明，并在继续分析之前将问题解决。
8. 如果铅分析值超过高浓度校正标准溶液浓度的 **1.5** 倍，需将样品溶液稀释之后重新分析。

计算和报告结果： 铅测试结果按照下列方法进行计算并报告：

1. 总铅浓度： $\%Pb (wt/wt) = 0.10cd/w$
 - a. c 为检测到的 Pb 浓度 (µg/ml)
 - b. d 为稀释体积 (ml)
 - c. w 为消解的试样重量 (mg)

举例 1：测试一种油漆

将一份 **10 mg** 的黄色油漆在酸中消解，并稀释到最终体积 **50ml**。当采用 ICP-OES 分析时，酸中的铅分析结果为 **0.80 µg/ml**。由此计算油漆中的铅含量： $0.10 \times 0.080 \mu\text{g/ml} \times 50 \text{ ml} / 10 \text{ mg} = 0.04\%$ (**400 ppm**)。

表 1：总铅分析

	(c)	(d)		(w)	
样品	Pb 分析结果 (µg/ml)	稀释体积 (ml)	总 Pb 重量 (µg)	样品重量 (mg)	Pb(%)
黄色油漆	0.080	50	4	10	0.04

举例 2：不同部件混测

不同油漆混测的一个例子如下：假设称样准确到 **0.01 mg**，在酸中消解，最终稀释体积为 **10 ml**，采用 ICP-OES 分析，MDL 为 **0.01µg/ml**。样品上涂有红、绿、橙三种颜色的油漆，从样品上刮下来的油漆中，将 **4.90mg** 红色油漆与 **5.00 mg** 绿色油漆、**5.10 mg** 橙色油漆混合。三种油漆混合在一起是 **15 mg**。将它用酸消解并稀释到 **10ml**。检测到稀释后的油漆中含有 **0.05µg/ml**。三种油漆的混合样品中总铅重量 **0.50µg**。虽然平均的浓度为 **33 ppm**，但由于每种的作用未知，所以必须将混合样品中的铅当作全部来自某一种油漆来计算。因此，红色油漆中铅含量最大达到 $0.50\mu\text{g}/0.0049\text{g} = 102 \text{ ppm}$ ，绿色和橙色分别为 **100 ppm** 和 **98 ppm**。见以下表 2。

表 2 总铅分析—混测

	(c)	(d)		(w)		
样品	Pb 分析结果 ($\mu\text{g/ml}$)	稀释因子 (ml)	总 Pb 重量 (μg)	样品重量 (mg)	可能最大 Pb 浓度(%)	混合油漆中中的 Pb(%)
红色油漆	*0.05	10	0.5*	4.90	0.102	
绿色油漆	*0.05	10	0.5*	5.00	0.100	
橙色油漆	*0.05	10	0.5*	5.10	0.098	
混合油漆	0.05	10	0.5	15.00		0.0033**

*在不同油漆组成的混合油漆中，假设混合物中的铅全部来自某一种油漆，而将混合油漆的分析结果放到每种成份上进行计算

**在这个例子中，混合油漆中的铅 $<0.009\%$ ，但是评估每种油漆中可能的最大铅浓度时，将会超过 0.009% ，因此需将油漆分开，单独进行测试，确保铅含量 $<0.009\%$ 。