

本标准已于 2017 年 04 月 01 日在上海市质量技术监督局登记
登记号
ICS 83.140.99
G 40

上海市团体标准

T/310101002-C001-2017

儿童水性内墙涂料

2017 年 04 月 01 日 发布

2017-05-01 实施



1706281077447

本标准已于 2017 年 04 月 01 日在上海市质量技术监督局登记
登记号
ICS 83.140.99
G 40

上海市化学建材行业协会 发布



1706281077447

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由上海市化学建材行业协会提出。

本标准委托上海市化学建材行业协会负责解释。

本标准起草单位：上海市消费者保护委员会、立邦涂料（中国）有限公司、陶氏化学（中国）投资有限公司、阿克苏诺贝尔太古漆油（上海）有限公司、紫荆花制漆（上海）有限公司、鳄鱼制漆（上海）有限公司、上海汇丽涂料有限公司、上海中南建筑材料有限公司、宣伟（上海）涂料有限公司、上海嘉宝莉涂料有限公司、上海侨茂建筑防水材料有限公司、上海谷地精细化工有限公司、上海华侠实业发展有限公司、上海香榭丽涂料有限公司、上海三科涂料化工有限公司、上海宝平建材有限公司、江苏晨光涂料有限公司、关西涂料（中国）投资有限公司、上海雷鸟涂料有限公司、亚士漆（上海）有限公司、巴斯夫化学建材（中国）有限公司、上海市建筑材料及构件质量监督检验站、上海市建筑科学研究院、上海建科检验有限公司。

本标准主要起草人：楼明刚、陶爱莲、李 杰、车燕萍、唐 磊、南 璇、王 强、王 燕、陶伟钧、许海峰、孙国妹、徐金枝、杨培培、杨 勉、陈家骅、许海峰、黄 涛、缪奇华、赵陈超、宋卫忠、繆国元、孟贤凤、杨 剑、王 影、祝国宝、周 强、胡晓珍、杨 霞、沈彩萍、范伟民。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——T31/01002-C001-2014。

T31

儿童水性内墙涂料

1 范围

本标准规定了儿童水性内墙涂料的术语和定义、产品分类、分等、要求、试验方法、检验规则与标志、包装和贮存。

本标准适用于以合成树脂乳液为基料、与颜填料及各种助剂配制而成的薄质涂层的内墙涂料，包括面漆和底漆，该产品主要用于（儿童）居室、幼儿园、学校、医院、儿童乐园及对环境有较高要求等场所的内墙墙面保护与装饰。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 1728-1979 (1989) 漆膜、腻子膜干燥时间测定法
- GB/T 1766—2008 色漆和清漆 涂层老化的评级方法
- GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样 (ISO 15528:2000, IDT)
- GB/T 5206-2015 色漆和清漆 术语和定义
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 (ISO 3696:1987, MOD)
- GB/T 8170 极限数值的表示方法和判定方法
- GB/T 9265—2009 建筑涂料 涂层耐碱性的测定
- GB/T 9268-2008 乳胶漆耐冻融性的测定
- GB/T 9278 涂料试样状态调节和试验的温湿度 (ISO 3270:1984, IDT)
- GB/T 9750 涂料产品包装标志
- GB/T 9756—2009 合成树脂乳液内墙涂料
- GB/T 9780—2013 建筑涂料涂层耐沾污性试验方法
- GB/T 13491-1992 涂料产品包装通则
- GB/T 15608 中国颜色体系
- GB 18582-2008 室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量
- GB/T 23981—2009 白色和浅色漆对比率的测定
- GB/T 23993-2009 水性涂料中甲醛含量的测定 乙酰丙酮分光光度法
- GB 24408-2009 建筑用外墙涂料中有害物质限量
- GB 24613-2009 玩具用涂料中有害物质限量
- GB/T 31414 水性涂料 表面活性剂的测定 烷基酚聚氧乙烯醚
- JG/T 481 低挥发性有机化合物 (VOC) 水性内墙涂覆材料

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 挥发性有机化合物 (VOC) volatile organic compounds

在所处大气环境的正常温度和压力下, 可以自然蒸发的任何有机液体和/或固体。

[GB/T 5206—2015, 定义 2.270]

3.2 挥发性有机化合物含量 volatile organic compounds content

在规定的条件下测得的涂料中存在的挥发性有机化合物的质量。

[GB/T 5206—2015, 定义 2.271]

3.3 总挥发性有机化合物 (TVOC) total volatile organic compound

用非极性色谱柱(极性指数小于 10)对采集样品进行分析, 保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物总和。

3.4 总挥发性有机化合物 (TVOC) 释放量 total volatile organic compounds (TVOC) emission level

在规定条件下, 试样向空气中释放的挥发性有机化合物总量。

4 产品分类、分等

儿童水性内墙涂料按涂层类型分为底漆和面漆。

面漆分为2个等级, 优等品和一等品(一等品主要适用学校、幼儿园等公共场所及工程建筑; 优等品适用于对环境要求更高的场所)。

底漆有害物质限量分为2个等级, 优等品和一等品(一等品主要适用学校、幼儿园等公共场所及工程建筑; 优等品适用于对环境要求更高的场所)。

5 要求

5.1 质量性能要求

5.1.1 底漆物理性能

底漆物理性能应符合表 1 的要求:

表1 底漆物理性能

项 目	指 标
容器中状态	无硬块, 搅拌后呈均匀状态
施工性	刷涂无障碍
耐冻融性 (3 次循环)	不变质
涂膜外观	正常
干燥时间 (表干) /h ≤	2
耐碱性 (24h)	无异常
抗泛碱性 (48h)	无异常

5.1.2 面漆物理性能

面漆物理性能应符合表2的要求：

表2 面漆物理性能

项 目	指 标	
	优等品	一等品
容器中状态	无硬块，搅拌后呈均匀状态	无硬块，搅拌后呈均匀状态
施工性	刷涂二道无障碍	刷涂二道无障碍
耐冻融性（3次循环）	不变质	不变质
涂膜外观	正常	正常
干燥时间（表干）/h ≤	2	2
对比率（白色和浅色 ^a ） ≥	0.95	0.93
耐碱性（24h）	无异常	无异常
耐洗刷性/次 ≥	10000	5000
耐沾污综合能力（白色和浅色 ^a ） ≥	45	45

^a 浅色是指以白色涂料为主要成分，添加适量色浆后配制成的浅色涂料形成的涂膜所呈现的浅颜色，按 GB/T 15608 中规定明度值为 6~9 之间（三刺激值中的 $V_{D65} \geq 31.26$ ）。

5.2 有害物质限量要求

底漆、面漆有害物质限量应符合表3的要求：

表3 底漆、面漆有害物质限量

项 目 ^a	指 标	
	优等品	一等品
挥发性有机化合物含量（VOC）/(g/L) ≤	10	10
苯、甲苯、二甲苯、乙苯总和/(mg/kg) ≤	50	
游离甲醛/(mg/kg) ≤	5	5
乙二醇醚及其酯类的总量 ^b /(mg/kg) ≤	100	
可溶性元素含量/(mg/kg) ≤	锑 (Sb)	60
	砷 (As)	25
	钡 (Ba)	1000
	镉 (Cd)	20
	铬 (Cr)	10
	铅 (Pb)	25
	汞 (Hg)	10
	硒 (Se)	500
六价铬 (Cr ⁶⁺) 含量/(mg/kg) ≤	0.2	

表 3 底漆、面漆有害物质限量 (续)

项 目 ^a	指 标	
	优等品	一等品
石棉含量/(%) ≤	0.1	
总挥发性有机化合物 (TVOC) 释放量/(mg/m ³) ≤	1.0	3.0
甲醛释放量/(mg/m ³) ≤	0.1	
邻苯二甲酸酯含量/% ≤	邻苯二甲酸二异辛酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) 含量总和	
	0.1	
邻苯二甲酸酯含量/% ≤	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) 含量总和	
	0.1	
烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 含量 ^c /(mg/kg) ≤	100	
^a 涂料产品所有项目均不考虑稀释配比。 ^b 包括乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯。 ^c 烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 含量为壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEO) 和辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEO) 的总和。		

6 试验方法

6.1 取样

产品取样应按GB/T 3186的规定进行。

6.2 试验的一般条件

6.2.1 试验环境

试板的状态调节和试验的温湿度应符合GB/T 9278的规定。

6.2.2 试验样板的制备

试验样板的制备按GB/T 9756-2009中5.2.2规定进行。

6.3 容器中状态

打开包装容器, 搅拌时无硬块, 易于混合均匀, 则评定为合格。

6.4 施工性

6.4.1 底漆施工性

用刷子在试板平滑面上刷涂试样, 刷子运行无困难, 则可评定为“刷涂无障碍”。

6.4.2 面漆施工性

用刷子在试板平滑面上刷涂试样, 涂布量为湿膜厚约100μm。使试板的长边呈水平方向, 短边与水平面成约85°竖放。放置6h后再用同样方法涂刷第二道试样, 在第二道涂刷时, 刷子运行无困难, 则可评定为“刷涂二道无障碍”。

6.5 耐冻融性

按GB/T 9268-2008中A法进行。

6.6 涂膜外观

将6.4试验结束后的试板放置24h，目视观察涂膜，若无显著缩孔，涂膜均匀，则评定为“正常”。

6.7 干燥时间

按GB/T 1728-1979（1989）中表干乙法的规定进行。

6.8 耐碱性

按GB/T 9265的规定进行，如三块试板中有两块未出现起泡、掉粉等涂膜病态现象，可评定为“无异常”，如出现以上病态现象，按GB/T 1766进行描述。

6.9 抗泛碱性

按GB/T 9756-2009附录A规定进行。

6.10 对比率

按GB/T 23981—2009规定进行，仲裁检验用聚酯膜法。

6.11 耐洗刷性

按GB/T 9756-2009的规定进行。

6.12 耐沾污综合能力

按GB/T 9780—2013中内墙涂料涂层耐沾污性试验方法的规定进行。

6.13 挥发性有机化合物含量（VOC）

按GB 18582-2008中附录A和附录B的规定进行，测试结果的计算按GB 18582-2008中附录A中A.7.2进行。

6.14 苯、甲苯、二甲苯、乙苯总和

按GB 18582-2008中附录A的规定进行。

6.15 游离甲醛

按附录A的规定进行。

6.16 乙二醇醚及其酯类的总量

按GB 24408-2009中附录A的规定进行，测试结果的计算按GB 24408-2009中附录A中A.7.3进行。

6.17 可溶性元素含量

按GB 24613-2009中附录B的规定进行。测试干漆膜中的可溶性重金属含量，结果以干漆膜质量计算。

6.18 六价铬含量

按GB 24408-2009中附录F的规定进行。

6.19 邻苯二甲酸酯含量

按GB 24613—2009中附录C的规定进行。

6.20 烷基酚聚氧乙烯醚（APEO）含量

按GB/T 31414的规定进行。

6.21 石棉含量

按附录B的规定进行。

6.22 总挥发性有机化合物（TVOC）释放量

按JG/T 481的规定进行。

6.23 甲醛释放量

按JG/T 481的规定进行。

7 检验规则

7.1 检验分类

分为出厂检验和型式检验。

7.1.1 出厂检验项目

底漆包括容器中状态、施工性、干燥时间、涂膜外观；面漆包括容器中状态、施工性、干燥时间、涂膜外观、对比率。

7.1.2 型式检验项目

本标准所列的全部技术要求均为型式检验项目。在正常生产情况下，每年至少进行一次型式检验。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。

7.2 组批规则

同一批原材料、同一工艺条件、同一釜生产的产品为一检验批。

7.3 检验结果的判定

检验结果的判定按GB/T 8170中全数值比较法进行。所有项目的检验结果均达到本标准的要求时，产品为符合本标准要求。

8 标志、包装和贮存

8.1 标志

按GB/T 9750的规定进行。如需加水稀释，应明确稀释比例。

按本标准检验合格的产品应在包装标志上明示“上海市儿童水性内墙涂料社会团体标准标识”。

8.2 包装

按GB/T 13491-1992中两级包装要求的规定进行。

8.3 贮存

产品贮存时应保证通风、干燥，防止日光直接照射，冬季时应采取适当防冻措施。产品应根据乳液类型定出贮存期，并在包装标志上明示。



T31

附 录 A
(规范性附录)
儿童水性内墙涂料中甲醛含量的测定 高效液相色谱法

A.1 范围

本附录规定了采用高效液相色谱法测定水性涂料中甲醛含量的方法。
本附录适用于甲醛含量不小于1mg/kg的水性涂料及其原材料的测试。

A.2 原理

乙腈作为萃取溶剂,用超声提取和离心分离相结合的方法萃取试样中甲醛。萃取液与2,4-二硝基苯肼在酸性条件下衍生化形成2,4-二硝基苯腙,采用高效液相色谱法或能满足精度的现行有效方法(如液相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法等)进行检测。根据标准工作曲线,计算试样中甲醛的含量。

注:也可选择其它经确认的回收率相当的萃取溶剂,如甲醇、水、甲醇-水溶液等。

A.3 试剂和材料

A.3.1 一般规定:除特别要求外,测试中仅使用已确认为分析纯的试剂,水应符合GB/T 6682一级水要求。

A.3.2 乙腈:HPLC级。

A.3.3 磷酸:纯度大于等于85%(质量分数)。

A.3.4 2,4-二硝基苯肼:纯度大于97%(质量分数)。

A.3.5 衍生化试剂:称取1g的2,4-二硝基苯肼(见A.3.3)置于100ml棕色容量瓶中,用磷酸(见A.3.2)稀释至刻度,摇匀。

注:此溶液不稳定,应现配现用。

A.3.6 甲醛溶液:约37%(质量分数)。

A.3.7 甲醛标准储备溶液(1g/L):移取2.8mL甲醛溶液(见A.3.5),置于1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混合均匀。按GB/T 23993-2009中规定的方法标定其准确浓度。

注1:甲醛标准储备溶液在4℃以下避光保存,有效期3个月。

注2:也可直接使用已知浓度的有证甲醛溶液标准物质。

A.3.8 甲醛标准溶液:10mg/L。移取1.0mL标定过的甲醛标准储备溶液(见A.3.6),置于100mL容量瓶中,用乙腈(见A.3.1)稀释至刻度,混合均匀。

注:甲醛标准溶液在4℃以下避光保存,有效期1个月。

A.4 仪器和设备

A. 4. 1 分析天平：精度1mg。

A. 4. 2 容量瓶：10mL、50mL、100mL、1000mL。

A. 4. 3 高速离心机：转速5000 rpm~20000 rpm，离心机腔体温度可控，配有10mL或其它规格离心管。

A. 4. 4 水浴锅。

A. 4. 5 活塞式移液枪：10mL、1000 μ L。

A. 4. 6 移液管：20mL、25mL。

A. 4. 7 有机相微孔滤膜：孔径0.22 μ m。

A. 4. 8 高效液相色谱仪：配有紫外检测器（UVD）。

注：也可选择其它类型的检测器，如二极管阵列检测器（DAD）、质谱检测器（MS）等。

A. 4. 9 超声波提取仪。

A. 5 分析步骤

A. 5. 1 取样

除另有商定外，按GB/T 3186的规定取样。

A. 5. 2 样品前处理

A. 5. 2. 1 萃取

准确称取样品2.5g试样（精确至1mg）于25mL容量瓶中，用乙腈（见A. 3. 2）稀释至刻度，混合均匀。超声提取10min后，移取上述溶液约7mL~10mL于离心管中，在离心机腔体温度不超过40℃下离心20min~30min，至上层出现清液。

注：如离心效果不佳，不能有效分层，可适当增大转速或增加离心时间。

A. 5. 2. 2 衍生化

准确移取4.0mL离心清液（见A. 5. 2. 1）于10mL离心管中，加入4.0mL乙腈（见A. 3. 2）、0.4mL衍生化试剂（见A. 3. 5），混合均匀，密闭管盖，在（23 \pm 2）℃环境中避光放置24小时进行衍生化。用0.22 μ m有机滤膜（见A. 4. 7）过滤，试样滤液用于高效液相色谱分析。

注1：若衍生化后产生不溶物，可通过离心获得上层清液。

注2：如试样中有杂质干扰测试结果时，需进行净化处理。

A. 5. 3 色谱条件

根据所用高效液相色谱仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不能给出色谱分析的普遍参数，以下参数已被证明对测试是合适的。

- (1) 色谱柱：C18反相柱，5.0 μ m，4.6 mm \times 250 mm，或相当者；
- (2) 柱温：25℃；
- (3) 流速：1.0mL/min；

- (4) 进样量: 20 μ L;
- (5) 检测波长: 354nm;
- (6) 流动相: 乙腈 (4.1): 水=65:35, 含0.1%磷酸。

a 色谱图

(7) 试样衍生液的色谱图如图A.1所示。

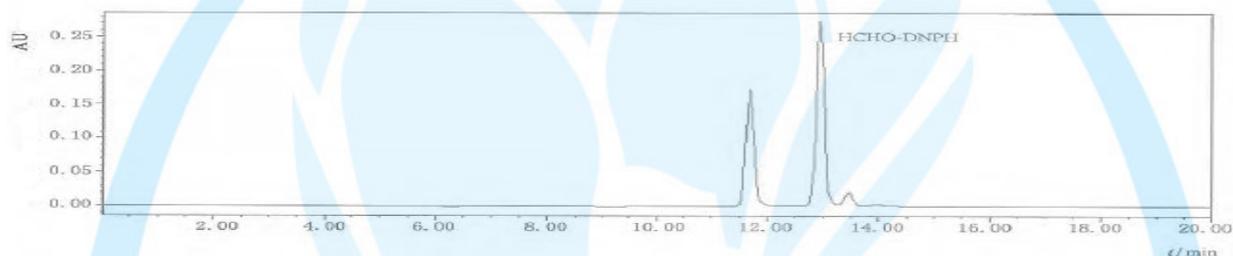


图 A.1 试样衍生液的色谱图

A.5.4 绘制标准工作曲线

A.5.4.1 配制甲醛标准工作溶液

分别准确移取0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0mL甲醛标准溶液(见A.3.8)于10mL容量瓶中,用乙腈(见A.3.2)稀释至刻度,配制成甲醛标准工作溶液。

A.5.4.2 衍生化

移取甲醛标准工作溶液(见A.5.4.1)各4.0mL于10mL离心管中,加入4.0mL乙腈(见A.3.2)、0.4mL衍生化试剂(见A.3.5),混合均匀,密闭管盖,在(23 \pm 2) $^{\circ}$ C环境中避光放置24小时进行衍生化。用0.22 μ m有机滤膜(见A.4.7)过滤,工作曲线滤液用于高效液相色谱分析。

A.5.4.3 色谱分析

衍生化结束4h内,按A.5.3的色谱条件测定工作曲线滤液(见A.5.4.2)。以甲醛标准工作溶液浓度为横坐标,2,4-二硝基苯腙的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。标准工作曲线的线性相关系数 R^2 应大于0.99,否则应重新制作新的标准工作曲线。

A.5.5 样品测定

衍生化结束4h内,按与绘制标准工作曲线(见A.5.4)相同的仪器测试条件测定试样滤液(见A.5.2.2),由保留时间定性,通过标准工作曲线得出甲醛浓度。每个样品重复测定两次,每批样品应做一个空白试验。若待测试样溶液的浓度超过标准工作曲线的浓度范围,则应对样品前处理适当调整后重新测定。

A.6 结果的计算与表示

按式(1)计算试样中甲醛的含量:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times S}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X——试样中甲醛的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c——由标准工作曲线得出的试样溶液中甲醛浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c₀——由标准工作曲线得出的空白溶液中甲醛浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V——试样溶液的定容体积，单位为毫升（mL）；

S——试样溶液的稀释因子；

m——试样质量，单位为克（g）。

计算两次测试结果的平均值，以平均值报出结果。当测定值小于1000mg/kg时，以整数报出结果。当测定值大于或等于1000mg/kg时，以三位有效数字乘以幂次方报出结果。

A.7 精密度

A.7.1 重复性

在重复性条件下，当测试条件不大于50mg/kg时，同一操作者两次测试结果的差值不大于2mg/kg；当测试结果大于50mg/kg时，同一操作者两次测试结果的相对偏差不大于10%。

A.7.2 再现性

在再现性条件下，当测试条件不大于50mg/kg时，不同实验室间测试结果的差值不大于4mg/kg；当测试结果大于50mg/kg时，不同实验室间测试结果的相对偏差不大于20%。

T31

附 录 B
(规范性附录)
儿童水性内墙涂料中石棉的测定

B.1 范围

本附录规定了采用 X 射线衍射仪、偏光显微镜、扫描电镜能谱仪测定涂料中石棉的试验方法。

本附录适用于各种涂料和涂料用原材料中石棉的测定。船舶材料、建筑材料、摩擦材料、密封材料、保温材料及非金属矿物等制品材料中石棉的测定也可参考本标准。

B.2 试剂和材料

B.2.1 石棉标准样品：温石棉（CAS号：12001-29-5）、透闪石石棉（CAS号：77536-68-6）、阳起石石棉（CAS号：77536-66-4）、直闪石石棉（CAS号：77536-67-5）、青石棉（CAS号：12001-28-4）、铁石棉（CAS号：12172-73-5）。

B.2.2 石棉参比样品：温石棉参比样品、透闪石石棉参比样品。

B.2.3 浸油：折射率 $n^{25^{\circ}\text{C}}$ =1.550、1.605、1.620、1.630、1.640、1.680、1.700；精度为 ± 0.005 。

B.2.4 混合溶剂：二甲苯与丙酮按体积比2：1混合。

B.2.5 载玻片：无色透明玻璃，厚度1mm，载玻片的清洁度应满足表面洁净，无雾状物、水迹和指印等要求（对着暗黑背景检查），且无可见的凹坑、颗粒状物、结石、划痕、断裂等缺陷。

B.2.6 盖玻片：无色透明玻璃（ $10\times 10\times 0.15$ ）mm，盖玻片的清洁度应满足表面洁净，无雾状物、水迹和指印等要求（对着暗黑背景检查），且无可见的凹坑、颗粒状物、结石、划痕、断裂等缺陷。

B.2.7 工具：玛瑙研钵、坩埚、标准筛（325目）、蒸发皿、镊子、回形针、滴管、毛刷、导电胶带、剪刀、洗耳球等。

B.2.8 仪器和设备

B.2.8.1 X射线衍射仪（XRD）：其性能应满足下列技术要求。

测角仪测角准确度优于 $0.02^{\circ}(2\theta)$ 。

仪器分辨率优于60%。

综合稳定率优于 $\pm 1\%$ 。

B.2.8.2 偏光显微镜（PLM）：双目偏光显微镜，配备 $10\times$ 和 $40\times$ 物镜、 $10\times$ 和 $40\times$ 色散染色物镜、蓝色滤光片及 λ 补偿板。应配有照相装置，并可与电脑连接。

B.2.8.3 扫描电镜能谱仪（SEM/EDS）：具有低真空扫描模式。

B.2.8.4 箱式马弗炉：满足 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的温度范围，且波动度在 10°C 以内。

B.2.8.5 高速离心机：转速 $5000\text{rpm}\sim 15000\text{rpm}$ 。

B.2.8.6 烘箱：可自动调控温度，精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

B.2.8.7 天平：精度0.01g。

B.3 试验原理

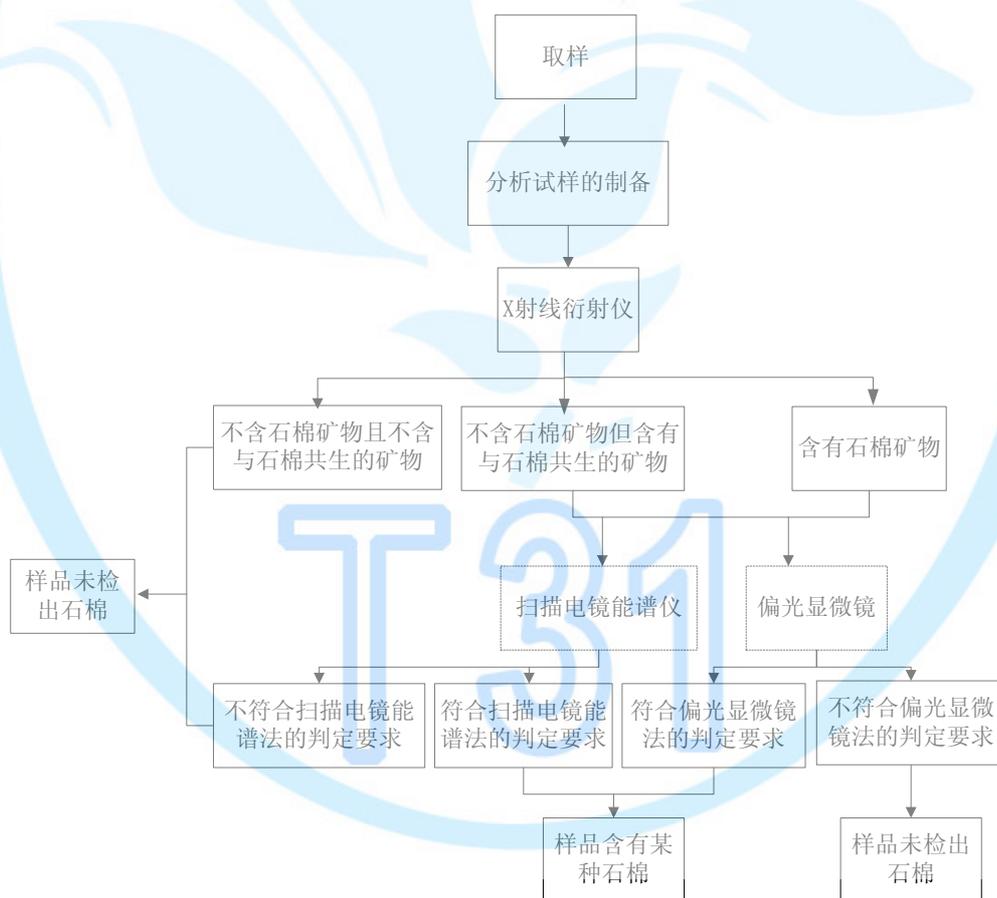
B.3.1 X射线衍射法：每种石棉都有其特定的X射线衍射特征，据此可判定石棉种类。

B.3.2 偏光显微镜法：每种石棉都有其特定的形态和光性特征，据此可判定石棉种类。

B.3.3 扫描电镜能谱法：每种石棉都有其特定的形态和特征元素，据此可判定石棉种类。

B.4 试验方法

在X射线衍射法分析的基础上，同时结合偏光显微镜法或/和扫描电镜能谱法对涂料中石棉进行定性分析，判定是否含有石棉。涂料中石棉的测定流程图，如图1所示。



涂料中石棉的测定流程图

B.5 取样

产品按GB/T 3186规定取样，也可按商定方法取样。取样量根据检验需要确定。

B.6 分析试样的制备

B.6.1 液体样品的制备（离心法）

B.6.1.1 按产品明示的配比混合各组样品，搅拌均匀后，称取约15g试样于50mL离心管，再加入混合溶剂（见B.2.4）至接近离心管体积的2/3处，将样品和混合溶剂（见B.2.4）混合均匀后，放在离心机中按产品明示的配比混合各组样品，搅拌均匀后，称取约15g试样于50mL离心管，再加入混合溶剂（见B.2.4）至接近离心管体积的2/3处，将样品和混合溶剂（见B.2.4）混合均匀后，放在离心机中离心分离20min，然后将上层清液倒掉，再继续按上述要求加入混合溶剂（见B.2.4）进行离心分离，共重复3次，沉降部分最后再加入丙酮离心分离一次。

注1：也可采用其它合适的溶剂进行离心分离。

注2：离心转速、离心时间和离心次数等可根据实际离心分离效果进行调整。

B.6.1.2 将经过多次分离后的沉降部分（颜填料和少量残余溶剂），转入表面皿上，在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下烘干。将离心剩余物置于干燥器中，冷却至室温，获得离心试样。

注：如果烘干后的离心试样中有硬块，无法研磨，说明有机物未离心干净，则需要重新取样离心，或直接采用灰化法。

B.6.2 固体样品的制备（灰化法）

取适量的试样（能够获得灰分不小于4g），置于干净的陶瓷坩埚中。将盛有样品的坩埚放入箱式马弗炉中，设定温度为 300°C ，进行预烧，升温速度不大于 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，达到设定温度后保温1h，然后以不大于 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 450°C ，保温4小时。将灰分置于干燥器中，冷却至室温，获得灰化试样。

注：也可使用低温真空灰化装置对试样进行灰化。

B.6.3 研磨过筛

将离心试样或灰化试样放入玛瑙研钵中进行研磨，用 0.045mm 筛子过筛，取通过筛子的粉末试样备用。

注1：离心试样或灰化试样取适量用于研磨，剩余部分备用。

注2：粒径合适时，经离心或灰化后的试样可直接进行分析。

注3：对于不含有机物的固态样品，如非金属矿物、涂料用原材料等，可直接进行研磨过筛。

注4：研磨应采用边磨边过筛的方式，以防止样品过度研磨，造成石棉晶体形态或晶格受损，影响测试结果。

注5：分析试样的制备应在有通风柜和个人防护条件下进行。

B.7 X射线衍射法

B.7.1 校准

B.7.1.1 为了满足质量控制和方法检出限的要求，每次都应使用已知含量的石棉参比样品对X射线衍射仪进行校准；石棉参比样品的参数见表1。对于某一具体的X射线衍射仪，可能需要采用不同的条件进行优化。

表 1 石棉参比样品的参数

石棉参比样品	参比物质	外观形状	质量分数/ (%)	XRD特征峰 (2θ)
温石棉参比样品	温石棉	白色粉末	0.1	12.05°
透闪石石棉参比样品	透闪石石棉	白色粉末	0.1	10.57°

B.7.1.2 制样：对于框式装样器，采用背压法制片，将样品框置于光玻璃板上，装入石棉参比样品，垂直压制成型，把样品贴光玻璃的一面作为测试面。压片时力度适中，避免样品择优取向，影响测试结果。对槽式装样器，将样品均匀撒入槽内，用平直刮板刮去多余样品，使样品表面与槽面平行。

注：在装样器上装填样品以获得平整的表面是X射线分析中很重要的一个步骤。测试时试样表面的波纹或凹痕由于偏心率误差，将引起偏差和衍射峰强度的变化。

B.7.1.3 分别对温石棉参比样品(2θ：11.0°~12.5°)和透闪石石棉参比样品(2θ：10.0°~11.0°)进行慢速扫描。当两种石棉特征衍射峰均能在其谱图出现时，可确认该仪器的测量精度满足本标准要求。如果石棉特征衍射峰在其谱图未出现或只有一种石棉特征衍射峰出现，应对X射线衍射仪的技术参数继续进行优化，直至仪器能够检出两种石棉的特征衍射峰，并记录其峰强度和扫描时的技术参数。

B.7.2 制样

按 B.7.1.2 的操作要求进行制样。

B.7.3 测试

B.7.3.1 按B.7.1.3的优化条件设置仪器参数。

B.7.3.2 首先，对分析试样进行全角度的快速扫描(2θ：5.0°~70.0°)，以确定样品的基本物质组成，对样品进行预判断；然后，对石棉特征衍射峰(见表2)出现的区域(2θ：10.0°~12.5°)进行慢速扫描。

表 2 石棉主要特征衍射峰的典型数据

石棉矿物	2θ /°	d/Å	I	hkl	2θ /°	d/Å	I	hkl	2θ /°	d/Å	I	hkl	JCPDS
温石棉	12.05	7.36	100	002	24.27	3.66	50	004	-	-	-	-	25-0645
透闪石石棉	10.57	8.377	100	110	28.61	3.119	69	310	33.13	2.699	71	151	44-1402
直闪石石棉	10.63	8.330	70	210	27.55	3.230	50	440	29.35	3.060	100	610	16-0401
阳起石石棉	10.51	8.420	75	110	28.61	3.117	100	310	33.07	2.709	55	151	41-1366
铁石棉	10.63	8.320	100	110	29.04	3.072	20	310	34.00	2.635	30	061	42-0545
青石棉	10.63	8.310	100	110	28.92	3.080	75	310	33.07	2.706	40	151	20-0376

B.7.4 结果

B.7.4.1 如果在X射线衍射图中，没有出现任何石棉的特征衍射峰或强度低于该位置上石棉参比样品的衍射峰强度，且样品中未检测到与石棉共生的矿物，则判定该样品未检出石棉。

注 1: 与石棉共生的矿物有滑石粉、海泡石、白云石、斜绿泥石、水镁石、菱镁石、凹凸棒石、蛭石、坡缕石、橄榄石等。与滑石粉共生的石棉多为温石棉或透闪石石棉。

注 2: 阳起石石棉、直闪石石棉、青石棉、铁石棉的特征衍射峰强度可参比透闪石石棉参比样品进行判定。

B. 7. 4. 2 如果在X射线衍射图中, 没有出现任何石棉的特征衍射峰或强度低于该位置上石棉参比样品的衍射峰强度, 但样品中检测到有与石棉共生的矿物, 则需要再用偏光显微镜法(10)或扫描电镜能谱法(11)加以确认。

B. 7. 4. 3 如果X射线衍射图在 $10^{\circ}\sim 12.5^{\circ}(2\theta)$ 出现特征衍射峰, 且强度大于或等于该位置上石棉参比样品的衍射峰强度, 则判定样品中可能含有相应种类的石棉, 再用偏光显微镜法(10)或扫描电镜能谱法(11)加以确认。

B. 8 偏光显微镜法

B. 8. 1 制样

B. 8. 1. 1 根据X射线衍射法测得的疑似石棉种类, 按表3选择合适折射率的浸油制备浸油片。

表 3 石棉的光性特征

性质	温石棉	透闪石石棉	直闪石石棉	阳起石石棉	铁石棉	青石棉
颜色	无色	无色	无色	无色或黄绿色	灰褐色	蓝色
多色性	无	无或弱	无	弱中	弱中	强
延性符号	+	+	+	+	+	-
消光类型	平行	近平行	平行	近平行	平行	平行
折射率 α (λ_D)	1. 544	1. 606	1. 608	1. 644	1. 676	1. 688
折射率 γ (λ_G)	1. 552	1. 634	1. 624	1. 652	1. 692	1. 696
浸油的 折射率 $n^{25^{\circ}}$	1. 550	1. 605 1. 620	1. 605 1. 620	1. 630 1. 640	1. 680	1. 700

注 1: 如果不能确定纤维的折射率, 可以从折射率最小的浸油 ($n^{25^{\circ}}=1.550$) 开始试验, 逐步试验折射率增大的浸油。

注 2: 不同地区的石棉的光性特征会有些差异, 有时透闪石石棉和直闪石石棉难以区分, 可归为一类处理。大多数情况下透闪石石棉选用折射率为 1.605 的浸油, 直闪石石棉选用折射率为 1.620 的浸油。

B. 8. 1. 2 取微量试样, 置于载玻片上, 滴适量浸油, 并用回形针将分析试样在浸油中分散均匀, 加盖盖玻片, 按住盖玻片轻轻揉动, 使颗粒充分润湿和分散。如果薄片中出现颗粒堆积、重叠或盖片下有气泡, 则应重新制备浸油片。

注: 有时, 可以从试样中挑出纤维状粒子, 直接制备浸油片。

B. 8. 1. 3 如果X射线衍射法测得试样中可能同时含有蛇纹石和角闪石类的两种或多种石棉, 则需要不同折射率的浸油分别制备浸油片。

B. 8. 1. 4 每个试样至少制备3个浸油片, 每个浸油片中不少于500个颗粒。

B. 8. 2 测试

B.8.2.1 先用低倍率物镜对试样进行观察，获得试样在显微镜下的全面信息，再选择中~高倍率物镜对可疑纤维做进一步鉴定。

B.8.2.2 显微镜下石棉的测定内容（见表4）应包括两个基本内容：石棉形态特征的观察和石棉光性特征的鉴定（见表3）。

本标准鼓励选用新技术、新方法进行石棉光性特征的鉴定。

示例：滑石粉、绿泥石、海泡石、云母是涂料中常见的矿物原材料，在显微镜下可能出现“长条状”颗粒形态，应注意与石棉区分。

表4 显微镜下石棉的测定内容

类型	石棉形态特征	石棉光性特征 ^a	判定要求
必要依据（I）	长径比>3	a) 折射率（突起）； b) 色散染色。	石棉形态特征和石棉光性特征应全部符合。
补充依据（II）	1) 集合体时出现束状平行纤维或显示可劈分性； 2) 束状纤维端部有磨损迹象； 3) 纤维呈线状或出现弯曲； 4) 呈细长针柱状；	5) 颜色； 6) 多色性； 7) 双折射率（干涉色）； 8) 延性符号； 9) 消光类型；	石棉形态特征和石棉光性特征应部分符合，至少需满足其中四条。
^a 石棉光性特征的鉴定见表3。			

B.8.2.3 由于样品的差异，并非所有的石棉特征在显微镜下均可观测到。根据显微镜鉴定的特点和石棉特征的重要程度，将测定内容分为2个级别作为石棉是否存在的判定依据：必要依据（I）和补充依据（II）。必要依据内容是石棉必须具备的基本条件，为不可或缺的条件；补充依据内容是石棉的重要特征，但并非所有的形态特征和光性特征都能在显微镜下观测到，其中有部分能被观测到，该部分内容可作为必要依据的补充。

B.8.2.4 对3个浸油片依次进行测试，当其中1个浸油片中检测到石棉时，可判定该样品含有石棉，并可终止测试；否则应将3个浸油片依次测试完毕。

B.8.3 结果

B.8.3.1 如果镜下测试结果不能同时符合所有必要依据要求，则判定该样品未检出石棉。

B.8.3.2 如果镜下测试结果能同时符合所有必要依据要求，但不能同时符合补充依据所列判定要求，则判定该样品未检出石棉。

B.8.3.3 如果镜下测试结果同时满足必要依据和补充依据所列判定要求，则判定该样品含有某种石棉。

B.9 扫描电镜能谱法

B.9.1 校准

B.9.1.1 一般情况下，由于分析试样不导电，需要在低真空低电压模式下，用背散射电子检测器对样品进行观察；也可以对样品表面进行镀膜处理，然后用二次电子检测器对样品进行观察。

B.9.1.2 如果扫描电镜在100倍~10000倍的放大倍数下能够清晰的观察石棉标准样品的形貌，说明仪器符合测试的要求，否则需要对扫描电镜的仪器参数进行优化，直至能够清晰的观察试样形貌。

B.9.1.3 为了完成能谱仪的校准，需要测试温石棉、铁石棉、青石棉、透闪石石棉、阳起石石棉及直闪石石棉等石棉标准样品的X射线能谱。商业温石棉、铁石棉、青石棉、透闪石石棉、阳起石石棉及直闪石石棉的化学组成不会发生很大变化，将未知试样的能谱图与标准石棉样品的能谱图进行比较，就可以判定石棉种类。

注：附录E和附录F提供了可供参考的石棉形貌和标准X射线能谱图。

B.9.2 制样

取三份适量的分析试样，均匀撒在贴有导电胶或双面胶的扫描电镜样品载台上，用洗耳球吹去样品台表面的颗粒，然后进行镀膜处理。

注1：有时，可以从试样中挑出纤维状粒子，直接制样。

注2：镀膜时间不能太长，否则会掩盖石棉表面的形貌信息。

B.9.3 测试

将制备好的三个试样放在扫描电镜下观察，在100倍~10000倍的放大倍数下移动视野并计数，每个试样至少观测1000个粒子，观察并记录试样中与石棉形态相符的纤维状粒子数，并进行能谱测试。

B.9.4 结果

如果三个试样合计3000个粒子中，纤维状粒子数达到4个或4个以上，且能谱测试结果符合石棉标准样品的能谱数据，则判定该样品含有某种石棉；否则判定该样品未检出石棉。

B.10 石棉判定

B.10.1 本标准只对样品进行定性测定，测试结论为“含有某种石棉”或“未检出石棉”。

B.10.2 X射线衍射法未检测到石棉，且试样中未检测到与石棉共生的矿物，则判定该样品“未检出石棉”。

B.10.3 X射线衍射法未检测到石棉，但试样中检测到与石棉共生的矿物，同时经偏光显微镜法或扫描电镜能谱法鉴定，该矿物不符合石棉特征，则判定该样品“未检出石棉”；同时经偏光显微镜法或扫描电镜能谱法鉴定，该矿物符合石棉特征，则判定该样品“含有某种石棉”。

B.10.4 X射线衍射法检测到某种石棉的特征衍射峰，同时经偏光显微镜法或扫描电镜能谱法鉴定，该矿物不符合石棉特征，则判定该样品“未检出石棉”；同时经偏光显微镜法或扫描电镜能谱法鉴定，该矿物符合石棉特征，则判定该样品“含有某种石棉”。

B.11 测试方法检出限

温石棉、透闪石石棉、阳起石石棉、直闪石石棉、青石棉及铁石棉的检出限均为0.1%。