

ICS 87.040
G 50

a 口

中华人民共和国国家标准

GB/T 6824—2008
代 替 GB/T 6824—1986

船底防污漆铜离子渗出率测定法

Determination for release rate of copper-ion for antifouling paint on ship bottom

2008-01-11 发布

2008-07-01 实施

>協 **rgtg** 件布

前 言

本标准对应于 iso 15181-2:2000(《色漆和清漆—防污漆中杀菌剂渗出率的测定 第2部分:萃取液中铜离子浓度的测定和渗出率的计算》(英文版)),与 ISO 15181-2:2000 的一致性程度为非等效。

本标准代替 GB/T 6824-1986(《船底防污漆铜离子实海渗出率测定法》)。

本标准与 GB/T 6824-1986 相比主要变化如下:

——增加规范性引用文件章节;

——用 ISO 15181 规定的原子吸收光谱法代替二乙氨基二硫代甲酸钠法测定铜离子的渗出率;

——测定范围由 0~50 mg/100 mL 改为 0~200 mg/L;

——用室内人造海水浸泡和渗析代替实海环境浸泡和天然海水渗析;

——试验周期用设定取样日代替逐月测试;

——试样基底用聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸酯测试圆筒代替聚酯玻璃钢板,渗出液的制备方法用旋转测试代替振荡试验法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位:中国船舶重工集团公司第七二五研究所、中国化工建设总公司常州涂料化工研究院。

本标准主要起草人:姚敬华、金晓鸿、苏春海、叶章基、徐初琪、陈乃洪。

本标准于 1986 年 9 月首次发布,本次为第一次修订。

仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

标格达
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

仪器
www.biuged.com

标格达仪器
www.biuged.com

仪器
www.biuged.com

船底防污漆铜离子渗出率测定法

1 范围

本标准规定了用原子吸收光谱法测定以氧化亚铜为防污剂的防污漆在人造海水中铜离子的渗出率的试验装置、程序和方法。

本标准适用于以氧化亚铜为防污剂的船底防污漆。

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 3186—2006 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料取样（ISO 15528: 2000, IDT）

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682—1992, neq ISO 3696 = 1987）

GB/T 7790 1996 防锈漆耐阴极剥离性试验方法

GB/T 13452.2 色漆和清漆 漆膜厚度的测定（GB/T 13452.2-1992, eqv ISO 2808 = 1974）

3 原理

将涂有防污漆的测试筒浸入装有人造海水的储存槽内，在一定的时间间隔，将各个测试筒转移到独立的装有相同人造海水的渗出率测试容器中进行旋转，旋转完毕后再放回储存槽。然后取渗出率测试容器中的渗出液（如有需要，可按要求进行萃取），用原子吸收光谱法或能满足精度的现行有效的方法进行分析，得出渗出液中铜离子的浓度，计算出船底防污漆铜离子的渗出率。

4 试验装置

4.1 测试筒：聚甲基丙烯酸酯或聚碳酸酯圆筒，圆筒外直径 $M65 \pm 5$ mm, 高 70 mm ~ 100 mm, 测试筒两头须用耐水材料密封，并在一端粘接一根连接杆，使之有足够的长度与旋转装置连接。

4.2 储存槽：使用惰性材料（聚碳酸酯等）制造，容积要求至少可浸入 4 个测试筒。储存槽内的人造海水应循环通过一个泵和过滤装置，以使人造海水中铜离子的浓度低于规定水平，如有需要，可增加泵或过滤装置的数量。循环水的出口与入口应设置在适当的位置，使水槽中的人造海水能以平缓且相对均匀、一致的流速流过测试筒，控制水温在 (23 ± 2) °C, pH 值为 7.8 ~ 8.2 之间，盐度为 3.0% ~ 3.5%，见图 1。

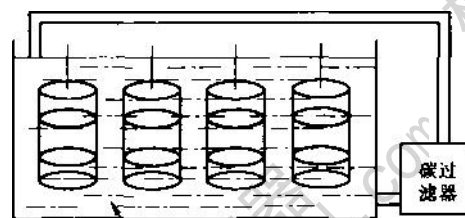
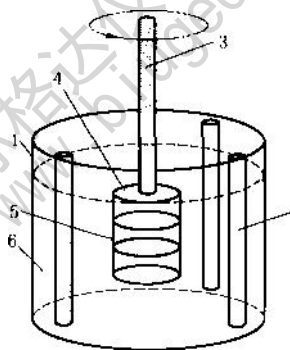


图 1 储存槽示意图

4.3 渗出率测试容器：容积为 1.8 L~2.2 L 的聚甲基丙烯酸酯或聚碳酸酯圆桶，直径 120 mm~150 mm, 高 170 mm~210 mm, 恒温 (23 ± 2) °C, 用丙酮或二氯甲烷将 3 根直径 4 mm ~ 8 mm 的聚甲基丙烯酸酯或聚碳酸酯圆

棒均匀粘附于圆桶内壁，并高出水面 10 mm,作为缓冲装置，以防止测试筒旋转时海水产生漩涡，见图 2。



- 1-----圆筒容器;
- 2-----缓冲棒;
- 3-----转轴;
- 4-----测试筒;
- 5-----涂漆区;
- 6-----人造海水。

图 2 渗出率测试装置示意图

4.4 旋转装置：放置于渗出率测量容器正上方位置，用于旋转测试筒；转速为 $(60 \pm 5) \text{ r/min}$ [$(0.2 + 0.02) \text{ m/s}$]。旋转装置不能接触到人造海水。

4.5 恒温水浴箱：控制温度为 $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,可放入 1 个或多个渗出率测试容器。

4.6 原子吸收光谱仪：响应底限不大于 10 mg/L 。

4.7 取样分配器：自动化取样。

4.8 容量瓶：有适宜的容积。

5 试剂和溶液配制

除特别注明外，所用试剂均为分析纯，并只能使用符合 GB/T 6682 规定的纯度至少为 3 级的水。

5.1 清洁试剂和溶液（用于清洁试验用品，要求使用如下溶液之一）

5.1.1 浓盐酸：密度约为 1.189 g/mL 。

5.1.2 10%（体积分数）盐酸溶液或 10%（体积分数）硝酸溶液。

5.1.3 0.1 mol/L 盐酸溶液或 0.1 mol/L 碳酸氢钠溶液。

5.2 试验试剂和溶液

5.2.1 浓硝酸：密度约为 1.42 g/mL 。

5.2.2 人造海水：人造海水应依照 GB/T 7790-1996 附录 A 规定的要求进行配制。

5.2.3 铜标准溶液 I：准确称取 $1.3418 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （分析纯），置于 250 mL 容量瓶中，用二次蒸馏水溶解，并加入 2.5 mL 浓硝酸（5.2.1）酸化，用二次蒸馏水稀释至刻度，得到稳定的铜离子标准储备液。此标准储备溶液铜离子浓度为 2 mg/mL 。

5.2.4 标准校正溶液：在测试浓度范围内，按 5.2.3 方法用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （分析纯）配制一个已知浓度的标准校正样品。

6 取样

按 GB/T 3186-2006 的规定取样。

7 试样制备

7.1 每个待测样品均制备 3 个平行试样。

7.2 将未涂漆的测试筒浸渍于浓盐酸 (5.1.1) 中 0.5 h, 或任意一种酸溶液 (5.1.2) 中 6 h 进行清洗, 以除去测试筒表面的污染物, 再用二次蒸馏水进行清洗。将待涂装试验区的表面用 20 目的砂纸轻轻打磨以提高附着力。在涂装待测涂料前, 应将打磨面上的灰尘清除干净。

7.3 将测试筒外表面底部及上端 1 cm~2 cm 处用胶带纸覆盖, 并在测试筒中部准确预留一个面积为 100 cm² 的环形试验区, 在该试验区涂装待测涂料样品至规定厚度, 漆膜需光滑完整 (若使用刷涂, 则在漆膜表面不能留有刷痕)。涂装完毕后, 应在漆膜干透前揭去胶带纸。注意: 应确保涂层不被损伤且胶带纸覆盖的空白部位未被涂料污染。

7.4 涂装好的测试筒应放置于温度 (23 ± 2) °C, 相对湿度为 (50 ± 5) % 的环境中不少于 7 d, 或根据产品的技术要求进行干燥。

7.5 用无损检测法测量干膜厚度, 测量方法按照 GB/T 13452.2, 漆膜厚度要求达到 100 μm~200 μm。在渗出率测试试验过程中, 若漆膜会损耗且其厚度会降至低于 50 μm, 则应增加初始的漆膜厚度 (注: 有特殊要求的除外)。以待测涂料样品编号或名称对测试筒进行标识, 记录。

7.6 按 7.2 制备一个空白测试筒。

7.7 若在同一组样品中有多种涂料, 则在相同的测试时间和储存槽内, 只需要使用一个空白测试筒。

8 浸泡试验

8.1 将试验用器具浸渍于浓盐酸 (5.1.1) 中 0.5 h, 或任意一种酸溶液 (5.1.2) 中至少 6 h, 进行彻底清洁, 再用蒸馏水清洗, 烘干, 以清除试验用品上的污染物。储存槽及其他相关设备也需进行相应的清洁处理。

8.2 向储存槽中加入人造海水 (5.2.2) 并按 4.2 要求调节至稳定状态。

8.3 将试验测试筒和空白测试筒放入储存槽, 在适宜位置固定, 漆膜应完全浸渍于人造海水中, 并使人造海水能从其四周匀速流过。

8.4 每隔 1 d 监测一次人造海水的温度和 pH 值, 根据需要可使用 0.1 mol/L 的盐酸溶液或 0.1 mol/L 的碳酸氢钠溶液 (5.1.3) 进行调节。

8.5 每隔 7 d 监测一次人造海水盐度, 根据需要按要求进行调节。

8.6 在每个取样日 (见 8.7, 8.8), 对人造海水取样并检测铜离子浓度, 若铜离子浓度超过极限 (见附录 A), 则应更换过滤器。

8.7 在浸泡至第 1, 3, 7, 10, 14, 21, 24, 28, 31, 35, 38, 42 和 45 天取样日时, 取出测试筒放入渗出率测试容器中进行铜离子析取试验 (见第 9 章)。

8.8 若测试时间需超过 45 d, 则在其后的试验过程中至少每隔 7 d 进行一次铜离子析取试验直至铜离子渗出趋于平缓。

9 析取试验

9.1 试验前, 所有试验用品需按 8.1 进行清洁。

9.2 在每个渗出率测试容器中装入 1 500 mL 新鲜人造海水, 温度控制 (23 ± 2) °C。

9.3 从储存槽中取出测试筒, 将其在空气中停顿约 10 s, 使之不再有水滴滴下后放入装有至少 500 mL 人造海水的干净斜口烧杯中清洗 10 s, 取出在空气中停顿 10 s 后, 立刻放入渗出率测试容器中。将测试筒连接到旋转装置上, 调节旋转装置以确定漆膜完全浸渍于人造海水中, 即刻开始旋转。到达预定时间后 (见附录 A), 将测试筒取出放回储存槽。注意, 在转移过程中, 切勿触摸或刮伤漆膜, 应避免漆膜变干。

9.4 用量筒量取 50 mL~100 mL 渗出率测试容器中的渗出液, 以原子吸收光谱仪进行检测, 得出渗出液中铜离

子的浓度。

9.5 采用相同的方法制备空白溶液。

10 测试分析

10.1 标准曲线的绘制

10.1.1 标准参比溶液的配制

取 5 mL 铜标准溶液 I (5.2.3) 于 1 000 mL 容量瓶中, 用符合要求的蒸馏水定容至刻度, 得铜标准溶液 U, 此标准溶液铜离子浓度为 10 μg/mL。进行分析试验时, 根据试验需求取铜标准溶液 II 配制一组铜离子浓度适宜的标准参比溶液。以上溶液均应在使用当天配制。

10.1.2 仪器设置

10.1.2.1 将铜空心阴极灯安装在光谱仪(4.6)上, 按仪器说明选定测定铜的最佳条件。为取得最大吸收, 单色器波长应设置于 324.8 nm。

10.1.2.2 根据吸入器-燃烧器的特性, 调节燃气与助燃气的流量, 点燃火焰。调整仪器, 使浓度最高的标准参比溶液吸光度达到最大值。

10.1.3 标准曲线

按仪器分析程序进行空白溶液(9.5)和标准参比溶液(10.1.1)的分析, 得到以浓度为横坐标, 以吸光度值为纵坐标的铜离子浓度标准曲线, 并以标准校正溶液(5.2.4)进行验证测试, 测试结果符合要求即可进行试验测定。

10.2 试验溶液测定

采用原子吸收光谱分析仪检测由第 9 章所得渗出液的铜离子浓度。若同一样品测试结果的相对标准偏差大于 10%, 则放弃这一数据, 重新取样进行分析。

10.3 计算

10.3.1 计算铜离子的渗出率, 单位为 mg/(cm²·d)。若 3 个平行样测试结果的相对标准偏差大于 20%, 则应对检测过程进行复查, 若有迹象表明其中之一的分析结果存在失误, 则在计算过程中对此数据忽略不计, 以其他两个试样的检测结果为准。

10.3.2 计算铜离子的平均渗出率 [mg/(cm²·d)] 和 45 天(或 73 天)的累积渗出率 [mg/(cm²·d)]。

11 试验结果

11.1 渗出率测试容器中试验溶液的铜离子渗出浓度计算按式(1):

$$p(\text{Cu}) = 0.001 \times F \times \dots \dots \dots (1)$$

式中:

$P(\text{Cu})$ ——铜离子渗出浓度, 单位为微克每升(μg/L);

p_v ——渗出液中铜离子的质量浓度, 单位为微克每升(μg/L);

P_B ——人造海水空白溶液中铜离子的质量浓度, 单位为微克每升(μg/L);

F ——渗出液样品的校正因子, $F=1.01$ 。

11.2 渗出率计算按式(2):

$$R = p(\text{Cu}) \times V \times 24 / Q \times A \dots \dots \dots (2)$$

式中:

R ——铜离子渗出率, 单位为微克每平方厘米天 [μg/(cm²·d)];

V ——渗出率测试容器中人造海水的体积, 单位为升(L);

t ——测试筒浸渍于渗出率测试容器中旋转的时间, 单位为小时(h);

A ——漆膜表面积, 单位为平方厘米(cm²)。

若(2)式中溶液体积和漆膜测试面积采用的数值固定,则计算公式可简化为式(3):

$$R = p(\text{Cu}) \times 1.5 \times 24 / (f \times 100) = p(\text{Cu}) \times 0.36 / f \dots\dots\dots (3)$$

11.3 14天累积渗出率的计算按式(4):

$$\begin{aligned} &= R_1 + 27R_3 + 4R_7 + 3i_{10} + 4R_4 + [2(R - R_3)/2] + [4(7R_3 - R_1)/2] + \\ & [3(R_7 - R_{10})/2] + [4(R_0 - R_u)/2] \\ R_4 &= R_1 + [2(R + J^3)/2] + [4(7^3 + \text{晶})/2] + [3(1^{??} + R_0)/2] + [4(R_0 + R_n)/2] \\ \text{总} &= 2R + 3R_3 + 7/2 \text{ 岛} + 7/2 R_0 + 2R_u \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

式中:

- 14天的累积渗出率,单位为微克每平方米天[Mg/(cm²·d)];

R₃₇...—第1、3、7...天取样F1的渗出率,单位为微克每平方米天[fzg/(cm²·d)]。

1.4 45天累积渗出率的计算公式如式(5):

$$\begin{aligned} R_{45} &= 2R + 3R_3 + 7/2 J^7 + 7/2 R_0 + 11/2 J^4 + 5R_{21} + 7/2 \text{ 死} 4 + 7/2 R_{28} + 7/2 R_1 + \\ & 7/2 R_{35} + 7/2 \text{ 瓦} 8 + 7/2^{42} + 3/2 R^{\dots\dots\dots} (5) \end{aligned}$$

式中:

^5- 45天的累积渗出率,单位为微克每平方米天[Mg/(cm²·d)];

R₃₇...—第1、3、7...天取样日的渗出率,单位为微克每平方米天[Mg/(cm²·d)]。

11.5 若试验进行至第73天,则73天累积渗出率的计算公式如式(6):

$$\begin{aligned} \text{殆} 3 &= 2R_1 + 3R_3 + 7/2 R_7 + 7/2 R_0 + 11/2 J^4 + 5R_i + 7/2 R_{21} + 7/2 R_M + 7/2 R_i + \\ & 7/2 R_{35} + 7/2 R_{38} + 7/2 R_{42} + 5R_{i3} + 7R_{52} + 7R_{59} + 7R_{ss} + 7/2 R_{73} \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

式中:

用3—73天的累积渗出率,单位为微克每平方米天 Cfzg/Ccm²·d];

R_{1.3.7}--第1、3、7...天取样日的渗出率,单位为微克每平方米天 g/(cm²·d)]。

11.6 通过平均第21天到最后一天(第45天或第73天)各取样日渗出率的测量值即可计算出防污涂 料铜离子的平均渗出率(mg/cm²·d)。若第21天的渗出率测量值高于所计算出的平均渗出率,则可认为此时涂料中铜离子的渗出还未达到稳定状态。将第21天的渗出率测量值与其后直至最后一天各取 样日的渗出率测量值进行比较,若标准偏差不小于2,则应将第21天的渗出率数据从平均值的计算中 舍弃,并以同样的方法对第24天的渗出率数据进行评估。

11.7 绘制渗出率曲线:由各取样日的测定值绘制成试验样品的铜离子渗出率曲线图。

12 精密度

采用本标准试验方法对同一样品进行检测,不同实验室所得结果,在绝大多数情况时(95%的情况)的误差为:

- 14天累积渗出率结果之差不大于10%;
- 45天累积渗出率结果之差不大于14%;
- 21天至45天的累积渗出率结果之差不大于23%。

13 试验报告

试验报告至少应包括下列内容:

- 试验样品的型号和名称;
- 注明标准编号或相应的方法;

GB/T 6824—2008

- 试验条件和试验日期；
- 试验结果；
- 试验单位。

附录 A
(资料性附录)

表 A.1 对试验条件的补充说明

1	储存槽过滤器类别	选用螯合离子交换树脂(其可用于清除海水中的金属离子)和一个活性炭过滤器
2	初始海水中铜离子含量的极限	最大 10 μg/L
3	储存槽海水中铜离子含量的极限	最大 100 μg/L
4	旋转周期	在测试初期阶段,旋转周期可设置为 1 h;在随后的测试过程中,可根据实际情况对旋转周期进行调整以使渗出率测试容器中试验溶液铜离子的质量浓度保持在 100 μg/L ~200 μg/L 范围内;在任何测试中若铜离子浓度超过这一范围则应将其记入最终的试验报告
5	涂层标准面积	100 cm ²

表 A.2 试验记录表格(推荐)

样品周期	浸渍时间/d	旋转时间/h	铜离子质量浓度/(μg/L)				铜离子平均渗出率/[pg/(cm ² , d)]	每个取样周期总渗出率/(ptg/cm ²)	铜离子累积总渗出率/(μg/cm ²)
			1	2	3	平均值			
1	1								
2	3								
3	7								
4	10								
5	14								
6	21								
7	24								
8	28								
9	31								
10	35								
11	38								
12	42								
13	45								
14	至 73 天								

会打字、5分钟快速自助建网站 www.17jzw.com 易启建站网免费提供建站平台，商业网站1年仅60元