

中华人民共和国国家标准

GB 24409—2009

汽车涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances of automobile coatings

2009-09-30 发布

2010-06-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 产品分类	1
5 要求	2
6 试验方法	2
7 检验规则	3
8 包装标志	3
附录 A (规范性附录) 挥发性有机化合物(VOC)含量的测试	4
附录 B (规范性附录) 溶剂型涂料中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇醚及醚酯的测试—— 气相色谱分析法	8
附录 C (规范性附录) 水性涂料中乙二醇醚及醚酯类含量的测试——气相色谱法	11
附录 D (规范性附录) 铅、镉、汞含量的测试	14
附录 E (规范性附录) 六价铬含量的测试	18

前 言

本标准全部技术内容为强制性。

本标准附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 为规范性附录。

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归口。

本标准负责起草单位：中海油常州涂料化工研究院、奇瑞汽车股份有限公司、中国第一汽车集团公司技术中心、巴斯夫涂料国际贸易(上海)有限公司、阿克苏诺贝尔新劲汽车修补漆(苏州)有限公司、湖南湘江关西涂料有限公司、江苏鸿业涂料科技产业有限公司、杭州优立化工有限公司、深圳松辉化工有限公司、漳州市鑫展旺化工有限公司、常州市普兰纳涂料有限公司、江苏柏鹤涂料有限公司、江苏皓月涂料有限公司、深圳市华测检测技术股份有限公司。

本标准主要起草人：唐瑛、陈月珍、李大鸣、张国忠、宋华、李峰、付琴、杨鹏飞、余新利、王松现、张定德、詹建新、薛芳、包柏青、蒋春、郭勇。

汽车涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了乘用车、商用车、挂车、汽车列车用原厂涂料、修补涂料和零部件涂料中对人体和环境有害的物质容许限量的要求、试验方法、检验规则、包装标志等内容。

本标准适用于除腻子、特殊功能性涂料以外的各类汽车涂料。

注：本标准中特殊功能性涂料指聚丙烯底材附着力促进剂(PP水)、主要功能为防(抗)石击性的涂料[不含辅助防(抗)石击功能的涂料]、消除新旧涂膜接合处痕迹的辅助材料(接驳口水)等。

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 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1725—2007 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定(ISO 3251:2003, IDT)

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

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987, MOD)

GB/T 6750—2007 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法(ISO 2811-1:1997, Paints and varnishes—Determination of density—Part 1: Pycnometer method, IDT)

GB/T 9750 涂料产品包装标志

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

实色漆 solid color paints

不含金属、珠光等效应颜料的色漆。

3.2

底色漆 base coats

表面需涂装罩光清漆的色漆。

3.3

本色面漆 solid color paints without clearcoat

表面不需涂装罩光清漆的实色漆。

3.4

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

在 101.3 kPa 标准大气压下，任何初沸点低于或等于 250 °C 的有机化合物。

3.5

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

按规定的测试方法测试产品所得到的挥发性有机化合物的含量。

4 产品分类

本标准中汽车涂料分为两类：A 类为溶剂型涂料，分为热塑型、单组分交联型和双组分交联型；B 类

为水性(含电泳涂料)、粉末和光固化涂料。

5 要求

产品中有害物质限量应符合表 1 和表 2 的要求。

表 1 A 类涂料中有害物质限量的要求

涂料品种		挥发性有机化合物 (VOC)含量 g/L	限用溶剂含量 %	重金属含量 (限色漆) mg/kg
热塑型	底漆、中涂、底色漆 (效应颜料漆、实色漆)、 罩光清漆、本色面漆	≤770		
单组分交联型	底漆	≤750	苯≤0.3 甲苯、乙苯和二甲苯 总量≤40 乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、 乙二醇甲醚醋酸酯、 乙二醇乙醚醋酸酯、 二乙二醇丁醚醋酸酯 总量≤0.03	Pb≤1 000 Cr ⁶⁺ ≤1 000 Cd≤100 Hg≤1 000
	中涂	≤550		
	底色漆(效应颜料漆、 实色漆)	≤750		
	罩光清漆、本色面漆	≤580		
双组分交联型	底漆、中涂	≤670		
	底色漆(效应颜料漆、 实色漆)	≤750		
	罩光清漆	≤560		
	本色面漆	≤630		
<p>注 1: 涂料供应商应提供组分配比和能保证施涂的稀释比例范围,测试挥发性有机化合物含量和限用溶剂含量项目时按组分配比和最大稀释比例配制后进行测试。</p> <p>注 2: 进行重金属项目测试可不加稀释剂。</p> <p>注 3: 汽车发动机、排气管等部位使用的耐高温涂料归入底漆类别;单组分交联型中用于 3C1B(三涂-烘干)涂装工艺喷涂的第 1、2 道涂料归入底色漆类别。</p> <p>注 4: 某个产品作为不同涂料品种使用,应执行最严要求。如双组分交联型涂料中既能作为实色漆也能作为本色面漆使用的产品,应执行本色面漆的指标。</p>				

表 2 B 类涂料中有害物质限量

涂料品种	限用溶剂含量 %	重金属含量(限色漆) mg/kg
水性涂料(含电泳涂料)	乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯总量≤0.03	Pb≤1 000 Cr ⁶⁺ ≤1 000 Cd≤100
粉末、光固化涂料	—	Hg≤1 000
<p>注: 对于水性涂料(含电泳涂料),涂料供应商应提供施工配比。进行限用溶剂含量测试时:不加水,将各组分和溶剂(如产品规定施涂时需加溶剂,试验时需要加入)混匀后进行测试。进行重金属含量测试时:水性涂料(含电泳涂料)不加水 and 溶剂,粉末涂料可直接进行测试,光固化涂料按产品规定条件固化后测试。</p>		

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 试验方法

- 6.2.1 挥发性有机化合物含量(VOC)的测试按本标准中附录 A 的规定进行。
- 6.2.2 溶剂型涂料中限用溶剂的测试按本标准中附录 B 的规定进行。
- 6.2.3 水性涂料中限用溶剂的测试按本标准中附录 C 的规定进行。
- 6.2.4 重金属(Pb、Cd 和 Hg)的测试按本标准中附录 D 的规定进行。
- 6.2.5 重金属(Cr^{6+})的测试按本标准中附录 E 的规定进行。

7 检验规则

7.1 本标准所列的全部要求均为型式检验项目。

7.1.1 在正常生产情况下,每年至少进行一次型式检验。

7.1.2 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、关键原材料及施工配比有较大改变时;
- 停产三个月后又恢复生产时。

7.2 检验结果的判定

7.2.1 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。当修约后的检验结果为 0、0.0、0.00 时,结果以 1 位有效数字报出。

7.2.2 报出检验结果时应同时注明产品明示的施工配比。

7.2.3 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 包装标志

产品包装标志除应符合 GB/T 9750 的规定外,按本标准检验合格的产品可在包装标志上明示。对于由双组分配套组成的涂料,包装标志或说明书上应明确各组分配比。溶剂型涂料在包装标志或说明书上应注明涂料品种和能保证施工的稀释比例范围。

附录 A

(规范性附录)

挥发性有机化合物(VOC)含量的测试

A.1 原理

试样经气相色谱法测试,如未检测出沸点大于 250 °C 的有机化合物,所测试的挥发物含量即为产品的 VOC 含量。如检测出沸点大于 250 °C 的有机化合物,则对试样中沸点大于 250 °C 的有机化合物进行定性鉴定和定量分析。从挥发物含量中扣除试样中沸点大于 250 °C 有机化合物的含量即为产品的 VOC 含量。

A.2 材料和试剂

A.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.2.3 助燃气:空气。

A.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

A.2.5 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离。纯度至少为 99%(质量分数),或已知纯度。例如:邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯等。

A.2.6 校准化合物:用于校准的化合物,其纯度至少为 99%(质量分数),或已知纯度。

A.2.7 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质。纯度至少为 99%(质量分数),或已知纯度。例如:乙酸乙酯等。

A.2.8 标记物:用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。本标准中规定为已二酸二乙酯(沸点 251 °C)。

A.3 仪器设备

A.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

A.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

A.3.1.2 程序升温控制器。

A.3.1.3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

A.3.1.3.1 火焰离子化检测器(FID)。

A.3.1.3.2 已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器。

A.3.1.3.3 已校准的傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱仪)。

注:如果选用 A.3.1.3.2 或 A.3.1.3.3 检测器对沸点大于 250 °C 的有机化合物进行定性鉴定,仪器应与气相色谱仪相连并根据仪器制造商的相关说明进行操作。

A.3.1.4 色谱柱:应能使被测物足够分离,如聚二甲基硅氧烷毛细管柱或相当型号。

A.3.2 进样器:容量至少为进样量的两倍。

A.3.3 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

A.3.4 天平:精度 0.1 mg。

A.4 气相色谱测试条件

色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;

进样口温度:300℃;
 检测器:FID,温度:300℃;
 柱温:起始温度160℃保持1min,然后以10℃/min升至290℃保持15min;
 载气流速:1.2 mL/min;
 分流比:分流进样,分流比可调;
 进样量:1.0 μL。

注:也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

A.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

A.5.1 密度

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,按 GB/T 6750—2007 的规定测定试样的密度。
 试验温度:(23±2)℃。

A.5.2 挥发物含量

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,按 GB/T 1725—2007 的规定测定试样的不挥发物含量,单位为克每克(g/g),以1减去不挥发物含量得出试样的挥发物含量,单位为克每克(g/g)。
 称取试样质量(1±0.1)g,试验条件:(120±2)℃/1 h。

A.5.3 挥发性有机化合物(VOC)含量

A.5.3.1 试样中不含沸点大于250℃有机化合物的VOC含量的测定

如试样经 A.5.3.2.2 定性分析未发现沸点大于250℃的有机化合物,按式(A.1)计算试样的 VOC 含量。

$$\rho(\text{VOC}) = w \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——涂料产品的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);
 w ——测试试样中挥发物含量的质量分数,单位为克每克(g/g);
 ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);
 1 000——转换因子。

A.5.3.2 试样中含沸点大于250℃有机化合物的VOC含量的测定

A.5.3.2.1 色谱仪参数优化

按 A.4 中的色谱测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

A.5.3.2.2 定性分析

将标记物(A.2.8)注入色谱仪中,测定其在聚二甲基硅氧烷毛细柱上的保留时间。以便按 3.4 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取约 2g 的样品用适量的稀释剂(A.2.7)稀释试样,用进样器(A.3.2)取 1.0 μL 混合均匀的试样注入色谱仪,记录色谱图,并对每种保留时间高于标记物的化合物进行定性鉴定。优先选用的方法是气相色谱仪与质量选择检测器(A.3.1.3.2)或 FT-IR 光谱仪(A.3.1.3.3)联用,并使用 A.4 中给出的气相色谱测试条件。

注:对于双组分交联型涂料,各组分混合后应尽快分析。

A.5.3.2.3 校准

A.5.3.2.3.1 如果校准中用到的化合物都可以购买到,应使用下列方法测定其相对校正因子。

A.5.3.2.3.1.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)经 A.5.3.2.2 鉴定出的各种校准

化合物(A. 2. 6)于配样瓶(A. 3. 3)中,称取的质量与待测试样中各自的含量应在同一数量级。再称取与待测化合物相近质量的内标物(A. 2. 5)于同一配样瓶中,用稀释溶剂(A. 2. 7)稀释混合物,密封配样瓶,并摇匀。

A. 5. 3. 2. 3. 1. 2 相对校正因子的测试:在与测试试样相同的气相色谱测试条件下按 A. 5. 3. 2. 1 的规定优化仪器参数。将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,记录色谱图,按式(A. 2)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots (A. 2)$$

式中:

- R_i ——化合物 i 的相对校正因子;
- m_{ci} ——校准混合物中化合物 i 的质量,单位为克(g);
- m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);
- A_{is} ——内标物的峰面积;
- A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

A. 5. 3. 2. 3. 2 若出现未能定性的色谱峰或者校准用的有机化合物未商品化,则假设其相对于邻苯二甲酸二甲酯的校正因子为 1. 0。

A. 5. 3. 2. 4 试样的测试

A. 5. 3. 2. 4. 1 试样的配制:按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后称取试样约 2 g(精确至 0. 1 mg)以及与被测物相同数量级的内标物(A. 2. 5)于配样瓶(A. 3. 3)中,加入适量稀释溶剂(A. 2. 7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

注:对于双组分交联型涂料,各组分混合后应尽快分析。

A. 5. 3. 2. 4. 2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

A. 5. 3. 2. 4. 3 将标记物(A. 2. 8)注入气相色谱仪中,记录其在聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的保留时间,以便按 3. 4 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

A. 5. 3. 2. 4. 4 将 1. 0 μ L 按 A. 5. 3. 2. 4. 1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图,并计算各种保留时间高于标记物的化合物峰面积,然后按式(A. 3)分别计算试样中所含的各种沸点大于 250 $^{\circ}$ C 化合物的质量分数。

$$w_{\text{沸}i} = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \dots\dots\dots (A. 3)$$

式中:

- $w_{\text{沸}i}$ ——试样中沸点大于 250 $^{\circ}$ C 化合物 i 的质量分数,单位为克每克(g/g);
- R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子;
- m_{is} ——试样内标物的质量,单位为克(g);
- m_s ——试样的质量,单位为克(g);
- A_i ——被测化合物 i 的峰面积;
- A_{is} ——内标物的峰面积。

A. 5. 3. 2. 4. 5 试样中沸点大于 250 $^{\circ}$ C 化合物的含量按式(A. 4)计算。

$$w_{\text{沸}} = \sum_{i=1}^n w_{\text{沸}i} \dots\dots\dots (A. 4)$$

式中:

- $w_{\text{沸}}$ ——试样中沸点大于 250 $^{\circ}$ C 化合物的质量分数,单位为克每克(g/g)。

A. 5. 3. 2. 5 试样中沸点小于或等于 250 $^{\circ}$ C VOC 的含量按式(A. 5)计算。

$$\rho(\text{VOC}) = (w - w_{\text{沸}}) \times \rho_s \times 1\ 000 \dots\dots\dots (A. 5)$$

式中：

$\rho(\text{VOC})$ ——试样中沸点小于或等于 250 °C 的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

w ——试样中挥发物含量的质量分数,单位为克每克(g/g);

$w_{\text{非}}$ ——试样中沸点大于 250 °C 化合物的质量分数,单位为克每克(g/g);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

A. 6 精密度

A. 6. 1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 5%。

A. 6. 2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 10%。

附录 B

(规范性附录)

溶剂型涂料中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇醚及醚酯的测试
——气相色谱分析法

B.1 原理

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中,经色谱柱分离后,用氢火焰离子化检测器检测,以内标法定量。

B.2 材料和试剂

B.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

B.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

B.2.3 助燃气:空气。

B.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

B.2.5 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离。纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。例如:正庚烷、正戊烷等。

B.2.6 校准化合物:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯,纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。

B.2.7 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质。纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。例如:乙酸乙酯、正己烷等。

B.3 仪器设备

B.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

B.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

B.3.1.2 程序升温控制器。

B.3.1.3 检测器:火焰离子化检测器(FID)。

B.3.1.4 色谱柱:应能使被测物足够分离,如聚二甲基硅氧烷毛细管柱、6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱、聚乙二醇毛细管柱,或相当型号。

B.3.2 进样器:容量至少为进样量的两倍。

B.3.3 配样瓶:约10 mL的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

B.3.4 天平:精度0.1 mg。

B.4 气相色谱测试条件

色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;

进样口温度:240 $^{\circ}$ C;

检测器温度:280 $^{\circ}$ C;

柱温:初始温度50 $^{\circ}$ C保持5 min,然后以10 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C保持5 min;

载气流速:1.0 mL/min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:1.0 μ L。

注:也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

B.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

B.5.1 色谱仪参数优化

按 B.4 中的色谱测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

B.5.2 定性分析

B.5.2.1 按 B.5.1 的规定使仪器参数最优化。

B.5.2.2 被测化合物保留时间的测定

将 1.0 μL 含 B.2.6 所示被测化合物的标准混合溶液注入色谱仪,记录各被测化合物的保留时间。

B.5.2.3 定性分析

按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后称取约 2 g 样品并用适量稀释溶剂(B.2.7)稀释试样,用进样器(B.3.2)取 1.0 μL 混合均匀的试样注入色谱仪,记录色谱图,并与经 B.5.2.2 测定的标准被测化合物的保留时间对比确定是否存在被测化合物。

注:对于双组分交联型涂料,各组分混合后应尽快分析。

B.5.3 校准

B.5.3.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)B.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶(B.3.3)中,称取的质量与待测试样中所含的各种化合物的含量应在同一数量级;再称取与待测化合物相同数量级的内标物(B.2.5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(B.2.7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

B.5.3.2 相对校正因子的测试:在与测试试样相同的色谱测试条件下按 B.5.1 的规定优化仪器参数。将适量的校准化合物注入气相色谱仪中,记录色谱图。按式(B.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

R_i ——化合物 i 的相对校正因子;

m_{ci} ——校准混合物中化合物 i 的质量,单位为克(g);

m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);

A_{is} ——内标物的峰面积;

A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

B.5.4 试样的测试

B.5.4.1 试样的配制:按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后称取试样约 2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(B.2.5)于配样瓶(B.3.3)中,加入适量稀释溶剂(B.2.7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

注:对于双组分交联型涂料,各组分混合后应尽快分析。

B.5.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

B.5.4.3 将 1.0 μL 按 B.5.4.1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按公式(B.2)分别计算试样中所含被测化合物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯)的含量。

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

w_i ——试样中被测化合物 i 的质量分数，%；

R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子；

m_{is} ——试样中内标物的质量，单位为克(g)；

m_s ——试样的质量，单位为克(g)；

A_i ——被测化合物 i 的峰面积；

A_{is} ——内标物的峰面积。

注：如遇到采用 B.4 中的色谱测试条件不能有效分离被测物而难以准确定量时，可换用其他类型的色谱柱（见 B.3.1.4所列）或更佳的色谱测试条件，使被测物有效分离后再定量测定。

B.6 计算

B.6.1 甲苯、乙苯和二甲苯总和的计算

先按式(B.2)分别计算甲苯、乙苯和二甲苯各自的质量分数 w_i ，然后按式(B.3)计算产品中甲苯、乙苯和二甲苯总和：

$$w_b = \sum_{i=1}^n w_i \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

w_b ——产品中甲苯、乙苯和二甲苯总和的质量分数，%；

w_i ——试样中被测组分 i (甲苯、乙苯和二甲苯) 的质量分数，%。

B.6.2 乙二醇醚及醚酯总和的计算

先按式(B.2)分别计算乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯各自的质量分数 w_i ，然后按式(B.4)计算产品中乙二醇醚及醚酯总和：

$$w_e = \sum_{i=1}^n w_i \dots\dots\dots (B.4)$$

式中：

w_e ——产品中乙二醇醚及醚酯总和的质量分数，%；

w_i ——试样中被测组分 i (乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯) 的质量分数，%。

B.7 精密度

B.7.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 5%。

B.7.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 10%。

附录 C

(规范性附录)

水性涂料中乙二醇醚及醚酯类含量的测试——气相色谱法

C.1 范围

本方法规定了采用气相色谱测定水性涂料中乙二醇醚及醚酯类含量的测试方法。

C.2 原理

试样经稀释后,直接注入气相色谱仪中,经色谱分离技术使被测化合物分离,用氢火焰离子化检测器检测,采用内标法定量。

C.3 材料和试剂

C.3.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

C.3.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

C.3.3 助燃气:空气。

C.3.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

C.3.5 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离。纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。例如:异丁醇、乙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等。

C.3.6 校准化合物

本标准中校准化合物包括乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯。纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。

C.3.7 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质。纯度至少为99%(质量分数),或已知纯度。例如:乙腈、甲醇或四氢呋喃等溶剂。

C.4 仪器设备

C.4.1 气相色谱仪,具有以下配置:

C.4.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

C.4.1.2 程序升温控制器。

C.4.1.3 火焰离子化检测器(FID)。

C.4.1.4 色谱柱:应能使被测组分足够分离。如聚二甲基硅氧烷毛细管柱或6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱、聚乙二醇毛细管柱或相似型号。

C.4.2 进样器:容量至少为进样量的两倍。

C.4.3 配样瓶:约20 mL的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

C.4.4 天平:精度0.1 mg。

C.5 气相色谱测试条件

C.5.1 示例1

色谱柱(基本柱):6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱,60 m \times 0.32 mm \times 1.0 μ m;

进样口温度:250 $^{\circ}$ C;

检测器:FID,温度:260 $^{\circ}$ C;

柱温:程序升温,80℃保持1 min,然后以10℃/min升至230℃保持15 min;
 载气流速:1.0 mL/min;
 分流比:分流进样,分流比可调;
 进样量:1.0 μL。

C.5.2 示例 2

色谱柱(确认柱):聚乙二醇毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;
 进样口温度:240℃;
 检测器:FID,温度:250℃;
 柱温:程序升温,60℃保持1 min,然后以1℃/min升至240℃保持20 min;
 载气流速:1.0 mL/min;
 分流比:分流进样,分流比可调;
 进样量:1.0 μL。

注:也可根据所用气相色谱仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

C.6 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

C.6.1 色谱仪参数优化

按 C.5 中的色谱条件,每次都应使用已知的校准化合物对其进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

C.6.2 产品的定性分析

C.6.2.1 按 C.6.1 所示使仪器参数最优化。

C.6.2.2 被测化合物保留时间的测定:注入 1.0 μL 含 C.3.6 所示被测化合物的标准溶液,记录各被测化合物的保留时间。

C.6.2.3 定性检验样品中的被测化合物:取约 1 g 左右的样品用稀释溶剂乙腈(C.3.7)稀释,取 1.0 μL 注入色谱仪中,确定是否存在被测物。

C.6.3 校准

C.6.3.1 称取一定量(精确至 0.1 mg)各种校准化合物于样品瓶中,称取的量与待测产品中各自的含量应相当。再称取与待测化合物相近数量的内标物(C.3.5)于同一样品瓶中,使用稀释溶剂乙腈(C.3.7)稀释混合,密封样品瓶并摇匀,然后在与测试试样的相同条件下进行分离和测定。

C.6.3.2 相对校正因子的测试:在与测试试样相同的色谱条件下按 C.6.1 的规定优化仪器参数。将适当数量的校准化合物注入气相色谱仪中,记录色谱图。按下式(C.1)分别计算相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

R_i ——化合物 i 的相对校正因子;

m_{ci} ——校准混合物中被测化合物 i 的质量,单位为克(g);

m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);

A_{is} ——内标物的峰面积;

A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

相对偏差小于 5%,结果保留三位有效数字。

C.6.4 试样的测试

C.6.4.1 试样配制:称取约 1 g 的试样(称准至 0.1 mg)以及与被测物质量近似相同的内标物于样品瓶中,用适量稀释溶剂乙腈(C.3.7)稀释试样,密封试样瓶并混匀。

C.6.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

C.6.4.3 化合物含量测定:将 1.0 μL 按 C.6.4.1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录被测物的峰面积,然后用式(C.2)计算涂料中被测物的质量分数。

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

w_i ——试样中乙二醇醚及醚酯类含量的质量分数,单位为克每克(g/g);

R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子;

m_{is} ——试样中内标物的质量,单位为克(g);

m_s ——试样的质量,单位为克(g);

A_{is} ——内标物的峰面积;

A_i ——被测化合物 i 的峰面积。

C.6.4.4 按公式(C.2)分别计算乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和乙二醇丁醚醋酸酯各自的质量分数 w_i ,然后按式(C.3)计算产品中乙二醇醚及醚酯总和:

$$w_e = \sum_{i=1}^n w_i \times 100 \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

w_e ——产品中乙二醇醚及醚酯总和的质量分数,%;

w_i ——试样中被测组分 i (乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和乙二醇丁醚醋酸酯)的质量分数,单位为克每克(g/g);

100——转换因子。

C.6.4.5 测试方法检出限:乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和乙二醇丁醚醋酸酯检出限均为 0.001%。

C.7 精密度

C.7.1 重复性(r)

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 10%。

C.7.2 再现性(R)

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 20%。

附录 D

(规范性附录)

铅、镉、汞含量的测试

D.1 原理

待测试样先经 X 射线荧光光谱仪(XRF)定性筛选,根据元素特征谱峰确定待测试样中是否含有被测元素。若试样中含有被测元素,则将干燥后的涂膜,采用适宜的方法除去所有的有机物质,然后采用合适的分析仪器[如原子吸收光谱仪或电感耦合等离子体原子发射光谱仪等]测定处理后试验溶液中的铅、镉、汞含量。

D.2 试剂

分析测试中仅使用确认为分析纯的试剂,所用水符合 GB/T 6682—2008 中三级水的要求。

D.2.1 硝酸:约为 65%(质量分数),密度约为 1.40 g/mL;不应使用已经变黄的硝酸。

D.2.2 过氧化氢:约为 30%(质量分数),密度约为 1.10 g/mL。

D.2.3 碳酸镁。

D.2.4 硝酸溶液:1:1(体积分数)。

D.2.5 硝酸溶液:2:98(体积分数)。

D.2.6 铅、镉、汞标准溶液:浓度为 100 mg/L 或 1 000 mg/L。

D.3 仪器和设备

普通实验室仪器设备以及下列一些仪器设备:

D.3.1 X 射线荧光光谱仪:波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)或能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)。

D.3.2 合适的分析仪器(如原子吸收光谱仪或电感耦合等离子体原子发射光谱仪等)。

D.3.3 粉碎设备:粉碎机,剪刀或其他合适的粉碎设备等。

D.3.4 电热板:温度可控。

D.3.5 马弗炉:温度能控制在 $(475 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。

D.3.6 微波消解仪。

D.3.7 天平:精度 0.1 mg。

D.3.8 坩埚:50 mL。

D.3.9 烧杯:50 mL。

D.3.10 滤膜(适用于水溶液):孔径 0.45 μm 。

D.3.11 容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL 等。

D.3.12 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、25 mL 等。

D.3.13 玻璃板或聚四氟乙烯板。

所有的玻璃器皿、样品容器、玻璃板或聚四氟乙烯板等在使用前都需用硝酸溶液(D.2.4)浸泡 24 h,然后用水清洗并干燥。

D.4 试验步骤

D.4.1 定性筛选

D.4.1.1 按照 X 射线荧光光谱仪(D.3.1)的说明书操作仪器,并按仪器厂商的规定预热仪器直至仪

器稳定。

D. 4. 1. 2 将待测样品搅拌均匀,按产品明示的施工配比(稀释剂无须加入)混合样品,搅拌均匀后,将适量的试样放入仪器的样品室内。选择待测元素的特征分析线(参见表 D. 1),定性鉴定试样中有无铅、镉、汞元素。如果试样中铅、镉、汞元素的含量低于定性筛选的检测限(见表 D. 2),就无需进行下列步骤的测试,以定性筛选的检出限报出检验结果。

注 1: 为了使测试结果有效,分析者需参考仪器操作手册或按照仪器厂商所要求的最小的尺寸/质量/厚度来制备试样,一般而言,对于液体样品的最小厚度是 15 mm。每个样品的测量时间根据仪器和基体,以及各元素的不同而不同,一般而言,每个样品的测量时间在 30 s~300 s。

注 2: 也可不经过定性筛选的测试,直接进行下列步骤的测试。

D. 4. 2 涂膜的制备

将待测样品搅拌均匀,按产品明示的施工配比(稀释剂无须加入)混合样品,搅拌均匀后,在玻璃板或聚四氟乙烯板(D. 3. 13)上制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下,待涂膜完全干燥[自干漆若烘干,温度不得超过(60±2)℃]后,取下涂膜,在室温下用粉碎设备(D. 3. 3)将其粉碎,使粉碎后的试样粒径不超过 5 mm。

注 1: 对不能被粉碎的涂膜(如弹性或塑性涂膜),可用干净的剪刀(D. 3. 3)将涂膜尽可能剪碎。

注 2: 粉末状样品,直接进行样品处理。

D. 4. 3 样品处理

对制备的试样进行二次平行测试。

本标准提供了下列消解样品的方法,实验室可根据条件选用。

D. 4. 3. 1 干灰化法(适用于测定铅、镉含量的涂料样品)

称取粉碎后的试样约 0. 2 g~0. 3 g(精确至 0. 1 mg)放入坩埚(D. 3. 8)内,将约 0. 5 g 碳酸镁(D. 2. 3)覆盖在坩埚内的试样上。将坩埚置于通风橱内的电热板(D. 3. 4)上,逐渐升高电热板的温度[不超过 475℃]至样品被消解成一个焦块,且挥发的消解产物已被充分排出,只留下干的碳质残渣。然后将坩埚放入(475±25)℃的马弗炉(D. 3. 5)内,保温直至完全灰化。

在灰化期间应供给足够的空气氧化,但不允许坩埚内的物质在任何阶段发生燃烧。

待盛有灰化物的坩埚冷却至室温后,加入 5 mL 硝酸(D. 2. 1),然后将坩埚内的溶液用滤膜(D. 3. 10)过滤并转移至 50 mL 容量瓶(D. 3. 11)中,用水冲洗坩埚和滤膜,所得到的溶液全部收集于同一容量瓶内,然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

注: 本方法不适用于氟碳涂料。

D. 4. 3. 2 湿酸消解法(适用于测定铅、镉含量的涂料样品)

称取粉碎后的试样约 0. 1 g~0. 3 g(精确至 0. 1 mg)置于 50 mL 烧杯(D. 3. 9)中,加入 7 mL 硝酸(D. 2. 1),在烧杯口上加盖一块表面皿,在电热板(D. 3. 4)上加热使溶液保持微沸 15 min 左右,继续加热直到产生白烟。将烧杯从电热板上取下,冷却约 5 min,缓慢滴加 1 mL~2 mL 过氧化氢(D. 2. 2)三次。每次加入后均需等反应平静后再加入。再次将烧杯放置在电热板上加热,至样品消解完全。如样品消解不完全,取下稍冷,再加入适量浓硝酸(D. 2. 1)和过氧化氢(D. 2. 2)一到两次,继续加热使样品消解完全。至残余溶液约 1 mL 左右时,取下烧杯冷却至室温。用约 10 mL 水稀释,然后用滤膜(D. 3. 10)将溶液过滤并转移至 50 mL 容量瓶(D. 3. 11)中。用水冲洗烧杯和滤膜,所得到的溶液全部收集于同一容量瓶中,然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

D. 4. 3. 3 微波消解法(适用于测定铅、镉、汞含量的涂料样品)

称取粉碎后的试样约 0. 1 g~0. 2 g(精确至 0. 1 mg)置于微波消解罐中,分别加入 5 mL 硝酸(D. 2. 1),2 mL 过氧化氢(D. 2. 2)。然后将消解罐封闭,按以下温度程序进行消解:约 10 min 内升至(180±5)℃,维持该温度 30 min 后降温。消解罐冷却至室温后,打开消解罐,将消解溶液用滤膜(D. 3. 10)过滤并转移至 50 mL 的容量瓶(D. 3. 11)中。用水冲洗微波消解内罐和内盖,将洗涤液收集

于同一容量瓶中,同时用水冲洗滤膜,所得到的溶液全部收集于同一容量瓶中,然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

采用上述各种方法消解样品时,可根据样品的实际状况确定适宜的消解条件,确保试样中的有机化合物全部被除去,而被测元素全部溶出。如果处理后的样品有残渣,残渣应用合适的测量手段[例如 X 射线荧光光谱仪(D. 3. 10)]测定,确保无被测元素存在。否则应改变消解条件(例如加入较多的酸液和过氧化氢,并延长加热时间)使被测元素完全溶出。

所得到的消解溶液应在当天完成测试,否则应用硝酸(D. 2. 1)加以稳定,使保存的溶液浓度 $c(\text{HNO}_3)$ 约为 1 mol/L 。

D. 4. 4 测试

本标准以原子吸收光谱仪(仪器工作条件见表 D. 3)为例说明测试过程。实验室也可采用其他合适的分析仪器(D. 3. 2),并根据仪器制造商的相关说明进行操作和测试,但在试验报告中要注明采用的分析仪器。

D. 4. 4. 1 标准工作溶液的配制

选用合适的容量瓶(D. 3. 11)和移液管(D. 3. 12),用硝酸溶液(D. 2. 5)逐级稀释铅、镉、汞标准溶液(D. 2. 6),配制下列系列标准工作溶液(也可根据所使用的仪器及测试样品的情况确定标准工作溶液的浓度范围):

铅(mg/L):0.0,2.5,5.0,10.0,20.0,30.0;

镉(mg/L):0.0,0.1,0.2,0.5,1.0;

汞($\mu\text{g/L}$):0.0,10.0,20.0,30.0,40.0。

注:系列标准工作溶液应在使用的当天配制。

D. 4. 4. 2 试验溶液中铅、镉、汞含量的测定

用火焰原子吸收光谱仪分别测定铅、镉标准工作溶液的吸光度,用冷蒸汽原子吸收光谱仪测定汞标准工作溶液的吸光度,仪器会以吸光度值对应浓度自动绘制出校正曲线。校正曲线应至少包括一个空白样和三个标准工作溶液,其相关系数应 ≥ 0.995 ,否则应重新制作新的校正曲线。

同时测定试验溶液的吸光度。根据校正曲线和试验溶液的吸光度,仪器自动给出试验溶液中待测元素的浓度值。如果试验溶液中被测元素的浓度超出校正曲线最高点,则应对试验溶液用硝酸溶液(D. 2. 5)进行适当稀释后再测试。

如果两次测试结果(浓度值)的相对偏差大于 10%。需按 D. 4 试验步骤重新进行试验。

D. 5 结果的计算

试样中的铅、镉、汞含量,按式(D. 1)计算:

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times F}{m} \dots\dots\dots (D. 1)$$

式中:

w ——试样中铅、镉、汞含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——试验溶液中的铅、镉、汞浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——空白溶液中的铅、镉、汞浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试验溶液的体积,单位为毫升(mL);

F ——试验溶液的稀释倍数;

m ——称取的试样量,单位为克(g)。

D. 6 精密度

D. 6. 1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 10%。

D.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 20%。

表 D.1 被测元素的特征 X 射线

元 素	一级射线	二级射线
铅(Pb)	$L_2-M_2 (L\beta_1)$	$L_3-M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$
镉(Cd)	$K-L_{2,3} (K\alpha)$	
汞(Hg)	$L_3-M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$	

表 D.2 被测元素对 XRF 检出限的要求

元 素	检出限/(mg/kg)
铅(Pb)	30
镉(Cd)	15
汞(Hg)	30

表 D.3 火焰原子吸收光谱仪工作条件^a

元 素	测试波长/nm	原子化方法	背景校正
铅(Pb)	283.3	空气-乙炔火焰法	氘灯
镉(Cd)	228.8	空气-乙炔火焰法	氘灯
汞(Hg)	253.7	冷蒸汽法	氘灯

^a 实验室可根据所用仪器的性能选择合适的工作参数(如测试波长、灯电流、狭宽度、空气-乙炔比例、背景校正方式等),使仪器处于最佳测试状况。

附 录 E
(规范性附录)
六价铬含量的测试

E.1 原理

干燥后的涂膜,使用碱性消解液从试样中提取六价铬化合物。提取液中的六价铬在酸性溶液中与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物,在波长 540 nm 处用分光光度法测定试验溶液中的六价铬含量。

E.2 试剂和材料

分析测试中仅使用确认为分析纯的试剂,所用水符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

E.2.1 硝酸:约为 65%(质量分数),密度约为 1.40 g/mL;不应使已变黄的硝酸。

E.2.2 硫酸:约为 98%(质量分数),密度约为 1.84 g/mL。

E.2.3 氢氧化钠。

E.2.4 无水碳酸钠。

E.2.5 磷酸氢二钾。

E.2.6 磷酸二氢钾。

E.2.7 二苯碳酰二肼。

E.2.8 无水氯化镁。

E.2.9 丙酮。

E.2.10 硝酸溶液:1:1(体积比)。

E.2.11 硫酸溶液:1:9(体积比)。

E.2.12 消解液:称取 20.0 g 氢氧化钠(E.2.3)和 30.0 g 无水碳酸钠(E.2.4),用水溶解后移入 1 000 mL 的容量瓶中并稀释至刻度,摇匀,转移至塑料瓶中保存。此提取液应在 20 °C~25 °C 下密封保存,且每月要重新制备。使用前必须检测其 pH 值,且 pH 值应在 11.5 以上(含 11.5),否则应重新制备。

E.2.13 缓冲液:溶解 87.09 g 磷酸氢二钾(E.2.5)和 68.04 g 磷酸二氢钾(E.2.6)于水中,移入 1 000 mL 的容量瓶中并稀释至刻度。此缓冲液 pH=7。

E.2.14 二苯碳酰二肼显色剂:称取 0.5 g 二苯碳酰二肼(E.2.7)溶于 100 mL 丙酮(E.2.9)中,保存于棕色瓶中。溶液退色时,应重新配制。

E.2.15 六价铬标准贮备溶液:浓度为 100 mg/L。

E.2.16 六价铬标准溶液:浓度为 5 mg/L。用移液管(E.3.10)移取 5 mL 六价铬标准贮备溶液(E.2.15)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液应在使用的当天配制。

E.3 仪器和设备

普通实验室仪器设备以及下列一些仪器设备。

E.3.1 分光光度计,适合于在波长 540 nm 处测量,配有光程为 10 mm 的比色池。

E.3.2 粉碎设备:粉碎机,剪刀等。

E.3.3 不锈钢金属筛,孔径 0.25 mm。

E.3.4 加热搅拌装置:该装置应能使消解液在 90 °C~95 °C 恒温并连续自动搅拌,搅拌子外层应为聚四氟乙烯或玻璃;也可使用能在 90 °C~95 °C 恒温的振荡水浴锅。

E.3.5 酸度计:精度为 ±0.2pH 单位。

- E. 3. 6 天平:精度 0.1 mg。
- E. 3. 7 滤膜(适用于水溶液):孔径 0.45 μm 。
- E. 3. 8 消解器:250 mL 具塞锥形瓶或配有表面皿的 250 mL 烧杯。
- E. 3. 9 容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL、1 000 mL 等。
- E. 3. 10 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、25 mL 等。
- E. 3. 11 量筒:5 mL、10 mL、25 mL、50 mL 等。
- E. 3. 12 烧杯:250 mL。
- E. 3. 13 玻璃板或聚四氟乙烯板。

所有的玻璃器皿、样品容器、玻璃板或聚四氟乙烯板在使用前都需用硝酸溶液(E. 2. 10)浸泡 24 h, 然后用水清洗并干燥。

E. 4 试验步骤

E. 4. 1 涂膜的制备

将待测样品搅拌均匀。按产品说明书规定的比例(稀释剂无须加入)混合各组分样品,搅拌均匀后,在玻璃板或聚四氟乙烯板(E. 3. 13)上制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下,待涂膜完全干燥[白干漆若烘干,温度不得超过 $(60\pm 2)^\circ\text{C}$]后,取下涂膜,在室温下用粉碎设备(E. 3. 2)将其粉碎,并用不锈钢金属筛(E. 3. 3)过筛后待处理。

注 1: 对不能被粉碎的涂膜(如弹性或塑性涂膜),可用干净的剪刀(E. 3. 2)将涂膜尽可能剪碎,无须过筛直接进行样品处理。

注 2: 粉末状样品,直接进行样品处理。

E. 4. 2 样品处理

对制备的试样进行两次平行测试。

称取粉碎后的试样 2.5 g(精确至 0.1 mg)置于消解器(E. 3. 8)中,然后加入约 400 mg 无水氯化镁(E. 2. 8),用量筒(E. 3. 11)量取 50 mL 消解液(E. 2. 12)和 0.5 mL 缓冲液(E. 2. 13)加入消解器内。消解液应完全浸没试样,可加入 1~2 滴润湿剂以增加试样的润湿性。将消解器盖上塞子或表面皿,置于加热搅拌装置(E. 3. 4)上,搅拌并加热至 $90^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$,然后在此温度下连续搅拌至少 3 h。再将其在持续搅拌下逐渐冷却至室温,用滤膜(E. 3. 7)过滤至干净的烧杯(E. 3. 12)中,用水冲洗消解器和滤膜,所得到的溶液全部收集于同一烧杯中(如果用滤膜过滤时滤膜被堵塞,可选用大孔径的滤纸预先过滤样品)。在搅拌状态下将硝酸(E. 2. 1)滴加于烧杯中,用酸度计(E. 3. 5)将溶液的酸度控制在 $\text{pH}=7.5\pm 0.5$,得到提取液。同时做试剂空白试验。试样应尽快显色测定。

E. 4. 3 测试

E. 4. 3. 1 显色及试验溶液的制备

在提取液中滴加硫酸溶液(E. 2. 11),使其 $\text{pH}=2\pm 0.5$,如果出现絮状沉淀,需再次过滤,然后加入 2 mL 显色剂(E. 2. 14),混匀,并将其全部转移至 100 mL 容量瓶(E. 3. 9)中,用水稀释至刻度。摇匀,静止 5 min 至 10 min 后尽快测定。

E. 4. 3. 2 系列标准工作溶液的配制

分别吸取 0.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 六价铬标准溶液(E. 2. 16)至 100 mL 容量瓶中,加水 50 mL,加 2.0 mL 显色剂(E. 2. 14),滴加硫酸溶液(E. 2. 11),使其 $\text{pH}=2\pm 0.5$,用水稀释至刻度。摇匀,静止 5 min~10 min 后尽快测定。此标准溶液系列含六价铬的浓度分别为 0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L。

系列标准工作溶液应在使用的当天配制。

标准溶液和提取液的显色反应要同时进行。

E. 4. 3. 3 试样中六价铬含量的测定

分别将适量的系列标准工作溶液放入 10 mm 比色池内,在分光光度计(E. 3. 1)上于 540 nm 波长

处测定其吸光度,以吸光度值对应浓度值绘制校正曲线。校正曲线应至少包括一个空白样和三个标准工作溶液,其校正系数应 ≥ 0.99 。否则应重新制作新的校正曲线。

在同样条件下,测试试验溶液(E.4.3.1)的吸光度,根据校正曲线计算试验溶液中六价铬的浓度。如果试验溶液中吸光度值超出校正曲线最高点,则应对试验溶液进行适当稀释后再进行测试。

显色后的溶液应在当天测定完毕。

E.5 结果的计算

试样中六价铬的含量,按式(E.1)计算:

$$C = \frac{(c - c_0)V \times F}{m} \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

C ——试样中六价铬的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——试验溶液的测试浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——空白溶液的测试浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试验溶液的定容体积,单位为毫升(mL);

F ——试验溶液的稀释倍数;

m ——称取的试样量,单位为克(g)。

E.6 精密度

E.6.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差小于20%。

E.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差小于33%。

中华人民共和国
国家标准
汽车涂料中有害物质限量

GB 24409—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 39 千字

2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷

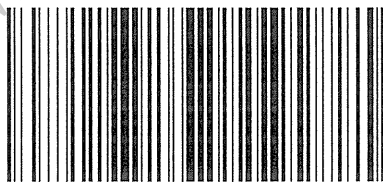
*

书号: 155066·1-39147

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB 24409-2009