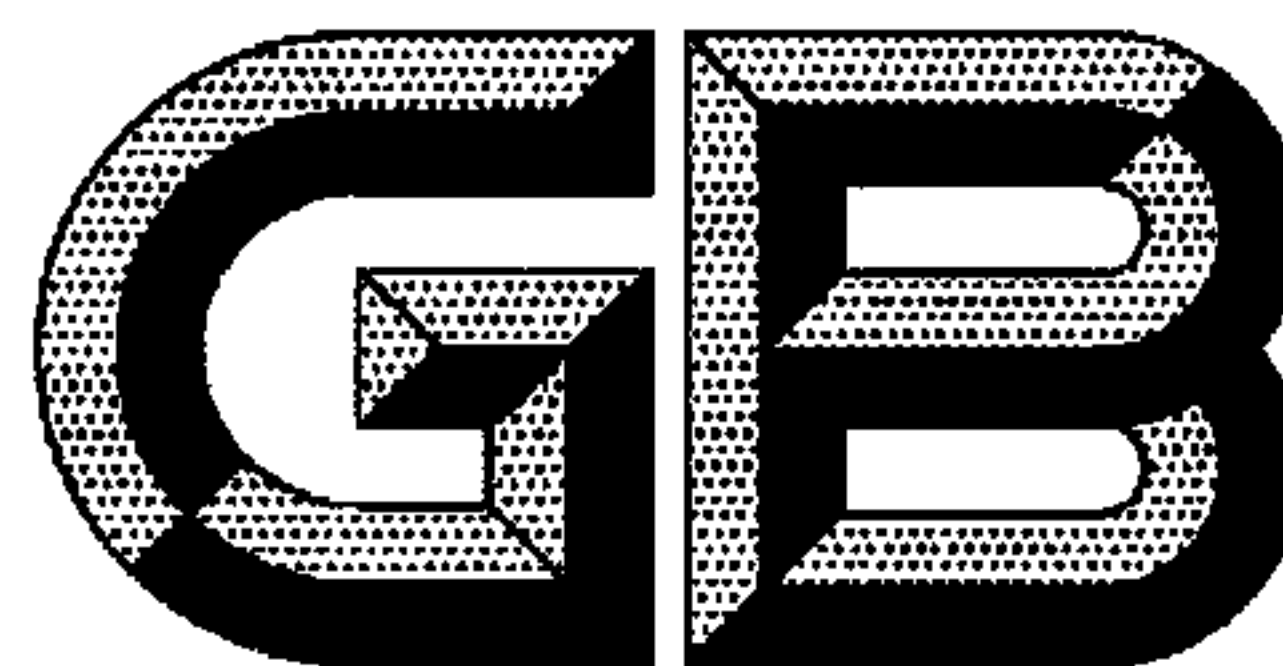




中华人民共和国国家标准

GB 24408—2009

建筑用外墙涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances of exterior wall 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

前 言

本标准全部技术内容为强制性。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 和附录 F 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、广东嘉宝莉化工有限公司、中华制漆（深圳）有限公司、三棵树涂料股份有限公司、深圳市广田环保涂料有限公司、卜内门太古漆油（中国）有限公司、浙江天女集团制漆有限公司、江苏大象东亚制漆有限公司、广东华润涂料有限公司、上海三银制漆有限公司。

本标准参加起草单位：罗门哈斯（中国）投资有限公司、南京天祥涂料有限公司、东莞大宝化工制品有限公司、PPG 涂料（上海）有限公司、新欧宝化工（上海）有限公司、上海申得欧有限公司、长兴科技（上海）有限公司、巴斯夫（中国）有限公司、常州光辉化工有限公司、南京龙虎涂料有限公司、深圳市展辰达化工有限公司、南康市大澳涂料有限公司、昆山市世名科技开发有限公司、广东华隆涂料实业有限公司。

本标准主要起草人：彭菊芳、孔志元、王代民、王智、罗启涛、胡基如、熊荣、姚珪铭、杨少武、付绍祥、何生才、徐鹏、李洪金、黄建华、王德模、曾一文、林宣益、徐正林、赵晓霞、邓玲贤、余宝宁、陈寿生、李金明、吕仕铭、麦全旺。

建筑用外墙涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了建筑用外墙涂料中对人体和环境有害的有害物质容许限量的要求、试验方法、检验规则和包装标志等内容。

本标准适用于直接在现场涂装、对以水泥基及其他非金属材料为基材的建筑物外表面进行装饰和防护的各类水性外墙涂料和溶剂型外墙涂料。

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, 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:Pyknometer method, IDT)

GB/T 9750 涂料产品包装标志

GB/T 18446—2009 色漆和清漆用漆基 异氰酸酯树脂中二异氰酸酯单体的测定(ISO 10283:2007, IDT)

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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

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。

3.2

挥发性有机化合物含量(VOC 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。

注 1: 水性外墙底漆和面漆以扣除水分后的挥发性有机化合物含量计,以克每升(g/L)表示;溶剂型外墙底漆和面漆挥发性有机化合物的含量,以克每升(g/L)表示。

注 2: 水性外墙腻子以不扣除水分的挥发性有机化合物含量计,以克每千克(g/kg)表示。

4 产品分类

产品分为两大类:水性外墙涂料(包括腻子、底漆和面漆)和溶剂型外墙涂料(包括底漆和面漆)。其中溶剂型外墙涂料又分为色漆、清漆和闪光漆三类。

5 要求

产品中有害物质限量应符合表 1 的要求。

表 1 有害物质限量的要求

项 目		限量值						
		水性外墙涂料			溶剂型外墙涂料(包括底漆和面漆)			
		底漆 ^a	面漆 ^a	腻子 ^b	色漆	清漆	闪光漆	
挥发性有机化合物(VOC)含量/(g/L)		≤	120	150	15 g/kg	680 ^c	700 ^c	760 ^c
苯含量 ^c /%		≤	—			0.3		
甲苯、乙苯和二甲苯含量总和 ^c /%		≤	—			40		
游离甲醛含量/(mg/kg)		≤	100			—		
游离二异氰酸酯(TDI 和 HDI)含量总和 ^d /%		≤	—			0.4		
(限以异氰酸酯作为固化剂的溶剂型外墙涂料)								
乙二醇醚及醚酯含量总和 ^{a,b,c} /%		≤	0.03					
(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二乙二醇丁醚醋酸酯)								
重金属含量/(mg/kg)	≤	铅(Pb)	1 000					
		镉(Cd)	100					
		六价铬(Cr ⁶⁺)	1 000					
		汞(Hg)	1 000					
(限色漆和腻子)								
^a 水性外墙底漆和面漆所有项目均不考虑稀释配比。 ^b 水性外墙腻子中膏状腻子所有项目均不考虑稀释配比;粉状腻子除重金属项目直接测试粉体外,其余三项是指按产品明示的施工配比将粉体与水或胶粘剂等其他液体混合后测试。如施工配比为某一范围时,应按照水用量最小、胶粘剂等其他液体用量最大的施工配比混合后测试。 ^c 溶剂型外墙涂料按产品明示的施工配比混合后测定。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照产品施工配比规定的最大稀释比例混合后进行测定。 ^d 如果产品规定了稀释比例或由双组分或多组分组成时,应先测定固化剂(含二异氰酸酯预聚物)中的二异氰酸酯含量,再按产品明示的施工配比计算混合后涂料中的含量。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照产品施工配比规定的最小稀释比例进行计算。								

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 水性外墙涂料中挥发性有机化合物含量的测试按本标准中附录 A 和附录 B 的规定进行,其中底漆和面漆产品测试结果的计算按附录 A 中 A.7.2 进行,腻子产品测试结果的计算按附录 A 中 A.7.1 进行。

注:所有腻子样品不做水分含量和密度的测试。

6.2.2 水性外墙涂料中乙二醇醚及醚酯总和含量的测试按本标准中附录 A 的规定进行。测试结果的计算按附录 A 中 A.7.3 进行。

6.2.3 溶剂型外墙涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测试按本标准中附录 C 的规定进行。

6.2.4 游离甲醛的测试按 GB/T 23993—2009 的规定进行。

6.2.5 溶剂型外墙涂料中苯含量、甲苯、乙苯和二甲苯总和含量、乙二醇醚及醚酯总和含量的测试按本

标准中附录 D 的规定进行。

6.2.6 游离二异氰酸酯(TDI 和 HDI)总和含量的测试按 GB/T 18446—2009 的规定进行。

6.2.7 铅、镉、汞的测试按本标准中附录 E 的规定进行;六价铬的测试按本标准中附录 F 的规定进行。粉状腻子直接用粉体测试。

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、关键原材料来源及产品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,当检验结果修约为 0、0.0、0.00 等时,结果以一位有效数字报出。

7.2.2 粉状腻子、溶剂型外墙涂料产品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

8.1 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。

8.2 对于由双组分或多组分配套组成的外墙涂料产品,包装标志上或产品说明书中应明确各组分施工配比。对于施工时需要稀释的外墙涂料产品,包装标志上或产品说明书中应明确稀释比例。

附录 A

(规范性附录)

水性外墙涂料中挥发性有机化合物、乙二醇醚及醚酯总和含量的测试 ——气相色谱法

A.1 范围

本方法规定了水性外墙底漆、面漆以及腻子中挥发性有机化合物(VOC)、乙二醇醚及醚酯总和含量的测试方法。

本方法适用于 VOC 含量(质量分数)大于或等于 0.1%、且小于或等于 15%的涂料及其原料的测试。

A.2 原理

试样经稀释后,通过气相色谱分析技术使样品中各种挥发性有机化合物分离,定性鉴定被测化合物后,用内标法测试其含量。

A.3 材料和试剂

A.3.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.3 助燃气:空气。

A.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。

A.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(质量分数)至少为 99%,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。

A.3.6 校准化合物

本标准中校准化合物包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三乙胺、二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、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、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇。纯度(质量分数)至少为 99%,或已知纯度。

A.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(质量分数)至少为 99%,或已知纯度。例如:乙腈、甲醇或四氢呋喃等溶剂。

A.3.8 标记物:用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。本标准中为己二酸二乙酯(沸点 251 °C)。

A.4 仪器设备

A.4.1 气相色谱仪,具有以下配置:

A.4.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换;

A.4.1.2 程序升温控制器;

A.4.1.3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

A.4.1.3.1 火焰离子化检测器(FID)。

A.4.1.3.2 已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器。

A.4.1.3.3 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.4.1.3.2 或 A.4.1.3.3 检测器对分离出的组分进行定性鉴定，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.4.1.4 色谱柱：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。

A.4.2 进样器：微量注射器，容量至少是进样量的两倍。

A.4.3 配样瓶：约 20 mL 的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖。

A.4.4 天平：精度 0.1 mg。

A.5 气相色谱测试条件

A.5.1 色谱条件 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×0.32 mm×1.0 μm；

进样口温度：250 ℃；

检测器：FID，温度：260 ℃；

柱温：程序升温，80 ℃保持 1 min，然后以 10 ℃/min 升至 230 ℃保持 15 min；

分流比：分流进样，分流比可调；

进样量：1.0 μL。

A.5.2 色谱条件 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 20 ℃/min 升至 240 ℃保持 20 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。

A.6 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

A.6.1 密度

密度的测试按 GB/T 6750—2007 的规定进行。试验温度(23±2)℃。

A.6.2 水分含量

水分含量的测试按附录 B 进行。

A.6.3 挥发性有机化合物、乙二醇醚及醚酯总和含量

A.6.3.1 色谱仪参数优化

按 A.5 中的色谱条件，每次都应该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。

A.6.3.2 定性分析

将标记物(A.3.8)注入气相色谱仪中，记录其在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上的保留时间，以便按 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分终点。

定性鉴定试样中有无 A.3.6 中的校准化合物。优先选用的方法是气相色谱仪与质量选择检测器(A.4.1.3.2)或 FT-IR 光谱仪(A.4.1.3.3)联用，并使用 A.5 中给出的气相色谱测试条件。也可利用气相色谱仪，采用火焰离子化检测器(FID)(A.4.1.3.1)和 A.4.1.4 中的色谱柱，并使用 A.5 中给出的气相色谱测试条件，分别记录 A.3.6 中校准化合物在两根色谱柱(所选择的两根柱子的极性差别应尽可能大，例如 6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱和聚乙二醇毛细管柱)上的色谱图；在相同的色谱测试条件下，对被测试样做出色谱图后对比定性。

A.6.3.3 校准

A.6.3.3.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)A.6.3.2 鉴定出的各种校准化合物于配样瓶(A.4.3)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同数量级的内标物(A.3.5)于同一配样瓶(A.4.3)中,用稀释溶剂(A.3.7)稀释混合物,密封配样瓶(A.4.3)并摇匀。

A.6.3.3.2 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 A.6.3.1 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。按式(A.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

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

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。

R_i 值取两次测试结果的平均值,其相对偏差应小于 5%,结果保留三位有效数字。

A.6.3.3.3 若出现 A.3.6 中校准化合物之外的未知化合物色谱峰,则假设其相对于异丁醇的校正因子为 1.0。

A.6.3.4 试样的测试

A.6.3.4.1 试样的配制:称取搅拌均匀后的试样约 1 g(精确至 0.1 mg)以及与被测物质量近似相等的内标物(A.3.5)于配样瓶(A.4.3)中,加入 10 mL 稀释溶剂(A.3.7)稀释试样,密封配样瓶(A.4.3)并摇匀。

A.6.3.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

A.6.3.4.3 将标记物(A.3.8)注入气相色谱仪中,记录其在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上的保留时间,以便按 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分终点。

A.6.3.4.4 将 1 μ L 按 A.6.3.4.1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图并记录各种保留时间低于标记物的化合物峰面积(除稀释溶剂外),然后按式(A.2)分别计算试样中所含的各种化合物的质量分数。

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

式中:

w_i ——测试试样中被测化合物 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} ——内标物的质量,单位为克(g);

m_s ——测试试样的质量,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。

A.7 计算

A.7.1 腻子产品按式(A.3)计算 VOC 含量:

$$w(\text{VOC}) = \sum_{i=1}^n w_i \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{A. 3})$$

式中:

$w(\text{VOC})$ ——腻子产品的 VOC 含量,单位为克每千克(g/kg);

w_i ——试样中被测化合物 i 的质量分数,单位为克每克(g/g);

1 000——转换因子。

测试方法检出限:1 g/kg。

A. 7.2 涂料产品按式(A. 4)计算 VOC 含量:

$$\rho(\text{VOC}) = \frac{\sum_{i=1}^n w_i}{1 - \rho_s \times \frac{w_w}{\rho_w}} \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{A. 4})$$

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——涂料产品的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

w_i ——试样中被测化合物 i 的质量分数,单位为克每克(g/g);

w_w ——试样中水的质量分数,单位为克每克(g/g);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

ρ_w ——水的密度,单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

测试方法检出限:2 g/L。

A. 7.3 涂料和腻子产品中乙二醇醚及醚酯总和的计算

A. 7.3.1 先按公式(A. 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(A. 5)计算产品中乙二醇醚及醚酯总和:

$$w_e = \sum_{i=1}^n w_i \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A. 5})$$

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,单位为克每克(g/g);

100——转换因子。

A. 7.3.2 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二乙二醇丁醚醋酸酯检出限均为 0.001%。

A. 8 精密度

A. 8.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 10%。

A. 8.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 20%。

附 录 B
(规范性附录)
水分含量的测试

本标准中的水分含量采用气相色谱法或卡尔·费休法测试。气相色谱法为仲裁方法。

B.1 气相色谱法

B.1.1 试剂和材料

B.1.1.1 蒸馏水:符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

B.1.1.2 稀释溶剂:无水二甲基甲酰胺(DMF),分析纯。

B.1.1.3 内标物:无水异丙醇,分析纯。

B.1.1.4 载气:氢气或氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

B.1.2 仪器设备

B.1.2.1 气相色谱仪:配有热导检测器及程序升温控制器。

B.1.2.2 色谱柱:填装高分子多孔微球的不锈钢柱。

B.1.2.3 进样器:微量注射器,容量至少是进样量的两倍。

B.1.2.4 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

B.1.2.5 天平:精度 0.1 mg。

B.1.3 气相色谱测试条件

色谱柱:柱长 1 m,外径 3.2 mm,填装 177 μm ~250 μm 高分子多孔微球的不锈钢柱。

汽化室温度:200 $^{\circ}\text{C}$;

检测器:温度 240 $^{\circ}\text{C}$,电流 150 mA;

柱温:对于程序升温,80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,然后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 170 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min;对于恒温,柱温为 90 $^{\circ}\text{C}$,在异丙醇完全流出后,将柱温升至 170 $^{\circ}\text{C}$,待 DMF 出完。若继续测试,再把柱温降到 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

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。

B.1.4 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

B.1.4.1 测试水的相对校正因子 R

在同一配样瓶(B.1.2.4)中称取 0.2 g 左右的蒸馏水(B.1.1.1)和 0.2 g 左右的异丙醇(B.1.1.3),精确至 0.1 mg,再加入 2 mL 的二甲基甲酰胺(B.1.1.2),密封配样瓶(B.1.2.4)并摇匀。用微量注射器(B.1.2.3)吸取 1 μL 配样瓶(B.1.2.4)中的混合液注入色谱仪中,记录色谱图。按式(B.1)计算水的相对校正因子 R :

$$R = \frac{m_i \times A_w}{m_w \times A_i} \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

R ——水的相对校正因子;

m_i ——异丙醇质量,单位为克(g);

m_w ——水的质量,单位为克(g);

A_i ——异丙醇的峰面积;

A_w ——水的峰面积。

若异丙醇和二甲基甲酰胺不是无水试剂,则以同样量的异丙醇和二甲基甲酰胺(混合液),但不加水作为空白样,记录空白样中水的峰面积 B 。按式(B.2)计算水的相对校正因子 R :

$$R = \frac{m_i \times (A_w - A_0)}{m_w \times A_i} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

R ——水的相对校正因子;

m_i ——异丙醇质量,单位为克(g);

m_w ——水的质量,单位为克(g);

A_i ——异丙醇的峰面积;

A_w ——水的峰面积;

A_0 ——空白样中水的峰面积。

R 值取两次测试结果的平均值,其相对偏差应小于 5%,结果保留三位有效数字。

B.1.4.2 样品分析

称取搅拌均匀后的试样约 0.6 g 以及与水含量近似相等的异丙醇(B.1.1.3)于配样瓶(B.1.2.4)中,精确至 0.1 mg,再加入 2 mL 二甲基甲酰胺(B.1.1.2),密封配样瓶(B.1.2.4)并摇匀。同时准备一个不加试样的异丙醇和二甲基甲酰胺混合液做为空白样。用力摇动装有试样的配样瓶(B.1.2.4) 15 min,放置 5 min,使其沉淀[为使试样尽快沉淀,可在装有试样的配样瓶(B.1.2.4)内加入几粒小玻璃珠,然后用力摇动;也可使用低速离心机使其沉淀]。用微量注射器(B.1.2.3)吸取 1 μ L 配样瓶(B.1.2.4)中的上层清液,注入色谱仪中,记录色谱图。按式(B.3)计算试样中的水分含量:

$$w_w = \frac{m_i \times (A_w - A_0)}{m_s \times A_i \times R} \times 100 \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

w_w ——试样中水分含量的质量分数,%;

R ——水的相对校正因子;

m_i ——异丙醇质量,单位为克(g);

m_s ——试样的质量,单位为克(g);

A_i ——异丙醇的峰面积;

A_w ——试样中水的峰面积;

A_0 ——空白样中水的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

B.1.5 精密度

B.1.5.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 1.6%。

B.1.5.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 5%。

B.2 卡尔·费休法

B.2.1 仪器设备

B.2.1.1 卡尔·费休水分测定仪;

B.2.1.2 天平:精度 0.1 mg,1 mg;

B.2.1.3 微量注射器:10 μ L;

B.2.1.4 滴瓶:30 mL;

B.2.1.5 磁力搅拌器;

B.2.1.6 烧杯:100 mL;

B.2.1.7 培养皿。

B.2.2 试剂

B.2.2.1 蒸馏水:符合 GB/T 6682 中三级水的要求;

B.2.2.2 卡尔费休试剂:选用合适的试剂(对于不含醛酮化合物的试样,试剂主要成分为碘、二氧化硫、甲醇、有机碱。对于含有醛酮化合物的试样,应使用醛酮专用试剂,试剂主要成分为碘、咪唑、二氧化硫、2-甲氧基乙醇、2-氯乙醇和三氯甲烷)。

B.2.3 实验步骤**B.2.3.1 卡尔费休滴定剂浓度的标定**

在滴定仪(B.2.1.1)的滴定杯中加入新鲜卡尔费休溶剂(B.2.2.2)至液面覆盖电极端头,以卡尔费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点(漂移值 $<10\ \mu\text{g}/\text{min}$)。用微量注射器(B.2.1.3)将 $10\ \mu\text{L}$ 蒸馏水(B.2.2.1)注入滴定杯中,采用减量法称得水的质量(精确至 $0.1\ \text{mg}$),并将该质量输入到滴定仪(B.2.1.1)中,用卡尔费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点,记录仪器显示的标定结果。

进行重复标定,直至相邻两次的标定值相差小于 $0.01\ \text{mg}/\text{mL}$,求出两次标定的平均值,将标定结果输入到滴定仪(B.2.1.1)中。

当检测环境的相对湿度小于 70% 时,应每周标定一次;相对湿度大于 70% 时,应每周标定两次;必要时,随时标定。

B.2.3.2 样品处理

若待测样品黏度较大,在卡尔费休溶剂中不能很好分散,则需要将样品进行适量稀释。在烧杯(B.2.1.6)中称取经搅拌均匀后的样品 $20\ \text{g}$ (精确至 $1\ \text{mg}$),然后向烧杯(B.2.1.6)内加入约 20% 的蒸馏水(B.2.2.1),准确记录称样量及加水量。将烧杯盖上培养皿(B.2.1.7),在磁力搅拌器(B.2.1.5)上搅拌($10\sim 15$)min。然后将稀释样品倒入滴瓶(B.2.1.4)中备用。

注:对于在卡尔费休溶剂中能很好分散的样品,可直接测试样品中的水分含量。对于加水 20% 后,在卡尔费休溶剂中仍不能很好分散的样品,可逐步增加稀释水量。

B.2.3.3 水分含量的测试

在滴定仪(B.2.1.1)的滴定杯中加入新鲜卡尔费休溶剂(B.2.2.2)至液面覆盖电极端头,以卡尔费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点。向滴定杯中加入1滴按B.2.3.2处理后的样品,采用减量法称得加入的样品质量(精确至 $0.1\ \text{mg}$),并将该样品质量输入到滴定仪(B.2.1.1)中。用卡尔费休滴定剂(B.2.2.2)滴定至终点,记录仪器显示的测试结果。

平行测试两次,测试结果取平均值。两次测试结果的相对偏差小于 1.5% 。

测试 $3\sim 6$ 次后应及时更换滴定杯中的卡尔费休溶剂。

B.2.3.4 数据处理

样品经稀释处理后测得的水分含量按式(B.4)计算:

$$w_w = \frac{w'_w \times (m_s + m_w) - m_w \times 100}{m_s} \dots\dots\dots (\text{B.4})$$

式中:

w_w ——样品中实际水分含量的质量分数, $\%$;

w'_w ——测得的稀释样品的水分含量的质量分数的平均值, $\%$;

m_s ——稀释时所称样品的质量,单位为克(g);

m_w ——稀释时所加水的质量,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

附 录 C

(规范性附录)

溶剂型外墙涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测试

C.1 原理

试样经气相色谱法测试,如未检测出沸点大于 250 ℃ 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 ℃ 的有机化合物,则对试样中沸点大于 250 ℃ 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 ℃ 有机化合物的含量即为产品的 VOC 含量。

C.2 材料和试剂

C.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

C.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

C.2.3 助燃气:空气。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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。本标准中为己二酸二乙酯(沸点 251 ℃)。

C.3 仪器设备

C.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

C.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

C.3.1.2 程序升温控制器。

C.3.1.3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

C.3.1.3.1 火焰离子化检测器(FID)。

C.3.1.3.2 已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器。

C.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 C.3.1.3.2 或 C.3.1.3.3 检测器对沸点大于 250 ℃ 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。

C.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。

C.3.2 进样器:微量注射器,容量至少是进样量的两倍。

C.3.3 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

C.3.4 天平:精度 0.1 mg。

C.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 1 min,然后以 10 ℃/min 升至 290 ℃保持 15 min;

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。

C.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

C.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)℃。

C.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 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:(105±2)℃/1 h。

C.5.3 挥发性有机化合物(VOC)含量

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

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

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——涂料的 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);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

C.5.3.2 试样中含沸点大于 250 ℃有机化合物的 VOC 含量的测定

C.5.3.2.1 色谱仪参数优化

按 C.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。

C.5.3.2.2 定性分析

将标记物(C.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 3.1 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 2 g 的样品用适量的稀释剂(C.2.7)稀释试样,用进样器(C.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(C.3.1.3.2)或 FT-IR 光谱仪(C.3.1.3.3)联用,并使用 C.4 中给出的气相色谱测试条件。

注:对以异氰酸酯作为固化剂的溶剂型外墙涂料,制备好混合试样后应尽快分析。

C.5.3.2.3 校准

C.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。

C.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 C.5.3.2.2 鉴定出的各种校准

化合物(C. 2. 6)于配样瓶(C. 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(C. 2. 5)于同一配样瓶中,用稀释溶剂(C. 2. 7)稀释混合物,密封配样瓶,并摇匀。

C. 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 C. 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(C. 2)分别计算每种化合物的相对校正因子:

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

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} ——有机化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

C. 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。

C. 5. 3. 2. 4 试样的测试

C. 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(C. 2. 5)于配样瓶(C. 3. 3)中,加入适量稀释溶剂(C. 2. 7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

注:对以异氰酸酯作为固化剂的溶剂型外墙涂料,制备好混合试样后应尽快分析。

C. 5. 3. 2. 4. 2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

C. 5. 3. 2. 4. 3 将标记物(C. 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 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

C. 5. 3. 2. 4. 4 将 1.0 μ L 按 C. 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(C. 3)分别计算试样中所含的各种沸点大于 250 $^{\circ}$ C 有机化合物的质量分数:

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

式中:

$w_{\text{沸}i}$ ——涂料中沸点大于 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} ——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。

C. 5. 3. 2. 4. 5 涂料中沸点大于 250 $^{\circ}$ C 化合物的含量按式(C. 4)计算:

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

式中:

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

C. 5. 3. 2. 5 涂料中沸点小于或等于 250 $^{\circ}$ C VOC 的含量按式(C. 5)计算:

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

式中：

- $\rho(\text{VOC})$ ——涂料中沸点小于或等于 250 ℃ 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);
- $w_{\text{沸}}$ ——试样中沸点大于 250 ℃ 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。

C.6 精密度

C.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%。

C.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 D

(规范性附录)

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

D.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。

D.2 材料和试剂

D.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.2.3 助燃气:空气。

D.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。

D.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(质量分数)至少为 99%,或已知纯度。例如:正庚烷、正戊烷等。

D.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(质量分数)至少为 99%,或已知纯度。

D.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(质量分数)至少为 99%,或已知纯度。例如:乙酸乙酯、正己烷等。

D.3 仪器设备

D.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

D.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

D.3.1.2 程序升温控制器。

D.3.1.3 检测器:火焰离子化检测器(FID)。

D.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。

D.3.2 进样器:微量注射器,容量至少是进样量的两倍。

D.3.3 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

D.3.4 天平:精度 0.1 mg。

D.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

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。

D.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

D.5.1 色谱仪参数优化

按 D.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。

D.5.2 定性分析

D.5.2.1 按 D.5.1 的规定使仪器参数最优化。

D.5.2.2 被测化合物保留时间的测定

将 1.0 μL 含 D.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。

D.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(D.2.7)稀释试样,用进样器(D.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 D.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:对以异氰酸酯作为固化剂的溶剂型外墙涂料,制备好混合试样后应尽快分析。

D.5.3 校准

D.5.3.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)D.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶(D.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(D.2.5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(D.2.7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

D.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 D.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(D.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

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

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} ——被测化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

D.5.4 试样的测试

D.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(D.2.5)于配样瓶(D.3.3)中,加入适量稀释溶剂(D.2.7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

注:对以异氰酸酯作为固化剂的溶剂型外墙涂料,制备好混合试样后应尽快分析。

D.5.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

D.5.4.3 将 1.0 μL 按 D.5.4.1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按式(D.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。

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

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} ——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 D. 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, 可换用其它类型的色谱柱(见 D. 3. 1. 4所列)或色谱测试条件, 使被测物有效分离后再定量测定。

D. 6 计算

D. 6. 1 溶剂型外墙涂料中甲苯、乙苯和二甲苯总和的计算

先按公式(D. 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(D. 3)计算产品中甲苯、乙苯和二甲苯总和:

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

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, %。

D. 6. 2 溶剂型外墙涂料中乙二醇醚及醚酯总和的计算

先按式(D. 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(D. 4)计算产品中乙二醇醚及醚酯总和:

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

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, %。

D. 7 精密度

D. 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%。

D. 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 E

(规范性附录)

外墙涂料中铅、镉、汞含量的测试

E.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。

E.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 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;不应使用已经变黄的硝酸。

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

E.2.3 碳酸镁。

E.2.4 硝酸溶液:1:1(体积比)。

E.2.5 硝酸溶液:2:98(体积比)。

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

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 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)。

E.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)。

E.3.3 粉碎设备:粉碎机、剪刀或其他合适的粉碎设备。

E.3.4 电热板:温度可控。

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

E.3.6 微波消解仪。

E.3.7 天平:精度 0.1 mg。

E.3.8 坩埚:50 mL。

E.3.9 烧杯:50 mL。

E.3.10 滤膜(适用于水溶液):孔径 0.45 μm 。

E.3.11 容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL 等。

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

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等在使用前都需用硝酸溶液(E.2.4)浸泡 24 h,然后用水清洗并干燥。

E.4 试验步骤

E.4.1 定性筛选

E.4.1.1 按照 X 射线荧光光谱仪(E.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。

E. 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)制备混合试样,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 E.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 E.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。

E. 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)制备混合试样,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[自干漆若烘干,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.3.3)将其粉碎,使粉碎后的涂膜尺寸小于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(E.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。

E. 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。

E. 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(E.3.8)内,将约0.5 g 碳酸镁(E.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(E.3.4)上,逐渐升高电热板的温度(不超过 475°C)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 $(475\pm 25)^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉(E.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(E.2.1),然后将坩埚内的溶液用滤膜(E.3.10)过滤并转移至50 mL 容量瓶(E.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。

E. 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(E.3.9)中,加入7 mL 硝酸(E.2.1),在烧杯口上加盖一块表面皿,在电热板(E.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(E.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(E.2.1)和过氧化氢(E.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(E.3.10)将溶液过滤并转移至50 mL 容量瓶(E.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。

E. 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(E.2.1),2 mL 过氧化氢(E.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 $(180\pm 5)^{\circ}\text{C}$,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(E.3.10)过滤并转移至50 mL 的容量瓶(E.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,使被测元素全部溶出。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(E. 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(E. 2. 1)加以稳定,使保存的溶液浓度 $c(\text{HNO}_3)$ 约为 1 mol/L。

E. 4. 4 测试

本标准以原子吸收光谱仪(仪器工作条件见表 E. 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(E. 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。

E. 4. 4. 1 标准工作溶液的配制

选用合适的容量瓶(E. 3. 11)和移液管(E. 3. 12),用硝酸溶液(E. 2. 5)逐级稀释铅、镉、汞标准溶液(E. 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。

E. 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 $\geq 0. 995$,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(E. 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 E. 4 试验步骤重新进行试验。

E. 5 结果的计算

试样中的铅、镉、汞含量,按式(E. 1)计算:

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

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)。

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应小于 10%。

E. 6. 2 再现性

不同试验室间测试结果的相对偏差应小于 20%。

表 E.1 被测元素的特征 X 射线

元素	一级射线	二级射线
铅(Pb)	$L_2-M_2(L\beta_4)$	$L_3-M_{4,5}(L\alpha_{1,2})$
镉(Cd)	$K-L_{2,3}(K\alpha)$	
汞(Hg)	$L_3-M_{4,5}(L\alpha_{1,2})$	

表 E.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 E.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、狭缝宽度、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 F
(规范性附录)

外墙涂料中六价铬含量的测试

F.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。

F.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。

F.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。

F.2.2 硫酸:约为 98%(质量分数),密度约为 1.84 g/mL。

F.2.3 氢氧化钠。

F.2.4 无水碳酸钠。

F.2.5 磷酸氢二钾。

F.2.6 磷酸二氢钾。

F.2.7 二苯碳酰二肼。

F.2.8 无水氯化镁。

F.2.9 丙酮。

F.2.10 硝酸溶液:1:1(体积比)。

F.2.11 硫酸溶液:1:9(体积比)。

F.2.12 消解液:称取 20.0 g 氢氧化钠(F.2.3)和 30.0 g 无水碳酸钠(F.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 ℃~25 ℃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。

F.2.13 缓冲液:溶解 87.09 g 磷酸氢二钾(F.2.5)和 68.04 g 磷酸二氢钾(F.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。

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

F.2.15 六价铬标准贮备溶液:浓度为 100 mg/L。

F.2.16 六价铬标准溶液:浓度为 5 mg/L。用移液管(F.3.10)移取 5 mL 六价铬标准贮备溶液(F.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。

F.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

F.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。

F.3.2 粉碎设备:粉碎机,剪刀等。

F.3.3 不锈钢金属筛:孔径 0.25 mm。

F.3.4 加热搅拌装置:该装置应能使消解液在 90 ℃~95 ℃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 ℃~95 ℃恒温的振荡水浴锅。

- F.3.5 酸度计:精度为 ± 0.2 pH 单位。
- F.3.6 天平:精度 0.1 mg。
- F.3.7 滤膜(适用于水溶液):孔径 0.45 μm 。
- F.3.8 消解器:250 mL 具塞锥形瓶或配有表面皿的 250 mL 烧杯。
- F.3.9 容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL、1 000 mL 等。
- F.3.10 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、25 mL 等。
- F.3.11 量筒:5 mL、10 mL、25 mL、50 mL 等。
- F.3.12 烧杯:250 mL。
- F.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(F.2.10)浸泡 24 h,然后用水清洗并干燥。

F.4 试验步骤

F.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(F.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 $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$]后,取下涂膜,在室温下用粉碎设备(F.3.2)将其粉碎,并用不锈钢金属筛(F.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(F.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。

F.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(F.3.8)中,然后加入约 400 mg 无水氯化镁(F.2.8),用量筒(F.3.11)量取 50 mL 消解液(F.2.12)和 0.5 mL 缓冲液(F.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(F.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(F.3.7)过滤至干净的烧杯(F.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(F.2.1)滴加于烧杯中,用酸度计(F.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。

F.4.3 测试

F.4.3.1 显色及试验溶液的制备

在提取液中滴加硫酸溶液(F.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(F.2.14),混匀,并将其全部转移至 100 mL 容量瓶(F.3.9)中,用水稀释至刻度。摇匀,静止 5 min 至 10 min 后尽快测定。

F.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(F.2.16)至 100 mL 容量瓶中,加水 50 mL,加 2.0 mL 显色剂(F.2.14),滴加硫酸溶液(F.2.11),使其 $\text{pH}=2\pm 0.5$,用水稀释至刻度。摇匀,静止 5 至 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。

F.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(F.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(F.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。

F.5 结果的计算

试样中六价铬的含量,按式(F.1)计算:

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

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)。

F.6 精密度

F.6.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差小于 20%。

F.6.2 再现性

不同试验室间测试结果的相对偏差小于 33%。
