

中华人民共和国国家标准

色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定
 第4部分:镉含量的测定 火焰原子
 吸收光谱法和极谱法

UDC 667.6
 :667.61

GB 9758.4—88
 ISO 3856.4—1984

Paints and varnishes—Determination of “soluble” metal content—
 Part 4: Determination of cadmium content—Flame atomic absorption
 spectrometric method and polarographic method

本标准等同采用国际标准 ISO 3856.4—84《色漆和清漆——“可溶性”金属含量的测定——第4部分:镉含量的测定——火焰原子吸收光谱法和极谱法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定色漆和清漆中“可溶性”镉含量的方法。

本标准适用于“可溶性”镉含量约为0.05%~5%(m/m)的色漆。

在有争执情况下,火焰原子吸收光谱法(AAS)(第3章)作为仲裁方法使用。经有关双方商定可使用其他方法。在第4章中给出了极谱法。

2 引用标准

GB 6682 实验室用水规格

GB 9760 色漆和清漆 液体或粉末状色漆中酸萃取物的制备

3 火焰原子吸收光谱法

3.1 原理

将试验溶液吸入到乙炔/空气火焰中,测量镉空心阴极灯发射的选择谱线,波长在228.3 nm 处的吸收。

3.2 试剂和材料

分析时,只能使用分析纯的试剂,并只能使用 GB 6682中规定的纯度至少为3级的水。

3.2.1 盐酸: $c(\text{HCl})=0.07\text{ mol/L}$,应与 GB 9760中制备试验溶液所使用的盐酸完全相同。

3.2.2 乙炔:装在钢瓶中。

3.2.3 压缩空气(由空气压缩机供给)。

3.2.4 每升含1 g 镉的标准储备溶液:有以下两种配制方法:

a. 将准确含有1 g 镉的一安瓿标准镉溶液移入1 000 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(3.2.1)稀释至刻度,并充分摇匀。

b. 称取含有1 g 镉(准确至1 mg)的规定纯度的水溶性镉盐于1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(3.2.1)溶解,并稀释至刻度,充分摇匀。

1 mL 此标准储备溶液含1 mg 镉。

3.2.5 每升含10 mg 镉的标准溶液:用移液管吸取10 mL 标准储备液(3.2.4)于1 000 mL 容量瓶中,用

中华人民共和国化学工业部1988-07-01批准

1989-04-01实施

GB 9758.4—88

盐酸(3.2.1)稀释至刻度,充分摇匀。此溶液应在使用的当天配制。

1 mL 此标准溶液含10 μg 镉。

3.3 仪器

3.3.1 火焰原子吸收光谱仪:适用于波长为228.8 nm 处测量,并装有一个可通入乙炔和空气的燃烧器。

3.3.2 镉空心阴极灯。

3.3.3 滴定管:容量为10 mL。

3.3.4 容量瓶:容量为100 mL。

3.4 操作步骤

3.4.1 标准曲线的绘制

3.4.1.1 标准参比溶液的配制

这些溶液应在使用的当天配制。

由滴定管(3.3.3)分别向5个100 mL 容量瓶(3.3.4)中注入标准镉溶液(3.2.5),注入体积数按表1所示,然后用盐酸(3.2.1)分别将每个容量瓶稀释至刻度,并充分摇匀。

表 1

标准参比溶液 No.	标准镉溶液(3.2.5)的体积 mL	标准参比溶液中镉的相应浓度 $\mu\text{g/mL}$
0	0	0
1	0.5	0.05
2	1	0.1
3	2	0.2
4	4	0.4

注:0号为空白试验溶液。

3.4.1.2 光谱测量

将镉光谱源(3.3.2)安装在光谱仪(3.3.1)上。以最佳条件作镉的测定,按照使用说明调节该仪器。为取得最大吸收,调节单色器波长至228.8 nm。

按照吸气器——燃烧器的特性调节乙炔(3.2.2)和空气(3.2.3)的流量,并点燃火焰,设置读数范围(假若有此装置),使标准参比溶液 No. 4(见表1)几乎给出一个满刻度偏转。

分别使各个标准参比溶液(3.4.1.1)以浓度上升的顺序通过抽吸进入火焰。重复用标准参比溶液 No. 3,以证实该装置确已达到稳定。在每次测量之间,都要吸入水通过燃烧器,并且每次必须保持相同的吸入率。

3.4.1.3 标准曲线

以标准参比溶液镉的浓度(以 $\mu\text{g/mL}$ 计)为横坐标,以相应的吸光度值减去空白试验溶液的吸光度值为纵坐标,绘制曲线。

3.4.2 试验溶液

3.4.2.1 液体色漆中的颜料部分和粉末状色漆

按 GB 9760第8.2.3条所规定方法制备溶液。

3.4.2.2 液体色漆的液体部分

按 GB 9760第9.3条所规定方法制备溶液。

3.4.3 测定

按3.4.1.2的规定调整光谱仪(3.3.1),首先测量盐酸溶液(3.2.1)的吸光度,然后对每个试验溶液(3.4.2)的吸光度测量三次,随后再测量盐酸。最后,为了证实仪器灵敏度没有变化,需再测定标准参比溶液 No. 3(见3.4.1.1)的吸光度。若试验溶液的吸光度值高于浓度最高的镉标准参比溶液的吸光度值,

则应用已知体积的盐酸(3.2.1)适当地稀释该试验溶液(稀释因子 F)。

3.5 结果的表示

3.5.1 计算

3.5.1.1 液体色漆的颜料部分

按 GB 9760第8.2.3条所规定方法制得的盐酸萃取物中“可溶性”镉的质量按式(1)计算:

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \cdot V_1 \cdot F_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: a_0 ——按 GB 9760第8.4条所规定的方法配制的空白试验溶液镉的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

a_1 ——由标准曲线上查得的试验溶液镉的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

F_1 ——第3.4.3条中所述的稀释因子;

m_0 ——盐酸萃取物中“可溶性”镉的质量, g ;

V_1 ——按 GB 9760第8.2.3条规定萃取所用的乙醇与盐酸的体积之和(采用的是77 mL), mL 。

液体色漆的颜料部分中“可溶性”镉的含量按式(2)计算:

$$C_{\text{Cd}_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: C_{Cd_1} ——液体色漆的颜料部分中“可溶性”镉的含量, $\%(m/m)$;

m_1 ——按 GB 9760第8.2.3条的规定制备溶液所用试样的质量, g ;

P ——按 GB 9760第6章规定的适当方法所得到的液体色漆中颜料的含量, $\%(m/m)$ 。

3.5.1.2 色漆的液体部分

按 GB 9760第9.3条所规定的方法得到的溶液(萃取物)中镉的质量按式(3)计算:

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^6} \cdot V_2 \cdot F_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: b_0 ——按 GB 9760第6.5条所规定的方法制备的空白试验溶液镉的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

b_1 ——从标准曲线上查得的试验溶液镉的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

F_2 ——第3.4.3中所述的稀释因子;

m_2 ——液体色漆的液体部分中镉的质量, g ;

V_2 ——按 GB 9760第9.3条所规定的方法制得的溶液的体积(100 mL), mL 。

色漆中液体部分镉的含量,按式(4)计算:

$$C_{\text{Cd}_2} = \frac{m_2}{m_3} \times 10^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: C_{Cd_2} ——液体色漆中液体部分的镉含量, $\%(m/m)$;

m_3 ——按 GB 9760第6.4条规定,组成“一组”的色漆的总质量, g 。

3.5.1.3 液体色漆

液体色漆中“可溶性”镉的总含量,按照第3.5.1.1和第3.5.1.2条所得结果之和计算:

$$C_{\text{Cd}_3} = C_{\text{Cd}_1} + C_{\text{Cd}_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: C_{Cd_3} ——液体色漆中“可溶性”镉的总含量, $\%(m/m)$ 。

3.5.1.4 粉末状色漆

按第3.5.1.1条所给的计算方法作适当修改即可得粉末状色漆中“可溶性”镉的总含量。

4 极谱法

4.1 原理

在极谱池中电解试验溶液并测量相应的波高。

4.2 试剂

分析时,只能使用分析纯的试剂,并只能使用符合 GB 6682中规定的三级水。

- 4.2.1 硫酸:约98%(m/m)(密度 ρ 约为1.84 g/cm³)。
- 4.2.2 过氧化氢:约30%(m/m)的溶液。
- 4.2.3 碱溶液:溶解27 g 氯化铵和0.05 g 明胶于水中,并加入32 mL 氨水溶液[约33%(m/m),密度 ρ 约为0.880 g/cm³],用水稀释至500 mL,并充分摇匀。
- 4.2.4 氮气:装在钢瓶中。
- 4.2.5 每升含1 g 镉的标准储备溶液:有以下两种配制方法:
- 将准确含有1 g 镉的一安瓿标准镉溶液,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,并充分摇匀。
 - 准确称取1 g(准确至1 mg)金属镉于1 000 mL 容量瓶中,以最少量的浓盐酸(比重约为1.18 g/cm³)溶解,用水稀释至刻度,并充分摇匀。
1 mL 此标准储备溶液含1 mg 镉。
- 4.2.6 每升含10 mg 镉的标准溶液:用移液管吸取10 mL 标准储备溶液(4.2.5)于1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,并充分摇匀。此溶液应在使用的当天配制。
1 mL 此标准溶液含10 μ g 镉。

4.3 仪器

- 4.3.1 合适的带记录仪的极谱仪。
- 4.3.2 测量电极:滴汞电极。
- 4.3.3 参比电极:铂电极或饱和甘汞电极。
- 4.3.4 辅助电极:钨电极或铂电极。
- 4.3.5 洗气瓶。
- 4.3.6 移液管:具有适当的容量。
- 4.3.7 滴定管:容量为10 mL。
- 4.3.8 容量瓶:容量为25 mL。

4.4 操作步骤

4.4.1 标准曲线的绘制

4.4.1.1 标准参比溶液的配制

这些溶液应在使用的当天配制。

由滴定管(4.3.7)分别向7个100 mL 烧杯中注入标准镉溶液(4.2.6),其注入体积如表2所示。

表 2

标准参比溶液 No.	标准镉溶液(4.2.6)的体积 mL	标准参比溶液中镉的相应浓度 μ g/mL
0	0	0
1	1.0	0.4
2	2.0	0.8
3	4.0	1.6
4	6.0	2.4
5	8.0	3.2
6	10.0	4.0

注:0号为空白试验溶液。

分别对每个烧杯中的溶液作如下处理:

加2 mL 硫酸溶液(4.2.1)蒸发至冒白烟,若残渣有色,则用过氧化氢(4.2.2)氧化,直至无色。将硫酸完全蒸发,并将残渣溶解在碱溶液(4.2.3)中,将其转移到25 mL 容量瓶中,加碱溶液至刻度,并充分摇匀。

4.4.1.2 极谱测量

分别将各标准参比溶液(4.4.1.1)转移至极谱池中,先使氮气(4.2.4)通过装有碱溶液(4.2.3)的洗气瓶后,再通过标准溶液以除去每一溶液中的空气。

在电压为 $-0.5 \sim -2.5$ V,灵敏度为 2×10^{-8} A/mm的条件下电解极谱池中的溶液,半波电势为 $-1.45 \sim -1.50$ V,测量波高。

4.4.1.3 标准曲线

以标准参比溶液镉的浓度(以 $\mu\text{g/mL}$ 计)为横坐标,相应的波高减去空白试验溶液波高的值为纵坐标绘制曲线。

注:该标准曲线适用于受试产品的固体部分中“可溶性”镉含量为 $0.015\% \sim 0.15\%$ (m/m)的产品。当镉含量为 $0.0015\% \sim 0.015\%$ (m/m)时,极谱法检测不出。

4.4.2 试验溶液

4.4.2.1 液体色漆中的颜料部分和粉末状色漆

按 GB 9760第8.2.3条规定的方法制备溶液。

4.4.2.2 色漆的液体部分

按 GB 9760第9.3条规定的方法制备溶液。

4.4.3 测定

将准确测量过体积的每个试验溶液(4.4.2)分别转移到各烧杯中,以使产生的波高将在标准曲线的范围内。

对每个烧杯中的溶液作如下处理:

加2 mL 硫酸(4.2.1)并蒸发至冒白烟。如果残渣有色,则用过氧化氢(4.2.2)氧化,直至无色。将其转移到25 mL容量瓶中,加碱溶液(4.2.3)至刻度,并充分摇匀。转移溶液到极谱池中,按4.4.1.2规定,脱去空气、电解和测量波高。

4.5 结果的表示

4.5.1 计算

4.5.1.1 液体色漆的颜料部分

按 GB 9760第8.2.3条所规定方法得到的盐酸萃取物中“可溶性”镉的质量按式(6)计算:

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \cdot \frac{V_1}{V_3} \times 25 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: a_0 、 a_1 、 m_0 和 V_1 与3.5.1.1中的相同;

V_3 ——试验所取盐酸和乙醇萃取液等分试样的体积, mL。

液体色漆的颜料部分“可溶性”镉的含量按式(7)计算:

$$C_{Cd_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: C_{Cd_1} 、 m_1 和 P 与3.5.1.1中的相同。

4.5.1.2 色漆的液体部分

按 GB 9760第9.3条规定方法所得到的溶液(萃取物)中镉的质量按式(8)计算:

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^6} \cdot \frac{V_2}{V_4} \times 25 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中: b_0 、 b_1 、 m_2 和 V_2 与3.5.1.2中的相同;

V_4 ——试验所取溶液的等分试样的体积, mL。

液体色漆的液体部分镉的含量按式(9)计算:

$$C_{Cd_1} = \frac{m_2}{m_3} \times 10^2 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中: C_{Cd_1} 和 m_3 与3.5.1.2中的相同。

GB 9758.4—88

4.5.1.3 液体色漆

液体色漆中“可溶性”镉的总含量按照第4.5.1.1和第4.5.1.2所得结果之和计算：

$$C_{Ca_3} = C_{Ca_1} + C_{Ca_2} \dots\dots\dots (10)$$

式中： C_{Ca_3} 与3.5.1.3中的相同。

4.5.1.4 粉末状色漆

按4.5.1.1所规定的计算方法加以适当修改即可得粉末状色漆中“可溶性”镉的总含量。

5 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

- a. 受试产品的类型和名称；
- b. 注明参照本国家标准；
- c. 按 GB 9760第6章分离产品的固体部分所使用的方法(方法 A、B 或 C)；
- d. 萃取所用的溶剂或混合溶剂；
- e. 试验结果以产品的质量百分比表示如下(二者择一)：

液体色漆的颜料部分的“可溶性”镉含量，液体色漆的液体部分镉含量和液体色漆中“可溶性”镉的总含量；

粉末状色漆中“可溶性”镉的总含量；

- f. 试验日期。

附加说明：

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准由上海市涂料研究所负责起草。

本标准主要起草人熊俊华、柏晓逸。