

## 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7部分:色漆的颜料部分和水可稀释  
 漆的液体部分的汞含量的测定  
 无焰原子吸收光谱法

UDC 667.6  
 :667.61

GB 9758.7—88  
 ISO 3856.7—1984

Paints and varnishes—Determination of “soluble” metal content—

Part 7: Determination of mercury content of the pigment portion of the  
 paint and of the liquid portion of water-dilutable paints—

Flameless atomic absorption spectrometric method

本标准等同采用国际标准 ISO 3856.7—1984《色漆和清漆——“可溶性”金属含量的测定——第7部分:色漆的颜料部分和水可稀释漆的液体部分的汞含量的测定——无焰原子吸收光谱法》。

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定色漆和清漆“可溶性”汞含量的方法。

本标准适用于“可溶性”汞含量约在0.005%~0.05% (m/m)范围内的色漆。包含色漆液体部分检验的这部分方法仅适用于水可稀释的色漆。

### 2 引用标准

GB 6682 实验室用水

GB 9760 色漆和清漆 液体或粉末状色漆中酸萃取物的制备

### 3 原理

由色漆的颜料部分得到试验溶液中所含的汞化合物氧化,或由水可稀释色漆液体部分得到试验溶液的蒸发残渣在有氧的封闭系统中燃烧,使在生成溶液中所含汞(II)化合物还原成元素汞。在室温气流中带出汞(如单原子蒸汽),并通过冷蒸汽(无焰)原子吸收光谱在波长为253.7 nm处测定汞。

### 4 试剂和材料

在分析过程中,只能使用分析纯的试剂,并只能使用符合 GB 6682规定的纯度至少为3级的水。

4.1 氧气:装在钢瓶中。

4.2 氯化锡(II)二水合物100 g/L溶液:溶解25 g 氯化锡(II)二水合物( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )于50 mL 35% (m/m) (密度约1.18 g/cm<sup>3</sup>)的盐酸中,用水稀释至250 mL,加入几粒金属锡并加热至沉淀消失。几粒光亮锡的存在使溶液保持稳定,在使用前没有沉淀。

4.3 硫酸:5% (m/m)。

4.4 硝酸:约65% (m/m) (密度约1.40 g/cm<sup>3</sup>)。

4.5 高锰酸钾60 g/L溶液:溶解60 g 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )于水中,并稀释至1L。

中华人民共和国化学工业部1988-07-01批准

1989-04-01实施

## GB 9758.7—88

4.6 盐酸羟胺20%(m/m)溶液:溶解20 g 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )在约75 mL 水中,并稀释至100 mL。

**注意:**盐酸羟胺是有毒腐蚀和带刺激性的,避免与眼睛、皮肤接触。

4.7 每升含100 mg 汞的标准储备溶液:有两种配制方法:

a. 转移准确含有0.1 g 汞的一安瓿标准汞溶液到1 000 mL 容量瓶中,用5%(m/m)的硫酸稀释至刻度,并充分摇匀。

b. 称取0.135 4 g(准确至0.1 mg)氯化汞(II),于1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)溶解,并稀释至刻度,然后充分摇匀。

1 mL 该标准储备溶液,含0.1 mg 汞。

**注意:**汞,特别在蒸汽状态和其溶液是有毒的。避免吸入汞蒸汽,避免眼睛、皮肤接触汞或其溶液。应在具有良好通风的通风橱中进行全部操作。

4.8 每升含1 mg 汞的标准溶液:用移液管吸取10 mL 标准储备溶液(4.7)于一个1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)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1  $\mu\text{g}$  汞。

## 5 仪器

普通实验室用仪器及下列仪器:

- 5.1 原子吸收光谱仪:适用于波长在253.7 nm 处测量,并能与第5.2条规定的测量池配套使用。
- 5.2 测量池:具有可透过紫外辐射线(在253.7 nm 处)的窗口(如石英),其光程长应适合所用的光谱仪但不小于100 mm。
- 5.3 汞空心阴极灯或汞放电灯。
- 5.4 电位记录仪。
- 5.5 燃烧瓶或分液漏斗:带玻璃磨口接头,容量为500 mL。
- 5.6 试样储器(白金网燃烧篮)和点火配用器:适合燃烧瓶(5.5)装配(见图1)。
- 5.7 点火器。
- 5.8 流量计:装有一个不锈钢针型阀,能测量流速在0.4~3 L/min。
- 5.9 泵:隔膜型,可控制气流速率在0.4~3 L/min 范围内,或配有一合适的压力调节阀的压缩空气或氮气钢瓶。
- 5.10 反应容器:容积为25 mL 的试验管,管颈带玻璃磨口,可配一只可相互换用的头子和一只四通节流旋塞(见图2)。
- 5.11 加热设备:为防止水蒸汽凝结至测量池中,任何可达到本目的的体系都可应用(例如红外灯、黑的电子加热元件或棒条加热器)。
- 5.12 抗酸软管(如硅橡胶管):适用于接连各部分装置(见图2)。
- 5.13 胶囊(小皿):硬性明胶(药物级)。
- 5.14 旋转蒸发器:水冷却,能在真空条件操作,其转速为150 r/min。
- 5.15 水浴:能保持在 $45\pm 5^\circ\text{C}$ 。
- 5.16 滴定管:容量10 mL 和25 mL。
- 5.17 容量瓶:容量25 mL、100 mL、500 mL。
- 5.18 移液管:容量1 mL、5 mL 和25 mL。
- 5.19 天平:准确至0.1 mg。

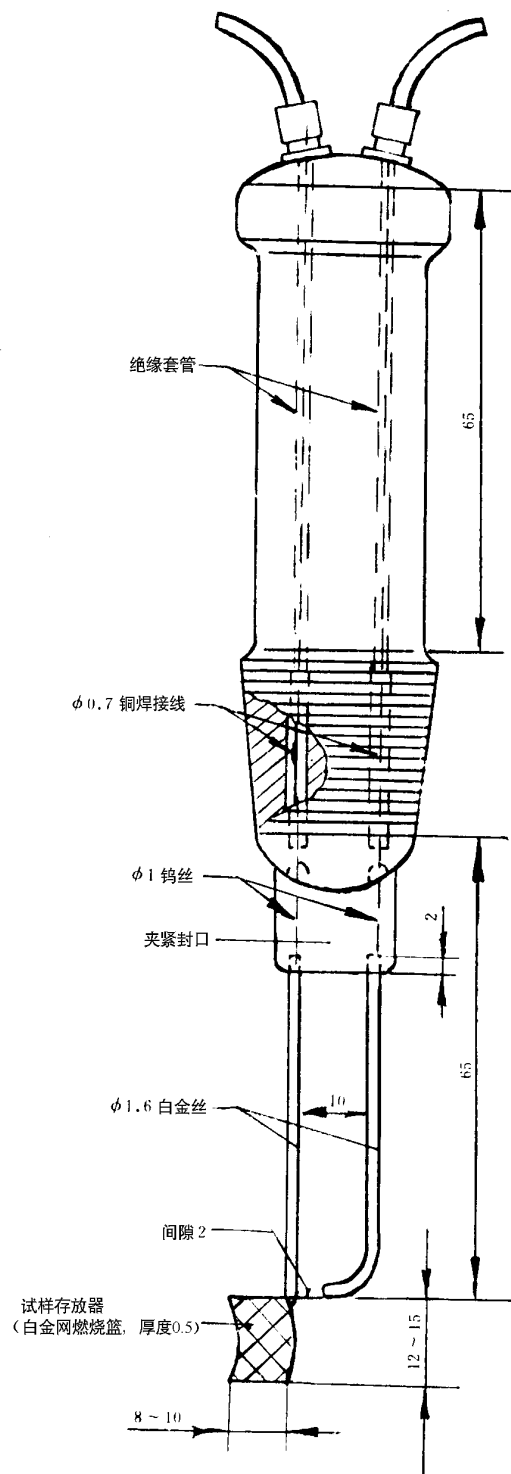


图 1 点火配用器

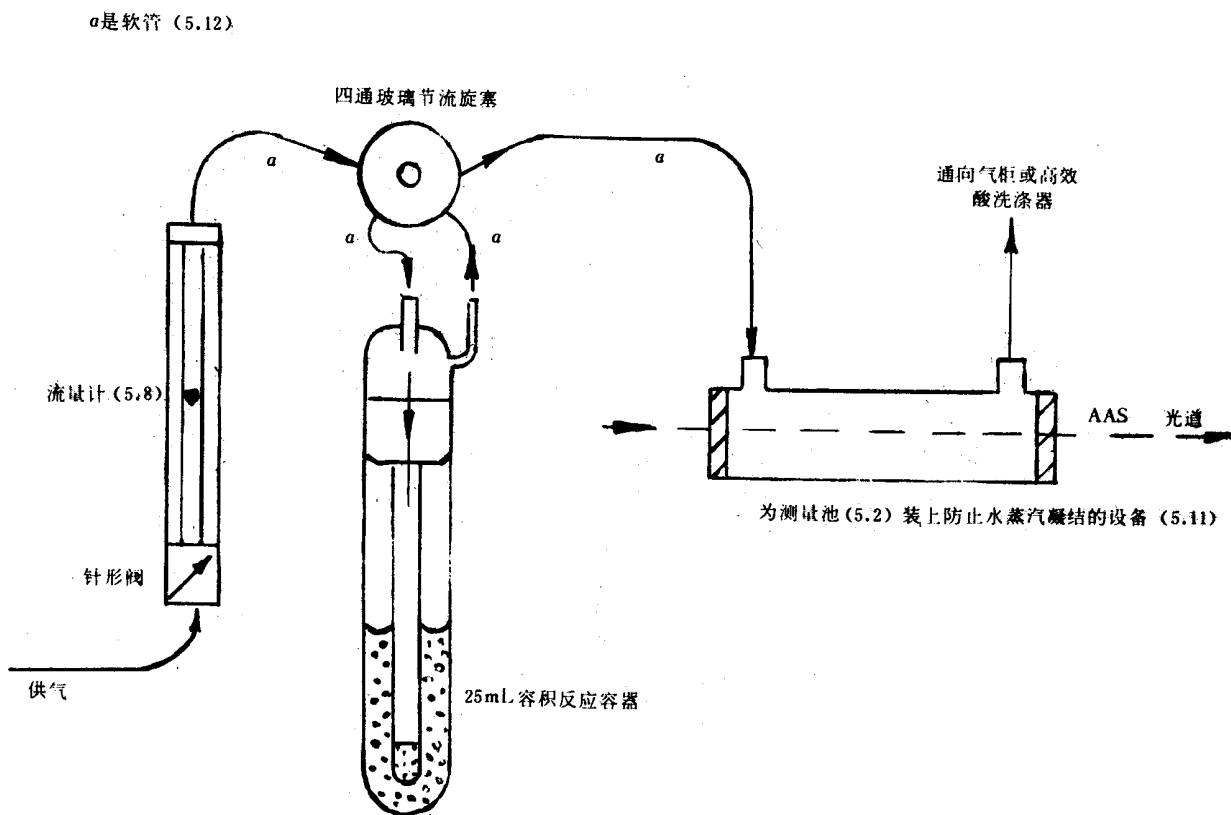


图 2 测定汞的无焰原子吸收光谱装配图

6 操作步骤

6.1 标准曲线的绘制

6.1.1 标准参比溶液的制备

这些溶液应在使用的当天制备。

用10 mL 滴定管分别向6个25 mL 容量瓶中注入标准汞溶液(4.8),注入体积按下表所示。分别用硫酸(4.3)稀释至刻度,并充分摇匀。

标准参比溶液 No.	标准汞溶液(4.8)的体积 mL	标准参比溶液中汞的相应浓度 μg/mL
0	0	0
1	1	0.04
2	2	0.08
3	3	0.12
4	4	0.16
5	5	0.20

注: 0号为空白试验溶液。

6.1.2 光谱测量

6.1.2.1 将测量池(5.2)和汞光谱源(5.3)安装在光谱仪(5.1)上,使仪器处于最佳条件,作汞的测量。按照使用说明调节该仪器,为取得最大吸收,应通过单色仪将波长调至253.7 nm处。用最短长度的软管(5.12)连接流量计(5.8)、泵(5.9)、反应容器(5.10)和测量池(5.2),如图2所示。

注:可以使用一个封闭测量系统中循环,当干扰物质(如溴化物离子)对汞蒸气的释放有抑制作用时,此法特别有效。

6.1.2.2 开泵,转动四通节流塞至旁路位置,调节针形阀或打开气体调节阀,至得到适宜的流速(例如1 L/min),使电位记录仪具有适当的范围。调节记录仪零位至记录纸的适当位置,并校核基线有无漂移和噪音的水平(见6.1.2.4)。

6.1.2.3 断开反应容器,用移液管(5.18)将5 mL标准参比溶液 No. 5放入该容器,再用移液管(5.18)加1 mL氯化锡溶液(4.2)充分混和后立即连接反应容器,反转四通节流塞使释放的汞蒸汽吹入测量池。

6.1.2.4 在记录仪的卡纸上将指示出一个峰值,用电位计和控制流量的方法,调节记录纸上的最高峰值约为全程读数的一半,保证取得一个明显的峰值。若需要更进一步校对调节情况时,则可重复操作。

回复节流塞至旁路位置使用其余5 mL等分标准参比溶液重复上述操作。

注:为了达到该系统最佳特性,要用标准参比溶液 No. 5重复几次最初的试验。

### 6.1.3 标准曲线

以标准参比溶液汞的浓度(以 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 计)为横坐标,相应的峰高值或更精确的峰面积(峰高和最高峰值一半处的峰宽的乘积)减去空白试验溶液的值为纵坐标绘制曲线。

超越此范围时,此曲线仅稍偏离线性关系。

## 6.2 试验溶液

### 6.2.1 液体色漆中的颜料部分和粉末状色漆

6.2.1.1 按GB 9760第8.2.3条所规定方法制备溶液。

一式两份平行进行以下氧化操作步骤:

用移液管分别吸取5 mL各试验溶液的等分试样于100 mL容量瓶中,每只容量瓶中加入50 mL硫酸(4.3)、10 mL高锰酸钾溶液(4.5),最少静置2 h,过夜更好,以保证汞以 $\text{Hg}(\text{II})$ 存在。然后再加2 mL盐酸羟胺溶液(4.6)缓缓混和得到清澈、几乎是无色的溶液。用硫酸(4.3)稀释至刻度,并充分摇匀,保留这些溶液,用作色漆的颜料部分的汞成分的测定。

6.2.1.2 按GB 9760第8.4条所规定方法制备空白试验溶液,在其中取5 mL等分试样,一式两份平行进行6.2.1.1所述的操作。

保留这些溶液作为色漆的颜料部分的空白试验溶液用。

### 6.2.2 色漆的液体部分

注:以下操作仅适用于水可稀释色漆的液体部分。

6.2.2.1 按GB 9760第6.4.2条(方法B最好用丙酮做全部提取溶剂制得的液体部分,转入容量瓶中,加丙酮使之总体积达到500 mL,并充分摇匀。

注:高颜料分色漆可以不需要如此大量色漆提取物,此时,总的液体体积可大大少于500 mL。假若这样,可加入较少的溶剂,但是需要相应调整等分试样进行试验和计算(见7.1.2)。

6.2.2.2 用移液管吸取25 mL合并液(6.2.2.1),放入一只带玻璃磨口、可配旋转蒸发器(5.14)、已称重的100 mL圆底烧瓶中,将烧瓶固定在旋转蒸发器上,并调节其速度约150 r/min。在烧瓶下放一只水浴,保持 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ 以增加蒸发速率,连续蒸发至无挥发性溶剂残留。从蒸发器上移去烧瓶,用清洁的纸巾擦干外面并称量烧瓶内不挥发残渣的质量。

注:为方便地除去较高沸点的溶剂,可使用真空旋转蒸发器。

6.2.2.3 一式两份平行进行以下操作:

将约20 mg的试样残渣(6.2.2.2)放入一个已称重的明胶胶囊(5.13)中并立即封闭,称重,准确至0.1 mg。

将已称重、内有试样的胶囊放入试样储器(5.6)中(见图1)。使燃烧瓶(5.5)充满大气压力下的氧气

(4.1),从10 mL 滴定管中很快加入3 mL 硝酸(4.4)。将试样储器插入玻璃磨口,使成气密封,将点火器(5.7)连接至试样储器(见图3)的电线上,将该装置放在安全屏幕后,通高压电,打出火花,点燃试样。

待燃烧完全后,摇动烧瓶内物料并放置30 min,期间偶而摇动一下内含物,移去试样储器,用25 mL 滴定管将22 mL 水加入烧瓶,把试样储器放回原处,并彻底地摇动。

将燃烧瓶内总体物料保存在容量约25 mL 的带塞玻璃容器内。

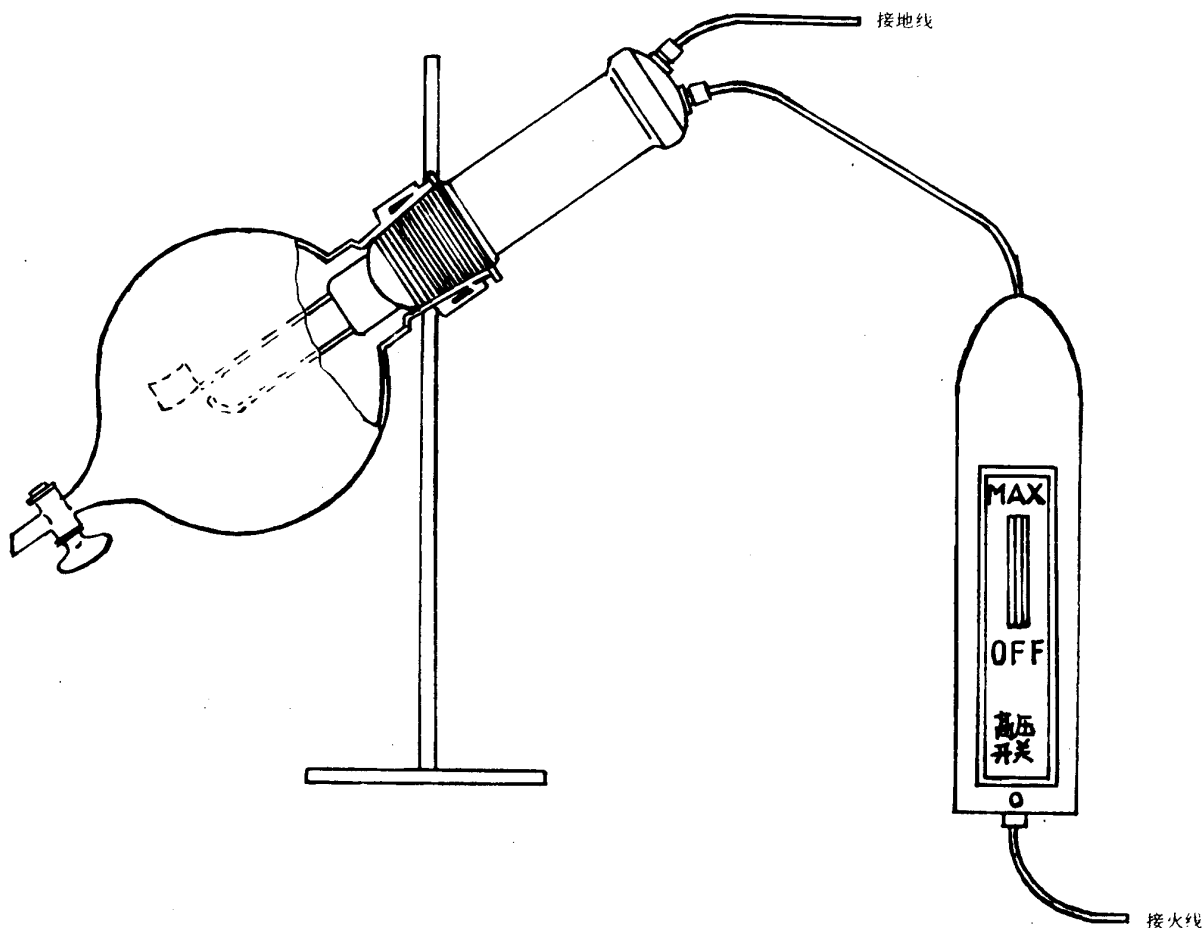


图3 燃烧装置全视图

6.2.2.4 分别用移液管吸取每个按6.2.2.3条制得的溶液5 mL,于100 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)稀释至刻度,并充分摇匀。

保留这些溶液用作色漆的液体部分中汞含量的测定。

注:如果用前述燃烧试样的方法得到结果,在此过程中,不需加入高锰酸钾。

6.2.2.5 取25 mL 制备合并液(6.2.2.1)所用的丙酮进行旋转蒸发。保留此液作为色漆的液体部分的空白试验溶液。

注:质量好的重蒸溶剂应完全无汞,若使用此溶剂,则6.2.2.5操作可省去。若是旋转蒸发得到的残渣,则需按6.2.2.1、6.2.2.3和6.2.2.4制备空白试验溶液。

### 6.2.3 其他试验溶液

使用按其他规定或商定的方法制得的试验溶液,假若汞必须要转变成二价汞,则按6.2.1.1条中所规定的包括氧化过程的操作方法进行。

采用完全相同的操作步骤但不加试验溶液制备空白试验溶液。

6.3 测定

6.3.1 对各试验溶液(6.2.1.1、6.2.2.4或6.2.3)进行测定。

6.3.2 用移液管量取一定体积的溶液(6.2.1)放入反应器(5.10)中,其峰值读数将处于标准曲线的纵坐标之上。用移液管(5.18)加1 mL 氯化锡(II)溶液(4.2),充分混和,并立刻连接反应容器。回复四通节流旋塞放出汞蒸汽吹入测量池,记录峰值(即峰高或峰面积,见6.1.3)减去空白试验溶液取得的读数,从标准曲线上读取汞的浓度值。

若试验溶液的响应高于最高浓度的汞标准参比溶液(即 No. 5参比溶液)的响应时,可用已知体积的硫酸(4.3)适当地稀释(稀释因子  $F$ )该试验溶液,再重新进行测定。

6.3.3 在测定以后,立即用6.2.1.2、6.2.2.5或6.2.3条中适宜方法制得的溶液以相同的操作步骤进行空白试验。

6.3.4 计算两次平行试验读数的平均值,假若各读数值大于平均值的20%,则重新测定。

7 结果的表示

7.1 计算

7.1.1 液体色漆的颜料部分

按 GB 9760第8.2.3条所规定的方法制得的盐酸萃取液中“可溶性”汞的质量按式(1)计算:

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \cdot \frac{V_1}{V_3} \times \frac{100}{5} F_1$$

$$= 2 \times 10^{-5} (a_1 - a_0) \frac{V_1}{V_3} F_1 \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $a_0$ —— GB 9760第8.4条所规定的方法制备的空白试验溶液汞的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

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

$F_1$ —— 第6.3.2条中所述的稀释因子;

$m_0$ —— 盐酸萃取液中“可溶性”汞的质量,  $\text{g}$ ;

$V_1$ —— 按GB 9760第8.2.3条所规定的、用于萃取的盐酸与乙醇的体积(采用77 mL),  $\text{mL}$ ;

$V_3$ —— 按6.3.2条中规定用移液管移入反应容器中的试验溶液的体积,  $\text{mL}$ 。

液体色漆的颜料部分中“可溶性”汞的含量按式(2)计算:

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

式中:  $C_{\text{Hg}_1}$ —— 液体色漆的颜料部分中“可溶性”汞含量,  $\%(m/m)$ ;

$m_1$ —— 按GB 9760第6.2.3条规定制备的溶液所用试样的质量,  $\text{g}$ ;

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

7.1.2 色漆的液体部分

按 GB 9760第6.4.2(方法 B)规定的方法得到色漆的液体部分(见6.2.2)中,汞的质量按式(3)计算:

$$m_2 = \frac{(b_1 - b_0) \cdot m_3 \cdot V_{\text{tot}} \times 100}{V_2 \cdot m_4} F_2 \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $b_0$ —— 空白试验溶液(6.3.4)汞的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$b_1$ —— 从标准曲线上查得试验溶液汞的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$F_2$ —— 6.3.2中所述的稀释因子;

$m_2$ —— 色漆的液体部分中汞的质量,  $\text{g}$ ;

$m_3$ —— 按6.2.2.2条得到的不挥发性残余物的总质量,  $\text{g}$ ;

$m_4$ —— 按6.2.2.3条所取的不挥发性残余物试样的质量,  $\text{g}$ ;

$V_{\text{tot}}$ —— 按6.2.2.1条制备的液体的总体积,  $\text{mL}$ ;

## GB 9758.7—88

$V_2$ ——燃烧反应(6.2.2.3)后得到的溶液体积, mL。

色漆的液体部分的汞含量按式(4)计算:

$$C_{\text{Hg}_2} = \frac{m_2}{m_5} \times 10^2 \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $C_{\text{Hg}_2}$ ——色漆的液体部分中汞的含量, % (m/m);

$m_5$ ——按GB 9760第6.4条中规定的组成“一组”的色漆的总质量, g。

### 7.1.3 液体色漆

液体色漆中“可溶性”汞的总含量按照7.1.1和7.1.2所得到的结果总和计算:

$$C_{\text{Hg}} = C_{\text{Hg}_1} + C_{\text{Hg}_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中:  $C_{\text{Hg}}$ ——色漆中“可溶性”汞的总含量, % (m/m)。

### 7.1.4 粉末状色漆

按7.1.1中所给计算式加以适当修改可得粉末状色漆中“可溶性”汞的总含量。

### 7.1.5 其他试验溶液

如果试验溶液采用GB 9760以外的其他方法(见6.2.3)制备,则需要修正7.1.1和7.1.2中所列汞含量的计算公式。

## 8 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章中分离产品的固体部分时所用的方法(方法A、B或C);
- d. 萃取所使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中“可溶性”汞含量,液体色漆的液体部分中汞含量和液体色漆的“可溶性”汞总含量;

粉末状色漆的“可溶性”汞总含量;

- 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。