

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1部分:铅含量的测定 火焰原子 吸收光谱法和双硫脲分光光度法

UDC 667.6
:667.61

GB 9758.1—88
ISO 3856.1—1984

Paints and varnishes—Determination of “soluble” metal content—
Part 1: Determination of lead content—Flame atomic absorption
spectrometric method and dithizone spectrophotometric method

本标准等同采用国际标准 ISO 3856.1—1984《色漆和清漆——“可溶性”金属含量的测定——第1部分:铅含量的测定——火焰原子吸收光谱法和双硫脲分光光度法》。

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”铅含量的方法。

本标准适用于“可溶性”铅含量约在0.05%~5%(m/m)范围内的色漆。

当火焰原子吸收光谱法与其他各种测定方法有争执时,以火焰原子吸收光谱法作为仲裁方法。

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

将试验溶液吸入乙炔/空气火焰中,测量由铅空心阴极灯发射的选择谱线波长在283.3 nm处的吸收。

3.2 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中规定的,纯度至少为3级的水。

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

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 铅的标准储备溶液:有两种配制方法:

a. 将准确含有1 g 铅的一安瓿标准铅溶液移入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1.598 g(准确至1 mg)硝酸铅(先在105℃干燥2 h)于1 000 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(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 铅。

3.2.5 每升含100 mg 铅的标准溶液:用移液管将100 mL 标准储备溶液(3.2.4)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。1 mL 此标准溶液含100 μg 铅。

中华人民共和国化学工业部1988-07-01批准

1989-04-01实施

此溶液应在使用的当天配制。

3.3 仪器

3.3.1 火焰原子吸收光谱仪：适于波长在283.3 nm处测量，并装有一个可通入乙炔和空气的燃烧器。

3.3.2 铅空心阴极灯。

3.3.3 滴定管：容量为50 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 标准参比溶液的制备

这些溶液应在使用的当天配制。

用滴定管(3.3.3)按表1所示的体积数将标准铅溶液(3.2.5)分别加到六个100 mL容量瓶中，再分别用盐酸(3.2.1)稀释至刻度，并充分摇匀。

表 1

标准参比溶液 No.	标准铅溶液(4.2.5)的体积 mL	标准参比溶液中铅的相应浓度 μg/mL
0	0.00	0.00
1	2.50	2.50
2	5.00	5.00
3	10.00	10.00
4	20.00	20.00
5	30.00	30.00

注：0号为空白试验溶液。

3.4.1.2 光谱测量

将铅光谱源(3.3.2)安装在光谱仪(3.3.1)上，使仪器处于最佳条件做铅的测定。按照使用说明调节仪器，为取得最大吸收，应将波长调至283.3 nm处。

根据吸气器——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. 5(见表1)几乎给出一个满刻度偏转。

分别使每个标准参比溶液(3.4.1.1)以浓度上升的顺序通过抽吸进入火焰，重复使用标准试验溶液 No. 4以证实该装置确已达到稳定。在每次测量之间都要吸入水使之通过燃烧器，并且每次必须保持相同的吸入率。

3.4.1.3 标准曲线

以标准参比溶液铅的浓度(以 μg/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中第8.2.3条或第8.3.2条所规定的方法制备溶液。

3.4.2.2 色漆的液体部分

按 GB 9760中第9.3条所规定的方法制备溶液。

3.4.3 测定

按第3.4.1.2条规定调整光谱仪(3.3.1)后，首先测量盐酸(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，随后再测量盐酸的吸光度，最后为证实仪器的灵敏度没有变化，需再测定标准参比溶液 No. 4(3.4.1.1)的吸光度。若试验溶液的吸光度高于浓度最高的铅标准参比溶液的吸光度，

可用已知体积的盐酸(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 中第 8.2.3 条或 8.3.2 条所规定的方法得到的盐酸萃取液中“可溶性”铅的质量按式(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 中第 8.4 条所规定的方法制备的空白试验溶液铅的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

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

F_1 ——第 3.4.3 条所述的稀释因子;

m_0 ——盐酸萃取液中“可溶性”铅的质量, g;

V_1 ——按 GB 9760 中第 8.2.3 条或第 8.3.2.4 条规定用于萃取的盐酸与乙醇的体积之和(分别采用 77 mL 或 502 mL), mL。

液体色漆的颜料部分中“可溶性”铅的含量按式(2)计算:

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

式中: C_{Pb_1} ——色漆的颜料部分中“可溶性”铅的含量, $\%(m/m)$;

m_1 ——按 GB 9760 中第 8.2.3 条或 8.3.2.4 条的规定制备溶液所用试样的质量, g;

P ——按 GB 9760 中第 6 章所规定的适当的方法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 中第 9.3 条所规定的方法得到的溶液(萃取液)中铅的质量按式(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 中第 6.5 条规定的方法制备的空白试验溶液铅的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

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

F_2 ——第 3.4.3 条所述的稀释因子;

m_2 ——色漆的液体部分中铅的质量, g;

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

色漆的液体部分中铅的含量按式(4)计算:

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

式中: C_{Pb_2} ——色漆的液体部分中铅的含量, $\%(m/m)$;

m_3 ——按 GB 9760 中第 6.4 条规定组成“一组”的色漆总质量, g。

3.5.1.3 液体色漆

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

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

式中: C_{Pb_3} ——液体色漆中“可溶性”铅的总含量, $\%(m/m)$ 。

3.5.1.4 粉末状色漆

按第 3.5.1.1 条所给的计算方法适当加以修改即可得粉末状色漆中“可溶性”铅的总含量。

4 双硫腙分光光度法

4.1 原理

用双硫腙的 1,1,1-三氯乙烷溶液从试液中萃取铅,在波长为 520 nm 处,用分光光度计测量红色的

双硫脲铅。

4.2 试剂

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中规定的三级水。

4.2.1 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。

4.2.2 缓冲溶液:将3 g 氰化钾,6 g 焦亚硫酸钠和5 g 柠檬酸铵溶解于约200 mL 水中,再加325 mL 氨水(密度约为 0.880 g/cm^3)并用水稀释至1 L。

注意!氰化钾及其溶液具有剧毒性。

4.2.3 盐酸羟胺20%(m/m)溶液:将20 g 盐酸羟胺溶解于75 mL 水中,并加水至100 mL。

4.2.4 1,1,1-三氯乙烷:不含抑制剂。

4.2.5 双硫脲储备溶液:将40 mg 双硫脲溶于100 mL 1,1,1-三氯乙烷(4.2.4)中。储存在4℃或4℃以下冰箱中,配制7 d 后报废。

4.2.6 双硫脲工作溶液:将10 mL 双硫脲储备溶液(4.2.5)用1,1,1-三氯乙烷(4.2.4)稀释至100 mL。

此溶液应在使用的当天配制。

4.2.7 每升含1 g 铅的标准储备溶液:有以下两种配制方法:

a. 将准确含有1 g 铅的一安瓿溶液移入1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(4.2.1)稀释至刻度,并充分摇匀;

b. 称取1.598 g(准确至1 mg)硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (先在105℃干燥2 h)于1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(4.2.1)溶解,并用同一盐酸稀释至刻度,并充分摇匀。

1 mL 此标准储备溶液含1 mg 铅。

4.2.8 每升含10 mg 铅的标准溶液:用移液管将10 mL 标准储备溶液(4.2.7)移入1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(4.2.1)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 μg 铅。

4.3 仪器

4.3.1 分光光度计:适用于波长约在520 nm 处测量,装有光程长为5 mm 的比色池。

4.3.2 分液漏斗:容量为50 mL。

4.3.3 移液管:容量为10 mL。

4.3.4 滴定管:容量为10 mL。

4.3.5 容量瓶:容量为100 mL。

4.4 操作步骤

4.4.1 标准曲线的绘制

4.4.1.1 标准参比溶液的制备

这些溶液应在使用的当天配制。

分别在六个50 mL 分液漏斗(4.3.2)中加入15 mL 缓冲溶液(4.2.2),再加入1 mL 盐酸羟胺溶液(4.2.3)和5 mL 双硫脲溶液(4.2.6),用塞子塞住漏斗并使劲地摇动30 s,静止让其分层,然后放出并弃去底层液体,用滤纸条擦干各分液漏斗流出管的内部。

用10 mL 滴定管按表2所示的体积数分别将标准铅溶液(4.2.8)移入六个分液漏斗中,然后用移液管(4.3.3)分别向各个分液漏斗中移入10 mL 1,1,1-三氯乙烷(4.2.4),用塞子塞住分液漏斗,并使劲摇动30 s,静止让其分层,放出底层液体,使其通过装有干滤纸的小漏斗,以吸收微量的水,用分光光度计的比色池(4.3.1)收集各溶液。

表 2

标准参比溶液 No.	标准铅溶液(4.2.8)的体积 mL	相应标准参比溶液铅的浓度 μg/mL
0	0	0
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
5	5	5

注：0号为空白试验溶液。

4.4.1.2 分光光度法测量

用分光光度计(4.3.1)测量各标准参比溶液(4.4.1.1)在最大吸收波长(约为520 nm)处的吸光度,测定时对照盛有1,1,1-三氯乙烷(4.2.4)的参比池。每次测量之前,要用待测标准参比溶液冲洗比色池,从各标准参比溶液的吸光度值中减去空白试验溶液的吸光度值。

4.4.1.3 标准曲线

以标准参比溶液铅的浓度(以 μg/mL 计)为横坐标,相应的吸光度值为纵坐标绘制曲线。如果准确无误地按操作步骤进行,则标准曲线应为一直线。

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中第8.2.3条或8.3.2条所规定的方法制备溶液。

4.4.2.2 色漆的液体部分

按 GB 9760中第9.3条所规定的方法制备溶液。

4.4.3 测定

按第4.4.1.1条规定将15 mL 缓冲溶液(4.2.2)和1 mL 盐酸羟胺溶液(4.2.3)移入50 mL 分液漏斗(4.3.2)中,以5 mL 双硫脲溶液(4.2.6)作萃取液。用10 mL 滴定管将含有10~50 μg 铅的试验溶液(4.4.2)移入上述分液漏斗中。

假若试验溶液中铅的浓度较高,可用已知容量(恰当采用稀释因子 F_1 或 F_2)的盐酸(4.2.1)稀释试验溶液(4.4.2),用10 mL 滴定管将稀释了的试验溶液的等分试样移入上述分液漏斗中。

摇动分液漏斗,并让其静置几分钟,然后用移液管(4.3.3)加入10 mL 1,1,1-三氯乙烷(4.2.4),用塞子塞住漏斗,激烈摇动30 s,静置让其分层,放出底层液体,使其通过装有干燥滤纸的小漏斗,以吸收微量的水,用分光光度计的比色池(4.3.1)收集此溶液。

按第4.4.1.2条规定的操作步骤测量吸光度。

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中第8.2.3条或第8.3.2条所规定的方法得到的盐酸萃取液中“可溶性”铅的质量按式(6)计算:

$$m_0 = \frac{10(a_1 - a_0)}{10^6} \cdot \frac{V_1}{V_3} \cdot F_1 = \frac{(a_1 - a_0)V_1 \cdot F_1}{V_3} \times 10^{-5} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: a_0 、 a_1 、 m_0 和 V_1 与第3.5.1.1条相同;

F_1 ——第4.4.3条所述的稀释因子;

V_3 ——试验所取盐酸和乙醇萃取液等分试样的体积, mL。

色漆的颜料部分中“可溶性”铅含量按式(7)计算:

$$C_{Pb_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: C_{Pb_1} 、 m_1 和 P 与第3.5.1.1条相同。

4.5.1.2 色漆的液体部分

按 GB 9760中第9.3条所规定的方法得到的溶液(萃取液)中铅的质量按式(8)计算:

$$m_2 = \frac{10(b_1 - b_0)}{10^6} \cdot \frac{V_2}{V_4} \cdot F_2 = \frac{(b_1 - b_0) \cdot V_2 \cdot F_2}{V_4} \times 10^{-5} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中: b_0 、 b_1 、 m_2 和 V_2 与第3.5.1.2条相同;

F_2 ——第4.4.3条所述的稀释因子;

V_4 ——试验所取的溶液等分试样的体积, mL。

色漆的液体部分中铅的含量按式(9)计算:

$$C_{Pb_2} = \frac{m_2}{m_3} \times 10^2 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中: C_{Pb_2} 和 m_3 与第3.5.1.2条相同。

4.5.1.3 液体色漆

液体色漆中“可溶性”铅的总含量以第4.5.1.1条和第4.5.1.2条所得结果之和计算:

$$C_{Pb_3} = C_{Pb_1} + C_{Pb_2} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中: C_{Pb_3} 与第3.5.1.3条相同。

4.5.1.4 粉末状色漆

按第4.5.1.1条所给出的计算方法作适当修改即可得粉末状色漆中“可溶性”铅的总含量。

5 试验报告

试验报告至少应包括下列内容:

- 受试产品的类型和名称;
- 注明参照本国家标准;
- 按 GB 9760第6章分离产品的固体部分所采用的方法(方法 A、B 或 C);
- 萃取所使用的溶剂或混合溶剂;
- 所采用的测定方法(火焰原子吸收光谱法或双硫脲分光光度法);
- 试验结果以产品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”铅含量,液体色漆的液体部分的铅含量和液体色漆中“可溶性”铅的总含量;

粉末状色漆中“可溶性”铅的总含量;

- 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。