

中华人民共和国国家标准

GB 30981—XXXX 代替 30981-2014

工业防护涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances of industrial protective coatings

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理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。

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准代替 GB 30981—2014《建筑钢结构防腐涂料中有害物质限量》。与 GB 30981—2014 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 一一修改了标准的名称;
- ——修改了标准的范围(见第1章,2014年版的第1章);
- ——删除了规范性引用文件 "GB 24408-2009"; 增加了规范性引用文件 "GB/T 6682—2008 、GB/T 9758. 5—1988 、GB/T 9760—1988、GB/T 23985—2009 、GB/T 23986—2009、GB/T 23990—2009、GB/T 23992—2009 、GB/T 30647—2014 、GB/T 34675—2017 、GB/T 34682—2017 、GB/T 36488—2018"(见第 2 章, 2014 年版的第 2 章);
- ——增加了"工程机械"、"农业机械"、"港口机械"、"化工机械"、"集装箱"、"预涂卷材"、"包装"、"型材"、"电子电器"、"水性涂料"、"溶剂型涂料"、"无溶剂涂料"、"辐射固化涂料"、"粉末涂料"、"车间底漆"、"效应颜料"、"施工状态"的定义; 删除了"建筑钢结构"、"建筑钢结构防腐涂料"的定义(见第3章; 2014年版的第3章);
- ——修改了产品分类(见第 4 章, 2014 年版的第 4 章);
- ——修改了溶剂型涂料的"涂料类型"及内容;修改了挥发性有机化合物(VOC)含量的限量值(见表 2, 2014 年版的表 1);
- ——增加了水性涂料、无溶剂涂料、辐射固化涂料的挥发性有机化合物 (VOC) 含量的限量值 (见表 1、表 3、表 4);
- ——增加了"甲苯含量"和"多环芳烃总和含量"项目及指标(见表 5);
- ——"乙二醇醚(乙二醇醚甲醚、乙二醇乙醚)总和含量"改为"乙二醇醚及醚酯总和含量";修改了"苯含量"项目的指标;修改了"卤代烃总和含量"和"乙二醇醚及醚酯总和含量"的控制品种(见表 5, 2014 年版的表 2);
- ——"有害重金属含量"要求由"推荐性"改为"强制性"(见表 5, 2014 年版的 5.3);
- ——修改了"挥发性有机化合物(VOC)含量"、"苯含量"、"卤代烃总和含量"、"甲醇含量"、"乙二醇醚及醚酯总和含量"、"重金属含量"项目的试验方法(见 6. 2, 2014 版的 6. 2);
- ——增加了"甲苯含量"、"多环芳烃总和含量"项目的试验方法(见 6. 2);
- ——增加了标准的实施(见9章)。

本标准由中华人民共和国工业和信息化部提出。

本标准由中华人民共和国工业和信息化部归口。

本标准代替 GB 30981-2014。

GB 30981-2014 的历次版本发布情况为:

——GB 30981—2014。

工业防护涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了工业防护涂料中对人体和环境有害的物质容许限量的术语和定义、产品分类、要求、测试方法、检验规则、包装标志、标准的实施等内容。

本标准适用于除腻子以外的对金属、混凝土、塑胶等表面进行防护的各类工业防护涂料。本标准不适用于航空航天涂料、核电涂料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 1725—2007 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定
- GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样
- GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 6750-2007 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法
- GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9750 涂料产品包装标志
- GB/T 9758. 5—1988 色漆和清漆 "可溶性"金属含量的测定 第5部分:液体色漆的颜料部分或粉末状色漆中六价铬含量的测定 二苯卡巴肼分光光度法
 - GB/T 9760-1988 色漆和清漆 液体或粉末状色漆中酸萃取物的制备
 - GB/T 23985-2009 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 差值法
 - GB/T 23986—2009 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 气相色谱法
 - GB/T 23990—2009 涂料中苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量的测定 气相色谱法
 - GB/T 23992—2009 涂料中氯代烃含量的测定
 - GB/T 30647-2014 涂料中有害元素总含量的测定
 - GB/T 34675-2017 辐射固化涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测定
 - GB/T 34682-2017 含有活性稀释剂的涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测定
 - GB/T 36488-2018 涂料中多环芳烃的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3. 1

工程机械 engineering machinery

土方工程、石方工程、混凝土工程及各类建筑安装工程在综合机械化施工过程中,所使用的作业机械设备,如工业车辆、建筑机械、线路机械、市政环卫机械、电梯及扶梯、气动工具等。

3. 2

农业机械 agricultural machinery

在作物种植业和畜牧业生产过程中,以及农、畜产品初加工和处理过程中所使用的各种机械。如农 用动力机械、农田建设机械、土壤耕作机械、种植和施肥机械、植物保护机械、农田排灌机械、作物收 获机械、农产品加工机械、畜牧业机械和农业运输机械等。

3.3

港口机械 port machinery

在港口从事船舶的货物装卸,库场进行货物堆码、拆垛和转运,以及船舱内、车厢内、仓库内货物搬运等作业的机械设备,如起重机械、装卸车辆、输送机械、搬运机械等。

3.4

化工机械 chemical machinery

在化学工业生产中所用的机器和设备的总称,如各种过滤机,破碎机,离心分离机、旋转窑、搅拌机、旋转干燥机以及流体输送机械等化工机器,各种容器(槽、罐、釜等)、普通窑、塔器、反应器、换热器、普通干燥器、蒸发器,反应炉、电解槽、结晶设备、传质设备、吸附设备、流态化设备、普通分离设备以及离子交换设备等化工设备。

3. 5

建筑物 building

用建筑材料构筑的空间和实体,供人们居住和进行各种活动的场所。

「GB/T 50504-2009, 术语2.1.4]

注:例如:住宅、办公大楼、厂房、仓库、商场、体育馆、展览馆、图书馆、医院、学校、 机场、车站、剧院、教堂等。

3.6

构筑物 construction

为某种使用目的而建造的、人们一般不直接在其内部进行生产和生活活动的工程实体或附属建筑设施。

[GB/T 50504-2009, 术语 2.1.5]

注:例如:桥梁、铁塔、碑塔、电视塔、护栏、电力设施、石化设施、近海设施等结构。

3. 7

集装箱 container

- 一种供货物运输的设备,应满足以下条件:
- (a) 具有足够的强度和刚度,可长期反复使用;
- (b)适于一种或多种运输方式载运,在途中转运时,箱内货物不需换装;
- (c) 具有便于快捷装卸和搬运的装置,特别是从一种运输方式转移到另一种运输方式;
- (d) 便于货物的装满或卸空;
- (e) 具有 1m 级其以上的容积;
- (f)是一种按照确保安全的要求进行设计,并具有防御无关人员轻易进入的货运工具。

「GB/T 1992—2006, 定义3.1]

3.8

包装 package

为在流通过程中保护产品、方便贮运、促进销售,按一定技术方法而采用的容器、材料及辅助物等的总体名称,如饮料罐、食品罐、化工桶、钢桶、不粘锅等。

3. 9

型材 profiles

以铝、铁或钢以及具有一定强度和韧性的材料通过轧制、挤出、铸造等工艺制成的具有一定几何形 状的物体,如铝型材、塑料型材等。

3. 10

电子电器 electrical and electronic product

依靠电流或电磁场工作或者以产生、传输和测量电流和电磁场为目的,额定工作电压为直流电不超过 1500 伏特、交流电不超过 1000 伏特的设备及配套产品。其中涉及电能生产、传输和分配的设备除外。

3. 11

预涂卷材 pre-coated coil

在成卷的金属薄板上涂覆涂料或层压塑料薄膜后,以成卷或单张形式出售的有机材料/金属复合板材,如建筑板、家电板等。

3. 12

水性涂料 water-borne coating material

挥发物的主要成分为水的一类涂料。

[GB/T 5206-2015, 定义 2.274]

3.13

溶剂型涂料 solvent-borne coating material

完全以有机物为溶剂的一类涂料。

3. 14

无溶剂涂料 solvent-free coating material

按规定的方法测得的施工状态下的不挥发物含量大于95%以上的一类溶剂型涂料。 [GB/T 35602—2017, 定义 3. 10]

3. 15

辐射固化涂料 radiation curable coating material

通过辐射固化方式固化的一类涂料。

注:例如,紫外光(UV)固化涂料、电子束(EB)固化涂料等。

[GB/T 35602—2017, 定义 3.8]

3. 16

粉末涂料 coating powder

粉末状的涂料,在其熔融(也可能要经过固化)后可制得连续的漆膜。 [GB/T 5206-2015,定义 2.52]

3. 17

车间底漆 shop primer

<通用>一种保护涂料,在车间施涂于工件,随后在现场施涂面漆。 [GB/T 5206—2015,定义 2. 232. 1]

3. 18

效应颜料 effect pigment

通常为片状颜料,除提供颜色外还能提供一些其它性能,如彩虹色(光在薄层上发生干涉而形成), 随角异色(颜色变换,颜色跳跃、颜色明暗变化)或纹理。

[GB/T 5206—2015, 定义 2.91]

3.19

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

在所处环境的正常温度和压力下,可以自然蒸发的任何有机液体和/或固体。 [GB/T 5206—2015, 定义 2, 270]

3. 20

挥发性有机化合物含量(VOC含量)volatile organic compound content

在规定的条件下测得的涂料中存在的挥发性有机化合物的质量。

[GB/T 5206—2015, 定义 2.271]

3. 21

施工状态 application condition

在施工方式和施工条件满足相应产品技术说明书中的要求时,产品所有组分混合后,可以进行施工的状态。

4 产品分类

本标准将工业防护涂料分为水性涂料、溶剂型涂料、无溶剂涂料、辐射固化涂料、粉末涂料。 其中,水性涂料分为机械设备涂料、建筑物和构筑物防护涂料、集装箱涂料、包装涂料、型材涂料(含 金属底材幕墙板涂料)、电子电器涂料;溶剂型涂料分为机械设备涂料、建筑物和构筑物防护涂料、集 装箱涂料、预涂卷材涂料、包装涂料、型材涂料(含金属底材幕墙板涂料)、电子电器涂料。

5 要求

5.1 涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的限量值应符合表 1、表 2、表 3、表 4的要求。该要求不适用于绝缘涂料、触摸屏和光学塑料片用耐指纹涂料、150℃以上高温烧结成膜的氟树脂涂料(耐化学介质、耐磨、润滑、不粘等特殊功能)、弹性体用氟硅涂料等特殊功能性涂料。

水性涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的限量值应符合表 1 的要求;溶剂型涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的限量值应符合表 2 的要求;无溶剂涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的限量值

应符合表 3 的要求;辐射固化涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的限量值应符合表 4 的要求。当涂料产品明示适用于多种用途时,应符合各要求中最严格的限值要求。

水性涂料和水性辐射固化涂料所有项目均不考虑水的稀释比例;其他类型涂料按产品明示的施工状态下的施工配比混合后测定,如多组分的某组分使用量为某一范围时,应按照产品施工状态下的施工配比规定的最大比例混合后进行测定。

表 1 水性涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的要求

产品类别		主要产品类型		限量值/(g/L)	
	工程机械和农业机械涂料(含零部件涂料)		底漆		≤300
			中涂		≤300
			面漆	面漆	
			清漆		≤420
	港口机械和化工机械涂料(含零部件涂料)		车间底漆		≤300
			底漆		≤250
机械设备涂料			中涂		≤250
			面漆		≤300
			清漆		≤300
	其他		底漆		≤250
			中涂		≤200
			面漆		≤300
			清漆		≤300
	金属基材防腐涂料	单组分	醇酸树脂涂料		≤350
				底漆	≤300
建筑物和构筑物防护涂料			其他	面漆	≤300
				效应颜料漆	≤420
		双组分	车间底漆		≤300
			底漆		≤250
			中涂		≤250

			面漆	€300
			效应颜料漆	≤420
	混凝土防护涂料		封闭底漆	≤300
			底漆	≤250
			中涂	≤250
			面漆	≤300
	其他		≤300	
			车间底漆	≤300
生 生 生 生 生 生			底漆	≤350
集装箱涂料			中涂	≤250
			面漆	€300
			底漆	≤480
包装涂料	不粘涂料	中涂	≤350	
		面漆	€300	
	其他	辊涂 (片材)	≤480	
	- 共他		喷涂	≤400
	,		电泳涂料	≤250
型材涂料(含金属底材幕墙板涂料)		氟树脂涂料	≤350	
		其他	€300	
			底漆	≤420
电子电器涂料		色漆	≤420	
			清漆	≤420

表 2 溶剂型涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的要求

产品类别		主要产品类型	限量值/ (g/L)
机械设备涂料	工程机械和农业机械涂料(含	底漆	≤540

	零部件涂料)	中涂		≤540
		面漆		≤550
		清漆		≤550
		车间底漆		≤650
		底漆	无机	≤600
			其他	≤550
	港口机械和化工机械涂料(含零部件涂料)	中涂		≤550
		面漆		≤500
		清漆		≤500
		特种涂料(耐高温涂料等)		≤650
	其他	底漆		≤480
		中涂		≤480
		面漆		≤550
		清漆		≤550
	金属基材防腐涂料	车间底漆	无机	€720
			有机	≤650
		无机锌底漆		≤600
		单组分涂料		≤630
		双组分涂料	底漆	≤500
建筑物和构筑物防护涂料			中涂	≤500
岁 5千 赤料			面漆	≤550
			清漆	≤580
		封闭底漆		≤700
	混凝土防护涂料	底漆		≤540
		中涂		≤540

		面漆		≤550
	特种涂料(耐高温涂料、耐化学品涂料、联接漆等)			€650
	其他		€550	
		车间底漆		≤650
All Arte NA Art		底漆	底漆	
集装箱涂料		中涂		€500
				≤500
	氟树脂涂料			≤780
		底漆	底漆	
预涂卷材涂料	其他	背漆		€700
		面漆		≤600
		清漆		≤600
	不粘涂料			≤420
包装涂料	其他	辊涂	卷材	≤780
已表示符			片材	€680
		喷涂		€750
	氟树脂涂料			≤780
型材涂料(含金属		底漆		€520
底材幕墙板涂料)	其他	面漆		€600
		清漆		≤550
		底漆		≤600
电子电器涂料		色漆		€700
		清漆		≤650

表 3 无溶剂涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的要求

	g/L)
--	------

挥发性有机化合物(VOC)含量 ≤100	
----------------------	--

表 4 辐射固化涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的要求

产品类别	主要产品类型	限量值/ (g/L)
-bt-ht-	喷涂	≤400
水性	其他	≤150
非水性	喷涂	≤550
	其他	≤200

5.2 涂料中除挥发性有机化合物(VOC)含量以外其他有害物质含量的限量值应符合表 5 的要求。

表 5 其他有害物质含量的要求

项目	限量值	
苯含量(限溶剂型涂料、非水性辐射固化涂料)。/%		≤0.3
甲苯含量(限溶剂型涂料、非水性辐射固化涂料)。	/%	≤15
卤代烃总和含量(限溶剂型涂料、非水性辐射固化剂 (限二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷 1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、	≤1	
多环芳烃总和含量(限溶剂型涂料、非水性辐射固((限萘、蒽)	≤500	
甲醇含量(限无机类涂料) ^a /%	≤1	
乙二醇醚及醚酯总和含量(限水性涂料、溶剂型涂料 (限乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、 乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚)	≤1	
	铅(Pb)含量	≤1000
重金属含量(限色漆、粉末涂料、醇酸清漆) ^{a、b} /(mg/kg)	镉 (Cd) 含量	≤100
	六价铬(Cr ⁶)含量	≤1000
	汞(Hg)含量	≤1000

[&]quot;按产品明示的施工状态下的施工配比混合后测定,如多组分的某组分的使用量为某一范围时,应按 照产品施工状态下的施工配比规定的最大比例混合后进行测定,水性涂料和水性辐射固化涂料所有 项目均不考虑水的稀释比例。

6 测试方法

^b制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下,待涂膜完全干燥后,对干涂膜进行测定。 粉末涂料直接测定。

6.1 取样

按GB/T 3186的规定取样,也可按商定方法取样。取样量根据检验需要确定。

6.2 试验方法

6.2.1 挥发性有机化合物(VOC)含量

6. 2. 1. 1 水性涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量

先按本标准中附录 A 的规定,测定水性涂料中水分含量。

如涂料中水分含量大于等于 70%(质量分数),按 GB/T 23986—2009 的规定进行,按 GB/T 23986—2009 中 10.4 计算 VOC 含量;色谱柱采用中等极性色谱柱(6%氰丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱),标记物为己二酸二乙酯。

如涂料中水分含量小于 70% (质量分数),按 GB/T 23985—2009 的规定进行,按 GB/T 23985—2009 中 8.4 计算 V0C 含量;不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 的规定进行,称样量为(1±0.1)g,干燥条件为(105±2) $^{\circ}$ C/lh。

密度按 GB/T 6750—2007 的规定进行,试验温度为(23±2)℃。

6. 2. 1. 2 溶剂型涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量

不含活性稀释剂的溶剂型涂料按 GB/T 23985—2009 的规定进行。密度按 GB/T 6750—2007 的规定进行,试验温度为 (23 ± 2) ℃; 不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 的规定进行,称样量为 (1 ± 0.1) g,干燥条件为 (105 ± 2) ℃/1h;不测水分,水分含量设为零。V0C 含量的计算,按 GB/T 23985—2009 中 8.3 进行。

含活性稀释剂的溶剂型涂料按6.2.1.3的规定进行。

6.2.1.3 无溶剂涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量

按 GB/T 34682—2017 的规定进行。密度按 GB/T 6750—2007 的规定进行,试验温度为(23±2)℃;不挥发物含量测定时的放置时间为标准试验环境[温度(23±2)℃;相对湿度(50±5)%]下放置 24h,或按产品说明书要求时间放置,但放置时间 \leq 7d;不测水分,水分含量设为零。V0C 含量的计算,按 GB/T 34682—2017 中 8.3 进行。

6. 2. 1. 4 辐射固化涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量

按 GB/T 34675—2017 的规定进行。密度按 GB/T 6750—2007 的规定进行,试验温度为 (23 ± 2) ℃。 水性辐射固化涂料中 V0C 含量的计算,按 GB/T 34675—2017 中 8. 4 进行; 水分含量的测定,按本标准中附录 A 的规定进行。非水性辐射固化涂料中 V0C 含量的计算,按 GB/T 34675—2017 中 8. 3 进行; 不测水分,水分含量设为零。

6.2.2 苯含量

按 GB/T 23990—2009 中 A 法的规定进行。苯含量的计算,按 GB/T 23990—2009 中 8.4.3 进行。

6.2.3 甲苯含量

按 GB/T 23990-2009 中 A 法的规定进行。甲苯含量的计算,按 GB/T 23990-2009 中 8.4.3 进行。

6.2.4 卤代烃总和含量

按 GB/T 23992-2009 的规定进行。卤代烃含量的计算,按 GB/T 23992-2009 中 8.5.2 进行。

6.2.5 多环芳烃总和含量

按 GB/T 36488-2018 的规定进行。

6.2.6 甲醇含量

按 GB/T 23986—2009 的规定进行。甲醇含量的计算,按 GB/T 23986—2009 中 10.2 进行。

6.2.7 乙二醇醚及醚酯总和含量

按 GB/T 23986—2009 的规定进行。乙二醇醚及醚酯含量的计算,按 GB/T 23986—2009 中 10.2 进行。

6.2.8 重金属含量

铅(Pb)含量、镉(Cd)含量、汞(Hg)含量的测定,按GB/T 30647—2014的规定进行,采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-0ES)或其它合适的分析仪器。

六价铬(Cr⁶⁺)含量的测定,按本标准中附录 B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,每两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对进行型式检验:
 - ——新产品最初定型时;
 - 一一产品异地生产时;
 - ——生产配方、工艺、关键原材料来源及产品施工状态下的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 8170—2008 中修约值比较法进行。
- 7.2.2 报出检验结果时,应同时注明产品明示的施工状态下的施工配比。
- 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 包装标志上或产品说明书中应明确施工状态下的施工配比。
- 8.3 包装标志上或产品说明书中应标明符合本标准的分类、产品类别和产品类型。
- 8.4 含有活性稀释剂的溶剂型涂料应在包装标志上或产品说明书中明示。

9 标准的实施

- 9.1 对预涂卷材涂料的重金属含量的限值实行过渡期要求,其过渡期为本标准发布之日起至 2021 年 12 月 31 日。自 2022 年 1 月 1 日起,预涂卷材涂料应执行表 5 中重金属含量的限值要求。
- **9.2** 对包装涂料的甲苯含量的限值实行过渡期要求,其过渡期为本标准发布之日起至 2021 年 6 月 30 日。自 2021 年 7 月 1 日起,包装涂料应执行表 5 中甲苯含量的限值要求。
- 9.3 涂装现场抽查时,对于聚氨酯类、环氧类等多组分固化的涂料品种抽样检验,应考虑适用期。

附 录 A (规范性附录) 水分含量的测定----气相色谱法

A.1 试剂和材料

- A. 1. 1 蒸馏水: 符合GB/T 6682—2008中三级水的要求;
- A. 1. 2 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%(质量百分数),或已知纯度。例如:二甲基甲酰胺等。
- A. 1. 3 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9%(质量百分数),或已知纯度。例如:异丙醇等。
- A. 1. 4 载气: 氢气或氮气,纯度≥99.995%。

A. 2 仪器设备

- A. 2. 1 气相色谱仪:配有热导检测器及程序升温控制器:
- A. 2. 2 色谱柱: 苯乙烯-二乙烯基苯多孔聚合物的毛细管柱;
 - 注: 其他满足检验要求的色谱柱也可使用。
- A. 2. 3 进样器: 微量注射器, 10µ 1;
- A. 2. 4 配样瓶:约10ml的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖;
- A. 2.5 天平: 实际分度值=0.1mg。

A. 3 气相色谱测试条件

- A. 3. 1 色谱柱: 苯乙烯-二乙烯基苯多孔聚合物的毛细管柱, 25m×0.53mm×10µ m;
- A. 3. 2 进样口温度: 250℃;
- A. 3. 3 检测器温度: 温度300℃;
- A. 3. 4 分流比: 5:1:
- A. 3. 5 柱温:程序升温,100℃保持2min,然后以20℃/min升至130℃保持3min;再以30℃/min升至200℃保持5min:
- A.3.6 载气: 氢气,流速6.5ml/min。
 - 注: 也可根据所用气相色谱仪的性能、色谱柱类型及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

A. 4 测试步骤

A. 4.1 测试水的相对响应因子(R)

在同一配样瓶(见A. 2. 4)中称取0. 2g左右的蒸馏水(见A. 1. 1)和0. 2g左右的异丙醇(见A. 1. 3),精确至0. 1mg,再加入5m1二甲基甲酰胺(见A. 1. 2),密封配样瓶(见A. 2. 4)并摇匀。用微量注射器(见A. 2. 3)吸取配样瓶(见A. 2. 4)中的 1μ 1混合液注入色谱仪中,记录色谱图。按下列公式(A. 1)计算水的相对响应因子(R):

$$R = \frac{W_i \times A_{H_2O}}{W_{H_2O} \times A_i} \quad ... \tag{A. 1}$$

式中:

R──水的相对响应因子;

Wi---异丙醇的质量,单位为克(g);

AH20——水的峰面积;

 W_{H20} ——水的质量,单位为克(g);

 A_i ——异丙醇的峰面积。

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)。按下列公式(A. 2)计算水的相对响应因子(R):

$$R = \frac{W_i \times (A_{H_2O} - B)}{W_{H_2O} \times A_i}$$
 (A. 2)

式中:

R——水的相对响应因子;

Wi──异丙醇的质量,单位为克(g);

AH20——水的峰面积;

B——空白样中水的峰面积;

WH20——水的质量,单位为克(g);

A:——异丙醇的峰面积。

平行测试两次,取两次测试结果的平均值,其相对偏差应小于5%,保留三位有效数字。

A. 4. 2 样品分析

称取搅拌均匀后的试样0.6g以及与水含量近似相等的异丙醇(见A.1.3)于配样瓶(见A.2.4)中,精确至0.1mg,再加入5ml二甲基甲酰胺(见A.1.2)(稀释溶剂体积可根据样品状态调整),密封配样瓶(见A.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。用力摇动或超声装有试样的配样瓶(见A.2.4)15min,放置5min,使其沉淀[为使试样尽快沉淀,可在装有试样的配样瓶(见A.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(见A.2.3)吸取配样瓶(见A.2.4)中的1μ1上层清液,注入色谱仪中,记录色谱图。

A. 4. 3 计算

按下列公式(A.3)计算试样中的水分含量(H20%):

$$H_2O\% = \frac{W_i \times (A_{H_2O} - B) \times 100}{W_c \times A_i \times R}$$
 (A. 3)

式中:

 W_i ——异丙醇质量,单位为克(g);

 $A_{H,O}$ ——试样中水的峰面积;

B——空白样中水的峰面积;

Wc——试样的质量,单位为克(g);

 A_i ——异丙醇的峰面积;

R——水的相对响应因子。

平行测试两次,取两次测试结果的平均值,保留三位有效数字。

A.5 精密度

- A. 5. 1 重复性: 同一操作者两次测试结果的相对偏差小于1.6%。
- A. 5. 2 再现性:不同实验室间测试结果的相对偏差小于5%。

附 录 B (规范性附录) 六价铬(Cr[↔])的测定----比色法

警告一测试方法中使用的所有潜在包含Cr^{6*}的样品和试剂应用适当的预防措施进行处理。含Cr^{6*}的溶液或废料必需进行妥善处理。

B. 1 原理

待测试样先按GB/T 30647—2014中的规定,测定试样中的总铬含量,采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-0ES)或其它合适的分析仪器。

若试样中铬元素含量小于8mg/kg,则测试结果报"未检出",检出限为8mg/kg;若试样中含有铬元素(≥8mg/kg),试样(同时进行基体加标)超声分散后,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,用分光光度法测定试验溶液中的六价铬含量(波长540nm处)。

B. 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 6682-2008 中三级水的要求。

- B. 2. 1 N-甲基吡咯烷酮 (NMP): 分析纯。新开的NMP中,每100mL添加10g活性分子筛,在首次使用前应保存12h以上。应在20℃~25℃下密封保存于棕色瓶中,且避免阳光直射。容器打开后,储存期为一个月。
- B. 2. 2 硝酸: 约为65% (质量分数), 密度约为1. 40g/mL; 不应使用已变黄的硝酸。
- B. 2. 3 硫酸:约为98%(质量分数),密度约为1.84g/mL。
- B. 2. 4 氢氧化钠。
- B. 2. 5 无水碳酸钠。
- B. 2. 6 磷酸氢二钾。
- B. 2. 7 磷酸二氢钾。
- B. 2. 8 二苯碳酰二肼。
- B. 2. 9 无水氯化镁。
- B. 2. 10 丙酮。
- B. 2. 11 硝酸溶液: 1:1(体积比)。
- B. 2. 12 硫酸溶液: 1:9(体积比)。
- B. 2. 13 消解液: 称取20. 0g氢氧化钠(见B. 2. 4)和30. 0g无水碳酸钠(见B. 2. 5),用水溶解后移入1000mL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 \mathbb{C} \sim 25 \mathbb{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。
- B. 2. 14 缓冲液: 溶解87. 09g磷酸氢二钾(见B. 2. 6)和68. 04g磷酸二氢钾(见B. 2. 7)于水中,移入1000mL的容量瓶中并稀释至刻度。此缓冲液PH=7。
- B. 2. 15 二苯碳酰二肼显色剂: 称取0. 5g二苯碳酰二肼(见B. 2. 8)溶于100ml丙酮(见B. 2. 10)中,保存于棕色瓶中。溶液退色时,应重新配制。
- B. 2. 16 六价铬标准贮备溶液:浓度为100mg/L。

B. 2. 17 六价铬标准溶液:浓度为5mg/L。用移液管(见B. 3. 8)移取5mL六价铬标准贮备溶液(见B. 2. 16)于100ml容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液应在使用的当天配制。

B. 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。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(见 B. 2. 11)浸泡 24h,然后用水清洗并干燥。

- B. 3. 1 电子天平: 实际分度值0. 1mg。
- B. 3. 2 分光光度仪,适合于在波长540nm处测量,配有光程为10mm的比色池。
- B. 3. 3 超声水浴锅: 能维持温度60°C~65°C。
- B. 3. 4 酸度计:精度为±0.2pH单位。
- B. 3. 5 消解器: 50mL具塞锥形瓶。
- B.3.6 容量瓶: 25mL、50mL、100mL、1000mL等。
- B. 3. 7 移液管: 1mL、2mL、5mL、10mL、25mL等。
- B. 3. 8 量筒: 5mL、10mL、25mL、50mL等。
- B. 3.9 烧杯: 150ml。
- B. 3. 10 注射器式过滤器: 0. 45 µ m滤膜。
- B. 3. 11 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。

B. 4 试验步骤

试样平行测试二次。基体回收率测试一次。

B. 4.1 试样测试

称取试样约0. 1g(精确至0. 1mg) 和10mL的NMP(见B. 2. 1)置于消解器(见B. 3. 5)中,盖上塞子,然后加入放置于超声水浴锅(见B. 3. 3)中,在60℃~65℃温度下超声1h。

同时进行基体的回收率测试,称取试样约0. 1g(精确至0. 1mg) 和10mL的NMP(见B. 2. 1)和1mL的六价 铬标准贮备溶液(见B. 2. 16)置于消解器(见B. 3. 5)中,盖上塞子,然后放置于超声水浴锅(见B. 3. 3)中,在60 $^{\circ}$ $^{$

注:粉末涂料在加热搅拌装置中,90℃~95℃温度下搅拌3h。

在上述每个消解器 (见B. 3. 6) 中加入约200mg无水氯化镁 (见B. 2. 9) 和0. 5m1缓冲液 (见B. 2. 14),摇匀。用量筒 (见B. 3. 8) 量取20mL消解液 (见B. 2. 13) 缓慢加入到每个消解器 (见B. 3. 5) 内,摇匀。消解液应完全浸没试样,可加入 $1\sim2$ 滴润湿剂以增加试样的润湿性。将消解器盖上塞子,置于超声水浴锅(见B. 3. 3)中,在60° \sim 65° \sim 温度下超声1h。

从超声水浴锅(见B.3.3)中取出后逐渐冷却至室温,将上述溶液(即使溶液浑浊或者存在絮状沉淀物,也不要过滤溶液)转移至干净的烧杯(见B.3.9)中,在搅拌状态下将硝酸(见B.2.11)滴加于烧杯中,用酸度计(见B.3.4)将溶液的酸度控制在PH=7.5±0.5,得到提取液。提取液应尽快显色测定。

B. 4. 2 测试

B. 4. 2. 1 显色及试验溶液的制备

在每个提取液中添加 2.5 mL 二苯碳酰二肼显色剂(见 B. 2.15),并缓慢滴加硫酸溶液(见 B. 2.12),调节溶液的 pH 值至 2.0 ± 0.5 。然后将其全部转移至 100mL 容量瓶(见 B. 3.6)中,用水稀释至刻度,

摇匀,得试验溶液。试验溶液静止5min至10min后尽快测定,30min内完成上机测试。

B. 4. 2. 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(见 B. 2.16)至 100 ml 容量瓶中,加水 50 ml,加 2.0 ml 显色剂(见 B. 2.15),滴加硫酸溶液(见 B. 2.12),使其 $PH=2\pm0.5$,用水稀释至刻度。摇匀,静止 5 至 10 min 后尽快测定,30 min 内完成上机测试。此标准溶液系列含六价铬的浓度分别为 0.0 mg/1、0.1 mg/1、0.2 mg/1、0.3 mg/1、0.4 mg/1、0.5 mg/1。

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。

B. 4. 2. 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 10mm 比色池内,在分光光度计(见 B. 3. 3)上于 540nm 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,测试经 0.45μ m 的注射器式过滤器 (见 B. 3. 10) 过滤后的试验溶液 (见 B. 4. 2. 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。

B. 4. 3 结果的计算

B. 4. 3. 1 试样中六价铬的含量,按下列公式(B. 1)计算:

$$C = \frac{(c - c_0)V \times F}{m} / S \qquad (B.1)$$

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;
- ™ ——称取的试样量,单位为克(g);
- S——不挥发份含量,单位为百分数(%)。

注: 试样的不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 的规定进行,称样量为 (1 ± 0.1) g,干燥条件为 (105 ± 2) $\mathbb{C}/1h$ 。

B. 4. 3. 2 基体回收率,按下列公式(B. 2)的计算:

$$SR = (SS - US) \times 100/SA$$
 (B. 2)

- SR ——加标回收率,单位为百分数 (%);
- SS ——加标样品中的 Cr⁶*浓度,单位为毫克每千克 (mg/kg);
- US ——未加标样品中的 Cr^{6+} 浓度,单位为毫克每千克 (mg/kg);
- SA ——加标溶液中的 Cr⁶⁺浓度,单位为毫克每千克 (mg/kg)。

B. 4. 3. 3 检出限为: 8mg/kg。

B.5 质量控制与保证

B. 5.1 一般方法

样品应分每批不超过20个样品来分析,包括所有样品,空白样,平行样以及所有加标回收测试样。每一批次应至少准备1个空白样并进行分析以测试污染和记忆效应。

B. 5. 2 基体加标回收校正法

基体加标回收率的可接受范围应为50%~125%。

回收率<50%的情况下,应重新分析加入两倍量的基体添加溶液;回收率>125%的情况下,再重新分析加入等量基体添加溶液。如重复分析的回收率仍在50%~125%的范围之外,则比色法不适用所分析的样品,不能报出比色法测定的结果,样品先按GB/T30647—2014中6.1的规定制备干膜,然后按GB/T9760—1988中7和8.2的规定制备酸萃取物溶液(其中试样称样量为0.5g,稀盐酸量为25mL),再按GB/T9758.5—1988的规定进行,试样中的六价铬含量按B.4.3.1计算(其中不挥发物含量S以100%计)。

如回收率 > 75 %, 或 < 125 %,则无需修正试样测定结果和检出限。

如回收率在50%~75%范围内,应根据回收率修正试样结果和检出限,即为:结果乘以比例(100%加标回收率),然后用相同比例的方法乘以检出限。

注: 例如: 如检出限为8 mg/kg,且样品的基体加标回收率为50 %,则该测试样品的修正检出限=8mg/kg× (100 %/50 %) = 16 mg/kg。如测试结果为100 mg/kg,则修正的测试结果=100 mg/kg × (100 %/50 %) = 200 mg/kg。该情况下,则报告结果为200 μ g/g,检出限为16mg/kg。

B. 6 精密度

- B. 6.1 重复性: 同一操作者两次测试结果的相对偏差小于20%。
- B. 6. 2 再现性:不同试验室间测试结果的相对偏差小于33%。

参 考 文 献

- [1] GB/T 1992-2006 集装箱术语
- [2] GB/T 2705-2003 涂料产品分类和命名
- [3] GB/T 4122.1-2008 包装术语 第1部分: 基础
- [4] GB 4806.10-2016 食品安全国家标准 食品接触用涂料及涂层
- [5] GB/T 5206—2015 色漆和清漆 术语和定义
- [6] GB/T 5237.5-2017 铝合金建筑型材 第5部分: 喷漆型材
- [7] GB/T 17748-2008 建筑幕墙用铝塑复合板
- [8] GB/T 30790.2-2014 色漆和清漆 防护涂料体系对钢结构的防腐蚀保护 第二部分 环境分类
- [9] GB/T 33761-2017 绿色产品评价通则
- [10] GB 37822-2019 挥发性有机物无组织排放控制标准
- [11] GB 37824-2019 涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准
- [12] GB/T 50504-2009 民用建筑设计术语标准
- [13] HJ 2537-2014 环境标志产品技术要求 水性涂料
- [14] HG/T 3830-2006 卷材涂料
- [15] IEC 62321-7-2: 2017 Determination of certain substances in electrotechnical products Part 7-2: Hexavalent chromium Determination of hexavalent chromium (Cr(VI)) in polymers and electronics by the colorimetric method
- [16] Basic Criteria for Award of The Blue Angel Environmental Label RAL-UZ 12a Low-Emission and Low-Pollutant Paints and Varnishes (Edition August 2011)
- [17] Good Environmental Choice Australia Environmental Performance Standard Paints and Coatings (PCv2.2ii-2012)
 - [18] GS-11 Green Seal Standard For Paints Coatings Stains and Sealers (Edition 3.2)
 - [19] Hong Kong Green Label Scheme Product Environmental Criteria for Paint (GL-008-010)
 - [20] Japan Eco-mark Product Category No. 126 "Paints" (Version 2.5)
 - [21] Korea Eco-label Standards EL241:2014 Paints
 - [22] Nordic Ecolabelling of Chemical building products (Version 2.7)

20