



中华人民共和国国家标准

GB 30981—2020
代替 GB 30981—2014

工业防护涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances of industrial protective coatings

2020-03-04 发布

2020-12-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的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：

- 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)；
- 修改了“挥发性有机化合物”的定义；增加了“工程机械”“农业机械”“港口机械”“化工机械”“集装箱”“包装”“型材”“电子电器”“预涂卷材”“车间底漆”“效应颜料”“施工状态”的术语和定义；删除了“建筑钢结构”“建筑钢结构防腐涂料”的术语和定义(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”；修改了 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 VOC 含量的限量值(见表 1、表 3、表 4)；
- 增加了“甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量”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“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 年版的 6.2)；
- 增加了“甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量”“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(见第 9 章)。

本标准由中华人民共和国工业和信息化部提出并归口。

本标准所代替标准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所涉及的产品分类、要求、测试方法、检验规则、包装标志、标准的实施。

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(船舶涂料除外)。

本标准不适用于航空航天涂料、核电涂料、军事装备和设施用涂料。

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 气相色谱法

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。

注:例如,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。

注:例如,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。

注:例如,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。

注:例如,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,定义 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,定义 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 1 m³ 及其以上的容积;
- 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。

注:例如,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。

注：例如，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 1 500 V、交流电不超过 1 000 V 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。

注：例如，建筑板、家电板等。

3.12

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]

3.13

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他性能，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]

3.14

挥发性有机化合物 volatile organic compound**VOC**

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据有关规定确定的有机化合物。

3.15

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

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]

3.16

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（建筑用墙面涂料除外）、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；辐射固化涂料分为水性和非水性。

5 要求

5.1 除特殊功能性涂料以外的各类工业防护涂料中 VOC 含量的限量值应符合表 1、表 2、表 3、表 4 的要求。

注：特殊功能性涂料是指绝缘涂料、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聚四氟乙烯类涂料(耐化学介质、耐磨、润滑、不粘等特殊功能)、弹性体用氟硅涂料、电镀银效果漆(辐射固化型)、标志漆、电子元器件用保护涂料(防酸雾、防尘、防湿等特殊功能)等。

水性涂料中 VOC 含量的限量值应符合表 1 的要求；溶剂型涂料中 VOC 含量的限量值应符合表 2 的要求；无溶剂涂料中 VOC 含量的限量值应符合表 3 的要求；辐射固化涂料中 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量值要求。

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 VOC 含量的限量值要求

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 (含零部件涂料)	底漆		≤300	
		中涂		≤300	
		面漆		≤420	
		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		≤300	
		中涂		≤250	
		面漆		≤300	
	其他	清漆		≤300	
		底漆		≤250	
		中涂		≤200	
		面漆		≤300	
建筑物和构筑物 防护涂料(建筑用 墙面涂料除外)	金属基材 防腐涂料	醇酸树脂涂料		≤350	
		单组分	其他		
			底漆		≤300
	面漆		≤300		
	双组分	效应颜料漆		≤420	
		车间底漆		≤300	
		底漆		≤300	
中涂		≤250			
面漆		≤300			
效应颜料漆		≤420			

表 1 (续)

产品类别		主要产品类型	限量值/(g/L)
建筑物和构筑物 防护涂料(建筑用 墙面涂料除外)	混凝土防护涂料	封闭底漆	≤300
		底漆	≤250
		中涂	≤250
		面漆	≤300
	其他	—	≤300
集装箱涂料		底漆	≤350
		中涂	≤250
		面漆	≤300
包装涂料	不粘涂料	底漆	≤480
		中涂	≤350
		面漆	≤300
	其他	辊涂(片材)	≤480
		喷涂	≤400
型材涂料(含金属底材幕墙板涂料)		电泳涂料	≤250
		氟树脂涂料	≤350
		其他	≤300
电子电器涂料		底漆	≤420
		色漆	≤420
		清漆	≤420

表 2 溶剂型涂料中 VOC 含量的限量值要求

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 (含零部件涂料)	底漆	≤540	
		中涂	≤540	
		面漆	≤550	
		清漆	≤550	
	港口机械和化工机械涂料 (含零部件涂料)	车间底漆		≤680
		底漆	无机	≤600
			其他	≤550
		中涂		≤500
		面漆		≤500
		清漆		≤500
		特种涂料(耐高温涂料等)		≤650

表 2 (续)

产品类别		主要产品类型		限量值/(g/L)	
机械设备涂料	其他	底漆		≤500	
		中涂		≤480	
		面漆		≤550	
		清漆		≤550	
建筑物和构筑物防护涂料	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	
			中涂	≤500	
			面漆	≤550	
			清漆	≤580	
	混凝土防护涂料 (含铁路混凝土桥面用薄涂型防水涂料)	封闭底漆		≤700	
		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		
集装箱涂料		车间底漆	喷涂	≤700	
			辊涂	≤650	
		底漆		≤550	
		中涂		≤500	
		面漆		≤550	
预涂卷材涂料	氟树脂涂料	—		≤780	
	其他	底漆		≤650	
		背漆		≤700	
		面漆		≤600	
		清漆		≤600	
包装涂料	不粘涂料		—		≤420
	其他	辊涂	卷材	≤780	
			片材	≤680	
		喷涂		—	

表 2 (续)

产品类别		主要产品类型	限量值/(g/L)
型材涂料 (含金属底材 幕墙板涂料)	氟树脂涂料	—	≤780
	其他	底漆	≤520
		面漆	≤600
		清漆	≤550
电子电器涂料		底漆	≤600
		色漆	≤700
		清漆	≤650

表 3 无溶剂涂料中 VOC 含量的限量值要求

项目	限量值/(g/L)
VOC 含量	≤100

表 4 辐射固化涂料中 VOC 含量的限量值要求

产品类别	施涂方式	限量值/(g/L)
水性	喷涂	≤400
水性	其他	≤150
非水性	喷涂	≤550
	其他	≤200

5.2 各类工业防护涂料中除 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限量值要求

项目	限量值
苯含量 ^a (限溶剂型涂料、非水性辐射固化涂料)/%	≤0.3
甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量 ^a (限溶剂型涂料、非水性辐射固化涂料)/%	≤35
卤代烃总和含量 ^a (限溶剂型涂料、非水性辐射固化涂料)/% (限二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、三氯乙烯、四氯乙烯)	≤1
多环芳烃总和含量 ^a (限溶剂型涂料、非水性辐射固化涂料)/(mg/kg) (限萘、蒽)	≤500
甲醇含量 ^a (限无机类涂料)/%	≤1
乙二醇醚及醚酯总和含量 ^a (限水性涂料、溶剂型涂料、辐射固化涂料)/% (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、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚)	≤1

表 5 (续)

项目		限量值
重金属含量(限色漆 ^b 、粉末涂料、醇酸清漆) (mg/kg)	铅(Pb)含量	≤1 000
	镉(Cd)含量	≤100
	六价铬(Cr ⁶⁺)含量	≤1 000
	汞(Hg)含量	≤1 000
^a 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。 ^b 指含有颜料、体质颜料、染料的一类涂料。		

6 测试方法

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 VOC 含量

6.2.1.1 密度

按 GB/T 6750—2007 的规定进行,试验温度为(23±0.5)℃。

6.2.1.2 水性涂料中 VOC 含量

先按附录 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或等于 70%(质量分数),按 GB/T 23986—2009 的规定进行。称取试样约 1 g;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。VOC 含量按 GB/T 23986—2009 中 10.4 计算。

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。不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 的规定进行,称取试样约 1 g,烘烤条件为(105±2)℃/1 h。VOC 含量按 GB/T 23985—2009 中 8.4 计算。

6.2.1.3 溶剂型涂料中 VOC 含量

不含活性稀释剂和水的溶剂型涂料按 GB/T 23985—2009 的规定进行。不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 的规定进行,称取试样约 1 g,烘烤条件为(105±2)℃/1 h;不测水分,水分含量设为零。不含活性稀释剂和水的溶剂型涂料中 VOC 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 6.2.1.4 的规定进行。

有意添加水的溶剂型涂料按 GB/T 23985—2009 的规定进行。不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 的规定进行,称取试样约 1 g,烘烤条件为(105±2)℃/1 h;水分含量的测定,按附录 A 的规定进行。VOC 含量的计算,按 GB/T 23985—2009 中 8.4 进行。

6.2.1.4 无溶剂涂料中 VOC 含量

按 GB/T 34682—2017 的规定进行。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 24 h,或按产品说明书要求时间放置,但放置时间不大于 7 d。不测水分,水分含量设为零。

VOC 含量的计算,按 GB/T 34682—2017 中 8.3 进行。

6.2.1.5 辐射固化涂料中 VOC 含量

按 GB/T 34675—2017 的规定进行。

水性辐射固化涂料中 VOC 含量的计算,按 GB/T 34675—2017 中 8.4 进行;水分含量的测定,按附录 A 的规定进行。非水性辐射固化涂料中 VOC 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、甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量

按 GB/T 23990—2009 中 A 法的规定进行。苯含量、甲苯与二甲苯(含乙苯)含量的计算,按 GB/T 23990—2009 中 8.4.3 进行。

6.2.3 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。

6.2.4 多环芳烃总和含量

按 GB/T 36488—2018 的规定进行。

6.2.5 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。

6.2.6 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。

6.2.7 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。

六价铬(Cr⁶⁺)含量的测定,先按 GB/T 30647—2014 的规定,测定试样中的总铬含量,再按附录 B 的规定进行。

7 检验规则

7.1 型式检验

7.1.1 在正常生产情况下,每年至少进行一次型式检验,型式检验项目包括本标准所列的全部要求。

7.1.2 有下列情况之一时,应进行型式检验:

- 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(或施涂方式)。

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。

8.5 有意添加水的溶剂型涂料应在包装标志上或产品说明书中明示。

8.6 对于聚氨酯类、环氧类等多组分固化的涂料应在包装标志上或产品说明书中标明适用期。

9 标准的实施

9.1 对预涂卷材涂料的重金属含量的限量值实行过渡期要求,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 中重金属含量的限量值要求。

9.2 涂装现场对施工状态下的涂料产品抽查时,对于聚氨酯类、环氧类等多组分固化的涂料品种抽样检验,应在产品适用期内进行检验。



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:用于稀释试样的并经分子筛干燥的有机溶剂,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:二甲基甲酰胺等。
- A.1.3 内标物:试样中不存在的并经分子筛干燥的化合物,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:异丙醇等。
- A.1.4 分子筛:孔径为 0.2 nm~0.3 nm,粒径为 1.7 mm~5.0 mm。分子筛应再生后使用。
- A.1.5 载气:氢气或氦气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

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,10 μL 。
- A.2.4 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。
- A.2.5 天平:实际分度值 $d=0.1\text{ mg}$ 。

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,25 m \times 0.53 mm \times 10 μm 。
- A.3.2 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。
- A.3.3 检测器温度:300 $^{\circ}\text{C}$ 。
- A.3.4 分流比:5:1。
- A.3.5 柱温:程序升温,100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min,再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min。
- A.3.6 载气:氢气,流速 6.5 mL/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(A.2.4)中称取约 0.2 g 的蒸馏水(A.1.1)和约 0.2 g 的内标物(A.1.3),精确至 0.1 mg,记录水的质量 m_w 和内标物的质量 m_i ,再加入 5 mL 稀释溶剂(A.1.2),密封配样瓶(A.2.4)并摇匀。用微量注射器(A.2.3)吸取配样瓶(A.2.4)中的 1 μL 混合液注入色谱仪中,记录色谱图。按式(A.1)计算水的相对响应因子 R :

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

式中：

- R ——水的相对响应因子；
- m_i ——内标物的质量,单位为克(g)；
- A_w ——水的峰面积；
- m_w ——水的质量,单位为克(g)；
- A_i ——内标物的峰面积。

若内标物和稀释溶剂不是无水试剂,则以同样量的内标物和稀释溶剂(混合液),但不加水作为空白样,记录空白样中水的峰面积 A_0 。按式(A.2)计算水的相对响应因子 R ：

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

式中：

- R ——水的相对响应因子；
- m_i ——内标物的质量,单位为克(g)；
- A_w ——水的峰面积；
- A_0 ——空白样中水的峰面积；
- m_w ——水的质量,单位为克(g)；
- A_i ——内标物的峰面积。

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%。

A.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内标物(A.1.3)于配样瓶(A.2.4)中,精确至 0.1 mg,记录试样的质量 m_s 和内标物的质量 m_i ,再加入 5 mL 稀释溶剂(A.1.2)(稀释溶剂体积可根据样品状态调整),密封配样瓶(A.2.4)并摇匀。同时准备一个不加试样的内标物和稀释溶剂混合液作为空白样。用力摇动或超声装有试样的配样瓶(A.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(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(A.2.3)吸取配样瓶(A.2.4)中的 1 μ L 上层清液,注入色谱仪中,记录色谱图。

A.4.3 计算

按式(A.3)计算试样中的水分含量 w_w ：

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

式中：

- w_w ——试样中的水分含量,以质量分数计；
- m_i ——内标物的质量,单位为克(g)；
- A_w ——试样中水的峰面积；
- A_0 ——空白样中水的峰面积；
- m_s ——试样的质量,单位为克(g)；
- A_i ——内标物的峰面积；
- 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,保留至小数点后两位。

A.5 精密度

A.5.1 重复性:水分含量大于或等于 15%,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:水分含量大于或等于 15%,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^{6+})含量的测定 分光光度法

警示——对测试方法中使用所有潜在包含六价铬(Cr^{6+})的样品和试剂应采用适当的措施进行预防。含六价铬(Cr^{6+})的溶液和废料应进行妥善处理。

B.1 原理

若试样中总铬含量小于 8 mg/kg, 则六价铬(Cr^{6+})含量的结果以“未检出”报出, 检出限为 8 mg/kg。若试样中总铬含量 \geq 8 mg/kg, 则试样(同时进行基体加标)在超声分散后, 使用碱性消解液从试样中提取六价铬(Cr^{6+})化合物。提取液中的六价铬(Cr^{6+})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(Cr^{6+})含量(波长 540 nm 处); 同时测定试样的不挥发物含量, 最终结果以干膜中的六价铬(Cr^{6+})含量报出。



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): 试剂存放在 20 °C~25 °C 的棕色瓶中, 避免阳光直射。使用前应在每 100 mL 的试剂中添加 10 g 活性分子筛, 保存 12 h 以上。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 1.40 g/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 1.84 g/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: 硝酸+水=1+1(体积比), 将 1 体积浓硝酸(B.2.2)加入到 1 体积的水中。

B.2.12 硫酸溶液: 硫酸+水=1+9(体积比), 小心地将 1 体积浓硫酸(B.2.3)加入到 9 体积的水中。

B.2.13 消解液: 称取 20.0 g 氢氧化钠(B.2.4)和 30.0 g 无水碳酸钠(B.2.5), 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。此消解液应在 20 °C~25 °C 下密封保存, 且每月要重新制备。使用前应检测其 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 87.09 g 磷酸氢二钾(B.2.6)和 68.04 g 磷酸二氢钾(B.2.7)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。

B.2.15 二苯碳酰二肼显色剂: 称取 0.5 g 二苯碳酰二肼(B.2.8)溶于 100 mL 丙酮(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(Cr^{6+})标准贮备溶液: 质量浓度为 100 mg/L。

B.2.17 六价铬(Cr^{6+})标准溶液: 质量浓度为 5 mg/L。用移液管(B.3.7)移取 5 mL 六价铬(Cr^{6+})标准贮备溶液(B.2.16)于 100 mL 容量瓶(B.3.6)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

- B.3.1 天平:实际分度值 $d=0.1$ mg。
- B.3.2 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。
- B.3.3 超声水浴锅:能维持温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- B.3.4 酸度计:精度为 ± 0.2 pH 单位。
- B.3.5 消解器:50 mL 具塞锥形瓶。
- B.3.6 容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL、1 000 mL 等。
- B.3.7 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、25 mL 等。
- B.3.8 量筒:5 mL、10 mL、25 mL、50 mL 等。
- B.3.9 烧杯:150 mL。
- B.3.10 注射器式过滤器:0.45 μm 滤膜。
- B.3.11 普通实验室仪器设备。
- B.3.12 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(B.2.11)浸泡 24 h,然后用水清洗并干燥。

B.4 试验步骤

B.4.1 平行试验和空白试验

平行做两份试验。空白试验与测试平行进行,不加样品,测试一次。

B.4.2 试样制备

试样平行测试的称样量和基体加标回收率平行测试的称样量应近似相等。

称取试样约 0.1 g(精确至 0.1 mg)和移取 10 mL 的 NMP(B.2.1)置于消解器(B.3.5)中,记录试样量 m ,盖上塞子,然后放置于超声水浴锅(B.3.3)中,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下超声 1 h。

同时进行基体加标回收率的测试,称取试样约 0.1 g(精确至 0.1 mg)和移取 10 mL 的 NMP(B.2.1)和 0.5 mL 的六价铬(Cr^{6+})标准贮备溶液(B.2.16)置于消解器(B.3.5)中,盖上塞子,然后放置于超声水浴锅(B.3.3)中,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下超声 1 h。

在每个消解器(B.3.5)中加入约 200 mg 无水氯化镁(B.2.9)和 0.5 mL 缓冲液(B.2.14),摇匀。用量筒(B.3.8)量取 20 mL 消解液(B.2.13)缓慢加入每个消解器(B.3.5)内,摇匀。消解液(B.2.13)应完全浸没试样,可加入 1 滴~2 滴润湿剂(无水乙醇),以增加试样的润湿性。将消解器(B.3.5)盖上塞子,置于超声水浴锅(B.3.3)中,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下超声 1 h。

从超声水浴锅(B.3.3)中取出消解器(B.3.5),逐渐冷却至室温,将消解器(B.3.5)中溶液(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(B.3.9)中,在搅拌状态下将硝酸(B.2.11)滴加于烧杯中,用酸度计(B.3.4)测试,调节溶液的 pH 值至 7.5 ± 0.5 ,得到提取液。提取液应尽快显色测定。

B.4.3 测试

B.4.3.1 显色溶液的制备

在每个烧杯(B.3.9)中的提取液中缓慢滴加硫酸溶液(B.2.12),用酸度计(B.3.4)测试,调节溶液的 pH 值至 2.0 ± 0.5 ,混合均匀。然后用移液管(B.3.7)准确移入 2.0 mL 二苯碳酰二肼显色剂(B.2.15),混

合均匀。然后将其全部转移至 100 mL 容量瓶(B.3.6)中,用水稀释至刻度,得试验溶液。试验溶液静置 5 min 至 10 min 后尽快测定,30 min 内完成上机测试。

B.4.3.2 系列标准工作溶液的配制

用移液管(B.3.7)分别移取 0.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL、20 mL 六价铬(Cr⁶⁺)标准溶液(B.2.17)至 100 mL 容量瓶中,用量筒(B.3.8)分别加水 50 mL,分别滴加硫酸溶液(B.2.12),用酸度计(B.3.4)测试,调节溶液的 pH 值至 2.0±0.5,用移液管(B.3.7)分别移入 2.0 mL 二苯碳酰二肼显色剂(B.2.15),分别用水稀释至刻度,混合均匀。静置 5 min~10 min 后,在 30 min 内尽快完成测定。此系列标准工作溶液中含六价铬(Cr⁶⁺)的质量浓度分别为 0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L。

B.4.3.3 试样中六价铬(Cr⁶⁺)含量的测定

分别将适量的系列标准工作溶液移入 10 mm 比色池内,在分光光度计(B.3.2)上于 540 nm 波长处测定其吸光度,以吸光度值对应质量浓度值绘制校正曲线。校正曲线的校正系数应≥0.99。否则应重新制作新的校正曲线。

在同样条件下,测试经 0.45 μm 的注射器式过滤器(B.3.10)过滤后的试验溶液(B.4.3.1)的吸光度,根据校正曲线计算试验溶液中六价铬(Cr⁶⁺)的质量浓度。如试验溶液中吸光度值超出校正曲线最高点,则应对加显色剂前的提取液适当稀释后再测试,加标溶液量根据实际进行调整。

B.4.3.4 不挥发物含量的测定

水性涂料和溶剂型涂料的不挥发物含量,按 GB/T 1725—2007 的规定进行,称取试样约 1 g,烘烤条件为(105±2)℃/1 h;辐射固化涂料的不挥发物含量,按 GB/T 34675—2017 的规定进行;粉末涂料的不挥发物含量以 1 计。

B.4.4 结果的计算

B.4.4.1 试样(以干膜计)中六价铬(Cr⁶⁺)含量

按式(B.1)计算试样(以干膜计)中六价铬(Cr⁶⁺)含量:

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

式中:

- w —— 试样(以干膜计)中六价铬(Cr⁶⁺)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ —— 试验溶液的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ₀ —— 空白溶液的质量浓度,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);
- w(NV) —— 不挥发物含量,以质量分数计,单位为克每克(g/g)。

结果取两次平行试验的平均值。

B.4.4.2 基体加标回收率

按式(B.2)计算基体加标回收率:

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100 \dots\dots\dots(B.2)$$



式中

SR —— 基体加标回收率, %;

SS —— 加标后试样(以干膜计)中六价铬(Cr^{6+})含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

US —— 未加标试样(以干膜计)中六价铬(Cr^{6+})含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

SA —— 加标溶液中六价铬(Cr^{6+})含量折算成以试样干膜计的六价铬(Cr^{6+})含量, 单位为毫克每千克(mg/kg)。

示例:

如加入 0.5 mL 的六价铬(Cr^{6+})标准储备溶液(100 mg/L), 试样的不挥发物含量为 0.50 g/g , 称取的试样量约 0.1 g , 则 $\text{SA} = 0.5 \text{ mL} \times (100 \text{ mg}/\text{L}) / (0.1 \text{ g} \times 0.50 \text{ g}/\text{g}) = 1\ 000 \text{ mg}/\text{kg}$ 。

根据被测样品的六价铬(Cr^{6+})含量, 可以选择其他合适的加标溶液量, 保证加标后的质量浓度在合适的曲线范围内。

B.4.4.3 结果和检出限的校正

基体加标回收率的可接受范围应为 $\geq 50\%$ 且 $\leq 125\%$ 。

基体加标回收率 $< 50\%$ 时, 应重新加入两倍量的加标溶液量进行测试; 基体加标回收率 $> 125\%$ 时, 应重新加入等量的加标溶液量进行测试。如重复测试的基体加标回收率仍在 $\geq 50\%$ 且 $\leq 125\%$ 的范围之外, 碱性消解法不适用所测试的样品, 则试样中六价铬(Cr^{6+})含量按 GB/T 9760—1988 中第 6 章、8.1、8.2.3、8.4 的规定进行酸萃取液的制备(制备的颜料的称样量约 0.5 g), 再按 GB/T 9758.5—1988 进行六价铬(Cr^{6+})含量测试。结果除以不挥发物含量后, 以干膜中六价铬(Cr^{6+})含量报出。

如基体加标回收率 $> 75\%$ 且 $\leq 125\%$, 则无需校正结果, 检出限为 8 mg/kg 。

如基体加标回收率在 $\geq 50\%$ 且 $\leq 75\%$ 范围内, 应根据基体加标回收率校正结果和检出限, 即为: 结果乘以 100% 加标回收率与实际基体加标回收率的比值, 检出限按同样方法进行校正。

示例:

如样品的测试结果为 100 mg/kg , 基体加标回收率为 50%, 则该测试样品的校正检出限 = $8 \text{ mg}/\text{kg} \times (100\% / 50\%) = 16 \text{ mg}/\text{kg}$, 该测试样品的校正测试结果 = $100 \text{ mg}/\text{kg} \times (100\% / 50\%) = 200 \text{ mg}/\text{kg}$ 。最终报出结果为 200 mg/kg , 检出限为 16 mg/kg 。

B.5 精密度

B.5.1 重复性: 同一操作者两次测试结果的相对偏差小于 20%。

B.5.2 再现性: 不同实验室内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—2016 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2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] HG/T 3830—2006 卷材涂料
- [14] HJ 2537—2014 环境标志产品技术要求 水性涂料
- [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] EPA method 24 Determination Of Volatile Matter Content, Water Content, Density, Volume Solids, And Weight Solids Of Surface Coatings
- [18] Good Environmental Choice Australia Environmental Performance Standard Paints and Coatings (PCv2.2ii-2012)
- [19] GS-11 Green Seal Standard For Paints Coatings Stains and Sealers(Edition 3.2)
- [20] Hong Kong Green Label Scheme Product Environmental Criteria for Paint (GL-008-010)
- [21] Japan Eco-mark Product Category No.126 “Paints”(Version 2.5)
- [22] Korea Eco-label Standards EL241:2014 Paints
- [23] Nordic Ecolabelling of Chemical building products (Version 2.7)

