ГОСТ Р 50279.6—92
(ИСО 3856/4—84)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ «РАСТВОРЕННОГО» КАДМИЯ. МЕТОД ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Издание официальное

БЗ 11—92/1146

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 667.63.001.4:006.354 Группа Л19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ.

Методы определения содержания металлов. Определение содержания «растворенного» кадмия. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и полярографический метод

ГОСТ Р 50279.6—92

(ИСО 3856/4—84)

Paints and varnishes. Test methods of metal content. Determination of "soluble" cadmium content. Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method

ОКСТУ 2310

Дата введения 01.07.93

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает два метода определения содержания кадмия в испытуемых растворах, полученных в соответствии с ГОСТ Р 50279.1 или другими, пригодными для этой цели, стандартами.

Указанные методы предназначены для лакокрасочных материалов с содержанием «растворенного» кадмия от 0,05 до 5% (по массе).

В качестве арбитражного метода в случае разногласий необходимо использовать метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) (разд. 3). По согласованию между заинтересованными сторонами можно использовать и другие методы. В разд. 4 приведен полярографический метод.

2. ССЫЛКИ

ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 20292 Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюретки, пипетки. Технические условия.

ГОСТ Р 50279.1 Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания металлов. Приготовление кислых экстрактов из лакокрасочных материалов в жидкой и порошковой формах.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1993

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

3. МЕТОД ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

3.1. Сущность метода

Всасывают испытуемый раствор в пламя воздушно-ацетиленовой горелки. Измеряют поглощение выбранной спектральной линии, испускаемой лампой с кадмиевым полым катодом или кадмиевой разрядной лампой при длине волны 228,8 нм.

3.2. Реактивы и материалы

Для испытания используют реактивы только известной аналитической квалификации и воду по ГОСТ 6709.

3.2.1. Кислота соляная $c(HCl)=0{,}07$ моль/л.

Используют соляную кислоту идентичную той, которую применяют для приготовления испытуемых растворов по ГОСТ Р 50279.1.

3.2.2. Ацетилен в стальном баллоне, технический.

3.2.3. Воздух сжатый.

3.2.4. Кадмий, стандартный основной раствор, содержащий 1 г Cd на литр готовят следующим образом:

а) содержимое ампулы со стандартным раствором кадмия, содержащим точно 1 г Cd, переливают в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки соляной кислотой и тщательно перемешивают;

б) взвешивают с погрешностью не более 1 мг массу растворимой в воде соли кадмия определенной чистоты, содержащей точно 1 г Cd, растворяют в соляной кислоте в мерной колбе с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки той же соляной кислотой и тщательно перемешивают;

в) взвешивают с погрешностью не более 1 мг точно 1 г металлического кадмия, растворяют в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты ($\rho \approx 1{,}18$ г/мл) в мерной колбе с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки соляной кислотой и тщательно перемешивают.

1 мл этого стандартного основного раствора содержит 1 мг Cd.

3.2.5. Кадмий, стандартный раствор, содержащий 10 мг Cd на литр.

Раствор готовят в день применения.

10 мл стандартного основного раствора пипеткой вводят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки соляной кислотой и тщательно перемешивают.

1 мл этого стандартного раствора содержит 10 мкг Cd.

3.3. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование, а также

3.3.1. Спектрометр пламенный атомно-абсорбционный, работающий при длине волны 228,8 нм, снабженный горелкой с воздушно-ацетиленовым пламенем.

3.3.2. Лампа с кадмиевым полым катодом или кадмиевая разрядная лампа.

3.3.3. Бюретки вместимостью 10 мл по ГОСТ 20292.

3.3.4. Колбы мерные с одной меткой вместимостью 100 мл по ГОСТ 1770.

3.4. Проведение испытания

3.4.1. Построение калибровочного графика

3.4.1.1. Приготовление стандартных калибровочных растворов

Растворы готовят в день применения.

Из бюретки вводят в каждую из пяти мерных колб с одной меткой вместимостью 100 мл соответствующие объемы стандартных растворов кадмия, приведенные в табл. 1, разбавляют каждый раствор до метки соляной кислотой и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Номер стандартных калибровочных растворов	Объем стандартного раствора кадмия, мл	Концентрация кадмия в стандартном калибровочном растворе, мкг/мл
0*	0	0
1	0,5	0,05
2	1	0,1
3	2	0,2
4	4	0,4

* Контрольный раствор.

3.4.1.2. Спектрометрические измерения

Устанавливают лампу с кадмиевым полым катодом в спектрометре и выбирают оптимальные условия определения кадмия. Настраивают прибор в соответствии с инструкцией изготовителя, и настраивают монохроматор в области длины волны 228,8 нм для получения максимального поглощения.

Устанавливают поток ацетилена и воздуха в соответствии с характеристиками всасывающей горелки и зажигают пламя. Устанавливают развертку шкалы, если таковая имеется, таким образом, чтобы стандартный калибровочный раствор № 4 (см. табл. 1) дал почти полное отклонение на шкале.

Всасывают в пламя каждый из стандартных калибровочных растворов в порядке возрастания концентрации и повторяют со стандартным раствором № 3 для подтверждения стабильной работы прибора. После каждого измерения через горелку всасывают воду, следу за тем, чтобы скорость всасывания оставалась постоянной.

3.4.1.3. Построение калибровочного графика

Строят график, откладывая на оси абсцисс массу кадмия (мкг), содержащегося в 1 мл стандартных калибровочных растворов, а

на оси ординат — разность соответствующей величины поглощения и величины поглощения при контрольном опыте.

3.4.2. Испытуемые растворы

3.4.2.1. Пигментная часть жидкой краски и порошковой краски

Используют растворы, полученные по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1.

3.4.2.2. Жидкая часть краски

Используют растворы, полученные по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1.

3.4.2.3. Другие испытуемые растворы.

Используют испытуемый раствор, полученный другим установленным или согласованным методом.

3.4.3. Проведение испытания.

Измеряют поглощение соляной кислоты в спектрометре после его настройки в соответствии с п. 3.4.1.2. Затем измеряют поглощение каждого испытуемого раствора три раза и снова поглощение соляной кислоты. Наконец повторно измеряют поглощение стандартного калибровочного раствора №3, чтобы убедиться, что настройка прибора не изменилась. Если поглощение испытуемого раствора выше, чем стандартного калибровочного раствора с максимальной концентрацией кадмия, разбавляют испытуемый раствор (коэффициент разбавления F) соответственно известным объемом соляной кислоты.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Расчеты

3.5.1.1. Пигментная часть жидкой краски

Массу «растворенного» кадмия в экстракте соляной кислоты (m_0), г, полученной методом, указанным в п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1 вычисляют по формуле

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \cdot V_1 \cdot F_1,$$

где a_1 — концентрация кадмия в испытуемом растворе, полученная по калибровочному графику, мкг/мл;

a_0 — концентрация кадмия в контрольном испытуемом растворе, полученном по п. 8.4 ГОСТ Р 50279.1, мкг/мл;

V_1 — объем соляной кислоты и этанола, используемый для экстрагирования, по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1 (допустимо 77 мл), мл;

F_1 — коэффициент разбавления (п. 3.4.3).

Содержание «растворенного» кадмия в пигментной части краски C_{Cd_1}, % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Cd_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 P}{m_1},$$

где m_1 — масса испытуемой пробы, взятой для получения растворов по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1, г;

P — содержание пигмента в жидкой краске, полученное по ГОСТ Р 50279.1, разд. 6, % (по массе).

3.5.1.2. Жидкая часть краски,

Массу кадмия в растворе (экстракте) (m_2), г, полученном по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1, вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^6} \cdot V_2 \cdot F_2,$$

где b_1 — концентрация кадмия в испытуемом растворе, полученная по калибровочному графику, мкг/мл;

b_0 — концентрация кадмия в контрольном испытуемом растворе, полученном по п. 6.5 ГОСТ Р 50279.1, мкг/мл;

V_2 — объем раствора, полученного по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1 (=100 мл), мл;

F_2 — коэффициент разбавления (п. 3.4.3).

Содержание кадмия в жидкой части краски, C_{Cd_2}, % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Cd_2} = \frac{m_2}{m_3} \cdot 10^2,$$

где m_3 — общая масса краски, составляющей «комплект» в соответствии с п. 6.4 ГОСТ Р 50279.1, г.

3.5.1.3. Жидкая краска

Содержание общего «растворенного» кадмия в жидкой краске вычисляют как сумму результатов, полученных по пп. 3.5.1.1 и 3.5.1.2

$$C_{Cd_3} = C_{Cd_2} + C_{Cd_1}.$$

3.5.1.4. Порошковая краска

Содержание общего «растворенного» кадмия в порошковой краске получают при соответствующей модификации формулы по п. 3.5.1.1.

3.5.1.5. Другие испытуемые растворы

Если испытуемые растворы приготавливают другими методами, отличающимися от приведенных в п. 3.4.2.3 ГОСТ Р 50279.1, необходимо модифицировать формулы расчета содержания кадмия, приведенные в пп. 3.5.1.1 и 3.5.1.2.

3.5.2. Точность расчета

Сведения в настоящее время отсутствуют.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Проводят электролиз испытуемого раствора в полярографической кювете и измеряют соответствующие высоты волны при определенном потенциале.

4.2. Реактивы

Для испытаний используют реактивы только известной аналитической квалификации и воду по ГОСТ 6709.

4.2.1. Кислота серная, раствор приблизительно 98% (по массе) ($\rho \approx 1{,}84$ г/мл).

4.2.2. Перекись водорода, раствор приблизительно 30% (по массе).

4.2.3. Основной раствор.

27 г хлорида аммония и 0,05 г желатина растворяют в воде, добавляют 32 мл раствора аммиака [раствор приблизительно 33% (по массе), ($\rho \approx 0{,}880$ г/мл)]. Разбавляют раствор до 500 мл водой и тщательно перемешивают.

4.2.4. Азот в стальном баллоне, технический.

4.2.5. Кадмий, стандартный основной раствор, содержащий 1 г Cd на литр.

Раствор готовят одним из методов:

а) содержимое ампулы со стандартным раствором кадмия, содержащим 1 г Cd, переливают в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают;

б) массу водорастворимой соли кадмия определенной чистоты, содержащей точно 1 г Cd, взвешивают с погрешностью не более 1 мг, помещают в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают;

в) 1 г металлического кадмия взвешивают с погрешностью не более 1 мг, растворяют в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты ($\rho \approx 1{,}18$ г/мл) в колбе вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

1 мл этого стандартного основного раствора содержит 1 мг Cd.

4.2.6. Кадмий, стандартный раствор, содержащий 10 мг Cd на литр.

Раствор готовят в день испытания.

10 мл стандартного основного раствора (п. 4.2.5) вводят пипеткой в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

1 мл этого стандартного раствора содержит 10 мкг Cd.

4.3. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование, а также

4.3.1. Полярограф с регистрирующим устройством.

4.3.2. Электрод измерительный ртутно-капельный.

4.3.3. Электрод сравнения — платиновый или каломельный насыщенный.

4.3.4. Вспомогательный электрод — вольфрамовый или платиновый.

4.3.5. Газопромывная склянка.

4.3.6. Пипетка соответствующей вместимостью по ГОСТ 20292.

4.3.7. Бюретка вместимостью 10 мл по ГОСТ 20292.

4.3.8. Колба мерная с одной меткой вместимостью 25 мл по ГОСТ 1770.

4.4. Проведение испытания

4.4.1. Построение калибровочного графика

4.4.1.1. Приготовление стандартных калибровочных растворов

Растворы готовят в день использования.

Вводят из бюретки в каждый из семи химических стаканов вместимостью 100 мл объемы стандартного раствора кадмия, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Номер стандартных калибровочных растворов	Объем стандартного раствора кадмия, мл	Концентрация кадмия в стандартном калибровочном растворе, мкг/мл
0*	0	0
1	1	0,4
2	2	0,8
3	4	1,6
4	6	2,4
5	8	3,2
6	10	4

* Контрольный раствор.

Содержимое каждого стакана обрабатывают следующим образом:

Добавляют 2 мл серной кислоты и выпаривают до появления белого дыма. Если осадок окрашен, окисляют его раствором перекиси водорода до обесцвечивания. Серную кислоту испаряют полностью и растворяют осадок в основном растворе. Переливают в мерную колбу с одной меткой вместимостью 25 мл, разбавляют до метки основным раствором и тщательно перемешивают.

4.4.1.2. Полярографические измерения.

Стандартные калибровочные растворы помещают каждый в отдельную полярографическую кювету. Каждый раствор деаэрируют пропусканием через него азота, предварительно очищая его пропусканием через газопромывную склянку, содержащую основной раствор.

Проводят электролиз раствора в ячейке при напряжении в интервале —0,5 и —2,5 В при чувствительности $2 \cdot 10^{-8}$ А/мм. Потенциал полуволны находится в пределах —1,45 и —1,50 В. Измеряют высоту волны.

4.4.1.3. Построение калибровочного графика

Строят график, откладывая на оси абсцисс массу Cd (мкг), содержащуюся в 1 мл стандартных калибровочных растворов, а на

оси ординат — соответствующие высоты волн за вычетом показаний для контрольного опыта.

Примечание. Калибровочный график пригоден для определения содержания «растворенного» кадмия в твердой части испытуемого продукта от 0,015 до 0,15% (по массе). Если содержание кадмия составляет 0,0015—0,015% (по массе), то необходимо построение специального калибровочного графика. Содержание кадмия менее 0,0015% (по массе) нельзя обнаружить полярографическим методом.

4.4.2. Испытуемые растворы

4.4.2.1. Пигментная часть жидкой краски и порошковая краска.

Используют растворы, полученные по п. 8.2.3.

4.4.2.2. Жидкая часть краски

Используют растворы, полученные по п. 9.3.

4.4.2.3. Другие испытуемые растворы

Используют растворы, полученные другими установленными или согласованными методами.

4.4.3. Проведение испытания

Точно отмеренные объемы каждого из испытуемых растворов вводят в химические стаканы, при этом полученная высота волны должна находиться в пределах калибровочного графика.

Содержимое каждого стакана обрабатывают следующим образом:

Добавляют 2 мл серной кислоты и испаряют до появления белого дыма. Если осадок окрашен, окисляют его раствором перекиси водорода до обесцвечивания. Серную кислоту испаряют полностью и осадок растворяют в основном растворе. Переливают раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 25 мл, разбавляют до метки основным раствором и тщательно перемешивают. Помещают раствор в полярографическую кювету, деаэрируют, проводят электролиз и измеряют высоту волны в соответствии с п. 4.4.1.2.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Расчеты

4.5.1.1. Пигментная часть жидкой краски

Массу «растворенного» кадмия в экстракте соляной кислоты (m_0), г, полученном по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1, вычисляют по формуле

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \cdot \frac{V_1}{V_3} \cdot 25,$$

где a_1, a_0 и V_1 — по п. 3.5.1.1;

V_3 — объем аликвотной доли соляной кислоты и этанола, используемый для испытания, мл.

Содержание «растворенного» кадмия в пигментной части краски C_{Cd}, % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Cd_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1},$$

где m_1 и P — по п. 3.5.1.1.

4.5.1.2. Жидкая часть краски

Массу кадмия в растворе (экстракте) (m_2), F, полученном по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1, вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^3} \cdot \frac{V_2}{V_4} \cdot 25,$$

где b_0, b_1 и V_2 — по п. 3.5.1.2;

V_4 — объем аликвотной доли раствора, взятого для испытания, мл.

Содержание кадмия в жидкой части краски C_{Cd_2}, % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Cd_2} = \frac{m_2}{m_3} \cdot 10^2,$$

где m_3 — по п. 3.5.1 2.

4.5.1.3. Жидкая краска

Содержание общего «растворенного» кадмия в жидкой краске рассчитывают как сумму результатов, полученных по пп. 4.5.1.1 и 4.5.1.2

$$C_{Cd_3} = C_{Cd_1} + C_{Cd_2}.$$

4.5.1.4. Порошковая краска

Содержание общего «растворенного» кадмия в порошковой краске получают при соответствующей модификации формулы по п. 4.5.1.1.

4.5.1.5. Другие испытуемые растворы

Если испытуемые растворы были приготовлены методами, отличающимися от приведенных в ГОСТ Р 50279.1 (п. 4.4.2.3), то необходимо модифицировать формулы расчетов, приведенные в пп. 4.5.1.1 и 4.5.1.2

4.5.2. Точность расчета

Сведения в настоящее время отсутствуют.

5. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытания должен содержать:

а) тип и наименование испытуемого продукта;

б) ссылку на настоящий стандарт;

в) метод отделения твердой фракции испытуемого продукта в соответствии с разд. 6 ГОСТ Р 50279.1 (метод А, Б и В);

г) тип растворителя или смеси растворителей, используемых

для экстрагирования (не предназначается для порошковой краски, см. разд. 7 ГОСТ Р 50279.1);

д) метод определения (ААС или полярографический);

е) результаты испытаний, выраженные в процентах по массе, т. е. содержание «растворенного» кадмия в пигментной части краски, содержание кадмия в жидкой части краски и содержание общего «растворенного» кадмия в жидкой краске или содержание общего «растворенного» кадмия в порошковой краске;

ж) любое отклонение от указанного метода;

з) дату испытания.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН ТК 195 «Материалы лакокрасочные»**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Госстандарта России от 16.09.92 № 1190

   Настоящий стандарт подготовлен методом прямого применения международного стандарта ИСО 3856/4—81 «Лаки и краски. Определение массовой доли «растворенного» металла. Часть 4. Определение массовой доли кадмия. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и полярографический метод»

3. **Введен впервые**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение отечественного нормативно-технического документа	Обозначение соответствующего стандарта	Раздел, подраздел, пункт
ГОСТ 1770—74	ИСО 1042—83	3.3.4, 4.3.8
ГОСТ 6709—72	ИСО 3696—87	3.2, 4.2
ГОСТ 20292—74	ИСО 385/1—84	3.3.3, 4.3.7
ГОСТ 20292—74	ИСО 648—77	4.3.6
ГОСТ Р 50279.1—92	ИСО 6713—84	Разд. 1.5; пп. 3.2.1, 3.4.2.1, 3.4.2.2, 3.5.1.1, 3.5.1.2, 3.5.1.5, 4.5.1.1, 4.5.1.2, 4.5.1.5

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *Р. Н. Корчагина*

Сдано в набор 16.12.92. Подп. в печ. 10.03.93. Усл. печ. л. 0.75. Усл. кр.-отт. 0,75. Уч.-изд. л. 0,67. Тираж 310 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1777

gost.e-ecolog.ru