МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ IEC 62321-7-1— 2022

Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях

Часть 7-1

ХРОМ ШЕСТИВАЛЕНТНЫЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА ШЕСТИВАЛЕНТНОГО Cr(VI) В ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ МЕТАЛЛОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**(IEC 62321-7-1:2015,
Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 7-1: Hexavalent chromium — Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colorimetric method, IDT)**

Издание официальное

**Москва
Российский институт стандартизации
2024**

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 16 мая 2022 г. № 151-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 апреля 2024 г. № 402-ст межгосударственный стандарт ГОСТ IEC 62321-7-1—2022 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2025 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту IEC 62321-7-1:2015 «Определение некоторых веществ в электротехнических изделиях. Часть 7-1. Шестивалентный хром. Определение содержания шестивалентного хрома (Cr(VI)) в бесцветных и окрашенных коррозионностойких покрытиях по металлам колориметрическим методом» («Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 7-1: Hexavalent chromium — Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colorimetric method», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации IEC/TC 111 «Стандартизация в области окружающей среды относительно электрических и электронных товаров и систем» Международной электротехнической комиссии (IEC).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для увязки с наименованиями, принятыми в существующем комплексе межгосударственных стандартов.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© IEC, 2015
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024



В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины, определения и сокращения 2
3.1 Термины и определения 2
3.2 Сокращения 2
4 Реактивы 2
4.1 Общие требования 2
4.2 Реактивы 2
5 Приборы 3
5.1 Общие требования 3
5.2 Оборудование 3
6 Отбор образцов 3
7 Экстракция в кипящей воде 4
8 Калибровка 6
8.1 Приборы с постоянной калибровкой 6
8.2 Калибровка приборов 6
9 Обработка результатов измерения 7
10 Прецизионность измерений 7
11 Обеспечение и контроль качества 7
11.1 Проверка работоспособности колориметрического прибора 7
11.2 Предел обнаружения (LOD) и предел количественного определения (LOQ) 8
12 Протокол испытаний 8
Приложение А (справочное) Международное межлабораторное исследование противокоррозионных покрытий. Обзор данных 11
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 13
Библиография 14

Введение

Широкое использование изделий электротехнического назначения повысило внимание к их воздействию на окружающую среду. Во многих странах мира были приняты технические документы, предусматривающие определенный порядок работы с отходами, веществами и затраченной энергией при использовании электротехнических изделий.

Использование таких веществ, как свинец Pb, кадмий Cd и полибромированные дифениловые эфиры (PBDE), в электротехнических изделиях регламентируется национальным законодательством.

Настоящий стандарт применяют совместно с IEC 62321-1.

Настоящий стандарт устанавливает методику качественного определения наличия шестивалентного хрома Cr(VI) в защитных покрытиях металлических образцов с использованием экстракции в кипящей воде в соответствующих разделах и (или) пунктах, которые дополняют, заменяют или исключают соответствующие разделы и (или) пункты IEC 62321-1.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях

Часть 7-1

ХРОМ ШЕСТИВАЛЕНТНЫЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА ШЕСТИВАЛЕНТНОГО Cr(VI) В ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ МЕТАЛЛОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Determination of regulated substances in electrotechnical products. Part 7-1. Hexavalent chromium. Presence of hexavalent chromium Cr(VI) in protective coatings on metals by the colorimetric method

Дата введения — 2025—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику качественного определения наличия шестивалентного хрома Cr(VI) в защитных покрытиях металлических образцов с использованием экстракции в кипящей воде.

Ввиду высокой реакционной способности концентрация шестивалентного хрома Cr(VI) в защитном покрытии может кардинально изменяться со временем и в зависимости от условий хранения. Поскольку сведения об условиях хранения до предоставления образцов точно не определены или не предоставляются вместе с образцами, этот метод устанавливает способ определения содержания шестивалентного хрома Cr(VI) на основе количеств, обнаруженных в слое покрытия во время проведения испытаний. Для испытания образцов со свеженанесенным покрытием необходимо выждать не менее 5 дней (после нанесения покрытия), чтобы обеспечить стабилизацию химического состава покрытия. Этот период ожидания позволяет полностью завершить возможный процесс последующего окисления трехвалентного хрома Cr(III) до шестивалентного хрома Cr(VI) перед началом испытания.

Наличие шестивалентного хрома Cr(VI) определяется массой шестивалентного хрома Cr(VI) на единицу площади поверхности покрытия в мкг/см^2. Этот подход является предпочтительным, поскольку массу защитного покрытия часто трудно точно измерить после производства. С точки зрения технологии нанесения покрытий промышленность в целом либо перешла на использование реактивов, которые не основаны на шестивалентном хроме Cr(VI) и в которых шестивалентный хром Cr(VI) должен присутствовать в незначительном количестве или отсутствовать, либо использует классические реактивы на основе шестивалентного хрома Cr(VI), в которых его концентрации значительны и могут быть обнаружены с необходимой достоверностью.

Учитывая данные изменения нанесения покрытий в промышленной отрасли, качественное определение наличия или отсутствия шестивалентного хрома Cr(VI) часто бывает достаточным для целей испытания на соответствие.

В данной методике, если в образце обнаруживают шестивалентный хром Cr(VI) и значение его концентрации менее LOQ (предела количественного определения) 0,10 мкг/см^2, образец считается соответствующим по содержанию шестивалентного хрома Cr(VI). Поскольку шестивалентный хром Cr(VI) не может быть равномерно распределен в покрытии даже в пределах одной и той же партии образцов, то установлена «серая зона» между значениями 0,10 и 0,13 мкг/см^2 как «неубедительная» во избежание искажения результатов, полученных из-за изменения состава покрытия. В данном случае может потребоваться дополнительное испытание для подтверждения наличия шестивалентного хрома Cr(VI). Когда концентрация шестивалентного хрома Cr(VI) превышает значение 0,13 мкг/см^2, образец считается несоответствующим по содержанию шестивалентного хрома Cr(VI) в покрытии.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

IEC 62321-1, Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 1: Introduction and overview (Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 1. Введение и обзор)

IEC 62321-2, Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation (Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 2. Разборка, отсоединение и механическая подготовка образца)

ISO 78-2, Chemistry — Layouts for standards — Part 2: Methods of chemical analysis (Химия. Структура стандартов. Часть 2. Методы химического анализа)

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для аналитических лабораторий. Технические требования и методы испытаний)

3 Термины, определения и сокращения

3.1 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по IEC 62321-1.

3.2 Сокращения

В настоящем стандарте применены сокращения по IEC 62321-1.

4 Реактивы

4.1 Общие требования

Если не указано иное, то необходимо использовать только стандартизированные реактивы соответствующей степени чистоты.

4.2 Реактивы

Должны использоваться следующие реактивы:

a) 1,5-дифенилкарбазид, ч. д. а. (чистый для анализа);

b) основной раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$: в стеклянном сосуде взвешивают 0,113 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (ч. д. а., высушенный перед использованием при 100 °С в течение 1 ч) (см. перечисление a) 5.2), растворяют в воде (см. перечисление f) 4.2) и разбавляют водой (см. перечисление f) 4.2) в мерной колбе вместимостью 1000 мл (см. перечисление e) 5.2) до метки. Плотно закрывают сосуд с раствором колпачком или пробкой. Срок годности такого раствора составляет один год;

c) стандартные растворы сравнения с содержанием дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, эквивалентным 0,10 и 0,13 мкг/см^2: в данном методе стандартные растворы сравнения с концентрацией 0,10 и 0,13 мкг/мл соответствуют содержанию на поверхности образцов 0,10 и 0,13 мкг/см^2. Для приготовления стандартного раствора сравнения, эквивалентного значению 0,10 мкг/см^2, с помощью пипетки (см.перечисление f) 5.2) добавляют 2,5 мл основного раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (см. перечисление b) 4.2) в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой. Для приготовления стандартного раствора сравнения, эквивалентного значению 0,13 мкг/см^2, с помощью пипетки (см.перечисление f) 5.2) добавляют 3,3 мл основного раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (см. перечисление b) 4.2) в мерную колбу вместимостью 1000 мл (см. перечисление e) 5.2) и доводят до метки водой;

d) ацетон (ч. д. а.);

e) раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (массовая доля 75 %) (ч. д. а.);

f) вода, степень чистоты первая по ISO 3696 без каких-либо примесей.

5 Приборы

5.1 Общие требования

Все лабораторное оборудование многократного использования (из стекла, кварца, полиэтилена, политетрафторэтилена (PTFE) и т. д.), включая чашки для образцов (контейнеры), должно погружаться на ночь в воду с моющим средством лабораторного класса, затем ополаскиваться проточной водопроводной водой и вновь погружаться на 4 ч или более в раствор азотной кислоты HNO_3 (с объемной долей 20 %) или в смесь разбавленных азотной и соляной кислот (HNO_3 : HCl: H_2O = 1 : 2 : 9) с последующим ополаскиванием водой (см. перечисление f) 4.2).

5.2 Оборудование

Для анализа должно использоваться следующее оборудование:

a) весы аналитические с точностью измерения 0,10 мг;

b) термометр или другое устройство для измерения температуры до 100 °C;

c) прибор колориметрический: спектрофотометр для использования при длине волны 540 нм, обеспечивающий длину светового пути 1 см или более, или фотометр с фильтром, обеспечивающий длину светового пути 1 см или более, оснащенный желто-зеленым фильтром с максимальным коэффициентом пропускания при длине волны, близкой к 540 нм;

d) кипелки (центры кипения), кусочки из неглазурованного фарфора;

e) посуда мерная: посуда класса A или аналогичная с приемлемой точностью и прецизионностью.

Допускается также использование другого мерного оборудования для измерения объема (с приемлемой точностью и прецизионностью измерения (например, автоматические разбавители));

f) пипетки градуированные в ассортименте: стеклянная посуда класса A или аналог с приемлемой точностью и прецизионностью измерения;

g) стакан градуированный из боросиликатного стекла или кварца вместимостью 250 мл или аналог;

h) устройство нагревающее, способное обеспечить кипение раствора при экстракции;

i) мембраны фильтровальные (0,45 мкм) предпочтительно на целлюлозной основе или из поликарбоната;

j) бумага шлифовальная на основе карбида кремния SiC с зернистостью 800 или аналог;

k) стекло предметное.

6 Отбор образцов

Образцы не должны храниться в средах, где может произойти окисление трехвалентного хрома Cr(III) до шестивалентного хрома Cr(VI). По прибытии образцы должны храниться в условиях окружающей среды до начала испытаний. Условия окружающей среды: относительная влажность от 45 % до 75 %, температура в диапазоне от 15 °C до 35 °C.

В некоторых случаях может потребоваться механическая разборка или разделение для получения образцов для испытаний; в таком случае она выполняется в соответствии с IEC 62321-2 для отбора образцов.

Перед проведением испытаний на поверхности образца не должно быть никаких загрязнений, следов пальцев и пятен. Если поверхность покрыта жидким маслом, то его необходимо удалить перед проведением испытания с помощью чистой мягкой лабораторной ветоши, смоченной в подходящем растворителе, или посредством промывки поверхности подходящим растворителем при температуре окружающей среды. Образцы не должны подвергаться принудительной сушке при температуре свыше 35 °C. Не допускается обработка образцов в щелочных растворах, так как щелочь может разрушить противокоррозионное покрытие.

Если поверхность образца защищена полимерным покрытием, допускается мягкая шлифовка, например шлифовальной бумагой (см. перечисление j) 5.2) для снятия полимерного слоя, но без удаления противокоррозионного покрытия образца. Могут использоваться другие способы удаления, если они показали аналогичную или более высокую эффективность.

Поскольку шестивалентный хром Cr(VI) токсичен для человека, при работе со всеми потенциально содержащими шестивалентный хром Cr(VI) образцами и реактивами, используемыми в методе, следует соблюдать соответствующие меры предосторожности. Растворы или отходы, содержащие шестива-

лентный хром Cr(VI), должны утилизироваться надлежащим образом. Например, аскорбиновая кислота или другие восстановители могут использоваться для восстановления шестивалентного хрома Cr(VI) до трехвалентного хрома Cr(III) перед утилизацией.

7 Экстракция в кипящей воде

Процесс экстракции в кипящей воде состоит в следующем:

a) готовят проверочный раствор следующим образом: растворяют 0,5 г дифенилкарбазида (см. перечисление a) 4.2) в 50 мл ацетона (в соответствии с перечислением d) 4.2). После растворения медленно перемешивают и добавляют 50 мл воды (см. перечисление f) 4.2) (быстрое перемешивание может привести к осаждению дифенилкарбазида). Для максимальной стабильности приготовленный раствор следует хранить в холодильнике при температуре (7 ± 2) °C в емкости из янтарно-желтого стекла. Если раствор изменит цвет, то его применять не допускается;

b) испытуемый образец должен иметь площадь поверхности (50 ± 5) см^2. Для крепежных изделий или образцов с меньшей площадью поверхности необходимо использовать подходящее количество образцов, чтобы получить общую необходимую площадь поверхности. В случаях, когда получение общей площади поверхности (50 ± 5) см^2 невозможно, допускается использовать уменьшенную общую площадь поверхности образца за счет уменьшения объема воды, используемой для экстракции, при сохранении того же соотношения площади поверхности к объему воды (1 см^2 : 1 мл). Рекомендуемая минимальная площадь поверхности составляет 25 см^2. Аналогично допускается использование большей площади поверхности образца при сохранении указанного соотношения. Изменения регистрируют в протоколе испытаний.

Площадь поверхности образцов со сложной поверхностью можно определить по технологической спецификации образца (например, по чертежам), если таковые имеются, или по его размерам и форме. Например, винт с плоской потайной головкой может рассматриваться как один металлический цилиндр (стержень винта), смежный с одним металлическим конусом (головка винта), как показано на рисунке 1.

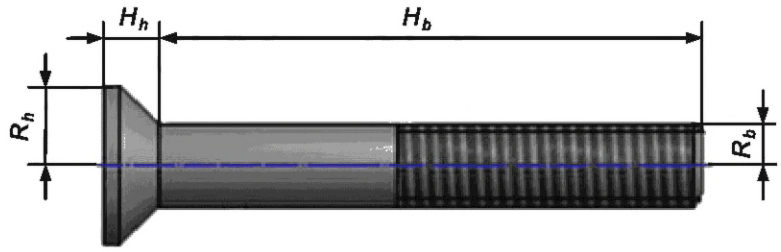

Рисунок 1 — Размеры корпуса и головки винта

Расчетная площадь поверхности корпуса винта рассчитывается по формуле (1)

$$S_b = 2\pi R_b H_b + \pi(R_b)^2, \quad (1)$$

где S_b — расчетная площадь поверхности стержня винта;
R_b — радиус стержня винта;
H_b — высота стержня винта.

Расчетная площадь поверхности головки винта рассчитывается по формуле (2)

$$S_h = \pi R_h \sqrt{\left(H_h^2 + R_h^2\right)} + \pi R_h^2, \quad (2)$$

где S_h — расчетная площадь поверхности стержня винта;
R_h — верхний радиус головки винта;
H_h — высота головки винта.

Общая расчетная площадь поверхности винта рассчитывается по формуле (3)

$$S_t = S_h + S_b, \quad (3)$$

где S_t — общая расчетная площадь поверхности винта.

Примечание — Немецкая ассоциация крепежных изделий Deutscher Schraubenverband E.V. (DSV) предлагает программу расчета площади поверхности крепежных изделий проводить с помощью Международной системы данных о материалах (IMDS). Ограничения этого инструмента задокументированы в программе, и пользователи должны убедиться, что этот инструмент применим к интересующей выборке;

c) добавляют кусочки неглазурованного фарфора (см. перечисление d) 5.2) и 50 мл воды (см. перечисление f) 4.2) в градуированный стакан (см. перечисление g) 5.2). Нагревают воду (см. перечисление f) 4.2) до температуры кипения (см. перечисления b) и h) 5.2) и кипятят, чтобы удалить растворенный в воде кислород, в течение не менее 10 мин, сохраняя объем воды, накрыв стакан предметным стеклом для поддержания объема воды (см. перечисления k) и g) 5.2). Затем полностью погружают образец в кипящую воду. Накрывают стакан предметным стеклом (см. перечисление k) 5.2). Выдерживают образец в течение (10 ± 0,5) мин после возобновления кипения. При необходимости добавляют воду (см. перечисление f) 4.2), чтобы образец был полностью погружен в воду во время экстракции. Извлекают образец и дают полученному раствору остыть до температуры окружающей среды. Раствор должен быть бесцветным и без осадка. Доводят объем до 50 мл. Если раствор имеет молочный цвет или осадок, то необходимо отфильтровать раствор через мембранный фильтр (см. перечисление i) 5.2) в сухой стакан (см. перечисление g) 5.2) и довести объем до 50 мл;

d) добавляют 1 мл раствора ортофосфорной кислоты (см. перечисление e) 4.2) и хорошо перемешивают. Переливают 25 мл раствора с помощью мерного цилиндра (см. перечисления e) и g) 5.2) в другой сухой стакан. Добавляют 1 мл раствора аналита (см. перечисление a) раздела 7), перемешивают и наблюдают за цветом. Если в образце содержится шестивалентный хром Cr(VI), через 10 мин появится красно-фиолетовая окраска. Оставшаяся часть экстракта будет использоваться в качестве холостой пробы;

e) если есть влияние примесей на цвет (например, от красителя покрытия), то необходимо выполнить коррекцию по холостой пробе. Перемещают порцию анализируемого раствора в абсорбционную ячейку колориметрического прибора (см. перечисление c) 5.2). С помощью колориметрического прибора (см. перечисление c) 5.2) измеряют поглощение при длине волны 540 нм относительно холостой пробы (см. перечисление d) раздела 7). Проводят три измерения и среднее арифметическое полученных значений принимают за итоговое значение поглощения образца. В некоторых случаях, в зависимости от типа используемого спектрометра, может потребоваться ручная корректировка по холостой пробе в полученных данных;

f) помещают в стакан (см. перечисление c) 4.2) 50 мл стандартного раствора сравнения, эквивалентного содержанию шестивалентного хрома Cr(VI) 0,10 мкг/см^2 (см. перечисление g) 5.2). Добавляют 1 мл раствора ортофосфорной кислоты (см. перечисление e) 4.2) и хорошо перемешивают. Добавляют 2 мл проверочного раствора (см. перечисление a) раздела 7), перемешивают и выжидают 10 мин до появления окрашивания раствора (изменение цвета раствора). Измеряют коэффициент поглощения три раза, как указано выше. Определяют среднеарифметическое значение трех измерений как конечный результат значения коэффициента поглощения стандартного раствора сравнения;

g) помещают 50 мл стандартного раствора сравнения, эквивалентного содержанию шестивалентного хрома Cr(VI) 0,13 мкг/см^2 (см. перечисление c) 4.2), в стакан (см. перечисление g) 5.2). Добавляют 1 мл раствора ортофосфорной кислоты (см. перечисление e) 4.2) и хорошо перемешивают. Добавляют 2 мл проверочного раствора (см. перечисление a) раздела 7), перемешивают и выжидают 10 мин до появления окрашивания (изменения цвета). Измеряют коэффициент поглощения три раза, как указано выше. Определяют среднеарифметическое значение трех измерений как конечный результат значения коэффициента поглощения стандартного раствора сравнения;

h) если значение коэффициента поглощения, полученное по методу определения, приведенному в перечислении d) или e) раздела 7, меньше коэффициента поглощения, эквивалентного значению 0,10 мкг/см^2 стандартного раствора сравнения (см. перечисление c) 4.2), полученного по методу определения в соответствии с перечислением f) раздела 7, то образец считается соответствующим по содержанию шестивалентного хрома Cr(VI) (см. таблицу 1);

i) если значение коэффициента поглощения, полученное в соответствии с методом определения, указанным в перечислении d) или e) раздела 7, находится между значениями 0,10 и 0,13 мкг/см^2, эквивалентными стандартным растворам сравнения (см. перечисление c) 4.2), полученным в соответствии с методом определения, указанным в перечислении f) или g) раздела 7, то образец находится в «серой зоне», где наличие или отсутствие шестивалентного хрома Cr(VI) в образце является неопределенным (см. таблицу 1);

j) если значение коэффициента поглощения, полученное в соответствии с методом определения, указанным в перечислении d) или e) раздела 7, больше, чем значение коэффициента поглощения, эквивалентного значению стандартного раствора сравнения 0,13 мкг/см^2 (см. перечисление c) 4.2), полученного в соответствии с методом определения, указанным в перечислении g) раздела 7, то образец считается несоответствующим по содержанию шестивалентного хрома Cr(VI) (см. таблицу 1).

В случае, когда цвет образца после колориметрической реакции значительно более интенсивный, чем цвет стандартного раствора сравнения, эквивалентного 0,13 мкг/см^2, так что результат может быть определен как несоответствующий по содержанию шестивалентного хрома Cr(VI), то измерение с помощью колориметрического прибора не требуется. Однако в протоколе испытаний должно быть четко указано, что результат значительно превышает 0,13 мкг/см^2 на основании визуального наблюдения, а колориметрические измерения не проводились. Колориметрические измерения проводят, если содержание шестивалентного хрома Cr(VI) не превышает значения 0,13 мкг/см^2.

Таблица 1 — Сравнение со стандартным раствором и интерпретация результатов

Колориметрический результат (концентрация Cr(VI))	Качественный результат (квалификация результата)
Концентрация Cr(VI) в образце исследуемого раствора меньше, чем в стандартном растворе сравнения, эквивалентном 0,10 мкг/см^2	Проба не содержит Cr(VI), концентрация Cr(VI) в покрытии ниже предела количественного определения. Покрытие считается не содержащим Cr(VI)
Концентрация Cr(VI) в образце исследуемого раствора находится между концентрациями стандартного раствора сравнения, эквивалентного 0,10 мкг/см^2, и стандартного раствора сравнения, эквивалентного 0,13 мкг/см^2	Результат считается неубедительным, неизбежные изменения химического состава покрытия могли повлиять на результаты анализа. Рекомендация: если имеются дополнительные образцы, необходимо выполнить всего три измерения для увеличения выборки (анализ поверхности дополнительных образцов). Для окончательного вывода о содержании используют усредненный результат трех измерений
Концентрация Cr(VI) в образце исследуемого раствора больше, чем в стандартном растворе сравнения, эквивалентном 0,13 мкг/см^2	Проба содержит Cr(VI), концентрация Cr(VI) в покрытии выше предела количественного определения и статистической погрешности. Покрытие образца считается содержащим Cr(VI)

8 Калибровка

8.1 Приборы с постоянной калибровкой

Колориметрические приборы, разработанные специально для обнаружения шестивалентного хрома при длине волны 540 нм, могут иметь постоянную калибровку, представленную изготовителем, и тогда в дальнейшем калибровка не требуется. Необходимо обратиться к инструкциям изготовителя, чтобы убедиться, что прибор работает должным образом и его рабочий диапазон подходит для данного анализа.

8.2 Калибровка приборов

8.2.1 Калибровка колориметрического прибора должна проводиться с использованием как минимум холостой пробы и трех стандартных растворов. Концентрации стандартных растворов должны находиться в пределах концентраций двух стандартных растворов сравнения (0,10 и 0,13 мкг/мл).

8.2.2 Устанавливают колориметрический прибор на нуль с помощью холостого стандарта с концентрацией 0,0 мкг/мл и сохраняют данный раствор для повторной установки прибора на нуль перед измерением образцов и стандартных растворов.

8.2.3 Проводят измерения стандартных растворов. Выстраивают калибровочную кривую и определяют линейную зависимость поглощения (ордината или ось y) от концентрации шестивалентного хрома Cr(VI) в мкг/мл (абсцисса или ось x) по результатам измерения каждого стандартного раствора, включая результат измерения холостой пробы с концентрацией 0,0 мкг/мл.

8.2.4 Калибровочная кривая (линейная зависимость, проходящая через начало координат) должна иметь коэффициент корреляции ≥0,995, в противном случае должна быть построена новая кривая.

8.2.5 Калибровочные кривые могут использоваться в течение одного месяца с момента их создания.

9 Обработка результатов измерения

Концентрация шестивалентного хрома Cr(VI) рассчитывается в соответствии с формулой (4)

$$C(\mathrm{VI}) = \frac{(C - B) \cdot V}{A} \cdot DF, \quad (4)$$

где C(VI) — концентрация шестивалентного хрома Cr(VI) в образце покрытия, мкг/см^2;
C — концентрация шестивалентного хрома Cr(VI) в анализируемом растворе, мкг/мл;
B — концентрация холостого раствора для пробоподготовки, мкг/мл;
V — объем экстракта, мл;
A — площадь поверхности образца, см^2;
DF — коэффициент разбавления (если разбавление не производится, то DF = 1).

10 Прецизионность измерений

Поскольку качественный характер данного метода не позволяет провести оценку повторяемости и воспроизводимости (в соответствии с ISO 78-2:1999 (приложение B)), приведенные ниже результаты прецизионности измерений были взяты из 111/320/INF [1].

- Семь лабораторий предоставили по три результата измерений, а одна лаборатория — два результата измерений, полученных при испытании металлической пластины, покрытой шестивалентным хромом Cr(VI) (IIS4B-A1). Все 23 результата показали наличие шестивалентного хрома Cr(VI) (содержание более 0,13 мкг/см^2).

- Восемь лабораторий предоставили по три результата измерений, полученных при испытании металлического винта, покрытого шестивалентным хромом Cr(VI) (IIS4B-D4). Все 24 результата показали наличие шестивалентного хрома Cr(VI) (содержание более 0,13 мкг/см^2).

- Восемь лабораторий предоставили по три результата измерений, полученных при испытании металлической пластины, покрытой трехвалентным хромом Cr(VI) (IIS4B-B2). Двадцать результатов показали отсутствие шестивалентного хрома Cr(VI) (содержание менее 0,10 мкг/см^2), три результата были неубедительными в отношении наличия шестивалентного хрома Cr(VI) (содержание более или равное 0,10 мкг/см^2 и менее или равное 0,13 мкг/см^2) и один результат показал наличие шестивалентного хрома (содержание более или равное 0,13 мкг/см^2).

- Восемь лабораторий предоставили по три результата измерений, полученных при испытании металлического винта, покрытого трехвалентным хромом (IIS4B-E5). Все 24 результата показали отсутствие шестивалентного хрома (содержание менее 0,10 мкг/см^2).

- Восемь лабораторий предоставили по три результата измерений, полученных при испытании металлической пластины, не содержащей хрома (IIS4B-C3). Все 24 результата показали отсутствие шестивалентного хрома Cr(VI) (содержание менее 0,10 мкг/см^2).

В приложении A приведены дополнительные данные.

11 Обеспечение и контроль качества

11.1 Проверка работоспособности колориметрического прибора

11.1.1 Независимо от типа прибора проверка рабочих характеристик с использованием двух эквивалентных стандартных растворов сравнения должна проводиться до проведения испытаний образцов и в конце каждой последовательности отбора проб, чтобы убедиться, что прибор работает должным образом.

11.1.2 В случае если любой из эквивалентных стандартных растворов сравнения, измеренных до испытания образца, показывает концентрации, отличающиеся от ожидаемых значений концентраций (0,10 и 0,13 мкг/мл) более чем на 15 %, то следует повторно провести калибровку.

11.1.3 В случае если любой из эквивалентных стандартных растворов сравнения, измеренных после отбора проб, показывает концентрации, отличающиеся от ожидаемых значений более чем на 15 %, то калибровку и испытания всех образцов следует повторить.

11.2 Предел обнаружения (LOD) и предел количественного определения (LOQ)

Предел обнаружения (LOD) или предел обнаружения метода (MDL) в общем случае представляют собой наименьшее количество или концентрацию аналита в испытуемом образце, которые можно достоверно отличить от нуля для данной системы измерения.

Пределы обнаружения, получаемые с помощью приборов, представляют собой способность приборов различать низкие концентрации аналита от нуля в холостой пробе или стандартном растворе и обычно используются изготовителем для демонстрации измерительных возможностей системы (например, атомно-абсорбционного спектрометра). Значение предела обнаружения, полученное с помощью прибора, значительно ниже, чем значение предела обнаружения, полученное в процессе измерения аналитическим методом.

Пределы обнаружения всех аналитических методов лучше всего определяются экспериментальным путем посредством проведения повторных независимых измерений матриц образцов с низким уровнем или обогащенных образцов, охватывающих всю процедуру испытаний, включая экстракцию или разложение образца. Для анализа рекомендуется провести не менее шести измерений с концентрацией аналита, которая в 3—5 раз превышает расчетный предел обнаружения метода. Для того чтобы определить весь предел обнаружения метода для всей процедуры испытания, стандартное отклонение повторных измерений следует умножить на соответствующий коэффициент. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) рекомендует использовать коэффициент 3 для минимального количества из шести измерений, в то время как Управление по охране окружающей среды США (USEPA) использует односторонний доверительный интервал с множителем, равным значению критерия Стьюдента (*t*-критерий), выбранному для нескольких повторных испытаний и значения доверительной вероятности (например, $t = 3{,}36$ для шести повторных испытаний для 99 %-ной доверительной вероятности).

Все анализы, используемые для расчета предела обнаружения метода (MDL), должны быть последовательными. Предел обнаружения (LOD) или предел обнаружения метода (MDL) определяли с использованием соответствующих значений *t*-критерия Стьюдента и *t*-статистики, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 — Значения *t*-критерия Стьюдента, используемые для расчета предела обнаружения метода (LOD или MDL = *t*-статистика × стандартное отклонение (sn – 1))

Количество образцов	*t*-критерий Стьюдента (99 %-ная доверительная вероятность)	Количество образцов	*t*-критерий Стьюдента (99 %-ная доверительная вероятность)
6	3,36	9	2,90
7	3,14	10	2,82
8	3,00		

Предел количественного определения (LOQ) или расчетный предел количественного определения для заданной измерительной системы можно выразить как наименьшую концентрацию, которая может быть точно определена с заданной или допустимой погрешностью в условиях лабораторных испытаний. Допустимый предел прецизионности определяется как 10 %-ное относительное стандартное отклонение или выражается как постоянная величина, кратная (от 2 до 10) пределу обнаружения метода.

12 Протокол испытаний

В разделе приводится информация, которая должна быть отражена в протоколе испытаний, в котором необходимо отразить следующие результаты испытаний:

a) образец;
b) применяемый международный стандарт (включая год его публикации);
c) применяемый метод (если стандарт включает несколько);
d) предел обнаружения (LOD) или предел количественного определения (LOQ);
e) любые допустимые отклонения от процедуры (объем выборки, объем извлечения и т. д.);
f) любые наблюдаемые необычные особенности;
g) дата испытаний;

h) численное значение результата, округленное до двух значащих цифр, в соответствии с форматом, изложенным в таблице 3, и текстом в таблице 3, который соответствует числовому(ым) результату(ам).

Визуальное сравнение разрешено только в случае подтвержденного наличия шестивалентного хрома Cr(VI). В противном случае числовой результат (в мкг/см^2) должен быть указан в протоколе испытаний.

Таблица 3 — Отчетная таблица

Идентификация образца	Результаты колориметрического определения (по массе на площадь поверхности, мкг/см^2)	Концентрация Cr(VI) в образце составляет:	Результаты
Наименование образца	Числовой результат, полученный колориметрическим измерением и уравнением 4	<0,10 мкг/см^2	Образец не содержит Cr(VI), концентрация Cr(VI) ниже предела количественного определения. Покрытие считается не содержащим Cr(VI)
		или	
		≥0,10 и ≤0,13 мкг/см^2	Результат считается неоднозначным, неизбежные изменения покрытия могут повлиять на результаты испытаний. Рекомендация: если имеются дополнительные образцы, то необходимо выполнить в общей сложности три испытания для увеличения площади поверхности отбора проб, в качестве итогового значения необходимо использовать усредненный результат трех испытаний
		или	
		>0,13 мкг/см^2	Образец содержит Cr(VI), концентрация Cr(VI) выше предела количественного определения и статистической погрешности. Считается, что покрытие образца содержит Cr(VI)
или			
Наименование образца	Раствор образца имеет значительно более интенсивную окраску, чем стандартный раствор сравнения, эквивалентный содержанию Cr(VI) 0,13 мкг/см^2	>0,13 мкг/см^2	Образец содержит Cr(VI) только на основании визуального сравнения. Колориметрическое измерение не проводилось. (Визуальное сравнение разрешено только в случае подтверждения наличия Cr(VI), и фактическое значение содержания Cr(VI) в мкг/см^2 не требуется.)

В таблице 4 приведены примеры отчетов с результатами испытания:

Образец № 1: 0,060 мкг/см^2.

Образец № 2: 0,19 мкг/см^2.

Образец № 3: 0,11 мкг/см^2.

Образец № 4: раствор образца имеет значительно более интенсивную окраску, чем стандартный раствор сравнения, эквивалентный содержанию шестивалентного хрома Cr(VI) 0,13 мкг/см^2, и заявитель не требует конкретных значений содержания шестивалентного хрома Cr(VI).

Таблица 4 — Пример заполненной отчетной таблицы

Наименование образца	Результаты колориметрического определения (по массе на площадь поверхности, мкг/см^2)	Концентрация Cr(VI) в образце составляет:	Результаты
Образец № 1	0,060 мкг/см^2	Менее 0,10 мкг/см^2	Образец не содержит Cr(VI), концентрация Cr(VI) ниже предела количественного определения. Покрытие считается не содержащим Cr(VI)

Окончание таблицы 4

Наименование образца	Результаты колориметрического определения (по массе на площадь поверхности, мкг/см^2)	Концентрация Cr(VI) в образце составляет:	Результаты
Образец № 2	0,19 мкг/см^2	Более 0,13 мкг/см^2	Образец содержит Cr(VI), концентрация Cr(VI) выше предела количественного определения и статистической погрешности. Считается, что покрытие образца содержит Cr(VI)
Образец № 3	0,11 мкг/см^2	От 0,10 до 0,13 мкг/см^2	Результат считается неоднозначным, неизбежные изменения покрытия могут повлиять на результаты испытаний. Рекомендация: если имеются дополнительные образцы, то необходимо выполнить в общей сложности три испытания для увеличения площади поверхности отбора проб, в качестве итогового значения использовать усредненный результат трех испытаний
Образец № 4	Раствор образца имеет значительно более интенсивную окраску, чем стандартный раствор сравнения, эквивалентный содержанию Cr(VI) 0,13 мкг/см^2	Более 0,13 мкг/см^2	Образец содержит Cr(VI) только на основании визуального сравнения. Колориметрическое измерение не проводилось. (Визуальное сравнение разрешено только в случае подтверждения наличия Cr(VI), и фактическое значение в мкг/см^2 не требуется.)

Приложение А
(справочное)

Международное межлабораторное исследование противокоррозионных покрытий. Обзор данных

Для образцов, содержащих шестивалентный хром Cr(VI), его концентрация, полученная с помощью колориметрического прибора, широко варьировалась в разных лабораториях в пределах каждого типа образцов (см. рисунок А.1). Значения концентрации варьируются от 0,40 до 8,12 мкг/см^2 (IIS4B-A1) и от 0,48 до 4,70 мкг/см^2 (IIS4B-D4). Однако все сообщенные значения явно превышали 0,10 мкг/см^2. Учитывая, что все образцы в пределах каждого типа образцов были произведены в одной и той же партии образцов, одним из объяснений такого широкого распределения внутри каждого типа образцов является неполная экстракция. Инструментальное измерение концентрации было эффективным для распознавания покрытий, содержащих шестивалентный хром Cr(VI), в течение периода времени, указанного в методике, однако результаты могут не отражать общее содержание шестивалентного хрома Cr(VI) в образцах.

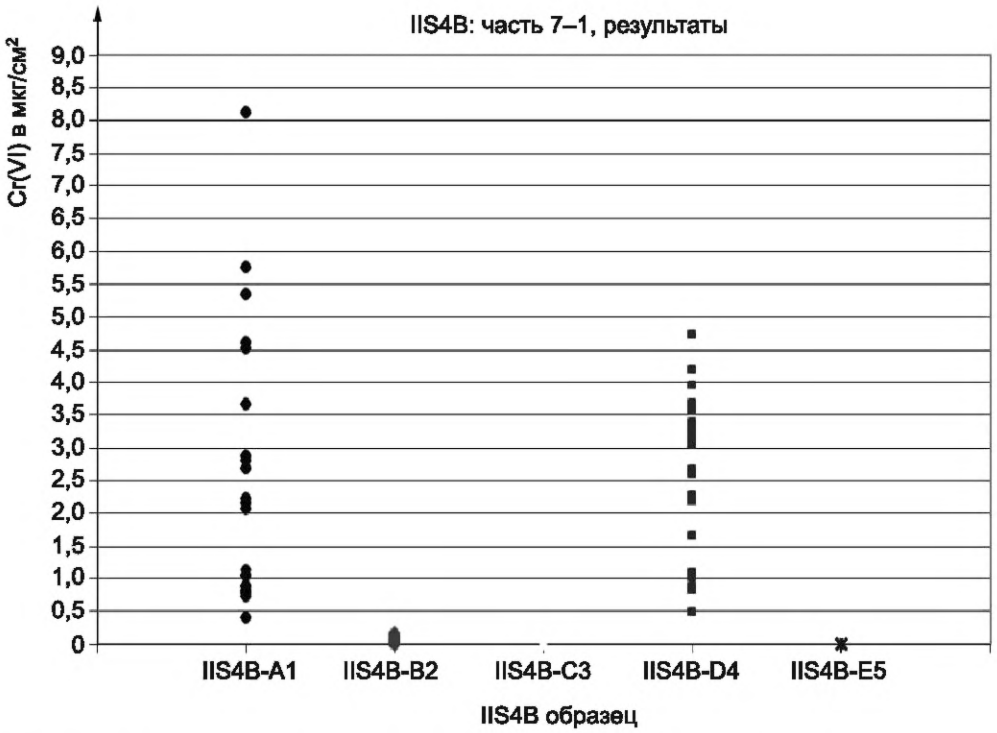

Рисунок А.1 — Концентрация шестивалентного хрома Cr(VI), измеренная на основе площади поверхности для всех образцов

Для образцов, которые, как ожидается, не будут содержать шестивалентный хром Cr(VI), большинство обнаруженных концентраций шестивалентного хрома Cr(VI) были зарегистрированы со значением менее 0,10 мкг/см^2 (образец IIS4B-B2, C3 и E5), и только в одном случае (лаборатория B05, образец IIS4B-B2) сообщалось о среднем значении (X) 0,109 мкг/см^2. Наибольшее зарегистрированное значение составило 0,16 мкг/см^2 (см. рисунок А.2), однако среднее арифметическое значение (X), указанное в этой лаборатории, было ниже 0,10 мкг/см^2 (лаборатория B02, образец IIS4B-B2). Данное исследование подтвердило, что предел количественного определения по стандарту DIN-EN 15205 [2] 0,10 мкг/см^2 дает более надежное подтверждение наличия или отсутствия шестивалентного хрома Cr(VI).

Кроме того, среднеарифметическое всех значений 24 (n = 24), данных в образце IIS4B-B2, составляло 0,058 мкг/см^2 со стандартным отклонением ±0,043 мкг/см^2. Это изменение, скорее всего, связано с распределением шестивалентного хрома Cr(VI), который, если присутствует, неравномерно распределен по образцу даже в пределах одной партии. При 95 %-ной доверительной вероятности это значение составляет (0,058 ± 0,018) мкг/см^2; относительное отклонение — ±31 %. Учитывая это относительное отклонение, обосновано, что значение концентрации шестивалентного хрома Cr(VI) до 0,13 мкг/см^2 все еще находится в пределах статистической погрешности и совпадает со значением ниже порогового предела 0,10 мкг/см^2 с 95 %-ной доверительной вероятностью.

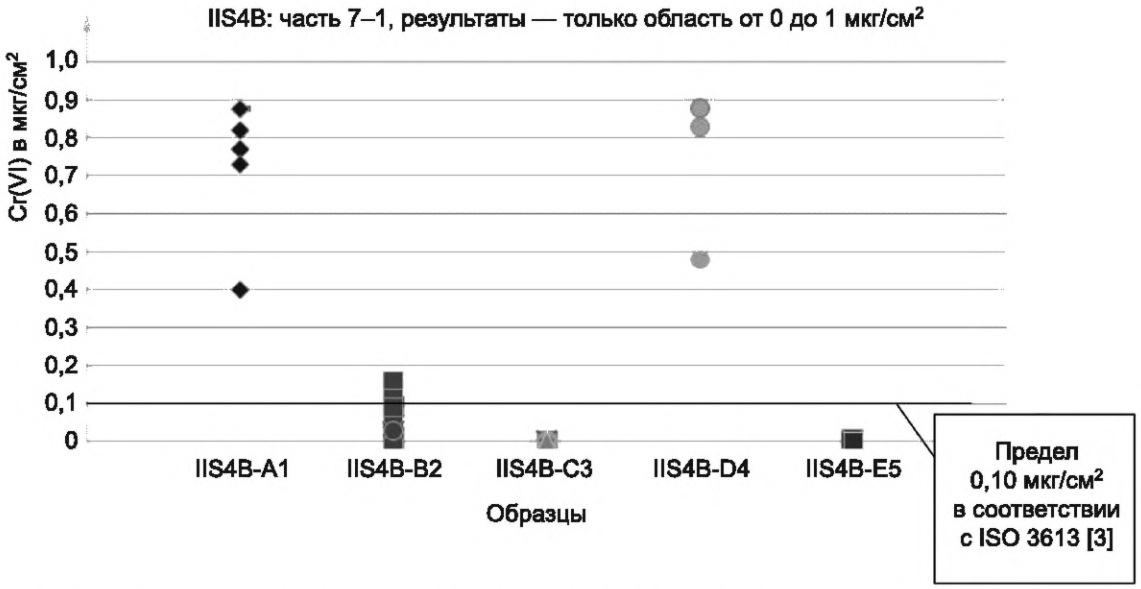

Рисунок А.2 — Концентрация шестивалентного хрома Cr(VI) в зависимости от площади поверхности, увеличенное изображение от 0 до 1 мкг/см^2

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным и национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного и национального стандарта
IEC 62321-1	IDT	ГОСТ IEC 62321-1—2016 «Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 1. Введение и обзор (IEC 62321-1:2013)»
IEC 62321-2	IDT	ГОСТ IEC 62321-2—2016 «Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 2. Разборка, отсоединение и механическая подготовка образца (IEC 62321-2:2013)»
ISO 78-2	—	*
ISO 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля»

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированный стандарт.

Библиография

[1] 111/320/INF, Report of the Fourth International Interlaboratory Study (IIS4B) on IEC 62321-7-1: Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 7-1: Hexavalent chromium — Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colorimetric method (Отчет четвертого международного межлабораторного исследования (IIS4B) по IEC 62321-7-1. Определение некоторых веществ в электротехнической продукции. Часть 7-1. Шестивалентный хром. Определение шестивалентного хрома (Cr(VI)) в бесцветных и цветных антикоррозионных покрытиях на металлах колориметрическим методом)

[2] DIN-EN-15205-2007, Determination of Hexavalent Chromium in Corrosion Protection Layers — Qualitative Anaysis (Определение шестивалентного хрома в противокоррозионных защитных слоях от коррозии. Качественный анализ)

[3] ISO 3613, Metallic and other inorganic coatings — Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zincaluminium alloys — Test methods (Металлические и другие покрытия. Хроматирование по цинку, кадмию, алюминиево-цинковым и цинко-алюминиевым сплавам. Методы испытаний)

[4] ISO 648, Laboratory glassware — Single-volume pipettes (Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одним делением)

[5] ASTM E1272-02, Standard specification for laboratory glass graduated cylinders (Стандартная спецификация для лабораторных стеклянных градуированных цилиндров)

[6] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 3060A,“Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium”, December 1996 (Агентство по охране окружающей среды США (EPA), метод EPA 3060A, ”щелочная экстракция шестивалентного хрома”, декабрь 1996 г.)

[7] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 7196A, “Chromium, Hexavalent (colourimetric)”, July 1992 (Агентство по охране окружающей среды США (EPA), метод EPA 7196A, “хром шестивалентный (определенный колориметрическим методом)”, июль 1992 г.)

УДК 621.3:543.632.495 МКС 13.020; 43.040.10 IDT

Ключевые слова: хром шестивалентный, колориметрический метод, экстракция, защитное покрытие, реактивы

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 04.04.2024. Подписано в печать 16.04.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,90.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru