

МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ «РАСТВОРЕННОГО»
СВИНЦА. МЕТОД ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИТИЗОНА**

Издание официальное

40 руб. БЗ 11—92/1143

МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ

Методы определения содержания металлов.
Определение содержания «растворенного» свинца.
Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии
и спектрофотометрический метод с использованием
дитизона

ГОСТ Р
50279.3—92

Paint and varnishes. Test methods of metal
content. Determination of "soluble" lead content.
Flame atomic absorption spectrometric method
and dithizone spectrophotometric method

(ИСО 3856/1—84)

ОКСТУ 2310

Дата введения 01.07.93

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает два метода определения содержания свинца 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» свинца 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. Если согласован спектрофотометрический метод, то следует пользоваться спектрофотометрическим методом с применением дитизона (разд. 4).

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.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1993

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

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

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

3. МЕТОД ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

3.1. Сущность метода

Испытуемый раствор всасывают в пламя воздушно-ацетиленовой горелки. Измеряют поглощение выбранной спектральной линии, испускаемой со свинцовым полым катодом или свинцовой разрядной лампой при длине волны 283,3 нм.

3.2. Реактивы и материалы

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

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

Используют соляную кислоту, идентичную используемой для получения анализируемых растворов по ГОСТ Р 50279.1 (п. 3.4.2).

3.2.2. Ацетилен в стальном баллоне, технический.

3.2.3. Воздух сжатый.

3.2.4. Свинец, стандартный основной раствор, содержащий 1 г свинца на литр

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

б) взвешивают с погрешностью не более 1 мг 1,598 г нитрата свинца $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (предварительно высушенного в течение 2 ч при температуре 105°C), разбавляют в соляной кислоте в мерной колбе вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки таким же раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают.

1 мл этого стандартного основного раствора содержит 1 мг Рb.

3.2.5. Свинец, стандартный раствор, содержащий 100 мг/л Рb.

100 мл стандартного основного раствора свинца вводят пипеткой в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают.

Раствор готовят в день использования.

1 мл стандартного раствора содержит 100 мкг Рb.

3.3. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование, а также

тающий при длине волны 283,3 нм, снабженный горелкой с воздушно-ацетиленовым пламенем.

3.3.2. Лампа со свинцовым полым катодом или свинцовая разрядная лампа.

3.3.3. Бюретка вместимостью 50 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.

В каждую из шести мерных колб вместимостью 100 мл бюреткой вводят стандартный раствор свинца в объемах, указанных в табл. 1, разбавляют каждый до метки раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Номер стандартного калибровочного раствора	Объем стандартного раствора свинца, мл	Концентрация свинца в стандартном калибровочном растворе, мкг/мл
0*	0	0
1	2,5	2,5
2	5	5
3	10	10
4	20	20
5	30	30

* Контрольный раствор.

3.4.1.2. Спектрометрические измерения

Устанавливают лампу со свинцовым спектральным источником в спектрометре и оптимизируют условия для определения свинца. Настраивают прибор в соответствии с инструкцией изготовителя и настраивают монохроматор в области длины волны 283,3 нм для получения максимума поглощения.

Устанавливают поток ацетилена и воздуха в соответствии с характеристиками всасывающей горелки и зажигают пламя. Устанавливают развертку шкалы, если таковая имеется, так, чтобы стандартный калибровочный раствор № 5 (см. табл. 1) дал почти полное отклонение на шкале.

Всасывают в пламя каждый из стандартных калибровочных растворов в порядке увеличения степени концентрации и повторяют со стандартным раствором № 4 для подтверждения стабильной

работы прибора. После каждого измерения через горелку всасывают воду; следят за тем, чтобы скорость всасывания оставалась постоянной.

3.4.1.3. Построение калибровочного графика

Строят график, откладывая на оси абсцисс массу свинца (мкг), содержащуюся 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 порошковая краска

Используют растворы, полученные по ГОСТ Р 50279.1 п. 8.2.3 или 8.3.2.

3.4.2.2. Жидкая часть краски.

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

3.4.2.3. Другие испытуемые растворы

Используют растворы, полученные другим установленным или согласованным методом (например, методом по п. 8.3 ГОСТ Р 50279.1).

3.4.3. Проведение испытания

Сначала 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 снова определяют поглощение калибровочного раствора № 4 для того, чтобы убедиться, что настройка прибора не изменилась. Если поглощение испытуемого раствора выше, чем стандартного калибровочного раствора с самым высоким содержанием свинца, разбавляют испытуемый раствор соответственно (коэффициент разбавления F) известным объемом соляной кислоты.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Расчеты

3.5.1.1. Пигментная часть жидкой краски

Массу «растворенного» свинца в экстракте соляной кислоты (m_0), г, полученном в соответствии с методом, приведенным в п. 8.2.3 или 8.3.2 ГОСТ Р 50279.1, вычисляют по формуле

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^3} \cdot V_1 \cdot F_1,$$

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

a_0 — концентрация свинца 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 пп. 8.2.3 и 8.3.2.4 ГОСТ Р 50279.1 (предположительно 77 или 502 мл соответственно), мл;

F_1 — коэффициент разбавления (п. 3.4.3).

ки C_{Pb_1} , % по массе, вычисляются по формуле

$$C_{Pb_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1},$$

где m_1 — масса испытуемой пробы, взятой для получения раствора по ГОСТ Р 50279.1, пп. 8.2.3 или 8.3.2.4, 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 свинца в растворе (экстракте) (m_2), г, полученном по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1, вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^1} \cdot V_2 \cdot F_2,$$

где b_1 — концентрация свинца в испытуемом растворе, рассчитанная по калибровочному графику, мкг/мл;

b_0 — концентрация свинца 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, мл (=100 мл);

F_2 — коэффициент разбавления (п. 3.4.3).

Содержание свинца в жидкой части краски C_{Pb_2} , % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Pb_2} = \frac{m_2}{m_3} \cdot 10^2,$$

где m_3 — общая масса краски, составляющая «комплект», как определено в п. 6.4 ГОСТ Р 50279.1, г.

3.5.1.3. Жидкая краска

Содержание общего «растворенного» свинца в жидкой краске C_{Pb_3} , % (по массе), вычисляют как сумму результатов, полученных по пп. 3.5.1.1 и 3.5.1.2.

$$C_{Pb_3} = C_{Pb_1} + C_{Pb_2}.$$

3.5.1.4. Порошковая краска

Содержание общего «растворенного» свинца в порошковой краске рассчитывают при соответствующей модификации расчетов по п. 3.5.1.1.

3.5.1.5. Другие испытуемые растворы

Если испытуемые растворы были получены методами, отличающимися от приведенных в ГОСТ Р 50279.1 (п. 3.4.2.3), необходимо модифицировать формулы расчета содержания свинца, приведенные в пп. 3.5.1.1 и 3.5.1.2.

3.5.2. Точность расчета

Данные отсутствуют.

4.1. Сущность метода

Проводят экстрагирование свинца из испытуемого раствора раствором дитизона в 1,1,1-трихлорэтаноле.

Осуществляют спектрофотометрические измерения дитизоната свинца красного цвета при длине волны ~ 520 нм.

4.2. Реактивы

Во время проведения испытаний следует пользоваться только реактивами известной аналитической квалификации и водой по ГОСТ 6709.

4.2.1. Кислота соляная с $(\text{HCl}) = 0,07$ моль/л

Используют соляную кислоту, идентичную кислоте, используемой для приготовления испытуемых растворов по ГОСТ Р 50279.1 (п. 4.4.2).

4.2.2. Буферный раствор

3 г цианида калия, 6 г метабисульфата натрия и 5 г цитрата аммония растворяют в 200 мл воды, добавляют 325 мл раствора аммония ($\rho \approx 0,880$ г/мл) и разбавляют водой до 1 л.

ПРЕДОСТЕРЕЖЕНИЕ!

Следует обратить внимание на сильную токсичность цианида калия и его растворов.

4.2.3. Хлорид гидроксиламмония, 20%-ный раствор (по массе)

Растворяют 20 г хлорида гидроксиламмония примерно в 75 мл воды и разбавляют до 100 мл.

ПРЕДОСТЕРЕЖЕНИЯ!

Хлорид гидроксиламмония является токсичным отравляющим веществом, вызывающим коррозию аппаратуры. Избегать попадания на кожу и в глаза.

4.2.4. 1,1,1-трихлорэтан, не содержащий ингибиторов

4.2.5. Дитизон, основной раствор

Растворяют 40 мг дитизона в 100 мл 1,1,1-трихлорэтанола. Хранят в холодильнике при температуре 4°C или ниже. Через семь дней после получения раствор следует вылить.

4.2.6. Дитизон, рабочий раствор

Раствор готовят в день применения.

Разбавляют 10 мл основного раствора дитизона до 100 мл 1,1,1-трихлорэтаном.

4.2.7. Свинец, стандартный основной раствор 1 г/л, готовят:

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

б) взвешивают с погрешностью не более 1 мг 1,598 нитрата свинца $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$, предварительно высушенного в течение 2 ч

1000 мл и растворяют в соляной кислоте, а затем разбавляют до метки тем же раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают.

1 мл данного стандартного основного раствора содержит 1 мг Pb.

4.2.8. Свинец, стандартный раствор с содержанием Pb 10 мг/л. Раствор готовят в день использования.

10 мл стандартного основного раствора свинца пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки соляной кислотой и тщательно перемешивают.

1 мл стандартного раствора содержит 10 мкг Pb.

4.3. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование, а также.

4.3.1. Спектрофотометр, обеспечивающий измерение при длине волны около 520 нм, снабженный кюветами с рабочей длиной 5 мм.

4.3.2. Воронки делительные вместимостью 50 мл по ГОСТ 23932 и ГОСТ 25336.

4.3.3. Пипетка вместимостью 10 мл по ГОСТ 20292.

4.3.4. Бюретка вместимостью 10 мл по ГОСТ 20292.

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

4.4. Проведение испытания

4.4.1. Построение калибровочного графика

4.4.1.1. Приготовление стандартных колориметрических растворов

Данные растворы готовят в день применения.

Наливают 15 мл буферного раствора в каждую из шести делительных воронок вместимостью 50 мл, затем добавляют 1 мл раствора хлорида гидроксиламмония и 5 мл раствора дитизона. Закрывают воронки и энергично встряхивают в течение 30 с.

Дают возможность отстояться до разделения слоев, а затем нижние слои сливают в отходы. Высушивают внутреннюю часть воронок полосками фильтровальной бумаги.

В шесть делительных воронок вводят из бюретки на 10 мл соответствующие объемы стандартного раствора свинца, указанные в табл. 2. Затем из пипетки добавляют по 10 мл 1,1,1-трихлорэтана. Закрывают воронки и энергично встряхивают в течение 30 с. Дают слоям разделиться и сливают нижние слои через небольшие воронки с фильтрами для поглощения капель воды, собирая растворы в отдельные спектрофотометрические кюветы.

4.4.1.2. Спектрофотометрические измерения

Измеряют величины поглощения стандартных колориметрических растворов при помощи спектрофотометра при длине волны максимального поглощения (около 520 нм) по сравнению с 1,1,1-

Номер стандартного колориметрического раствора	Объем стандартного раствора свинца, мл	Концентрация свинца в стандартном колориметрическом растворе, мкг/мл
0*	0	0
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
5	5	5

* Компенсационный раствор.

трихлорэтаном в кювете сравнения. Перед каждым измерением промывают кюветы стандартным колориметрическим раствором. Вычитают величину поглощения компенсационного раствора из величины поглощений других стандартных колориметрических растворов.

4.4.1.3. Построение калибровочного графика

Строят график, откладывая на оси абсцисс массу свинца (мкг), содержащуюся в 1 мл стандартного колориметрического раствора, а на оси ординат — соответствующие величины поглощений. При выполнении всех требований указанной методики калибровочный график будет иметь форму прямой линии.

4.4.2. Испытуемые растворы

4.4.2.1. Пигменты в жидкой краске и порошковая краска.

Используют растворы, полученные по ГОСТ Р 50279.1, пп. 8.2.3 или 8.3.2.

4.4.2.2. Жидкая часть краски

Используют раствор, полученный по п. 9.3 ГОСТ Р. 50279.1.

4.4.2.3. Другие испытуемые растворы

Используют растворы, полученные другими установленными или согласованными методами (например, по п. 8.3.1.4 ГОСТ Р 50279.1).

4.4.3. Проведение испытания

Переливают 15 мл буферного раствора и 1 мл хлорида гидроксиламмония в делительную воронку вместимостью 50 мл и экстрагируют 5 мл раствора дитизона, как описано в п. 4.4.1.1. Переливают при помощи бюретки вместимостью 10 мл объем испытуемого раствора, содержащего от 10 до 50 мкг Pb, в делительную воронку, содержащую предварительно экстрагированный раствор реагентов.

Если 1 мл испытуемого раствора содержит большие количества свинца, разбавляют испытуемый раствор известным объемом (коэффициенты разбавления F_1 , F_2) соляной кислоты и переливают аликвотную долю разбавленного испытуемого раствора при

помощи бюретки вместимостью 10 мл в делительную воронку, содержащую предварительно экстрагированный раствор реагентов.

Размешивают содержимое делительной воронки и дают отстояться в течение нескольких минут. Затем из пипетки добавляют 10 мл 1,1,1-трихлорэтана. Закрывают воронку и встряхивают энергично в течение 30 с. Дают возможность слоям разделиться и сливают нижний слой через малую воронку с сухим фильтром, чтобы собрать капли воды, а раствор заливают в кювету спектрофотометра.

Измеряют поглощение в соответствии с п. 4.4.1.2.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Расчет

4.5.1.1. Пигментная часть жидкой краски

Массу «растворенного» свинца в экстракте соляной кислоты, (m_0), г, полученном по ГОСТ Р 50279.1, пп. 8.2.3 или 8.3.2, вычисляют по формуле

$$m_0 = \frac{10 (a_1 - a_0)}{10^5} \cdot \frac{V_1}{V_3} \cdot F_1 = \frac{(a_1 - a_0) \cdot V_1 \cdot F_1}{V_3} \cdot 10^{-5},$$

где a_0 , a_1 , m_0 , V_1 — см. п. 3.5.1.1;

V_3 — объем аликвотной доли соляной кислоты и экстракта этанола, взятых для испытания, мл;

F_1 — коэффициент разбавления, см. п. 4.4.3.

Содержание «растворенного» свинца в пигментной части краски C_{Pb_1} , % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Pb_1} = m_0 \cdot \frac{10^3}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1},$$

где C_{Pb_1} , P , m_1 — см. п. 3.5.1.1.

4.5.1.2. Жидкая часть краски

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

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

где b_1 , b_0 , V_2 — см. п. 3.5.1.2;

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

F_2 — коэффициент разбавления, см. п. 4.4.3.

Содержание свинца в жидкой части краски C_{Pb_2} , % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Pb_2} = \frac{m_2}{m_3} \cdot 10^2,$$

где m_3 — см. п. 3.5.1.2.

4.5.1.3. Жидкая краска

Содержание общего «растворенного» свинца в жидкой краске C_{Pb_3} , % (по массе), вычисляют как сумму результатов, полученных в соответствии с требованиями пп. 4.5.1.1 и 4.5.1.2.

$$C_{Pb_3} = C_{Pb_1} + C_{Pb_2}.$$

4.5.1.4. Порошковая краска

Содержание общего «растворенного» свинца в порошковой краске определяют соответствующей модификацией расчетов по п. 4.5.1.1.

4.5.1.5. Другие испытываемые растворы

Если испытываемый раствор был подготовлен другими методами, отличающимися от приведенных в ГОСТ Р 50279.1 (п. 4.4.2.3), необходимо модифицировать формулы расчета содержания свинца, приведенные в пп. 4.5.1.1 и 4.5.1.2.

4.5.2. Точность

Сведения в настоящее время отсутствуют

5. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытания должен содержать:

- а) тип и наименование испытываемого продукта;
- б) ссылку на настоящий стандарт;
- в) метод отделения твердой фракции испытываемого продукта в соответствии с ГОСТ Р 50279.1, разд. 6 (метод А, Б или В);
- г) тип растворителя или смеси растворителей, используемых для экстрагирования;
- д) метод определения (ААС или спектрофотометрический с использованием дитизона);
- е) результаты испытаний, выраженные в процентах (по массе), т. е. содержание «растворенного» свинца в пигментной части краски и содержание общего «растворенного» свинца в жидкой краске или содержание общего «растворенного» свинца в порошковой краске;
- ж) любое отклонение от определенного метода;
- з) дату испытания.

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 3856/1—84 «Лаки и краски. Определение содержания «растворенного» металла. Часть 1. Определение содержания свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрический метод с использованием дитизона»

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, 4.3.5
ГОСТ 6709—72	ИСО 3696—87	3.2, 4.2
ГОСТ 20292—74	ИСО 385/1—84,	3.3.3, 4.3.3, 4.3.4
ГОСТ 20292—74	ИСО 648—77	
ГОСТ 23932—90	ИСО 3800—77	4.3.2
ГОСТ 25336—82		4.3.2
ГОСТ Р 50279.1—92	ИСО 6713—84	Разд. 1, 5; пп. 3.4.2.1, 3.4.2.2, 3.4.2.3, 3.5.1.1, 3.5.1.2, 3.5.1.5, 4.2.1, 4.4.2.1, 4.4.2.2, 4.4.2.3, 4.5.1.1, 4.5.1.2, 4.5.1.5

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *Г. А. Теребинкина*
Корректор *Е. А. Богачкова*

Сдано в наб. 16.12.92 Подп. в печ. 08.02.93 Усл. п. л. 0,75. Усл. кр.-отт. 0,75. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 279 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14. Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1776