

中华人民共和国国家标准

GB 24409—2020
代替 GB 24409—2009

车辆涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances of vehicle coatings

2020-03-04 发布

2020-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准全部技术内容为强制性。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB 24409—2009《汽车涂料中有害物质限量》，与 GB 24409—2009 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,2009 年版的第 1 章)；
- 删除了规范性引用文件“GB/T 1250”；增加了规范性引用文件“GB/T 8170—2008、GB/T 9754—2007、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”(见第 2 章,2009 年版的第 2 章)；
- 修改了“挥发性有机化合物”“挥发性有机化合物含量”的定义；增加了“道路车辆”“轨道交通车辆”“机动车”“乘用车”“客车(机动车)”“载货汽车”“动车组”“铁道车辆”“客车(铁道车辆)”“城市轨道交通车辆”“货车”“专项作业车”“低速汽车”“挂车”“底漆”“中涂”“清漆”“效应颜料”“高装饰效应颜料漆”“施工状态”的术语和定义(见第 3 章,2009 年版的第 3 章)；
- 修改了产品分类(见第 4 章,2009 年版的第 4 章)；
- 修改了溶剂型涂料的“涂料品种”；修改了 VOC 含量的限量值(见表 2,2009 年版的表 1)；
- 增加了水性涂料和辐射固化涂料的 VOC 含量的限量值(见表 1 和表 3)；
- 修改了溶剂型涂料的甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量的限量值；增加了溶剂型涂料中卤代烃总和含量的控制项目(见表 4,2009 年版的表 1)；
- 增加了水性涂料和水性辐射固化涂料的苯系物总和含量的控制项目(见表 4)；
- 增加了非水性辐射固化涂料的苯含量、甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量、卤代烃总和含量、乙二醇醚及醚酯总和含量的控制项目(见表 4)；
- 修改了乙二醇醚及醚酯的控制品种(见第 5 章,2009 年版的第 5 章)；
- 修改了“VOC 含量”“苯含量”“甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量”“乙二醇醚及醚酯总和含量”“重金属含量”项目的试验方法；增加了“苯系物总和含量”“卤代烃总和含量”项目的试验方法(见 6.2,2009 年版的 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 24409—2009。

车辆涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了各类车辆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各类汽车原厂涂料、汽车修补用涂料、轨道交通车辆涂料、摩托车(含电动摩托车)涂料、自行车(含电动自行车)涂料、其他车辆(专项作业车、低速汽车、挂车等)涂料、车辆用零部件涂料。

本标准不适用于拖拉机运输机组用涂料、轮式专用机械车用涂料、军用车辆涂料。

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 9754—2007 色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的 20°、60°和 85°镜面光泽的测定
- 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

道路车辆 road vehicle

设计和制造上用于在道路上载运人员、运送物品或进行专项作业,法律上允许道路行驶的车辆,包括机动车和非机动车。

[GA 802—2014, 定义 3.1]

3.2

轨道交通车辆 rail transit vehicle

需要在特定轨道上行驶的一类交通工具,包括动车组、客车(铁道车辆)、城市轨道交通车辆、货车等。

3.3

机动车 power-driven vehicle

由动力装置驱动或牵引,上道路行驶的供人员乘用或用于运送物品以及进行工程专项作业的轮式车辆,包括汽车及汽车列车、摩托车、拖拉机运输机组、轮式专用机械车、挂车。

[GB 7258—2017, 定义 3.1]

3.4

乘用车 passenger car

设计和制造上主要用于载运乘客及其随身行李和/或临时物品的汽车,包括驾驶人座位在内最多不超过 9 个座位。它可以装置一定的专用设备或器具,也可以牵引一辆中置轴挂车。

[GB 7258—2017, 定义 3.2.1.1]

3.5

客车(机动车) bus(vehicle)

设计和制造上主要用于载运乘客及其随身行李的汽车,包括驾驶人座位在内座位数超过 9 个。根据是否设置有站立乘客区,分为未设置乘客站立区的客车和设有乘客站立区的客车。

[GB 7258—2017, 定义 3.2.1.3]

3.6

载货汽车 goods vehicle

设计和制造上主要用于载运货物或牵引挂车的汽车,也包括:

- a) 装置有专用设备或器具但以载运货物为主要目的的汽车;
- b) 由非封闭式货车改装的,虽装置有专用设备或器具,但不属于专项作业车的汽车。

注:封闭式货车是指载货部位的结构为封闭厢体且与驾驶室联成一体,车身结构为一厢式或两厢式的载货汽车。

[GB 7258—2017, 定义 3.2.2]

3.7

动车组 powered car train-set

由动车与拖车(有时还有控制车)组成固定编组使用的车组。

[GB/T 4549.1—2004, 定义 2.94]

3.8

铁道车辆 railway vehicle; railway car

在铁路轨道上用于运送旅客、货物和为此服务或原则上编组在旅客列车、货物列车中使用的单元载运工具。

[GB/T 4549.1—2004, 定义 2.1]

3.9

客车 carriage; passenger car; coach

铁道车辆 railway vehicle

供运送旅客和为此服务的或原则上编组在旅客列车中使用的车辆。

[GB/T 4549.1—2004, 定义 2.2]

3.10

城市轨道交通车辆 urban rail transit vehicle

采用轨道结构进行承重和导向的车辆运输系统,依据城市交通总体规划的要求,设置全封闭或部分封闭的专用轨道线路,以列车或单车形式,运送相当规模客流量的公共交通方式。包括地铁系统、轻轨系统、单轨系统、有轨电车、磁浮系统、自动导向轨道系统和市域快速轨道系统。

3.11

货车 wagon; freight car

供运送货物和为此服务的或原则上编组在货物列车中使用的车辆。按用途可分为通用火车和专用货车。

[GB/T 4549.1—2004,定义 2.37]

3.12

专项作业车 special motor vehicle

装置有专用设备或器具,在设计和制造上用于工程专项(包括卫生医疗)作业的汽车,如汽车起重机、消防车、混凝土泵车、清障车、高空作业车、扫路车、吸污车、钻机车、仪器车、检测车、监测车、电源车、通信车、电视车、采血车、医疗车、体检医疗车等,但不包括装置有专用设备或器具而座位数(包括驾驶人座位)超过 9 个的汽车(消防车除外)。

[GB 7258—2017,定义 3.2.3]

3.13

低速汽车 low-speed vehicle

三轮汽车和低速货车的总称。

注:三轮汽车指最大设计车速小于或等于 50 km/h 的,具有 3 个车轮的载货汽车;低速货车指最大设计车速小于 70 km/h 的,具有 4 个车轮的载货汽车。

[GB 7258—2017,定义 3.2.2.2]

3.14

挂车 trailer

设计和制造上需由汽车或拖拉机牵引,才能在道路上正常使用的无动力道路车辆,包括牵引杆挂车、中置轴挂车和半挂车,用于载运货物或特殊用途。

[GB 7258—2017,定义 3.3]

3.15

底漆 primer

多层涂装时,直接涂到底材上的涂料。

3.16

中涂 primer surfacer

多层涂装时,施涂于底涂层(或腻子层)与面涂层之间的涂料。

3.17

底色漆 base coat

表面需涂装清漆的色漆。

3.18

实色漆 solid color paint

不含金属、珠光等效应颜料的色漆。

3.19

本色面漆 solid color paint without clear coat

表面不需涂装清漆的实色漆。

GB 24409—2020

3.20

清漆 varnish; clear coat

不含着色物质的一类涂料。

3.21

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]

3.22

高装饰效应颜料漆 high decorative coatings including effect pigment含有效应颜料,且涂层橘皮值中长波 ≤ 15 、短波 ≤ 25 的一类涂料。

3.23

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。

3.24

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]

3.25

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

本标准将车辆涂料分为:水性涂料、溶剂型涂料、辐射固化涂料、粉末涂料。

5 要求

5.1 除特殊功能性涂料以外的各类车辆涂料中 VOC 含量的限量值应符合表 1、表 2 和表 3 的要求。

注:特殊功能性涂料是指聚丙烯底材用底漆(含 PP 水)、侵蚀底漆、消除新旧涂膜结合处痕迹的辅助材料(接驳扣水)、打穿电泳层时用的修补中涂、防(抗)石击性的涂料[不含辅助防(抗)石击功能的涂料]、汽车发动机和排气管等部位使用的耐高温涂料、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)、弹性体用润滑涂料、电镀银效果漆、自喷罐修补漆、标志漆等。

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;辐射固化涂料中 VOC 含量的限量值应符合表 3 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。与车身同步原厂涂装的零部件涂料中 VOC 含量的限量值,按相应的原厂涂料产品的要求执行。

水性涂料和水性辐射固化涂料 VOC 含量项目测试时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	产品类型		限量值/(g/L)
汽车原厂涂料(乘用车、载货汽车)	电泳底漆		≤250
	中涂		≤350
	底色漆		≤530
	本色面漆		≤420
汽车原厂涂料[客车(机动车)]	电泳底漆		≤250
	其他底漆		≤420
	中涂		≤300
	底色漆		≤420
	本色面漆		≤420
	清漆		≤420
汽车修补用涂料	底色漆		≤420
	本色面漆		≤420
轨道交通车辆涂料[动车组、客车(铁道车辆)、城市轨道交通车辆、牵引机车]	底漆		≤250
	中涂		≤300
	底色漆		≤420
	本色面漆		≤420
	清漆		≤420
轨道交通车辆涂料(货车)	底漆		≤250
	面漆		≤420
摩托车(含电动摩托车)和自行车(含电动自行车)涂料、车辆用零部件涂料	外饰塑胶件用涂料	底漆	≤450
		色漆	≤530
	金属件用涂料	底漆	≤350
		色漆	≤480
		清漆	≤420
	内饰件用涂料	底漆	≤450
		底色漆	≤530
		本色面漆	≤420
		清漆	≤420
其他车辆(专项作业车、低速汽车、挂车等)涂料	底漆		≤420
	底色漆		≤420
	本色面漆		≤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	产品类型			限量值/(g/L)
汽车原厂涂料(乘用车)	中涂			≤530
	底色漆			≤750
	本色面漆			≤550
	清漆	哑光清漆[光泽(60°)≤60 单位值]		≤600
		其他	单组分	≤550
			双组分	≤500
载货汽车原厂涂料及零部件涂料	底漆	单组分		≤700
		双组分		≤540
	中涂			≤500
	底色漆	实色漆		≤680
		效应颜料漆	高装饰	≤840
			其他	≤750
	本色面漆			≤550
	清漆			≤500
	汽车原厂涂料[客车(机动车)]	底漆		
中涂			≤540	
底色漆			≤770	
本色面漆			≤550	
清漆			≤480	
汽车修补用涂料		底漆		
	中涂			≤560
	底色漆			≤770
	本色面漆			≤580
	清漆	哑光清漆[光泽(60°)≤60 单位值]		≤630
		其他		≤480
	轨道交通车辆涂料[动车组、客车(铁道车辆)、城市轨道交通车辆、牵引机车]	底漆		
中涂			≤540	
底色漆			≤770	
本色面漆			≤550	
清漆			≤560	
轨道交通车辆涂料(货车)	底漆			≤540
	面漆			≤550

表 2 (续)

产品类别	产品类型				限量值/(g/L)
摩托车(含电动摩托车)和自行车(含电动自行车)涂料、车辆用零部件涂料(载货汽车除外)	外 饰 型 胶 件 用 涂 料	底漆			≤700
		色漆			≤770
		清漆	哑光清漆[光泽(60°) ≤60 单位值]		≤650
			其他		≤560
	金 属 件 用 涂 料	底漆			≤670
		色漆			≤680
		效应颜料漆			≤750
		清漆	哑光清漆[光泽(60°) ≤60 单位值]		≤600
			其他	单组分	≤580
				双组分	≤480
	内 饰 件 用 涂 料		底漆		
		色漆			≤770
		清漆	哑光清漆[光泽(60°) ≤60 单位值]		≤630
			其他		≤560
其他车辆(专项作业车、低速汽车、挂车等)涂料	底漆			≤540	
	中涂			≤540	
	底色漆			≤770	
	本色面漆			≤580	
	清漆			≤560	

表 3 辐射固化涂料中 VOC 含量的限量值要求

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

5.2 各类车辆涂料中除 VOC 含量以外其他有害物质含量的限量值应符合表 4 的要求。

表 4 其他有害物质含量的限量值要求

项目		限量值				
		水性涂料	溶剂型涂料	辐射固化涂料		粉末涂料
				水性	非水性	
苯含量 ^a /%		—	0.3	—	0.1	—
甲苯与二甲苯(含乙苯)总和含量 ^a /%		—	30	—	1	—
苯系物总和含量 ^a /%		1	—	1	—	—
[限苯、甲苯、二甲苯(含乙苯)]						
卤代烃总和含量 ^a /%		—	0.1	—	0.1	—
(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)						
乙二醇醚及醚酯总和含量 ^a /(mg/kg)		300				—
(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)						
重金属含量/(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				
(限色漆 ^b)						
* 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 含有颜料、体质颜料、染料的一类涂料。						

6 测试方法

6.1 取样

产品按 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 光泽

按 GB/T 9754—2007 的规定进行。用槽深(100±2)μm 的湿膜制备器在黑玻璃或背面预涂无光黑

漆的平板玻璃板上制备样板,烘烤条件为 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$,用 60° 镜面光泽计测试。

6.2.1.3 水性涂料中 VOC 含量

先按附录 A 的规定,测试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 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 。VOC 含量按 GB/T 23985—2009 中 8.4 计算。

6.2.1.4 溶剂型涂料中 VOC 含量

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 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 。不测水分,水分含量设为零。

VOC 含量的计算,按 GB/T 23985—2009 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、甲苯和二甲苯(含乙苯)总和含量

按 GB/T 23990—2009 中 A 法的规定进行。苯含量、甲苯和二甲苯(含乙苯)含量的计算,按 GB/T 23990—2009 中 8.4.3 进行。

6.2.3 苯系物总和含量

按 GB/T 23990—2009 中 B 法的规定进行。苯系物含量的计算,按 GB/T 23990—2009 中 9.4.3 进行,并换算成质量分数(%)表示。

6.2.4 卤代烃总和含量

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

6.2.5 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,并换算成毫克每千克(mg/kg)表示。

6.2.6 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(Cr^{6+})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随时进行型式检验:

- 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(或施工方式)。

8.4 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

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做为空白样。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 ≥ 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+})标准储备溶液: 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+})标准储备溶液(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 $d=0.1\text{ mg}$ 。

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 $\pm 0.2\text{ pH}$ 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)缓慢加入到每个消解器(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 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 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,得到试验溶液。试验溶液静置 5 min~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 和 20 mL 六价铬(Cr^{6+})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 至 2.0 ± 0.5 ,用移液管(B.3.7)分别移入 2.0 mL 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(Cr^{6+})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 和 1.0 mg/L。

B.4.3.3 试样中六价铬(Cr^{6+})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(Cr^{6+})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 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}/1\text{ h}$;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(Cr^{6+})含量

按式(B.1)计算试样(以干膜计)中六价铬(Cr^{6+})含量:

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

式中:

ω ——试样(以干膜计)中六价铬(Cr^{6+})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);

ρ_0 ——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);

$\omega(\text{NV})$ ——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:

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

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 $\text{SA} = 0.5 \text{ mL} \times (100 \text{ mg/L}) / (0.1 \text{ g} \times 0.50 \text{ g/g}) = 1\,000 \text{ mg/kg}$ 。

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 $= 8 \text{ mg/kg} \times (100\% / 50\%) = 16 \text{ mg/kg}$, 该测试样品的校正测试结果 $= 100 \text{ mg/kg} \times (100\% / 50\%) = 200 \text{ mg/kg}$ 。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: 不同试验室间测试结果的相对偏差小于 33%。

参 考 文 献

- [1] GB/T 4549.1—2004 铁道车辆词汇 第1部分:基本词汇
 - [2] GB/T 5206—2015 色漆和清漆 术语和定义
 - [3] GB 7258—2017 机动车运行安全技术条件
 - [4] GB/T 35602—2017 绿色产品评价 涂料
 - [5] GB 37822—2019 挥发性有机物无组织排放控制标准
 - [6] CJJ/T 114—2007 城市公共交通分类标准
 - [7] GA 802—2014 机动车类型 术语和定义
 - [8] HG/T 4570—2013 汽车用水性涂料
 - [9] HG/T 5061—2016 汽车修补用涂料
 - [10] HG/T 5180—2017 汽车塑料件用水性涂料
 - [11] HG/T 5367.1—2018 轨道交通车辆用涂料 第1部分:水性涂料
 - [12] HG/T 5370—2018 自行车用水性涂料
 - [13] HJ 2537—2014 环境标志产品技术要求 水性涂料
 - [14] TJ/CL 252.1—2012 铁路货车用水溶性油漆技术条件(暂行)
 - [15] Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC.
 - [16] EPA method 24 Determination Of Volatile Matter Content, Water Content, Density, VolumeSolids, And Weight Solids Of Surface Coatings.
-