

船底防污漆有机锡
单体实海渗出率测定法

Determination for leaching rate on
raft of organotin for antifouling
paint on ship bottom

UDC 667.6:629
.12:543.06

GB 6825—86

本标准规定用二苯硫巴脲（以下简称双硫脲）法，测定以有机锡为毒料的防污漆在天然海水中有有机锡单体渗出率的方法。

有机锡可为有机锡化合物（其通式为 R_3SnX ，其中 R = 丁基、苯基； X = Cl , F , O ）及其高聚物。
测定范围： $0 \sim 35 \mu g R_3SnX/100ml$ 海水。

1 原理

含有机锡的防污漆样板在海水作用下，释放出有机锡单体，以硫脲作为掩蔽剂，用四氯化碳萃取分离，消除渗出液中铜、汞、锌、铁等重金属离子的干扰。在硼酸盐中性缓冲溶液中，有机锡单体与双硫脲形成淡黄色的络合物，它随着有机锡单体浓度的增加而相应地减弱双硫脲—四氯化碳溶液的绿色，故可由测定其余色的方法，相应地测出渗出液中有机锡单体的含量。

2 仪器和设备

- a. 振荡仪：振幅 $2 \sim 5 cm$ ，频率 $90 \sim 120 min^{-1}$ 。
- b. 分光光度计：适用于波长 $620 \sim 640 nm$ 处测量。
- c. 标本瓶： $800 \sim 1000 ml$ 。

3 试剂及配制

3.1 所用试剂均为分析纯。

3.2 四氯化碳。

3.3 2% 硫脲溶液：称取 $2.0 g$ 硫脲， $2.0 g$ 乙二胺四乙酸二钠，用二次蒸馏水溶解并稀释至 $100 ml$ 。

3.4 硼酸盐缓冲溶液：称取硼酸 $36.0 g$ ，四硼酸钠 $20.0 g$ ，乙二胺四乙酸二钠 $20.0 g$ ，用二次蒸馏水溶解并稀至 $2000 ml$ 。

3.5 0.01% 双硫脲—四氯化碳溶液：称取 $0.0500 g$ 双硫脲于 $500 ml$ 棕色容量瓶中，先用少量三氯甲烷溶解，然后用四氯化碳稀释至刻度，充分振摇，待全部溶解后，注入棕色试剂瓶中，存放在冷暗处（ $0 \sim 5^\circ C$ ）。

3.6 有机锡标准溶液 I：准确称取 $0.0500 g$ 有机锡单体于 $500 ml$ 容量瓶中，先用少量三氯甲烷溶解，再用四氯化碳稀释至刻度，此溶液 $1 ml$ 含有机锡单体 $100 \mu g$ 。

3.7 有机锡标准溶液 II：移取 $10 ml$ 有机锡标准溶液 I（3.6）于 $100 ml$ 容量瓶中，加入四氯化碳稀释至刻度。此溶液 $1 ml$ 含有机锡单体 $10 \mu g$ （用时配制）。

4 取样

按GB 3186—82《涂料产品的取样》的规定取样。

5 试板

- 5.1 材料和尺寸：除另有规定外，底材应采用聚酯玻璃钢板。尺寸为95mm×60mm×3mm。
- 5.2 底板处理和涂装：底板表面用3号金钢砂布打磨，并按产品技术要求涂覆三块平行样板。
- 5.3 涂刷面积：双面涂漆60mm×60mm×2即72cm²。

6 测试条件

- 6.1 天然海水：用搪瓷容器或塑料容器提取所需的新鲜海水（一星期内），用大号布氏漏斗过滤。
- 6.2 海水温度：除另有规定外，海水温度为室温。

7 试验步骤

7.1 实海浸泡

- 7.1.1 样板在浸海前应做好标记，记录原始状态。
- 7.1.2 样板浸海深度在0.2~2m。
- 7.1.3 浸海的样板应垂直牢固地固定在框架上，样板表面应平行于海水的主潮流。
- 7.1.4 样板浸海15~30d取回实验室。按7.2和7.3规定测其初期渗出率。
- 7.1.5 此后浸海每间隔一个月取回样板，按7.2和7.3规定测其稳态渗出率，直至失效为止。

7.2 渗出液的制备

- 7.2.1 样板的处理：当样板从海水中取出时，先用海水冲洗数次，再用软毛刷轻轻地洗擦掉样板上的污泥和细菌粘膜，但切不可破坏样板上的漆膜。
- 7.2.2 将样板（7.2.1）按顺序置于振荡仪上，并垂直放进盛有600ml海水（6.1）的标本瓶中，进行模拟振荡4h，此溶液即为含有机锡单体的渗出液。

7.3 含有机锡量的测定

- 7.3.1 用100ml移液管吸取100ml渗出液（7.2.2）于125ml分液漏斗中，随同试样做空白试验。
- 7.3.2 于上述溶液（7.3.1）中加入2ml硫脲（3.3）稍摇动后，加入10ml四氯化碳（3.2），振摇萃取2min（约180min⁻¹），静置分层，用滤纸卷吸干漏斗颈内的水液，然后将有机相放入盛有10ml硼酸盐缓冲溶液（3.4）的分液漏斗中，在暗室内加入1ml双硫脲—四氯化碳溶液（3.5）振摇2min，待静置分层后，先沿漏斗颈放掉几滴，再将有机相放入1cm比色皿，于波长630nm处，以四氯化碳为参比液，测量吸光度。
- 7.3.3 由随同试样做空白溶液的吸光度扣除试样溶液的吸光度，从工作曲线上查得有机锡单体的含量。
- 7.3.4 绘制工作曲线：于7只125ml分液漏斗中各加入100ml海水（7.1）、2ml硫脲（3.3），然后依次加入有机锡标准溶液Ⅱ（3.7）0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00ml（1ml含10μg），再依次补加四氯化碳（3.2）10.00，9.50，9.00，8.00，7.00，6.00，5.00ml，使每个分液漏斗中的四氯化碳均为10.00ml，按7.3.2步骤进行操作。
- 7.3.5 用1cm比色皿，于波长630nm处，以四氯化碳为参比液，测量吸光度，用不加有机锡标准溶液的吸光度分别减去各试液的吸光度，以有机锡单体含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

8 试验结果

8.1 渗出率的计算

按下式计算有机锡单体的渗出率：

$$L.R. = C \times \frac{V_2}{V_1} \times \frac{24}{T} \times \frac{1}{S}$$

式中: $L.R.$ ——渗出率, $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$;

C ——有机锡单体的含量, μg ;

V_1 ——分析液容量, ml ;

V_2 ——渗出液总量, ml ;

T ——振荡时间, h ;

S ——涂漆面积, cm^2 。

8.2 绘制渗出率曲线

将各种受试样品的初期渗出率及每个月的稳态渗出率绘成图表。

8.3 允许差

含有机锡单体量, $\mu\text{g}/100\text{ml}$	允许差, $\mu\text{g}/100\text{ml}$
1~5	0.2~0.5
5~15	0.5~1.5
15~35	1.5~3.0

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 受试样品的型号、名称、批次、出厂日期;
- 注明本标准或相应的方法;
- 其他内容(试验条件和渗出液制备方法等);
- 试验结果的记录;
- 试验日期。

附加说明:

本标准由中国船舶工业总公司提出,由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准由中国船舶工业总公司洛阳船舶材料研究所起草。

本标准主要起草人许清顺。