



中华人民共和国国家标准

GB/T 36406—2018

平板玻璃表面渗锡量的测试方法

Test method of tin penetrated on float glass surface

2018-06-07 发布

2019-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国建筑用玻璃标准化技术委员会(SAC/TC 255)归口。

本标准起草单位:中国建材检验认证集团秦皇岛有限公司(国家玻璃质量监督检验中心)、台玻长江玻璃有限公司、中玻(陕西)新技术有限公司、苏州市华测检测技术有限公司、福耀玻璃工业集团股份有限公司、河北润安建材有限公司、佛山市顺德区质量技术监督标准与编码所、东莞市华喜机电工程有限公司。

本标准主要起草人:孟照林、李静彤、刘逸群、康俊、李虎、杨伟、贾绍辉、王川、王守云、陈砚、何世猛、桑路明、周到、温汉平。

平板玻璃表面渗锡量的测试方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采用适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了平板玻璃表面渗锡量的测试方法的仪器与设备、通则、测试方法、结果表述、精密度要求、试验报告。

本标准适用于以浮法工艺生产的平板玻璃。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9721 化学试剂 分子吸收分光光度法通则（紫外和可见光部分）

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 15337 原子吸收光谱分析法通则

GB/T 21389 游标、带表和数显卡尺

3 仪器与设备

3.1 天平

分度值 0.1 mg。

3.2 铂金皿

3.3 矩形塑料侵蚀盘

3.3.1 底面积 $60\text{ cm}^2 \sim 65\text{ cm}^2$ ，高约 3.5 cm。

3.3.2 底面积 $25\text{ cm}^2 \sim 30\text{ cm}^2$ ，高约 3.0 cm。

3.4 游标卡尺

符合 GB/T 21389 的规定。

3.5 干燥箱

加热温度应不低于 150 ℃。

3.6 吸量管

符合 GB/T 12808 的规定。

3.7 容量瓶

符合 GB/T 12806 的规定。

3.8 锡面测定仪

3.9 可见分光光度计

符合 GB/T 9721 的规定。

3.10 石墨炉原子吸收分光光度计

符合 GB/T 15337 的规定并配备锡空心阴极灯、热解石墨管。

4 通则

4.1 水

除非另有说明,分析中使用试剂应不低于分析纯,所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的二级水的要求。

4.2 试剂

本标准所列市售溶液试剂的密度指在 20 ℃环境条件下的密度(ρ)。所用酸,凡未注浓度的均指市售酸浓度。

用体积比表示试剂稀释程度,例如:盐酸(1+3)表示 1 份体积浓盐酸与 3 份体积的水相混合。

4.3 平行试验

在重复性条件下平行进行两组试验。

5 测试方法

5.1 苯基荧光酮-十六烷基三甲基溴化铵分光光度法

5.1.1 原理

玻璃试样表面用氢氟酸-硝酸混合酸溶液侵蚀,将渗锡全部转入混合酸溶液中。以高锰酸钾将二价锡全部氧化成四价锡。在硫酸介质中锡(IV)-苯基荧光酮-十六烷基三甲基溴化铵生成红色三元络合物。于波长 510 nm 处测量其吸光度。在一定浓度范围内,吸光度与锡的浓度成正比。由此可以计算出玻璃试样单位表面积上的渗锡量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

5.1.2 试剂

5.1.2.1 硝酸

密度约 1.42 g/mL,质量分数 65%~68%。

5.1.2.2 氢氟酸

警告——氢氟酸有强腐蚀性，操作时应戴橡胶手套，防止皮肤接触！

密度约 1.14 g/mL，质量分数 40% 以上。

5.1.2.3 硫酸

密度约 1.84 g/mL，质量分数 98% 以上。

5.1.2.4 磷酸

密度约 1.19 g/mL，质量分数 36%~38%。

5.1.2.5 无水乙醇

密度约 0.789 g/mL，质量分数 99%。

5.1.2.6 磷酸-氢氟酸混合酸(1+3)

5.1.2.7 硫酸溶液(1+1)

警告——不当稀释易发生危险！

将 1 份体积的硫酸缓慢注入 1 份体积的水中，混匀。

5.1.2.8 硫酸溶液(1+4)

警告——不当稀释易发生危险！

将 1 份体积的硫酸缓慢注入 4 份体积的水中，混匀。

5.1.2.9 硫酸溶液(1+8)

警告——不当稀释易发生危险！

将 1 份体积的硫酸缓慢注入 8 份体积的水中，混匀。

5.1.2.10 磷酸溶液(1+1)

5.1.2.11 高锰酸钾溶液(10 g/L)

称取 1 g 高锰酸钾溶解于 100 mL 水中，用时现配。

5.1.2.12 抗坏血酸溶液(50 g/L)

称取 5 g 抗坏血酸溶解于 100 mL 水中，用时现配。

5.1.2.13 草酸水溶液(1.3 g/L)

称取 0.65 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于 500 mL 水中。

5.1.2.14 CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)溶液(0.01 mol/L)

称取 3.644 g CTMAB 溶解于水中，以水稀释至 1 000 mL。

5.1.2.15 苯基荧光酮(0.3 g/L)

称取 0.15 g 苯基荧光酮溶于 5 mL 硫酸溶液(5.1.2.7)，用无水乙醇稀释至 500 mL。

5.1.2.16 锡标准贮备溶液(100 μg/mL)

准确称取 0.100 0 g 高纯金属锡(锡含量 99.9% 以上), 称量前用稀盐酸洗去表面氧化物, 再用水、无水乙醇依次充分洗涤, 晾干, 放入 10 mL 硫酸(5.1.2.3)中, 蒸发至冒三氧化硫白烟, 取下冷却。用硫酸溶液(5.1.2.8)溶解后转入 1 000 mL 容量瓶中, 以硫酸溶液(5.1.2.8)稀释至刻度, 摆匀; 或采用国家认可的标准溶液配制。

5.1.2.17 锡标准使用溶液(10.0 μg/mL)

准确吸取 10.00 mL 锡标准贮备溶液(5.1.2.16)于 100 mL 容量瓶中, 以硫酸溶液(5.1.2.9)稀释至刻度, 摆匀。

5.1.3 标准曲线的绘制

准确吸取 0.00 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL 锡标准使用溶液(5.1.2.17)于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加入 10 mL 硫酸溶液(5.1.2.8), 滴加高锰酸钾溶液(5.1.2.11)至出现红色, 加水至约 30 mL。滴加抗坏血酸溶液(5.1.2.12)至溶液呈现无色, 再过量 2 滴。依次加 6 mL 草酸水溶液(5.1.2.13), 10 mL 抗坏血酸溶液(5.1.2.12), 10 mL CTMAB 溶液(5.1.2.14), 8.00 mL 苯基荧光酮溶液(5.1.2.15)。每加入一种溶液后均需摇匀。最后用水稀释至刻度, 摆匀, 配成含锡 0.00 μg, 10.0 μg, 20.0 μg, 30.0 μg, 40.0 μg, 50.0 μg 的标准溶液系列。20 min 后, 于分光光度计上, 在波长 510 nm 处, 以空白试剂作参比, 用 0.5 cm 比色皿测量溶液的吸光度, 绘制出锡标准溶液的锡含量与吸光度对应的标准曲线。

5.1.4 分析步骤

5.1.4.1 试样溶液的制备

将玻璃片切割成约 5 cm×5 cm 的矩形片, 用锡面测定仪分辨出待测表面。用游标卡尺(3.4)准确测量玻璃试样的待测面长度和宽度, 计算其表面积(S_1)。清洗干净, 放于塑料侵蚀盘(3.3.1)内并确保待测面向下。用注射器或吸管吸取硝酸-氢氟酸混合酸(1+3)(5.1.2.6)沿盘壁缓缓注入侵蚀盘内, 直至恰好浸没受侵蚀玻璃的下表面(注: 切勿将混合酸洒落到玻璃试样的上表面), 此时开始计时。混合酸用量及侵蚀时间见表 1。

表 1 不同厚度的玻璃样品与混合酸溶液体积及侵蚀时间

| 玻璃厚度 mm | 混合酸溶液体积 mL | 侵蚀时间 min |
|------------|---------------|-------------|
| 2~4 | 5 | ≥5 |
| 5~8 | 8 | ≥8 |
| 10~12 | 10 | ≥10 |
| ≥15 | 15 | ≥15 |

取出试样, 用水和塑料扫棒洗净受到侵蚀的玻璃样品表面, 洗涤液连同塑料侵蚀盘内的混合酸液全部转移至铂金皿中。将铂金皿置于水浴上蒸发至近干。以少量水冲洗皿壁, 加 5 滴硫酸溶液(5.1.2.7)和 10 mL 氢氟酸(5.1.2.2), 于低温电炉上蒸发至冒三氧化硫白烟。取下, 再加 10 mL 氢氟酸(5.1.2.2), 于低温电炉上蒸发至三氧化硫白烟, 逐渐升高温度至三氧化硫白烟冒尽。取下冷却, 加 5 mL 盐酸溶液(5.1.2.10), 以水冲洗皿壁至皿内液体体积约 30 mL~40 mL。于低温电炉上加热溶解至溶液澄清, 定

量转移至250 mL容量瓶中。冷却至室温，用水稀释至标线，摇匀，此为待测液(V_1)。

5.1.4.2 试样溶液锡含量测试

准确吸取 10.00 mL(V_2)待测溶液(V_1)于 100 mL 容量瓶中, 加 10 mL 硫酸溶液(5.1.2.8), 以下操作同标准曲线的绘制(5.1.3)。根据测得的吸光度值在标准曲线上查得锡的含量(m_1)。

5.1.4.3 分析结果的计算

玻璃表面单位面积上的渗锡量按式(1)计算：

$$w = \frac{m_1 \times V_1}{S_1 \times V_1} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中,

w — 玻璃表面单位面积上的涂锡量, 单位为微克每平方厘米($\mu\text{g}/\text{cm}^2$);

m_1 ——标准曲线上查得锡的含量, 单位为微克(μg);

S_1 ——被测玻璃样品的表面积, 单位为平方厘米(cm^2);

V_1 ——待测溶液的总体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——吸取待测溶液的体积, 单位为毫升(mL);

5.2 石墨炉原子吸收分光光度法

5.2.1 原理

试样经硝酸-氢氟酸混合酸侵蚀,将渗锡层全部转入酸液中。低温蒸发驱尽氟化硅,用硝酸溶解残渣,将锡全部转入溶液中。

将试样溶液注入事先经涂锆处理的石墨管中，在石墨炉原子吸收光谱仪上，用锡空心阴极灯，于波长 224.6 nm 测定锡的吸光度。将试样溶液的吸光度与标准溶液的吸光度进行比较，确定试样中锡的浓度。

5.2.2 试剂

5.2.2.1 硝酸

密度约 1.42 g/mL, 质量分数 65%~68%, 优级纯。

5.2.2.2 氨氮酸

警告——氢氟酸有毒并有腐蚀性，操作时应戴手套，防止皮肤接触！

密度约 1.14 g/mL, 质量分数 40%以上, 优级纯。

5.2.2.3 硫酸

密度约 1.84 g/mL, 质量分数 98% 以上, 优级纯。

5.2.2.4 硝酸-氢氟酸混合酸(1+3)

5.2.2.5 硝酸溶液(1+1)

5.2.2.6 硝酸溶液(1+9)

5.2.2.7 硫酸溶液(1+1)

警告——不当稀释易发生危险！

将1份体积的硫酸缓慢注入1份体积的水中,混匀。

5.2.2.8 酒石酸(优级纯)

5.2.2.9 氧氯化锆溶液(Zr 10 mg/mL)

称取0.36克氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)溶于10 mL水中。

5.2.2.10 酒石酸-锆基体改进剂(Zr 1 mg/mL;酒石酸 100 mg/mL)

吸取1 mL氧氯化锆溶液(5.2.2.9)置于事先盛有1 mL硝酸溶液(5.2.2.6)的小烧杯中,依次加入8 mL水、1 g酒石酸(5.2.2.8),使其完全溶解。

5.2.2.11 锡标准贮备溶液(100 μg/mL)

准确称取0.100 0 g高纯金属锡(锡含量99.9%以上,称量前用稀盐酸洗去表面氧化物,再用水、无水乙醇依次充分洗涤,晾干),置于100 mL烧杯中,加入10 mL硝酸(5.2.2.1),溶解后移入1 000 mL容量瓶中,用硝酸溶液(5.2.2.6)稀释至刻度,摇匀;或采用国家认可的标准溶液配制。

5.2.2.12 锡标准中间溶液(10 μg/mL)

准确吸取10.00 mL锡标准贮备溶液(5.2.2.11)于100 mL容量瓶中,以硝酸溶液(5.2.2.6)稀释至刻度,摇匀。

5.2.2.13 锡标准使用溶液(1 μg/mL)

准确吸取10.00 mL锡标准中间溶液(5.2.2.12)于100 mL容量瓶中,以硝酸溶液(5.2.2.6)稀释至刻度,摇匀。

5.2.3 标准曲线的绘制

5.2.3.1 用微量移液器向热解石墨管中移入约150 μL氧氯化锆溶液(5.2.2.9),按仪器操作说明书选定仪器工作参数及条件,在石墨炉内进行一次全过程原子化,制备出涂锆石墨管。

5.2.3.2 分别准确吸取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL锡标准使用溶液(5.2.2.13)于一组100 mL容量瓶中,分别用硝酸溶液(5.2.2.6)稀释至刻度,摇匀。配成含锡0.00 μg、1.00 μg、2.00 μg、4.00 μg、6.00 μg、8.00 μg、10.00 μg标准溶液系列。

5.2.3.3 将石墨炉原子吸收分光光度计调整至最佳状态,锡空心阴极灯波长224.6 nm,仪器工作参数和条件可参照说明书选择,表2所列参数仅供参考。

表2 石墨炉分析测试锡设定条件

| 条件 | 参数 | 条件 | 参数 |
|------|--------------------|-----------|-----------------------------------|
| 测定波长 | 224.6 nm | 干燥温度与时间 | 60 ℃(3 s),120 ℃(20 s),250 ℃(10 s) |
| 灯电流 | 10 mA | 灰化温度与时间 | 600 ℃(23 s) |
| 狭缝 | 0.7 nm | 原子化温度与时间 | 2 300 ℃ |
| 进样量 | 10 μL改进剂+20 μL样品溶液 | 清洗净化温度与时间 | 2 500 ℃ |
| 点灯方式 | BGC-D2 | 石墨管 | 热解涂锆石墨管 |

用微量移液器依次向热解涂锆石墨管内注入10 μL酒石酸-锆基体改进剂(5.2.2.10)、20 μL标准溶液,测定标准溶液系列吸光度,以测得的吸光度对标准系列溶液的锡含量绘制标准曲线。

配备自动进样器的设备，也可以采用自动进样模式。

5.2.4 分析步骤

5.2.4.1 试样溶液的制备

将玻璃试样裁成尺寸约 $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的矩形,用锡面测定仪分辨出待测表面。用游标卡尺(3.4)准确测量玻璃试样的待测面长度和宽度,计算其表面积(S_2)。清洗干净,放于塑料侵蚀盘(3.3.2)内并确保待测面向下。用注射器或吸管吸取硝酸-氢氟酸混合酸(1+3)(5.2.2.4)沿盘壁缓缓注入侵蚀盘内,直至恰好浸没受侵蚀玻璃的下表面(注:切勿将混合酸洒落到玻璃试样的上表面),此时开始计时。混合酸用量及侵蚀时间见表3。

表 3 不同厚度的玻璃样品与混合酸溶液体积及侵蚀时间

| 玻璃厚度 mm | 混合酸溶液体积 mL | 侵蚀时间 min |
|------------|---------------|-------------|
| 2~4 | 4 | ≥5 |
| 5~8 | 6 | ≥8 |
| 10~12 | 8 | ≥10 |
| ≥15 | 15 | ≥15 |

取出试样,用水及塑料扫棒清洗玻璃表面的反应物,将洗涤用水和洗下的反应物全部收集于侵蚀盘内。将侵蚀盘内的溶液连同反应物全部转入铂金皿中,然后将铂金皿置于水浴上蒸发至近干,取下冷却,用水吹洗皿壁,并加入10滴硫酸溶液(5.2.2.7)、10mL氢氟酸(5.2.2.2),于低温电炉上加热蒸发至冒三氧化硫白烟。取下,冷却后再加5mL氢氟酸(5.2.2.2)。继续于低温电炉上蒸发至近干,逐渐升高温度,至三氧化硫白烟冒尽。取下冷却,加10mL硝酸溶液(5.2.2.5)、30mL~40mL水,加热至溶液澄清,定量转移到250mL容量瓶中。冷却,用水稀释至刻度,摇匀,此为待测溶液(V_3)。

5.2.4.2 试样溶液锡含量测试

用吸量管准确吸取 5 mL~10 mL(V_4)待测溶液(V_3)(使得其中锡含量在标准曲线范围内)于 100 mL 容量瓶中,以硝酸溶液(5.2.2.6)稀释至刻度并摇匀。以下操作同标准曲线的绘制(5.2.3)。根据测得的吸光度值在标准曲线上查得锡的含量(m_2)。

5.2.4.3 分析结果的计算

玻璃表面单位面积上的渗锡量按式(2)计算：

$$w = \frac{m_2 \times V_3}{S_2 \times V_4} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

式中：

w — 玻璃表面单位面积上的渗锡量, 单位为微克每平方厘米($\mu\text{g}/\text{cm}^2$);

m_2 — 标准曲线上查取锡的含量, 单位为微克(μg);

S_2 ——被测玻璃样品的表面积, 单位为平方厘米(cm^2);

V_3 — 待测溶液的总体积, 单位为毫升(mL);

V_4 — 吸取待测溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

6 结果表述

所得结果应按 GB/T 8170 修约,保留 4 位有效数字;如果委托方供货合同或有关标准另有要求时,可按要求的位数修约。

7 精密度要求

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的偏差不大于 5%。

8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 委托单位;
 - b) 试样名称;
 - c) 分析结果;
 - d) 使用标准(GB/T 36406—2018);
 - e) 分析方法;
 - f) 与规定的分析步骤的差异(如有必要);
 - g) 在试验中观察到的异常现象(如有必要);
 - h) 试验日期。
-