

中华人民共和国国家标准

GB/T 26125—2011/IEC 62321:2008

电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定

Electrical and electronic products—Determination of six regulated substances
(lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls,
polybrominated diphenyl ethers)

(IEC 62321:2008, Electrotechnical products—Determination of levels of
six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium,
polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, IDT))

2011-05-12 发布

2011-08-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义、缩略语	1
4 检测方法—概要	4
5 机械样品制备	7
6 X 射线荧光光谱法(XRF)筛选	9
7 冷蒸气原子吸收光谱法(CV-AAS)、冷蒸气原子荧光光谱法(CV-AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定聚合物、金属及电子件中的汞	19
8 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)测定聚合物中的铅和镉	25
9 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)测定金属中的铅和镉	30
10 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)测定电子件中的铅和镉	35
附录 A (资料性附录) 气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚	42
附录 B (资料性附录) 金属样品的无色和有色防腐镀层中六价铬的测定	56
附录 C (资料性附录) 比色法测定聚合物和电子件中的六价铬	60
附录 D (资料性附录) X 射线荧光光谱法(XRF)筛选的应用指南	67
附录 E (资料性附录) 用 CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子件中汞的应用指南	74
附录 F (资料性附录) 用 ICP-OES、ICP-MS 和 AAS 测定聚合物中铅和镉的应用指南	76
附录 G (资料性附录) 用 ICP-OES、ICP-MS 和 AAS 测定金属中铅和镉的应用指南	79
附录 H (资料性附录) 用 ICP-OES、ICP-MS 和 AAS 测定电子件中铅和镉的应用指南	83
参考文献	87

电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 IEC 62321:2008《电工产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)含量的测定》[Electrotechnical products—Determination of levels of six regulated substances(lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)]。

本标准做了下列编辑性修改:

- 为了与我国现有标准系列一致,将标准名称改为“电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定”;
- 根据国际标准最新制定情况,将原文第 1 章范围中注 1 未指明的 IEC/PAS 文件明确改为 IEC/PAS 62596:2009,在参考文献中增加一个参考文件为 IEC/PAS 62596:2009;
- 根据国际标准最新制定情况,将原文中注 2 中的参考文件 IEC/TS 62476 修改为 IEC/TR 62476:2009;
- 考虑到方便标准使用者对于标准的理解和使用,增加了对“痕量金属”级的注解。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下:

- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)。

本标准由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本标准起草单位:中国电子技术标准化研究所、工业和信息化部电子第五研究所、宁波出入境检验检疫局、江苏出入境检验检疫局、深圳市计量质量检测研究院、深圳出入境检验检疫局、广东出入境检验检疫局、纳优科技(北京)有限公司。

本标准主要起草人:邢卫兵、罗道军、陈建国、何重辉、陈泽勇、刘志红、周明辉、杨李锋、董娟。

引 言

电子电气产品的广泛使用使人们更加关注其对环境的影响。因此,世界上许多国家修正与电子电气产品有关的废弃处理、限用物质使用和能耗的相关法规。

在地区性立法和立法提案中,电子电气产品中某些物质的使用受到限制,如有机化合物和无机化合物中含有的铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬(Cr(VI)),以及多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)两类溴化阻燃剂。

本标准的目的就是为电子电气行业提供全球一致的电子电气产品中限用物质铅、汞、镉、六价铬及多溴联苯和多溴二苯醚含量的检测方法。

电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定

1 范围

本标准规定了电子电气产品中铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬(Cr(VI)),以及多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)两类溴化阻燃剂含量的测定方法。

本标准只涉及样品的处理和检测,样品的类别和取样方式由检测机构确定。

注1:关于从待测的电子产品整机中如何获取代表性样品来进行限用物质含量测定的进一步指南,可以参考 IEC/PAS 62596:2009^[1]。

需要注意的是样品的选择会影响检测结果的表述。

本标准不包括:

- 样品“单元”或者“均质材料”的定义;
- 获得样品的拆分程序;
- 评价程序。

注2:关于评价程序的进一步指南,可以参考 IEC/TR 62476:2009^[2]。

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 27025 检测和校准实验室能力的通用要求(GB/T 27025—2008,ISO/IEC 17025:2005, IDT)

ISO/IEC 指南 98:1995 测量不确定度表达指南(Guide to the expression of uncertainty in measurement)

ISO 3696 分析实验室用水规格和试验方法(Water for analytical laboratory use—Specification and test methods)

ISO 5961 水质-原子吸收光谱法测定镉(Water quality—Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry)

3 术语和定义、缩略语

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

分析物 analyte

被检测的物质。

3.1.2

校准物质 calibrant

校准用标准物质。

所含分析物含量已知且稳定的固态或液态物质,用来建立测量仪器对分析物含量的响应曲线(校准曲线)。

3.1.3

校准空白物质 **calibration blank**

与校准物质在形态和基体组成上一致但不含有分析物的物质。

3.1.4

有证标准物质 **certified reference material**

CRM

附有证书的标准物质,其一项或多项特性值已按能准确溯源到相应测量单位的溯源程序进行了定值,而且每个定值都附有给定置信水平的不确定度。

[ISO 指南 30]^[3]

3.1.5

消解液 **digestate**

样品经过消解后获得的溶液。

3.1.6

电子组件 **electronic assembly**

一组元器件,其中至少有一个是电子装置,可以在不破坏整个组件的情况下对其中的各个部件进行替换。

例如:装配在印制电路板上一组元器件。

[GB 14536.1—2008,定义 H.2.5.9]^[4]

3.1.7

电子元器件 **electronic components**

电子或电气装置,当拆解时,会破坏或影响其设计用途。它们有时也称为电子部件,或者零件。

例如:电阻器,电容器,二极管,集成电路,混合电路,专用集成电路,绕组器件和继电器。

[IEC/TS 62239:2003]^[5]

3.1.8

电子件 **electronics**

电子组件和/或电子元器件和/或现场可替换部件。

3.1.9

现场可替换部件 **field replaceable unit**

FRU

使用普通工具就容易拆除(机械拆解)的零件、元器件或组件。

注:“容易拆除”的意思包括使用普通工具进行如旋拧或分离等操作,但不包括对设备进行不可还原的破坏。

[GB/T 21273—2007,定义 3.7]^[6]

3.1.10

基体 **matrix**

以某种形式或状态嵌入或附着分析物的材料或物质。

3.1.11

性能评价系统 **performance-based measurement system**

PBMS

对任务或项目的数据请求、要求或限定进行规定的一套程序,它以成本效益为评价准则选择合适方法以满足那些要求。

注:该准则可以以规范、技术指南文件、许可证、工作计划或者行政法规或规章的形式发布。

3.1.12

标准物质 reference material

一种材料或物质,其一项或多项特性值被严格的定值并具有良好的均匀性,可用于器具的校准、检测方法的评价或给某一材料赋值。

注:改写 ISO 指南 30,定义 3.2。

3.2 缩略语

AAS	原子吸收光谱法
ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
AFS	原子荧光光谱法
ASTM	美国材料与试验协会
BCR	标准物质组织
BL	低于限值
BSA	N,O-双(三甲基硅基)乙酰胺
BSTFA	N,O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺
CCC	连续校准核查标准
CCFL	冷阴极荧光灯
CFR	联邦法典
CRM	有证标准物质
CV-AAS	冷蒸气原子吸收光谱法
CV-AFS	冷蒸气原子荧光光谱法
DBOFB	4,4'-二溴八氟联苯
DIN	德国标准化研究院
DMDCS	二氯甲烷溶液中的二甲基二氯硅烷
EC	欧洲共同体
EDXRF	能量色散型 X 射线荧光光谱
EI	电子电离
EN	欧洲标准
EPA	环境保护署
EVAC	乙烯-醋酸乙烯酯共聚物
FEP	全氟(乙烯-丙烯)塑料
FP	基本参数法
FRU	现场可替换部件
GC	气相色谱
GC-MS	气相色谱-质谱法
GLP	良好实验室规范
HPLC-UV	高效液相色谱-紫外光谱
ICP-MS	电感耦合等离子体质谱法
ICP-OES	电感耦合等离子体发射光谱法
IS	内标
IIS	国际实验室间比对
IUPAC	国际纯粹与应用化学联合会
JIS	日本工业标准

LN ₂	液氮
LOD	检出限
LOQ	定量限
MDL	方法检出限
NIST	美国国家标准和技术研究院
NMIJ	日本国家计量研究所
OctaBB	八溴联苯
OctaBDE	八溴二苯醚
OL	超过限值
PAS	可公开获得的规范
PBB	多溴联苯
PBDE	多溴二苯醚
PBMS	性能评价系统
PC	聚碳酸酯
PE	聚乙烯
PE-HD	高密度聚乙烯
PFA	全氟烷氧基烷树脂
PS-HI	高抗冲聚苯乙烯
PTFE	聚四氟乙烯
PTV	程序温控汽化
PVC	聚氯乙烯
PWB	印制电路板
QA	质量保证
QC	质量控制
RH	相对湿度
RSD	相对标准偏差
SIM	单(或选择)离子监测
SOP	标准操作程序
SRM	标准参考物质
TFM	改性聚四氟乙烯
US	美国
WC	碳化钨
WDXRF	波长色散型 X 射线荧光光谱
XRF	X 射线荧光光谱

4 检测方法—概要

4.1 应用范围

限用物质的检测包含以下两个重要步骤：

- 分析检测方法；
- 实验室实施。

分析检测方法的制定和验证可以确保与其任务相适应。它们分为以下五个主要部分：

- 概要。
- 仪器/设备和材料。

- 试剂。
- 样品前处理。
- 检测方法,包括:
 - 校准;
 - 仪器设备性能;
 - 样品分析;
 - 分析结果计算;
 - 检测报告;
 - 质量控制(QC)。

按上述提纲来编写各检测方法。

考虑到实验室应具有实施检测方法和标准的能力,因此本标准不涉及实验室实施。实验室实施指适宜的质量保证措施和根据实验室所用仪器将分析方法文件化的验证程序。鼓励实验室建立质量保证体系,如采用良好实验室规范(GLP)和/或经过国际或国家的体系(如:GB/T 27025—2008/ISO/IEC 17025:2005)认可。

4.2 样品

本标准的样品是指按照限用物质含量的检测方法进行处理和检测的对象。样品可以是聚合物、金属或者电子件。

选择什么样品或如何取得样品应由执行检测方法的机构按照相应的规范性文件来确定。

注:这里的机构指委托单位或检测单位。通常,委托方和检测方能够对检测单元达成一致意见。

经过判定,机构可以按均质材料制样,对于这类样品,宜选择相应的聚合物或金属样品的检测方法。

经过判定,机构也可以按电子元器件、电子组件或现场可替换部件(FRU)制样。对于这类样品,宜选择相应的电子件的检测方法。

本标准不涉及取样方法。关于样品拆分的进一步指南可参考 IEC/PAS 62596:2009。

4.3 检测方法流程图

图 1 给出了测定电子电气产品中限用物质检测方法的流程图。

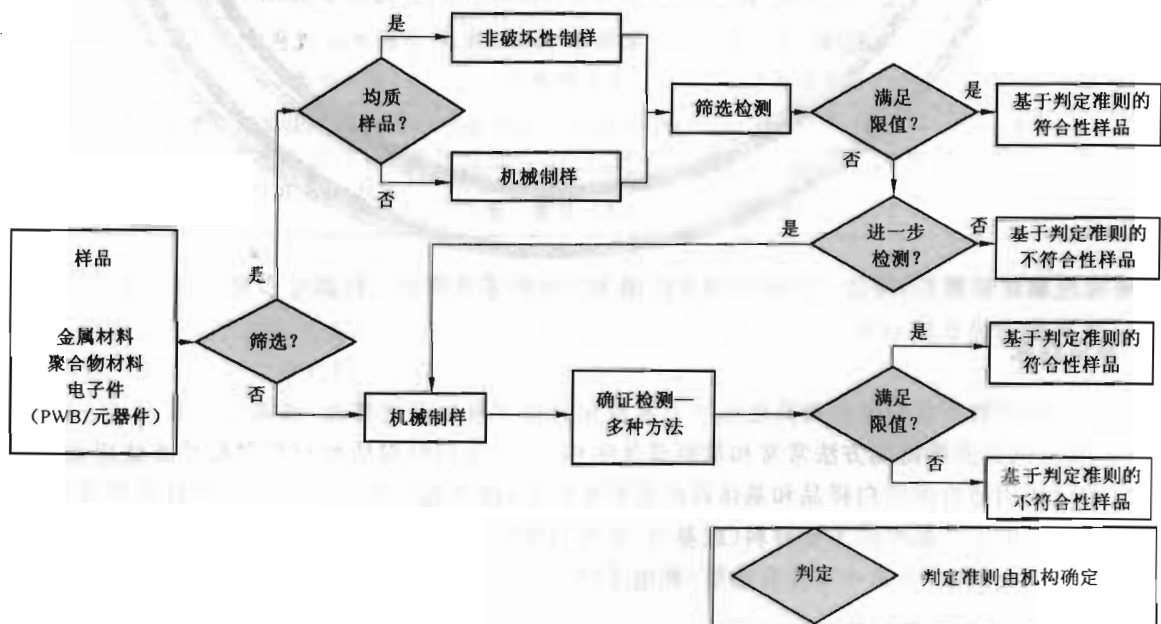


图 1 检测方法流程图

在获得聚合物、金属或电子件(如:电子元器件、电子组件或现场可替换部件)样品后,就需要决定是采用筛选检测还是采用确证检测方法。

筛选检测的制样可以是非破坏性(直接测量)的,也可以是破坏性的,应根据样品的均质性来决定制样方式。许多典型的均质材料(如:聚合物、合金、玻璃)的样品,可进行非破坏性筛选检测,而其他较复杂的样品(如:现场可替换部件),适宜机械制样。筛选检测和确证检测的机械制样程序是相同的,机械制样程序见第 5 章。

样品可以使用任何具备第 6 章所述性能的 EDXRF 型或者 WDXRF 型 X 射线荧光光谱仪进行筛选,筛选程序应在受控的条件下进行。筛选程序应在受控的条件下进行。虽然 XRF 检测速度快、效能高,尤其能满足电子电气行业的需求,但在使用 XRF 分析技术和应用分析结果方面还存在一定的局限性。

在完成机械制样后,可根据限用物质和所测样品种类(聚合物、金属或电子件)来选用相应的确证检测方法。表 1 列出了各种确证方法的概要,详细内容见第 7 章、第 10 章及附录 A、附录 B 和附录 C。尽管在使用某一确证方法时可能需要更多的资源,但使用确证方法的目的是尽可能保证最准确的检测结果。

表 1 确证方法内容概要

步骤	物质	聚合物	金属	电子件(印制电路板(PWBs)/ 元器件)
机械制样(见 第 5 章)		直接测量 研磨	直接测量 研磨	研磨
化学前处理		微波消解 酸消解 干法灰化 溶剂萃取	微波消解 酸消解	微波消解 酸消解 溶剂萃取
分析技术(包 括典型误差 范围)	PBB/PBDE	GC-MS (参见附录 A)	不适用	GC-MS (参见附录 A)
	Cr(VI)	碱消解/比色法 (参见附录 C)	斑点法/沸水萃取法 (参见附录 B)	碱消解/比色法 (参见附录 C)
	Hg	CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES、ICP-MS(见第 7 章)		
	Pb/Cd	ICP-OES、ICP-MS、 AAS(见第 8 章)	ICP-OES、ICP-MS、 AAS(见第 9 章)	ICP-OES、ICP-MS、AAS(见第 10 章)

在完成确证检测后,应基于机构所确定的限用物质判定准则给出样品是否满足限值要求的结论。

4.4 基体匹配

对于其限用物质含量较低而其他化学元素或化合物含量较高的样品,或者其主要组分为限用物质的样品,其限用物质的检测方法常常和材料或基体相关,因此应针对所测材料对检测方法进行调整,调整可以通过使用适合的空白样品和基体匹配的校准样品,或者通过将分析物与附着材料或基体分离的预处理步骤。电子产品中的主要材料(或基体)是聚合物(大多数工程塑料含有各种添加剂,有时还有表面涂层),金属或合金(表面也可能有涂层)和电子件。

4.5 检出限(LOD)和定量限(LOQ)

检出限(LOD)或方法检出限(MDL)通常是最简捷的方式给出某一测量系统从样品中可靠地检

出分析物最低含量或最小含量值。

仪器检出限表示仪器能够检出空白或标准溶液中分析物的最低浓度,制造厂商通常用它来表征其系统的测量能力(如:原子吸收光谱仪)。尽管仪器检出限是有用的,但是它们通常要比能代表整个分析过程的方法检出限低得多。

方法检出限(MDL)大多是通过低含量样品或基体加标样品(如:塑料)进行重复、独立的全过程检测来确定,完整的检测包括样品消解或萃取。这种检测宜采用6个平行样,平行样中分析物浓度为方法检出限(MDL)估算值的3倍~5倍。整个检测过程的方法检出限是将上述重复测试结果的标准偏差乘以适当的系数。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对于重复6次检测的情况推荐的系数为3;而美国环境保护署(US EPA)则使用单边置信区间,其系数等于检测重复数和置信度所对应的“Student's t 分布”值(如:当重复数为6和置信度为99%时, $t=3.36$)。

某一测量系统的定量限(LOQ)或估算的定量限通常是指在实验室的常规工作条件下,在规定的或可接受的精密度限内能够可靠地检测出样品中分析物的最低含量。可接受的精密度限通常定义为相对标准偏差的10%;或者简单地表述为方法检出限的2倍~10倍。

4.6 检测报告

报告应涵盖检测实验室所做的工作,并准确、清晰和明确地给出每一项检测结果和其他相关信息。每份检测报告应至少包括下列信息:

- 参与分析的检测实验室名称、地址和检测地点以及操作者姓名;
- 样品接收日期和样品检测日期;
- 报告的唯一性标识(如:序列号)和每一页的标识,以及报告的总页数;
- 样品描述和标识,包括产品拆分以获得样品的描述;
- 对本标准引用,所用方法或性能等效方法(包括消解方法和仪器)的说明;
- 检出限或者定量限;
- 样品检测结果,用毫克每千克(mg/kg)表示;
- 本标准未明确规定的部分(可以作为报告的可选内容),以及任何可能已经影响到检测结果的其他因素,任何对标准检测方法的偏离。

当需要时,应能提供所有质量控制结果(如:空白样品结果和基体加标结果等)和所用标准物质清单及其来源。

对已发布的检测报告进行更正或者补充,应仅以追加文件的形式并加以合适的标记,例如:“对系列号为×××检测报告的更正或补充(或者其他标识)”,并且应满足4.2~4.6的相关要求。

4.7 替代的检测方法

对于替代的检测方法、消解方法或者分析技术,只要其性能指标能通过检测方法中质量控制条款对应的性能评价系统(PBMS)准则的有效性确认,就可以被采用。任何与所述检测方法的偏离都应进行评估并且以文件化的形式附在检测报告中。

5 机械样品制备

5.1 概述

5.1.1 应用范围

本章描述了在分析限用物质前减小电子电气产品及其组成单元或部件机械尺寸的常规方法。本标准的检测方法条款中给出了具体情况下对样品处理和制备的要求。本章提供了处理某物体所选部件的

通用指南。使用者可以使用本章所述的一种或多种方法来制备所提交检测的样品。根据所用检测方法对颗粒尺寸的要求来选择合适的制备方法。只要能够保证样品颗粒尺寸符合要求且样品不会受到限用物质的污染或影响,也可以选择其他的机械样品制备方法。

5.1.2 质量保证(QA)

由于污染、挥发性组分的蒸发(如受热挥发)或者粉尘排放造成物质损失会导致出现分析偏差的风险,所以选择适合的设备和清洗程序就非常重要。

研磨设备及其接触样品的附件均可能会导致污染。对所选择的设备,需要了解有哪些元素可能会释放出来污染受分析的样品,比如钴(Co)和钨(W)可以从碳化钨(WC)设备中释放出来,铬(Cr)、镍(Ni)、钼(Mo)和钒(V)可能会从不锈钢设备中释放出来。

实验室应通过试验证明机械制备过程不会导致可检测到量的限用物质污染或损失。实验室应通过试验证明所采用的机械制样设备的清洗程序可以防止前一样品中的限用物质对本样品的污染。

这也可以通过对一个显著含有限用物质的材料制备前或后,对有证标准物质(CRM)和空白进行相同处理后的分析结果来验证。有证标准物质并不是强制的,但是所使用的材料中应含有已知含量的限用物质,以确定机械的研磨粉碎和切割程序不会带来限用物质的污染和损失。机械样品制备程序的有效性可以通过质量控制程序,包括基体加标或者质控样品来进行持续监控。

5.2 仪器、设备及材料

应使用下列仪器、设备及材料:

- a) 附带 4 mm 和 1 mm 不锈钢底筛的粗磨机或切割机。
 - b) 附带 25 μm 碳化钨镀层钢筛的离心研磨器以及六齿镀碳化钨转子(1 mm 的钢筛适用于均质塑料材料)。为避免在粉碎过程中引入杂质,应使用 1 mm 的钛筛和钢/钛筛转子。
 - c) 非刀片低温冲压研磨器,内置液氮储存器、绝缘套、控速器、程序计时器及安全锁。
 - d) 均质化搅拌器(如搅拌机)。
 - e) 可精确称量至 0.000 1 g 的分析天平。
 - f) 刷子(不同尺寸)。
 - g) 纸。
 - h) 剪刀或厚板剪切机。
 - i) 玻璃烧杯。
 - j) 液氮(LN_2)。
- 注:液氮非常容易挥发并造成使用区域,尤其是封闭区域内缺氧。实验室应负责确保遵照适当的安全流程,以及在冷冻粉碎过程中要使用防护设备。
- k) 粉末漏斗。
 - l) 手套。
 - m) 安全镜。
 - n) 聚乙烯容器(与液氮配套使用时)。

5.3 程序

5.3.1 手工剪切

手工剪切适合于粗剪和制备需要进一步粉碎的样品。以下列出了推荐的最大样品尺寸,但这取决于后续制备程序中使用设备的规格。

- a) 电子件:用厚板剪切机(5.2h)将样品预先剪到大小为 40 mm×40 mm。
- b) 金属片:用厚板剪切机(5.2h)将样品预先剪到大小为 40 mm×40 mm。

- c) 聚合物:用厚板剪切机或剪刀(5.2h))将样品预先剪到大小为5 mm×5 mm。对于薄的聚合物膜用剪刀(5.2 h))剪成小碎片。

5.3.2 粗磨/碾碎

粗磨适合于将样品的直径减小至大约1 mm。如果有必要,可以用液氮(5.2j))来冷却样品。对于有机样品,推荐使用低温碾碎。一个低温制备的例子:将样品放入聚乙烯容器(5.2n))后用液氮(5.2j))冷却;液氮(5.2j))消散后等待10 min,用装有4 mm不锈钢底筛的研磨器研磨;研磨过程中,保持样品温度小于-20℃;小心清扫和收集所有颗粒;将准备好的1 mm不锈钢底筛装到研磨器(5.2c))中,再研磨经过4 mm筛的颗粒材料;小心清扫研磨器(5.2c))并且收集所有颗粒;两次研磨周期间需要5 min的冷却过程。

注:可能只能将金属材料研磨至4 mm(虽然1 mm更好)。

5.3.3 均质化

均质化适合于再在进一步减少尺寸前在搅拌器中制备粗磨样品,这些样品还需要在离心研磨器中进一步粉碎。用一个容量两倍于需要被搅拌粉末量的容器,中速搅拌直至将粉末混匀。

5.3.4 细磨/碾碎

细磨/碾碎适合于制备直径小于1 mm的样品。如需要,用液氮(5.2j))冷却均匀的样品粉末。对于不含金属的有机样品,推荐使用低温碾碎。为避免溅射及样品流失,注意应避免液氮(5.2j))和粉末直接接触,例如可采用聚乙烯容器(5.2n))。用离心研磨器(5.2b))研磨样品。小心清扫离心研磨器(5.2b))并收集所有颗粒。收集到的材料可通过过筛,即得到已知粒径范围的充分均质的样品。

5.3.5 聚合物和有机材料的超细研磨

本程序适合得到直径为500 μm或更小的样品,不适合金属、玻璃或类似的硬质和锋利材料。把大约3 g~10 g经过粗剪(3 mm~5 mm)的材料放于样品瓶中,至大约2/3~3/4容量。加研磨棒并固定小瓶末端。在室温下通过在储备器中注入液氮(5.2j))的非刀片低温冲压研磨器(5.2c))冷却15 min。将装有样品的小瓶置于研磨器(5.2c))中,锁紧盖子。为了确保得到充分均质的样品,可增加一个或多个筛子。

6 X射线荧光光谱法(XRF)筛选

6.1 概述

本检测方法描述了用X射线荧光光谱法筛选分析电子电气产品均质材料中五种限用物质的程序。这五种限用物质分别是铅、汞、镉、总铬、总溴。本方法适用于聚合物、金属及陶瓷材料,也适用于原材料、取自产品的材料,以及由一种材料以上组成的“均质”混合材料。任何具备本检测方法所规定性能特征的XRF光谱仪都可以用于样品筛选。并不是每种XRF光谱仪都能适合于所有尺寸和形状样品,应谨慎地选择为不同任务而设计的XRF光谱仪。

本方法主要适用于筛选均质材料中的铅、汞、镉、铬、溴(Pb、Hg、Cd、Cr、Br),这五种物质存在于大多数的电子电气产品中。在特定的分析条件下,XRF光谱所测定的分析信号是试样中每一种元素的总量信息,但它不能识别化合物或元素的价态。因此,当测定铬及溴元素时,应特别注意检测结果反映的只是总铬和总溴。六价铬或溴化阻燃剂(多溴联苯或多溴二苯醚)存在与否,应按照表1所提供的其他检测方法进行确认。

当把这种方法应用到所接收到的电子件样品时,由于样品本身设计就是非均质的,所以对检测结果

的表述应格外谨慎。同样,由于基体材料中存在铬和(或)对通常很薄的镀层(几百纳米)中的铬灵敏度不足,导致对镀层中铬的分析变得非常困难。

XRF 光谱仪通过校准使得对特定基体材料的测量范围可以从检出限到 100% 的质量比含量。XRF 光谱法是一种相对分析技术,其结果准确度取决于校准质量,即校准物质的质量和仪器响应的模式,XRF 分析容易受到基体效应(吸收或增强)和光谱干扰的影响。

本检测方法的性能已通过表 2~表 6 所列不同含量范围和不同基体中下列物质进行了验证。

表 2 各种材料中铅的验证含量范围

物质/元素	铅						
参数	单位	试验的介质/材料					
		丙烯腈 丁二烯- 苯乙烯 共聚物 (ABS)	聚乙烯 (PE)	低合金钢	铝-硅合金	锡合金	磨碎的印 制电路板
测试含量或 含量范围	mg/kg	109~ 184	14~ 108	30	190~ 930	174	240 000 23 000

表 3 各种材料中汞的验证含量范围

物质/元素	汞		
参数	单位	试验的介质/材料	
		ABS	PE
测试含量或含量范围	mg/kg	100~940	4~25

表 4 各种材料中镉的验证含量范围

物质/元素	镉		
参数	单位	试验的介质/材料	
		锡合金	ABS PE
测试含量或含量范围	mg/kg	3	11~107 22~141

表 5 各种材料中铬的验证含量范围

物质/元素	铬					
参数	单位	试验的介质/材料				
		ABS	PE	低合金钢	铝-硅合金	玻璃
测试含量或含量范围	mg/kg	28~270	18~115	240	130~1 100	94

表 6 各种材料中溴的验证含量范围

物质/元素	溴			
	单位	试验的介质/材料		
参数		PS-HI, ABS	PC/ABS	PE
测试含量或 含量范围	mg/kg	99 138~118 400	800~2 400	98~808

存在于相似介质中的这些物质,如果其含量超出了上述给定的范围,也可以按本检测方法进行分析。但本标准还未验证其性能。

XRF 光谱法有两种主要的校准方法:

——通用校准方法可使用基本参数法(FP)来进行。基本参数法可以用纯的元素或化合物,或用少数几个给定基体组分的标准物质来进行校准。就所有的 XRF 方法校准而言,校准物质与样品越相似,其结果的准确度就越好。

——经验系数法可通过标准物质并结合能够对基体和光谱干扰进行校正的校准算法来建立。从理论上来说,一种经验系数法仅适用于特定的基体材料的校准,对于多种基体材料的分析需要多种校准方法。然而,对于筛选检测来说,对相似的基体材料可以使用同一经验系数法。校准物质应涵盖基体中每一种元素的全部含量范围。如果在校准模式中未包括可能的干扰元素,当它在样品中出现时,就可能导致显著的偏差。由于校准物质(如,标准物质)的种类有限,在一个校准方法中把所有可能的基体和光谱干扰包括在内同时又维持最佳的准确度,这通常是一项复杂甚至是不可能完成的工作。

对于涂层材料和多层结构,如果对样品的成层结构没有预先的了解,而且没有使用仪器针对样品结构的校准模式,这样是无法得到准确测量结果的。对于涂层或薄层,需要特别注意要保证 XRF 光谱仪有足够的灵敏度来检测涂层中的少量物质。一般情况下,若 XRF 光谱仪的灵敏度不足以直接测量涂层中的限用物质,可以以物理方式将涂层从基材上剥离,从而累积足够的涂层材料进行分析。

筛选分析可以通过以下两种方法的任意一种来进行:

——非破坏性分析:对收到的样品直接进行分析。

——破坏性分析:在分析之前使用一种或多种机械制样或化学制样方法。

对于后一种情况,使用者应按第 5 章所述样品制备程序进行制样。本检测方法将指导使用者选择恰当的样品提交方式。

6.1.1 原理

本方法给出了对目标元素进行快速和明确筛选的手段。本方法的准确度水平至少可达到所谓的半定量分析要求,也就是说,在置信度为 68% 时,测量结果相对不确定度的典型值为 30% 或者更好。某些用户可能会根据需要允许更高的相对不确定度,这样的分析性能能够帮助用户筛选出需要附加进行检测的材料。筛选的总体目标就是获得风险管理所需的信息。

本检测方法旨在让采用不同设计、不同复杂程度及不同性能的 XRF 光谱仪都可以用于筛选分析。然而,不同的 XRF 光谱仪之间的性能差异非常大,某些 XRF 光谱仪在元素选择性和灵敏度方面相对不足,而其他 XRF 光谱仪又相对比较充分;某些 XRF 光谱仪可以很容易地对不同形状和尺寸的样品进行测量,而其他 XRF 光谱仪,特别是研究用 WDXRF 光谱仪,在检测试样时非常不方便。

基于能进行有效测量的 XRF 光谱仪的多样性以及所需的上述分析性能水平,本方法所要求的性能指标大大低于不确定度很小的高性能定量分析方法所要求的性能指标。

本检测方法是基于性能的分析方法。本标准使用相对通用的术语对仪器设备、样品制备和校准进行了规定,用户应有责任将实验室应用该方法的所有程序文件化。用户应为本方法所涉及的各种情况编写一个书面的“作业指导书”。

本方法规定了 XRF 光谱仪以及检测方法的性能参数,用户应用文件证明其满足要求。

6.1.2 警告

警告 1 使用 XRF 检测方法的操作人员应经过 XRF 光谱仪的操作培训,并且具有操作技术和取样的相关知识。

警告 2 X 射线对人类是危险的。应遵照制造厂商提供的安全使用说明以及当地适用的健康和职业安全规定,谨慎进行操作。

6.2 仪器、设备及材料

6.2.1 XRF 光谱仪

XRF 光谱仪包括:X 射线激发源、可放置样品的测试台、X 射线探测器、数据处理器和控制系统。

- a) X 射线激发源——通常采用 X 光管或同位素放射源;
- b) X 射线探测器(探测器系统)——将 X 射线光子的能量转换为与光子能量相对应电脉冲的装置,其电脉冲幅度与光子能量成比例关系。

6.2.2 材料和工具

制备 XRF 检测用样品的材料不应受到污染,特别是不能受到本检测方法所要分析元素的污染,这意味着所有的研磨材料、溶剂、助熔剂等都不得含有可检出量的 Pb、Hg、Cd、Cr 和 Br。

样品的处理应选择受所测元素和其他元素污染最小的工具,任何清洗工具的操作程序都不得引入污染物。

6.3 试剂

试剂不得含有可检出量的 Pb、Hg、Cd、Cr 和/或 Br。

6.4 取样

本方法的使用人员负责按文件化的作业指导书来确定检测样品。使用人员可以使用多种方式来确定检测样品,一种是非破坏性方式,以 XRF 光谱仪观测区确定样品的待测部分;另外一种破坏性方式,从材料的大面积部分取出待测试样,待测试样可以作为样品直接进行测量,或者按规定的程序对其进行破坏性制样。

6.4.1 非破坏性方法

本检测方法的使用人员应:

- a) 确定 XRF 光谱仪的观测(光斑)区域,并且将被测样品置于观测(光斑)区域内;特别需要注意的是,要保证不会探测到来自待测样品以外的材料所发出的荧光 X 射线。通常情况下,光谱仪观测区域可以描述为仪器测量窗口的形状和边界线。
- b) 尽一切可能,通过光谱仪与待测样品之间可重复的距离,确定可重复测量的几何位置。
- c) 采用一切办法使待测样品具有规则的形状,并且尽可能考虑待测样品整个测量区域的平整度、表面粗糙度和已知的物理结构。
- d) 记录拆分大件样品获得待测样品的每个步骤。

6.4.2 破坏性方法

使用破坏性方法时,应考虑以下几点:

- 使用者应针对破坏性方式获得检测样品的方法建立文件化的作业指导书并加以遵守,这种信息对于测量结果的正确表述是至关重要的。
- 制成粉末的过程要求加工后材料的颗粒尺寸已知或可控;对于材料颗粒具有不同的化学组分、物相或矿物结构情况,重要的是通过充分减小材料颗粒尺寸来减少不同吸收效应的影响。
- 在将待测样品材料溶解于液态基体的过程中,应对被溶解材料的量和物理特性进行核查并加以记录。所配置的溶液应完全均匀。对于不能溶解的部分的处理应提供指导,以便对检测结果给出正确的表述。应为以可重复的方式将试样溶液置于光谱仪的方法提供指导,例如,放入具有规定结构和尺寸的液体容器。
- 在将待测样品材料熔片或压制在固态基体时,应对样品材料的量和物理特性进行核查并加以记录。制成的固体样品(熔片或压片)应是完全均匀的。对于未混合部分的处理应提供指导,以便对检测结果给出正确的表述。

6.5 程序

6.5.1 概要

本检测程序包括 XRF 光谱仪的准备、待测样品的制备与安装和仪器校准。由于 XRF 光谱仪的多样性、实验室及样品的广泛性,某些指导程序采用了比较通用的术语进行表述。然而,所有光谱仪和分析方法都应遵循的基本规则是校准和样品检测都应在相同的条件下进行并执行相同的制样程序。

考虑到 XRF 光谱仪设计类型及对应检测能力范围的多样性,了解所选择仪器的局限性非常重要。某些设计的光谱仪无法对面积很小或者很薄的样品进行检测或进行准确的测定。因此,实验室在应用本检测方法时,由使用人员谨慎确认所建方法的检测性能并加以证明就显得非常重要。其目标之一就是避免“假阴性”的分析结果。

6.5.2 光谱仪的准备

应按照以下步骤准备光谱仪:

- 接通仪器电源,按照仪器制造厂商的说明书准备运行。并按照制造厂商或实验室的作业指导书要求使仪器达到稳定状态。
- 将仪器测量状态设置成仪器制造厂商或实验室之前建立的最佳测量条件。

注:市场上的许多仪器为某种特定应用已经做了优化和预先设置,因此,这一步骤可能不是必要的。否则,实验室需为每一个校准建立最佳的操作条件。需选择具有最佳灵敏度和最小光谱干扰的条件。激发条件可能根据材料、分析元素、X 射线线系的能量而改变。表 7 给出了推荐的各种被分析元素的 X 荧光谱线。探测系统的设定需在考虑灵敏度和分辨率之间平衡最优化,这通常可以在仪器手册和 X 荧光光谱文献上获得指导。

表 7 推荐的各种分析元素的 X 荧光谱线

分析元素	首选谱线	次选谱线
铅(Pb)	$L_{23}-M_4(L_{\beta_1})$	$L_{23}-M_{4,5}(L_{\alpha_{1,2}})$
汞(Hg)	$L_{23}-M_{4,5}(L_{\alpha_{1,2}})$	
镉(Cd)	$K-L_{2,3}(K_{\alpha_{1,2}})$	
铬(Cr)	$K-L_{2,3}(K_{\alpha_{1,2}})$	

表 7 (续)

分析元素	首选谱线	次选谱线
溴(Br)	K-L _{2,3} (K _{α_{1,2}})	K-M _{2,3} (K _{β_{1,3}})

注 1: 选择其他线系的 X 荧光谱线也可能得到合适的分析性能;然而,当决定选择替代的分析谱线时,需意识到来自样品中其他元素可能的光谱干扰(例如:Br 的 K_α 对 Pb 的 L_α 的干扰,或者 As 的 K_α 对 Pb 的 L_α 的干扰,更多典型举例详见 D. 2b))。

注 2: K-L_{2,3} (K_{α_{1,2}})意味着实际上有两种到达 K 电子层的跃迁,也就是说,一种是从 L₂ 电子层跃迁,产生 K_{α₂} X 荧光射线;另一种是从 L₃ 电子层跃迁,产生 K_{α₁} X 荧光射线。然而,由于两种荧光射线的能量非常接近,能量色散光谱仪不能够区分它们,所以它们作为合并能量的 K_{α_{1,2}} 谱线进行分析。

6.5.3 试样

试样的制备见 6.4。

在以破坏性方式制备样品的情况下,为确保取样的可重复性,应按照校准方法和实验室制定的作业指导书要求测量试样的质量和尺寸。

6.5.4 光谱仪性能验证

光谱仪的性能应进行如下验证:

- a) 使用者应提供实验室关于实施本方法性能的客观证据。让使用者和客户理解本方法的限制并且根据分析结果做出判断是非常有必要的。与方法性能有关的关键因素列举如下:

——光谱仪性能参数:

- 每一种分析元素的灵敏度;
- 光谱分辨率;
- 检出限;
- 确定检测区域;
- 样品制备和检测的可重复性;
- 校准的准确度,应按照 6.8 进行核查。

由于光谱仪及其配套软件操作系统的多样性,使用人员可以通过自身实验室建立的操作程序或者制造厂商提供的服务来获得这些信息。在实施本方法时,光谱仪和方法的性能得到验证是非常重要的。性能保持的证据可以通过控制图表的使用,或者重复的测量和计算来获得。

- b) 光谱仪灵敏度可以作为比较光谱仪性能及校准有效性的指标。
- c) 在数据采集和校准的过程中,光谱分辨率对于确保分析物和干扰谱线能被正确处理是非常重要的。就本标准而言,认为对重叠谱线的校正是属于光谱仪校准的一部分。
- d) 对于应用本方法的每一种工作条件,均应按公式(1)对检出限进行估算:

$$LOD = 3\sigma \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

LOD —— 检出限,用含量单位表述。

σ —— 空白物质多次测量结果的标准偏差。标准偏差通常用很少数量(但不少于 7 次)的测量进行估算,在这种情况下,用符号 s (标准偏差估算)代替 σ 。

注: 检出限是一个关键参数,它有助于使用者判断光谱仪能否检测远远低于限值含量水平的分析物。检出限是一个与测量过程有关的函数,其中材料是一个很重要的部分。如果材料及其测量过程发生变化,其检出限也可能

发生变化。为获得最优性能,检出限应小于或等于实验室根据最大可接受风险所设定控制限值的 30%。

- e) 对于其安装附件配置了可以确定 X 射线光斑尺寸、形状和位置的光谱仪,验证确保观测区域就是测量区域非常重要。在很多情况下,X 射线光斑的尺寸、形状和位置确定了试样。实验室或仪器制造厂商应提供一种可以确定 X 射线光斑尺寸、形状以及识别 X 射线束在试样上位置的方法。
- f) 样品制备和测量的可重复性,是一项可以证明检测方法有统计控制要求的重要参数。如果在样品测量之前进行了破坏性制样,应进行重复性测试。重复性测试应包括样品制备过程,否则重复性应在同一样品上进行。重复性可以表述为在最佳的仪器工作条件下,对一个样品重复测量至少 7 次而得到的标准偏差。测试样品中每种被测量元素的重复性都应进行测试;测试的样品中各元素的含量应高于 6.5.4d) 中所评估的检出限的 5 倍以上。

6.5.5 检测

将检测样品放置到 XRF 光谱仪的正确测量位置进行检测,如果需要,应在光谱仪的测量室建立必需的气体环境并使其达到稳定。

注:通常情况下,检测是在空气环境下进行;然而,如果需要测量如 S、Al 等轻元素时,真空或者氮气环境(A.3b))将有助于测量。

试样的检测需要收集足够数目的 X 荧光光子,其数目应足以使得计数统计的不确定度小于重复性检测(见 6.5.4)的相对标准偏差。样品检测时 XRF 光谱仪的参数设置应与校准测量时的设置保持一致。

6.5.6 校准

分析方法在校准时应考虑对基体效应和其他影响 X 荧光强度测量的因素;附录 D 给出了一个影响因素的列表。

XRF 光谱法有两种主要的校准方法:

——基本参数法,使用一个系列标准物质:

- 纯元素和纯化合物,或者;
- 由纯物质人工合成的混合物,或者;
- 代表每一种被测量物质的标准物质。

——经验系数法(经典方法),使用基于已获得的影响系数的数学模型:

- 使用与未知样品相似的一组标准物质得到的经验数据,或者;
- 使用基本参数法。

在操作系统软件中选择校准方法选项时,应按仪器制造厂商的指导手册操作。

根据不同的仪器,使用者可能需要,也可能不需要重新建立校准曲线。在市场可以购买的有些仪器已针对特定的应用进行了优化、校准和预先设定。这些仪器就不需要重新建立校准曲线。

校准物质的选择在某种程度上取决于校准方式的选择。对于经验系数法,标准样品的基体组成应与被测量样品的材料相似。在一套校准物质中,各元素的含量范围应覆盖被测样品中可能的含量范围,并且各元素的含量没有相关性。如果校准覆盖多种元素和宽范围的元素含量,则可能需要较多的标准样品。对于某一种经验系数法所需的标准样品的最小数目是 $2(n+2)$, 这里 n 是指分析物种类的数量。

基本参数法能够显著地降低校准样品的数目。基本参数法软件允许使用者用纯元素或化合物校准每一种测量元素的灵敏度;作为一种替代校准物质的方法,软件通常允许使用与被测量样品非常相似的、较少数量的几个标准物质进行校准。改善本方法性能的手段包括用散射线对确定的基体或样品形状的影响进行校正。

6.6 计算

使用本检测方法时,应进行下列所需的计算:

a) 现代仪器的计算通常由光谱仪操作系统软件自动进行;如果需要人工进行计算,所用计算方法及所有的参数都应在根据本方法所编写的作业指导书中予以说明。使用根据样品类型所建立的校准模式,计算出每一个试样中每一种元素含量,用质量百分数表示。

b) 如果被测试样品在制备时被稀释,用适当的稀释因子计算基于原测试样品的结果。

使用以下方法中的一种对检测结果的不确定度进行评估,并将结果同材料中分析元素的最大允许含量进行比较。

c) 首选的方法是对实施本方法中每一种实施的校准模型都要进行不确定度评估,不确定度评估应按照 ISO/IEC 指南 98 进行;以置信度为 95% 时的扩展不确定度值来表示。

注 1: 指定重复测量的重复性标准偏差的若干倍数作为不确定度过于简单化;在某些情况下,XRF 光谱测量可以非常精确,导致评估的不确定度太小而无法覆盖所有的误差来源。这种方法忽略了那些来自标准样品、用来校准工作曲线的数学模型、样品制备过程中可能引入的偏差等重要影响因素。然而,不确定度评估的定义超出了本标准的范围。

d) 本方法认识到,完成适当的不确定度评估可能是不切实际或者不可能的,因此,作为一种替代方案,在最大允许含量水平下,针对每一种元素选择一个大于或等于预期扩展不确定度的安全系数。基于本实验方法的目的,我们一致同意,假定被测材料中每种元素的最大允许值的 30% 作为测量结果的相对不确定度是适合的。实际上,这种假定能够用来确定最大允许值附近的置信区间,这可以用来对是否有必要进行追加验证试验做出判断。

注 2: 采用安全系数的方法过于简单化,部分原因是因为在大多数情况下,相对不确定度是一个关于含量的函数。通常随着分析元素含量减小,相对不确定度将迅速增加。分析人员要注意,不要将安全系数 30% 解读为测量结果的相对不确定度。如果检出限大于最大允许含量的 20%,或者管理机构减小了最大允许含量,分析人员要谨慎地重新评估安全系数。

6.7 方法的评估

使用 XRF 对每种物质和材料进行试验所得到的归纳结果见表 D. 3~表 D. 7。这些结果是对本方法性能做出任何结论的基础。

根据表总结的结果以及来自国际实验室间第二次比对(IIS2)的数据分析,我们可以做出下列通用性结论。针对每一种被测量的物质和材料,本方法性能的总结性结论如下:

- 由于缺乏有证标准物质来完全覆盖所需要的含量范围和材料的类型,所以对结果和方法性能的评估只能是不完整的;
- 由于可得到的有证标准物质的数量有限,不是所有的实验室都检测了所有的样品,因此,结果并不总是直接可比的;
- 样品接收后直接进行分析,也就是没有涉及样品制备;
- 单个实验室对单个测试结果所报告的精密密度远小于 5% (相对标准偏差(RSD));
- 参加的实验室应用了各种不同的校准方法,比如:经验系数法、康普顿散射归一法和基于基本参数法的分析方法;
- 在实验室间比对研究中对本方法的性能做进一步的研究和试验是非常必要的。

6.7.1 铅

对于聚合物中铅的测定,当铅含量高于 100 mg/kg 时,其测量的平均相对不准确度好于 $\pm 13\%$,平均相对不精密密度好于 $\pm 19\%$ 。当铅含量在 10 mg/kg 时,相对不准确度和相对不精密密度分别为 $\pm 30\%$ 和 $\pm 70\%$ 。在铝合金中,相对不准确度和相对不精密密度分别好于 $\pm 10\%$ 和 $\pm 25\%$ 。锡合金中铅含量为

174 mg/kg 时,没有结论性结果,结果从 60 mg/kg~380 mg/kg;合金钢中 30 mg/kg 的铅未检出。

磨碎的印制电路板的结果巨大的不准确度和不精密度来源于材料可能存在的不均匀性。

6.7.2 汞

对于聚合物中汞含量的测定,当汞含量小于或等于 1 000 mg/kg 时,测量结果的平均相对不准确度好于±10%,同时相对不精密度好于±25%;没有检测合金材料中的汞含量。

6.7.3 镉

对于聚合物中镉含量的测定,当镉含量大于或等于 100 mg/kg 时,测量结果的平均相对不准确度是±10%,同时相对不精密度好于±15%;对于 20 mg/kg 含量水平的镉,相对不准确度从±10%到±50%各不相同,相对不精密度从 20%到 100%。对于锡合金中 3.3 mg/kg 含量水平的镉,所有的仪器都未检出。

6.7.4 铬

对于聚合物中铬含量的测定,当总铬含量处于或低于 115 mg/kg 时,测量结果的平均相对不准确度好于 17%,同时相对不精密度大约是±30%;对于含量水平相近的玻璃,总铬的相对不准确度和相对不精密度分别好于±20%和 35%。对于铝合金材料中 1 100 mg/kg 含量水平的铬,相对不准确度和相对不精密度分别是±10%和好于±41%;铝合金中 100 mg/kg 含量的铬未检出。

6.7.5 溴

根据有证标准物质,聚合物中,当总溴含量处于或低于 1 000 mg/kg 时,测量结果的平均相对不准确度好于±10%,并且相对标准偏差好于±13%;对于含量 10%的高溴样品,相对不准确度好于±25%,相对不精密度约为±30%,后者反映出,对于高溴样品,经验系数法的局限性。

一般来说,在含量水平超过 100 mg/kg 的聚合物和铝合金材料中,对于所有五种元素分析结果的相对不准确度和相对不精密度均好于±20%。

6.8 质量控制

6.8.1 校准的准确度

应进行下列步骤来验证校准的准确度:

- 每一次校准都要进行准确度验证,可以通过分析代表每种材料的一种或几种标准物质来进行。标准物质中分析元素的含量水平应与材料中分析元素最大允许值在同一量级范围以内。理论上,标准物质的含量应包括最大允许值。
- 标准物质的测量结果(包括不确定度的评估)应按 6.6 进行计算和表述。
- 对测量结果和标准物质标称值(或者赋给标准物质的参考值)进行偏差检测。偏差检测应考虑赋值的不确定度。

注:关于“偏差测试”的指南,可参考美国国家标准与技术研究院(NIST)特别出版物 829 号^[7],或类似文件。

- 如果发现存在偏差,对校准进行修正,并重新进行检测。

6.8.2 质控样品

质控样品应按照下列步骤准备和使用:

- 指定一定量的稳定材料作为每一校准的质控样品;质控样品应优选圆盘状(或球状)的固体材料。

- b) 准备好质控样品的试样,使用经验证的校准曲线进行检测。最少需要平行4次,计算平均值和标准偏差,并且用这些数值对每种元素和每个校准建立控制图。质控样品可以由分析人员自行制作,一些仪器制造厂商已随其设备提供了质控样品。
- c) 在适当的时间间隔内,准备好质控样品的试样,并用由本方法确认的校准曲线进行检测,每次检测结果与控制图的限值进行比较。如果检测结果超出了可接受的控制限值范围,则需要检查检测方法、纠正问题,并且用一个新的质控样品进行验证试验。

6.9 特殊情况

6.9.1 检测样品的提交

提交被测量样品的程序如下:

- a) 如果检测是在一台带有样品分析室的仪器上进行,将包含被测样品的部件应能够被放入 XRF 光谱仪的样品室。整个样品的放置应使得受试样品处于测量区域。如果样品不能放入样品室中,应将样品切割成合适的尺寸后进行检测。
- b) 如果使用便携的手持式 XRF 分析仪进行检测,应注意确保测量窗口覆盖被测量部分。
- c) 对于不平坦的样品或不能大到覆盖测量窗口的样品(如:小螺钉),其分析可以应用具有形状校正功能的某些基本参数法来进行。这种情况下,分析人员应按仪器制造厂商的建议,在测量前将一个或多个零件放到合适的容器里,通过方法提供的软件对物质组成的基本信息进行估计。
- d) 样品中被测元素的含量及样品厚度与探测计数率的对应关系使得对薄层样品进行分析是非常复杂的,分析人员应了解测量区域内样品的结构和组成。

6.9.2 样品的均匀性

均匀性,从 XRF 分析的角度来看,取决于在测试时,被仪器照射到的材料的整个体积内测试材料组成的物理均匀性。当确定样品的均匀性时,可以应用以下三种类别中的一个或多个进行判断:

- a) 表面积很大的样品(应用于所有样品):

对于 XRF 测量的测试材料的均匀性的判定,可以通过肉眼检查和借助于所有附加信息的方式。例如,所有呈现一致的颜色、形态和外部特征的物体很可能是均匀的,在分析之前不需要机械破坏。典型的例子可能是大块的、伸展的塑料物体,比如塑料外壳、厚的带状物体、金属合金等。任何被测试物体的附加信息都可以用来判断它的均匀性。例如,许多塑料甚至金属外壳的表面被涂一层油漆,塑料外壳通常在内侧涂有金属镀层。在这种情况下,测试应在未涂漆的部分,或者没有喷涂金属的断面上进行,虽然未对样品进行破坏,但可能需要一定程度的拆解。金属零件可能会被镀上另外一种金属,比如钢上镀锌、钢上镀镉、钢和铝上镀铬。这些可以由更深入的关于金属材料镀层的知识去描述,一个可能的例外是铬,因为一般铬的镀层都非常薄。当需要对基体材料进行测试时,应去除所有的涂层。

- b) 小面积样品:

很小的单独的电子部件或者片段,可以在原位进行分析而不需要进行分离。只要采用一台这样的仪器,它具有足够的水平和纵向的分辨能力,仅对指定的材料进行探测,而不会测试到临近的区域。被测样品看起来应是均匀的,比如塑料封装、单独的焊接引脚或者是聚合物/环氧树脂的独立区域。在分析基体材料时,特别要注意避免由于金属镀层、聚合物涂层或油漆造成的干扰因素。应用物理方法去除任何涂层。

- c) 涂层和薄样品:

很小或很薄的样品可能很容易违反确保结果有效性所需要的最小样品厚度和质量的条件。在这种情况下,应把许多同样的小物体(如:小螺钉)放置在样品杯中,然后才能进行分析。同样

的,相同种类的薄样品应叠加到足够厚度以满足最小样品厚度要求,然后再进行测量。作为一条通用规则,所有的样品都应完全覆盖光谱仪的测量窗口/区域。所测样品应具有最小厚度,对聚合物和轻质合金,例如 Al、Mg 或者 Ti,厚度为 5 mm;对于液体样品,厚度为 15 mm;对于其他合金材料,厚度大约为 1 mm。

如果仪器的分析软件对所测样品的不同厚度、形状和尺寸的分析结果提供了有效的校正,则这些规则可以不适用。

细导线和带状电缆的绝缘层不能作为均质材料,应在首先抽出金属导线后再进行测量。另一方面,当进行绝缘分析时,几乎所有直径超过 5 mm 的铜线电源软线都可以当做均质材料。分离之后的金属也可以进行分析。如果使用者了解材料的构成,并且光谱仪按这样复杂的层状结构进行了校准,这样某些金属涂层也可以进行分析。例如,已知镀层结构为 SnAgCu(锡银铜合金)上镀铜再喷涂环氧树脂。对锡合金也可以进行分析,只要提供的仪器按这种样品类型进行了校准。通常认为,大多数 XRF 分析仪,即使具有足够的灵敏度,也无法探测镀层中的铬,除非最少具有几百纳米的厚度。因为不同的仪器对样品尺寸要求的不同,建议光谱仪的操作人员随时参考仪器手册或咨询仪器制造厂商来了解有关样品最小尺寸/质量/厚度的要求。

- d) 已经列出的筛选极限数据(见表 D.2)可能不一定适合于对所有可能样品的符合性做出判定,特别是如果样品是由不同的材料组成的复合材料。这种可能的特别情形是,样品已经混合“成为均匀分布”状态,或者小量的均质材料,比如说薄镀层。本方法引用均匀性的概念是为了准确描述 XRF 分析方法,并没有针对取样要求做出“法律上的”规定。

e) 小结:

受试对象可以认为是均匀的,可以进行非破坏性的检测,如果:

- 没有涂层或镀层,并且通过肉眼观察显现同样的颜色并且全部一致;
- 在结构或设计上没有已知的其他方面的不均匀性;

——薄镀层的基体材料已知,并且仪器已按基体材料进行了校准,将镀层与基体材料分离后,位于表层的薄镀层就可以进行了。

- f) 当使用 XRF 光谱仪时,如果设计允许,建议对同一物体进行超过一个以上区域位置的测量;在测量结果之间任何统计上的显著差异,都指示出了可能存在的不均匀性。如果怀疑被测试材料的均匀性,则推荐使用破坏性分析方式。

7 冷蒸气原子吸收光谱法(CV-AAS)、冷蒸气原子荧光光谱法(CV-AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定聚合物、金属及电子件中的汞

7.1 概述

本章描述了测定电子电气产品材料中汞含量的检测方法。这些材料包括聚合物、金属和电子件(如印制电路板、冷阴极荧光灯(CCFL)、汞开关)。含汞电池参照参考文献[23]进行处理。国际实验室方法研究仅仅对塑料的检测方法进行了评估,而未涉及其他类型的基体。

本章描述了 CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 等四种方法的应用及样品溶液制备的几种方法,可以从中选用最合适的分析方法。CV-AAS 由于灵敏度高和操作方便,被列为首选方法。

用 CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定目标元素汞,具有高准确性(不确定度小)和/或高灵敏度(检出限低至 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平)的特点。本章描述的测试步骤可以测定 $4\text{ mg}/\text{kg}\sim 1\,000\text{ mg}/\text{kg}$ 含量范围内汞,且准确度和精确度高。该步骤也适用于更高含量汞的测定。

取适量的样品进行冷冻研磨并均质化,然后在一定的温度或压力下,将样品在浓酸溶液中消解。消解完成后,消解液应储存在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下以减少汞的挥发。如果需较长时间储存含汞溶液,建议往消解液中滴加一至两滴高锰酸钾溶液。

最后,利用 CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 或 ICP-MS 分析消解液中的汞含量。当使用 ICP-OES 或 ICP-MS 时,可直接分析而无需进一步处理消解液;当使用 CV-AAS 或 CV-AFS 时,消解液中的汞在分析时要还原成原子态。

分析样品在化学消解之前应经过机械预处理。为了最低限度地满足准确分析的需要,在检测报告中应给出最大颗粒尺寸及最小样品量。在经过消解处理后很可能存在固体残留物,应确保残留物中没有目标元素。本标准建议使用的热消解装置不仅要配置反应皿和回流冷凝装置,还应配置吸收皿,或者使用微波消解系统,上述装置可避免高挥发性汞的损失。此外,用户只要能确保其适用性(避免汞的损失),也可以使用其他更为简单的方法进行消解。任何对上述步骤的偏离都应进行评估并记录在检测报告中。

本方法建议由实验员或者技术人员在具有无机分析前处理经验的化学专家的严格监督下使用,或者由化学专家亲自操作。

按本方法操作时,应考虑以下因素:

- 许多汞的化合物具有吞入、吸入或者皮肤吸收的剧毒性,所以处理高浓度的含汞试剂时应极其小心。因为在实验室环境中存在汞污染的风险,所有的实验室器具及样品收集工具都应存放在清洁、无汞的环境中。
- 在仪器分析之前的所有操作都应在通风橱里进行。
- 应使用冷凝装置避免实验时汞的挥发。
- 使用微波消解装置时,应严格按照设备制造厂商的说明书进行操作。

7.2 仪器、设备及材料

一般来说,无论分析何种类型的样品,玻璃器皿的存放都是汞分析的关键环节。由于上述汞分析技术的灵敏度很高,因此每个取样步骤都应极其小心。所有的取样、储存与操作设备都不应含汞。在室温下,用 50%(质量分数)的硝酸(7.3c)浸泡所有的玻璃器具 24 h,然后用水(7.3a)彻底清洗。

本章应使用下列设备:

- a) 分析天平:精度为 0.000 1 g。

以下设备用于湿法消解(见 7.4.2):

- b) 热消解装置:配有反应皿、回流冷凝装置和吸收皿(用于消解金属及电子件)。

- c) 玻璃纤维过滤器:0.45 μm 。

以下设备用于微波消解(见 7.4.3):

- d) 微波消解系统:配有样品架和高压聚四氟乙烯/改性聚四氟乙烯(PTFE/TFM)或全氟烷氧基树脂/改性聚四氟乙烯(PFA/TFM)或其他氟碳材料的容器(适用于消解含有一定量的硅(Si)、锆(Zr)、铪(Hf)、钛(Ti)、钽(Ta)、铌(Nb)或钨(W)的金属和消解塑料)。

- e) 玻璃微纤过滤器(硼硅酸盐玻璃),孔径:0.45 μm 以及合适的过滤瓶。

- f) 容量瓶(聚四氟乙烯-全氟烷氧基树脂(PTFE-PFA)或玻璃材料):如,25 mL、250 mL 等。在满足精确度和准确度的要求下,可以选择其他适当的定容装置来代替容量瓶。

- g) 移液管(PTFE-PFA 或玻璃材料):如,1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 等。

- h) 微量移液器:如,200 μL 、500 μL 、1 000 μL 等。

- i) 用于盛装标准溶液及消解液的塑料容器。

- j) 冷蒸气原子吸收光谱仪。

- k) 冷蒸气原子荧光光谱仪。

- l) 电感耦合等离子体发射光谱仪。

- m) 电感耦合等离子体质谱仪。

- n) 氩气:纯度大于或等于 99.99%(体积分数)。

7.3 试剂

在对元素进行痕量级测定时,所用试剂应具有足够的纯度。当仪器在 1 ng 范围工作时,污染可能是误差的主要来源,谨慎地操作仪器以及仔细的技术可以将这个问题最小化。因此只能使用一级水(7.3a))。应注意所有与水接触的材料都应是无汞的。

污染可能主要来自样品前处理用的化学试剂,因而只能使用无汞的试剂。建议在使用还原剂及其他化学试剂之前测量其空白值。烧杯、移液管及容量瓶等都是金属元素污染的主要来源,在处理样品时应使用无汞的塑料和石英玻璃器皿。

对于使用 ICP-OES 和 ICP-MS 进行测定,如果汞的浓度很高,会发生记忆效应。所以含高浓度汞的溶液需要稀释,如果通过稀释不能减小记忆效应,则需要彻底清洗仪器。

a) 水:ISO 3696 规定的一级水,应用于所有样品溶液的制备及稀释。

b) 硝酸(浓硝酸): $\rho(\text{HNO}_3)=1.4\text{ g/mL}$,65%(质量分数),“痕量金属”级。

注:“痕量金属”级是指试剂的目标元素或干扰物的浓度与被测定元素的最低浓度相比低至可被忽略。换言之,试剂的目标元素或干扰物的浓度应不影响实际检测。机构应谨慎选择与之对应的试剂等级。下同。

c) 硝酸:50%(质量分数),“痕量金属”级。

d) 硝酸:0.5 mol/L,“痕量金属”级。

e) 硝酸:1%(质量分数),“痕量金属”级。

f) 硝酸:1.5%(质量分数),“痕量金属”级。

g) 硝酸:5%(质量分数),“痕量金属”级。

h) 氟硼酸:50%(质量分数),“痕量金属”级(用于微波消解)。

i) 过氧化氢:30%(质量分数),“痕量金属”级(用于微波消解)。

j) 汞标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$,“痕量金属”级。

k) 硼氢化钾:“痕量金属”级。

l) 高锰酸钾:5%(质量分数),“痕量金属”级。溶解 5 g 高锰酸钾于 100 mL 水(7.3a))中。

m) 硼氢化钠:“痕量金属”级。

n) 氢氧化钠:“痕量金属”级。

o) 内标(IS)溶液,“痕量金属”级:

——ICP-OES 和 ICP-MS 使用的内标元素应不干扰目标元素,同时,在消解液中应不含这些内标元素。Sc、In、Tb、Lu、Re、Rh、Bi 和 Y 可以用作内标元素。

——ICP-OES 推荐使用 Sc 或 Y 作内标元素,推荐浓度是 1 000 mg/L。

——ICP-MS 推荐使用 Rh 作内标元素,推荐浓度是 1 000 $\mu\text{g/L}$ 。

p) 还原剂(用于 CV-AAS):3%(质量分数)硼氢化钠于 1%(质量分数)氢氧化钠溶液中。在 1 L 的容量瓶中加 800 mL 左右的水(7.3a)),然后加 10.0 g 的氢氧化钠(7.3n)),再加 30.0 g 的硼氢化钠粉末(7.3m)),不停搅拌直到溶解,加水(7.3a))定容到刻度,然后过滤。现配现用。

注 1:推荐还原剂用硼氢化钠的氢氧化钠溶液。如果所用的汞氢化物发生系统不适合用这种还原剂,可以用二氯化锡代替。宜按仪器说明书进行操作。

q) 还原剂(用于 CV-AFS):1%(质量分数)硼氢化钾加到 0.05%(质量分数)氢氧化钠溶液中。

在 1 L 的容量瓶中加 800 mL 左右的水(7.3a)),然后加 0.50 g 的氢氧化钠(7.3n)),再加 10.0 g 的硼氢化钾(7.3k)),不停搅拌直到溶解,加水(7.3a))定容到刻度,然后过滤。现配现用。

注 2:推荐还原剂用硼氢化钾的氢氧化钠溶液。如果所用的汞氢化物发生系统不适合用这种还原剂,可以用二氯化锡代替。宜按仪器的说明书进行操作。

7.4 样品前处理

7.4.1 试样

为了达到所需检测质量,按照本标准可以作为选择的各种检测方法所需要的样品量不同。

对于电子件,样品在化学消解之前,首先应选用适当的方法进行机械粉碎(如磨碎、研碎、轧碎)。为了确保样品的代表性,对样品颗粒尺寸有一定的要求(见第5章),样品颗粒尺寸与样品初始用量有函数关系。

冷阴极荧光灯和含有液态汞的样品在按上述步骤处理前应将其冷冻然后压碎。建议参照加州 EPA SOP No. 914-S^[22]进行操作。

对于单端型荧光灯(紧凑型荧光灯)中汞的测定,参照 2002/747/EC^[21]的附录要求进行。

对于较长的两端型荧光灯,对整个灯进行冷冻几乎不可能。在这种情况下,参照 JEL 303:2004^[20]的(4.1.3.1ff)中的程序进行处理。

ICP-OES 和 ICP-MS 可以直接测定溶液中汞的浓度,即消解液可以不作进一步处理。而用 CV-AAS 和 CV-AFS 测定时,消解液中的汞要先还原成原子态才能分析。

7.4.2 湿法消解(电子件的消解)

对于金属和电子件,建议使用湿法进行消解,但对含有大量 Si、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb 或 W 的金属除外。对于这些除外的金属和聚合物,建议使用 7.4.3 所述微波消解法。

- a) 称取约 1 g 的样品到反应皿中,加入 30 mL 的浓硝酸(7.3b))(当样品量不足 500 mg 时,按照 7.4.3 进行处理)。

反应皿装有回流冷凝装置及吸收皿(位于回流冷凝装置的顶部,见附录 E 的图 E.1),吸收皿中加入 10 mL 的 0.5 mol/L 硝酸(7.3d))。消解的升温程序为在室温下保持 1 h,在 90 °C 下保持 2 h。

冷却至室温后,将吸收皿中溶液倒入反应皿中。如果试样完全消解,一并转移至 250 mL 容量瓶中,并用 5% 的硝酸(7.3g))定容。

- b) 如果用 ICP-OES 和 ICP-MS 进行测定,消解液可以用水(7.3a))稀释到仪器合适的浓度水平。准确吸取 250 μ L 内标溶液(7.3o))到 250 mL 容量瓶中,定容。
- c) 如果样品没有完全消解(如印制电路板等),消解液用玻璃纤维过滤器(7.2c))过滤。固体残留物用 15 mL 的 5% 的硝酸(7.3g))洗涤四次。得到的溶液移至 250 mL 容量瓶中,最后用 5% 的硝酸(7.3g))定容。
- d) 所有的样品残留物应由离心机或过滤器分离。对残留物应使用适当的方法(如 XRF)进行检测,以确认其不含目标元素。

7.4.3 微波消解

以下材料建议使用微波消解:

- 含有大量 Si、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb 或 W 的金属。
- 聚合物。
- 样品量少于 0.5 g。

注 1: 建议在同时消解的样品中,每个样品的样品量和样品类型是相同的。

注 2: 第 8 章~第 10 章中提及的密闭系统中酸消解得到的溶液在测定铅镉的同时也可以用来测定汞。

- a) 称取约 100 mg 的样品至 PTFE/TFM 或 PFA/TFM 的消解罐中,加入 5 mL 的浓硝酸(7.3b)),1.5 mL 的 50% 氟硼酸(7.3h)),1.5 mL 的 30% (质量分数)过氧化氢(7.3i))和 1 mL 的水(7.3a))。盖好消解罐,放入微波消解仪中,按事先设好的程序进行消解。在附录 E

中给出了一个适用的微波消解程序例子。

- b) 消解罐冷却至室温后开启(大约需要 1 h),将消解液用过滤器(7.2e))过滤至 25 mL 的容量瓶中,用水(7.2a))洗涤并定容。
- c) 所有的样品残留物应由离心机或过滤器分离。对残留物应使用适当的方法(如:XRF)进行检测,以便确定其不含目标元素。

注 3: 如果没有高纯度的氟硼酸,可以用氢氟酸代替。

7.4.4 试剂空白的制备

按相同的步骤同时制备试剂空白。

7.5 检测程序

7.5.1 校准溶液的制备

所有的分析都要求建立适当浓度范围的校准曲线。标定物可以通过使用 5% 的硝酸(7.3g))稀释常备的金属溶液(7.3j))来制备。当采用内标法时(ICP-OES 和 ICP-MS),要在校准溶液中加入适量的内标溶液(7.3o))。

用 1.5% 的硝酸(7.3f))做试剂空白,在校准曲线的线性范围内至少要准备 3 个不同浓度的校准溶液。

校准溶液应储存在无汞的塑料容器中。汞标准溶液(7.3j))通常至少在 1 a 内是稳定的,可是标准溶液应现配现用。

储存容器内壁的吸附作用会严重影响汞校准溶液的稳定性。因此,为保持其稳定性,建议在汞校准溶液中加入几滴 5% 的高锰酸钾(7.3l))溶液。

注: 可用 1% (质量分数)的金(Au)溶液代替高锰酸钾溶液。

7.5.2 校准曲线的建立

为下列仪器应准备用于定量分析的试剂空白和至少 3 个不同浓度的校准溶液。

a) CV-AAS

- 测定目标元素汞的吸光度。建立的校准曲线表明汞的吸光度和其浓度之间的关系。
- 附录 E 列出了推荐波长和仪器工作参数的示例。

b) CV-AFS

- 读取汞元素的荧光强度,建立的校准曲线表明汞的荧光强度和浓度之间的关系。
- 附录 E 列出了推荐波长和仪器工作参数的示例。

c) ICP-OES

- 读取汞元素和内标元素的发射强度,建立的校准曲线表明汞元素和内标元素的发射强度的比率和汞浓度的关系。
- 附录 E 列出了用于分析汞的推荐波长和仪器工作参数的示例。

d) ICP-MS

- 读取汞元素和内标元素的质荷比(m/z)强度,建立的校准曲线表明汞元素和内标元素的质荷比(m/z)强度的比率和汞浓度的关系。
- 附录 E 列出了用于分析汞的推荐质荷比(m/z)和仪器工作参数的示例。

初始校准要求线性回归曲线的相关系数(R^2)不小于 0.998。如果标准核查结果(例如标准物质、校准物质)与期望值偏差大于 20%,则应重新建立校准曲线,并测定所有样品。

7.5.3 样品的测定

校准曲线建立后,就可以测定试剂空白和样品溶液。如果样品溶液的浓度超出了校准曲线范围,应

用1%的硝酸(7.3e))稀释至校准曲线范围内再进行测定。

定期用标准物质和校准溶液等来检查其测量准确度(比如每10个样品检查一次)。如需要,应重新建立校准曲线。

注:当消解液稀释到校准曲线范围内时,重新调整内标元素的浓度,确保其和校准溶液中内标元素的浓度一致。

7.5.4 结果计算

按7.5.3测定的浓度就是样品溶液中汞的浓度,样品中汞的质量分数可以按公式(2)计算:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——样品中汞的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A_1 ——消解液中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_2 ——试剂空白液中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——消解液的总体积,单位为毫升(mL)。其数值取决于:

——所用的消解方法(湿法消解为250 mL,微波消解为25 mL),

——所用的稀释倍数;

m ——样品质量,单位为克(g)。

7.6 方法的评估

由IEC/TC 111/WG 3选择的自愿实验室参加了第二次国际实验室方法研究(IIS2),以确定上述方法的重现性(和可靠性)。总体情况是,不同实验室对四种有证标准物质中的汞含量进行了测定,标称值(或证书值)和测定值的比值在90%~97%之间,详细结果见表8。其中检出限和定量限的解释见第4章。

表8 IIS2研究得到的汞的平均值和回收率

编号	样品描述	汞的标称值 mg/kg	汞的平均值 mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 $\%$	回收率范围 $\%$	使用的数据组 数量
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	25.3	24.6	3.7	97	83~119	5 每个样品平行 测试3次
IIS2-C11	EC 681 (聚乙烯)	4.5	4.4	0.4	97	84~106	5 每个样品平行 测试3次;删除了 一组离群数据
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (丙烯腈丁二 烯苯乙烯)	100	90	6	90	83~99	9 每个样品平行 测试3次;删除了 三组离群数据
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (丙烯腈丁二 烯苯乙烯)	941.5	893.0	53	95	89~103	9 每个样品平行 测试3次;删除了 三组离群数据
注:当某组数据的回收率低于50%或高于200%都被认为是离群的。							

8 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)测定聚合物中的铅和镉

8.1 概述

本章规定了电子电气产品的聚合物材料中铅(Pb)和镉(Cd)的测定方法,介绍了三种仪器检测方法(ICP-OES、ICP-MS和AAS)以及几种样品化学前处理方法(即样品溶液的制备),可以从中选择最合适的方法。

本章所述 ICP-OES 和 AAS 方法在测定含量大于 10 mg/kg 的铅或镉,或 ICP-MS 方法在测定含量大于 0.1 mg/kg 的铅或镉时,可获得最好的精密度和准确度。这些方法也可用于测试更高含量的样品。

从第 5 章中合适的方法将样品预先切削和/或研磨至适当粒径。样品量可随待测溶液的制备方法的不同而变化。干灰化法、酸(硝酸或硫酸等)消解法可用于待测溶液的制备,酸消解可使用微波消解罐在密闭系统中进行。若样品中存在特定元素,可按本章所列方法调整消解的细节。从预先的筛选检测(见第 6 章)中可知是否含有这些元素,然后采用 ICP-OES、ICP-MS 或 AAS 测定所得消解液中的铅和镉。

使用 ICP-OES、ICP-MS 或 AAS 分析目标元素时一般其精密度很高(低不确定度)和/或灵敏度高(低至 $\mu\text{g/kg}$ 水平),但仍然有一些局限性:本程序不适合于含有性质稳定的多氟化聚合物的材料。如果在分析过程中必须使用硫酸,则会有损失铅的风险,因而会得到偏低的错误分析值。建议选用适当的精密设备,如微波消解系统。但是,如果能保证其适用性,可选用其他更简单的方法:如通过添加硼酸来代替使用耐氢氟酸的容器。表 F.1 列出了经常发生的光谱干扰。

样品消解过程存在一定的局限性和风险,例如:目标元素或其他元素发生沉淀,在这种情况下,残渣应分开测定或使用其他方法溶解并与待测样品溶液合并进行测定。

对本方法的评估结果见 8.6。

依照本标准所进行的工作涉及到有毒有害物质的使用,后续将会给出详细的警告。

8.2 仪器、设备和材料

分析中将用到以下物品:

- 电感耦合等离子体发射光谱仪:由进样系统、等离子体炬管、雾化室、雾化器、光学元件、检测器、系统控制和数据输出装置等部件组成。
- 电感耦合等离子体质谱仪:由进样系统、等离子体炬管、雾化室、雾化器、接口装置、质量分析器、系统控制和数据输出装置等部件组成。
- 原子吸收光谱仪:由进样系统、含空气/乙炔燃烧头的雾化/燃烧系统、空心阴极灯、检测器、数据处理器和控制系统等部件组成。
- 分析天平:精度为 0.000 1 g。
- 耐氢氟酸进样系统:由耐氢氟酸的样品引入单元和炬管组成。
- 氩气:纯度大于 99.99%(体积分数)。
- 乙炔:纯度大于 99.99%(体积分数)。
- 玻璃器皿:所有玻璃器皿应在使用前用 10%(质量分数)的硝酸清洗。
 - 凯氏烧瓶:如,100 mL。
 - 烧杯:如,100 mL、200 mL 等。
 - 容量瓶:如,50 mL、100 mL、200 mL 等。在满足精确度和准确度的要求下,可选择其他适当的定容器皿代替容量瓶。

- 4) 移液管:如,1 mL、5 mL、10 mL、20 mL等。
- 5) 漏斗。
- 6) 表面皿。
- i) 铂金坩埚:如,50 mL、150 mL等。
- j) 瓷坩埚:如,50 mL、150 mL等。
- k) PTFE/PFA器皿:所有器皿应在使用前用10%(质量分数)的硝酸(8.3d))清洗。
 - 1) 烧杯:如,100 mL、200 mL等;
 - 2) 容量瓶:如,100 mL、200 mL、500 mL等。
- l) 微量移液器:如,10 μ L、100 μ L、200 μ L等。
- m) 试剂瓶:储存标准溶液和校准溶液。
常规的元素测定应使用高密度聚乙烯(PE-HD)的试剂瓶。全氟烷氧基树脂(PFA)或全氟乙烯-丙烯塑料(FEP)的试剂瓶用于超痕量分析。在选用试剂瓶时,使用者应确认所选试剂瓶的适用性。
- n) 电热板或砂浴锅。
- o) 马弗炉:可在550 $^{\circ}$ C $\pm$ 25 $^{\circ}$ C恒温。
- p) 本生灯或类似的气体燃烧器。
- q) 微波消解仪:配备样品架和耐高压的聚四氟乙烯/改性聚四氟乙烯(PTFE/TFM)全氟烷氧基树脂/改性聚四氟乙烯(PFA/TFM)或其他碳氟化合物材料的消解罐。
注:针对不同实验室使用的各种厂家和型号的微波设备有许多安全操作规范。需要查阅专门的设备手册、文献或咨询制造厂商,以便对微波设备及消解罐进行正确而安全的操作。
- r) 聚四氟乙烯微波消解罐:如,100 mL等。
- s) 耐热绝热板。
- t) 滤纸。

8.3 试剂

在对元素进行痕量级检测时,试剂应具有相当的纯度。试剂和水中的目标元素或干扰物的浓度与所测定元素的最低浓度相比应低至可被忽略。所有用于ICP-MS分析的试剂,包括酸和化学试剂均应为高纯试剂:痕量金属元素总量应小于 1×10^{-6} % (质量分数)。

- a) 水:ISO 3696规定的一级水,用于所有样品溶液的制备及稀释。
- b) 硫酸:密度为1.84 g/mL,95%(质量分数),“痕量金属”级。
- c) 硝酸:密度为1.40 g/mL,65%(质量分数),“痕量金属”级。
- d) 硝酸:10%(质量分数),“痕量金属”级。
- e) 过氧化氢:密度为1.10 g/mL,30%(质量分数),“痕量金属”级。
- f) 盐酸:密度为1.19 g/mL,37%(质量分数),“痕量金属”级。
- g) 氢氟酸:密度为1.18 g/mL,40%(质量分数),“痕量金属”级。
- h) 硼酸:5%(质量分数),50 mg/mL,“痕量金属”级。
- i) 铅标准溶液:1 000 mg/kg。
- j) 锡标准溶液:1 000 mg/kg。
- k) 内标溶液
——应使用不干扰目标元素分析的内标元素,并且样品溶液中内标元素的含量应低至可被忽略。Sc、In、Tb、Lu、Re、Rh、Bi和Y可以作为内标元素。
——使用ICP-OES时,推荐使用Sc或Y;使用ICP-MS时,推荐使用Rh。内标元素的浓度通常为1 000 mg/kg。

注1: 本方法没有精确定义试剂 b) 至 j) 的毒性。然而, 每一种化合物都应视为对健康有潜在危害。为此, 建议采取任何适当的方法以尽可能减少上述试剂的暴露。

注2: 前处理方法涉及到强酸的使用, 这些强酸为腐蚀品, 会导致烧伤。在处理这些强酸时应穿戴实验服、手套和安全眼镜。

注3: 硝酸会挥发有毒烟气, 因此消解和向样品中添加酸的操作均应在通风橱中进行。

注4: 等离子体中产生的废气应由有效的抽风系统排走。

注5: 在使用氢氟酸时需要特别的预防措施。如氢氟酸烧伤皮肤应先用氢氟酸解毒胶(含 2.5% 的葡萄糖酸钙水溶液)进行急救处理。

8.4 样品前处理

8.4.1 试样

为了达到所需检测质量, 按照本标准可以选择作为各种检测方法所需要的不同样品量。

建议一般从所用分析方法适合的最大样品量开始。在 8.1 中给出了一些常见的关于限制和风险方面的考虑。

对于湿酸消解法, 称取 400 mg 已经研磨、碾磨或切削好的样品, 精确至 0.1 mg。对于干灰化法或密闭的酸消解系统, 称取 200 mg 已经研磨、碾磨或切削好的样品, 精确至 0.1 mg。

8.4.2 待测溶液的制备

8.4.2.1 干灰化法

当样品中不含卤素化合物(该信息可从预先的筛选检测中获得)时, 按下列步骤进行:

- 将称好的样品放入瓷坩埚(8.2j)), 并置于耐热绝热板(8.2s))的孔上。
- 用燃烧器(8.2p))平缓加热坩埚(8.2j)), 保证适当通风, 避免点燃样品。
- 当样品被分解成焦炭状, 逐渐加温到将挥发性分解产物充分排出, 剩下干碳质残渣。
- 将瓷坩埚(8.2j))及其内容物转入 $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉(8.2o))。炉门轻微打开以提供足够的空气来氧化碳质残渣^[26]。
- 持续加热, 直至碳质残渣被完全氧化成灰烬。
- 将坩埚(8.2j))从炉中(8.2o))取出并冷却至室温。
- 加入 5 mL 硝酸(8.3c)), 将溶液转移到 50 mL 的容量瓶(8.2h)3))中, 加水(8.3a))定容, 得到样品浓缩液。对应不同的测试仪器, 可用水(8.3a))稀释上述溶液至适当浓度进行测定。如果使用内标溶液(8.3k)), 应在定容之前加入。若用于 ICP-OES 和 ICP-MS(1:1 000 稀释之后)分析的最终定容体积为 50 mL, 则应在定容前加入 500 μL 的内标溶液(8.3k))。

当样品含有大量卤素化合物(该信息可从预先的筛选检测中获得)时, 按下列步骤进行:

- 将称好的样品放入坩埚(8.2j))。
- 加入 5 mL~15 mL 硫酸(8.3b)), 将坩埚(8.2j))及其内容物用电热板或砂浴锅(8.2n))缓慢加热, 至塑料熔化并碳化。
- 冷却后, 加入 5 mL 硝酸(8.3c)), 持续加热至塑料完全分解并冒白烟。
- 冷却后, 将坩埚(8.2j))放入 $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉(8.2o)), 样品经蒸发、干燥和灰化, 至碳质残渣完全烧尽。
- 灰化后, 加入 5 mL 硝酸(8.3c)), 将溶液转移到 50 mL 的容量瓶(8.2h)3)), 并加水(8.3a))定容, 得到样品浓缩液。对应不同的测试仪器, 可用水(8.3a))稀释上述溶液至适当浓度进行测定。如果使用内标溶液, 则应在定容之前加入。若最后定容体积为 50 mL, 对于 ICP-OES 和 ICP-MS(1:1 000 稀释之后)分析, 则应在定容之前加入 500 μL 的内标溶液(8.3k))。
- 所有样品残渣应用离心机或滤纸分离。残渣应采用适当手段(如: XRF)进行检测, 确保残渣不

含目标元素。

注：上述方法不适用于碳氟树脂（见 8.1）。

8.4.2.2 酸消解法

该方法只适用于镉的测定。因为使用硫酸时，会生成硫酸铅而导致样品中铅的损失，所以该方法不适用于铅的测定。

- a) 将称好的样品放入烧瓶中(8.2h1))。加入 5 mL 硫酸(8.3 b))和 1 mL 硝酸(8.3c))，加热烧瓶至样品灰化并冒白烟。停止加热，加入少量硝酸(8.3c)) (约 0.5 mL)，并持续加热至冒白烟。重复以上加热和硝酸消解过程，直至消解液变成浅黄色。
- b) 冷却样品数分钟。加入少量过氧化氢(8.3e))，一次几毫升，加热样品至冒白烟。冷却后，将溶液转移到 100 mL 的容量瓶(8.2h3))，并加水(8.3a))定容，得到样品浓缩液。对应不同测试仪器，可用水(8.3a))稀释上述溶液至适当浓度进行测定。如果使用内标溶液，应在定容之前加入。若最后定容体积为 100 mL，对于 ICP-OES 和 ICP-MS(1:1 000 稀释之后)分析，则应在定容前加入 1 000 μ L 的内标溶液(8.3k))。
- c) 当常规的消解方法不适当或样品中含硅、铈等元素时(该信息可从预先的筛选检测中获得)，则应按下列步骤进行：
 - 将称好的样品放入烧瓶中。加入 5 mL 硫酸和 1 mL 硝酸，加热烧瓶至样品灰化并冒白烟。停止加热，加入少量硝酸(8.3c)) (约 0.5 mL)，并持续加热至冒白烟。重复以上加热和用硝酸(8.3c))消解的过程，直至消解液变成浅黄色。
 - 冷却样品数分钟。加入少量过氧化氢(8.3e))，一次几毫升，加热样品至冒白烟。冷却后，将溶液转入碳氟树脂烧杯。加入 5 mL 氢氟酸(8.3g))，加热烧杯至冒白烟。加入硼酸(8.3h))使氟化物络合，以保护石英等离子体炬管(适用于不具备耐酸进样系统的仪器)。冷却后，将溶液转移到 100 mL PTFE/PFA 容量瓶(8.2k2))中，用水(8.3a))定容，得到样品浓缩液。对应不同测试仪器，可用水(8.3a))稀释上述溶液至适当浓度进行测定。如果使用内标溶液，应在定容前加入。若最终定容体积为 100 mL，对于 ICP-OES 和 ICP-MS(1:1 000 稀释之后)分析则应在定容前加入 1 000 μ L 的内标溶液(8.3k))。
- d) 所有样品残渣应用离心机或滤纸分离。残渣应用适当手段(如：XRF)进行检测，以确认残渣不含目标元素。

8.4.2.3 密闭的酸消解系统

如果使用密闭系统，按下列步骤进行：

- a) 将称好的样品放入微波消解罐，加入 5 mL 硝酸(8.3c))，再加入少量或催化剂量(如：0.1 mL~1 mL)的过氧化氢(8.3e))，以促进有机物的完全氧化。盖上消解罐盖子，并放入微波消解仪(8.2r))。样品在微波炉中按照预先设定的程序进行消解。冷却后，将溶液转入 50 mL 容量瓶(8.2h3))，加水(8.3a))定容，得到样品浓缩液。对应不同测试仪器，可用水(8.3a))稀释上述溶液至适当浓度进行测定。若最终定容体积为 50 mL，则应在定容前加入 500 μ L 的内标溶液(8.3k))用于 ICP-OES 和 ICP-MS(1:1 000 稀释之后)分析。

注 1：只有在了解样品中的反应成分时才能添加过氧化氢。过氧化氢可与易氧化材料发生快速而剧烈的反应。如果样品中含有大量易氧化的有机成分，不得添加过氧化氢。

- b) 当常规的消解方法不充分或样品中含大量硅、铈等(该信息可从预先的筛选检测中获得)时，按下列步骤进行：
 - 将称好的样品放入微波消解罐，加入 5 mL 硝酸(8.3c))和 1 mL 氢氟酸(8.3g))，再加入少量或催化剂量(如：0.1 mL~1 mL)的过氧化氢(8.3e))，以促进有机物的完全氧化。盖

上消解罐盖子,并放入微波消解仪(8.2r))。样品在微波炉中按照预先设定的程序进行消解。加入硼酸(8.3h))使氟化物络合以保护石英等离子体炬管(适用于不具备耐酸进样系统的仪器)。冷却后,将溶液转移到 50 mL PTFE/PFA 容量瓶(8.2k)2)),用水(8.3a))定容,得到样品浓缩液。对应不同测试仪器,可用水(8.3a))稀释上述溶液至适当浓度进行测定。如果使用内标,应在定容之前加入。若最后定容体积为 50 mL,则应在定容前加入 500 μ L 的内标溶液(8.3k))用于 ICP-OES 和 ICP-MS(1:1 000 稀释之后)分析。

注 2: 只有在了解样品中的反应成分时才能添加过氧化氢。过氧化氢可与易氧化材料发生快速而猛烈的反应。如果样品中含有大量易氧化的有机成分,不得添加过氧化氢。

- c) 所有样品残渣应用离心机或滤纸分离。对残渣应用适当手段(如:XRF)进行检测,以确认残渣不含目标元素。

8.4.3 实验室试剂空白的制备

除不加样品外,按照与制备待测溶液相同的方法制备试剂空白。

8.5 测试程序

如果样品组分未知,则推荐使用内标法。必要时也可采用标准加入法。如果没有基体干扰元素或样品成分已知,可以使用校准曲线法。

注: 在任何情况下,校准溶液的酸度都应根据样品的酸度进行调整。

8.5.1 校准溶液的制备

逐级稀释每种元素的标准溶液后,将含有各种元素 0 μ g~100 μ g 的校准溶液转入 100 mL 的容量瓶(8.2h)3))。然后加入各种试剂(就内标法而言为适量的内标溶液(8.3k)),使其浓度与样品溶液中的浓度相同。最终得到混合的校准溶液。

8.5.2 校准曲线的建立

调节仪器,准备用于定量分析。将按 8.5.1 步骤获得的校准溶液通过雾化引入氩气等离子体或空气-乙炔火焰中。当样品溶液含有氢氟酸时,应使用耐氢氟酸的进样系统。

a) ICP-OES

——测定目标元素的发射强度(如果需要,同时测定内标元素的发射强度)。对于校准曲线法,以目标元素的发射强度与其浓度的关系建立校准曲线。对于内标法,以目标元素和内标元素的强度比与目标元素浓度的关系建立校准曲线。

——推荐波长及干扰元素见表 F.1。

b) ICP-MS

——测定目标元素的质荷比(m/z)计数(如果需要,同时测定内标元素的质荷比)。对于校准曲线法,以目标元素的 m/z 强度与其浓度的关系建立校准曲线。对于内标法,以目标元素与内标元素的强度比与其浓度的关系建立校准曲线。

——可根据表 F.2 所列数据确定质荷比(m/z)。

c) AAS

——测定目标元素的吸光度。对于校准曲线法,以目标元素的吸光度与其浓度的关系建立校准曲线。

——对于标准加入法,将校准溶液系列加入到样品溶液中,通过将加标校准曲线的吸光度外推至零测定未知浓度。

——元素的典型测量波长见表 F.3。如果有共存物质干扰,应使用标准加入法。

初始校准要求线性回归曲线的相关系数(R^2)不小于0.998。如果核查标准品(如标准物质,校准溶液等)的结果与期望值相差超过20%,应重新建立校准曲线并重新测定所有样品。

8.5.3 样品的测定

一旦建立校准曲线后,就可以测定实验室试剂空白溶液和样品溶液。如果样品溶液的浓度超过校准曲线的浓度范围,则稀释样品溶液至校准曲线的浓度范围内并保证酸度与校准溶液相匹配,重新测定。

定期(如每间隔10个样品测定一次)测定标准物质、校准溶液等来核查准确度。必要时,重新建立校准曲线。

如果核查结果与期望值相差超过20%,应重新建立校准曲线并重新测定所有样品。

注:如果样品稀释到校准曲线范围,则应根据校准溶液调整已稀释样品溶液中的内标物浓度。

8.5.4 结果计算

按8.5.3测得的质量浓度(A_1 和 A_2)是样品溶液中目标元素的质量浓度。样品中各元素的质量分数按公式(3)计算:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (3)$$

式中:

c ——样品中铅或镉的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A_1 ——样液中铅或镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_2 ——样品空白中铅或镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品溶液的总体积(根据特定的稀释系列确定),单位为毫升(mL);

m ——称取样品的质量,单位为克(g)。

8.6 方法的评估

如4.5所述,仪器检出限通常很低(有时会非常低),但这并不是分析实际样品时真正的方法检出限。为了解决这个问题(见8.1),IEC/TC 111/WG 3进行了一些国际实验室方法研究。

在这些研究中,按本章的方法对有证标准物质、组分已知的捐赠样品和实际样品进行了分析。研究结果给出了实际能达到的方法检出限,更为重要的是给出了在日常分析工作中分析方法的精密度和准确度。

IIS研究表明,不管使用什么特定的方法和设备,用本章所述方法分析铅和镉含量超过10 mg/kg的样品时,方法精密度和准确度均在 $\pm 20\%$ 范围内。

9 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)测定金属中的铅和镉

9.1 概述

本章规定了电子电气产品所用金属材料中铅和镉的测定方法,介绍了三种仪器检测方法,即ICP-OES、ICP-MS和AAS。使用盐酸或硝酸对样品进行消解,使用ICP-OES、ICP-MS或AAS检测消解后溶液中的铅和镉。具体操作步骤取决于样品基体和共存的特定元素,本章对此均有详细描述,同时还给出了针对未知样品和经过扫描定性的样品的分析程序。

本章所述检测方法预定为限用物质含量的测定提供最好的精密度和准确度,针对ICP-OES和AAS,测定含量大于10 mg/kg的铅或镉;针对ICP-MS,可以测定含量大于0.1 mg/kg的铅或镉。这些

方法也可用于测定更高含量的样品。

样品的溶解过程存在局限性和风险。首先,目标元素或其他元素可能会产生沉淀(共沉淀风险),对于这种情况下就应单独检测残留物,或用其他的方法将其溶解,然后再和所测样品溶液混合;其次,由于剧烈的化学反应,样品溶液可能会蒸发,特别是当使用表面皿来盖反应容器时。为此强烈建议使用合适的高级设备,如微波消解系统等。然而,如果能保证其适用性,也可以选用相对简单的设备。本章给出了详细的信息。

对方法精密度、精确度和检出限的评价结果见 9.7。

依照本标准所进行的工作涉及到有毒有害物质的使用,本章将会给出详细的警告。

9.2 仪器、设备和材料

分析中将用到以下物品:

- a) 电感耦合等离子发射光谱仪:由进样系统、等离子体炬管、雾化室、雾化器、光学元件、检测器、系统控制和数据输出装置等部件组成。
- b) 电感耦合等离子质谱仪:由进样系统、等离子体炬管、雾化室、雾化器、接口装置、质量分析器、系统控制和数据输出装置等部件组成。
- c) 原子吸收光谱仪:由进样系统、含空气/乙炔燃烧头的雾化/燃烧系统、空心阴极灯、检测器、数据处理器和控制系统等部件组成。
- d) 分析天平:精度为 0.000 1 g。
- e) 玻璃器皿:所有玻璃器皿在使用前用 10% (质量分数) 的硝酸清洗。
 - 1) 烧杯:如,100 mL、200 mL 和 500 mL 等。
 - 2) 容量瓶:如,100 mL、200 mL 和 500 mL 等。
 - 3) 移液管:如,1 mL、5 mL、10 mL 和 20 mL 等。
 - 4) 表面皿。
- f) 微量移液器:如,200 μ L、500 μ L 和 1 000 μ L 等。
- g) 聚四氟乙烯 (PTFE) / 全氟烷氧基树脂 (PFA) 器皿:所有器皿在使用前用 10% (质量分数) 的硝酸进行清洗。
 - 1) 烧杯:如,100 mL、200 mL 和 500 mL 等;
 - 2) 表面皿;
 - 3) 容量瓶:如,100 mL、200 mL 和 500 mL 等。
- h) 高密度聚乙烯容量瓶:如 100 mL、200 mL、500 mL 等。在满足精确度和准确度的要求下,可选择其他适当的定容器皿代替容量瓶。
- i) 试剂瓶:储存标准溶液和校准溶液,由高密度聚乙烯 (PE-HD) 或 PFA 瓶制成。
- j) 电热板或砂浴锅。
- k) 耐氢氟酸的进样系统:由耐氢氟酸的样品引入单元和炬管组成。
- l) 氩气:纯度大于 99.99% (体积分数)。
- m) 乙炔:纯度大于 99.99% (体积分数)。
- n) 滤纸。

9.3 试剂

在对元素进行痕量级检测时,所用试剂应具有足够的纯度。与所测元素的最低浓度相比,试剂和水中的目标元素或干扰物的浓度应低至可被忽略。所有用于 ICP-MS 分析的试剂,包括酸和化学试剂均应为高纯试剂;痕量金属元素总量应小于 1×10^{-6} % (质量分数)。

- a) 水:ISO 3696 的一级水,用于所有样品溶液的制备及稀释。

- b) 硝酸:密度为 1.40 g/mL,65%(质量分数),“痕量金属”级。
 - c) 硝酸(1+2):取 1 体积的硝酸(9.3b))与 2 体积的水(9.3a))混合。
 - d) 氟硼酸: HBF_4 ,50%(质量分数),“痕量金属”级。
 - e) 过氧化氢:密度为 1.10 g/mL,30%(质量分数),“痕量金属”级。
 - f) 高氯酸:密度为 1.67 g/mL,70%(质量分数),“痕量金属”级。
 - g) 磷酸:密度为 1.69 g/mL,含量大于 85%(质量分数),“痕量金属”级。
 - h) 硫酸:密度为 1.84 g/mL,95%(质量分数),“痕量金属”级。
 - i) 硫酸(1+2):取 1 体积的硫酸(9.3h))与 2 体积的水(9.3a))混合。
 - j) 氢氟酸:密度为 1.18 g/mL,40%(质量分数),“痕量金属”级。
 - k) 盐酸:密度为 1.16 g/mL,37%(质量分数),“痕量金属”级。
 - l) 氢溴酸:密度为 1.48 g/mL,含量介于 47%到 49%(质量分数)之间,“痕量金属”级。
 - m) 硼酸:50 mg/mL,5%(质量分数),“痕量金属”级。
 - n) 混合酸 1:取 2 体积盐酸(9.3k))、1 体积硝酸(9.3b))和 2 体积水(9.3a))混合。
 - o) 混合酸 2:取 1 体积硝酸(9.3b))与 3 体积氢氟酸(9.3j))混合。
 - p) 混合酸 3:取 3 体积盐酸(9.3k))与 1 体积硝酸(9.3b))混合。
 - q) 铅标准溶液:1 000 mg/L。
 - r) 镉标准溶液:1 000 mg/L。
 - s) 内标溶液:使用不干扰目标元素的内标元素,并且样品溶液中内标元素的含量应可低至可被忽略。Sc、In、Tb、Lu、Re、Rh、Bi 和 Y 可以被作为内标元素。
- 注 1: 本方法没有精确定义每一种需使用试剂的毒性。然而,每一种化合物都应视为对健康有潜在危害。为此,建议采取任何适当的方法以尽可能减少上述试剂的暴露。
- 注 2: 前处理方法涉及到强酸的使用,这些强酸为腐蚀品,并会导致烧伤。处理这些强酸时应穿戴实验服、手套和安全眼镜。
- 注 3: 硝酸会挥发有毒烟气,因此消解和向样品中添加酸的操作均应在通风橱中进行。
- 注 4: 等离子体中产生的废气需由有效的抽风系统排走。
- 注 5: 在使用氢氟酸或高氯酸时需要特别的预防措施(为防止爆炸应戴上特别的头罩。如果被氢氟酸烧伤皮肤,可先用氢氟酸解毒胶(含 2.5%葡萄糖酸钙的水溶胶)进行急救处理)。

9.4 样品前处理

9.4.1 试样

称取大约 1 g 的样品,精确至 0.1 mg,置于玻璃烧杯中。若使用氢氟酸(9.3j)),则需用 PTFE/PFA 烧杯(9.2g)1))。

9.4.2 待测溶液的制备

本条所述待测溶液的制备不一定适用于所有金属及其化合物。一般推荐使用盐酸、硝酸或它们的混合酸来进行消解。难以用上述酸溶解的样品在必要时可用高氯酸、硫酸等来消解。在测量铅含量时应注意:由于存在目标元素损失的风险,应慎用硫酸。样品在高温下应完全溶解,无任何残留。样品也可使用磷酸进行消解。

在使用强酸溶解金属特别是合金时,一直会存在共沉淀的风险(如硫酸铅、硫酸钡、氯化银、三氧化二铝或水合氧化铝等)。即使法规尚未限制这些元素,但仍有因产生共沉淀而导致目标元素损失的风险。本条款的目的就是要确保在待测溶液中没有目标元素的损失。应使用不同的方法检查所有残留物是否含有目标元素,或者将酸溶解后的残留物用其他方法(如碱熔融法或使用密封压力容器)完全消解,所得溶液和酸消解溶液合并用于测量。

a) 消解样品的一般方法

将表面皿(9.2e)4))盖在装有样品的玻璃烧杯(9.2e)1))上。加入 20 mL 混合酸 1(9.3n)),加热烧杯直到样品溶解,冷却到室温,用水(9.3a))冲洗表面皿和烧杯的内壁。将溶液转移到 100 mL 的容量瓶(9.2e)2))中,加水(9.3a))至刻度,这时得到的溶液就是样品浓缩液。用水(9.3a))把样品溶液稀释到每种测试仪器适合的浓度水平。必要时,可在容量瓶(9.2e)2))加水(9.3a))至刻度线之前加入内标元素(9.3s)),例如铈。内标元素的种类和加入量取决于所选的分析方法。在计算结果时应考虑特定的稀释过程,并在检测报告中注明有关稀释与内标的信息。

b) 含锆、钪、钛、钽、铌、钨元素样品的处理方法

将表面皿(9.2g)2))盖在装有样品的 PTFE/PFA 烧杯(9.2g)1))上。加入 20 mL 混合酸 2(9.3o)),加热烧杯直到样品溶解,冷却到室温,用水(9.3a))冲洗表面皿(9.2g)2))和烧杯(9.2g)1))的内壁,移走表面皿(9.2g)2)),然后将溶液转移到 100 mL 的容量瓶(9.2g)3))中,加入水(9.3a))至刻度,这时得到的溶液就是样品浓缩液。用水(9.3a))把样品溶液稀释到每种测试仪器适合的浓度水平。必要时,可在容量瓶(9.2e)2))加水(9.3a))至刻度线之前加入内标元素(9.3s)),例如铈。由于氢氟酸(9.3j))的使用,内标元素(9.3s))不得含稀土元素。内标元素的种类和加入量取决于所选的分析方法。在计算结果时应考虑特定的稀释过程并在检测报告中注明有关稀释与内标的信息。

c) 含锡元素样品的处理方法

——在装样品的烧杯(9.2e)1))上盖上面皿。慢慢加入 10 mL 混合酸 3(9.3p)),剧烈反应后,缓慢加热直至样品完全溶解。冷却,用水(9.3a))冲洗表面皿(9.2g)2))和烧杯(9.2e)1))的内壁,移走表面皿(9.2g)2)),加入 10 mL 硫酸(9.3h)),加热直到产生白色 SO_3 烟雾。冷却几分钟,加入 20 mL 氢溴酸(9.3l)),加热直到再次产生白色烟雾,重复 3 次。冷却到室温,加入 10 mL 硝酸(9.3b))溶解析出的盐,然后将溶液转移到 100 mL 的容量瓶(9.2e)2))中,加水(9.3a))定容,这时得到的溶液就是样品浓缩液。用水(9.3a))把样品溶液稀释到每种测试仪器所需的浓度水平。必要时,可在容量瓶(9.2e)2))加水(9.3a))至刻度线之前加入内标元素(9.3s)),例如铈。内标元素的种类和加入量取决于选择的分析方法。在计算结果时应考虑特定的稀释过程并在检测报告中注明有关稀释与内标的信息(9.3s))。

——也可以把 1 g 样品溶于 40 mL 水(9.3a))、12 mL 硝酸(9.3b))和 6 mL 新制备的氟硼酸(9.3d)) (200 mL 氢氟酸(9.3j))和 75 g 硼酸(9.3m)))。上述步骤要使用 PTFE/PFA 烧杯(9.2g)1))和高密度聚乙烯容量瓶(9.2h))或者 PTFE/PFA 容量瓶(9.2g)3))。

d) 如果存在样品残渣,则应用离心机或滤纸将其分离。对残渣应用适当手段(如 XRF)进行检测,以确认残渣不含目标元素。

注:如果在存在银的情况下又含有大量的锡,如无铅焊锡,加入 10 mL 过氧化氢后,再加盐酸直到样品完全溶解。

9.5 实验室试剂空白的制备

除不加样品外,按照与制备待测溶液相同的方法制备试剂空白。

9.6 检测程序

样品测量采用校准曲线法。如果能明确识别样品的成分,可以使用基体匹配的校准方法;如果不清楚样品的具体成分,则可以采用内标法(强度比较法,不适合于 AAS 分析);必要时,也可采用标准加入方法。

注 1:对于基体含量高的样品推荐使用基体匹配法。在任何情况下,校准溶液的酸度都应根据样品的酸度进行调整。

注 2:如果不能被扣除基体效应,则应采用溶剂萃取、离子交换法等分离方法去除基体元素。

9.6.1 校准溶液的制备

可使用两种不同的方法制备校准溶液。

a) 校准法(基体匹配法)

——逐级稀释每种标准元素溶液之后,把含有 $0\ \mu\text{g}\sim 100\ \mu\text{g}$ 各种元素的标准元素溶液转移到一个 100 mL 的容量瓶(9.2e)2))中。对于基体匹配法,校准溶液的基体须与样品溶液相似。在这种情况下,基体元素应当是已知的(如根据以前的产品规格书),或通过 XRF 筛选检测评估过。制备混合校准溶液时,所加入的每种试剂和基体(元素)的浓度要与样品溶液一致。

——如果使用氢氟酸,应使用 PTFE/PFA 烧杯(9.2g)1))和高密度聚乙烯容量瓶(9.2h))或 PTFE/PFA 容量瓶(9.2g)3))。

b) 内标法

——制备混合校准溶液时,校准溶液和样品溶液所加入的试剂和内标元素的浓度要一致。

——当使用氢氟酸时,应使用 PTFE/PFA 烧杯(9.2g)1))和高密度聚乙烯容量瓶(9.2h))或 PTFE/PFA 容量瓶(9.2g)3))。

9.6.2 校准曲线的建立

根据所用仪器设备建立相应的校准曲线。

a) ICP-OES

——对于 ICP-OES,把 9.6.1 中制备的部分校准溶液引入氩气等离子体中,在优化条件下测定每种目标元素原子光谱线的强度。在校准法(基体匹配法)中,以原子光谱线强度与校准溶液浓度的关系建立校准曲线。在内标法中,以目标元素和内标元素的强度比与目标元素浓度的关系建立校准曲线。

——当溶液含有氢氟酸时,装样品的容器和炬管应使用耐氢氟酸材料。

——推荐的波长是根据每种元素的谱线来选择的,应根据表 G.1 给出的元素的典型测量波长来选择所需波长。应仔细研究检出限、测量精密度等。如果有共存物质的干扰,应在校准曲线范围内选择无干扰的波长,或用适当的方法调整干扰的强度。

b) ICP-MS

——调节 ICP-MS,准备用于定量分析。把 9.6.1 中获得的校准溶液通过进样系统雾化导入氩等离子体中。当溶液含有氢氟酸时,应使用耐氢氟酸的进样系统。获得目标元素和内标元素的 m/z 读数,计算出目标元素读数和内标元素读数的比率。质荷比(m/z)可根据表 G.2 所列测量的质量数确定。

c) AAS

——将按 9.6.1 制备的校准溶液在优化条件下喷入到 AAS 中来测定每种目标元素的波长吸收。在校准法(基体匹配法)中,以波长吸收与浓度的关系制作校准曲线。

——根据表 G.3 中每种元素典型的测量波长来选择所需波长。如果有共存物质干扰,应选择在校准曲线范围内无干扰的波长,或用适当的方法调整干扰的强度。

初始校准要求线性回归曲线的相关系数(R^2)不小于 0.998。如果核查标准品(如标准物质,校准溶液等)的结果与期望值相差超过 20%,应重新建立校准曲线并重新测定所有样品。

9.6.3 样品的测定

在建立校准曲线后,就可以测定实验室试剂空白溶液和样品溶液。如果样品溶液的浓度超过校准曲线的浓度范围,稀释样品溶液至校准曲线的浓度范围内并保证酸度与校准溶液匹配,重新测定。

定期(如每间隔 10 个样品测定一次)测定标准物质、校准溶液等来核查准确度。必要时重新建立校准曲线。

注:如果样品稀释到校准曲线范围,则应根据校准溶液调整已稀释样品溶液中的内标浓度。

9.6.4 结果计算

根据 9.6.3 所得每个样品的光谱读数和 9.6.2 中所绘制的校准曲线来测定每种目标元素的净光谱强度。样品中每种元素的质量分数按照公式(4)进行计算:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c ——样品中铅或镉的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A_1 ——样液中铅或镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_2 ——实验室试剂空白中铅或镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液的总体积(根据特定的稀释因子确定),单位为毫升(mL);

m ——称取样品的质量,单位为克(g)。

9.7 方法的评估

如 4.5 所述,仪器检出限通常很低(有时会非常低),但这并不是分析实际样品时真正的方法检出限。为了解决这个问题(见 9.1),IEC/TC 111/WG.3 进行了一些国际实验室方法研究。

在这些研究中,按本章的方法对有证标准物质、组分已知的捐赠样品和实际样品进行了分析。研究结果报告给出了实际能达到的方法检出限,更为重要的是提供了日常分析工作中本方法的精密度和准确度。

IIS 研究表明,不管使用什么特定的方法和设备,用本章所述方法分析铅和镉含量超过 10 mg/kg 的样品时,方法精密度和准确度均在 $\pm 20\%$ 范围以内。

10 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)测定电子件中的铅和镉

10.1 概述

本章规定了电子件(印制电路板或电子电气产品中的独立元器件)中铅和镉的测定方法。介绍了三种仪器检测方法(ICP-OES、ICP-MS 和 AAS)及样品溶液的制备方法,可以选择最合适的方法。

分析样品应是按第 5 章所述将那些电子产品研磨的粉末。这些粉末状样品使用王水消解或用硝酸、氟硼酸、双氧水和盐酸增强的微波来消解。王水消解的程序按照 ISO 5961 规定的方法进行。消解液中铅和镉元素可以使用 ICP-OES 或 ICP-MS 同时测定,或者使用 AAS 一个元素接一个元素的测定。

注:如果氟硼酸的纯度不足,可用氢氟酸代替。

本章所述检测方法预定为限用物质含量的测定提供最好的精密度和准确度,针对 ICP-OES 和 AAS 方法,测定含量大于 10 mg/kg 的铅或镉;针对 ICP-MS 方法,可以测定含量大于 0.1 mg/kg 的铅或镉。这些方法也可用于测定更高含量的样品。

使用 ICP-OES、ICP-MS 或者 AAS 分析目标元素通常具有高精密度和/或高灵敏度。当所测样品的组分非常复杂时,这些方法的优点可能会受到限制。样品在化学消解之前,应使用合适的机械方法将样品破坏。样品的粒径与初始材料的用量成函数关系,选择合适的粒径很重要。为满足正确分析的最低要求,本章将给出最大粒径和最小样品量。在完成样品消解后,很有可能仍然有固体残留

物存在,应确认(例如用 XRF)残留物中是否含有相当量的目标元素。如果有,应用其他化学方法将残留物溶解并合并到待测溶液中。本标准建议使用精密设备(例如微波消解系统)进行消解。此外,在确保适用性的情况下,也可使用更简单的方法。应评估所有对上述程序的偏离,并且将其记录在检测报告中。

对本方法精密度、准确度和检出限的评价结果见 10.6。

依照本标准所进行的工作涉及到有毒有害物质的使用,下面将会给出详细的警告。

10.2 仪器、设备和材料

分析中将用到以下物品:

- a) 电感耦合等离子体发射光谱仪:由进样系统、等离子体炬管、雾化室、雾化器、光学元件、检测器、系统控制 and 数据输出装置等部件组成。
- b) 电感耦合等离子体质谱仪:由进样系统、等离子体炬管、雾化室、雾化器、接口装置、质量分析器、系统控制 and 数据输出装置等部件组成。
- c) 原子吸收光谱仪:由进样系统、含空气/乙炔燃烧头的雾化/燃烧系统、空心阴极灯、检测器、数据处理器和控制系统等部件组成。
- d) 耐氢氟酸的进样系统:由耐氢氟酸的样品引入单元和炬管组成。
- e) 氩气:纯度大于 99.99%(体积分数)。
- f) 乙炔:纯度大于 99.99%(体积分数)。
- g) 王水消解装置:配有时间温度微控单元、自动调温加热块、系列容器,每组均配有回流冷凝器和吸收器皿的消解装置。
- h) 微波消解系统:配有样品架和 40 mL 耐高压的聚四氟乙烯/改性聚四氟乙烯(PTFE/TFM)、全氟烷氧基树脂/改性聚四氟乙烯(PFA/TFM)或其他碳氟树脂材料的消解罐。

注:针对不同实验室使用的各种厂家和型号的微波设备,有许多安全操作规范。需要查阅专门的设备手册、文献或咨询制造厂商,以便对微波设备及消解罐进行正确而安全的操作。

- i) 分析天平:精度为 0.000 1 g。
- j) 玻璃器皿:所有的玻璃器皿应在使用前用 10%(质量分数)的硝酸(10.3h))进行清洗。
 - 1) 烧杯:如,100 mL、200 mL、500 mL 等。
 - 2) 容量瓶:如,100 mL、200 mL、500 mL 等。在满足精确度和准确度的要求下,可选择其他适当的定容装置代替容量瓶。
 - 3) 移液管:如,1 mL、5 mL、10 mL、20 mL 等。
 - 4) 量筒:如,1 mL、5 mL、50 mL 等。
 - 5) 表面皿。
- k) 微量移液器:如,200 μ L、500 μ L、1 000 μ L 等。
- l) PTFE/PFA 容器:所有的容器应在使用前用 10%(质量分数)硝酸(10.3h))清洗。
 - 1) 大口烧杯:如,100 mL、200 mL、500 mL 等。
 - 2) 容量瓶:如,100 mL、200 mL 等。
- m) 试剂瓶:用于储存标准溶液和校准溶液。高密度聚乙烯(PE-HD)的试剂瓶用于元素浓度的常规分析。全氟烷氧基树脂(PFA)或全氟(乙烯-丙烯)塑料(FEP)的试剂瓶用于元素浓度的超痕量分析。选用试剂瓶时,使用者应确认所选试剂瓶的适用性。
- n) 电热板或砂浴锅。
- o) 微波消解罐:如,40 mL、100 mL 等。
- p) 孔径为 0.45 μ m 的玻璃微纤过滤器(硼硅酸盐玻璃)和一个大小合适的过滤杯。

10.3 试剂

在对元素进行痕量级检测时,所用试剂应具有足够的纯度。与被测定元素的最低浓度相比,试剂和水中的目标元素或干扰物的浓度应可忽略。所有用于 ICP-MS 分析的试剂,包括酸和化学试剂均应为高纯:痕量金属元素总量应小于 $1.0 \times 10^{-6}\%$ (质量分数)。

- a) 水:ISO 3696 规定的一级水,用于所有样品溶液的制备及稀释。
- b) 盐酸:密度为 1.16 g/mL,37% (质量分数),“痕量金属”级。
- c) 盐酸(1+2):取 1 体积盐酸(10.3b))与 2 体积水(10.3a))混合,“痕量金属”级。
- d) 盐酸:5% (质量分数),“痕量金属”级。
- e) 盐酸:10% (质量分数),“痕量金属”级。
- f) 硝酸:密度为 1.40 g/mL,65% (质量分数),“痕量金属”级。
- g) 硝酸:5% (质量分数),“痕量金属”级。
- h) 硝酸:10% (质量分数),“痕量金属”级。
- i) 混合酸:取 3 体积盐酸(10.3b))与 1 体积硝酸(10.3f))混合。
- j) 氟硼酸:50% (质量分数),“痕量金属”级。
- k) 过氧化氢:30% (质量分数),“痕量金属”级。
- l) 铅标准溶液:1 000 mg/kg。
- m) 镉标准溶液:1 000 mg/kg。
- n) 铜标准溶液:10 000 mg/kg。
- o) 铁标准溶液:10 000 mg/kg。
- p) 内标溶液:使用不干扰目标元素的内标元素,并且样品溶液中内标元素的含量可被忽略。Sc、In、Tb、Lu、Re、Rh、Bi 和 Y 可作为内标元素。

注 1:本方法没有精确定义所有试剂的毒性,但每一种化合物都应视为对健康有潜在危害。为此,建议采取任何适当的方法以尽可能减少上述试剂的暴露。

注 2:前处理方法涉及到强酸的使用,这些强酸为腐蚀品,并会导致烧伤。处理这些强酸时应穿戴实验服、手套和安全眼镜。

注 3:硝酸会挥发有毒烟气,因此消解和向样品中添加酸的操作均应在通风橱中进行。

注 4:等离子体中产生的废气应由有效的抽风系统排走。

注 5:在使用氢氟酸或高氯酸时需要特别的预防措施(为防止爆炸应戴上特别的头罩。如果被氢氟酸烧伤皮肤,可先用氢氟酸解毒胶(含 2.5% 的葡萄糖酸钙水溶胶)进行急救处理)。

10.4 样品前处理

本条所述待测样品溶液的制备并不一定适合所有的电子产品及其零部件。一般建议使用盐酸、硝酸或两者的混合液来制备样品溶液。难以用上述酸溶解的样品可用高氯酸、硫酸等来进行消解。应注意:由于存在目标元素损失的风险,在测定铅含量时应慎用硫酸。样品应在高温加热情况下完全溶解,无任何残留物。

在使用强酸溶解金属(特别是合金)时,一直会存在共沉淀(如硫酸铅,硫酸钡,氯化银,三氧化二铝或氢氧化铝等)的风险。即使法规尚未限制这些元素,但仍有因为产生共沉淀而导致目标元素损失的风险。本条的目的就是要确保在测试样品溶液中没有目标元素的损失。应使用不同的方法检查所有残留物是否含有目标元素,或者将酸溶解后的残留物用另外的方法(如碱熔融法或使用密封压力容器)完全溶解,所得溶液和酸溶液合并用于检测。

10.4.1 试样

为获得满足要求的结果,可以依据本标准选用不同的分析方法。不同的分析方法所需样品量也不

同。对于电子件,在进行化学消解前,需先用合适的机械方法(例如磨、研或切削)将样品制成粉末。为了确保在这一步能得到具有代表性的样品,对与样品量成函数关系的样品粒径有一定的要求(见相应的样品制备标准)。得到的样品浓缩液可直接用于 ICP-OES 或 AAS 分析,或者稀释后用于 ICP-MS 分析。

10.4.2 王水消解

称取大约 2 g 的研磨样品(最大粒径为 250 μm)于反应容器中,加入 22.5 mL 的盐酸(10.3b))和 7.5 mL 的硝酸(10.3f))。反应器需配备一个回流冷凝器和一个吸收皿,吸收皿中含有 10 mL 的浓度为 0.5 mol/L 的硝酸。然后启动温度程序进行消解,在室温下消解 12 h 后在 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下消解 2 h。在冷却到室温后,将吸收皿中的提取物置于反应容器中,溶液用 0.45 μm 的玻璃微纤过滤器(10.2p))过滤,用 15 mL 盐酸(10.3d))冲洗固体残留物四次。溶液转移至 250 mL 容量瓶中(10.2j)2))用盐酸(10.3d))定容。

所得到的溶液是样品的浓缩液,可用水将其稀释至合适的浓度以便于仪器测量。如果使用内标法,应在定容前加入内标溶液。若最终定容体积为 100 mL,应加 1 000 μL 的内标溶液用于 ICP-OES 和 ICP-MS(1:1 000 稀释之后)分析。

如果过滤器上留有残渣,应用适当手段(如:XRF)进行检测,以确认残渣不含目标元素。

如果实验室没有上述推荐的仪器,而使用者可以保证所使用的方法合适,可以用更为简单的方法来代替。上述过程中产生的偏离,应加以评估并在检测报告中记录。这种简单的方法可基于如下程序:装有样品的烧杯(10.2j)1))用表面皿(10.2j)5))盖住,加入混合酸(10.3i)),将烧杯(10.2j)1))在 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热 2 h,然后在室温下静置 12 h。用水(10.3a))冲洗表面皿(10.2j)5))和烧杯(10.2j)1))的内壁,移去表面皿(10.2j)5))。冷却后,用 0.45 μm 玻璃微纤过滤器(10.2p))过滤,残渣用 5% (质量分数)盐酸(10.3d))冲洗。将溶液转移至容量瓶中(10.2j)2)),用水(10.3a))定容至刻度,待测。

10.4.3 微波消解

称取 200 mg 研磨后的样品(最大粒径为 250 μm)于 PTFE/TFM 或 PTFE/PFA(10.2l))或其他氟碳材料的消解罐中,加入 4 mL 的硝酸(10.3f))、2 mL 氟硼酸(10.3j))、1 mL 过氧化氢(10.3k))和 1 mL 水(10.3a))。在密封之前,小心摇动消解罐大约 10 s,以释放剧烈反应产生的气体。然后在微波消解系统(10.2h))中用预先设定的消解程序进行消解。在第一步(步骤 A)的消解程序中,有机化合物如聚氯乙烯和其他金属元素将被消解。

注 1: 如果氟硼酸的纯度不足,可用氢氟酸代替。

冷却至室温后(大约需时 1 h),打开消解罐,加入 4 mL 盐酸(10.3b)),重新密闭消解。在第二次微波消解步骤(表 H.1 的步骤 B)中,盐酸将进一步消解其他元素。表 H.1 中给出了一个合适的微波消解程序(步骤 A 和步骤 B)范例。

再次冷却至室温(大约需时 1 h),打开消解罐,溶液用玻璃微纤过滤器(10.2p))过滤至 25 mL 容量瓶(10.2j)2))中,用 5% (质量分数)的盐酸(10.3d))清洗并定容至刻度。如果在过滤器上有样品残留物,应用合适的仪器(例如 XRF)来确认无目标元素存在。

上述程序给出了微波消解系统的最低要求。建议在同一批消解过程中每种样品同时处理两份或三份。

注 2: 建议加入消解罐中的研磨后样品不多于 200 mg。粉末状的电子产品在混合酸(硝酸、氟硼酸、过氧化氢和盐酸)中可能快速剧烈反应并产生气体(二氧化碳,氮的氧化物等),这将会使密闭消解罐中的压力增大。压力的突然增大会使微波消解设备的安全系统动作,消解罐盖会顶开。可能会导致目标元素损失,严重时可能会发生爆炸。

注 3: 在同一批消解过程中同时处理两份或三份样品时,称取的样品量和样品类型应相同。

为保证试样的代表性而需要处理大于 200 mg 的样品时,使用如下的步骤:将样品分成大致相同质量的几份试样,称量后分别装入消解罐中,按照程序消解后,将获得的消解溶液合并。

示例:为了解印制电路板,至少需要的样品量是 1.2 g。将经研磨的样品分成六份,每份称取约 200 mg,分别置于六个消解罐中,完成微波消解步骤 B 并冷却后,打开消解罐,将溶液合并。用 0.45 μm 玻璃微纤过滤器(10.2p))过滤于 100 mL 容量瓶(10.2j)2))中,用盐酸(10.3d))清洗并定容至刻度。

如果在过滤器上有样品残留物,应用适当的仪器(例如 XRF)确认其不含目标元素。

10.5 检测程序

样品的测量采用校准曲线法。对于本章的分析方法而言,即使是样品制备之后,电子件(印制线路板,独立电子元器件)仍是具有复杂基体的样品。(王水或者微波)消解之后,样品溶液中含有例如高浓度的铜、铁等。如果已知其样品组分,对于 ICP-OES 和 AAS 可采用校准法(基体匹配法);对于 ICP-MS 建议使用内标法(强度比较法)。

注 1:为了提高检测方法的可靠性,可采用标准加入法。

注 2:如果不能扣除基体效应,则应采用溶剂萃取、离子交换法等分离方法将基体元素去除。

10.5.1 校准溶液的制备方法

可使用两种不同的方法制备校准溶液。

a) 校准法(基体匹配法):

——逐级稀释每种元素的标准溶液之后,把含有各种元素 0 μg ~100 μg 的校准溶液转移到 100 mL 的容量瓶(10.2j)2))。对于基体匹配法,校准溶液的基体需与样品溶液相似。基体元素可事先用 XRF 筛选确定。在制备混合校准溶液时,所加入的每种试剂和基体(元素)的浓度要与样品一致,得到的溶液就是混合校准溶液。

——如果使用氟硼酸,应使用高密度聚乙烯容量瓶或 PTFE/PFA 容量瓶(10.2l)2))。

b) 内标法:

——制备混合校准溶液时,校准溶液和样品溶液所加入的试剂和内标元素的浓度要一致。

——如果使用氟硼酸,应使用高密度聚乙烯容量瓶或 PTFE/PFA 容量瓶(10.2l)2))。

c) ICP-OES 和 AAS:分析含高浓度铁和铜的溶液时,应使用基体匹配的校准溶液和适当的分析谱线。因此应采用与基体匹配的校准溶液进行校准。表 H.2 列出了推荐波长。

d) ICP-MS:推荐使用合适的内标溶液。表 H.3 列出了推荐的质荷比(m/z)及可能存在的干扰。

10.5.2 校准溶液的制备步骤

根据所用设备制备相应的校准溶液。

a) ICP-OES 和 AAS

——王水消解得到的样品溶液的基体组分与微波消解得到的样品溶液的基体组分是有差异的,因此,在校准时应使用不同的基体匹配。只要目标元素铅和镉的浓度都在线性范围内,用于 ICP-OES 的校准溶液也可用于 AAS 测量。每套校准溶液需制备一个校准空白和四个校准溶液。

——王水消解校准溶液

• 校准空白:100 mL 10%(质量分数)盐酸(10.3e))。

• 校准系列 1~3(每个 100 mL):溶液包含 1 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铁和 1 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜,24 mL 盐酸(10.3b))和不同浓度的目标元素铅和镉。溶液中 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的目标元素对应于电子件中 125 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的目标元素。

——微波消解校准溶液

- 校准空白:92 mL 的 10%(质量分数)盐酸(10.3e))和 8 mL 的 50%(质量分数)氟硼酸(10.3j))的混合物。
- 校准系列 1~3(每个 100 mL):溶液包含 1 500 $\mu\text{g/mL}$ 的铁和 1 500 $\mu\text{g/mL}$ 的铜, 24 mL 盐酸(10.3e)),8 mL 50%(质量分数)的氟硼酸(10.3j))和不同浓度的目标元素铅和镉。溶液中 1.2 $\mu\text{g/g}$ 的目标元素对应于电子元件中 100 $\mu\text{g/g}$ 的目标元素。

注:如果没有足够纯度的氟硼酸,可用氢氟酸代替。

b) ICP-MS

- 每套标准溶液包含制备校准空白和 3 个校准溶液。
- 逐级稀释每种元素的标准溶液之后,含有 0 μg ~5 μg 各种元素的校准溶液转移到 100 mL 容量瓶(10.2j)2))中。然后,加入所需的每种试剂和 1 μg 的铈使得试剂的浓度与样品溶液的浓度一致。最后制成混合的校准溶液。

10.5.3 校准

根据所用设备进行校准。

a) ICP-OES 和 AAS

- 校准空白和校准溶液通过 ICP-OES 或 AAS 测定,建立铅和镉的线性校准曲线。

b) ICP-MS

- 调节仪器,准备用于定量分析。把 10.5.1 中制得的校准溶液通过进样系统雾化导入氦气等离子体中。测量目标元素和铈的质荷比(m/z)的读数,计算出目标元素和铈元素读数的比率。
- 当试样中含有氟硼酸或氢氟酸时应使用耐氢氟酸进样系统。

10.5.4 校准曲线的建立

根据使用的仪器建立相应的校准曲线。

a) ICP-OES

- 将仪器条件优化后,将 10.5.1 中制备的校准溶液引入氦气等离子体中,测量每种目标元素的原子光谱线强度。当使用校准法(基体匹配法)时,以原子光谱线强度与校准溶液浓度的关系建立校准曲线。当使用内标法时,以目标元素与内标元素的相对强度与目标元素浓度的关系建立校准曲线。
- 当试样中含有氢氟酸时应使用耐氢氟酸进样系统和炬管。
- 推荐的波长是根据元素的谱线来选择的,应根据表 H.2 所列元素的典型测量波长来选择所需波长。应仔细研究检出限、测量精密度等。如果有共存物质干扰,应在校准曲线范围内选择无干扰的波长,或用适当的方法调整干扰的强度。

b) ICP-MS

- 调节仪器,准备用于定量分析。把 10.5.1 中制得的校准溶液通过进样系统雾化导入氦气等离子体中。当试样中含有氢氟酸时应使用耐氢氟酸进样系统。测出目标元素和内标元素的质荷比(m/z)读数,计算出目标元素和内标元素读数的比率。质荷比可根据附录 H 中所列测量的质量数进行确定。

c) AAS

- 把 10.5.1 所述制备的校准溶液在优化条件下喷入到 AAS 的空气-乙炔火焰上来测定每种目标元素的波长吸收。当使用校准法(基体匹配法)时,以波长吸收和浓度的关系建立校准曲线。
- 根据表 H.4 中推荐的各种元素典型的测量波长来选择波长。如果有共存物质干扰,应选

择在校准曲线范围内无干扰的波长,或选用适当的方法调整干扰的强度。

10.5.5 样品的测定

在建立校准曲线后,就可以测定校准空白溶液和样品溶液。如果样品溶液的浓度超过曲线的浓度范围,稀释样品溶液至校准曲线的浓度范围内,并重新测定。

定期(如每间隔 10 个样品)测定标准物质、校准溶液等来核查精密度。如有必要,重新建立校准曲线。

初始校准的线性回归曲线的相关系数(R^2)应不小于 0.998。如果核查结果与期望值相差超过 20%,应重新建立校准曲线并重新测定所有样品。

10.5.6 结果计算

根据 10.5.3 所得每个样品的光谱读数和 10.5.4 中所得的校准曲线测定每个目标元素的净光谱强度。样品中每种元素的质量分数按照公式(5)进行计算:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c ——样品中铅或镉的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A_1 ——样液中铅或镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_2 ——实验室试剂空白中铅或镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液的总体积(根据特定的稀释因子确定),单位为毫升(mL);

m ——称取样品的质量,单位为克(g)。

注:本章描述的分析方法可能有变动,允许单独稀释初始测试样品溶液。公式(5)给出了一般的计算方法。在计算结果时要考虑所有的稀释倍数。

10.6 方法的评估

按 4.5 所述,仪器检出限通常很低(有时会非常低),但这并不是分析实际样品时真正的方法检出限。为了解决这个问题(见 10.1),IEC/TC 111/WG 3 进行了一些国际实验室方法研究。

在这些研究中,按本章的方法分析了有证标准物质、组分已知的捐赠样品和实际样品。研究结果给出了实际所能达到的方法检出限,更重要的是提供了本方法在日常分析工作中的精密度和准确度。

由于很难获得按本章所述方法进行测试的样品,所以关于准确度、精密度和检出限的精确统计评估也无法做到。IIS 研究结果表明,与第 8 章和第 9 章相似,不管使用什么特定的方法和设备,用本章所述方法分析铅和镉含量超过 10 mg/kg 的样品时,方法精密度和准确度均优于 20%。

附录 A

(资料性附录)

气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚

A.1 简介

本附录规定了气相色谱-质谱联用法测定电子电气产品所用聚合物中一溴联苯到十溴联苯、一溴二苯醚到十溴二苯醚的检测方法,该方法适用于测定含量范围在 100 mg/kg~2 000 mg/kg 范围内的多溴联苯和多溴二苯醚,也适用于含量高达 100 000 mg/kg 的十溴二苯醚。

该实验方法已经对 PS-HI、PC+ABS 和 ABS 材料做了评估。对于其他类型材料和规定含量范围外的含量则尚未经过评估。

聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚化合物使用索氏萃取装置进行萃取,然后采用气相色谱-质谱联用法分离进行定性分析,用单离子(或选择离子)监测法(SIM)进行定量分析。

A.2 装置仪器及试剂材料

A.2.1 装置

分析中要用到以下物品:

- a) 分析天平,精度为 0.000 1 g。
- b) 容量瓶:1 mL、5 mL、10 mL、100 mL。
- c) 索氏萃取装置
 - 30 mL 索氏萃取装置;
 - 100 mL 圆底烧瓶;
 - 磨砂瓶塞 NS 29/32;
 - 蛇型冷凝管 NS 29/32;
 - 沸石(如玻璃珠或拉西环)。
- d) 萃取套管(纤维素,30 mL,内径 22 mm,高 80 mm)。
- e) 玻璃棉(用在萃取套管里)。
- f) 去活进样衬管(用于 GC-MS)。
- g) 加热套。
- h) 漏斗。
- i) 铝箔。
- j) 软水环。
- k) 微升注射器或自动移液器。
- l) 巴斯德吸管。
- m) 1.5 mL 试样瓶,带有 100 μ L 玻璃内衬管,带特氟龙垫片的螺旋瓶盖。可根据分析体系选择类似的样品容器。
- n) 微型振荡器(如涡流振荡器或涡流混合器)。

A.2.2 仪器

一个带有毛细管色谱柱的气相色谱与一个质谱检测器(含电子电离(EI)源)联用就可以用于这种分

析。质谱检测器应能够进行选择离子监测,并且质量数范围的上限应至少为 1 000 m/z 。大的质量数范围才能够明确分辨九溴二苯醚和十溴二苯醚。为获得较好的可重复性,强烈建议使用自动进样器。

一个大约 15 m 长的色谱柱,对于多溴联苯及多溴二苯醚化合物有足够的分离效率。

A.3 试剂

所有化学试剂在使用前应测试其污染物及空白值。

- a) 甲苯(色谱纯及以上)。
- b) 氦气(纯度大于 99.999%(体积分数))。
- c) 工业级 BDE-209;BDE-209 含量约 96.9%,BDE-206 含量约 1.5%。
- d) 多溴联苯和多溴二苯醚校准物质(见 A.10)。
- e) 标记物质和内标物质:
 - 按照 A.5.1,A.5.3,A.6.1,A.6.2 和 A.8 要求,使用标记物质监测分析物的回收率,如:
 n -4,4'-二溴八氟联苯(DBOFB)或用 ^{13}C 标记的五溴二苯醚或八溴二苯醚标准品。
 - 按照 A.5.1,A.5.4,A.6.2 和 A.8 要求,使用内标物质修正进样误差,如:CB209(2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'-十氯联苯)。

注 1: 当使用四极杆质谱仪时,可以使用上述标准物质。当使用高分辨质谱仪时,需要使用与分析物质量数和流出时间相似的标准物质。对于高质量数的多溴二苯醚推荐使用以 ^{13}C 标记的九溴二苯醚和十溴二苯醚。

注 2: 使用建议的标准品来测定一溴二苯醚到八溴二苯醚的含量是完全足够的,但这些标准品由于具有低质量数和“高”挥发性的特点,可能不适合用于测定十溴二苯醚和九溴二苯醚。到目前为止,适用于这些具体分析物的最好的校正标准品是 ^{13}C 标记的十溴二苯醚和一种 ^{13}C 标记的九溴二苯醚。一些按批量大、价格低原则运作的实验室会觉得这些标记标准物质用于商业测试太昂贵了。十溴联苯(BB-209)是一种具有潜质的廉价替代品。BB-209 有较高的分子量(943.1 g/mol,十溴二苯醚是 959.1 g/mol,九溴二苯醚是 864.2 g/mol),它在典型的 DB-5 柱上刚好在 3 个九溴二苯醚之前流出。当样品中存在大量的十溴联苯时,可以很容易通过监测该标准品的峰面积并比较十溴联苯的测定值与理论添加量来测定。仅在分析十溴二苯醚和/或九溴二苯醚时,才建议使用这些标记物质或十溴联苯。随着试验次数的增多,可能会发现其他一些具有高质量数和低挥发性的替代品用于九溴二苯醚和十溴二苯醚的定量分析。

A.4 分析注意事项

分析中要注意以下事项:

- a) 为了降低空白值,应确保所有玻璃器皿洁净(不包括容量瓶)并将玻璃棉(A.2.1e))在 450 °C 的条件下去活至少 30 min。为了避免多溴二苯醚在萃取和分析过程中因紫外光而分解(脱溴作用),应尽可能使用棕色玻璃器皿,如果没有棕色玻璃器皿,可使用铝箔避光。
- b) 如果用 XRF 检测溴的含量超过了 0.1%,那么在进行分析时,就需要调整所用样品量,或者在加入内标溶液前用萃取剂将样品稀释到适当的浓度。

A.5 样品的制备

萃取前应将试样研磨至 500 μm 以下,建议使用液氮进行低温研磨。

A.5.1 标准储备液

应准备下列储备液:

- a) 标记物质(用以监测分析物回收率):50 $\mu\text{g/mL}$,溶剂为甲苯(A.3a))(如:DBOFB)。

- b) 内标物(用以修正进样误差):10 $\mu\text{g/mL}$,溶剂为甲苯(A.3a))(如:CB209)。
- c) 多溴联苯溶液:50 $\mu\text{g/mL}$ 有机溶液。
- d) 多溴二苯醚溶液:50 $\mu\text{g/mL}$ 有机溶液。
- e) 基体加标溶液:共含4种同系物标准物质溶液,溶剂为甲苯(A.3a))或其他合适溶剂(见A.5.3),见表A.1。

表 A.1 基体加标溶液

溴化物	多溴二苯醚同系物的数量	多溴联苯同系物的数量
一到五	1	1
六到十	1	1

在样品中加入1 mL 浓度均为10 $\mu\text{g/mL}$ 的四种同系物的基体加标溶液,以达到添加量为10 μg 的要求(见A.8.1b))。

A.5.2 索氏萃取装置的预萃取

为了清洗索氏萃取装置(A.2.1c)),可以通过使用70 mL 合适的溶剂(见A.5.3)进行2 h 的预萃取来完成。然后将清洗的溶剂倒掉。

A.5.3 样品萃取

样品萃取应遵循以下步骤:

- a) 准确称取100 mg $\pm$ 10 mg 样品(精确至0.1 mg),使用漏斗(A.2.1h))将样品转移至萃取套管(A.2.1d))内。应使用甲苯(A.3a))作萃取溶剂。
- b) 为了保证定量转移,漏斗(A.2.1h))用约10 mL 溶剂来洗涤。
- c) 加入200 μL 标记物质(A.5.1a))(50 $\mu\text{g/mL}$)(与A.5.1相符)。
- d) 为了防止样品漂浮,套管(A.2.1d))应用玻璃棉(A.2.1e))封口。在100 mL 圆底烧瓶(A.2.1c))中放入大约60 mL 的溶剂,并用铝箔(A.2.1i))包覆烧瓶以避光。对样品应至少萃取2 h,每个萃取循环大约2 min 到3 min。较短的萃取时间会降低分析物的回收率,尤其是大分子量的多溴二苯醚。
- e) 将萃取溶液转移至100 mL 容量瓶中,并用约5 mL 的溶剂冲洗圆底烧瓶(A.2.1c))。

注:如果溶液因基体而混浊,可加入1 mL 的甲醇来改善。在计算时,可以忽略甲醇和甲苯(A.3a))之间的密度差。

- f) 用溶剂定容至100 mL。

对于可溶解的聚合物样品,可按照A.11 萃取步骤进行。

A.5.4 加入内标溶液

分别移取1 mL 样品溶液和标准溶液至1 mL 样品瓶中,各加入20 μL 内标溶液(A.5.1b)),拧上盖子,颠倒两次使之混匀。

注入1 μL 溶液至GC-MS,按照A.7 所述条件进行分析。

A.6 校准曲线

定量分析应建立校准曲线,至少应配制5个等间距梯度的校正溶液,通过测定峰面积来进行定量分析。该校准曲线的线性回归拟合的相对标准偏差(RSD)应小于或等于15%。

注:从质量保证的角度,如果RSD超过15%,二次拟合的校准曲线也不能保证有明显的改善。这只有通过比较线性/二次曲线的统计检验(如F检验)来完成验证。因此,即使RSD超出限值,校正曲线仍采用线性拟合。

A.6.1 多溴联苯(每种同系物 1 μg/mL)、多溴二苯醚(每种同系物 1 μg/mL)及标记物质储备液(1 μg/mL)

按 A.5.1 将 100 μL 各种多溴联苯(A.5.1c))及各种多溴二苯醚(A.5.1d))储备液(50 μg/mL)和 100 μL 标记物质储备液(A.5.1a))(50 μg/mL)加入 5 mL 容量瓶中,并用溶剂定容至刻度。

A.6.2 校准

以下校准溶液是由多溴联苯(每种同系物 1 μg/mL)、多溴二苯醚(每种同系物 1 μg/mL)及标记物质(0.2 μg/mL)储备液配制而成(见 A.6.1)。用移液管移取表 A.2 中指明体积量的溶液至 1 mL 容量瓶(A.2.1b))中,并用溶剂定容至刻度,然后加入 20 μL 的 10 μg/mL 的内标溶液(A.5.1b))。

注:对于十溴二苯醚,表 A.2 中的校准范围可以作调整。在建立十溴二苯醚校准曲线时,低浓度点宜根据仪器灵敏度确定。高浓度点可以根据样品中通常检出的较高的十溴二苯醚含量(一般为 10%~12%(质量分数))来确定。

表 A.2 多溴联苯及多溴二苯醚的校准溶液

编号	体积 多溴联苯+多溴二苯醚+ 标记物质的溶液 μL (见 A.6.1)	体积 内标溶液 μL (见 A.5.1)	c(多溴联苯) c(多溴二苯醚) ng/mL 每种同系物	c(标记物质) ng/mL
1	50	20	50	50
2	150	20	150	150
3	250	20	250	250
4	350	20	350	350
5	450	20	450	450

内标溶液是用来修正进样误差的,因此,对响应因子或比率使用 A/A_{IS} 进行评价。

按浓度 c/c_{IS} 对应响应 A/A_{IS} 绘制校准直线。

由公式(A.1)计算线性回归:

$$\frac{A}{A_{IS}} = a \times \frac{c}{c_{IS}} + b \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

A —— 校准溶液中多溴联苯、多溴二苯醚或标记物质的峰面积;

A_{IS} —— 内标溶液的峰面积;

c —— 每种同系物溶液中的多溴联苯、多溴二苯醚或标记物质溶液质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c_{IS} —— 内标溶液质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

注1:进样前在样品和校准溶液中加入的内标物及其浓度一致时,通常将内标物的浓度设定为 1.00 ng/mL。

a —— 校准曲线的斜率;

b —— 校准曲线的截距。

注2:当使用线性回归不能满足曲线的相对标准偏差要求时,可以使用多阶(例如二次)回归,但是一定要满足所有的质量控制要求。

A.6.3 多溴联苯及多溴二苯醚的浓度计算

使用校准曲线对样品进行定量。测量值可以通过仪器软件进行计算,也可以手工使用拟合的校准方程来计算。通常,在仪器方法中将五个校准浓度中的内标物校准浓度等级设为1。

线性方程为公式(A.2):

$$y = ax + b \quad \text{.....(A. 2)}$$

式中:

y ——样品中同系物的响应因子或比率(A/A_{IS});

a ——公式(A.1)中得到的拟合曲线的斜率;

x ——仪器的测定结果(c/c_{IS} ,通常 $c_{IS}=1$),单位为纳克每毫升(ng/mL)(萃取溶液中同系物的质量浓度);

b ——截距。

二次方程为公式(A.3):

$$y = ax^2 + bx + c \quad \text{.....(A. 3)}$$

式中:

y ——样品中同系物的响应因子或比率(A/A_{IS});

a 及 b ——对应拟合曲线的相关常数;

x ——仪器的测定结果(c/c_{IS} ,通常 $c_{IS}=1$),单位为纳克每毫升(ng/mL)(萃取溶液中同系物的质量浓度);

c ——截距。

线性方程(A.1)可以转换为方程(A.4):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \times \frac{c_{IS}}{a} \quad \text{.....(A. 4)}$$

式中:

A ——多溴联苯、多溴二苯醚或标记物质的峰面积;

A_{IS} ——内标溶液的峰面积;

c ——每种同系物溶液中的多溴联苯、多溴二苯醚或标记物溶液质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c_{IS} ——内标溶液的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

注1:进样前在样品和校准溶液中加入的内标物及其浓度一致时,通常将内标物的浓度设定为1.00 ng/mL 。

a ——校准曲线的斜率;

b ——校准曲线的截距。

注2:当使用线性回归不能满足曲线的相对标准偏差要求时,可以使用多阶(例如二次)回归,但是一定要满足所有的质量控制要求。

如果样品中各个同系物的浓度超出各自的校准范围,那么所准备的系列样品溶液应使各个同系物的浓度落在校准范围的中间。利用稀释因子对原分析浓度超出校准范围以外的同系物浓度进行定量计算。稀释因子可由稀释的最终体积除以原溶液体积得到,见公式(A.5)。

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad \text{.....(A. 5)}$$

式中:

D ——稀释因子;

V_f ——稀释的最终体积,单位为毫升(mL);

V_a ——稀释前原溶液体积,单位为毫升(mL)。

由于计算中需要考虑有机溶剂的体积、样品的质量和萃取液的体积及稀释因子,故公式(A.4)并不

能得出最终浓度。单位 ng 到 μg 的转换因子(F)也同样需要考虑到计算中。样品中多溴联苯、多溴二苯醚或标记物质溶液的最终浓度可通过公式(A.6)计算得出:

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times F \quad \dots\dots\dots (\text{A.6})$$

式中:

c_{final} ——样品中多溴联苯、多溴二苯醚或某种标记物质溶液的质量浓度,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

V ——最终萃取体积(100 mL);

m ——称样量,单位为克(g);

F ——ng 到 μg 的转换因子(1×10^{-3})。

注3:基于多个实验室间的比对情况,计算样品中的多溴二苯醚含量时,应考虑相应的空白值。

注4:以上计算仅适用于线性回归。如利用多阶回归来校准,则需另作计算。

所得结果为每种多溴联苯含量总和及每种多溴二苯醚含量总和。

多溴二苯醚或多溴联苯的含量总和可由经确证的多溴二苯醚或多溴联苯的含量求和得到。多溴联苯和多溴二苯醚的确证信息包括质量数、保留时间、离子修正比率。由于大部分机构关心的是多溴联苯和多溴二苯醚的总量,而非特定的某种同分异构体,因此,总的多溴联苯和多溴二苯醚不应仅仅局限于那些校准溶液中的标准物质。

校准溶液可用于建立相应溴代程度的多溴二苯醚和多溴联苯的平均响应因子。平均响应因子可用于计算不在校准溶液中同一溴代程度的其他异构体(如:质谱确认的化合物,见 A.7 结尾)的浓度。对判定为多溴联苯和多溴二苯醚的色谱峰进行自动积分是 GC-MS 痕量分析软件的一个常见功能,因此,在报告中给出多溴联苯及多溴二苯醚的总量并不复杂。

根据 A.5.3,从样品中提取的多溴二苯醚可通过在萃取液加入内标物(CB209)(A.5.1b))进行定量分析,将溶液注入 GC-MS,测量目标物的峰面积和 CB209 的峰面积,然后根据 A.6.3 的公式计算目标物的浓度。标记物质(DBOFB)(A.5.1a))的数据在计算分析物浓度时无需使用。

只加和可定量的值。未检出或者不可定量的分析物因数值太低可不作考虑。如果在样品中未检出任何多溴二苯醚或多溴联苯,则多溴二苯醚或多溴联苯的总和应按照 A.8.2 确定的各自同系物中的最高的方法检出限进行报告。例如,如果十溴联苯的方法检出限为 20 mg/kg 而其他的多溴联苯为 10 mg/kg,且样品中无多溴联苯,则多溴联苯总和应报告为小于 20 mg/kg。

非限用物质的结果应单独出具报告值,且其浓度的测定仅作为资料信息。

A.7 气相色谱-质谱仪工作条件

为了有效分离所有校准溶液中的同系物,并满足质量控制和方法检测限的要求,对于某一具体的 GC-MS 系统,可能需要采用不同的条件进行优化。下列给出的参数经证明是可行的例子:

- 气相色谱柱:无极性(苯基-亚芳香基聚合物,等同于 5% 苯基-甲基-聚硅氧烷),长度 15 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.1 μm 。在本方法注明的 GC 条件下,应使用高温色谱柱(最高温度 400 $^{\circ}\text{C}$)。
- 可使用程序温控汽化(PTV)、冷柱头、分流/不分流进样器或相当的进样系统,可选进样方式和进样参数如下:

——PTV 程序:以 300 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 90 $^{\circ}\text{C}$ (0 min),升温到 350 $^{\circ}\text{C}$ (15 min);模式:不分流;时间:1 min;吹扫流量:50 mL/min;

注1:起始温度需要由操作人员根据溶剂的沸点进行调整。

注2:另外一种样品的进样方法是使用柱头进样器。这种进样方式对分子量较大的同系物如八溴二苯醚和九溴二苯醚是特别有效的。但是,要注意基体效应对灵敏度产生的影响。

——分流/不分流程序:280 $^{\circ}\text{C}$, 1.0 μL 不分流,不分流时间 0.5 min,总流速在 0.5 min 时为 54.2 mL/min。

c) 进样器衬管:4 mm 带玻璃棉(去活)的单底锥形玻璃衬管。

注 3: 对购买的去活衬管可以进一步去活化,尤其在不能满足 A. 8 中“PR-206”质控要求的时候,进一步去活化显得非常重要。下面例举一个化学去活化过程:取一根从市场购买、在工厂已经去活化的衬管(分流/不分流,单锥,底部有玻璃棉),将它浸泡在含有 5% 二氯二甲基硅烷(DMDCS)的二氯甲烷或甲苯溶液里 15 min。用镊子取出衬管,排尽液体,再放入浸泡,这样进行三次以确保玻璃棉能够完全被液体覆盖和淹没。再一次将衬管内液体排尽并用干净的擦拭物将残留的溶剂擦干。然后将衬管在甲醇中浸泡 10 min~15 min,重复排尽液体、浸泡,这样进行三次。用洗瓶中的甲醇清洗衬管的内外部,接着用二氯甲烷清洗。最后将衬管放入真空烘箱中,氮吹,在 110 °C 烘干至少 15 min,烘干后就可以使用了。

d) 载气:氮气(A. 3b)), 1.0 mL/min, 恒定流速。

e) 柱箱:110 °C (2 min), 40 °C/min 升温至 200 °C, 10 °C/min 升温至 260 °C, 20 °C/min 升温至 340 °C (2 min)。

f) 传输线温度:300 °C。

g) 离子源温度:230 °C。

h) 离子化方式:EI, 70 eV。

i) 驻留时间:80 ms。

注 4: 为了获得满意的多溴联苯和多溴二苯醚色谱峰数据,建议对选择的定量离子每秒钟进行 3~4 次扫描。这样对每个监测离子都会有个合适的驻留时间。该扫描速率对应的驻留时间是每个离子 80 ms 左右。需要注意的是,某些软件在默认模式下,扫描速率和驻留时间是相互关联的。采用 SIM 模式分析多溴联苯及多溴二苯醚,质量数信息见表 A. 3 和表 A. 4(黑体字所表示的质量数为定量离子)。这些信息已被证明是可行的例子。

表 A. 3 多溴联苯定量用参考质量数

	萃取物中的监测离子数(m/z) ^a		
一溴联苯	231.9 ^b	233.9	
二溴联苯	309.8	311.8	<u>313.8</u> ^c
三溴联苯	387.8	389.8	<u>391.8</u>
四溴联苯	307.8	309.8	<u>467.7</u>
五溴联苯	385.7	387.7	<u>545.6</u>
六溴联苯	465.6	467.6	<u>627.5</u>
七溴联苯	543.6	545.6	<u>705.4</u>
八溴联苯	623.5	625.5	<u>627.5</u>
九溴联苯	701.4	703.4	<u>705.4(863.4)</u>
十溴联苯	781.3	783.3	<u>785.3(943.1; 215.8; 382.6; 384.5)</u>
^a 括号()=可选离子。 ^b 黑体=定量离子。 ^c 下划线=定性离子。			

表 A. 4 多溴二苯醚定量用参考质量数

	萃取物中的监测离子数(m/z) ^a		
一溴二苯醚	247.9 ^b	249.9	
二溴二苯醚	325.8	327.8	<u>329.8</u> ^c

表 A.4 (续)

	萃取物中的监测离子数(m/z) ^a		
	403.8	405.8	407.8
三溴二苯醚	403.8	405.8	407.8
四溴二苯醚	323.8	325.8	483.7
五溴二苯醚	401.7	403.7	561.6
六溴二苯醚	481.6	483.6	643.5
七溴二苯醚	559.6	561.6	721.4
八溴二苯醚	639.5	641.5	643.5(801.3)
九溴二苯醚	717.4	719.4	721.4(879.2)
十溴二苯醚	797.3	799.3	959.1
^a 括号()=可选离子。 ^b 黑体=定量离子。 ^c 下划线=定性离子。			

建议对样品溶液也可以采用总离子流全扫描方法,对未在 SIM 窗口中出现而在总离子流图中存在的峰进行识别,以确认是否存在校准溶液中不存在的同系物(质谱确定的化合物即 TICs)。如果这种情况存在,可根据全质谱图的分析来识别色谱峰并确定化合物类别(如八溴联苯、五溴二苯醚等)。

A.8 质量控制

应至少每年(或当仪器参数发生改变时)对带内标的 5 $\mu\text{g/mL}$ 工业纯十溴二苯醚(含量为 BDE-209 约 96.9%和 BDE-206 约 1.5%)溶液进行分析,以确认 GC-MS 系统和仪器参数是否适合在溶液同时存在 BDE-209 时准确测定九溴二苯醚的含量,证实同系物没有发生降解。测定进样液中 BDE-206 和 BDE-209 的浓度后($\mu\text{g/mL}$),即可按照公式(A.7)计算 206/(206+209)的百分比(“PR-206”):

$$PR = \frac{c_A}{c_A + c_B} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

式中:

PR —— 百分比,“PR-206”;

c_A —— BDE-206 的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_B —— BDE-209 的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

表 A.5 列出了一个计算的实例。

表 A.5 计算实例

BDE 同系物	理论进样质量浓度 $\mu\text{g/mL}$	测定质量浓度 $\mu\text{g/mL}$	PR-206 %
BDE-209	4.845	5.200	$(0.107/5.307) \times 100 = 2.01$
BDE-206	0.076	0.107	
合计		5.307	

PR-206 的计算值小于 4.0 是可以接受的,可以进行样品测试;PR-206 的计算值大于 4.0 是不可以接受的,若不对条件进行调整,就不能进行样品测试。有效的调整方法包括更换进样口衬管、降低进样口温度、降低炉温和分析时间等方法。如果仪器参数发生变化,则应重新确定方法检出限。

A.8.1 质量控制方法

采取以下步骤进行质量控制:

- a) 每一批样品都要带上一个试剂空白样品进行同样的萃取处理程序。试剂空白样品是指经过按 A.5.3 或 A.5.4 所述完整的萃取程序萃取的只含溶剂的 60 mL 溶液。
- b) 根据每一批样品量的大小,每批样品或每十个样品中应当抽出其中一个添加含 10 μg 各同系物的基体加标溶液(见 A.5.1e),并按照公式(A.8)进行计算:

$$R = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100\% \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

R —— 每种多溴联苯及多溴二苯醚同系物回收率;

c_m —— 每种多溴联苯及多溴二苯醚同系物在基体加标溶液中的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c —— 每种多溴联苯及多溴二苯醚同系物在原试样中的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c_s —— 每种多溴联苯及多溴二苯醚加标质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)。

每种同系物的回收率均应在 50% 至 150% 之间。每个基体加标回收率应予以记录并可追溯,以确定在分析中可能出现的基体效应。

- c) 在每测定 10 个样品和每批样品测试结束后,应分析一个连续校准核查标准(CCC)。CCC 是一个未经过萃取的可以作为样品分析的具有中间浓度的原校准溶液。其每种同系物的回收率均应在 70% 与 130% 之间。如果任何一种同系物的回收率超出此范围,应当在 12 h 之内重新进样。如果重新分析之后回收率仍然超出范围,就应停止进样,并进行系统维护,直至恢复正常的分析状态。若 CCC 结果符合要求,在此之前分析的样品可以出具报告,若 CCC 结果不符合要求,在此之前分析的样品应按重新制作的校准曲线进行分析。

- d) 应监控每个样品的标记物质回收率。标记物质的回收率可以通过公式(A.9)进行计算:

$$SR = \frac{m_s}{10 \mu g} \times 100\% \dots\dots\dots (A.9)$$

式中:

SR —— 标记物质回收率;

m_s —— 样品溶液中标记物质的总质量,单位为微克(μg)。

回收率应在 70% 至 130% 之间。如果样品的回收率超出此范围,应重新进样分析。如果重新分析之后回收率仍然超出范围,则样品应重新萃取并分析。

- e) 用 5 个校准点的结果(根据 A.6.2,表 A.2)来计算内标的平均响应值(峰面积)。整个分析过程均应监测每个样品(根据 A.5.4)内标(IS)的响应值,并与平均值进行比较。如果相对偏差低于 50% 或高于 150%,则认为样品结果不在质量控制范围内,应重新进行分析。如果内标响应值仍然超出范围,应检查平行萃样的结果。如果平行样也超出范围并且偏离方向相同,则报告数据是受到基体效应影响的可疑数据。

- f) 含有高浓度的十溴二苯醚(BDE-209)的样品中九溴二苯醚的异构体主要为 BDE-206,相比之下,BDE-208 仅痕量存在。这些九溴二苯醚的浓度可说明 GC-MS 系统正常运作。如果发现 BDE-206 不是主要的九溴二苯醚异构体,或观察到的 BDE-208 超过了其他痕量九溴二苯醚异构体,则表明需要采取有效措施,使该仪器在高浓度十溴二苯醚存在的情况下可以准确测量九

溴二苯醚。

- g) 建议在每两个样品分析之间进试剂空白,以消除分析物残留的影响。当样品含有高浓度的十溴二苯醚或进行具有潜在干扰的溴化阻燃剂分析时,这一点尤其重要,否则就容易出现假阳性的结果。建议在溶剂中加入少量的硅烷化试剂(N,O-双(三甲基硅基)乙酰胺(BSA)、N,O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺(BSTFA))以保持进样口衬管的惰性。
- h) 为了确认分析物为 BDE-209 和/或 BDE-206,与 BDE-209 和 BDE-206 对应的特征质量数相同的分析物,其保留时间与校准溶液中相应峰的保留时间之间的差值应在 20 s 之内。此范围外的峰不能确定为是 BDE-209 或 BDE-206(含十溴二苯醚的样品中所含九溴二苯醚的异构体主要为 BDE-206)。以保留时间作为分析物确认的依据是一种公认的做法。

A.8.2 方法检出限和报告限

在测试前或每次方法或仪器类型有重大改变时,应对方法检出限(MDL)进行研究。方法检出限(MDL)定义为,在 99% 的置信度下,针对与分析物相关的基体样品对某种物质含量可以检测并报告的最小值。计算方法检出限(MDL)时,首先进行至少 7 次重复分析,计算其标准偏差,然后乘以统计量 T 值。对于重复总数(n)而言的自由度为 $n-1$ 。

注 1: 所有用来计算 MDL 的数据应是连续分析样品的数据。

- a) 粉碎大约 2 g 已知不含溴化阻燃剂或其他可能干扰物的聚合物(例如 BCR 681 聚乙烯材料或其他)。
- b) 称取 100 mg 以上粉碎好的聚合物,并放入一个新的萃取套管中(A.2.1d))。同样步骤重复至少六次。
- c) 将萃取套管(A.2.1d))放入索氏萃取装置(A.2.1c))内。
- d) 向萃取套管(A.2.1d))中添加 5 μ g 的各种接近最低校准浓度的校准同系物。
- e) 按照程序(根据 A.5.3 或 A.5.4)萃取每个样品并分析结果。
- f) 每种同系物的回收率均应在 70% 至 130% 之间。如果回收率超出此范围,那么应重新进样分析。如果第二次分析的结果仍然超出范围,则应重新萃取和分析样品。
- g) 每种同系物的方法检出限都应小于或等于 100 mg/kg。如果计算出的方法检出限大于这个值,那么对该同系物应重新进行萃取和分析的程序。
- h) 每种同系物的报告限至少是各自方法检出限的三倍。不像方法检出限仅与检测有关,报告限是对给定的化合物可以精确定量的浓度。

注 2: 如果需要的方法检出限不能达到,则需要在萃取程序中增加一个浓缩步骤。由于浓缩步骤会增加树脂的浓度,所以建议在每个样品中同时增加净化步骤。这样可以延长气相色谱柱的使用寿命并且降低仪器的维护频率。如果在分析过程中有浓缩和净化步骤,那么在测定方法检出限的样品中也需包含这些步骤。

A.9 方法评估

一旦 IEC/TC 111/WG 3 工作组从选择的自愿性实验室获得适量的数据,就会对方法的精确度、准确度、方法检出限及保证数据和测定过程准确性的方式进行更新。

A.10 多溴联苯和多溴二苯醚的校准溶液

校准溶液中应包括从一溴联苯到十溴联苯、从一溴二苯醚到十溴二苯醚所有的含溴化合物。特定的多溴联苯或多溴二苯醚(例如五溴二苯醚)同系物标准品的获得可能因地域不同而有所变化。目前已知适合本分析的市售校准同系物例举见表 A.6。

表 A.6 适用于本分析的市售校准同系物目录

多溴联苯 ^a	化合物名称
BB-003	4-溴联苯
BB-015	4,4'-二溴联苯
BB-029	2,4,5-三溴联苯
BB-049	2,2',4,5'-四溴联苯
BB-077	3,3',4,4'-四溴联苯
BB-103	2,2',4,5',6-五溴联苯
BB-153	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯
BB-169	3,3',4,4',5,5'-六溴联苯
Dow FR-250	工业纯七溴联苯、九溴联苯和八溴联苯(80%)的混合物
BB-209	十溴联苯
多溴二苯醚 ^a	化合物名称
BDE-003	4-溴二苯醚
BDE-015	4,4'-二溴二苯醚
BDE-033	2',3,4-三溴二苯醚
BDE-028	2,4,4'-三溴二苯醚
BDE-047	2,2',4,4'-四溴二苯醚
BDE-099	2,2',4,4',5-五溴二苯醚
BDE-100	2,2',4,4',6-五溴二苯醚
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-八溴二苯醚
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚
BDE-209	十溴二苯醚
^a 多溴联苯和多溴二苯醚采用 Ballschmiter 和 Zell 分类号码。	

A.11 可溶性聚合物的替代萃取程序

对于可溶性聚合物,尤其是 PS-HI,可以采用下面替代的萃取程序:

- a) 称取 100 mg 样品(精确到 0.1 mg)至棕色样品瓶中(至少 12 mL 容量)。

注 1: 当样品中多溴联苯或多溴二苯醚含量极低或极高时, 可以调整样品的称样量。

b) 移取 9.8 mL 的合适溶剂(溶剂 A)到上述样品瓶中, 记录混合物的质量。

注 2: 当样品中多溴联苯或多溴二苯醚含量极低或极高时, 可调整溶剂用量。

c) 加入 200 μL 的标记物质 DBOFB(A. 5. 1a))(50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于样品瓶中, 记录新质量, 即样品、溶剂、样品瓶和瓶盖的总质量。

d) 拧紧样品瓶的瓶盖。用一小块封口带将盖口密封, 防止在震动时瓶盖松开。放入超声波装置中超声 30 min 直至样品溶解。样品溶解后, 冷却样品瓶, 并记录质量。此质量应与步骤 c) 记录的质量一致。

e) 移取 1.0 mL 溶液到另一个棕色样品瓶(至少 12 mL 容量)中, 称重, 精确至 0.1 mg。

f) 选择一种不能溶解聚合物但能很好溶解多溴联苯和多溴二苯醚的溶剂(溶剂 B)。移取 9.0 mL 该溶剂到样品瓶中并记录样品瓶及内容物的质量, 精确至 0.1 mg。

g) 使聚合物沉淀, 或者用 0.45 μm 的聚四氟乙烯的滤膜过滤。也可以移取 1.0 mL 溶液到 10 mL 的容量瓶并称重, 精确至 0.1 mg。加入新鲜溶剂至刻度, 记录最终质量, 混匀。

注 3: 例如: 用甲苯(A. 3a))溶解 PS-HI, 然后用 9.0 mL 的异辛烷稀释 1.0 mL 的小份溶解液。

h) 如果采用聚合物沉淀步骤, 需要测定溶剂 A+溶剂 B(1+9)混合物的密度。密度结果将用于后面的计算。

i) 制备空白萃取液并按同样的步骤稀释。

j) 按照 A. 5. 4、A. 6 和 A. 7 步骤进行分析, 按照 A. 6. 3 计算样品中多溴联苯和多溴二苯醚的含量。

A. 12 推荐的 GC-MS 工作条件下的色谱图示例

图 A. 1~图 A. 3 中涉及的多溴联苯和多溴二苯醚混合物中的同系物见表 A. 7。

表 A. 7 混合物中的多溴联苯及多溴二苯醚同系物

多溴联苯同系物	多溴二苯醚同系物
B-2=3-溴联苯	BDE-1=2-溴二苯醚
B-10=2,6-二溴联苯	BDE-7=2,4-二溴二苯醚
B-30=2,4,6-三溴联苯	BDE-28=2,4,4'-三溴二苯醚
B-80=3,3',5,5'-四溴联苯	BDE-47=2,2',4,4'-四溴二苯醚
B-103=2,2',4,5',6-五溴联苯	BDE-99=2,2',4,4',5-五溴二苯醚
B-169=3,3',4,4',5,5'-六溴联苯	BDE-100=2,2',4,4',6-五溴二苯醚
B-194=2,2',3,3',4,4',5,5'-八溴联苯	BDE-154=2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚
B-206=2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	BDE-183=2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚
B-209=十溴联苯	BDE-203=2,2',3,4,4',5,5',6-八溴二苯醚
	BDE-206=2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚
	BDE-209=十溴二苯醚

按照 A. 7 的 GC-MS 工作条件进行上机分析, 所得色谱图见图 A. 1~图 A. 3。

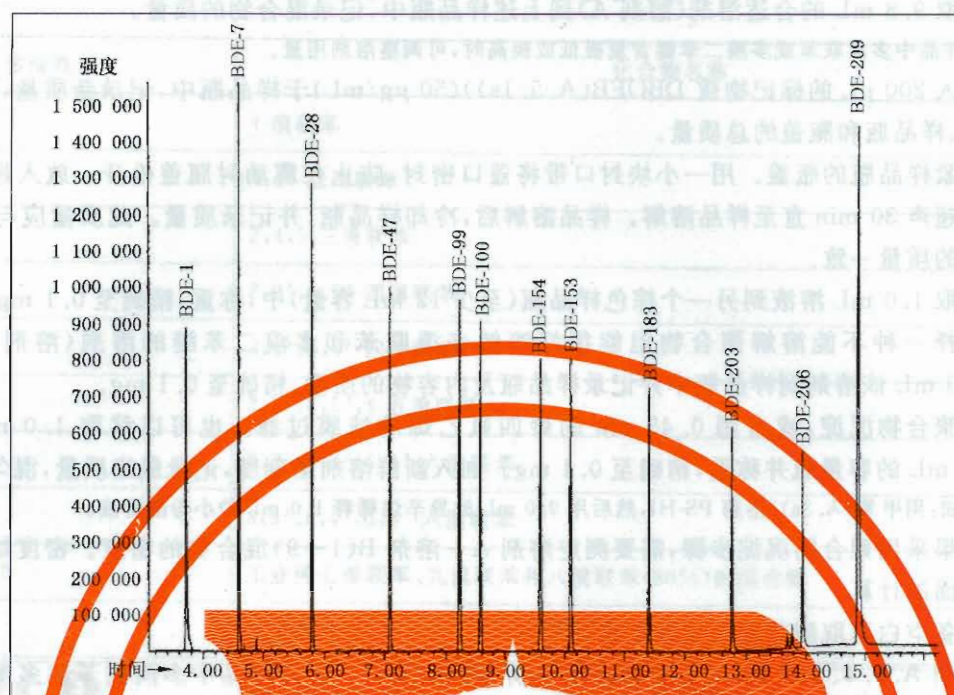


图 A.1 多溴二苯醚混标的总离子流色谱图(BDE-1~BDE-206(5 µg/mL)、BDE-209(50 µg/mL))

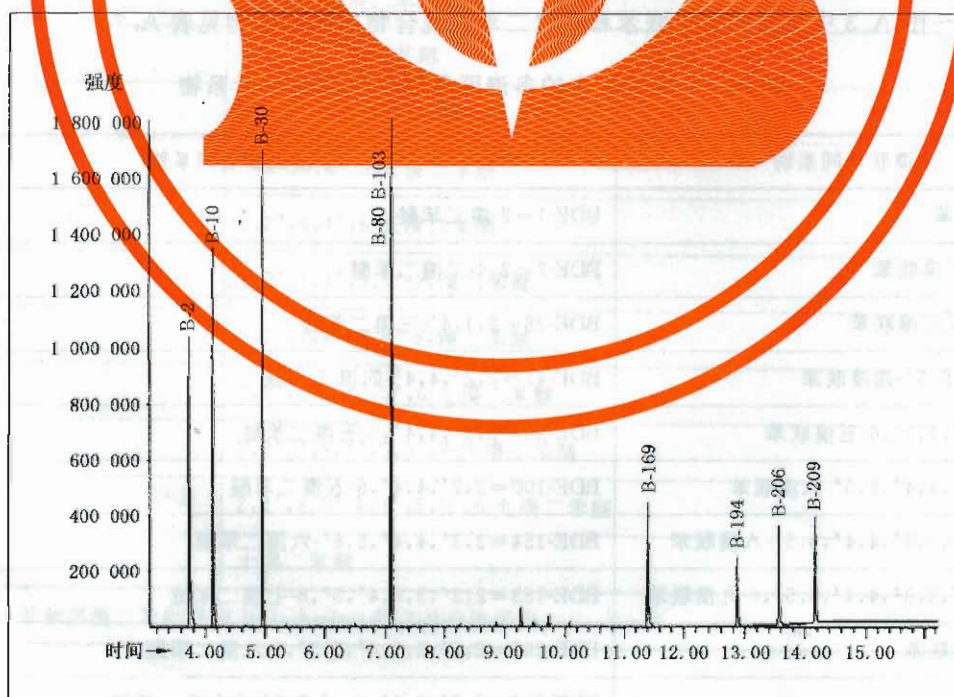


图 A.2 多溴联苯混标的总离子流色谱图(3.5 µg/mL)

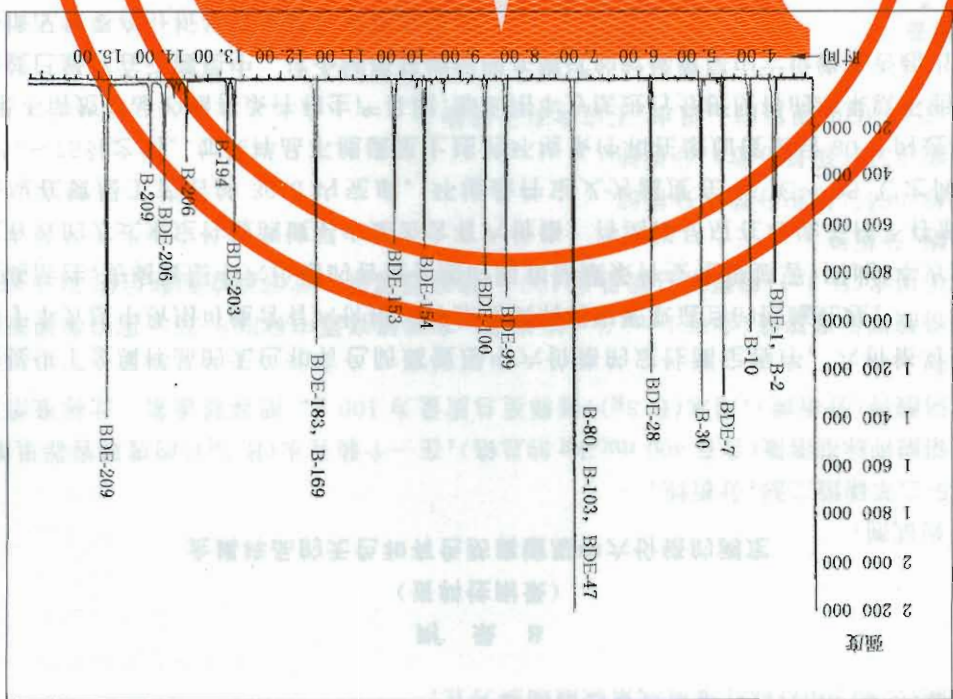


图 A.3 多溴联苯与多溴二苯醚混合物的离子流色谱图 (BDE-1~BDE-206 (5 µg/mL)、BDE-209 (50 µg/mL)、多溴联苯 (3.5 µg/mL))

附录 B

(资料性附录)

金属样品的无色和有色防腐镀层中六价铬的测定

B.1 概述

本方法提供了金属样品的无色和有色防腐镀层中六价铬的定性测定程序。六价铬对人类是有害的。所以对于本方法中所用可能含有六价铬的样品和试剂均应采取适当的措施处理。

由于其高活性,防腐镀层中六价铬的含量会随时间和储藏条件变化很显著,因此,本方法采用了一个非常行之有效的方式来定性检测镀层中是否含有六价铬。待测样品应在环境条件下存放,这里描述的检测方法应在镀层工艺后的 30 d 内完成。环境条件定义为温度在 15 °C ~ 35 °C 之间,相对湿度 (RH) 在 45 % ~ 75 % 之间。如果样品不能满足上述的环境条件和在添加镀层后 30 d 内进行测试的要求,或者如果不清楚样品的储存条件和生产日期,那么用本方法进行分析所得的结果就不能确定六价铬是否一开始就已经存在于镀层中。这个结果只能标明在测试的时候镀层中六价铬是否超出本方法的检出限。这些情况需要在分析报告中进行清楚的描述。

本检测方法主要包括两个主要检测程序:斑点测试法和沸水提取法。由于斑点测试法方法简便,可首先考虑采用。当按 B.5.1 斑点测试法所得的结果是阴性的时候,或者不能确定斑点测试的分析结果,或者背景中存在颜色干扰时,可以采用沸水提取法作进一步的确认。颜色干扰经常出现在金属有色防腐镀层中,从而导致错误的测试结果。当用斑点测试法或者沸水提取法检测到样品中存在六价铬时,该样品即可视为在镀层中含有六价铬。

注:本方法使用的六价铬对照标准溶液是根据 IEC/TC 111/WG 3 组织的两次国际间实验室比对研究确定的。测试结果是用阴性或者阳性来表示是否存在六价铬。详细资料见 B.6。

含六价铬的溶液和废弃物应正确处理。例如可使用抗坏血酸或其他还原剂将六价铬还原为三价铬。

B.2 仪器、设备和材料

所用仪器、设备和材料如下:

- 天平:精度为 0.1 mg。
- 温度计或其他测温装置,能测温至 100 °C。
- 比色装置:可以是检测波长为 540 nm、光程为 1 cm 或以上的分光光度计;也可以是光程为 1 cm 或以上、装有在 540 nm 附近有最大透射比的黄-绿光过滤器的滤光光度计。
- 实验器具:包括样品容器在内的所有可重复使用的实验室器具(玻璃、石英、聚乙烯、聚四氟乙烯等)应以实验室级清洁剂与水(B.3g))浸泡过夜,用水(B.3g))冲洗后,置于稀酸的混合溶液(硝酸:盐酸:水=1:2:9,体积比)中浸泡 4 h,然后用水(B.3g))洗净。也可使用经空白分析证明能够达到足够清洁度的其他清洗方法。
- 量筒:A 级玻璃器皿,100 mL,或精密度和准确度符合要求的其他量器。也可使用精密度和准确度符合要求的其他体积测量装置,比如自动稀释器。
- 经过校准的各种规格的吸液管:A 级玻璃,或精密度和准确度符合要求的其他等效量器。
- 提取容器:体积刻度为 250 mL 的硼硅酸盐玻璃或石英烧杯,或者类似的器具。
- 加热装置:能够保持提取液沸腾。

- i) 滤膜(0.45 μm):以纤维质或聚碳酸酯膜为宜。

B.3 试剂

使用下列试剂:

- a) 1,5-二苯碳酰二肼:分析纯。
- b) 重铬酸钾标准溶液(含有400 mg/kg的总铬):在一个装有水(B.3g))的玻璃容器里溶解0.113 g 重铬酸钾(分析纯),用水(B.3g))稀释至总质量为100 g。把容器盖紧。此标准溶液的有效期约为1 a。
- c) 重铬酸钾标准溶液(含有1 mg/kg的总铬):在玻璃容器中称取0.25 g 重铬酸钾溶液(B.3b)),然后用水(B.3g))稀释至总质量为100 g,将容器盖紧。此溶液在配制后的24 h内使用。
- d) 丙酮:分析纯。
- e) 乙醇:96%(体积分数),分析纯。
- f) 磷酸:75%(质量分数),分析纯。
- g) 水:ISO 3696规定的一级水,不应含有干扰物。

B.4 样品制备

试验前,试样表面应无污染、指印和其他污迹。若表面涂有油膜,则应于试验前在室温下用干净的软布蘸取合适的溶剂除去油膜,或直接用合适的溶剂在室温下(不超过35 $^{\circ}\text{C}$)冲洗样品表面。样品不能在超过35 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下强制进行干燥。不可以用碱液处理样品,否则防腐镀层会被碱破坏。

如果样品表面有聚合物涂层,可用800目以上的细砂纸(如碳化硅砂纸)或其他有效方法轻轻擦去聚合物涂层,但不得擦去样品的防腐镀层。其他擦除方法只要能证明同样或更加有效,也可采用。

B.5 测试程序

B.5.1 斑点法测试程序

斑点法按以下步骤进行:

- a) 将0.4 g的1,5-二苯碳酰二肼(B.3a))溶解于由20 mL 丙酮(B.3d))和20 mL 乙醇(B.3e))组成的混合溶液中,溶解后,加入20 mL 浓度为75%的正磷酸溶液(B.3f))和20 mL 水(B.3g))。该溶液在使用前的8 h内配制。
- b) 对于金属片状的样品,在表面滴加1~5滴显色溶液(在步骤B.5.1a)制备)。如果含有六价铬,几分钟内液滴就会出现紫红色,测试结果即为阳性。否则测试结果就为阴性。对于颜色改变或者阳性的测试结果可用步骤B.5.1d)4)和B.5.1d)5)进行确认。长时间后(比如干燥后)的颜色变化视为无效。
对于扣件样品,例如小螺钉,可将样品置于一个小容器内,如试管中,滴加1~5滴显色溶液(在步骤B.5.1a)制备)到容器内。如果含有六价铬,数分钟内将显示紫红色。为了易于观察显色溶液颜色,可将扣件样品移走并将容器置于白色背景处进行观察。
- c) 如果测试结果为阳性,这个样品的镀层即可视为含有六价铬,不需要做进一步的分析。
- d) 如果测试结果为阴性,则需要进行以下步骤:
 - 1) 选择一个没有被检测过的金属镀层样品表面区域,或选择同类的扣件样品,用细砂纸(例如800目的SiC砂纸)轻轻擦除可能被还原的铬酸盐表面,但不要完全去除整个镀层。
 - 2) 在刚打磨过的表面,重复步骤B.5.1b)。如果测试结果为阳性,这个样品镀层就可视为含

有六价铬。

- 3) 如果测试结果仍为阴性,重复 B. 5. 1d) 的第 1 步,更用力摩擦镀层,然后重复 B. 5. 1d) 的第 2 步。如果测试结果在触到样品基体时仍保持阴性,那么此样品可视为在测试时低于六价铬的检测限。
- 4) 如果难以判断测试过程中颜色的变化,那么在刚打磨的裸露的基体上滴加 1 滴重铬酸钾标准溶液(按步骤 B. 3c)配制,含铬 1 mg/kg),然后将其与显色溶液混合(按步骤 B. 5. 1a)配制)。作为替代的方法,在一小容器(例如试管)中分别取等量的重铬酸钾标准溶液(按步骤 B. 3c)中配制,含铬 1 mg/kg)和显色溶液(按步骤 B. 5. 1a)配制)混合。
- 5) 比较从样品得到的颜色以及从重铬酸钾标准溶液得到的颜色。如果从样品得到的颜色跟从重铬酸钾标准溶液得到的颜色是一样的,或者比从重铬酸钾标准溶液得到的颜色还要红,那么斑点法测试结果显阳性。如果从样品得到的颜色是澄清的(无色),那么测试结果显阴性。如果从样品得到的颜色不如从重铬酸钾标准溶液得到的颜色红,且不清晰,则按 B. 5. 2 步骤检测。
- 6) 斑点法测试的阳性结果表明镀层中含有六价铬。斑点法溶液所检测的六价铬的浓度是等于或高于 1 mg/kg,然而,并不能认为这就是样品镀层中六价铬的含量,也不能作为本定性测试的检出限。
- e) 出于比较的目的,同样地测试样品的基体部分。把样品的所有镀层去除掉,比如用砂纸或锉打磨,或者用酸溶液溶解镀层,样品的基体即可暴露出来。
- f) 当斑点法的结果呈阴性或者分析者不确定斑点法的测试结果时,需要用在 B. 5. 2 介绍的沸水提取步骤进行确认。

B. 5. 2 沸水提取程序

沸水提取程序如下:

- a) B. 5. 1a) 中制备的显色溶液可直接在此程序中使用。此程序中可使用有效期更长的显色溶液代替。溶解 0.5 g 1,5-二苯碳酰二肼(B. 3a)于 50 mL 丙酮(B. 3d)中,搅拌状态下用 50 mL 的水(B. 3g))缓慢稀释(快速混合可能导致 1,5-二苯碳酰二肼沉淀)。为保证最佳的稳定性,应将配好的显色溶液放在棕色瓶中冷藏。已褪色的显色溶液应当废弃。
- b) 待测样品需具有 $50\text{ cm}^2 \pm 5\text{ cm}^2$ 的表面积。对于一些小部件,例如扣件或表面不规则的样品,应用适量的样品使得总表面积达到所需的 $50\text{ cm}^2 \pm 5\text{ cm}^2$ 。

注 1: 对于形状复杂的样品,如果有它的制造规格,可根据它的制造规格估算它的表面积,或者根据它的尺寸和形状进行估算。举一个例子:一个平头的埋头螺钉可以看作是一个金属圆柱体(螺钉主体)连着一个金属圆锥(螺钉头)。

估算螺钉主体的表面积:

$$S_b = 2\pi R_b H_b + 2\pi R_b^2 \quad \text{.....(B. 1)}$$

式中:

S_b —— 估算的螺钉主体的表面积;

R_b —— 螺钉主体的半径;

H_b —— 螺钉主体的高度。

估算螺钉头的表面积:

$$S_h = \pi(R_c + R_b)H_h + \pi R_c^2 \quad \text{.....(B. 2)}$$

式中:

S_h —— 估算的螺钉头的表面积;

R_c —— 螺钉头的上半径;

H_h —— 螺钉头的高度。

估算螺钉的总表面积:

$$S_t = S_h + S_b - 2\pi R_b^2 \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

S_t ——估算的螺钉总表面积。

注2: 对于一些小的电子部件,其总的表面积有时会难以达到 $50\text{ cm}^2 \pm 5\text{ cm}^2$, 这种情况下,样品的总表面积降低了,稀释倍数就相应地调整。需在分析报告上记录这些调整。

- c) 在一个有体积刻度的烧杯(B.2d))中,煮沸 50 mL 的水(B.3g)),然后将样品完全浸泡在烧杯(B.2d))中。用表面皿(B.2d))盖住烧杯(B.2d))。在水沸腾的状态下煮 $10\text{ min} \pm 0.5\text{ min}$ 。移走样品,冷却烧杯(B.2d))及其内部物质至室温。如果有水蒸发,加水(B.3g))至 50 mL。如果溶液呈乳状或有沉淀,用滤膜(B.2i))过滤至干燥的烧杯(B.2d))中。加入 1 mL 的正磷酸溶液(B.3f)),混合均匀。将一半(大约 25 mL)溶液移至另一干燥的烧杯(B.2d))中。在两个烧杯(B.2d))的其中一个加入 1 mL 的显色溶液(B.5.1a)或 B.5.2a)),混匀,以另一个烧杯(B.2d))作为空白观察颜色。红色表明有六价铬存在。
- d) 如果难以判断测试中颜色的变化,那就转移一部分溶液到 1 cm 的吸收池(B.2c))中。在反应 2 min 后,用比色计(B.2c))在 540 nm 处测定针对空白的吸光度。测量 3 次,然后取其平均值作为样品的最终吸光度。
- e) 用水(B.3g))将 1 mL 的重铬酸钾标准溶液(在步骤 B.3e)中制备)稀释至 50 mL,加入 1 mL 的磷酸(B.3f)),混匀。加入 2 mL 的显色溶液(B.5.1a)或 B.5.2a))混合后,按上述方法测量 3 次吸光度,然后取平均值作为样品的最终吸光度。
- f) 若在 B.5.2d)中所得的吸光度等于或大于 B.5.2e)所得吸光度,那么这个样品就被视为含有六价铬镀层。反之,测试结果就为阴性。
- g) 沸水提取测试所得的阳性结果表明有六价铬存在。使用样品的表面积为 50 cm^2 时,沸水提取液中六价铬的含量大于或等于 0.02 mg/kg 。然而,不能认为这就是样品镀层中六价铬的含量,也不能作为此定性测试的检出限。

B.6 方法的评估

IEC/TC 111/WG 3 针对本方法组织了两次国际实验室方法研究(IIS),评估结果支持此方法。这两项研究均针对金属样品的防腐镀层中六价铬的检测。有 14 家国际实验室参与了第 1 次研究,有 12 家国际实验室参与了第 2 次研究。

根据两次 IIS 的研究结果确定了本方法所用两种六价铬标准溶液,即用于斑点法测试的浓度为 0.5 mg/kg 的标准溶液和用于沸水提取法的浓度为 0.02 mg/kg 的标准溶液。也可以发现在其他与六价铬相关的标准方法中使用了不同浓度的标准溶液,例如在 EN 15205:2006^[50]中,使用 $0.1\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 作为定性比较的阈值,认为高于此浓度的样品就含有六价铬。在本方法的范围内未对此浓度的阈值进行评估。同时应注意,不同的方法使用了不同的计量单位。

附录 C

(资料性附录)

比色法测定聚合物和电子件中的六价铬

C.1 概述

本方法描述了定量测定聚合物材料和电子元器件样品中六价铬的程序。本方法使用碱液消解方法从样品中提取六价铬。研究表明,对于从水溶性和非水溶性的样品中提取六价铬,碱液的提取效果均比酸液好。在碱性提取液中,Cr(VI)和Cr(III)之间价态变化的可能性最小。

碱性提取液由 0.28 mol/L 的碳酸钠和 0.5 mol/L 的氢氧化钠组成。将待测样品置于提取液中,在 90 °C~95 °C 条件下消解 3 h。提取液中六价铬的浓度根据酸性条件下它与 1,5-二苯碳酰二肼的反应来测定。在该反应中六价铬被还原成三价铬,而二苯碳酰二肼则被氧化成二苯偶氮碳酰肼。然后三价铬与二苯偶氮碳酰肼进一步反应,生成一种紫红色化合物。该化合物溶液可利用比色计或分光光度计在 540 nm 处进行定量测定。

为降低六价铬的化学活性,样品和提取液在分析前均需置于相对湿度 45%~75%、温度 15 °C~35 °C 的环境中。鉴于我们还未完全掌握六价铬在提取液中的稳定性,所以应在提取后尽快进行分析。

在本方法制定期间,一项国际实验室方法研究发现,样品基体对六价铬的提取有很大影响。因此,此方法的适用性是可变的,取决于测试中样品具体的基体组成。每一个样品都需要按照 C.5.5.2 中描述的基体分析程序进行评估,由此决定本方法是否适用于该样品,以及分析结果是否需要根据基体的加标回收率进行调整。国际实验室方法研究结果表明,本方法适用于某些聚合物样品,包括聚氯乙烯(PVC)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS),但不适用于醋酸乙烯酯跟聚乙烯的共聚物(EVAC/PE)。

一个可行的定量测定聚合物和电子元器件样品中总铬(包括六价铬)的方法就是电感耦合等离子体方法(ICP),它与第 8 章~第 10 章所述方法非常类似。然而,ICP 不能选择性地检测六价铬;它检测的是样品中所有化学形态的总铬含量。

六价铬的还原反应,三价铬的氧化反应,或者在比色测量中的颜色干扰都可能引起干扰。引起干扰的因素还可能包括(但不限于)pH、Fe²⁺、S²⁻、Mo(VI)和 Hg 盐。

对于本方法所使用的可能含有六价铬的样品和试剂应谨慎地适当处理。对于含有六价铬的溶液和废弃物应进行适当的处理。例如抗坏血酸或其他还原剂都可以用来将六价铬还原成三价铬。

C.2 仪器、设备和材料

C.2.1 仪器

所用仪器如下:

- 真空过滤器。
- 能使溶液保持在 90 °C~95 °C 之间并具有持续搅拌能力的加热搅拌装置。带有聚四氟乙烯(PTFE)涂层的磁性搅拌棒可以用于聚合物样品,但不推荐它用于像金属和电子样品中比较常见的那些铁磁性样品。在这种情况下,建议使用带有聚四氟乙烯(PTFE)的搅拌轴和搅拌桨的顶部搅拌器。
- pH 读数范围为 0~14 的经校准的 pH 计,精确度±0.03。
- 天平:精度为 0.1 mg。

- e) 温度计、热敏电阻或其他温度测量装置,能测温至 100 ℃。
- f) 比色装置:可以是检测波长为 540 nm、光程为 1 cm 或以上的分光光度计;也可以是光程为 1 cm 或以上、装有在 540 nm 附近有最大透射比的黄-绿光过滤器的滤光光度计。
- g) 粉碎机:带(或不带)液氮冷冻,能够粉碎聚合物和电子元器件。

C.2.2 设备

所用设备如下:

- a) 实验室器具:包括样品容器在内的所有可重复使用的实验室器具(玻璃、石英、聚乙烯、聚四氟乙烯等)应以实验室级清洁剂和水(C.3n))浸泡过夜,用水(C.3n))冲洗后,置于稀酸的混合溶液(硝酸:盐酸:水=1:2:9,体积比)中浸泡 4 h,然后用水(C.3n))冲洗干净。也可使用经空白分析证明能够达到足够清洁度的其他清洗方法。
- b) 容量瓶和量筒:带瓶塞的 A 级玻璃器皿,规格为 1 000 mL 和 100 mL,或有足够精密度和准确度的同类量器。可使用精密度和准确度符合要求的其他体积测量装置,比如自动稀释器。
- c) 各种规格的有足够精密度和准确度的吸液管。
- d) 消解容器:体积刻度为 250 mL 的合适的硼硅酸盐玻璃或石英烧杯,或者类似的器具。
- e) 滤膜(0.45 μm):以纤维质或聚碳酸酯膜为宜。
- f) C18 固相萃取柱。

C.3 试剂

所用试剂如下:

- a) 硝酸:密度为 1.40 g/mL,65%(体积分数),分析纯或光谱纯。在 20 ℃~25 ℃下避光保存。不能使用已经变黄的浓硝酸,颜色变黄表明其中的 NO_3^- 已被光还原成 NO_2^- ,而 NO_2^- 是六价铬还原剂。
- b) 无水碳酸钠:分析纯,在 20 ℃~25 ℃下保存在密封容器内。
- c) 氢氧化钠:分析纯,在 20 ℃~25 ℃下保存在密封容器内。
- d) 无水氯化镁:分析纯,400 mg 的氯化镁大约相当于 100 mg 的镁离子,在 20 ℃~25 ℃下保存在密封容器内。
- e) 磷酸盐缓冲溶液:准备 pH 值为 7 的缓冲溶液:将 87.09 g 的磷酸氢二钾(分析纯)和 68.04 g 的磷酸二氢钾(分析纯)溶解到 700 mL 的水(C.3n))中,然后移至 1 000 mL 的容量瓶(C.2.2a))中稀释至刻度。此溶液含有 0.5 mol/L 的磷酸氢二钾和 0.5 mol/L 的磷酸二氢钾。
- f) 铬酸铅:分析纯,在 20 ℃~25 ℃下保存在密封容器内。这是固态基体加标试剂。
- g) 提取液:将 $20.0 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$ 的氢氧化钠和 $30.0 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$ 的碳酸钠用水(C.3n))溶解到 1 000 mL 的容量瓶(C.2.2a))中,然后稀释至刻度。在 20 ℃~25 ℃下密闭保存于带盖的聚乙烯的瓶中,且每月重新配制。消解液在使用前应检查其 pH 值,如果其 pH 值低于 11.5,则不应使用,重新配制新的溶液。
- h) 重铬酸钾储备液:将 0.141 4 g 的干燥的重铬酸钾(分析纯)用水(C.3n))溶解到一容量瓶(C.2.2a))中,然后稀释至 1 L。1 mL 的此溶液含有 50 μg 的六价铬。
- i) 重铬酸钾标准溶液:吸取 10.0 mL 重铬酸钾储备液(C.3h))到一容量瓶(C.2.2a))中,用水(C.3n))稀释至 100 mL,1 mL 的此溶液含有 5 μg 的六价铬。
- j) 硫酸,10%(体积分数):在一容量瓶(C.2.2a))中将 10 mL 的蒸馏级或光谱纯级的硫酸用水(C.3n))稀释至 100 mL。
- k) 二苯碳酰二肼溶液:将 250 mg 的 1,5-二苯碳酰二肼溶解到 50 mL 的丙酮(C.3o))后,转移至

棕色瓶中保存。使用前应检查溶液是否变色,若溶液褪色时则应弃去,并重新配制。

- l) 重铬酸钾加标溶液(六价铬含量为 1 000 mg/L):将 2.829 g 的重铬酸钾(105 ℃烘干)用水(C. 3n))溶解到 1 000 mL 的容量瓶(C. 2. 2a))中,定容至刻度。另外也可使用六价铬浓度为 1 000 mg/L 的有证标准溶液。该溶液在 20 ℃~25 ℃下置于密封容器内可保存 6 个月。
- m) 重铬酸钾加标溶液(六价铬含量为 100 mg/L):取 10.0 mL 的重铬酸钾加标溶液(C. 3l))于 100 mL 的容量瓶(C. 2. 2a))中,用水(C. 3n))稀释至刻度,混匀。
- n) 水:ISO 3696 规定的一级水,不应含有干扰物。
- o) 丙酮:分析纯。

C. 4 样品制备

应使用不含不锈钢的工具和容器收集和存放样品。

样品在加热之前,应用粉碎机(C. 2. 1g))把聚合物样品和电子元器件粉碎成可 100%通过 250 μm 筛网的粉末。

C. 5 检测程序

C. 5.1 萃取

萃取步骤如下:

- a) 准确称取 2.5 g 的样品。将样品放入一个干净的消解容器(C. 2. 2d))中。

注 1:若样品中六价铬的含量过高或过低,则称取样品的质量也可相应变化。

- b) 为了测试各种基体的回收率,另准确称取一份 2.5 g(或其他选定的质量)的样品,将其放入另一个干净的消解容器(C. 2. 2d))中。选择一种重铬酸钾加标溶液(C. 3l))或者(C. 3m)),直接加到样品中。

- c) 用量筒(C. 2. 2a))量取 50 mL 提取液(C. 3g)),加入到每个样品中。

- d) 接下来,在每个样品中加入 0.5 mL 溶解了 400 mg 氯化镁的 1.0 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(C. 3e))。若所用分析技术可以修正因方法引起的铬的氧化还原反应,那么可以选择性加入氯化镁。

注 2:对于那些易“漂浮”在提取液液面上的聚合物样品,可加入 1~2 滴润湿剂(如 Triton X)以增加样品在消解过程中的润湿性。用表面皿或塑料盖盖住所有的消解容器。

- e) 将样品加热到 90 ℃~95 ℃并不停地搅拌,然后在 90 ℃~95 ℃至少保持 3 h,并持续搅拌。3 h 之后,冷却至室温。

- f) 用 0.45 μm 的滤膜(C. 2. 2e))过滤。用水(C. 3n))将消解容器(C. 2. 2d))冲洗 3 次,并把冲洗液移至滤膜(C. 2. 2e))上。如果 0.45 μm 的滤膜堵塞,可用大孔径的滤纸预先过滤样品。

- g) 用水(C. 3n))冲洗抽滤瓶内壁和滤膜(C. 2. 2e)),然后将滤液和冲洗液移至干净的 250 mL 容器(C. 2. 2a))中。保留滤网上收集的滤渣,以用于评价低六价铬基体加标回收率。滤渣在 4 ℃±2 ℃条件下存放。

- h) 持续搅拌状态下监测溶液的 pH 值,将硝酸(C. 3a))滴加到装有滤液的 250 mL 的容器(C. 2. 2a))中。调节溶液的 pH 值至 7.5±0.5。移去搅拌装置(C. 2. 1b)),并将其冲洗干净,用烧杯(C. 2. 2a))收集冲洗液。将容器中溶液定量移至 100 mL 容量瓶(C. 2. 2a))中并用水(C. 3n))定容至刻度,混匀。这些消解液即可用于分析检测。

C. 5.2 显色及测定

测定步骤如下:

- a) 将 95 mL 待测的提取液移至 100 mL 的容器(C. 2. 2a))中,缓慢滴加硫酸溶液(C. 3j)),调节溶液 pH 值至 2.0 ± 0.5 。如果溶液是澄清的,则按 C. 5. 2d)操作。如果溶液是浑浊的,含有絮状沉淀(不透明的、片状的和非晶体状的)或者是有颜色的,则按 C. 5. 2b)操作。
- b) 如果溶液浑浊或者有絮状沉淀,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜(C. 2. 2e))或者慢速滤纸过滤。如果样品溶液有颜色,在加入二苯碳酰二肼溶液(C. 3k))前用 C18 固相萃取柱(C. 2. 2f))过滤。若过滤后消解液变澄清,则按 C. 5. 2d)操作。若过滤后消解液仍旧有颜色或者浑浊,则按 C. 5. 2c)操作。
- c) 取一定量的浑浊的提取液至 100 mL 的容量瓶(C. 2. 2a))中,用水(C. 3n))定容,摇匀。用 $0.0 \mu\text{g/mL}$ 的标准溶液对紫外设备(C. 2. 1f))进行调零后,取约 5 mL 提取液测试并记录其吸光度。加 2.0 mL 的二苯碳酰二肼溶液(C. 3k))至每一个浑浊的提取液中,混和并用水(C. 3n))定容至 100 mL,摇匀,然后静置 5 min~10 min,使其充分显色,再按 C. 5. 2d)操作。
- d) 定量地将容器里的溶液移至 100 mL 的容量瓶(C. 2. 2a))中,加入 2.0 mL 的二苯碳酰二肼溶液(C. 3k)),然后用水(C. 3n))定容至刻度,摇匀,静置 5 min~10 min 让其充分显色。
- e) 取适量的溶液置于 1 cm 的吸收池中,用比色计(C. 2. 1f))测量其在 540 nm 处的吸光度。
- f) 用上述同样的显色程序制备空白样,扣除空白吸光度即得到校正后的该样品的吸光度。对于 C. 5. 2b)中过滤后的溶液,扣除从 C. 5. 2c)中读取的吸光度,即可得到其校正后的吸光度。
- g) 根据校正后的吸光度,通过查校准曲线可以得到溶液所含六价铬浓度。

C. 5. 3 校准曲线的建立

校准曲线建立的步骤如下:

- a) 用移液管移取一定量的六价铬标准溶液(C. 3i)),置于 10 mL 的容量瓶(C. 2. 2a))中,稀释至刻度后,配制成浓度从 0.1 mg/L 到 5 mg/L 系列校准溶液。配制一个校准空白和至少三个校准溶液。

注:如果样品溶液中六价铬的浓度超出了原来的校准曲线范围,应使用其他浓度范围的校准溶液。若样品溶液浓度高于校准曲线的最高浓度,也可以将其稀释。

- b) 按 C. 5. 2 测试样品程序使校准溶液显色。
- c) 将适量的校准溶液置于 1 cm 的吸收池中,用比色计(C. 2. 1f))测量其在 540 nm 处的吸光度。
- d) 按显色步骤处理校准空白,扣除空白吸光度即得到校正后的吸光度。
- e) 以校正后的吸光度对应六价铬的浓度值($\mu\text{g/mL}$)作一条校准曲线,应用线性回归或二次方程拟合来绘制校准曲线。曲线的相关系数(R^2)应大于 0.99,否则应重新建立。

C. 5. 4 分析结果的计算

计算步骤如下:

- a) 整个样品中六价铬的质量分数($\mu\text{g/g}$):

$$C = \frac{A \times D \times F}{S} \dots\dots\dots (C. 1)$$

式中:

C——样品中六价铬的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A——提取液中六价铬的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

D——稀释倍数;

F——提取液最终的体积,单位为毫升(mL);

S——样品的初始质量,单位为克(g)。

- b) 相对百分比偏差:

$$R = \frac{|S - D|}{0.5 \times (S + D)} \times 100\% \quad \text{.....(C. 2)}$$

式中:

R —— 相对百分比偏差(%);

S —— 初始测试样品中六价格的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

D —— 重复测试样品中六价格的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

注:初始测试的六价格质量分数和重复测试的六价格质量分数也可按 C. 5. 4a) 中的计算公式来获得。

c) 加标回收率:

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100\% \quad \text{.....(C. 3)}$$

式中:

SR —— 加标回收率,单位为百分比(%);

SS —— 已加标的样品中六价格的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

US —— 未加标的样品中六价格的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

SA —— 加标溶液中六价格的浓度,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

注:已加标样品中六价格的浓度和未加标样品中六价格的浓度也可按 C. 5. 4a) 的计算公式来计算。

C. 5. 5 质量控制

C. 5. 5. 1 总则

每批进行分析的样品数量不要超过 20 个,其中包括空白、平行样和加标回收的样品。每一批样品应至少制备一个空白样来分析有无污染效应和记忆效应。每一批样品中应至少制备一个平行样品。平行样品分析结果的相对偏差应小于或等于 20%,否则应重新分析这批样品。对每批样品都需要分析一个实验室控制样品。控制样品可以是下列任意一种:

- 将加标溶液(C. 3m))加到 C. 3h) 制备的 50 mL 样品提取液中。
- 将固态基体加标物铬酸铅(C. 3f))加到 C. 3h) 制备的 50 mL 的提取液中。

可接受的回收率应在 80% 到 120% 的范围内,否则应重复分析这批样品。

C. 5. 5. 2 加标回收校正方法

因本方法受基体效应影响比较强,所以有必要针对有不同来源的每一个样品进行加标回收率的验证。不同的来源包括以下情况:不同的客户(即使与以前样品的聚合物相同)、不同的产品批次(即使与以前样品的聚合物相同)、不同的聚合物、不同的添加剂(即使与以前样品的聚合物相同)和所有其他样品来源改变的情况。加标回收率试验是在样品萃取之前加入加标物开始,在加标的情况下进行样品萃取和显色。

- 对于每一种独特的样品,都需要对预消解的加标样品进行分析。可以选择以下两种方法中的一种:
 - 在样品里加入 1.0 mL 的加标溶液(C. 3m))或者两倍于样品浓度的量,两者取其大的操作。
 - 准确称取至少 1.0 mg 的重铬酸铅或者达到样品浓度两倍的重铬酸铅加入到样品中,两者取其大的操作。
- 从 C. 5. 1 开始执行加标样品的提取和比色测量步骤。
- 加标回收率的可接受范围是从 10% 到 125%,否则那个样品应重新分析。如果回收率小于 10%,重新分析时加大加标量至两倍。如果回收率大于 125%,重新分析时保持原有的加标量。如果重新分析的回收率仍在 10% 到 125% 的范围之外,那么此方法就不适用于此分析样

品,此结果不能用于出具报告。

- d) 如果回收率在 75% 到 125% 之间,样品的结果和检出限将不需要校正。
- e) 如果样品的回收率在 10% 到 75% 之间,样品的结果和检出限(见 C. 6)都需要根据回收率进行校正,那就是将结果乘以一个比值(100%除以加标回收率),本方法的检出限也应乘以相同的比值。
- f) 如果按 C. 5. 5. 2e)校正后的分析结果大于按 C. 5. 5. 2e)校正后的检出限估算值,那么就报告校正后的分析结果。否则就应将校正后的检出限报为样品的分析结果。

示例:假定样品的 LOD 估算值为 $2 \mu\text{g/g}$,而样品的回收率为 50%,那么针对这个样品的校正后 LOD 估算值 = $2 \mu\text{g/g} \times (100\%/50\%) = 4 \mu\text{g/g}$ 。如果分析结果是 $100 \mu\text{g/g}$,校正后的分析结果 = $100 \mu\text{g/g} \times (100\%/50\%) = 200 \mu\text{g/g}$ 。对于这种情况,最后报告的分析结果为 $200 \mu\text{g/g}$ 。

C. 6 方法检出限和定量限

第 4 章给出了方法检出限和定量限的一般定义。以下实验步骤是用于确定聚合物和电子元器件中六价格的方法检出限和定量限。

- 准确称量 2.5 g 经磨碎(见 C. 4)的聚合物或电子样品(已知其不含六价格或者其他可能干扰分析的化合物)(例如 IRMM VDA 标准物质),将其放入 250 mL 的烧杯(C. 2. 2a))中。重复此步骤至少 5 次。
- 在每个烧杯(C. 2. 2a))中加入含有 $10 \mu\text{g}$ 六价格的 $100 \mu\text{L}$ 的加标溶液(C. 3m))。
- 执行测试步骤 C. 5. 1(C. 5. 1b)除外)、C. 5. 2 和 C. 5. 3。
- 根据 C. 5. 4a)中的说明,计算六价格的浓度并计算每个样品的加标回收率。

$$SR = \frac{C \times m}{SA} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{C. 4})$$

其中:

SR——加标回收率;

C——测量的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

m——样品的质量,单位为克(g);

SA——加标量,单位为克(g)。

注:每一个样品的六价格回收率都应在 70% 到 125% 的范围内。如果任何一个平行样品的回收率在这个范围之外,整个提取和分析程序都要重新进行。

- e) 方法检出限可以通过计算平行分析(至少 6 次)的标准偏差,得到。然后标准偏差再乘以平行分析次数 n 对应的学生分布的统计 t 值(自由度为 $n-1$)。平行分析次数 6 到 10 对应的学生分布的统计 t 值见表 C. 1。

示例:6 个平行样, $6-1=5$ 个自由度, t 值为 3. 36。

注:用于计算方法检出限(MDL)的所有分析都应是连续的。

表 C. 1 方法检出限 = $t \times s_{n-1}$

样品数量	学生分布的统计 t 值(置信度 99%)
6	3. 36
7	3. 14
8	3. 00
9	2. 90
10	2. 82

f) 定量限通过方法检出限乘以一个因子 5 来确定。

实验室与实验室之间的方法检出限和定量限是不同的。一般来说,本方法可以达到的方法检出限为 $2\ \mu\text{g/g}$ (定量限为 $10\ \mu\text{g/g}$)。

C.7 方法的评估

在制定本检测方法期间,通过 IEC/TC 111/WG 3 组织的一次国际实验室方法研究发现,六价格的萃取受样品基体影响很大,因此本方法的适用性是变化的,它取决于受试样品的具体的基体组分。研究结果表明六价格含量在 $250\ \mu\text{g/g}$ 到 $1\ 100\ \mu\text{g/g}$ 之间的三种聚合物的结果很离散。PVC 材料的结果表明,在六个实验室中,重现性的相对标准偏差达到 3.9%,六价格的回收率大约 70%。对于有证的 ABS 标准物质,重现性的相对标准偏差大约为 13%,六价格的回收率大约为 27%。对于 EVAC/PE 材料,结果是没有可测量的回收率。

附录 D

(资料性附录)

X 射线荧光光谱法(XRF)筛选的应用指南

D.1 序言

本附录为第 6 章所述方法的实际应用提供了通用的辅助信息。许多生产厂商随仪器提供了标准操作程序(SOP)。遵守本附录的建议可以保证操作人员得到质量最佳的分析结果。

D.2 基体效应和干扰影响

作为通用指导,告知本方法的使用人员:对光谱干扰校正的局限性以及不同材料基体的差异,可能会严重影响每一种分析物的灵敏度、检出限或者准确度。下面列出了大多数常见的问题:

a) 激发辐射的散射构成了光谱背景,它对样品中元素的特征辐射强度起负面影响。另外,还有两种主要的影响:

- 1) 分析物和样品中其他元素(基体)对激发辐射和荧光辐射的吸收作用。
- 2) 样品中其他元素对分析物的二次激发(增强)。

——聚合物:聚合物基体对分析物的特征 X 射线强度的影响来自:

- 源辐射的散射(主要是不相干散射),形成绝大部分的光谱背景;
- 荧光辐射的吸收,主要来自于:PVC 中的 Cl,添加剂中的元素如 Ca、Ti、Zn 和 Sn,还有源于阻燃剂中 Br 和 Sb 这样的元素;
- 诸如 Sb、Sn 和 Br 等元素引起的二次激发;
- 对于聚合物样品,如果长时间暴露在某些大功率的 WDXRF(大于 500 W)光谱仪的 X 光管下,其表面可能会发生改变。对于这种情况,应始终使用新制备的样品。

——金属:在金属样品中,虽然源辐射的散射依然存在,但不起主要作用。金属的基体效应主要源于吸收效应和二次激发效应。对每一种金属来讲,其基体效应是不同的。下面列出了在不同基体中存在的一些典型元素:

- 铁合金:Fe、Cr、Ni、Nb、Mo、W;
- 铝合金:Al、Mg、Si、Cu、Zn;
- 铜合金:Cu、Zn、Sn、Pb、Mn、Ni、Co;
- 焊料合金:Pb、Cu、Zn、Sn、Sb、Bi、Ag;
- 锌合金:Zn、Al;
- 贵金属合金:Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Cu、Zn;
- 其他金属,比如 Ti、Mg。

——电子件:原理上说,具有对聚合物和金属所描述的所有效应。

b) 另外,样品中元素的特征谱线强度可能会受到来自于样品中其他元素的干扰谱线的影响。对于目标元素,典型的干扰如下:

——Cd:干扰可能来自于 Br、Pb、Sn、Ag 和 Sb;

——Pb:干扰可能来自于 Br、As 和 Bi;

——Hg:干扰可能来自于 Br、Pb、Bi 和 Au;如果样品中含有高浓度的 Ca 和 Fe,干扰可能还来

- 自于 Ca 和 Fe;
- Cr: 干扰可能来自于 Cl;
- Br: 干扰可能来自于 Fe、Pb 和 Hg; 个别情况下, 如果选择 BrL_c 线来分析 Br 元素, 干扰可能还会来自于 Al。
- c) 基体效应对检出限的影响。
- 基体成分对某些限用元素检出限的影响, 见表 D. 1。

表 D. 1 基体成分对某些限用元素检出限的影响

元素/分析物	纯聚合物	聚合物	聚合物
		Sb 含量大于或等于 2% 不含 Br	Br 含量大于或等于 2% 不含 Sb
镉	A	$\sim A \rightarrow 2A$	$\geq 2A$
铅	B	$\sim 2B$	$\geq 3B$

注 1: 如果 A 和 B 分别是纯聚合物中对 Cd 和 Pb 的检出限, 那么, 对复杂基体材料的检出限的预期表述为 A 和 B 的倍数, 如表 D. 1。

注 2: 表 D. 1 中的信息仅供参考, 对目标元素实际的(检出限)LOD 因使用的每台仪器和分析条件/参数而不同。

D.3 结果分析

对于每一个分析物, 分析人员应在选定的置信水平上使用扩展不确定度 U 对其测量不确定度进行评估。分析人员应使用对分析物评估的扩展不确定度 U 值和分析物允许的最高含量值 L 对每一个样品进行如下分类:

- a) “低于限值”——如果所有分析物的定量分析结果 R_i 低于按公式(D. 1)计算得到的数值 P_i , 则对样品的判断结果是“低于限值”。

$$P_i = L_i - U_i \quad \dots\dots\dots (D. 1)$$

式中, “ i ”表示每种分析物。

- b) “超过限值”——如果任何一种分析物的定量分析结果 R_i 高于按公式(D. 2)计算得到的数值 F_i , 则样品的判定结果是“高于限值”。

$$F_i = L_i + U_i \quad \dots\dots\dots (D. 2)$$

注 1: 现行立法限制的是多溴联苯(PBB)/多溴二苯醚(PBDE)和六价铬 Cr(VI), 而不是总 Br 和总 Cr, 但 XRF 测定的是总 Br 和总 Cr。如果测得的 Br 元素和/或 Cr 元素的定量结果高于限值(按理想配比计算 PBB/PBDE 中最常见同类物中 Br 的含量值), 即使所有其他元素的定量结果是“低于限值”, 对样品的判断结果仍是“不确定的”。

- c) “不确定的”——如果样品中任何一种分析物的定量分析结果值介于 P_i 和 F_i 之间, 那么对样品的判定结果是“不确定”。

—— L 值是用来判定产品所用材料是否可接受的限值。如果管控的物质是以元素的形式给出, 则 L 应直接采用管控限值; 如果管控的物质是以化合物的形式给出, 则 L 值应通过目标化合物中元素(可用 XRF 测定)所对应的称量因子计算来获得。

——上面的 U 值表示与 XRF 测定每一种分析物相关的不确定度评估值, 也就是说, U 值会随每一种分析物的组成、样品制备过程、标定和光谱仪的不同而不同。关于不确定度评估的

指导,可以参考 ISO/IEC 指南 98。

注 2: 用户可以根据所希望的安全余量选定一个值来替代 U 。可是,应尽可能对不确定度 U 进行评估,确保不确定度 U 值小于或等于所选定的安全余量。

d) 表 D.2 给出了样品筛选限值结果表示示例。

表 D.2 不同材料中限用元素的筛选限值

元素	聚合物	金属材料	复合材料
Cd	$BL \leq (70 - 3\sigma) < X < (130 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (70 - 3\sigma) < X < (130 + 3\sigma) \leq OL$	$LOD < X < (150 + 3\sigma) \leq OL$
Pb	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X < (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X < (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500 - 3\sigma) < X < (1\ 500 + 3\sigma) \leq OL$
Hg	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X < (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X < (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500 - 3\sigma) < X < (1\ 500 + 3\sigma) \leq OL$
Br	$BL \leq (300 - 3\sigma) < X$		$BL \leq (250 - 3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$	$BL \leq (500 - 3\sigma) < X$

- 本例采用了通常规定的限用物质的含量限值,Cd的限值是 100 mg/kg,Pb、Hg、Cr 的限值是 1 000 mg/kg,Br 的限量值是根据 Br 在 PBB/PBDE 中最常见同类物中的理想配比计算得到的,其限值为 1 000 mg/kg。本方法设定以 30%(复合材料为 50%)的安全余量作为筛选过程的“处置界限”;
- “低于限值”(BL)或者“高于限值”(OL)分别被确定为低于或者高于限值的 30%(复合材料为 50%),这个安全余量已经被许多专家和业内人士的经验所认可。关于评估不确定度(这里被解释为安全余量)的方法的进一步说明见 6.6c);
- 符号“X”表示需要进一步研究的区域;
- “ 3σ ”表示分析仪器在“处置界限”处的重复性,这里 σ 是指其限用物质含量接近关注限值的典型样品的标准偏差(见光谱仪性能验证试验 6.5.4)。重复性是按“ 3σ ”99.7%的置信度表示而不是按常用的“ 2σ ”95%的置信度表示。99.7%的置信度可以使本方法产生更少的“假阴性误差”。

注 3: 仪器的检出限应低于“处置界限”,并依照 6.5.4d)中的注进行应用。

D.4 有关 XRF 分析方法 IIS2 的结果概要

由 IEC/TC 111/WG 3 选择的自愿实验室参与了验证本方法性能的国际实验室方法研究(IIS2)。研究用样品是捐赠的有证标准物质,其组分已知。实际样品按照本章所述程序进行了分析。这些试验中所用设备包括实验室用 EDXRF 或 WDXRF,类型包括台式、便携式和手持式 XRF 分析仪,样品以原状态进行分析。所有样品都假定是均质的,虽然这种假定仅对 CRM 样品进行了验证。而最大的问题是磨碎的印制电路板(F20 和 F21)样品的均匀性。

基于评价这个 XRF 分析方法,表 D.3 到表 D.7 详细总结列出了针对每一种物质和材料的测试结果。这些测试结果支持 6.7 所确定的 XRF 分析方法的结论。

表 D.3 IIS2 研究得到的铅(Pb)的平均结果和回收率

样品编号	样品描述	Pb 的 确认值 mg/kg	Pb 的 平均结果 mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 范围 %	数据组 总数 ^b	使用的 数据组数
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	107.9	115	20	107	91~152	10	10
IIS2-C11	EC 681 (聚乙烯)	13.8	18	10	132	92~278	10	8
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	108.9	95	15	87	66~110	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	1 084	952	156	88	67~106	13	12
IIS2-F22	BCR 126 (铅玻璃)	240 000	232 192	58 270	97	62~129	5	4
IIS2-D14	NIST SRM 2166 (低合金钢)	30	ND ^c				5	0
IIS2-D15	NIST SRM 855a (铸铝合金)	190	187	50	98	64~122	6	3
IIS2-D16	NIST SRM 87a (硅铝合金)	930	1 021	269	110	73~150	11	7
IIS2-D18	MBH CRM 74XCA4 (锡合金)	174	ND ^c (结果范围 60~377)				9	4
IIS2-F20	实际样品 (印刷电路板)	23 000	18 735	5 897	81	54~87	6	4
IIS2-F21	实际样品 (印刷电路板)	22 000	7 991	1 932	36	23~44	5	4

^a 回收率定义为分析物的实际测得的含量值与期望值的比乘以 100%，换言之，它说明了结果的不准确度。

^b 每一典型的数据组代表样品的三次重复分析。

^c ND 意思是“未检出”。

表 D.4 IIS2 研究得到的汞(Hg)的平均结果和回收率

样品编号	样品描述	Hg 的 确认值 mg/kg	Hg 的 平均结果 mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 范围 %	数据组 总数 ^b	使用的 数据组数
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	25.3	25	11	100	0~146	10	8
IIS2-C11	EC 680 (聚乙烯)	4.5	4	3	89	0~133	10	5
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	100	92	15	92	67~117	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	941.5	893	109	95	80~120	13	12
^a 回收率定义为分析物的实际测得的含量值与期望值的比乘以 100%，换言之，它说明了结果的不准确度。 ^b 每一典型的数据组代表样品的三次重复分析。								

表 D.5 IIS2 研究得到的镉(Cd)的平均结果和回收率

样品编号	样品描述	Cd 的 确认值 mg/kg	Cd 的 平均结果 mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 范围 %	数据组 总数 ^b	使用的 数据组数
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	140.8	133	19	94	78~116	10	9
IIS2-C11	EC 680 (聚乙烯)	21.7	20	5	91	65~124	10	9
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	10.77	16	13	155	90~500	13	10
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	106.9	92	13	86	72~111	13	9
IIS2-D18	CRM “MBH” (锡合金)	3.3	ND ^c				8	0
^a 回收率定义为分析物的实际测得的含量值与期望值的比乘以 100%，换言之，它说明了结果的不准确度。 ^b 每一典型的数据组代表样品的三次重复分析。 ^c ND 表示“未检出”。								

表 D.6 IIS2 研究得到的总铬(Cr)的平均结果和回收率

样品编号	样品描述	Cr 的 确认值 mg/kg	Cr 的 平均结果 mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 范围 %	数据组 总数 ^b	使用的 数据组数
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	114.6	134	38	117	61~182	10	10
IIS2-C11	EC 680 (聚乙烯)	17.7	20	6	112	68~185	10	7
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	27.87	<u>125^c</u>	42	<u>448</u>		13	13
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (丙烯腈丁 二烯苯乙烯)	269.5	<u>1 016^c</u>	303	<u>377</u>		13	13
IIS2-F22	BAM S004 (玻璃)	94	77	32	82	50~110	3	2
IIS2-D14	NIST SRM 2166 (低合金钢)	240	ND ^d (结果范围 ND~827)				5	0
IIS2-D15	NIST SRM 855a (铸铝合金)	130	ND ^d (结果范围 89~890)				5	0
IIS2-D16	NIST SRM 87a (硅铝合金)	1 100	1 107	450	110	55~152	11	4

^a 回收率定义为分析物的实际测得的含量值与期望值的比乘以 100%，换言之，它说明了结果的不准确度。

^b 每一典型的数据组代表样品的三次重复分析。

^c 样品 C12 和 C13 的带下划线的结果仅供参考。各个实验室报出的这两个样品 Cr 的结果大约比确认值大四倍，原因还没有被确定。

^d ND 表示“未检出”。

表 D.7 IIS2 研究得到的总溴的平均结果和回收率

样品编号	样品描述	Br 的 确认值 mg/kg	Br 的 平均结果 mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 范围 %	数据组 总数 ^b	使用的 数据组数
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	808	826	90	102	70~125	10	8
IIS2-C11	EC 680 (聚乙烯)	98	90	13	92	65~102	10	8

表 D.7 (续)

样品编号	样品描述	Br 的 确认值 mg/kg	Br 的 平均结果 mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 范围 %	数据组 总数 ^b	使用的 数据组数
IIS2-A01	HIPS(高压聚 苯乙烯)捐赠 的研究样品	99 138	104 976	15 353	105	84~124	12	5
IIS2-A02	HIPS(高压聚 苯乙烯)捐赠 的研究样品	100 050	116 007	10 053	116	100~125	12	5
IIS2-A03	ABS(丙烯腈 丁二烯苯乙 烯)捐赠的研 究样品	116 800	118 817	29 351	102	69~123	6	5
IIS2-A04	ABS(丙烯腈 丁二烯苯乙 烯)捐赠的研 究样品	118 400	127 856	32 346	108	90~131	6	5
IIS2-A05	PC/ABS(聚 碳酸酯和丙 烯腈丁二烯 苯乙烯)捐赠 的研究样品	800	995	90	124	114~136	4	3
IIS2-A06	PC/ABS(聚 碳酸酯和丙 烯腈丁二烯 苯乙烯)捐赠 的研究样品	2 400	3 034	467	126	111~148	4	3

^a 回收率定义为分析物的实际测得的含量值与期望值的比乘以 100%，换言之，它说明了结果的不准确度。

^b 每一典型的数据组代表样品的三次重复分析。

附录 E

(资料性附录)

用 CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子件中的汞的应用指南

E.1 装置

图 E.1 为所用装置的示例：

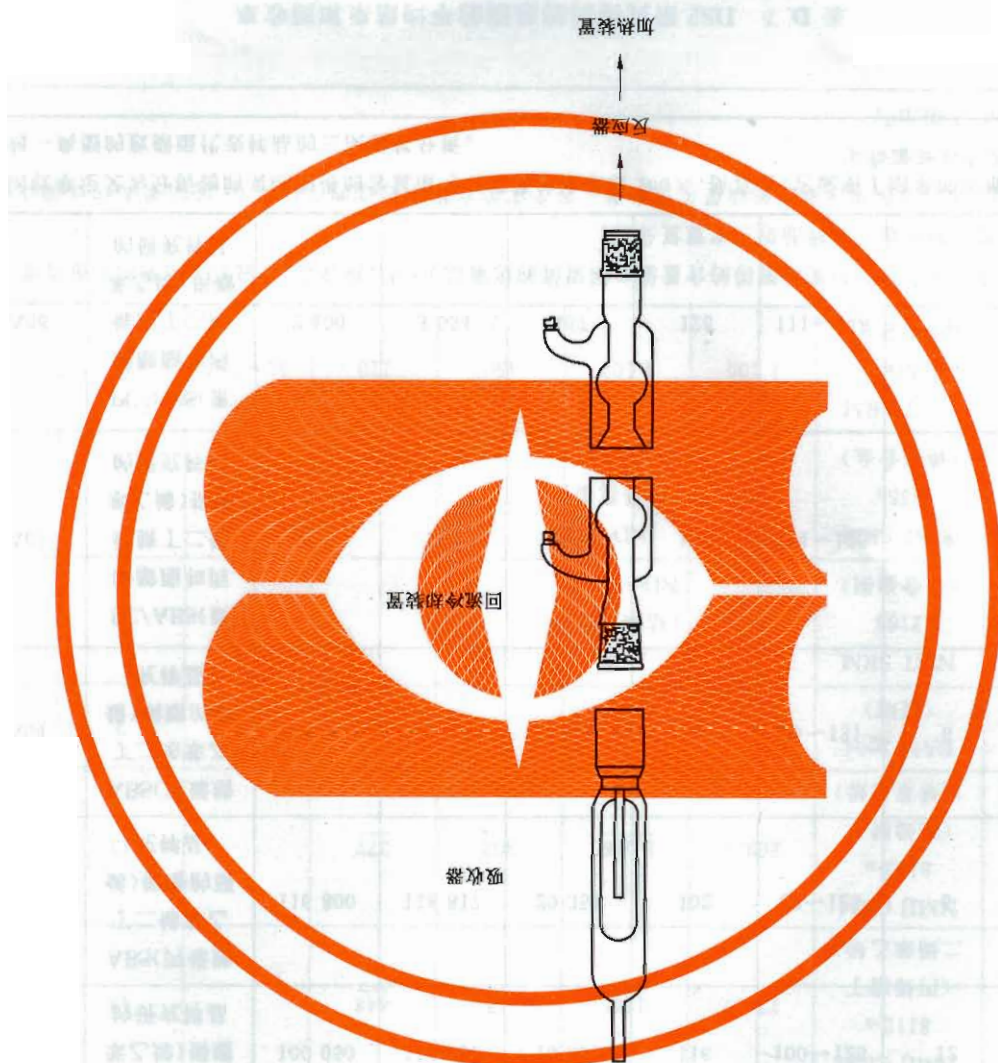


图 E.1 带反应器、回流冷凝装置和吸收器的加热溶解装置

样品微波消解的程序见表 E.1。

表 E.1 微波消解程序(五个消解罐的输出功率)

步骤	时间 min	输出功率 W	最大压强 MPa
1	5	400	3.5
2	5	600	3.5
3	12	800	3.5
4	20	800	4.0
5	3	500	4.0
通风步骤	20	0	—

E.2 仪器参数

下面列出了仪器工作参数实例,这些参数可能会因为个别仪器需要不同的参数而有差异。极力建议使用下面列出的波长和质荷比,在此背景下选用其他参数会导致虚假的结果。

a) CV-AAS

- 光源:无极放电灯或空心阴极灯;
- 波长:253.7 nm;
- 光谱带宽:0.7 nm;
- 吹扫气:氮气或氩气。

b) CV-AFS

- 光源:汞空心阴极灯,电流:30 mA,波长:253.7 nm;
- 检测器负高压:—360 V;
- 炉温:800 °C;
- 载气(氦气)流速:0.6 L/min;屏蔽气流速:1.0 L/min;
- 清洗用水:6%(m/m)硝酸(HNO₃)。

c) ICP-OES

- 汞的波长:194.227 nm;
- 射频发生器功率:1 150 W;
- 射频发生器频率:27.12 MHz;
- 氦气压力:0.16 MPa;
- 载气(氦气)流速:冷却气:14 L/min,辅助气:0.5 L/min;
- 进样速率:1.6 mL/min。

d) ICP-MS

- 汞的质荷比: $m/z=199,200,201,202$;
- 射频发生器功率:1 200 W;
- 射频发生器频率:27.12 MHz;
- 氦气压力:0.28 MPa;
- 载气(氦气)流速:冷却气:16 L/min,辅助气:1.0 L/min。

注:炬管位置:采样深度、横向、纵向位置;透镜:测试前应优化所有的条件。

附录 F

(资料性附录)

用 ICP-OES、ICP-MS 和 AAS 测定聚合物中铅和镉的应用指南

F.1 ICP-OES

镉和铅波长的光谱干扰见表 F.1。

表 F.1 镉和铅波长的光谱干扰

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++

表 F.1 (续)

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Sn	+	+	+	+	++	+	+	+++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	—	—	+	—	+++
Hf	—	—	—	—	—	+	—	+++
Ta	—	—	—	—	—	+	—	++
Pb	+	+	+	+	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—	+	+	+	+

注：该表显示当引入 1 000 mg/kg 的相应基体元素时对铅和镉的波长干扰强度。

+ 没有干扰或干扰很小(干扰元素浓度通常小于 0.05 mg/kg)。

++ 中等干扰(干扰元素浓度通常在 0.05 mg/kg 和 0.2 mg/kg 之间)。

+++ 强干扰(干扰元素浓度通常大于 0.2 mg/kg)。

F.2 ICP-MS

如果能找到一个稳定的同位素,用几个同位素的质荷比(m/z)计数来估计光谱干扰的量级。如果样品中含有锡或钼,应注意镉质量测量中的正干扰。质荷比(m/z)示例见表 F.2。

表 F.2 质荷比(m/z)示例

元素	同位素	同质异位素	多原子离子
Cd	^{111}Cd		$\text{MoO}, \text{MoOH}, \text{ZrOH}$
	^{112}Cd	Sn	MoO, MoOH
	^{113}Cd	In	$\text{MoO}, \text{MoOH}, \text{ZrOH}, \text{RuO}$
	^{114}Cd	Sn	$\text{MoO}, \text{MoOH}, \text{RuO}$
Pb	^{204}Pb		
	^{206}Pb		PtO
	^{207}Pb		IrO
	^{208}Pb		PtO

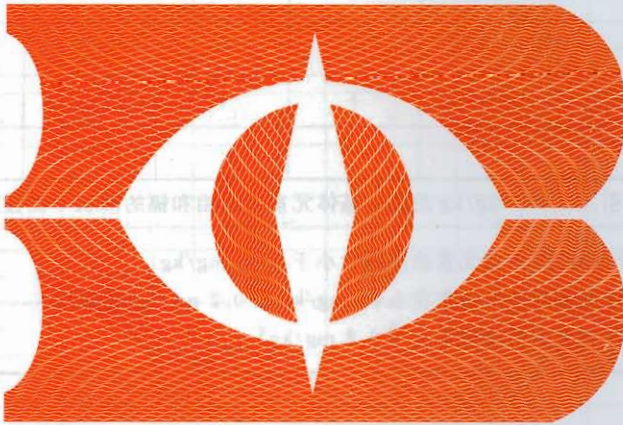
F.3 AAS

推荐 AAS 使用的测量波长,见表 F.3。

表 F.3 AAS 波长示例

元素	波长 nm	狭缝宽度 nm
Cd	228.8	0.7
Pb	261.4	0.7
	217.0	0.7
	283.3	0.7

光源:无极放电灯或空心阴极灯。燃气类型:乙炔—空气。



附录 G
(资料性附录)

用 ICP-OES、ICP-MS 和 AAS 测定金属中铅和镉的应用指南

G.1 ICP-OES

镉和铅波长的光谱干扰见表 G.1。

表 G.1 镉和铅波长的光谱干扰

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+

表 G.1 (续)

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	—	—	+	—	+++
Hf	—	—	—	—	—	+	—	+++
Ta	—	—	—	—	—	+	—	++
Pb	+	+	+	+	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—	+	+	+	+

注：该表显示当引入 1 000 mg/kg 的相应基体元素时对镉和铅的波长干扰强度。

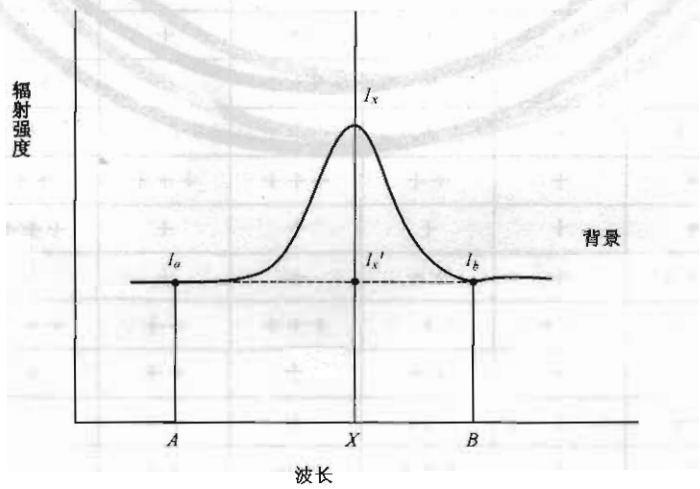
+ 没有干扰或干扰很小(干扰元素浓度通常小于 0.05 mg/kg)。

++ 中等干扰(干扰元素浓度通常在 0.05 mg/kg 和 0.2 mg/kg 之间)。

+++ 强干扰(干扰元素浓度通常大于 0.2 mg/kg)。

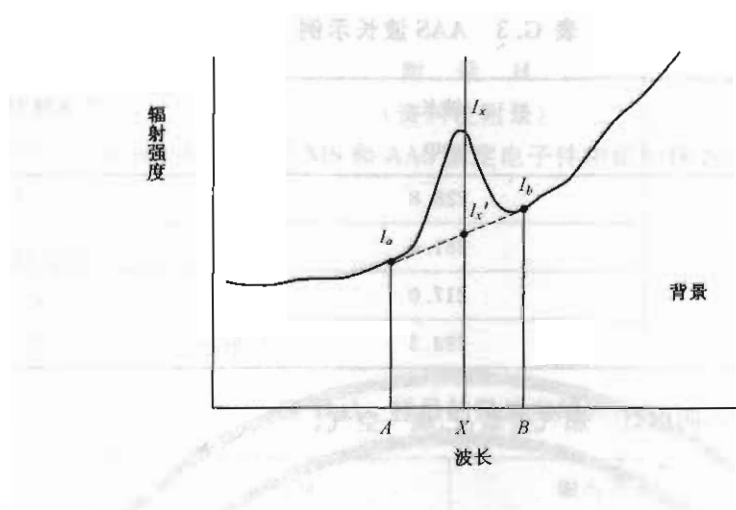
G.2 背景校正

如果发生主基体溶液改变影响辐射强度的背景,那么在计算样品的辐射强度时应扣除背景强度(I_x')。图 G.1 给出了背景校正效果的例子。图 G.1a)给出了不变的背景对波长作图的例子。在这个例子中,可以用点 A 和点 B 校正背景。图 G.1b)给出了变化的背景对波长作图的例子。在这个例子中,应通过获得背景强度(I_x')来校正,而背景强度(I_x')是通过点 A 和点 B 的发射强度计算而得。



a) 不变背景对波长的图

图 G.1 背景校正



b) 变化背景对波长的图

图 G.1 (续)

当使用加标法时,在加标校准前,应先用上述背景校正法对背景进行校正。

G.3 ICP-MS

如果能找到一个稳定的同位素,用几个同位素的质荷比(m/z)计数来估计光谱干扰的量级。如果样品中含有锡或钼,应注意钼质量测量中的正干扰。质荷比(m/z)示例见表 G.2。

表 G.2 质荷比(m/z)示例

元素	同位素	同质异位素	多原子离子
Cd	^{111}Cd		$\text{MoO}, \text{MoOH}, \text{ZrOH}$
	^{112}Cd	Sn	MoO, MoOH
	^{113}Cd	In	$\text{MoO}, \text{MoOH}, \text{ZrOH}, \text{RuO}$
	^{114}Cd	Sn	$\text{MoO}, \text{MoOH}, \text{RuO}$
Pb	^{204}Pb		
	^{206}Pb		PtO
	^{207}Pb		IrO
	^{208}Pb		PtO

G.4 AAS

推荐 AAS 使用的测量波长,见表 G.3。

表 G.3 AAS 波长示例

元素	波长 nm	狭缝宽度 nm
Cd	228.8	0.7
Pb	261.4	0.7
	217.0	0.7
	283.3	0.7

光源:无极放电灯或空心阴极灯。燃气类型:乙炔—空气。

附录 H

(资料性附录)

用 ICP-OES、ICP-MS 和 AAS 测定电子件中铅和镉的应用指南

H.1 微波消解程序

样品的微波消解程序见表 H.1。

表 H.1 样品的微波消解程序^a

步骤	时间 min	输出功率 W	最大压强 MPa
1A	5	300	2.5
2A	5	350	2.5
3A	17	450	2.5
4A	2	300	2.5
通风步骤 A	3	0	2.5
1B	5	300	2.5
2B	5	400	2.5
3B	17	450	2.5
通风步骤 B	3	0	2.5

^a 五个容器的输出功率。

H.2 ICP-OES

镉和铅波长的光谱干扰见表 H.2。

表 H.2 镉和铅波长的光谱干扰

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+

表 H.2 (续)

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	+++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	—	—	+	—	+++
Hf	—	—	—	—	—	+	—	+++
Ta	—	—	—	—	—	+	—	++
Pb	+	+	+	+	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—	+	+	+	+

注：该表显示当引入 1 000 mg/kg 的相应基体元素时对镉和铅的波长干扰强度。

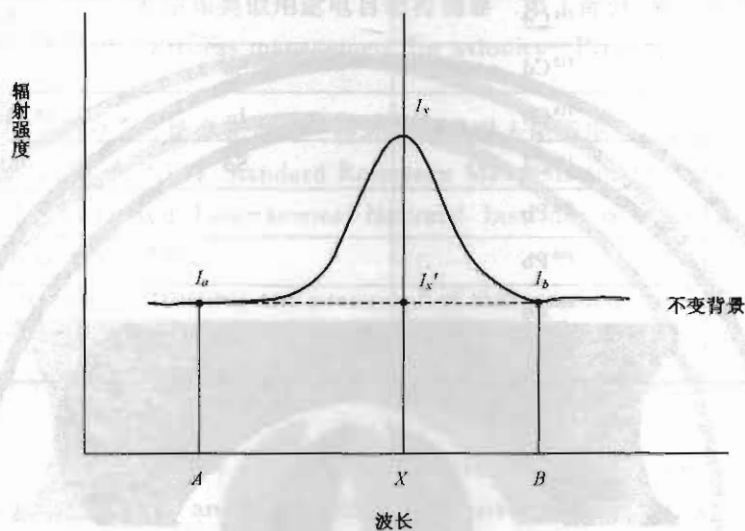
+ 没有干扰或干扰很小(干扰元素浓度通常小于 0.05 mg/kg)。

++ 中等干扰(干扰元素浓度通常在 0.05 mg/kg 和 0.2 mg/kg 之间)。

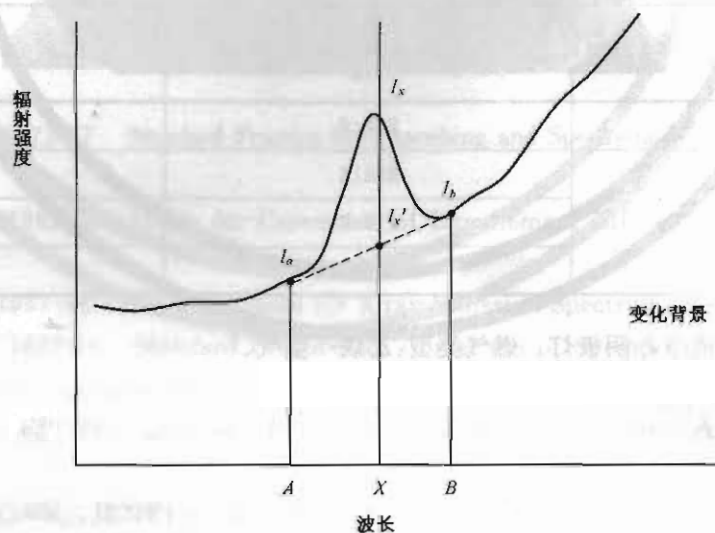
+++ 强干扰(干扰元素浓度通常大于 0.2 mg/kg)。

H.3 背景校正

如果发生主基体溶液改变影响辐射强度的背景,那么在计算样品辐射强度时应扣除背景强度(I_x')。图 H.1 给出了背景校正效果的例子。图 H.1a) 给出了不变背景对波长作图的例子。在这个例子中,可以用点 A 和点 B 校正背景。图 H.1b) 给出了变化的背景对波长作图的例子。在这个例子中,应通过获得背景强度(I_x')来校正,而背景强度(I_x')是通过点 A 和点 B 的发射强度计算而得。



a) 不变背景对波长的图



b) 变化背景对波长的图

图 H.1 背景校正

当使用加标方法时,在进行加标校准前,应先用上述背景校正法对背景进行校正。

H.4 ICP-MS

如果能找到一个稳定的同位素,用几个同位素的质荷比(m/z)计数来估计光谱干扰的量级。如果样品中含有锡或钼,应注意镉质量测量中的正干扰,见表 H.3。

表 H.3 质荷比(m/z)示例

元素	同位素	同质异位素	多原子离子
Cd	¹¹¹ Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	¹¹² Cd	Sn	MoO, MoOH
	¹¹³ Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	¹¹⁴ Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	²⁰⁴ Pb		
	²⁰⁶ Pb		PtO
	²⁰⁷ Pb		IrO
	²⁰⁸ Pb		PtO

H.5 AAS

推荐 AAS 使用的测量波长,见表 H.4。

表 H.4 AAS 波长示例

元素	波长 nm	狭缝宽度 nm
Cd	228.8	0.7
Pb	261.4	0.7
	217.0	0.7
	283.3	0.7

光源:无极放电灯或空心阴极灯。燃气类型:乙炔—空气。

参 考 文 献

通用

- [1] IEC PAS 62596:2009 Electrotechnical products—Determination of restricted substances—Sampling procedure—Guidelines
- [2] IEC/TR 62476:2010 电子电气产品中限用物质符合性评价指南
- [3] ISO 指南 30 标准物质有关的术语和定义
- [4] GB 14536.1—2008 家用和类似用途电自动控制器 第1部分:通用要求
- [5] IEC/TS 62239:2003 Process management for avionics—Preparation of an electronic components management plan

- [6] GB/T 21273—2007 环境意识设计 将环境因素引入电子电气产品设计和开发
- [7] BECKER, D., Use of NIST Standard Reference Materials for Decisions on Performance of Analytical Chemical Methods and Laboratories, National Institute of Standards and Technology (NIST) Special Publication 829, 1992
- [8] ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
- [9] International Union of Pure and Applied Chemistry, Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 2002, vol. 74, no. 5, p. 835-855
- [10] International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Limits, Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, no. 10, p. 1699-1723

筛选

- [11] ASTM C 982-03 Guide for Selecting Components for Energy—Dispersive X-ray Fluorescence Systems
- [12] ASTM C 1118-89 Guide for Selecting Components for Wavelength—Dispersive X-ray Fluorescence Systems
- [13] ASTM E 1172-87 Standard Practice for Describing and Specifying a Wavelength—Dispersive X-ray Spectrometer
- [14] ASTM E 1361-02 Guide for Correction of Inter-element Effects in X-ray Spectrometric Analysis
- [15] ASTM E 1621-94 Standard Guide for X-ray Emission Spectrometric Analysis
- [16] ASTM E 1622-94 Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength—Dispersive X-ray Spectrometry
- [17] BERTIN, EP. Principles and Practices of X-ray Spectrometric Analysis, 2nd Edition Plenum Press N. Y.
- [18] BUHRKE, VE., JENKINS, R., SMITH, DK., A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis, Wiley-VCH
- [19] VAN GRIEKEN, R. and MARKOWICZ, A. Handbook of X ray Spectrometry, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc.

汞

- [20] JEL 303:2004 Practical quantitative analysis procedure for mercury contained in fluorescent lamps

[21] EU Commission, Decision of 9 September 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the community eco-label to light bulbs and amending decision 1999/568/EC; 2002/747/EC

[22] California Environmental Protection Agency, Procedural SOP No. 914-S, Preparation of Cold Cathode Fluorescent Lamps for Mercury Testing, including WET and TCLP, Department of Toxic Substances Control Revision No. 2, 2004

[23] Battery Industry (EPBA, BAJ and NEMA), Standard Analytical Method for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells using AAS, ICP-OES and "Cold Vapor", 1998

铅/镉

[24] ERNST, T. R., POPP, M., WOLF, R., VAN ELDIK, R., Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-OES and EDXRF, Anal. Bioanal. Chem., 2003, 375, p. 805-814

[25] ISO 11885 Water quality—Determination of selected elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES)

[26] EN 1122 Plastics—Determination of cadmium—Wet decomposition method

[27] EN 13346 Characterization of sludges—Determination of trace elements and phosphorus—Aqua regia extraction methods

[28] ASTM D 4004-93 Standard test methods for rubber determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis

[29] ISO 3856-4 Paints and varnishes—Determination of "soluble" metal content—Part 4: Determination of cadmium content—Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method

[30] ISO 6101-2 Rubber—Determination of metal content by atomic absorption spectrometry—Part 2: Determination of lead content

[31] ISO 17294-1 Water quality—Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)—Part 1: General guidelines

[32] ISO 247 Rubber—Determination of ash

[33] JIS K 0102 Testing methods for industrial wastewater

[34] JIS K 0116 General rules for atomic emission spectrometry

[35] JIS K 0133 General rules for high-frequency plasma mass spectrometry

[36] EDGELL, K., US EPA Method Study 37-SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988

[37] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 3052, Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices

[38] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 6010B, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

[39] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 7000, Series measurement methods for lead, cadmium, chromium and mercury PBB/PBDE

[40] KEMMLEIN, S., Polybromierte Flammenschutzmittel; Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente. (Polybrominated flame retardants; Development of an analytical method for the determination and evaluation of the occurrence in various environmental compartments). Thesis. Technical University Berlin, 2000. ISBN 3-89820-128-7

[41] KIMBROUGH, David E. and WAKAKUWA, JANICE R. , Acid Digestion for Sediments, Sludges, Soils, and Solid Wastes. A Proposed Alternative to EPA SW 846 Method 3050, Environmental Science and Technology, July 1989, Vol. 23, p. 898

[42] KRÜGER, C. , Polybromierte Biphenyle und polybromierte Biphenylether-Nachweis und Bestimmung in ausgewählten Lebensmitteln. (Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers-detection and determination in selected food samples). Thesis. Wilhelms-Universität zu Münster, 1988

[43] Amts-und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, 35, 3 (2005), S. 245-251, KEMMLEIN, S, BERGMANN, M. and JANN, O. Standard measurement method for the determination of polybrominated flame retardants (pentabromodiphenylether, octabromodiphenylether) in products. Research Report 202 67 300, German Federal Environmental Agency, 2005, UBA-Texte 31/05, ISSN 0722-186X

[44] RIESS, M. and VAN ELDIK, R. , Identification of brominated flame-retardants in polymeric materials by reversed phase liquid chromatography with ultraviolet detection, Journal of Chromatography A 827, 1998, p. 65-71

[45] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 1613:1994; Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS

[46] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 8270c:1996; Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry

[47] European Union Risk Assessment final report—Volume 17-EUR 20402-bis(pentabromophenyl) ether-EINECS No 214-604-9 or CAS No 1163-19-5; <http://rcb.jec.it/esis/>

铬(VI)

[48] ISO 3613 Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys-Test methods

[49] DIN 50993-1 Determination of hexavalent chromium in corrosion protection coatings--Part 1; Qualitative analysis

[50] EN 15205:2006 Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers. Qualitative analysis

[51] GMW3034 Absence of Hexavalent Chrome (VI) Coatings

[52] U. S. Department of Health and Human Services—Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Chromium. April, 1993

[53] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 3060A, "Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium", December 1996

[54] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 7196A, "Chromium, Hexavalent (colorimetric)", July 1992

[55] ZVO-0102-QUA-02, Qualitative Analysis of Cr-VI in Passivation Layers on Parts by Spot Analysis

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、
六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定
GB/T 26125—2011/IEC 62321:2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 6 字数 178 千字
2011年7月第一版 2011年7月第一次印刷

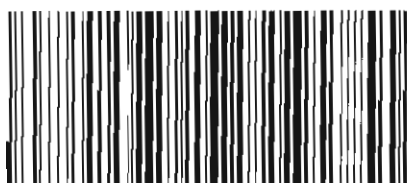
*

书号: 155066·1-43269 定价 78.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 26125-2011