



国际电工委员会 (IEC)

电子电气产品中限用的六种物质（铅、镉、汞、六价铬、
多溴联苯、多溴二苯醚）浓度的测定程序

IEC TC111 第三工作组





目录

前言	6
介绍	7
1 范围	8
2 参考文献.....	9
3 定义	10
4 测试程序概述.....	12
4.1 测试程序的适用范围.....	12
4.2 样品.....	13
4.3 测试程序流程.....	14
4.4 调整材料（基质）	16
4.5 实验室报告.....	16
4.6 可选程序.....	17
5 机械制样程序.....	18
5.1 范围，应用和方法概要.....	18
5.2 参考文献，标准化参考，参考方法和参考材料.....	18
5.3 术语和定义.....	19
5.4 仪器/设备和材料.....	19
5.5 步骤.....	19
5.5.1 样品.....	19
5.5.2 手工剪切.....	20
5.5.3 粗糙研磨/碾碎.....	20
5.5.4 均质化.....	20
5.5.5 精细研磨/碾碎.....	20
5.5.6 非常精细研磨聚合物和有机材料.....	20
6 XRF光谱筛选法.....	22
6.1 范围.....	22
6.2 标准化参考.....	23
6.3 术语和定义.....	23
6.4 仪器/设备和材料.....	24
6.5 测试程序.....	24
6.5.1 光谱仪准备.....	24
6.5.2 校准.....	24
6.5.3 检测器性能检查.....	25
6.5.4 测试样品的摆放.....	25
6.5.5 筛选测试.....	26
6.5.6 结果分析.....	26
6.6 方法评估.....	27
6.7 附件（提供信息的）	27
6.7.1 仪器的准确度（表 2 中 3σ 值）	27
6.7.2 XRF谱图的推荐分析谱线.....	27
6.7.3 基体和干扰效应.....	27
6.7.4 样品的均匀性.....	28
7 用气相色谱仪/质谱仪（GC/MS）测定聚合物中的PBB 和PBDE.....	31
7.1 范围，方法汇总和应用.....	31
7.2 参考资料，参照标准，参照方法和参考材料.....	31



7.3	术语和定义.....	32
7.4	仪器/设备和材料.....	32
7.4.1	仪器.....	32
7.4.2	设备.....	33
7.5	试剂.....	33
7.6	样品前处理.....	34
7.6.1	样品验证.....	34
7.6.2	萃取.....	34
7.6.3	样品清洗和纯化.....	35
7.7	测试过程.....	35
7.7.1	校准.....	35
7.7.3	样品分析.....	35
7.7.4	计算分析结果.....	36
7.7.5	质量控制.....	37
7.8	对方法的评价.....	37
7.9	附件.....	37
8	高压液相色谱/紫外 (HPLC/UV) 法测定聚合物中多溴联苯 (PBB) 与多溴联苯醚 (PBDE)	39
8.1	范围, 应用及方法概述.....	39
8.2	参考书目, 参考标准, 参考方法及参考材料.....	39
8.3	术语及定义.....	39
8.4	仪器/设备和材料.....	39
8.4.1	仪器/设备.....	39
8.4.2	材料.....	40
8.5	试剂.....	40
8.5.1	标样配制/储备液的配制.....	40
8.6	样品的前处理.....	40
8.7	测试程序.....	41
8.7.1	校准.....	41
8.7.2	仪器性能.....	41
8.7.3	样品分析.....	41
8.7.4	计算分析结果.....	42
8.7.5	测试报告.....	42
8.7.6	质量控制.....	42
8.8	方法评估.....	42
9	无色镀铬金属和有色镀铬金属样品中六价铬 (CrVI) 的检测.....	44
9.1	范围、应用和方法概述.....	44
9.2	参考资料、标准化参考资料、参考方法和参考材料.....	44
9.3	术语及定义.....	44
9.4	仪器/ 设备和材料.....	45
9.5	溶剂.....	45
9.6	试样准备.....	45
9.7	测试程序.....	46
9.7.1	点测试过程.....	46
9.7.2	沸水萃取步骤.....	47
9.8	方法评价.....	47
10	比色法测定六价铬.....	48



10.1 范围、应用和方法概述.....	48
10.2 参考资料、标准参考、参考方法和参考材料.....	48
10.3 术语及定义说明.....	49
10.4 仪器/设备和材料.....	50
10.4.1 仪器/设备.....	50
10.4.2 器材.....	50
10.4.3 试剂.....	51
10.5 试样准备.....	52
10.6 测试程序.....	52
10.6.1 萃取.....	52
10.6.2 显色及测定.....	53
10.6.3 绘制标准曲线.....	53
10.6.4 分析结果计算.....	54
10.6.5 质量控制.....	54
10.7 该方法的评价.....	55
11 利用CVAAS、AAS、ICP—AES和ICP-MS 测定聚合物、金属和电子元器件中的汞.....	56
11.1 范围、应用及方法概述.....	56
11.2 参考材料.....	57
11.3 术语及定义.....	57
11.4 仪器/设备及材料.....	58
11.5 试剂.....	59
11.5.1 污染.....	59
11.6 样品制备.....	60
11.6.1 测试部分.....	60
11.6.2 湿消解（用于消解金属材料与电子材料）.....	60
11.6.3 用HNO ₃ /HBF ₄ /H ₂ O ₂ 微波消解.....	61
11.7 测定过程.....	61
11.7.1 标准溶液制备/储备液制备.....	61
11.7.2 校准.....	62
11.7.3 仪器性能.....	62
11.7.4 仪器参数.....	63
11.7.5 样品分析.....	63
11.7.6 计算分析结果.....	64
11.8 方法的评估.....	64
11.9 附录.....	64
12 用ICP-AES、ICP-MS和AAS测定聚合物材料中的铅和镉.....	65
12.1 范围、应用和方法概述.....	65
12.2 参考，标准参考，参考方法和参考材料.....	65
12.3 术语和定义.....	66
12.4 仪器/设备和材料.....	67
12.4.1 仪器/设备.....	67
12.5 试剂.....	68
12.6 样品制备.....	70
12.6.1 测试部分.....	70
12.6.2 试液的制备.....	70
12.6.3 实验室试剂空白液的制备.....	73
12.7 测试步骤.....	73



12.7.1	校准溶液的制备.....	73
12.7.2	校准曲线的制定.....	73
12.7.4	计算.....	74
12.8	方法评估.....	74
12.9	附录.....	74
12.9.1	ICP/AES(-OES).....	74
12.9.2	ICP/MS.....	75
12.9.3	AAS.....	76
13	利用CV-AAS、AFS和ICP-AES/MS 测定聚合物、金属和电子元器件中的汞.....	76
13.1	范围、应用及方法概述.....	76
13.2	参考（参考标准，参考方法和参考材料）.....	77
13.3	术语及定义.....	78
13.4	仪器/设备及材料.....	79
13.5	试剂.....	79
13.5.1	污染.....	80
13.6	样品制备.....	80
13.6.1	测试部分.....	80
13.6.2	湿消解（用于消解金属材料与电子材料）.....	81
13.6.3	用HNO ₃ /HBF ₄ /H ₂ O ₂ 微波消解.....	81
13.7	测定过程.....	82
13.7.1	标准溶液的制备/储备液的制备.....	82
13.7.2	校准.....	82
13.7.3	仪器性能.....	83
13.7.4	仪器参数.....	83
13.7.5	样品分析.....	84
13.7.6	计算分析结果.....	84
13.8	方法的评估.....	85
13.9	附录.....	85
14	用ICP-AES、ICP-MS和AAS测定聚合物材料中的铅和镉.....	86
14.1	范围、应用和方法概述.....	86
14.2	参考（参考标准，参考方法和参考材料）.....	86
14.3	术语和定义.....	87
14.4	仪器/设备和材料.....	88
14.4.1	仪器/设备.....	88
14.5	试剂.....	89
14.6	样品制备.....	90
14.6.1	测试部分.....	90
14.6.2	试液的制备.....	90
14.6.3	实验室试剂空白液的制备.....	92
14.7	测试步骤.....	92
14.7.1	校准溶液的制备.....	92
14.7.2	校准曲线的制定.....	93
14.7.3	样品的测试.....	93
14.7.4	计算.....	93
14.8	方法评估.....	94
14.9	附录.....	94
14.9.1	ICP/AES(-OES).....	94
14.9.2	ICP/MS.....	95



14.9.3 AAS.....	95
15 参考方法和材料.....	96
15.1 可用商业参考材料 (CRM)	96
15.2 内部参考材料.....	96
15.3 创建新的认证的参考材料.....	96
附录A.....	97
A.1 简介.....	97
A.2 范围.....	98
A.3 产品的测试.....	98
A.3.1 不进行拆分的产品的评估.....	98
A.3.2 使用简单拆分技术评估产品.....	99
A.3.3 使用详细的拆分技术评估产品.....	101
A.4 附加的指导.....	102
A.5 对从产品中分离出来的材料的测试结果的解释说明.....	102



电子电气产品中限用的六种物质（铅、镉、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚）浓度的测定程序

前言

- 1) IEC（国际电工委员会）是一个由各个国家的电工委员会（IEC 国家委员会）组成的世界范围的标准化组织。IEC 的宗旨是为了促进电子电气领域内有关标准化和国际合作，加上其他的活动，最终 IEC 颁布了国际标准。这些标准的制定委托于技术委员会，任何有兴趣的 IEC 国家委员会都可以参与标准的制定工作。与 IEC 建立联系的国际政府和非政府组织也参与了标准的制定工作。IEC 与 ISO（国际标准化组织）在二者协商一致的情况下密切合作。
- 2) 因为 IEC 的各个技术委员会来所有感兴趣的国家委员会，所以 IEC 有关技术问题的正式决定或协议最可能的代表了相关问题的国际大多数人的观点。
- 3) 那些具有国际应用推荐书的文件和那些以标准、技术报告或指导手册形式公布的文件，就这个意义上说已经被各个国家委员会所接受。
- 4) 为了促进国际统一，IEC 的国家委员会承担了在其国家和地区标准上最大程度的应用 IEC 国际标准的责任。任何与 IEC 标准有分歧的国家和地区标准都应该在后面清楚的说明。
- 5) IEC 提供一个非市场化的程序来显示它的决议，不能为任何一种声称符合某个标准的设备进行可信度的汇报。
- 6) 应该注意的是，国际标准的某些方面可能会涉及到一些版权问题，IEC 不负有鉴别的版权问的责任。

国际标准 IEC ××× 已经在被 IEC 技术委员会 111 的 WG3 制定：电工产品中限用物质浓度的测定程序。



介绍

电工产品的广泛使用使人们更加关注其对环境的影响，这导致了全世界许多国家采用关于电工产品垃圾、物质和能量使用的相关法规。

电工产品中一些特定使用的物质，比如铅，汞，镉，六价铬和某些溴化物阻燃剂（比如多溴联苯，多溴联苯醚）在现行的和正被提议的立法中被禁止：

- 欧盟关于“电子和电气设备中减少使用特定有害物质的指令”(RoHS指令)
- 中国起草的关于“预防和控制电信产品污染的管理办法”的立法
- 美国（加利福尼亚）电子废物回收法令2003 (S.B. 20) 和电子垃圾及其处理费的法令 (S.B. 50)

欧盟RoHS指令从2006年7月1日起禁止电子电气产品中使用铅，汞，镉，六价铬和两种溴化物阻燃剂：多溴联苯和多溴联苯醚。中国起草的法律禁用同样的物质，并采用和欧盟RoHS指令同样的实施期限。

同样地，尽管加利福尼亚州限制的产品比欧盟的要窄一些，但也禁用了同样的物质和及其实施期限。

业界对确定已经进入市场或市场上可得到的电工产品中限制物质的测试草案的重要性深信不疑，在该草案中规定了电工产品中限制物质的含量。可以由于各种原因展开测试，包括：

- 作为供应链材料声明的补充，公司可以选择直接检测产品来确定其遵守情况
- 公司可以要求他们对供应商做相应测试作为供应商材料声明的补充
- 公司可以对供应商进行抽查检测以确认遵守情况
- 政府可以进行检测作为评价遵守情况的依据

尽管已经存在一些测定限用材料浓度的测试程序，但是绝大部分并不适用于测试电工产品，并且未得到国际性的认可。现在还没有被限制电工产品中相关物质的国家普遍接受的可以遵循或强制性的程序。业界协会和学术界讨论的检测这些禁用物质的存在和浓度的测试程序还存在很大的差异。

除非政府、业界和其他股东就如何限制电工产品中有害物质达成共识，否则仅通过国家强制性权威机构或不同国家的非政府组织业来做测试，业界会对产品是否遵守了相关规定而感到没有法律的确认性。

本标准化文件的目的是在全球统一的基础上，提供关于允许电工业确认电工产品中所限制的铅，汞，镉，六价铬，多溴联苯和多溴联苯醚（欧盟RoHS，中国，美国，日本等）的测试程序。

电子电气产品中限用的六种物质（铅、镉、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚）浓度的测定程序

1 范围

本文件提供了对电工产品中含有的铅，汞，镉，六价铬和两种溴化物阻燃剂——多溴联苯和多溴联苯醚进行测定的检测程序。

电工产品的分类列举：

- 大型家用电器
- 小型家用电器
- 信息技术和通讯设备
- 消费型设备
- 照明设备
- 电子和电气类工具(大尺寸特定工业用具除外)
- 玩具，游乐和运动设备
- 自动售货机

本文件将不用来确定：

- 将一个“单元”或“均质材料”定义为样品
- 为获得样品的拆解程序
- 评价程序



2 参考文献

- a) 电和电子设备中减少使用特定有害物质的指令(RoHS)
- b) 预防和控制电子信息产品污染的管理办法
- c) 美国（加利福尼亚）电子废物回收法令2003(S.B. 20)
- d) 美国（加利福尼亚）电子废物及其处理费法令(S.B. 50)
- e) 该测试程序参考资料中其他的参考文献

3 定义

以下术语和定义用于整个文件，另外还有一些术语和定义可在试验过程的术语和定义部分找到。

3.1 电工产品

依赖于电流或电磁场来正常工作的产品，或产生、转移和测量这样电流和磁场的设备，以及那些设计为交流电额定电压不超过1000V，直流电额定电压不超过1500V的产品。

3.2 区域可替代单元

用普通工具可以较容易移走（机械连接）的部件、元件或组件。

注：“容易移走”包括用具有拧或拆分功能的普通工具，但是不能对单元有不可回复的破坏作用。

3.3 物质

物质是指化学元素及其化合物（例如铅是一种化学元素而氧化铅是一种化合物）。美国化学协会的化学摘要系统的注册号可用来归类所有的化学元素及其绝大部分化合物，并可用于鉴定。

3.4 筛选

主要目的是量化被检测材料中所关心（被分析）的元素的含量的一种分析手段。

3.5 聚合物材料：合成或半合成的有机缩合或聚合产品，能被浇铸或挤出成型或薄膜或纤维。

注：聚合物材料如聚乙烯、聚氯乙烯、环氧树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、ABS树脂、聚苯乙烯等。

3.6 金属材料

金属材料由金属元素组成，包括铁的、非铁的和合金材料。

注：金属材料如：铁合金，镍合金，锡合金，铝合金，镁合金，铜合金，锌合金，贵金属合金。

3.7 电子装置



电工产品的一部分，不能单独产生一个电气系统，通常被叫作电子元件、电子部件或零件。

注：电子装置如：半导体，活性元件如二极管和整流器，被动元件如电阻和电容，电气电子连接器，击穿元件，继电器，印刷电路板（PCB）等。

3.8 被分析物

用于检测的物质或元素

3.9 基体

分析物的材料或物质形状或形态，含有被分析物。

另外还有一些术语和定义可在试验过程的术语和定义部分找到。

4 测试程序概述

4.1 测试程序的适用范围

测试程序描述的内容可以分成两个重要的步骤：

- 分析测试程序
- 实验室执行

应该制定统一的并验证分析测试程序，并以保证该程序适用且可用于其设计目的。此外对于公众来说该分析测试程序应是可行的，从而可以引起世界各团体的兴趣并加以执行使世界上关注该程序的各方能够实施。

分析测试程序步骤可以分为7个重要部分：

- 范围，应用和方法概要 (包括机会和风险)
- 参考文献，标准化参考引用标准，参考方法和参考材料
- 术语和定义
- 仪器 / 设备和材料
- 试剂
- 制样
- 测试程序
 - 校准
 - 仪器性能
 - 样品分析
 - 分析结果计算
 - 测试报告
 - 质量控制

第一点包括方法的范围、最佳应用和方法的简要总结，该点也强调了妥善应用该测试程序的机会以及因为程序内在的缺陷而导致的风险。第二个重点显示了该方法相对于商业参考文献和适合的校准样品的可追溯性。第三点定义了整个适用于本方法程序中贯穿的术语和定义。第四点表述了用该方法所需要的仪器和设备材料。第五点描述了使用该方法进行测量检测所需要的所有试剂。第六个重点涵盖了样品本身的制样样品本体的准备。第七点讲述了与所用分析仪器有关的实际测试程序，它描述了仪器性能，样品分析以及分析结果的计算，测试报告的内

容也将加以总结。这一点也包括了与选择的分析测试程序直接相关的质量方面的问题。

6-15章描述的单个测试程序将遵循这7点纲要。

由于实验室可以按照其他来源的程序和标准来进行测试，因此本文件不包括实验室的执行部分。实验室的执行步骤包括适当的质量控制方法和有效规程，该规程用来说明实验室分析的仪器和分析方法。强烈鼓励质量认证体系系统如“优良实验室操作”(GLP)或相当于国际系统（如IEC/ISO 17025）的认证。

4.2 样品

本文提到的“样品”是指经处理即将进行六种限用物质含量测试的物品，它可以是聚合物材料、金属材料或电子装置（如组装得的 PCB 或元件）。

样品是什么或者怎样获得样品由程序的执行者来定义。

根据欧盟的指导，执行者可以决定应该制备的样品是“均质材料”，金属和聚合物材料比较适合制定这类样品。

注：欧盟的技术顾问委员会（TAC）给出的关于均质材料的指导如下：“不能被机械分离成不同材料的材料。”后来有定义为：术语“均质”是指“统一的整体组成”。单独型式的“均质材料”的例子是：塑料，陶瓷，玻璃，金属，合金，纸，板，树脂，涂层。术语“机械分离”是指原则上用机械手段如拧、割、压、磨等能将样品分离。

执行者也可以决定样品是元件，这种样品的获得比较适合于电子装置。

注：元件可以认为是电子电气产品中能被普通工具无损分离的最小部分，它包括电子部分如未组装的印刷电路板、电阻、电容、二极管、整流器，电机械部分如连接器、电缆绝缘，或机械部分如螺丝、骨架或壳体（表面经电镀、涂漆或涂料处理）、按键、装饰玻璃、玻璃陶瓷元件等。

执行者也可以决定样品是区域可替代单元（FRU），这种样品的获得比较适合于电子装置。

注：区域可替代单元是用普通工具可以较容易移走（机械连接）的部件、元件或组件。一台个

人电脑上的区域可替代单元包括壳体、主板、底盘、电池、键盘、鼠标、风扇、驱动器 (CD-ROM, DVD)、电源、附加卡等。

同样，样品的制备过程也不是本文讨论的内容，有关怎样制样的指导见附录 A。

4.3 测试程序流程

下图描述了确定电子技术产品中限制物质含量的测试程序的流程。

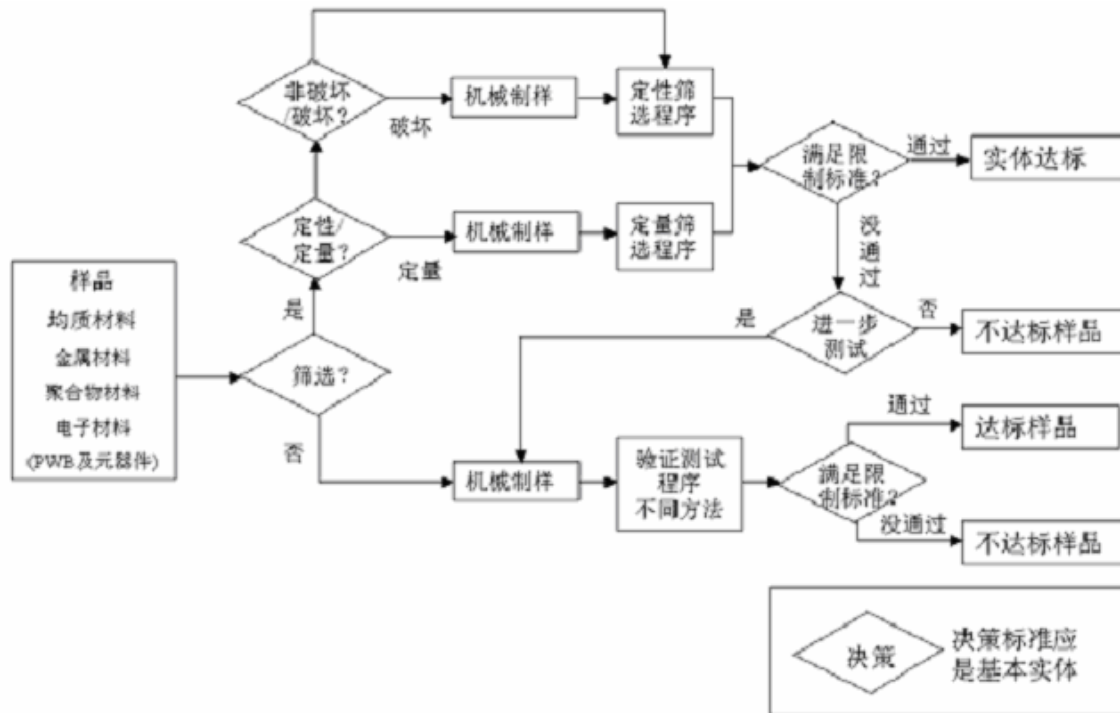


图1: 测试程序流程图

制得样品（聚合物、金属或电子装置）以后，必须决定是否需要采取筛选测试程序或者用不同的测试方法进行验证实验程序。

筛选检验过程既可以直接测量样品（非破坏性样品制备）也可以通过破坏样品使它变均匀（机械样品制备）后测量。而这要根据样品的均匀性来做出决定。对于很多均匀的材料（比如塑料、合金、玻璃）可以不破坏性样品来进行筛选检验，然而对于其它更加复杂的样品（如填充印刷电路板），则需要先机械样品制备后，才能够进行筛选检验。机械样品制备对于筛选检验和鉴定检验来说，过程都是相同的。机械样品制备过程在第五章有描述。



对于样品的筛选检验，可以用任何具备第六章所描述相应性能的 XRF 分光光度计（也就是 EDXRF（能量散射 X 射线荧光）或者 WDXRF（波长散射 X 射线荧光））。必须注明的是筛选检验过程必须在受控的条件下进行。虽然由于 XRF 分析技术是一种快速能效高的分析方法，它对于满足电子技术工厂的要求具备特别的优势；但是它本身也有方法应用上的限制和结果的实用性。

筛选分析允许任何人在三个基本类别上对样品之间进行辨别。

- 合格（白区域）：样品明显含有一定量，但浓度低于允许值。
- 不合格（黑区域）：样品含量明显高于允许值。
- 待定（灰区域）：由于非决定的分析结果，样品还需要进一步的检测。

根据限制物质和样品材料选择使用各种分析程序进行机械制样，然后进行验证测试程序。其中样品材料可以是聚合物材料、金属材料或电子材料（以组装印刷电路板或元器件）。使用特定验证测试程序的目的是尽可能保证绝大部分实验结果是准确的；但是这可能需要花费更多的财力物力。

表 1: 验证测试程序的内容概要

步骤	物质	聚合物材料	金属材料	电子装置(印刷电路板/元器件)
机械制样 (第5章)		直接测量 研磨	直接测量 研磨	研磨
化学制样		微波消解 酸消解 干法灰化 溶剂萃取	酸消解	微波消解 酸消解 溶剂萃取
分析技术定义 (包括典型误差 的界限值)	PBB/PBDE	GC/MS (7章) HPLC/UV (8章)	NA	GC/MS (7章) HPLC/UV (8章)
	六价铬 Cr (VI)	碱消解/比色法 (10章)	点测试/ 沸水萃取(9章)	碱消解/比色法(10章)
	汞Hg	ICP-AES, ICP-MS, CV AAS, AFS (11章)		



	铅/镉 Pb/Cd	ICP-AES, ICP-MS, AAS (12章)	ICP-AES, ICP-MS, AAS (13章)	ICP-AES, ICP-MS, AAS (14章)
--	--------------	----------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

在验证测试程序之后，可以确定样品是否满足限制物质的实体标准的界限。

4.4 调整材料（基质）

样品中主要成分或高含量化学元素及其化合物中出现的相对低含量的限制物质的分析通常会依赖于材料的种类或其基质。因此测试程序应根据测试材料而加以调整：可以通过引入适宜的空白或基质调节校准样品，或是利用把分析物从基质材料或主要成分中分离出来的准备操作步骤。电子设备中主要的材料类型是聚合物材料，且很多聚合物包含一系列用于额外着色的添加剂；金属材料和各种合金；电子装置比如印刷线路板和电子电气元器件。

4.5 实验室报告

需要一个报告来总结实验室所进行的测试工作。报告要精确、清楚、明了地陈述测试结果和其它相关的信息。每一个报告至少需要包括以下一些信息：

- a) 姓名，地址，和相关分析实验室的地理位置
- b) 收到样品的日期和进行测试的日期
- c) 唯一识别报告的方式（如序列号）及每一页码和报告的总体页数
- d) 样品的描述和鉴定，包括获得样品的途径。
- e) 该IEC标准的参考，测试程序（包括消解方法）和测试仪器。
- f) 测试极限和报告极限。
- g) 测试结果用mg/kg表示。
- h) 质量保证和质量控制试验结果，包括空白试验和所用到的参考物。
- i) 任何该标准中没有指出的但能影响测量结果的细节，任何偏离规定程序的偏差。

如果有需要，可在测试报告正文之后添加补充说明。如“修正/测试报告序列号的补遗（或者其



它的更正)”，这要和以前章节中描述的相关要求一致。

4.6 可选程序

根据程序的质量控制部分提到的测量系统标准，可以应用其他有效的可选程序、消解方法或分析技术。若有偏离应该作评估，并在报告中体现。

5 机械制样程序

5.1 范围，应用和方法概要

本文件描述电工产品机械制样程序。为了确保测试结果的可重复性，样品材料应尽可能的均匀（如果是非均质材料）并且有一致的粒度分布和样品密度（对均质材料）。

以下部分描述了将样品颗粒弄小的通常的技术，具体选择合适的方法要依靠程序对样品颗粒大小的要求。

减小样品的大小的过程中保证不能够引入或者污染了含有所需分析的元素最终样品也不能够影响到样品使得需分析的元素减少（比如由于受热挥发）。实验室必须能够通过实验证明机械样品制备过程并没有使所需分析元素的检测结果直接增加也不会导致这些元素的减少。实验室还必须通过实验证明清洗机械样品制备的设备可以防止前面的样品中所需分析元素对后面样品的影响。

只要能够保证样品颗粒的尺寸符合要求且没有污染或者影响到所需分析的元素，也可以选择其它的机械样品制备方法。

5.2 参考文献，标准化参考，参考方法和参考材料

- a) EN 13346:2000 矿泥的确认 – 微量元素的确定和磷-王水萃取方法
- b) 美国环保署方法 3052:1996 硅酸或有机基物质的微波助酸消解
- c) 美国环保署方法3050B:1996 第2版 沉淀物、矿泥和土壤的酸消解
- d) 美国材料试验协会D 4004-93:2002-用碱熔法完全消解
- e) EN 1122:2001 塑料 – 镉的确定 – 湿分解方法
- f) ISO 247: 1990: 橡胶 – 灰的确定
- g) ISO 3696 : 1987 – 水规格书
- h) ISO 40 and JIS 40 – 氢氟酸规格书

5.3 术语和定义

- a) 不适用

5.4 仪器/设备和材料

- a) 附带 4 毫米和 1 毫米不锈钢底筛的切割粉碎机 (Retsch SM2000 或相似型号)
- b) 附带25微米碳化钨镀层钢筛的离心粉碎机, 6-折 镀碳化钨转子 (1毫米的钢筛适用于均质塑料材料) (Retsch ZM100 或相似型号) 。为避免制粉过程中引入杂质, 应该使用1毫米的钛筛和钢/钛筛转子。
- c) 振动进料器 (Retsch DR100 或相似型号)
- d) 搅拌器 (Turbula T2F 或相似型号)
- e) 分析天平: 可以精确测量到 0.0001克
- f) 刷子 (不同尺寸)
- g) 纸
- h) 剪刀, 大金属板剪
- i) 250毫升玻璃烧杯
- j) 液氮(N₂)

注: 液氮非常容易挥发并造成使用区域内缺氧, 尤其是在封闭区域内, 应用时实验室应确保操作和设备安全。

- k) 粉末漏斗
- l) 手套
- m) 安全镜

5.5 步骤

5.5.1 样品

用于分析的样品应该时均质材料, 如聚合物材料、金属材料或电子装置。附录 A 给出了怎样制样的指导。



5.5.2 手工剪切

适合于粗糙的剪切和需要进一步剪碎的样品制备。样品预先被剪至大小不超过 $2 \times 10 \times 10 \text{cm}^3$ 。

- a) 电子元件：用重剪板机将样品预先剪到大小为 $4 \times 4 \text{cm}^2$ 。
- b) 聚合物材料：用重剪板机或剪刀将样品预先剪到大小为 $5 \times 5 \text{cm}^2$ 。对于薄的聚合膜用剪刀剪成小碎片。

5.5.3 粗糙研磨/碾碎

适合于使样品的直径减小大约 1mm。如果有必要，可以用液氮来冷却样品。对于没有含金属的有机样品，推荐使用低温碾碎。然后用装有 4mm 的不锈钢底部过滤筛的研磨器来研磨。小心清洗并且收集所有颗粒。用 1mm 不锈钢底部过滤筛重新装到研磨器中，重复研磨 4mm 的材料。小心清洗并且收集所有颗粒。在研磨罐中需要 5 分钟的冷却过程。

5.5.4 均质化

适合于制备在搅拌器中的粗糙研磨样品，这些样品还需要在离心研磨器中进一步粉碎。用一个是需要被搅拌的粉末双倍容量的容器，通过调节传动皮带位于驱动皮带轮而把搅拌器设置中等转速。搅拌粉末 45 分钟。

5.5.5 精细研磨/碾碎

适合于样品直径小于 1mm 的样品。如果有需要，用液氮冷却均匀的样品粉末。对于没有含金属的有机样品，推荐使用低温碾碎。注意不要把液氮直接和粉末接触以避免溅射和样品流失。用离心研磨器研磨样品。小心清洗并且收集所有颗粒用于化验。

5.5.6 非常精细研磨聚合物和有机材料

适合于把样品减小直径为 $500 \mu\text{m}$ 或更小的样品（不适合于金属、玻璃或者类似的硬—锋利材料）。把大约 3-10g 粗剪（3-5mm 大小）需要研磨的材料放于样品管中大约 2/3 到 3/4 容量。添加研磨棒并把小瓶的末端密封。通过填充储备器把非刀片低温冲压研磨器从室温冷却 15 分钟。



把装有样品的小瓶置于研磨器中，把盖子盖好。预先把样品冷却 15 分钟，开始 4 个 2 分钟研磨循环中间是 2 分钟的冷却循环。

6 XRF 光谱筛选法

6.1 范围

该文件描述了应用XRF对电工产品中的限用物质进行筛选的程序。它包括了所有类型的材料如聚合物、金属及其他电子组装设备。

这个方法描述了用XRF筛选样品的特征。应该注意的是，筛选测试应该在控制一定条件下进行。对于电工业来说，虽然XRF技术具有快而方便的优点，但其测试结果的运用却有一定的限制。

筛选分析可用下面两种方法的一种进行：

- 无损测试—直接测试样品
- 有损测试—分析前经机械制样。

通常，一个有代表性的样品或均质材料（如塑料）可以进行无损测试，而其它样品（如组装的印刷电路板）必须经过机械制样。XRF技术要求样品具有均匀组成。

筛选分析允许任何人在三个基本类别上对样品之间进行辨别。

- 合格—样品含有一定量，但浓度低于允许值。
- 不合格—样品含量明显高于允许值。
- 待定—由于非决定的分析结果，样品还需要进一步的检测。

必须指出的是X射线荧光光谱测定分析方法仅能够提供在它的测量元素范围内的校准物质的信息。对于铬和溴应特别注意，这里的结果将反映样品中的总铬量和总溴量而不仅仅是规定的六价铬、PBB和PBDE。因而如果发现铬和溴存在时，必须采用其它测试程序来确定是否含有六价铬、PBB或PBDE。另一方面，如果没有发现铬和溴，那么样品中就不可能含有六价铬、PBB或PBDE。（注：在测涂层或薄膜这样特殊的情况下，应该确保XRF有足够的灵敏度，见附录A）

既然XRF光谱测定是一个相对的技术，它的性能取决于校准的好坏。而校准又取决于所校准设备的精确性。XRF分析非常灵敏，这意味着必须考虑测试中光谱及基体的干涉（例如吸收和增



强现象)，特别是对于一些形状复杂的样品如聚合物和电子元器件更要考虑。

6.2 标准化参考

下列参考文献可能会有助于应用该文件。对于以前的文献，仅仅列出了版本。对于尚在修改的文献（包括任何修改稿），引用了最新的版本。

- a) ASTM C 982 为ED-XRF系统选择构件的指导书，ASTM标准手册，Vol. 12.01
- b) C1118-89(2000) WD-XRF系统选择构件的指导书
- c) Bertin, E.P. “X光谱分析原理及应用” 第二版， N.Y.出版社
- d) Buhrke V.E., Jenkins, R., Smith D.K., “X射线荧光和X射线衍射分析的样品制备实用指导” Wiley-VCH
- e) R. Van Grieken和A. Markowicz, “X-射线光谱手册” 第2版， Marcel Dekker Inc.
- f) IUPAC 黄皮书
- g) IUPAC数据解释推荐

6.3 术语和定义

作为国际化标准，应用了下列术语和定义。

- a) X-射线荧光光谱：作为一种比较分析技术，在较严格的条件下用一束X射线或低能光线照射样品材料，致使样品发射特征X射线。这些特征X射线的能量对应于各特定元素，样品中元素的浓度直接决定射线的强度。该发射特征X射线的过程称为X射线荧光或XRF。两个关于XRF光谱仪的实际例子是波长散射型（WDXRF）荧光光谱和能量散射型（EDXRF）荧光光谱仪。
- b) X-射线激发源：通常是X-射线管或放射性同位素。
- c) X-射线探测器：检测X射线光子的装置，并能把它的能量按照光子的振幅比例来转化为具有电子能量的脉冲。X-射线荧光光谱仪用的探测器必须满足所有波长谱线的需要才能达到表3中列出的测量样品的极限（具体要求见附录）。

6.4 仪器/设备和材料

X-射线荧光光谱仪 (XRF): 由 X-射线激发源、样品测试台、X-射线检测器、数据处理器和控制系统。

注: XRF 所用的射线对人体有害, 所以所有产生射线的设备应该按照严格的安全程序来操作, 另外要做好对试验人员的健康防护。

6.5 测试程序

6.5.1 光谱仪准备

- a) 按照仪器的工作指南给仪器通电, 加热设备, 并按照厂家的指导说明使仪器稳定。
- b) 确保测试稳定, 按厂家的指导使检测器稳定。

6.5.2 校准

- a) 根据仪器用户手册的说明, 按照7节中的描述去选择参比样品作为校准样品。样品中元素的浓度必须各不相同。如果校准覆盖了很多元素, 浓度范围跨度很大, 就需要很多校准样品。校准样品的数量因以下原因减少:
 - 用基本参数法校准 (元素少于标准物)
 - 用基本参数法校准 (用一个相似元素的标准物)
 - 用基本参数法分析加上经验来校准
- b) 分析方法校准考虑到光谱的干扰、基体效应和其它效应, 这些都会影响到光谱中荧光散射强度的确定。这些影响的列表可以在这章的附件中找到。
- c) 为了保证对每个测量元素合格的分析性能, 必需通过选择合适的激发参数使仪器处于最佳的测量条件。这些条件是仪器特有的。具有代表性地, 这些信息可以分析者的指导手册中找到。
- d) 作为一般的指导, 建议方法的使用者知道相互元素光谱的干扰和样品间的基体的变化会充分影响到每个分析物结果的准确度、精密度和最小检测限。例如, 在纯的聚乙烯中Cd的检测限可以达到15mg/Kg, 但是当10%溴化合物和/或者2%铈存在的时候, 检测限就达不到了。进一步的信息可以在附件中找到。

6.5.3 检测器性能检查

无论设备是否满足所要求的性能标准，它都需要通过测量认证的参考材料或相关的参考样品来确定。样品中含有的元素的浓度必须不能大于测试元素筛选限值的3-5倍（见表3）。由参考样品得到的结果必须在样品测试误差允许的范围内。当设备用来分析未知材料时，厂商应该提供一个标准的操作程序（SOP）及一个适当的参考样品。其推荐方法应可确保操作者能得到高质量的分析结果。

6.5.4 测试样品的摆放

- a) 如果待测样可以放在台式X射线荧光光谱仪内部的样品室内，且待测样处在适当的测量位置，就可以进行相应的测试了。如果待测样不适于放入样品室内，它必须被切成合适的尺寸以便测量。为了使测试结果有效，必须满足仪器关于样品厚度与质量的最低要求，因为非常小或薄的样品可能不满足这个条件。在该种情况下，需将这类小样品（例如螺丝钉）放在一个样品杯里，然后进行分析。同样地，类似的薄样品应该堆在一起以便能够达到最小样品厚度限值从而可以进行有效分析。一个通用的原则是所有样品必须完全覆盖光谱仪的测量窗口，对于聚合物和轻合金例如Al, Mg 和 Ti，至少应该5mm厚，对于液体最小厚度是15mm，而对于其它合金厚度大约为1mm。然而由于设备的个体差异，所需要的样品尺寸也不同，分光计的操作者需参考设备手册或按照厂家所要求的最小尺寸/质量/厚度来制备样品。
- b) 如果在一个便携式的XRF光谱仪上进行测试，必须要注意的是光谱仪的测量窗口应该与测试样品相对，并直接接触。小或很薄的样品需按照上述a) 所说的方法进行操作。然后利用一个附件（如果可以的话）进行分析，允许操作者在样品杯里测量样品。关于最小样品的尺寸/质量/厚度的规定也适用于便携式分析。
- c) 如果样品是液态、粉末或球形，或者只是一很小的样品，它需要在带有不可重复使用薄膜的样品杯里进行测量。操作这个窗口薄膜时，小心不要接触它的表面以免对其造成污染。



6.5.5 筛选测试

- a) 按规定的时间测试。
- b) 显示和记录分析结果。

6.5.6 结果分析

各种类型的 XRF 光度计单独使用，分析方法允许使用者把样品归纳为以下三类的其中一类：

- a) “合格” — 如果对所有的元素定量分析的结果全部小于表 2 所列的低限值，样品经过测试为合格。
- b) “不合格” — 如全部高于表 2 所列的高限值，样品经过测试为不合格。
- c) “未决定” — 如果对 Hg、Pb 或者 Cd 其中任何一种的元素定量分析的结果处于中间区域或者元素 Br 和 Cr 的结果高于表 2 所列的高限值，分析结果为未做决定。还必须要进行进一步的研究。这个检测是“未决定”。

表 2：各种基材中受限元素的筛选限值，单位（mg/kg）

元素	聚合物材料	金属材料	电子元件
Cd	$P \leq (70 - 3\sigma) < X < (130 + 3\sigma) \leq F$	$P \leq (70 - 3\sigma) < X < (130 + 3\sigma) \leq F$	$LOD \leq X < (250 + 3\sigma) \leq F$
Pb	$P \leq (700 - 3\sigma) < X < (1300 + 3\sigma) \leq F$	$P \leq (700 - 3\sigma) < X < (1300 + 3\sigma) \leq F$	$P \leq (500 - 3\sigma) < X < (1500 + 3\sigma) \leq F$
Hg	$P \leq (700 - 3\sigma) < X < (1300 + 3\sigma) \leq F$	$P \leq (700 - 3\sigma) < X < (1300 + 3\sigma) \leq F$	$P \leq (500 - 3\sigma) < X < (500 + 3\sigma) \leq F$
Br	$P \leq (300 - 3\sigma) < X$		$P \leq (250 - 3\sigma) < X$
Cr	$P \leq (700 - 3\sigma) < X$	$P \leq (700 - 3\sigma) < X$	$P \leq (500 - 3\sigma) < X$

筛选限值已列于表 2 中。普通法定的对受关注物质的限值已经受到了相关的评估，但对此方法“执行的水平”已经为筛选过程定了容许 30%（50%对于电子元件）安全极限值的偏差，这样合格（P）或者不合格（F）的决定将会分别设定为少于和多于 30%（50 对于电子元件）的法定限值。极限值得到了很多做实验的专家和工厂的实践人员的赞同。“X”符号表示这样一个区域，在这个区域中的数值还需要进一步的研究。术语“3σ”表明分析仪器的重现性，这里 c 必须通过至少 7 次重复对没有受控物质的典型样品（空白样品）的测量而得到的标准偏差。

注意：相对于 Hg、Pb 和 Cr 的低限值，Br 的低限值是通过 PBB/PBDE 中 Br 的化学计量算出来的。

6.6 方法评估

对于方法的准确度和偏差将通过资格循环实验来评估。

6.7 附件（提供信息的）

6.7.1 仪器的准确度（表 2 中 3σ 值）

术语“ 3σ ”表明分析仪器的重现性，这里 c 必须通过至少 7 次重复对没有检测到受控物质浓度（几乎为 0）的典型样品的测量而得到的标准偏差。建议，样品的基体和要检测的未知样品的基体要相接近。所有的数字应修正到 mg/kg (ppm)

6.7.2 XRF 谱图的推荐分析谱线

表 3：单个分析物的特征 X-射线

分析物	一级射线	二级射线
镉, Cd	K α	
铅, Pb	L α	L β
汞, Hg	L α	
铬, Cr	K α	
溴, Br	K α	K β

6.7.3 基体和干扰效应

- a) 激发辐射的散射过程将影响样品中元素的特征辐射强度，这是由于散射过程将影响光谱的背景。此外，还存在两个主要的效应：
 - b) 样品中激发辐射被吸收和由此产生的或由其它元素（基体）发射的荧光辐射。
 - c) 样品中其它元素的次级激发（增强）。
 - 塑料材料：在塑料样品中基体将影响分析物的特征X射线强度，主要来自：
 - 初级辐射的散射（主要是不连续的），它对背景光谱有很大的贡献
 - 荧光辐射中的吸收，这主要是由PVC中的Cl，添加剂元素如Ca, Ti, Zn, Sn等，及来源于阻燃剂中的Br 和Sb
 - 由Sb, Sn, 和 Br等元素引起的次级激发
 - 金属：在金属样品中由初级激发引起的散射并不起重要的作用，基体效应主要是由吸收和次



级激发引起，对于不同的金属基体这些效应也并不尽相同，下面列出了不同基体中的一些典型的元素：

- Fe 合金：Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W, ...
- Al合金：Al, Mg, Si, Cu, Zn, ...
- Cu合金：Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co, ...
- 焊料合金：Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag, ...
- Zn合金：Zn, Al, ...
- 贵金属合金：Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn, ...
- 电子元件和印刷电路板：原则上包括聚合物和金属中发生的所有效应。

d) 另外，样品中测试元素的特征谱线的强度会受到其它元素的干扰，典型的干扰如下：

- 镉：可能的干扰来自溴，铅，锡，铋
- 铅：可能的干扰来自溴
- 汞：可能的干扰来自溴，铅，以及样品中高浓度的钙和铁
- 铬：可能的干扰来自氯
- 溴：可能的干扰来自铁及铅

e) 基体效应对检出限（LOD）的影响

表4：一些受控元素基体效应对检出限的影响

元素/分析物	纯聚合物	含 $\geq 2\%$ Sb, 不含Br的聚合物	含 $\geq 2\%$ Br, 不含Sb的聚合物
镉	A	$\sim A - 2A$	$\geq 2A$
铅	B	$\sim 2B$	$\geq 3B$

注：如果A和B代表纯聚合物中Cd和Pb的检出限LOD，那么复杂基体中的检出限就可以表示为A和B的倍数，如上表5所示。表5提供的信息只作指导用，实际分析元素的检出限要随仪器和测试条件而定。

6.7.4 样品的均匀性

XRF 分析点体现出来的均匀性取决于材料受仪器激发的体积内样品的物理均匀性。当测试样品均匀性时以下三条可以应用。

a) 大表面样品（适用所有样品）：

- 为了 XRF 分析进行测试样品均匀性评估是显而易见而且很有用的。例如，任何在颜色、形状和外表都比较均匀的物体就没有必要在测试前要进行机械制样。典型的测试可用大而长的塑料物如 CRT 监控盒、塑料壳、厚带、金属合金等。任何有关测试物的附加信息都可

以建立它的均匀性，例如，许多塑料和金属表面都有涂层。有的塑料表面被金属化，测试样品被包在里面，这种情况下需要将样品作一定程度的拆解，用无涂层或未金属化的塑料来测试。金属表面可能镀了别的金属，如镀锌钢、镀镉钢、镀铬钢和镀铬铝。这些镀上去的金属相对来说会有较高读数，可能铬会低一点，因为通常镀铬层非常薄。如果要分析基材，那么所有的涂层都应该去掉。

b) 小表面样品：

- 小的电子部件也可以认为是均匀的，只要分析物能被仪器激发，而且分析的只是被选中的部位，样品也会显示出均匀性，如塑料封装、单独的焊锡或聚合物/环氧树脂的单独区域。当分析基材时，要特别小心避免金属镀层、聚合物涂层或油漆的干扰，如果有涂层应把涂层用物理的方法移走。

c) 涂层和薄样品：

- 太小或太薄的样品容易造成质量或厚度的损失而导致结果不可用。测试这样的小质量样品（如小螺钉）时要把样品放在样品杯里，同样，测试薄样品时应该把样品重叠堆放直到其厚度达到测试所需的最小厚度，然后按常规测试。一般的规则是所有样品应该完全覆盖光谱的测试窗口，聚合物和轻金属如 Al、Mg 或 Ti 最小厚度要 5mm，液体厚度最小 15mm，其它合金最小 1mm。细电线和带状电缆的绝缘不能当作均匀的，要先把金属导体抽走再测量。另一方面，所有直径大于 5mm 的带铜线芯的电源线都可以认为是均匀的。金属可以分离后再测量。如果操作人员知道材料的结构和光度计可以校准用于分析如此复杂的表层结构，那么一些金属涂层也可以被分析。例如，涂层已经知道是 SnAgCu（全部镀金）铜（全部镀金）。锡合金可以用于分析，只要仪器能够对这一类的样品进行校正。通常可以接受多数的 XRF 灵敏度高设备是不能检测的到转化涂层中 Cr 的，除非涂层至少有几百个 nm 的厚度。由于不同仪器对不同样品要求尺寸的变化，建议光度计的操作者向仪器手册或者厂家请教样品最小尺寸/质量/厚度条件的要求。

表 3 中所列的筛选限值的数值可能并不适合检测所有可能的样品，尤其当样品是不同材料的组合体的时候。这种情况对于样品已经混合成均匀状态或者如薄涂层这样少量的均匀材料时候，尤其特别。这个方法对于 XRF 为了分析准确性的一致性声明中并没有试图去对取样要求做一个“法定”的检测。

总结：检测目标可以被认为是一致的并且可以进行非破坏性分析，如果出现以下情况：

- 样品没有着色或者镀金并且用眼睛看颜色是相同的和贯通一致的。
- 从结构和设计来看样品并没有另外看出是不一致的
- 薄涂层的顶层从只有一个基体中分离出来，可以用来分析，并且这个设备是用了校准已知基



体的

当用到任何 XRF 设备时候，如果目标的设计允许的话，建议对样品的测试要多于一个部位。任何统计学上仪器间重要的差别都可能意味着存在着不均匀。如果如何一次重复实验的结果表明测试材料的不均匀的话，建议用破坏性的分析方法。

7 用气相色谱仪/质谱仪(GC/MS)测定聚合物中的 PBB 和 PBDE

7.1 范围，方法汇总和应用

此法常用于确定电子技术产品聚合物中的一溴到十溴联苯醚（BDE）和联苯（BB）。对于样品的前处理，首先要通过红外（IR）或相应的方法对原材料进行鉴定。然后根据所获得的信息，确定溶解聚合物的溶剂。在样品的清洗过程中，可以用非溶剂沉淀法和包括凝胶纯化在内的常规清洗过程来去除样品中的基体。对于某些不溶于一般溶剂的聚合物，可以通过冷冻和研磨的方法来粉碎样品，接着用索氏提取的方法对样品进行处理。经过适当的样品前处理和清洗过程后，可利用气相色谱/质谱仪对样品的萃取液进行分析。个别异构体可以把它保留时间和离子丰度与权威标准物的相对应保留时间和质谱图进行比较，进而确定其类型。比较检测物和权威标准物的选择离子面积，可以进行定量分析。

此法最适用于大多数能完全溶解或能部分溶解于溶剂中的的聚合物，如橡胶。对于那些不能溶于大多数溶剂中的聚合物，分析物的回收率是不能被准确测定的。

7.2 参考资料，参照标准，参照方法和参考材料

- a) EPA1613: 1994: 用同位素稀释HRGC/HRMS法测定四至八氯二氧（杂）芑和呋喃
- b) EPA8270c: 1996: 用气相色谱/质谱法检测半挥发性有机化合物
- c) 分析/文件的认证: 惠灵顿实验室, Southgate Dr. Geulph 于加拿大
- d) J. Brandrup, E.H. Immergut, E. A. Grulke. 聚合物手册.1999. VII/497-VII/545.
- e) 参考及指导手册(GC/MS的特征及其对特定卤代芳香化合物的分析): 惠灵顿实验室, Southgate Dr. Geulph 于加拿大
- f) BAM草案(聚合物中5-BDEs 和8-BDEs 的鉴定)
- g) 参考材料:
 - 惠灵顿实验室的BDE-MXE (自制的BDE 混合物)



- 惠灵顿实验室的BDE-MXD (自制的BDE 混合物)
- 惠灵顿实验室的MBDE-MXE ($^{13}\text{C}_{12}$ 标定的BDE 混合物)
- 惠灵顿实验室的BDE-CVS-E (1-5: 校准溶液)
- 惠灵顿实验室的MBDE-139-IS ($^{13}\text{C}_{12}$ 标定的六溴联苯醚)
- RRT测试材料ABS, PS, PUR, 含八溴联苯醚和五溴联苯醚的环氧树脂等来自BAM

7.3 术语和定义

文章中关键术语的定义按字母顺序排列如下：

- a) 分析物：用此法测定的PBDEs 和PBBs
- b) PFK (Perfluorokerosene) , PFTBA(全氟三丁铵)：质谱中用于校正准确m/z值的化合物 (PFK,PFTBA)
- c) 校准溶液：该溶液由二级标准液和/或储备液配置而成，并用于校准仪器对分析物浓度的响应值
- d) 可溶性聚合物：室温下可溶于溶剂的聚合物.
- e) 部分可溶性聚合物：室温下部分可溶于溶剂的聚合物
- f) 不溶性聚合物：室温下不能溶于溶剂的聚合物

7.4 仪器/设备和材料

7.4.1 仪器

- a) 实验用通风橱
- b) 天平(精密度为10mg)
- c) 长150 mm 、内径5 mm的玻璃吸液管
- d) 带冷凝器的索格斯立特装置(装有100ml 或更大容量烧瓶的50-100ml 的索格斯立特提取仪)
- e) 可用于加热索格斯立特装置中烧瓶的加热装置



- f) 用于溶解聚合物的带有磁性棒（玻璃密封的）的搅拌器。
- g) 带可调温的水浴锅和真空装置的旋转蒸发器
- h) 安装于通风橱中的氮气吹扫装置
- i) 可保持恒温的烘箱（105~250°C）
- j) 加热炉(400°C或以上)
- k) 玻璃器皿：漏斗(125-1000 ml), 毕氏漏斗(15 cm), 烧杯(100-500 ml), 小瓶(1-2 ml), 清洗瓶

7.4.2 设备

- a) 气相色谱仪– 可程序升温并装有可用于毛细管柱的无分流进样口。
 - 柱：（5% -苯基）-甲基聚硅氧烷或100% 甲基聚硅氧烷，温度限值 $\geq 340^{\circ}\text{C}$ ，长度：15 m；内径 0.25mm；膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$
- b) 质谱仪– 装有每秒可重复选择性地激发12 m/z 的离子束的离化器，且其产生的电子能量达到70 eV (名义上的)。扫描范围（200.0到800amu）推荐值为(200.0amu~960.amu)

7.5 试剂

- a) 校准溶液（定量溶液）
 - 用壬烷制备成溶液或者混合物也可以购买。
 - 商业上可利用的校准标准混合物有：BDE-MXE, BDE-MXD 和BDE-CVS-E 或者同等物质。
- b) 硫酸：试剂纯或CMOS纯
- c) 纯氮气
- d) 溶剂：GC纯或更高(建议：农药纯)
- e) 主要使用的试剂：丙酮，四氢呋喃，甲苯，己烷，二氯甲烷，氯仿，甲醇。且都不含干扰物。
- f) 石英或玻璃纤维：用二氯甲烷清洗或在400度下烘至少4小时
- g) 硅胶：



—活化：70~230 目，二氯甲烷清洗，130℃活化一晚，然后放置于预洗干净的带有螺帽的玻璃瓶中，以防潮。

—酸性硅胶：将2.24g 活化硅胶与1.76 g 浓硫酸混合。

—碱性硅胶：不建议使用。

h) 水：经己烷净化过的水

i) 回收标准

j) 对于PBDEs的分析，可把 $^{13}\text{C}_{12}$ 标定的BDEs 或4,4'-二溴八氟联苯(f) 或Penathrene D10 作为回收标准；对于PBBs的分析，可把 $^{13}\text{C}_{12}$ 标定的PBB 或4,4'-二溴八氟联苯(f) 或Penathrene D10 作为回收标准。

7.6 样品前处理

7.6.1 样品验证

用IR或其它同类设备验证该样品。对于溶剂或者非溶剂的选择，可根据参考（d）来决定。

7.6.2 萃取

在液氮冷却的环境中，可以通过剪切和研磨相结合的方法将样品粉碎至1.0mm大小。

a) 对于可溶性和部分可溶性的聚合物

- 这些粉碎的样品（每个样品1.0 g）溶于10ml根据7.6.1节所确定的溶剂中。把有 $^{13}\text{C}_{12}$ 标定PBDE(s)或者适当的化学药品作为回收标准物/内标。用有玻璃密封的磁棒搅拌1h。
- 用非溶剂来沉淀聚合物。用石英纤维过滤该悬浮液，然后将滤液置于分液漏斗中。通过液-液萃取的方法来萃取化合物或者用凝胶纯化的方法来净化样品。石英纤维中的固体物和沉淀物必须用索氏提取法进行提取，提取的时间建议9小时或以上。
- 经过索氏提取后，混合提取液和滤液，用 H_2SO_4 洗涤至无色，然后再用经正己烷净化过的调至中性。

b) 对于非溶解性聚合物

- 如果不用上述的沉淀和液液萃取法，这些粉碎的聚合物应该用索氏提取法提取16小时或以上。对于此法，用甲苯或者四氢呋喃或者两者1：1的混合作为萃取溶剂。索氏提



取后，混合提取液和滤液，用 H_2SO_4 洗涤至无色，然后用己烷净化过的水调至中性。在开始萃取之前，要向化合物添加用 $^{13}\text{C}_{12}$ 标定的PBDE(s)或适当的化学药品。

7.6.3 样品清洗和纯化

准备一根玻璃管(20 mm X 350 mm)，其中一端用经溶剂清洗过的玻璃丝塞住，下面接有一个250 ml的接收器。依次加入1g 脱水硫酸钠、1g 硅胶、4g 酸改性硅胶和1g 脱水硫酸钠。用30ml 己烷冲洗该柱子，冲洗后的己烷弃之不用。

加入前面浓缩过的样品，再用130ml 己烷洗提该柱子并保存全部的洗提液。蒸发该溶液体积直至1~2ml，然后用一次性的移液管转移到一玻璃瓶中(6 mm x 13 mm)。

7.7 测试过程

7.7.1 校准

- 至少要准备5组浓度在GC/MS线性范围内、各组浓度差相等的校准溶液
- 对于目标异构体的浓度含量较高的样品，建议由原料制备校准液。

9.7.2 设备性能

质谱的扫描范围应该在200到800amu（建议到960），并且可以产生PFK或者PFTBA（建议）的质谱图。当需要准确测定高分子量的PBDEs或者PBBs的时候，建议用高的PFK或者超高的PFK。

7.7.3 样品分析

- 用不分流进样注射1.0 μl 含有回收标准液的浓缩的样品，其注射体积应与校准时的注射体积相等。当有十溴联苯醚（deca BDE）或者十溴联苯（deca BB） 被洗提出时，即可停止数据的采集。柱子的程序升温如下：110 $^{\circ}\text{C}$ (保持5 min)，然后以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至200 $^{\circ}\text{C}$ (保持4.5 min)，10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至325 (15 min) 。注射器温度保持在250 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱（GC/MS）的分析操作在下述条件下进行。

— 分辨率(1,000 m/e 或更高)



- 离子源方式：电子轰击
- 离子源温度：250 °C（推荐）
- 扫描方式：提取离子扫描。表5和表6列出了扫描离子准确的质量数。对于¹³C₁₂ 标定的内标物，采用M+12。

b) 初步分析

分析由7.6.2—7.6.3制得样品的浓度。利用下面的公式（1&3）计算样品的浓度。如果浓度高于阈值（1000ppm）浓度，就不必进行下面的操作，否则就要进行第二步分析。

注意：操作者应了解仪器的检测限。

c) 第二步分析(用于进一步的确认和较低检测限：共100~500 ppm)

- 将样品浓缩至约储备液的一半。(对于100 ppm : 1/10)
- 称重，根据溶剂密度计算其体积。
- 用同样的方法分析该样品。

7.7.4 计算分析结果

为每种待测化合物绘制校准曲线（校准测量的线性回归）。

a) 公式1：校准溶液的测定

- $Y = AX + B$
- Y：每种异构体的面积
- A= 斜率
- X= 溶液中每种PBDE的浓度
- B= 选取的坐标轴长度

b) 公式2：R = Rsm/Rst（选项）

- R = 回收率
- Rsm = 标准液中回收标准物的面积
- Rst = 样品中回收标准物的面积

c) 公式3：对样品中未知浓度的测定（ppm）

- $C(\text{ppm}) = [(Y_s - B)/A] * R * W_{cf}$
- C(ppm) = 样品中未知浓度
- Y_s = 样品中异构体的面积
- W_{cf} = 换算因子（一定包括w/v, w/w）



7.7.5 质量控制

- a) 必须证明用此方法分析空白样品时，是不会受到基线的限制的（US EPA 1613, 4.3 节和 8270c）
- b) 三或五个从PFTBA或者PFK而来的参考信号在符合所需分辨能力下必须与理论值相近。
- c) 空白和样品都必须经过相同的处理步骤，以便检查在样品的前处理过程中是否被污染了，还是损失了。
- d) 在样品前后，必须注射一空白的样品。

7.8 对方法的评价

此方法得到了16个韩国分析协会和三星电子的评估。

7.9 附件

表5： 多溴联苯醚定量分析中的参考质量数

	萃取液中的扫描离子		
一溴联苯醚	247.9	249.9	
二溴联苯醚	325.8	327.8	<u>329.8</u>
三溴联苯醚	403.8	405.8	<u>407.8</u>
四溴联苯醚	323.8	325.8	<u>483.7</u>
五溴联苯醚	401.7	403.7	<u>561.6</u>
六溴联苯醚	481.6	483.6	<u>643.5</u>
七溴联苯醚	559.6	561.6	<u>721.4</u>
八溴联苯醚	639.5	641.5	<u>643.5 (801.3)</u>
九溴联苯醚	717.4	719.4	<u>721.4 (879.2)</u>
十溴联苯醚	797.3	799.3	<u>799.3 (231.8, 398.6, 400.5, 959.1)</u>

()：选择离子；粗体：定量离子；下划线：定性离子。



表6: 多溴联苯定量分析中的参考质量数

	萃取液中的扫描离子		
一溴联苯	231.9	233.9	
二溴联苯	309.8	311.8	<u>329.8</u>
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</u> (943.1, 215.8, 382.6, 384.5)

()：选择离子；粗体：定量离子；下划线：定性离子。

8 高压液相色谱/紫外 (HPLC/UV) 法测定聚合物中多溴联苯 (PBB) 与多溴联苯醚 (PBDE)

8.1 范围, 应用及方法概述

此方法提供了聚合物中多溴联苯 (PBB) 与多溴联苯醚 (PBDE) 的测试程序。该文件描述了一种用来鉴定聚合物和印刷电路板中的PBB/PBDE这一类阻燃剂的材料检验方法。此测试方法使用配有紫外检测器的高压液相色谱仪 (HPLC/UV) 对聚合物中的多溴联苯 (PBB) 与多溴联苯醚 (PBDE) 进行分析。

被分析物是多溴联苯 (PBB) 与多溴联苯醚 (PBDE)。多溴联苯 (PBB) 系列中常见的是八溴联苯 (OBB) 和十溴联苯 (DBB)。多溴联苯醚 (PBDE) 系列则常见的是八溴联苯醚 (OBDE) 和十溴联苯醚 (DBDE)。

8.2 参考书目, 参考标准, 参考方法及参考材料

a) M. Riess and R. van Eldik, 通过具有紫外检测器的反相液相色谱对聚合物材料中溴代的阻燃剂进行鉴定, *Journal of Chromatography A*, 827 (1998): 65-71

8.3 术语及定义

a) N/A

8.4 仪器/设备和材料

8.4.1 仪器/设备

- 提取元件: 用于回流条件下萃取的精确加热板
- 高效液相色谱仪, 带有泵 (注射式泵除外), 带有扫描和二极管阵检测器
- 更加典型的实验工具和设备也是必要的
- 使用的仪器可以用一些功能相近的其它仪器代替

8.4.2 材料

- a) 容量瓶
- b) 可调节的移液管
- c) 12 x 32mm的玻璃瓶
- d) 过滤圆盘
- e) 固定相：改进的C18色谱柱

8.5 试剂

- a) 甲醇（HPLC 纯）
- b) 水（HPLC 纯）
- c) KH_2PO_4 P.A
- d) NaHPO_4 P.A
- e) DE-USC 902 十溴联苯醚（技术上）（DE-83R-Great Lakes）（例如 LGC- Promochem）
- f) U-RBF-074 八溴联苯（技术上）（FR250 BA, Dow Chemicals）（例如 LGC- Promochem）
- e) DE-USC 901 八溴联苯醚（技术上）（DE-79-Great Lakes）（例如 LGC- Promochem）
（U-RBF-102 十溴联苯）（例如 LGC- Promochem）

8.5.1 标样配制/储备液的配制

- h) 流动相：97%的甲醇和3%缓冲水。磷酸盐缓冲液。将0.1509 克的 KH_2PO_4 和0.2477 克的 NaHPO_4 溶于100ml水中而制得缓冲水。运行时间为12分钟，流速为1ml/min。
- i) n-丙醇用作样品溶剂以溶解纯标样和提取样品。

8.6 样品的前处理

将待测样放在离心粉碎机上粉碎成1毫米大小的颗粒，部分样品需要在液氮冷却的条件下进



行。将100mg的样品置于索格斯立特提取器中，用70ml n-丙醇提取3个小时。降至室温后，提取物经过滤后定容至100ml。

如果阻燃剂浓度非常接近样品的检测限，可以应用其它的浓缩步骤或使用高剂量样品。n-丙醇用作样品溶剂以溶解纯标样和提取样品。

8.7 测试程序

8.7.1 校准

为正确测定未知物，建议使用二极管检测器。用商业技术标准进行保留时间、紫外光谱和峰面积/浓度的校准。

8.7.2 仪器性能

应按照供应商提供的仪器用法说明书进行高效液相色谱测试和数据评估，也可以参考国内的参考样品和商业标准。

8.7.3 样品分析

该方法适用于多溴联苯 (PBB) 和多溴联苯氧化物 (PBDE) 类型的阻燃剂。多溴联苯 (PBB) 使用的标准是八溴联苯 (OBB)。多溴联苯醚 (PBDE) 使用的标准是十溴联苯氧化物 (DECA) 和八溴联苯氧化物 (OCTA)。

技术塑料中唯一常用的多溴联苯是八溴联苯 (OBB)。八溴联苯 (OBB) 作为技术产品，它不仅只含八溴化合物，因为技术级别和生产方法的不同，它也包含七溴和六溴衍生物。对于属于多溴联苯氧化物的八溴联苯氧化物 (OCTA) 也类似。它含有九溴，八溴，七溴，六溴的化合物。同样属于多溴联苯氧化物的十溴联苯氧化物 (DECA) 也是十溴和九溴两个化合物的混合。

应按照供应商提供的仪器用法说明书进行高效液相色谱测试和数据评估，也可以参考国内的参考样品和商业标准。建议用二极管检测器来对未知物进行准确的鉴定。商业技术标准可以用于校正保留时间、紫外光谱和峰面积/浓度。

用一个新的、未使用过的并带有滤膜的注射器抽取大约3ml的样品。经滤膜射出0.5ml的1样



品，剩余的（至少等于10X的循环样品管体积）的样品装入进样环路中。样品浓度高于标准曲线浓度范围的，必须稀释至标准曲线范围内，并进行再分析。每一个样品都应被注入两次且两者的相对标准误差应该小于20%，或者必须使样本数据合格。

8.7.4 计算分析结果

可适当使用软件和参考校准标准对结果进行计算。

8.7.5 测试报告

测试报告应该给出平均浓度以及测量的不确定性。高压液相色谱（HPLC）非常适用于鉴定阻燃剂的种类。其它的定量数据可由ED-XRF测量得到。

8.7.6 质量控制

采用这种方法的实验室应该根据国际采用的质量标准来工作，使用适当的确认程序并详细记录方法设置。推荐根据GLP标准来工作。

- a)这个方法的性能记录应该包括：
- b)保留时间的可重复性
- c)峰面积值的可重复性
- d)校准函数
- e)线性范围
- f) 样品材料的检测限值

有必要经常对内部控制样品测试和空值进行重复校准，这样可以确保仪器的正常运行。

8.8 方法评估

用商业技术的纯阻燃剂作为参比评估该方法，并与真实材料标准进行比较。

在上述条件下，测得的纯参考物质的基本保留时间数据列在表7中。表7还总结了保留时间稳定性数据。每种物质进样5次。每天的测量结果均有变化。完整的紫外光谱作为标准被记录下来，并存储在一个紫外光谱数据库中。

表7: 保留时间数据

	保留时间 AV(n=10)	标准误差 (n=5)	相对标准误差	平滑理论值	峰宽 [min]
TBBPA	0,891	0,012	1,37%	291	0.21
OBB	5,884	0,102	1,73%	1049	0.72
DECA	9,043	1,53	1,69%	2608	0.72
OCTA	5,651	0,087	1,54%	837	0.84

表8显示了一些峰面积重现性的典型结果。其它波长可以任何时候从三维色谱中选出来。三维色谱用2nm的分辨率来记录。任何一个波长都可以从数据域组选出来。

表8 峰面积可重复性数据

	峰面积平均值(n=5)	标准误差 (n=5)	相对标准误差
TBBPA(10mg/100ml) λ quant.=254nm	29,683	0,156	0,52%
OBB(12mg/100ml) λ quant.=210nm	70,346	0,574	0,82%
DECA(1mg/100ml) λ quant.=210nm	4,321	0,156	3,62%
OCTA(2.5mg/100ml) λ quant.=210nm	15,498	0,043	0,28%

用高压液相色谱 (HPLC) 对阻燃剂进行定量分析是有局限性的, 因为在这些技术产品中, 溴的相对含量的高低会因阻燃剂的生产厂家和生产过程的不同而不同。如果阻燃剂和其校准样不是同一个厂家生产的, “指纹” 峰面积值就可能不同。由此化合物的分子质量就难以确定。因此, 有必要使用单位体积的质量作为浓度[mg/100ml]单位代替mol/l的浓度单位。通过比较保留时间处的指纹峰差异来确定此类化合物也许会较容易些。

因为其溶解度有限, 使用高压液相色谱 (HPLC) 在线性范围内对十溴联苯氧化物 (DECA) 进行定量分析是有局限性的。因此, 利用由XRF测得的Br的浓度值对其进行定量会比较容易。

9 无色镀铬金属和有色镀铬金属样品中六价铬 (CrVI) 的检测

9.1 范围、应用和方法概述

这种方法描述了无色镀铬金属和有色镀铬金属样品中六价铬的测试程序。由于具有较强反应特性，铬酸盐中六价铬的浓度会随时间和保存条件的变化而强烈变化。因此，样品应该保存在适当的环境条件下以及本文中所描述的分析方法都应该在镀铬后的30天内进行。样品保存的环境条件如下：湿度 45-70%，气温 15-35%。

该方法包括两个主要程序：点测试过程和沸水萃取过程。由于点测试过程应用方便简单，因此，我们可以先做点测试。如果点测试的分析结果不确定，可以通过沸水萃取进一步对结果进行确认。当用此法检测到样品中有六价铬存在的时候，可以认为该样品具有六价铬镀层。

六价铬对人体是有害的，它可以诱导有机体突变和致癌。在本方法中所有怀疑含有六价铬的样品都应该通过适当的防护措施对其进行处理。

该方法采纳于ISO 3613: 2000(E)， “锌、镉、铝锌合金以及锌铝合金上涂层铬酸盐转化——测试方法”。

9.2 参考资料、标准化参考资料、参考方法和参考材料

- a) ISO 3613: 2000(E)， “锌、镉、铝锌合金以及锌铝合金上涂层铬酸盐转化——测试方法”
- b) ZVO-0102-QUA-02 “通过点分析方法对局部钝化层六价铬进行定性分析”
- c) GMW3034 “不存在六价铬涂层”
- d) DIN 50993-1 “对于防腐蚀涂层中六价铬的测定，第一部分：定性分析”

9.3 术语及定义

下面给出了该文件中用到的重要术语的解释说明：

- a) 无

9.4 仪器/ 设备和材料

- a) 校准过的天平：精确度为0.1mg的分析天平。
- b) 温度计或者电热调节器或者其它温度测量设备：测定的温度可以达到100℃。
- c) 比色仪：可选择能在540nm处测量并能提供1cm或更长光程的分光光度计，也可以选择能提供1cm或更长的光程并装有在540nm附件具有最大的透过率的绿相黄滤光器的滤色光度计。
- d) 实验室的器具：所有可以再使用的玻璃器（玻璃、石英、聚乙烯、聚四氟乙烯等等）包括样品池都必须用清洁剂和水浸泡一夜，然后用水清洗，接着用稀释的硝酸和盐酸混合液（硝酸：盐酸：水，1：2：9）浸泡4小时，最后用自来水和超纯水清洗干净。如果通过方法空白分析证明玻璃器是相当干净的，那么以上清洗过程也可以有选择的进行。
- e) 量筒：A级玻璃器，100ml或者合适精密度与准确度同类物
- f) 不同型号的移液管：A级玻璃器或者合适精密度与准确度的同类物。
- g) 消解器：体积为250ml的硼硅酸盐玻璃或者石英容器

9.5 溶剂

- a) 1,5- 二苯卡巴肼，分析纯
- b) 1 mg/kg 的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液：把0.113g的 $K_2Cr_2O_7$ （分析纯）溶于DI水中，然后用去离子水稀释至100g。溶液的保存期限大约1年。称量0.25g该溶液于另一个玻璃器中，用去离子水稀释至100g。
- c) 丙酮，分析纯
- c) 乙醇(96%)，分析纯
- d) 正磷酸溶液(75%)，分析纯
- d) 去离子水，去离子水应该没有干扰

9.6 试样准备

测试之前，样品表面不能有任何污染物、指印或其它外来污点。如果表面涂有薄油，测试之前需要在室温下（不高于35℃）用清洁剂、用合适的溶剂沾湿的软布去除，或者在室温

(不要超过35°C)下用合适的溶剂清洗表面。高于35°C时试样不能强制干燥。不能用碱性溶剂处理样品,因为在碱性溶液会易引起铬酸盐涂层脱落。

如果样品表面有聚合物涂层,可以用细砂纸如型号为800粒度的SiC砂纸轻轻摩擦去除之,但不能将样品表面的铬酸盐涂层也同时去除。也可以应用其它更有效的方法去除涂层。

9.7 测试程序

9.7.1 点测试过程

- a) 将0.4克1,5-二苯卡巴肼溶解于由20毫升丙酮和20毫升乙醇(96%)组成的混合液中。完全溶解后,加入20毫升75%的磷酸溶液和20毫升去离子水。该溶液应在使用前的8小时以内制备。
- b) 向样品表面滴加1到5滴测试液(步骤a制备的)。如果含有六价铬,几分钟内会出现红到紫罗兰的颜色。长时间后出现的颜色不要考虑,因为这时样品正在变干。
- c) 如果样品测试的结果显示阳性,可以认为样品中有六价铬镀层的存在。不需要进行下一步的分析。
- e) 如果测试结果显示阴性,必须进行以下步骤:
 - 在样品表面选择一块未测试过的区域,用精细砂纸如800颗粒度的SiC砂纸轻轻 掉可能已经还原的铬酸盐表层,但不要完全把整个镀层擦掉。
 - 在新擦拭的表面,重复过程 b) 所描述的测试。如果测试的结果显示阳性,样品可以认为有六价铬镀层。
 - 如果测试的结果再次呈阴性,重复过程 d)中第一步,用力把镀层擦得更加深入,然后继续重复过程 d)中的第二步。如果擦到基体表面,测试结果仍然呈阴性,可以认为样品低于六价铬当时测试的检测限。
 - 如果颜色发生变化,在测试过程中分析人员难以判断,滴一滴 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液(浓度为1mg/kg,按9.5 b所述制得)于新擦亮的无镀层的基体上,然后用1滴测试液(9.7.1a步骤中所制得)与其混合。对比从样品中产生的颜色和 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液所产生的颜色。如果颜色相同,或者样品产生的颜色比标准溶液产生的颜色更红,样品点测试的结果显示阳性。否则,测试的结果显示阴性。点测试的检测限为1mg/kg。
- e) 由于对比的目的,样品基体的测试也是相同的。把样品表面所有涂层去除,就可以得到样品基体,譬如,可以用砂纸,或者锉来磨;也可以用酸溶液剥掉镀层。

f) 只要分析人员对点测试的结果不肯定，必须用以下的沸水萃取步骤来证实结果。

9.7.2 沸水萃取步骤

- a) 测试样品的表面积为 $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$ 。对于如按钮小零件或者表面形状没规律的样品，利用适当数量的样品使之总面积达到 $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$ 的要求。
- b) 往一个烧杯（有体积刻度）中加入50ml的去离子水，把样品加入到水中，使水浸过样品，加热烧杯使水至沸腾。在水保持沸腾的状态下，浸滤5分钟。拿掉样品，冷却烧杯使内容物温度至室温。如果水蒸发掉，往烧杯中加入去离子水至50ml。如果溶液呈乳状或者产生沉淀，用滤纸（滤孔为 0.45μ ）过滤到一个干烧杯中。添加1ml的正磷酸溶液（9.5e），混合。把溶液的一半倒入另外一个干烧杯中。添加1ml测试溶液（9.7.1.a）于两个烧杯其中的一个，混合并和其中一个当作空白的烧杯的颜色进行对比。有红色表明六价铬的存在
- c) 如果颜色发生变化，分析人员在测试的过程中难以判断，把溶液的一部分转入吸收池中。在反应2分钟后，在比色仪中测量样品相对于空白的吸收。
- d) 用50ml的去离子水把1ml $1\text{ mg/Kg K}_2\text{CrO}_7$ 标准液（9.5 b）稀释至50ml。添加1ml正磷酸溶液（9.5e）并混合好。添加2ml测试液，混合并测量上述样品的吸收。
- e) 如果从9.7.2c中得到的吸收值相等于又或者高于9.7.2d中得到的值，可以认为样品存在六价铬涂层。否则，测试的结果显示阴性。用 50 cm^2 样品表面积进行沸水萃取测试，它的检测限为 0.02 mg/kg 。

9.8 方法评价

该方法原理得到了IEC TC111WG3组织的研究的评价和支持。该研究志力于金属样品中六价铬的检测。有14个国际实验室参与了该研究。

10 比色法测定六价铬

10.1 范围、应用和方法概述

该方法描述了聚合物材料和电子材料中六价铬Cr(VI)的定量测定程序。六价铬对人类有很大的危害性，被列为诱导有机体突变和致癌的物质。所用可能含有Cr(VI)的样品及实验中用到的试剂均要小心处理及存放。

该方法利用碱性消解法从样品中提取六价铬。研究证实，对于从水溶性和非水溶性的样品中提取Cr(VI)，碱性溶液的提取效果比酸性溶液好。碱性提取液可以最小限度的降低Cr(VI)和Cr(III)间的相互氧化还原反应。

碱性提取液由0.28M Na₂CO₃/0.5M NaOH组成。样品在该溶液中进行消解60min。

提取出来的Cr(VI)的浓度是根据在酸性条件下与1,5-二苯卡巴肼反应来确定的。在该反应中Cr(VI)被还原成Cr(III)，而二苯卡巴肼被氧化成二苯卡巴腓。然后Cr(III)与二苯卡巴腓进一步反应，生成一种红-紫罗兰色的复合物。

该复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。

如果样品中含有大量有机类的污染物，建议碱性消解法后用离子色谱法进行处理，即一定量的碱提液过滤后注射到离子色谱中，Cr(VI)和二苯卡巴肼生成的衍生物，过柱后，在540 nm处作为有色的络合物而被检测到。

也可以利用其它的已被测量体系标准认证生效的消解方法或分析技术（参考10.6.5节的质量管理）。

在比色测试过程中可能存在由六价铬的还原和三价铬的氧化以及颜色干涉引起的干扰问题，因此存在干扰系数；但此干扰系数不仅仅局限于pH值，铁离子、硫、六价钼以及汞盐等。

该方法取自US EPA 3060A 和US EPA 7196A.

10.2 参考资料、标准参考、参考方法和参考材料

a) EPA 方法3060A,“六价铬的碱性消解”, 1996.12。

b) EPA 方法7196A,“六价铬(比色)”, 1992.7.

- c) EPA 方法7199A, “利用离子层析法测定饮用水、地下水和工业废水中的六价铬”,1996.12。
- d) ISO 3613: 2000(E), “锌、镉、铝锌合金以及铝锌合金上铬酸盐涂层——测试方法”。
- e) VDA/ZVO 用法说明草案, “防腐保护层中六价铬的定性定量分析, 第一部分: 定性分析”。
1.1.1 13.03.2003,译自16.09.2003.
- f) EPA 方法 218.6, 修订本3.4, “离子色谱法测定饮用水、地下水和工业废水中溶解的六价铬”, 1999.10.
- g) 新泽西州环境保护和能源部(NJDEPE). NJDEPE 修订方法3060/7196. 1992.。
- h) Vitale, R., Mussoline, G., Petura, J., James, B.,1993. 利用碱消解(修订方法3060)和比色法(方法7196)分析固体材料中的六价铬。环境标准, Inc. Valley Forge,PA 19482.
- i) ASTM (美国测量与材料协会), 1981. 水的氧化还原潜能的标准操作, ASTM 指导意见:D1498-93.
- j) Vitale, R.J., Mussoline, G.R., Petura, J.C. and James, B.R. 1994. 固体中六价铬的提取: 一种碱性消解法的评价. J. Environ. Qual.23:1249-1256.
- k) 美国健康和人类服务局—有毒物质和疾病注册中心。铬的毒物学原理。1993, 4。
- l) James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., and Mussoline, G.R. 1995. 固体中六价铬的提取: 五种方法的比较。环境科学技术. 29:2377-2381.CDROM 3060A-10 版本1. 1996.12.
- m) 美国环保局. 1993. IRIS: 美国环保局的电子数据库。国家药物图书馆, ethesda,MD.
- n) 已被认证的参考材料BCR-680 和BCR-681 (聚乙烯中的Cr)
- o) 已被认证的参考材料BAM-S004 (玻璃中的六价铬)

10.3 术语及定义说明

下面给出了该文件中用到的重要术语的解释说明:

- a) 校准标准液: 通过标准液稀释制备的溶液。校准标准溶液用于校准仪器对被分析物浓度的响应曲线。
- b) 标准溶液: 利用确定的物质在实验室配置的含有一定浓度的被测物的溶液。
- c) 方法检测限: 能被识别和测定的被测物质的最小浓度, 该浓度应比0大, 且有99%的可信度。
- d) 对比样: 该溶液中被测物的浓度已知, 只是用来验证实验室试剂空白。对比样由实验室外部得到, 且和校准物的来源不同。它用来校准实验室或仪器操作。



- e) 实验室复制品：从实验室取出的完全一样的、且用同样的程序分别进行分析的两个样品。这两个样品的分析结果用来说明实验室分析程序的精密度。
- f) 系列物Matrix：含有被分析物的材料或物质，形状和态。
- g) 示踪剂的再生：回收添加到样品中的已知量的被分析物。确定示踪剂的再生是基于被示踪或未被示踪的样品的测试结果。该结果可用来说明样品的基体物是否对分析结果有影响。
- h) 实验室试剂空白：特意分析不含被分析物或参考物时得到的测量值，它用来验证测量供货商及其原料的纯度及其中的污染物。
- i) 被鉴定的参考样品：被公认的权威供应商如NIST, BAM 等证实浓度值一定的参考样品。

10.4 仪器/ 设备和材料

10.4.1 仪器/ 设备

- a) 真空过滤器
- b) 加热搅拌装置：该装置应能使消解溶液在90-95°C 恒温并连续自动搅拌或者具有相同功能的同类物。一种涂有特富龙涂层的磁力搅拌器，它可以搅拌聚合物样品。但不建议用于铁磁性的样品，如金属和电子产品中常含有这种铁磁性成分。这种情况下，建议使用一种有特富龙搅拌轴和搅拌浆的吊挂式搅拌器。
- c) 经校准的pH计：其精度应在 ± 0.03 pH单位，测量pH范围在0—14。
- d) 经校准的天平：精度为0.1mg的分析天平。
- e) 温度计或电热调节器或其它的温度测试仪：测量温度可高达100°C。
- f) 比色仪器：可产生1cm光程且可在540 nm 处使用的分光光度计，或者可产生1cm或更长光程，装有绿—黄滤色器且最大透射比在540 nm 附近的滤色光度计。
- g) 具有或不具有氮气冷却的研磨机：能够研磨聚合物样品和电子元件。

10.4.2 器材

- a) 实验室的器具：所有可以再使用的玻璃器（玻璃、石英、聚乙烯、聚四氟乙烯等等）包括样品池都必须用清洁剂和水浸泡一夜，然后用水清洗，接着用稀释的硝酸和盐酸混合液（硝酸：盐酸：水，1：2：9）浸泡4小时，最后用自来水和超纯水清洗干净。如果通过方法空白分析证明玻璃器是相当干净的，那么以上清洗过程也可以有选择的进行。



- b) 容量瓶合量筒： 1000 ml和100ml 带有塞子的A级玻璃器或者合适精密度与准确度同类物。
- c) 不同型号的移液管：合适精密度与准确度。
- d) 消解器： 体积为250ml的硼硅酸盐玻璃或者石英容器或者其它同类物。
- e) 滤膜（0.45 μ m）： 最好为纤维质或者聚碳酸酯的滤膜。

10.4.3 试剂

- a) 硝酸：浓硝酸，分析纯或光谱纯。20—25 $^{\circ}$ C 避光保存。不要使用已经变黄的浓硝酸，这是由于其中的NO₃⁻ 被光致还原成NO₂⁻，而后者可把Cr(VI)还原。
- b) 碳酸钠：Na₂CO₃，无水，分析纯，20-25 $^{\circ}$ C密封保存。
- c) 氢氧化钠：NaOH，分析纯，20-25 $^{\circ}$ C密封保存。
- d) 氯化镁：MgCl₂ (无水)，分析纯。400mg的MgCl₂相当于100 mg Mg²⁺，20-25 $^{\circ}$ C密封保存。
- e) 磷酸缓冲液：
 - K₂HPO₄：分析纯。
 - KH₂PO₄：分析纯。
 - pH 7的0.5M K₂HPO₄ /0.5M KH₂PO₄ 缓冲液：将87.09 g K₂HPO₄ 和68.04 g KH₂PO₄溶解于700 mL 蒸馏水中，然后移至1L的容量瓶中稀释至刻度线。
- f) 铬酸铅： PbCrO₄，分析纯，20-25 $^{\circ}$ C密封保存。
- g) 消解液：在1L的容量瓶中用蒸馏水溶解20.0 \pm 0.05 g NaOH 和30.0 \pm 0.05 g Na₂CO₃，然后稀释至刻度线。20-25 $^{\circ}$ C下密封保存于聚乙烯瓶中，且每月要重新配制。使用前必须测其pH值，且pH值应在11.5或以上，如果不符合要求，请不要使用。
- h) 重铬酸钾溶液：将141.4 mg的干燥重铬酸钾K₂Cr₂O₇(分析纯)溶解于蒸馏水中，然后稀释至1L (1 mL=50 μ g Cr)。
- i) 重铬酸钾标准液：将10mL的重铬酸钾储备液稀释至100mL (1 mL=5 μ gCr)。
- j) 硫酸10% (v/v)：将经蒸馏得到的或光谱纯的10mL 硫酸H₂SO₄用蒸馏水稀释至100mL。
- k) 二苯卡巴胂溶液：将250 mg 1,5- 二苯卡巴胂溶解于50mL丙酮中，然后储存于棕色瓶中。若该溶液变色请不要使用。
- l) 重铬酸钾K₂Cr₂O₇ 示踪剂(1000 mg/L Cr(VI))：将105 $^{\circ}$ C 干燥后的2.829 g K₂Cr₂O₇ 用蒸馏水溶解于1L的容量瓶中，然后稀释至刻度线。另外，也可使用一种1000 mg/L Cr(VI) 认证的标准液，20-25 $^{\circ}$ C密封保存，有效期6个月。



- m) 重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ ，基体示踪剂(100 mg/L Cr(VI))： 从上述（10.5.1节）制备的1000 mg Cr(VI)/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 示踪剂中取10.0 mL 移入一100mL 的容量瓶，用蒸馏水稀释至刻度线，混合均匀。
- n) 丙酮：分析纯，其容器应避免使用含有可能进入丙酮内的金属或金属边的塞子。
- o) 蒸馏水：应不含干扰物。

10.5 试样准备

用工具采集样品并将其放入不含不锈钢的容器内。

为了降低六价铬的化学活性，分析之前样品及其提取物应在一个合适环境条件下保存。该环境条件为：湿度45—75%，温度15—35℃。

由于提取物中的Cr(VI) 的稳定性并没有被完全弄清楚，所以应尽快对样品进行分析。

含有Cr(VI) 的溶液或废料应妥善处理。例如，可以利用抗坏血酸维生素C或其它的还原剂将Cr(VI) 还原成Cr(III)。

消解前，应把聚合物样品和电子元件粉碎成可通过500目滤网（即#35号黄铜或不锈钢美国标准滤网）。

10.6 测试程序

10.6.1 萃取

- a) 称取5g样品，称量精确度应达到0.1 mg。将称好的样品放入一个合适的干净消解器中。
如果样品中Cr(VI)的浓度可能过高或过低，称取样品的质量也可有所变化。
- b) 对于正交回收测试，另取5g（或其它相同剂量）的样品，且应具有相同的精确度，将其放入另一个合适的消解器中。此时示踪剂应直接加到样品中(见10.4.3.f 或12.4.3.1)。
- c) 用量筒量取 50 ± 1 mL 消解液(10.4.3.g)加入到每个样品中。同时每个样品中还要加入大约400mg的 $MgCl_2$ (10.4.3.d) 和0.5 mL 1.0 M的磷酸缓冲液(10.4.3.e) 。如果该分析方法可以校正Cr的氧化还原，也可以选择性地向溶液中添加 $MgCl_2$ 。对于那些易“漂浮”在消解液面上的聚合物，可加入1—2滴润湿剂（如 Triton X）以便在消解过程中增加样品的润湿性。
用表面皿盖住所有的消解器。
- d) 搅拌加热该溶液至90-95℃，然后在90-95℃恒温至少60min，并继续搅拌。
- e) 将每种溶液继续搅拌并逐渐冷却至室温。将溶液移至过滤器，并将消解容器用蒸馏水冲



洗3次，并把冲洗水也移至过滤器。用0.45 μm 的滤膜过滤。如果用0.45 μm 的滤膜，液体流不下来的话，可以选用大孔径的滤纸（Whatman GFB 或者GFF）来预过滤样品。用蒸馏水冲洗滤瓶和滤网内部，然后将滤液和冲洗水移至一干净的250mL 的容器中。滤膜上的滤饼暂时不动，在评估较低Cr(VI)基体示踪剂回收率时可能会被用到。在 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 下保存该滤饼。

- f) 不断搅拌，缓缓将浓硝酸溶液滴加到该250 mL 的容器中，调节溶液的pH值至 7.5 ± 0.5 。移去搅拌和冲洗装置，将冲洗液收集到烧杯中。将容器中的溶液移至100mL的容量瓶中并用蒸馏水调至刻度线，混合均匀。这时待测样品的消解好的溶液就可用于分析测试了。

10.6.2 显色及测定

- a) 将95 mL待测液移至一干净的100mL 的容器里，加入2.0 mL二苯卡巴肼溶液并搅拌，然后缓慢滴加 H_2SO_4 溶液并调节溶液pH值至 2 ± 0.5 。将溶液移至100mL的定量瓶中并用蒸馏水调至刻度线。静置5到10分钟以使其充分显色。
- b) 将适量的静置后的溶液置于一个1cm的吸收池中，用比色装置测试其在540nm处的吸光率。
- c) 用上述同样的显色程序制备空白样，减去空白吸光度即得校正后的该样品的吸光度。
- d) 从校正后的吸光度，根据校准曲线可以得到溶液中有多少mg/L的铬。

10.6.3 绘制标准曲线

- a) 为了弥补分析过程中消解或其它操作造成的铬的流失，用与上述相同处理样品的程序来处理标准铬试剂。
- b) 因此，用移液管移取一定量的Cr标准液（见10.4.3.i）置于10mL的容量瓶中，配制0.1 到 5 mg/L Cr (VI)的系列标准液。如果样品中Cr (VI)的浓度超出了原来的校准曲线范围，应利用其它浓度范围的校准曲线。
- c) 用同样的方法对标准液和样品进行显色。
- d) 将适量的标准溶液置于一个1cm的吸收池中，用比色装置测试其在540nm处的吸光率。
- e) 用上述同样的显色程序制备空白样，减去空白吸光度即得校正后的吸光度。
- f) 以校正后的吸光率和Cr (VI)的浓度值 ($\mu\text{g/mL}$) 为坐标轴，绘制标准曲线。



10.6.4 分析结果计算

a) 整个样品中Cr (VI) 的浓度(ppm)

— Cr (VI) 浓度= (A*D*F)/S; 其中

— A = 测到的消解液浓度(μg/mL)

— D = 稀释因子

— F = 最终的消解液的体积(mL)

— S = 样品的最初的质量(g)

b) 相对百分偏差

— RPD={ | (S-D) | / [(S+D)/2]} *100; 其中

— S= 最初样品结果 (μg)

— D= 重复样品结果 (μg)

c) 示踪物回收率

— 示踪物百分回收率= {(SSR-SR)/SA} *100; 其中

— SSR = 添加示踪剂的样品的测试结果(μg)

— SR = 未加示踪剂的样品的测试结果(μg)

— SA = 示踪剂的质量(μg)

10.6.5 质量控制

每一批样品均须制备分析一空白样以用于确定有无污染物或其它有潜在影响因子的存在。实验室控制样品：作每批（≤20个）样品中必须有一个作为附加的检验上述方法可行性的对比样，可将示踪溶液(见10.4.3.m)或固体示踪剂PbCrO₄ (见10.4.3.f)加入其50mL的消解液中(见10.4.3.g)。另外，如果条件允许也可使用认证的参考物。示踪物的回收率应在80%到120%的可接受范围内，否则应重复分析这些样品。

每批中必须有一个样品单独制备一复制样。复制样的相对百分偏差应≤20%。

每批（≤20个）样品中必须有一个作为可溶性或不溶性预消解被示踪样品的分析。对于可溶性的被示踪样品，可加入1.0mL或两倍于样品浓度（两者取较大的）的示踪液（见10.4.3.1）。

对于不溶性的被示踪样品，可加入1.0mL或两倍于样品浓度（两者取较大的）

的PbCrO₄（见10.4.3.f）。被示踪样品用消解和比色测试程序进行处理操作。示踪剂的回收率应在75-125%的可接受范围内，否则应再次分析这些样品。



校准曲线应至少包括一空白样和3个标准样，其校准系数应 ≥ 0.99 ，否则应重新制作新的校准曲线。

每进行20个样品的测试都需要用标准样检验标准曲线的准确性。原始标准样和检验标准样的百分比误差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新制作新的校准曲线。

如果样品的浓度高于校准曲线所适用的最高浓度值，可对样品进行稀释。

允许使用其它的消解或测试方法，如果该方法能满足上述质量控制要求，例如，操作基本测量体系可用于Cr (VI) 的分析。

10.7 该方法的评价

由IEC TC111 WG3抽选的自愿实验室做出合适的的数据后，该方法的精密度和准确度及其检测限将会及时更新。

11 利用 CVAAS、AAS、ICP—AES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子元器件中的汞

11.1 范围、应用及方法概述

本文提供了测定电子设备材料中Hg的过程。这些材料一般是聚合物材料、金属材料及电子元器件（印刷线路板、冷阴极荧光灯，Hg开关）。含Hg电池按照电池工业“标准分析方法”（文献6）进行处理。

这个标准描述了冷蒸气原子吸收分光光谱法（CVAAS）、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP—AES）和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等四个方法的使用及制备样品溶液的几个步骤。从中，专业人员可以选用最合适的分析方法。

适量样品进行低温研磨制备成均质状，然后在一定的温度和压力之下，将均质样品消解于浓酸溶液中。为了长期储存Hg，建议使用5.0%的硝酸加上0.05%的重铬酸钾。

最后，利用冷蒸气原子吸收分光光谱法（CVAAS）、原子吸收光谱法AAS、电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP—AES）和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)立即分析溶液，从而确定溶液中的Hg元素。使用CVAAS时，在分析之前Hg被还原成元素的状态。

用于研究的样品在化学消解之前必须经过机械预处理。为满足正确分析的最低需要，本文给出了所能允许的最大颗粒尺寸及样品最小量。在经过消解处理后可能存在固相残留物。所以，应该使用不同的分析手段从而确保残留物中没有目标元素。这些残留物通过不同的化学方法被选择性的溶解并与测试的溶液样品结合。对于消解处理，这里强烈建议使用先进设备。此外，如果用户能确定一种更简单、更适用的方法，也可以使用之。任何偏离本文中报告的过程都应该被评估并加以证明。

实验室人员或者工程技术人员应该在制备过无机分析试样及独立从事过化学操作的人员的指导下使用本文中提到的步骤。

下列几点必须被考虑进去：



- 许多Hg的化合物都是有剧毒的，不能被吞入、吸入或者皮肤吸收。处理Hg的试剂时都必须极其小心。因为实验室中存在Hg的危险，所以所有的实验室器具及样品收集工具都应该被放置与隔绝Hg的环境之下。
- 在进入仪器分析之前，所有的操作都应该在通风橱里进行。
- 这种条件之下，应该有一个避免挥发的冷凝器。
- 使用微波炉时，必须严格按照供应商提供的指示进行操作。

11.2 参考材料

- a) 加利福尼亚环境保护局，标准操作规程（SOP）No.914.S，用于Hg测试的冷阴极荧光灯，包括废物提取试验（WET）及溶出物毒性试验容许程序（TCLP），有毒物质控制校正 No.2，2004。
- b) 电池工业（欧洲便携电池协会（EPBA），日本电池协会（BAJ）及国家电气制造者协会（NEMA），1998，对于使用AAS，ICP-AES及CV确定强碱Mn电池中Hg、Cd及Pb的标准分析方法。
- c) 美国环保局SW-846方法3050B，土壤、淤泥及沉淀物的酸消解。
- d) 美国环保局SW-846方法3052，微波辅助酸消解硅基及有机物基体物质。
- e) 美国环保局SW-846方法7000，Pb、Cd、Cr及Hg的系列测试方法。
- f) 美国环保局SW-846方法6010B电感耦合等离子体原子发射光谱。
- g) 美国环保局SW-846方法7471A，固体及半固体中的水银（Hg）（冷蒸气CV技术手册）。
- h) 美国环保局SW-846方法7470A，废液中的水银（Hg）（冷蒸气CV技术手册）
- i) 美国环保局SW-846方法7474，通过原子荧光光谱确定沉淀物及织物中的水银Hg。
- j) BCR-680，BCR-681：塑料封装及封装材料中的合格参照材料；聚乙烯中As，Br，Cd，Cl，Hg，Pb及S块体的查明。

11.3 术语及定义

本文中用到的关键术语的定义如下：

- a) CCFL (s) :冷阴极荧光灯
- b) PWB (s) : 印刷线路板
- c) ICP-AES (—OES) 电感耦合等离子体—原子发射光谱：利用高频等离子体原子化或者离子化的方法确定样品中目标元素的方法。测量激发原子或离子的能量。通过激发能量对应的波长确定样品中存在的元素。
- d) CVAAS，冷气相原子光谱：此技术基于对Hg蒸汽253.7nm辐射的吸收。在密闭系统中将Hg

还原成原子态并且通入载流气体，Hg蒸汽穿过原子吸收光谱的光路中的一个小单元。被测量的吸收率（峰面积）是Hg浓度的函数

- e) AFS, 原子荧光光谱: 此技术基于高能级的电磁辐射激发气相原子后产生的光发射。对溶液或者固体的分析需要被分析物在导热管、火焰或者石墨熔炉内相对较低的温度下溶解、气化或者原子化。空阴极灯或者激光产生一个共振激发, 并将原子激发到高能级。单色器或者复合光管分散和探测原子荧光, 这类似于原子发射光谱。
- f) ICP-MS 电感耦合等离子体—质谱仪: 通过高频等离子体使样品离子化的方法确定样品所含的目标元素。用质谱仪测出产生的离子数量, 并由目标元素的质/荷比来分析目标元素及其同位素。
- g) 记忆效应: 由于之前等离子体光谱仪或者相关装置中分析的样品中或者标准校准溶液中存在目标元素, 而引起当前分析物的目标元素谱图信号的部分重叠的现象。
- h) 校准标样: 为了绘制标准曲线而有一定浓度的理论分析物的溶液。
- i) 空白溶液: 不含被分析物且其它成份与校准液相同的溶液。
- j) 内标元素: 将相同浓度的元素分别加入到标准校准溶液、空白校准溶液及样品溶液中, 以便于校准非光谱信号干扰及多次使用分析仪器引起的灵敏度的改变。
- k) 探测极限: 对于原子谱线 (ICP/AES(-OES)及AAS) 或挑选出的质/荷比的强度 (ICP/MS) 或空白校正溶液被测量10次后的背景强度等, 能够产生三倍标准偏差的浓度。
- l) 质量控制: 为了确保数据的可靠性, 保证分析在明确的标准下精确执行的过程。

11.4 仪器/设备及材料

- a) 刻度: 精确到0.1mg
- b) 热消解器: 配有有导管、回流冷却装置和吸收容器 (为了消解金属及电子材料)
- c) 微波试样制备系统: 装有样品固定器和高压聚四氟乙烯—四氟乙烯 (PTFE—TFE) 容器 (为了消解聚合物)
- d) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪: ICP—AES (—OES)
- e) 冷蒸汽原子吸收光谱仪: CVAAS
- f) 电感耦合等离子体质谱仪: ICP—MS g) 原子荧光光谱仪: AFS
- h) 耐氢氟酸的样品固定器: 已被处理过的能耐氢氟酸的样品固定器 (样品被插入此部分)
- i) 氙气: 纯度99.99% (体积比) 的氙气 一般来说, 玻璃器具的收集与存放是不依赖于分析样品类型, 但对于Hg的分析是一个关键的部分。因为要保证Hg分析方法的灵敏度, 所有每一步的取样都必须极其小心。所有的取样、储存与操作装置都必须远离或者隔绝Hg。在室温下以50%的硝酸浸泡所有的玻璃器具24小时, 然后以18 M—ohm ASTM Type 1型水彻底清洗



- j) 烧瓶容积：如25ml、250ml等；
- k) 滴管：1ml、2ml、5ml、10ml等；
- l) 微量滴管：200 μ L、500 μ L、1000 μ L等；
- m) 厄特曼过滤器；
- n) 玻璃纤维过滤器0.45 μ m（用于消解金属及电子材料）
- o) 用于标准溶液及消解溶液的塑料容器；

11.5 试剂

- a) 水：ISO 2696：1987确定的一级，用于制备及溶解所有的样品溶液
- b) 硝酸：ρ (HNO₃) 1.4g/ml,65%,痕量金属等级；
- c) 盐酸：ρ (HCl) 1.16g/ml,37%,痕量金属等级；
- d) 高锰酸钾：G.R.5%水溶液 (w/v) 每100ml水溶液溶解5g高锰酸钾；
- e) 氯化钠-羟胺盐酸溶液：每100ml水溶液溶解12g氯化钠及12g羟胺盐酸；
- f) 四氢氟硼酸盐溶液：HBF₄ 50%；
- g) 双氧水：H₂O₂ (30%)；
- h) 氢氧化钠：薄片 NaOH薄片；
- i) 四氢硼酸钠：NaBH₄；
- j) 硼酸钾, NaOH, 在0.05%NaOH中添加1%G.R.: 在容积为1升的烧瓶中添加0.05克NaOH, 然后加入大约1000毫升水, 加10.0克硼酸钾并搅拌溶解。水稀释；
- k) 含Hg1000 μ g/ml的标准溶液；

11.5.1 污染

使用这些装置在9~10g的范围内工作时主要的误差来自于污染。在使用各种方法或者器具时必须十分小心从而把这种污染降到最低。以下的预处理可以在一定程度上避免样品的污染：

- a) 只用蒸馏水或者去离子水。所有的这些材料在与水接触时都必须在中性的不活泼的塑料容器中。纯水即使储存于聚四氟乙烯 (PTFE) 也能在很短的时间内滤去杂质；
- b) 制备样品的化学药品是污染的主要来源。所以只能使用隔绝于Hg的试剂；
- c) 强烈建议使用还原剂及化学药品之前测量其空白值；
- d) 烧杯、滴管及定容烧瓶是金属污染的主要来源。所以处理样品时最好使用中性的惰性塑料；



- e) 使用ICP-AES (—OES) 和ICP-MS时, 如果Hg的浓度很高, 容易发生记忆效应。所以含高浓度Hg的溶液必须稀释。如果通过稀释不能减小记忆效应, 则必须清洗仪器。

11.6 样品制备

11.6.1 测试部分

可以根据该标准选择性的使用不同的分析过程。为了保证分析结果的可靠需要不同量的样品。如果是电子元器件, 样品在化学消解之前, 首先应该选用恰当的方法进行机械处理 (如研磨、球磨或者球磨—切割) 成粉末。为了确保样品的代表性, 颗粒的尺寸应与样品实际用量成函数关系 (见样品制备的相关标准)。

这种方法制备出的浓溶液可以直接用于AFS、ICP-AES (—OES) 和ICP-MS, 消解液可以直接进行分析。使用CVAAS (冷气相原子吸收光谱) 时, 分析之前必须将Hg还原成元素状态。

11.6.2 湿消解 (用于消解金属材料与电子材料)

a) 试样制备的一般方法

—称大约1g的样品放入反应皿, 加30ml浓硝酸。反应皿装有回流冷却装置及配有10ml 0.5M 硝酸溶液的吸收装置。在程序升温之前, 在室温下消解一小时, 程序升温至90°C, 在90°C下消解两小时, 然后室温冷却。吸收管的容量被计入反应装置。获得的溶液 (如果试样被彻底消解) 转入250ml容积的烧瓶中并注入5%的HNO₃至刻度。

—如果没有被完全消解 (如印刷线路板、CCFL等), 样品应该用0.45 μm的纤维过滤。固相残留物用15mL 5% HNO₃清洗四次。获得的溶液被导入250ml容积的烧瓶中并加5%的硝酸至刻度。。

—如果过滤器上有样品残留物, 必须使用恰当的方法 (如X射线嫩光谱仪 (EDXRF)) 检测以便确定其不含目标元素

b) 含有锆 (Zr)、铪 (Hf)、钛 (Ti)、铜 (Cu)、银 (Ag)、钽 (Ta)、铌 (Nb) 或钨 (W) 的材料的消解

—称出大约1g的样品放入干净的干燥的反应容器中, 加入20ml浓盐酸和10ml浓硝酸。反应装置装有回流冷却装置及含有10ml 0.5M 硝酸溶液的吸收装置。在温度图开始之前, 在95°C ± 5°C下消解15分钟。把样品从热的消解器中取出, 在室温下冷却。

—如果样品未被完全消解。反复加王水及加热, 直到样品被完全消解。每次加酸之后, 都应清洗容器的壁以便粘在上面的样品重新回到溶液中。

—样品被完全消解之后, 向反应容器中加入20ml水与15mlKMnO₄溶液。彻底混合并在95°C ± 5



℃加热30分钟。冷却到室温之后，溶液通过过滤器，然后定量导入100ml容积的烧瓶中。溶液被导入漏斗时必须使用玻璃棒导流以免滴落或者飞溅。用水清洗反应容器、冷凝器和吸收器管路。将清洗获得的溶液导入250ml容积的烧瓶中。加6ml氯化钠-羟胺盐酸溶液还原多余的KMnO₄。用水稀释消解样品溶液并彻底混合一直到标记。

11.6.3 用 HNO₃/HBF₄/H₂O₂ 微波消解

称大约100mg的塑料材料置于聚四氟乙烯-四氟乙烯 (PTFE-TFE) 的容器中，加入5ml浓硝酸、1.5ml浓度50%的HBF₄溶液、1.5ml浓度30%的H₂O₂和1ml水。然后将容器封闭，并按照前面提到的程序在微波炉里进行消解。附录里给出了使用的微波炉。

容器冷却到室温后（大约需要1小时），打开容器。溶液用厄特曼过滤器导入25ml容积的烧瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，充分混合。如果过滤器上有样品残留物，必须使用恰当的方法（如X射线嫩光谱仪（EDXRF））检测以便确定是否含有目标元素。

11.7 测定过程

11.7.1 标准溶液制备/储备液制备

a) ICP-AES (OES) 和 AFS:

— 储备液：1ml标准汞溶液13.5.K(对应1000 μg汞)配制成100ml，为了长期储备，汞标液中应该添加1~2滴KMnO₄示踪液。

b) CVAAS和ICP-MS:

- 储备液：标准汞溶液13.5.K
- 标准溶液
- 1 μg/ml的 Hg（含在1.5%的HNO₃中，加入几滴5% KMnO₄溶液以使其稳定）
- 校准梯度体积：100 μl、200 μl、500 μl
- 对应于100ng、200ng、500ng Hg
- 稀释剂：1.5%硝酸
- 校准体积：10ml
- 还原剂：3%NaBH₄（溶于1%的NaOH溶液中）：把NaOH片和NaBH₄粉末溶于去离子水中并过滤

标准溶液应储存于内壁为塑料的容器中。浓度为1000 μg/ml或更高的储备液应该在至少一年內是稳定的。浓度小于1 μg/L溶液应由每天制备。



储存容器的内壁对溶液的吸附对汞标准溶液的稳定性有较大的影响。因而，建议加入几滴5%的KMnO₄溶液以稳定该标准溶液。

11.7.2 校准

- a) 检查并确定仪器能正常运行
- b) 仪器在正常工作状态下，设置仪器参数，产生一个直线回归，并确定校准系数（R²）不小于0.9995
- c) 用空白校准溶液校准仪器（这里要确保空白度低于该方法的检测限MDL）。如果空白校准溶液的测试结果是高于MDL，应检查仪器及操作过程直到解决问题
- d) 用由汞标样制备的三种标准溶液校准仪器，校准溶液的范围不应该高于两个量级。如果分析结果在真实值的±10%范围内，则认为仪器是正常的。否则应重新分析。如果分析结果仍然超过真实值±10%，应检查仪器直到问题解决
- e) 对于CVAAS 按照以下步骤建立标准曲线：
 - 使用合适的微升滴管，分别将100μL，200μL，500μL的标准溶液（对应于100ng、200ng、500ng Hg）滴加到10ml 1.5%的硝酸溶液中，测量并建立校准图。

11.7.3 仪器性能

注意：对于CVAAS操作，必须将标准溶液或消解溶液移至氢化物系统的烧杯中。按照说明书的指示进行操作。对于AFS、ICP—AES（—OES）和ICP-MS，可以直接测量消解溶液。

- a) 在最初的校准之后，用质量控制材料校准仪器。如果分析结果在真实值的±10%范围内，可以进行样品分析；否则检查分析过程、仪器操作及其本身直到解决问题。
- b) 在分析的过程中，对每批或者每十个样品（进行空白溶液测试。该方法的空白溶液分析结果应该低于MDL，否则重新分析。如果结果仍然高于MDL，应该停止分析过程，然后重新校准仪器，并分析前十个样品。
- c) 在分析的过程中，对每批或者每十个样品（用较大者）进行标准溶液的分析。如果分析结果在真实值的±10%的范围内，则仪器正常；否则重新进行标准溶液的分析，如果仍然超过±10%，应重新校准仪器并分析前十个样品。



11.7.4 仪器参数

a)CVAAS

- 光源：无极放电灯或空阴极灯
- 波长：253.7nm
- 吹扫气体：N₂或者Ar
- 还原剂：3%NaBH₄（在1%NaOH溶液中）

b)ICP-AES

- Hg 波长：194.227nm
- 射频发生器功率：1150W
- 频率：27.12MHz
- 载流氩气：0.16MPa，冷却气体：14L/min，辅助气体：0.5L/min
- 样品更新速率：1.6ml/min

c)ICP-MS

- Hg的质/荷比：m/z=199,200,201,202
- 射频发生器功率：1200W
- 频率：27.12MHz
- 载流氩气：0.28 Mpa,冷却气体：16L/min,辅助气体：1.0L/min

d)AFS

- 光源：Hg中空阴极灯，电流：30mA，波长：253.7nm
- 负高压：360V
- 烤箱温度：800℃
- 载流氩气：600ml/min,过滤气体：1000ml/min
- 清洗溶液：6%硝酸

11.7.5 样品分析

分析空白溶液、样品溶液及被示踪溶液。每个样品应该分析两次，相对偏差不应该高于10%并且被示踪样品的恢复应该在90%~110%之间

如果样品溶液的浓度没在校准标准的范围之内，可制备一系列的样品稀释溶液或加入标准溶液



使其该范围含盖该样品浓度。

a) CV-AAS : 将100 μ L的样品溶液加入到10ml 1.5%的硝酸中, 然后进行测量。

11.7.6 计算分析结果

11.7.5中测量的浓度是样品溶液中汞的浓度。样品中汞的浓度可以通过以下方程式来计算。

a) ICP-AES

$$- \text{汞} (\mu\text{g/g}) = (A1-A2) V/m$$

- A1是样品溶液中每个目标元素的浓度, 单位为mg/l。

A2 实验室空白溶液中每个目标元素的浓度, 单位为mg/l。

V 样品溶液中的总体积, 单位ml(根据稀释的级别)和m。样品质量的单位为g。

b) AFS 和ICP-MS

$$- \text{汞} (\mu\text{g/g}) = (A1-A2) V / (1000m)$$

11.8 方法的评估

IEC TC111 WG3 特别工作小组抽选的实验室做出合适的的数据后, 该方法的精密度和准确度、检测限以及任何确保测定数据准确的操作或方法改进都将会及时更新。

11.9 附录

表9: 消解样品用微波炉表 (功率输出及12容器)

步骤	时间 (min)	输出功率 (W)	压力极限 (hPa)
1	5	400	35
2	5	600	35
3	12	800	35
4	20	800	40
5	3	500	40
通气	20	0	—

12 用 ICP-AES、ICP-MS 和 AAS 测定聚合物材料中的铅和镉

12.1 范围、应用和方法概述

这个文件规定了电子设备中使用的聚合物材料中铅（Pb）和镉（Cd）的测定方法。该文件描述了三种方法（ICP/AES，ICP/MS和AAS）以及几种化学样品制备方法，如大部分分析均需要用到的样品溶液。

根据第六章描述的方法准备并研磨样品，使其满足合适的尺寸。正如本文所详细描述的那样，测试液制备方法的不同，样品的需要量也可能会有改变。可通过干灰化或用硝酸或硫酸消解样品法来制备测试液。酸消解可以采用微波消解脉管这样一种密闭系统来进行操作。根据特定元素的不同，消解的具体方法也不同——具体方法将在本文中给出。关于这些特定元素的信息可以从预先进行的筛选实验中获得。最后，制备的消解液中的元素镉和铅能可用ICP/AES，ICP/MS同时检测，或只使用AAS。

通过ICP/AES，ICP/MS或AAS对目标元素进行分析具有高精度（低百分比中的不确定性）和高灵敏度（到ppb级）的特点，但是仍然有一些局限性：这个方法对含有碳氟化合物的材料不适用；如果在消解过程中使用了硫酸，那么将有铅损失的风险，由此导致分析值偏小。因此强烈推荐使用合适而复杂的设备。但是，如果专家能够保证其适用性，可以选用其它更简单的方法，比如用添加硼酸来代替使用耐氢氟酸的容器。附件中给出了经常发生的干扰光谱。

这个标准所要求的工作意味着使用有毒有害物质。在本文中给出详细的警告。

12.2 参考，标准参考，参考方法和参考材料

- a) EN ISO 11885: 1998水质—采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定33种元素
- b) ISO 17294-1: 水质—电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）在元素测定方面的应用—部分1：一般指南和基础知识
- c) EPA方法6010B: 1996Rev2电感耦合等离子体-原子光谱学
- d) JISK 0102-54(Pb)-AAS, ICP-AES, ICP-MS
- e) JISK 0102-55(Cd)-AAS, ICP-AES, ICP-MS

- f) ISO 5725系列：测试方法和结果的准确性（真实性和精确性）
- g) JISK 0116：原子发射光谱的一般规则
- h) JISK 0133：高频等离子体质谱的一般规则
- i) ISO 3856-4：1984：对Cd的分析方法
- j) EN ISO 5961：1995：对Pb和Cd的分析方法
- k) BCR-680和BCR-681（聚乙烯中的Cd和Pb）
- l) VDA参考材料（聚乙烯中的Cd；4种浓度级别）

12.3 术语和定义

- a) 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）（-OES）：用高频等离子体将样品进行雾化和离子化，然后测定样品中所含目标元素的方法。测量受激发的原子或离子发射的能量，发射的能量的波长对应于样品中的特定元素。
- b) 电感耦合等离子体—质谱（ICP-MS）：通过用高频等离子体将样品进行离子化的方法测定样品中所含目标元素。用质谱测定产生的离子，从而可以得到目标元素的质/荷比（ m/z ），从而进一步分析元素或其同位素。
- c) 原子吸收光谱（AAS）：通过采用空气-乙炔火焰来喷雾和激发样品以及测量获得的原子吸收线的吸收的方式来测定样品中目标元素的方法。
- d) 光谱界面：由其光谱线接近目标元素光谱线的原子或离子导致的干扰或由其质荷比接近目标元素质荷比的原子或多原子离子导致的干扰。前一种干扰发生在ICP/AES(-OES)或AAS方法中，它是由光谱的重叠引起的；后一种干扰发生在ICP/MS方法中，它是由质谱的重叠引起的。
- e) 记忆效应：由以前在高频等离子体光谱仪或随带设备上分析含有目标元素的样品或标准校正溶液而引起的现象，且与目前分析物中的目标元素特征光谱产生部分重叠。
- f) 检测样溶液：用于测量的样品。
- g) 校准标准溶液：含有一定浓度待测物的溶液，它可用来做校准曲线。
- h) 校准空白溶液：组成与不含待测物的校准用标准溶液相同的溶液。
- i) 内标元素：加在具有相同浓度的校准用标准溶液、校准用空白溶液和样品溶液中的元素。这些元素的加入是为了调节分析仪器的使用过程中的非谱线干扰和随时间产生的变化。
- j) 实验室空白试剂：一个试剂水或其它空白基体。用处理样品的方法处理该试剂水或其它空白基体，并用分析方法进行测试，其目的是为了测定实验室、设备和试剂的污染或其它干扰（包括与玻璃器皿和其它设备的接触、添加溶剂或试剂）。

- k) 读取设备：在ICP/AES(-OES)和AAS中，发射强度与目标元素的浓度成比例；或在ICP/MS中离子电流与目标元素的质荷比成比例。
- l) 检测限：当对校准空白样进行连续10次的测量，发现对于原子谱线（ICP/AES(-OES)和AAS）的强度和选择的质荷比（ICP/MS）的强度或背底强度能够产生三倍于标准的偏差时的浓度。
- m) 分辨率：光谱仪能够分辨两个非常临近谱线的能力。
- n) 质量控制：为了保证数据可靠性而进行的使分析结果符合额定标准的程序。

12.4 仪器/设备和材料

12.4.1 仪器/设备

- a) ICP/AES(-OES)：应有以下部件：样品支架、等离子喷枪、连接电路、离子透镜、质量分离器、光学单位、探测器、控制系统和数据输出装置。
- b) ICP/MS：应有以下部件：样品支架、稳弧剂、连接电路、离子透镜、质量分离器、探测器、真空容器、控制系统和数据输出装置。
- c) AAS：应有以下部件：一个单槽燃烧器头、中空的阴极灯、探测器、数据处理器和控制系统。
- d) 耐氢氟酸的样品容器：该容器的样品嵌入部分和吹焰器已做了耐氢氟酸的处理。
- e) 氩气：气体纯度高于99.99%（体积分数）。
- f) 乙炔气：气体纯度高于99.99%（体积分数）。
- g) 天平：精度为0.1mg量级。
- h) 玻璃器皿：所有的玻璃器皿在使用前都需用体积分数为10%的硝酸清洗。
- 长颈烧瓶：100ml
 - 烧杯：100ml, 200ml等
 - 容量瓶：50ml, 100ml, 200ml等
 - 移液管：1ml, 5ml, 10ml, 20ml等
 - 漏斗
 - 表面皿
 - 坩埚：50ml, 150ml等



- i) 白金坩埚： 50ml, 150ml等
- j) 瓷坩埚： 比如50ml, 150ml等
- k) PTFE/PFA（聚四氟乙烯/有侧链的聚四氟乙烯）器材：所有器材在使用前都需用体积分数为10%的硝酸清洗。
 - 烧杯： 100ml, 200ml等
 - 容量瓶： 100ml, 200ml, 500ml等
- l) 微量吸移管： 10 μ l, 100 μ l, 200 μ l等
- m) 容器：用于存放标准溶液和校准用标准溶液
 - 用于元素浓度分析的普通容器，由高密度聚乙烯制成；用于超示踪量级测定的容器应由聚四氟乙烯（PFA）或氟化乙丙烯（FEP）制成。在选用任一种容器时，使用者必须确认所选容器的适用性。
- n) 电热板或热砂浴
- o) 马弗炉：可在450 \pm 25 $^{\circ}$ C保温。
- p) 本生喷灯或相似的煤气喷灯
- q) 微波消解系统

注：对于用于个人实验室的专门的模型和微波设备，制造商有许多安全和操作规范。分析人员需要查阅专门的设备手册、制造商和文献，以便对微波设备进行适当而安全的操作。
- r) 微波消解罐：100ml等
- s) 耐热绝热板
- t) 滤纸

12.5 试剂

为了在痕迹量级测定元素，试剂必须具有极高的纯度。与被测定的最低浓度相比，那些分析物或试剂、水中的干扰物质的浓度是可以忽略的。

- a) 水：ISO 3696：1987中指定的等级为1、用于所有样品溶液的制备和稀释的水。
- b) 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/ml}$, 95%
- c) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{g/ml}$, 65%
- d) 过氧化氢： $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1.10\text{g/ml}$, 30%
- e) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$, 37%
- f) 氢氟酸： $\rho(\text{HF})=\text{ISO } 40 \approx 42\%$ ；JIS 46 $\approx 48\%$



g) 硼酸 (HBO_3)

h) 铅浓度为 $1000\mu\text{g/l}$ 的标准溶液

i) 镉浓度为 $1000\mu\text{g/l}$ 的标准溶液

j) 内标溶液

— 将使用不干扰目标元素的内标元素。而且样品溶液中内标元素的含量必须在可以忽略的量级。Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi和Y可以用来作内标元素。

— 使用ICP/AES(-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 $1000\mu\text{g/l}$ 。

注: 在这个方法中, 没有精确定义每一种需使用的试剂的毒性。然而, 每一种化合物都须被当作对健康有害的物质来对待。从这个观点出发, 推荐无论使用什么方法都要尽可能低的暴露化合物。



注：制备方法包括了强酸的使用，这些强酸是腐蚀品，并会导致灼伤。处理这些酸的时候必须穿戴实验服、手套和安全眼镜。

注：硝酸会挥发有毒蒸汽。因为存在有毒气体释放的可能性，所以在消解和向样品中添加酸的操作通常在通风橱中进行。

注：从等离子体中产生的废气应该由烟雾回收系统排走。

注：在使用氢氟酸时需要特别的预防措施。

12.6 样品制备

12.6.1 测试部分

为了获得需要的结果，可以根据标准来选用不同的分析手段，而分析手段不同，则所需样品的数量也不同。通常建议开始时选用大量的样品。对于更进一步的考虑来说会看到风险。

对于湿酸消解法，用于研磨、碾磨或切削的400mg样品应精确测量到0.1mg量级；对于干灰化法或酸消解封闭系统，用于研磨、碾磨或切削的200mg样品应精确测量到0.1mg量级。

12.6.2 试液的制备

12.6.2.1 干灰化法

a)当样品中不含卤素化合物时（该信息可从预先的筛选实验中获得）

—将称量好的样品放在坩埚中，坩埚置于耐热绝热板中的孔中。然后平缓加热坩埚，为了适当通风和注意样品没有被点燃，加热是在一个通风柜的燃烧室中进行的。当样品已被消解成一个焦块，逐渐升温直到挥发的消解产物已被充分排出，最后只留下干的碳质残渣。然后将坩埚及其里面的物质移入450±25℃的马弗炉，炉门不紧闭以提供足够的空气来氧化碳。再后，将坩埚及其里面的物质从炉中取出冷却至室温。加入5ml硝酸，将合成溶液移至容量瓶中，并加水至50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以50ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入500μl和500nl的内标，而且内标必须在加水之前加入。

b)当样品中含有卤素化合物时（该信息可从预先的筛选实验中获得）

—称量好的样品被放在坩埚中。加入10到15ml的硫酸，然后将坩埚及其里面的物质放在电热板或砂浴上缓慢加热，直到塑料熔化并变黑。再后加入5ml硝酸，并继续加热直到塑料完全降解并产生白烟。

- c)冷却后，将坩埚放入保温在 $450\pm 25^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中，样品被蒸发，干燥和灰化，直到碳被完全地燃烧。灰化后，加入5ml硝酸，然后将合成溶液移入50ml容量瓶中，并用水加至50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以50ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入500 μl 和500nl的内标，而且内标必须在加水之前加入。
- d) 如果有样品遗留物，用离心机或滤纸将它们分离。为确定目标元素缺失，残渣必须用合适的测量手段（如：EDXRF）来检测。

12.6.2.2 湿法酸消解

该方法只用于对镉的测定。因为在使用硫酸时，会由于生成硫酸铅而导致铅损失，所以该方法对铅的测定不适用。

- a)将称量的样品放入长颈瓶。加入5ml硫酸和1ml硝酸，然后加热长颈瓶直到样品灰化并产生白烟。停止加热，加入少量硝酸（约0.5ml），然后继续加热直到白烟产生。重复以上加热和用硝酸消解的过程，直到消解后的溶液变成浅黄色。
- b)然后冷却样品数分钟。加入少量过氧化氢（一次几毫升），然后再次加热直到产生白烟。冷却后，将溶液移入100ml容量瓶，并加水至100ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以100ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入1000 μl 和1000nl的内标，而且内标必须在加水之前加入。
- c)当一般的消解方法不足以消解或样品中含有二氧化硅^{*}、钛^{*}等时（该信息可从预先的筛选实验中获得）
- 将称量的样品放入长颈瓶。加入5ml硫酸和1ml硝酸，然后加热长颈瓶直到样品灰化并产生白烟。停止加热，加入少量硝酸（约0.5ml），然后继续加热直到白烟产生。重复以上加热和用硝酸消解的过程，直到消解后的溶液变成浅黄色。
- 然后冷却样品数分钟。加入少量过氧化氢（一次几毫升），然后再次加热直到产生白烟。冷实现氟化物的络合以保护石英的等离子喷枪（此时没有防酸的样品支架可供使用）。冷却后，将溶液移入100ml容量瓶，并加水至100ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之



前加入：以100ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入1000 μ l和1000nl的内标（5.10），而且内标必须在加水之前加入。

d)如果有样品遗留物，用离心机或滤纸将它们过滤。为确定目标元素缺失，残渣必须用合适的测量手段（如：EDXRF）来检测。

12.6.2.3 封闭系统酸消解

a)将称量的样品放入微波消解脉管，加入5ml硝酸。可以添加少量或起催化作用的量（比如0.1到1ml）的过氧化氢来促进有机物的完全氧化。脉管用盖盖上，放置在一个微波消解装置中。样品在微波炉中按照预先制定的程序进行消解。冷却后，将溶液移入50ml容量瓶，并加水至50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以50ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入500 μ l和500nl的内标，而且内标必须在加水之前加入。

注：只有在知道样品的活性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。当样品中可能含有大量易氧化有机成分时，不要添加过氧化氢。

b)当消解不完全或样品中含有二氧化硅^{*}、钛^{*}等时（该信息可从预先的筛选实验中获得）

—将称量的样品放入微波消解脉管。加入5ml硝酸和1ml氢氟酸。可以添加少量或起催化作用的量（比如0.1到1ml）的过氧化氢来促进有机物的完全氧化。脉管用盖盖上，放置在一个微波消解装置中。样品在微波炉中按照预先制定的程序进行消解。可以加入硼酸来实现氟化物的络合以保护石英的等离子喷枪（此时没有防酸的样品支架可供使用）。冷却后，将溶液移入50ml容量瓶，并加水至50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以50ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入500 μ l和500nl的内标，而且内标必须在加水之前加入。

注：只有在知道样品的活性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。当样品中可能含有大量易氧化有机成分时，不要添加过氧化氢。

c) 如果有样品遗留物，用离心机或滤纸将它们过滤。为确定目标元素缺失，残渣必须用合适的测量手段（如：EDXRF）来检测。



12.6.3 实验室试剂空白液的制备

制备程序与样品制备相同，只是此时溶液中不含样品。

12.7 测试步骤

通常，应该假设样品是由未知成分组成。这样的话，推荐使用内标法（强度比较法）。如果必要，可以使用标准添加物。如果没有干扰物或样品成分已知，则可以运用校准曲线法。

注：所有情况下酸浓度都应该与样品一致。

12.7.1 校准溶液的制备

制备校准用空白溶液和三种校准标准来作校准溶液。

逐渐稀释每一种标准元素溶液后，将每种元素都含有0-100 μg 的稀释的标准溶液移入100ml的容量瓶中。接下来，就内标法而言，添加每一种试剂和对内标溶液来说适合的溶剂量，用来达到和样品溶液相同的试剂浓度。合成溶液是校准标准溶液的混合液。

12.7.2 校准曲线的制定

采用分光计来定量分析。一些按照14.7.1获得的溶液被乙炔焰或空气焰喷入氩等离子体中。当样品溶液含有氢氟酸时，必须使用不受氢氟酸腐蚀的样品容器。

a) ICP/AES(-OES)

一测定目标元素的发射强度的读数，如果需要，内标元素的发射强度的读数也能被测定。在校准曲线法中，显示了目标元素的发射强度与它们浓度关系的曲线被作为校准曲线来制定。在内标法中，显示了目标元素强度与浓度关系（与内标元素有关）的曲线被作为校准曲线来制定。

—推荐的波长和干扰元素在附录的表13 中给出。

b) ICP/MS

—测定目标元素的质荷比读数，如果需要，内标元素的质荷比读数也能被测定。在校准曲线法中，显示了目标元素质荷比强度与其浓度关系的曲线被作为校准曲线来制定。在内标法中，显示了目标元素强度与浓度关系（与内标元素有关）的曲线被作为校准曲线来制定。

—基于数据定义的质荷比在附录的表14 中给出。

c) AAS

—测定目标元素的吸收强度读数。在校准法中，显示了目标元素吸收强度与浓度关系的曲线被作为校准曲线来制定。

—波长可以在附录表15 中选择，这些波长是典型的元素测量波长。在共存物质的干扰下，必须使用不会干扰校准范围的任一波长，或者必须用适当的方法调整干扰体积。

12.7.4 计算

在12.7.3 中测量的浓度是在样品溶液中每种元素的浓度。这些浓度可以用方程算出：

$$\text{镉或铅}(\mu\text{g/g})=(A1-A2)\times V/m$$

式中，A1 是样品溶液中每种目标元素的浓度，单位为mg/l；A2 是实验室试剂空白液中每种目标元素的浓度，单位为mg/l；V 是样品溶液的总体积（根据采用的特定稀释方法的不同而不同），单位为ml；m 是测量的样品质量，单位为g。

（原文漏了几个小节）

12.8 方法评估

IEC TC 111 WG3 特别工作小组抽选的实验室做出合适的的数据后，该方法的精密度和准确度、检测限以及任何确保测定数据准确的操作或方法改进都将会及时更新。

12.9 附录

12.9.1 ICP/AES(-OES)

表10：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	+	+	++	+++	+ v	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	-	-	+	-	+++

当引入1000ppm的样品时，该表显示了镉和铅的波长干扰强度。

+ 没有干扰或干扰很小（典型情况是小于0.05ppm）

++ 中等干扰（典型情况是在0.05ppm和0.2ppm之间）

+++ 强干扰（典型情况是大于0.2ppm）

12.9.2 ICP/MS

如果能找到一个稳定的同位素，可以用测量质量/电荷同位素的数量来估计光谱干扰的等级。如果样品中含有锡或钼，必须注意镉质量测量中的正干扰。

表11：质荷比样品

元素	同位素	同量/同质异位素	多原子离子
Cd	111Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	112 Cd	Sn	MoO, MoOH
	113Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	114Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	204Pb		

12.9.3 AAS

推荐AAS的测量波长

表15: AAS波长的例子

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，气体类型：乙炔/空气

13 利用 CV-AAS、AFS 和 ICP—AES/MS 测定聚合物、金属和电子元器件中的汞

13.1 范围、应用及方法概述

本文提供了测定电子设备材料中 Hg 的过程。这些材料包括聚合物材料、金属材料及电子元器件（印刷线路板、冷阴极荧光灯，含 Hg 开关）。含 Hg 电池按照电池工业“标准分析方法”（文献 b）进行处理。

这个标准描述了冷蒸汽原子吸收分光光谱法（CVAAS）、原子吸收光谱法（AFS）、电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP—AES/OES）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）等四个方法的使用及制备样品溶液的几个步骤，专业人员可以从中选用一个最为合适的分析方法。将适量样品用低温研磨制备成均质状，然后在一定的温度和压力之下，将均质样品置于浓酸溶液中进行消解。为了长期储存Hg，消解后的样品溶液应该在4°C保存，以减少其挥发。建议使用1-2滴重铬酸钾。

最后，利用冷蒸汽原子吸收分光光谱法（CVAAS）、或是原子吸收光谱法 AAS、电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP—AES）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测试所得溶液，对于已经消解的溶液可以直接进行检测。在使用 CVAAS（冷蒸汽原子吸收分光光谱法）的过程中，Hg 在分析之前已被还原成元素状态。

用于研究的样品在化学消解之前必须经过机械预处理。为满足正确分析的最低要求，本文给出了所能允许的最大颗粒尺寸及样品最小量。在经过消解处理后极有可能存在固相残留物。所以，应该使用不同的分析手段以确保这些残留物中不含有目标元素。这些残留物通过选择不同的化学方法并结合测试样品溶液进行溶解。对于消解处理，这里强烈建议使用先进设备。然而，即使用户能确定一种更简单、更合适的方法，后者同样适用。任何偏离本文中所描述的测试过程都应该被评估并在测试报告中加以注明。

建议实验室人员和/或者工艺员应该在有无机分析试样制备经验及独立从事过化学工作的专业人员的指导下使用这些步骤。

下列几点必须得考虑：

- a) 许多 Hg 的化合物，如果吞入、吸入或者被皮肤吸收都是有剧毒的。在处理 Hg 的浓缩试剂时都必须极其小心。因为在一些实验环境中存在 Hg 的危险，所以所有的实验室器具及样品收集工具都应该保存在无汞的环境下。
- b) 在进入仪器分析之前，所有的操作都应该在通风橱里进行。
- c) 这种条件之下，应该有一个避免挥发的冷凝器。
- d) 使用微波炉时，必须严格按照厂商提示进行操作。

13.2 参考（参考标准，参考方法和参考材料）

- a) 加利福尼亚环境保护局，标准操作规程（SOP）No.914-S，用于 Hg 测试的冷阴极荧光灯法，包括废物提取试验（WET）及溶出物毒性试验容许程序（TCLP），有毒物质控制修正部分 No.2，2004。
- b) 电池工业：欧洲便携电池协会（EPBA），日本电池协会（BAJ）及国家电气制造者协会（NEMA），1998，使用 AAS，ICP—AES 及 CV 检测碱锰电池中汞、镉及铅的标准分析方法。
- c) 美国环保局 SW—846 方法 3050B，土壤、淤泥及沉淀物的酸消解。
- d) 美国环保局 SW—846 方法 3052，微波辅助酸消解硅基及有机物基体物质。
- e) 美国环保局 SW—846 方法 7000，Pb、Cd、Cr 及 Hg 的系列测试方法。
- f) 美国环保局 SW—846 方法 6010B 电感耦合等离子体原子发射光谱。
- g) 美国环保局 SW—846 方法 7471A，固体及半固体中的水银（Hg）（冷蒸汽 CV 技术手册）。

- h) 美国环保局 SW-846 方法 7470A, 废液中的水银 (Hg) (冷蒸汽 CV 技术手册)
- i) 美国环保局 SW-846 方法 7474, 通过原子荧光光谱确定沉淀物及织物中的水银。
- j) BCR-680, BCR-681: 塑料封装及封装材料中的合格参照材料; 聚乙烯中 As, Br, Cd, Cl, Hg, Pb 及 S 的合格质量含量。

13.3 术语及定义

本文中用到的关键术语的定义如下:

- a) CCFL (s): 冷阴极荧光灯
- b) PWB (s): 印刷线路板
- c) ICP-AES (-OES) 电感耦合等离子体-原子发射光谱: 利用高频等离子体原子或者离子化的方法确定样品中目标元素的方法。测量激发原子或离子的能量。通过激发能量对应的波长确定样品中存在的元素。
- d) CVAAS, 冷气相原子光谱: 此技术基于对 Hg 蒸汽 253.7nm 辐射的吸收。在密闭系统中将 Hg 还原成原子态并且通入载流气体, Hg 蒸汽穿过原子吸收光谱的光路中的一个小单元。被测量的吸收率 (峰面积) 是 Hg 浓度的函数
- e) AFS, 原子荧光光谱: 此技术基于高能级的电磁辐射激发气相原子后产生的光发射。对溶液或者固体的分析需要被分析物在导热管、火焰或者石墨熔炉内相对较低的温度下溶解、气化或者原子化。空心阴极灯或者激光产生一个共振激发, 并将原子激发到高能级。单色器或者复合光管分散和探测原子荧光, 这类似于原子发射光谱。
- f) ICP-MS 电感耦合等离子体-质谱仪: 通过高频等离子体使样品离子化的方法确定样品所含的目标元素。用质谱仪测出产生的离子数量, 并由目标元素的质/荷比来分析目标元素及其同位素。
- g) 记忆效应: 由于之前等离子体光谱仪或者相关装置中分析的样品中或者标准校准溶液中存在目标元素, 而引起当前分析物的目标元素谱图信号的部分重叠的现象。
- h) 校准标样: 为了绘制标准曲线而配置的含有一定理论分析物浓度的溶液。
- i) 空白溶液: 不含被分析物且其它成份与校准液相同的溶液。
- j) 内标元素: 将相同浓度的元素分别加入到标准校准溶液、空白校准溶液及样品溶液中, 以便于校准非光谱信号干扰及多次使用分析仪器引起的灵敏度的改变。
- k) 探测极限: 对于原子谱线 (ICP/AES(-OES)及 AAS) 或挑选出的质/荷比的强度 (ICP/MS) 或空白校正溶液被测量 10 次后的背景强度等, 能够产生三倍标准偏差的浓度。
- l) 质量控制: 为了确保数据的可靠性, 保证分析在明确的标准下精确执行的过程。

13.4 仪器/设备及材料

- a) 刻度：精确到 0.1mg
- b) 热消解器：配有导管、回流冷却装置和吸收容器（用于消解金属及电子材料）
- c) 微波试样制备系统：装有样品固定器和高压聚四氟乙烯—四氟乙烯（PTFE—TFE）容器（用于消解聚合物）
- d) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪：ICP—AES（—OES）
- e) 冷蒸汽原子吸收光谱仪：CVAAS
- f) 电感耦合等离子体质谱仪：ICP—MS
- g) 原子荧光光谱仪：AFS
- h) 耐氢氟酸的样品固定器：已被处理过的能耐氢氟酸的样品固定器（样品被插入此部分）
- i) 氩气：纯度 99.99%（体积比）的氩气

注释：一般来说，用于收集与存放的玻璃器具是与分析样品类型无关的，但对于 Hg，它们则是对其分析的关键部分。因为要保证 Hg 分析方法的灵敏度，所有制样的每一步都必须极其小心。所有的取样、储存与操作装置都必须与汞隔绝。在室温下以 50% 的硝酸浸泡所有的玻璃器具 24 小时，然后以 18 M—ohm ASTM Type 1 型水彻底清洗

- j) 容量瓶：如 25ml、250ml 等；
- k) 滴管：1ml、2ml、5ml、10ml 等；
- l) 微量滴管：200 μ L、500 μ L、1000 μ L 等；
- m) 厄特曼过滤器；
- n) 玻璃纤维过滤器 0.45 μ m（用于消解金属及电子材料）
- o) 用于标准溶液及消解溶液的塑料容器；

13.5 试剂

- a) 水：ISO 2696：1987 确定的一级，用于制备及稀释所有的样品溶液
- b) 硝酸： ρ (HNO_3) 1.4g/ml,65%,痕量金属等级；
- c) 盐酸： ρ (HCl) 1.16g/ml,37%,痕量金属等级；
- d) 高锰酸钾：G.R.5%水溶液（w/v）每 100ml 水溶液溶解 5g 高锰酸钾；



- e) 氯化钠-羟胺盐酸溶液：每 100ml 水溶液溶解 12g 氯化钠及 12g 羟胺盐酸；
- f) 四氢氟硼酸盐溶液： HBF_4 50%；
- g) 双氧水： H_2O_2 (30%)；
- h) 氢氧化钠：薄片 NaOH 薄片；
- i) 四氢硼酸钠： NaBH_4 ；
- j) 硼酸钾，在 0.05%NaOH 中添加 1%GR 级的 NaOH。：在容积为 1 升的烧瓶中添加 0.05 克 NaOH，然后加入大约 1000 毫升水，加 10.0 克硼酸钾并搅拌溶解。用水稀释至刻度；
- k) 含 $\text{Hg}1000 \mu\text{g/ml}$ 的标准溶液

13.5.1 污染

使用这些装置在 10^{-9}g 的范围内工作时，主要的误差来自于污染。在使用各种方法或者器具时必须十分小心从而把这种污染降到最低。以下的预处理可以在一定程度上避免样品的污染：

- a) 只用蒸馏水或者去离子水。所有的这些材料在与水接触时都必须在中性的不活泼的塑料容器中。纯水即使储存于聚四氟乙烯 (PTFE) 也能在很短的时间内滤去杂质；
- b) 制备样品的化学药品是污染的主要来源。所以只能使用与汞隔绝的试剂；
- c) 强烈建议使用还原剂及其它化学药品进行制样之前测量其空白值；
- d) 烧杯、滴管及容量瓶是金属污染的主要来源。所以处理样品时最好使用中性的惰性塑料；
- e) 使用 ICP-AES (—OES) 和 ICP-MS 时，如果 Hg 的浓度很高，容易发生记忆效应。所以含高浓度 Hg 的溶液必须稀释。如果通过稀释不能减小记忆效应，则必须清洗仪器。

13.6 样品制备

13.6.1 测试部分

可以根据该标准选择性的使用不同的分析过程。为了保证分析结果的可靠，需要不同量的样品。如果是电子元器件，样品在化学消解之前，首先应该选用恰当的方法进行机械处理（如研磨、球磨或者球磨一切割）成粉末。为了确保样品的代表性，颗粒的尺寸应与样品实际用量成函数关系（见样品制备的相关标准）。

这种方法制备的浓溶液可以直接用于 AFS、ICP-AES (—OES) 和 ICP-MS，消解液可以直接进行分析。使用 CVAAS (冷气相原子吸收光谱) 时，分析之前必须将 Hg 还原成元素状态。

13.6.2 湿消解（用于消解金属材料与电子材料）

a) 试样制备的一般方法

称大约 1g 的样品放入反应皿，加 30ml 浓硝酸。反应皿装有回流冷却装置及配有 10ml 0.5M 硝酸溶液的吸收装置。在程序升温之前，在室温下消解一小时，程序升温至 90℃，在 90℃下消解两小时，然后室温冷却。吸收管的容量被计入反应装置。获得的溶液（如果试样被彻底消解）转入 250ml 容积的烧瓶中并注入 5% 的 HNO₃ 至刻度。

如果没有被完全消解（如印刷电路板、CCFL 等），样品应该用 0.45 μm 的过滤网过滤。固相残留物用 15ml 5% HNO₃ 清洗四次。获得的溶液被导入 250ml 容积的烧瓶中并加 5% 的硝酸至刻度。

如果过滤器上有样品残留物，必须使用恰当的方法（如 X 射线嫩光谱仪（EDXRF））检测以便确定其不含目标元素

b) 含有锆（Zr）、铪（Hf）、钛（Ti）、铜（Cu）、银（Ag）、钽（Ta）、铌（Nb）或钨（W）的材料消解

称出大约 1g 的样品放入干净的干燥的反应容器中，加入 22.5ml 浓盐酸和 7.5ml 浓硝酸。反应装置装有回流冷却装置及含有 10ml 0.5M 硝酸溶液的吸收装置。程序升温开始之前，在 95℃±5℃下消解 15 分钟。把样品从热的消解器中取出，冷却至室温。

如果样品未被完全消解。反复加王水并加热，直到样品被完全消解。每次加酸之后，都应清洗容器的壁以便粘在上面的样品重新回到溶液中。

样品被完全消解之后，向反应容器中加入 20ml 水与 15ml KMnO₄ 溶液。彻底混合并在 95℃±5℃ 加热 30 分钟。冷却到室温之后，溶液通过过滤器，然后定量导入 100ml 容积的烧瓶中。溶液被导入漏斗时必须使用玻璃棒导流以免滴落或者飞溅。用水清洗反应容器、冷凝器和吸收器管路。将清洗获得的溶液导入 250ml 容积的烧瓶中。加 6ml 氯化钠一羟胺盐酸溶液还原多余的 KMnO₄。用水稀释消解样品溶液并彻底混合一直到刻度。

13.6.3 用 HNO₃/HBF₄/H₂O₂ 微波消解

称大约 100mg 的塑料材料置于聚四氟乙烯—四氟乙烯（PTFE—TFE）的容器中，加入 5ml 浓硝酸、1.5ml 浓度 50% 的 HBF₄ 溶液、1.5ml 浓度 30% 的 H₂O₂ 和 1ml 水。然后将容器封闭，并按照前面提到的程序在微波炉里进行消解。附录里给出了微波炉合适的使用范例。

容器冷却到室温后（大约需要 1 小时），打开容器。溶液用厄特曼过滤器导入 25ml 容积的烧瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，充分混合。如果过滤器上有样品残留物，必须使用恰当的方法（如 X 射线荧光光谱仪（EDXRF））检测以便确定是否含有目标元素。



13.7 测定过程

13.7.1 标准溶液的制备/储备液的制备

ICP—AES (OES) 和 AFS

储备液：把 1ml 13.5k (对应为 $1000 \mu\text{g Hg}$) 的汞标准液加入到 100ml 容量瓶中，添加 1~2 滴 5% KMnO_4 示踪液并稀释至刻度。

CVAAS 和 ICP-MS:

- a) 储备液：13.5k 的汞标准液
- b) 标准溶液：将 $100 \mu\text{l}$ 的储备液加入到 100ml 容量瓶中，添加 1~2 滴 5% KMnO_4 示踪液并用 1.5% 的 HNO_3 稀释至刻度
- c) 校准梯度体积： $100 \mu\text{l}$ 、 $200 \mu\text{l}$ 、 $500 \mu\text{l}$
- d) 对应于 100ng、200ng、500ng Hg
- e) 稀释剂：1.5% 硝酸
- f) 校准体积：10ml
- g) 还原剂：3% NaBH_4 (溶于 1% 的 NaOH 溶液中)：用去离子水溶解 NaOH 薄片和 NaBH_4 粉末并过滤

注释：建议使用在氢氧化钠溶液中含有硼氢化钠的还原液。在这种情况下，汞齐可能不会变质，其中也可以用氯化锡 (II) 代替。同时，应该遵从仪器的操作说明手册。

标准溶液应储存于内壁为塑料的容器中。浓度为 13.5k 的储备液应该在至少一年内是稳定的，而标准液应每天制备。

汞标准液由于储存器壁的吸收而其稳定性可能受到严重影响。所以，建议滴加几滴 5% 的 KMnO_4 以稳定汞标准液。

13.7.2 校准

- a) 检查并确定仪器能正常运行
- b) 仪器在正常工作状态下，设置仪器参数，产生一个直线回归，并确定校准系数 (R^2) 不小于 0.9995
- c) 用空白校准溶液校准仪器 (这里要确保空白度低于该方法的检测限 MDL)。如果空白校准溶液的测试结果是高于 MDL，应检查仪器及操作过程直到解决问题



d) 用由汞标样制备的三种标准溶液校准仪器，校准溶液的范围不应该高于两个量级。如果分析结果在真实值的 $\pm 10\%$ 范围内，则认为仪器是正常的。否则应重新分析。如果分析结果仍然超过真实值 $\pm 10\%$ ，应检查仪器直到问题解决

e) CVAAS的标准校准图建立如下：

使用合适的微升滴管，分别将 $100\ \mu\text{L}$ 、 $200\ \mu\text{L}$ 、 $500\ \mu\text{L}$ 的标准溶液（对应于 100ng 、 200ng 、 500ng Hg ）滴加到 10ml 1.5% 的硝酸溶液中，测量并建立校准图。

13.7.3 仪器性能

注释：对于 CVAAS 操作，必须将标准溶液或消解溶液移至氢化物系统的烧杯中。按照说明书的指示进行操作。对于 AFS、ICP-AES（-OES）和 ICP-MS，可以直接测量消解溶液。

- a) 在最初的校准之后，用质量控制材料校准仪器。如果分析结果在真实值的 $\pm 10\%$ 范围内，可以进行样品分析；否则重复分析。如果分析结果仍然超过真实值的 $\pm 10\%$ ，则结束分析过程并核对仪器和实验步骤，直到问题解决。
- b) 在分析的过程中，不管测试频率多高，均要对每批或者每十个样品进行空白溶液测试。该方法的空白溶液的元素浓度分析结果应该低于 MDL，否则重新分析。如果结果仍然高于 MDL，应该停止分析过程，然后重新校准仪器，并分析前十个样品。
- c) 在分析的过程中，不管测试频率多高，均要对每批或者每十个样品（用较大者）进行标准溶液的分析。如果分析结果在真实值的 $\pm 10\%$ 的范围内，则仪器正常；否则重新进行标准溶液的分析，如果仍然超过 $\pm 10\%$ ，应重新校准仪器并分析前十个样品。

13.7.4 仪器参数

所列出的仪器参数是可工作的仪器参数的一个示例，它们可能会不同，个别仪器可能需要改变参数。强烈建议使用所列的波长和质/荷比；在本文中其他参数的选择可能导致错误结果。

CVAAS

- a) 光源：无极放电灯或空心阴极灯
- b) 波长： 253.7nm
- c) 吹扫气体： N_2 或者 Ar
- d) 还原剂： $3\%\text{NaBH}_4$ （在 $1\%\text{NaOH}$ 溶液中）

ICP-AES

- a) Hg 波长： 194.227nm



- b) 射频发生器功率：1150W
- c) 频率：27.12MHz
- d) 载流氩气流量：0.16MPa，冷却气体：14L/min，辅助气体：0.5L/min
- e) 样品更新速率：1.6ml/min

ICP-MS

- a) Hg 的质/荷比：m/z=199,200,201,202
- b) 射频发生器功率：1200W
- c) 频率：27.12MHz
- d) 载流氩气：0.28 Mpa,冷却气体：16L/min,辅助气体：1.0L/min

AFS

- a) 光源：Hg 中空阴极灯，电流：30mA，波长：253.7nm
- b) 负高压：360V
- c) 烤箱温度：800℃
- d) 载流氩气：600ml/min,过滤气体：1000ml/min
- e) 清洗溶液：6%硝酸

13.7.5 样品分析

- a) 分析空白溶液、样品溶液及被示踪溶液。每个样品应该分析两次，相对偏差不应该高于 10% 并且被示踪样品的恢复应该在 90%~110% 之间
- b) 如果样品溶液的浓度没在校准标准的范围之内，可制备一系列的样品稀释溶液或加入标准溶液使得该范围涵盖该样品浓度。

CV-AAS：将 100 μ L 的样品溶液加入到 10ml 1.5% 的硝酸中，然后进行测量。

13.7.6 计算分析结果

11.7.5 中测量的浓度是汞在样品中的浓度。汞在样品中的浓度可从下面方程计算得到。

a) ICP-AES

$$\text{汞} (\mu \text{g/g}) = (A1 - A2) V/m$$

其中 A1 为样品溶液中每个目标元素的浓度，单位为 mg/l；A2 是实验空白试剂中每个目标元素的浓度，单位为 mg/l；V 为样品溶液的总容积，单位为 ml（取决于所稀释的样品组）；m 为所



测的样品量，单位为 g。

b) AFS 和 ICP-MS

$$\text{汞} (\mu\text{g/g}) = (A1 - A2) V / (1000) m$$

其中 A1 为样品溶液中每个目标元素的浓度，单位为 $\mu\text{g/l}$ ；A2 是实验空白试剂中每个目标元素的浓度，单位为 mg/l ；V 为样品溶液的总容积，单位为 ml（取决于所稀释的样品组）；m 为所测的样品量，单位为 g。

c) CV-AAS

$$\text{汞} (\mu\text{g/g}) = V X / (A m)$$

其中 V 为消解液的最终体积，单位 ml（对于湿消解为 250ml，对于微波消解为 25ml）；X 为等分样品中金属的重量，单位 μg ；A 为等分溶液，单位 mL (0.1mL)；W 为样品重量，单位 g（对于湿消解为 1g，对于微波消解为 0.1g）。

13.8 方法的评估

IEC TC 111 WG 3 工作小组抽选的实验室做出合适的的数据后，该方法的精密度和准确度、检测限以及任何确保测定数据准确的操作或方法改进都将会及时更新。

13.9 附录

表 9：消解样品用微波炉表（功率输出及 12 容器）

步骤	时间 (min)	输出功率 (W)	压力极限 (hPa)
1	5	400	35
2	5	600	35
3	12	800	35
4	20	800	40
5	3	500	40
通气	20	0	—

14 用 ICP-AES、ICP-MS 和 AAS 测定聚合物材料中的铅和镉

14.1 范围、应用和方法概述

这个文件规定了电子设备中使用的聚合物材料中铅 (Pb) 和镉 (Cd) 的测定方法。该文件描述了三种方法 (ICP/AES, ICP/MS 和 AAS) 以及几种化学样品制备方法, 例如: 在大部分的分析中, 专家们均可能选用的样品溶液。

根据第六章描述的方法准备并研磨样品, 使其尺寸适合。正如本文所详细描述的那样, 测试液制备方法的不同, 样品的需要量也可能会有改变。可通过干灰化或用硝酸或硫酸消解样品法来制备测试液。酸消解可以采用微波消解器这样一种密闭系统来进行操作。根据特定元素的不同, 消解的具体方法也不同——具体方法将在本文中给出。关于这些特定元素的信息可以从预先进行的筛选实验中获得。最后, 制备的消解液中的元素镉和铅可用 ICP/AES, ICP/MS 同时检测, 或单独使用 AAS。

通过 ICP/AES, ICP/MS 或 AAS 对目标元素进行分析具有高精度 (低百分比的不确定性) 和高灵敏度 (到 ppb 级) 的特点, 但是仍然有一些局限性: 这个方法对含有碳氟化合物的材料不适用; 如果在消解过程中使用了硫酸, 那么将有铅损失的风险, 由此导致分析值偏小。因此强烈推荐推荐使用合适而复杂的设备。但是, 如果专家能够保证其适用性, 可以选用其它更简单的方法, 比如用添加硼酸来代替使用耐氢氟酸的容器。附件中给出了经常发生的干扰光谱。

这个标准所要求的工作意味着使用有毒有害物质。在本文中 will 给出详细的警告。

14.2 参考 (参考标准, 参考方法和参考材料)

- a) EN ISO 11885: 1998 水质—采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定 33 种元素
- b) ISO 17294-1: 水质—电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 在元素测定方面的应用—部分 1: 一般指南和基础知识
- c) EPA 方法 6010B: 1996Rev2 电感耦合等离子体-原子光谱学
- d) JISK 0102-54(Pb)-AAS, ICP-AES, ICP-MS
- e) JISK 0102-55(Cd)-AAS, ICP-AES, ICP-MS
- f) ISO 5725 系列: 测试方法和结果的准确性 (真实性和精确性)
- g) JISK 0116: 原子发射光谱的一般规则
- h) JISK 0133: 高频等离子体质谱的一般规则
- i) ISO 3856-4: 1984: 对 Cd 的分析方法

- j) EN ISO 5961: 1995: 对 Pb 和 Cd 的分析方法
- k) BCR-680 和 BCR-681 (聚乙烯中的 Cd 和 Pb)
- l) VDA 参考材料 (聚乙烯中的 Cd; 4 种浓度级别)

14.3 术语和定义

- a) 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) (-OES): 用高频等离子体将样品进行雾化和离子化, 然后测定样品中所含目标元素的方法。测量受激发的原子或离子发射的能量, 发射的能量的波长对应于样品中的特定元素。
- b) 电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS): 通过用高频等离子体将样品进行离子化的方法测定样品中所含目标元素。用质谱测定产生的离子, 从而可以得到目标元素的质/荷比 (m/z), 从而进一步分析元素或其同位素。
- c) 原子吸收光谱 (AAS): 通过采用空气-乙炔火焰来喷雾和激发样品以及测量获得的原子吸收线的吸收的方式来测定样品中目标元素的方法。
- d) 光谱界面: 由其光谱线接近目标元素光谱线的原子或离子导致的干扰或由其质荷比接近目标元素质荷比的原子或多原子离子导致的干扰。前一种干扰发生在 ICP/AES(-OES)或 AAS 方法中, 它是由光谱的重叠引起的; 后一种干扰发生在 ICP/MS 方法中, 它是由质谱的重叠引起的。
- e) 记忆效应: 由以前在高频等离子体光谱仪或随带设备上分析含有目标元素的样品或标准校正溶液而引起的现象, 且与目前分析物中的目标元素特征光谱产生部分重叠。
- f) 检测样溶液: 用于测量的样品。
- g) 校准标准溶液: 含有一定浓度待测物的溶液, 它可用来做校准曲线。
- h) 校准空白溶液: 组成与不含待测物的校准用标准溶液相同的溶液。
- i) 内标元素: 加在具有相同浓度的校准用标准溶液、校准用空白溶液和样品溶液中的元素。这些元素的加入是为了调节分析仪器的使用过程中的非谱线干扰和随时间产生的变化。
- j) 实验室空白试剂: 一个试剂水或其它空白基体。用处理样品的方法处理该试剂水或其它空白基体, 并用分析方法进行测试, 其目的是为了测定实验室、设备和试剂的污染或其它干扰 (包括与玻璃器皿和其它设备的接触、添加溶剂或试剂)。
- k) 读取设备: 在 ICP/AES(-OES)和 AAS 中, 发射强度与目标元素的浓度成比例; 或在 ICP/MS 中离子电流与目标元素的质荷比成比例。
- l) 检测限: 当对校准空白样进行连续 10 次的测量, 发现对于原子谱线 (ICP/AES(-OES)和 AAS) 的强度和选择的质荷比 (ICP/MS) 的强度或背底强度能够产生三倍于标准的偏差时的浓度。
- m) 分辨率: 光谱仪能够分辨两个非常临近谱线的能力。
- n) 质量控制: 为了保证数据可靠性而进行的使分析结果符合额定标准的程序。

14.4 仪器/设备和材料

14.4.1 仪器/设备

a) ICP/AES(-OES): 仪器组成如下: 样品支架、等离子喷枪、连接电路、离子透镜、质量分离器、光学单位、探测器、控制系统和数据输出装置。

b) ICP/MS: 仪器组成如下: 样品支架、稳弧剂、连接电路、离子透镜、质量分离器、探测器、真空容器、控制系统和数据输出装置。

c) AAS: 仪器组成如下: 一个单槽燃烧器头、中空的阴极灯、探测器、数据处理器和控制系统。

d) 耐氢氟酸的样品容器: 该容器的样品嵌入部分和吹焰器已做了耐氢氟酸的处理。

e) 氩气: 气体纯度高于 99.99% (体积分数)。

f) 乙炔气: 气体纯度高于 99.99% (体积分数)。

g) 天平: 精度为 0.1mg 量级。

h) 玻璃器皿: 所有的玻璃器皿在使用前都需用体积分数为 10% 的硝酸清洗。

长颈烧瓶: 100ml

烧杯: 100ml, 200ml 等

容量瓶: 50ml, 100ml, 200ml 等

移液管: 1ml, 5ml, 10ml, 20ml 等

漏斗

表面皿

坩埚: 50ml, 150ml 等

i) 白金坩埚: 50ml, 150ml 等

j) 瓷坩埚: 比如 50ml, 150ml 等

k) PTFE/PFA (聚四氟乙烯/有侧链的聚四氟乙烯) 器材: 所有器材在使用前都需用体积分数为 10% 的硝酸清洗。

烧杯: 100ml, 200ml 等

容量瓶: 100ml, 200ml, 500ml 等

l) 微量吸移管: 10 μ l, 100 μ l, 200 μ l 等

m) 容器: 用于存放标准溶液和校准用标准溶液

用于元素浓度分析的普通容器, 由高密度聚乙烯制成; 用于超示踪量级测定的容器应由聚四氟乙烯 (PFA) 或氟化乙丙烯 (FEP) 制成。在选用任一种容器时, 使用者必须确认所选容器的适



用性。

- n) 电热板或热砂浴
- o) 马弗炉：可在 $450 \pm 25^\circ\text{C}$ 保温。
- p) 本生喷灯或相似的煤气喷灯
- q) 微波消解系统

警告：对于用于个人实验室的专门的模型和微波设备，制造商有许多安全和操作规范。分析人员需要查阅专门的设备手册、制造商和文献，以便对微波设备进行适当而安全的操作。

- r) 微波消解器：100ml 等
- s) 耐热绝热板
- t) 纸过滤器

14.5 试剂

为了在痕迹量级测定元素，试剂必须具有极高的纯度。与被测定的最低浓度相比，那些分析物或试剂、水中的干扰物质的浓度是可以忽略的。

- a) 水：ISO 3696：1987 中指定的等级为 1、用于所有样品溶液的制备和稀释的水。
- b) 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/ml}$ ，95%
- c) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{g/ml}$ ，65%
- d) 过氧化氢： $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1.10\text{g/ml}$ ，30%
- e) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ ，37%
- f) 氢氟酸： $\rho(\text{HF})=\text{ISO } 40 \approx 42\%$ ；JIS 46 $\approx 48\%$
- g) 硼酸 (HBO_3)
- h) 铅浓度为 $1000\mu\text{g/l}$ 的标准溶液
- i) 镉浓度为 $1000\mu\text{g/l}$ 的标准溶液
- j) 内标溶液

将使用不干扰目标元素的内标元素。而且样品溶液中内标元素的含量必须在可以忽略的量级。Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi 和 Y 可以用来作内标元素。

使用 ICP/AES(-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 $1000\mu\text{g/l}$ 。

警告：在这个方法中，没有精确定义每一种需使用的试剂的毒性。然而，每一种化合物都须被当作对健康有害的物质来对待。从这个观点出发，推荐无论使用什么方法都要尽可能低的暴露化合物。



制备方法包括了强酸的使用，这些强酸是腐蚀品，并会导致灼伤。处理这些酸的时候必须穿戴实验服、手套和安全眼镜。

硝酸会挥发有毒蒸汽。因为存在有毒气体释放的可能性，所以在消解和向样品中添加酸的操作通常在通风橱中进行。

从等离子体中产生的废气应该由烟雾回收系统排走。

在使用氢氟酸时需要特别的预防措施。

14.6 样品制备

14.6.1 测试部分

为了获得需要的结果，可以根据标准来选用不同的分析手段，而分析手段不同，则所需样品的数量也不同。通常建议开始时选用最大量的样品。更进一步的考虑将发现其风险。

对于湿酸消解法，用于研磨、碾磨或切削的 400mg 样品应精确测量到 0.1mg 量级；对于干灰化法或酸消解封闭系统，用于研磨、碾磨或切削的 200mg 样品应精确测量到 0.1mg 量级。

14.6.2 试液的制备

14.6.2.1 干灰化法

a) 当样品中不含卤素化合物时（该信息可从预先的筛选实验中获得）：

将称量好的样品放在坩埚中，坩埚置于耐热绝热板的孔中。然后平缓加热坩埚，为了适当通风，加热是在一个通风柜的燃烧室中进行的，同时注意样品没有被点燃。当样品已被消解成一个焦块，逐渐加温直到挥发的消解产物已被充分排出，最后只留下干的碳质残渣。然后将坩埚及其里面的物质移入 $450 \pm 25^\circ\text{C}$ 的马弗炉，炉门不紧闭以提供足够的空气来氧化碳。再后，将坩埚及其里面的物质从炉中取出冷却至室温。加入5ml硝酸，将合成溶液移至容量瓶中，并加水至50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用来稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标物必须在加水之前加入：以50ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入500 μl 和500nl的内标，其中内标物必须在加水之前加入。

b) 当样品中含有卤素化合物时（该信息可从预先的筛选实验中获得）：

称量好的样品被放在坩埚中。加入10到15ml的硫酸，然后将坩埚及其里面的物质放在电热板或砂浴上缓慢加热，直到塑料熔化并变黑。再后加入5ml硝酸，并继续加热直到塑料完全降解并产生白烟。

c) 冷却后，将坩埚放入保温在 $450 \pm 25^\circ\text{C}$ 的马弗炉中，样品被蒸发，干燥和灰化，直到碳被完全地燃烧。灰化后，加入5ml硝酸，然后将合成溶液移入50ml容量瓶中，并用水加至50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶



液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以50ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入500 μ l和500nl的内标，其中内标必须在加水之前加入。

d) 如果有样品遗留物，用离心机或滤纸将它们分离。为确定目标元素缺失，残渣必须用合适的测量手段（如：XRF）来检测。

注释：这个方法不适用于氟碳化合物。见章节 12.1

14.6.2.2 湿酸消解法

该方法只用于对镉的测定。因为在使用硫酸时，会由于生成硫酸铅而导致铅损失，所以该方法对铅的测定不适用。

a) 样品在烧瓶中进行测量。在其中加入5ml硫酸和1ml硝酸，然后加热直到样品灰化并产生白烟。停止加热，加入少量硝酸（约0.5ml），然后继续加热直到白烟产生。重复以上加热和用硝酸消解的过程，直到消解后的溶液变成浅黄色。

b) 然后冷却样品数分钟。加入少量过氧化氢（一次几毫升），再次加热直到产生白烟。冷却后，将溶液移入100ml容量瓶，并加水至100ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以100ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入1000 μ l和1000nl的内标，而且内标必须在加水之前加入。

当消解不完全或样品中含有二氧化硅、钛等时（该信息可从预先的筛选实验中获得）：

将称量的样品放入烧瓶。加入 5ml 硫酸和 1ml 硝酸，然后加热直到样品灰化并产生白烟。停止加热，加入少量硝酸（约 0.5ml），然后继续加热直到白烟产生。重复以上加热和用硝酸消解的过程，直到消解后的溶液变成浅黄色。

然后冷却样品数分钟。加入少量过氧化氢（一次几毫升），然后再次加热直到产生白烟。冷却后，将溶液移入氟烃树脂管。再加入 5ml 氢氟酸，并加热此管直到产生白烟。可以加入硼酸来实现氟化物的络合以保护石英的等离子喷枪（此时没有防酸的样品支架可供使用）。冷却后，将溶液移入 100ml 容量瓶，并加水至 100ml。这个合成液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以 100ml 的最后体积为参考，对于 ICP-AES 和 ICP-MS 分别是加入 1000 μ l 和 1000nl 的内标（12.5j），其中内标必须在加水之前加入。

d) 如果有样品遗留物，用离心机或滤纸将它们过滤。为确定目标元素缺失，残渣必须用合适的测量手段（如：XRF）来检测。

14.6.2.3 用于酸消解的封闭系统

a) 将称量的样品放入微波消解管中，加入5ml硝酸。可以添加少量或是能够起催化作用的量（比如0.1到1ml）的过氧化氢来促进有机物的完全氧化。消解管用盖盖上，放置在一个微波消解装



置中。样品在微波炉中按照预先制定的程序进行消解。冷却后，将溶液移入50ml容量瓶，并加水至50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以50ml的最后体积为参考，对于ICP-AES和ICP-MS分别是加入500 μ l和500nl的内标，而且内标必须在加水之前加入。

警告：只有在知道样品的活性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。当样品中可能含有大量易氧化有机成分时，不要添加过氧化氢。

b) 当消解不完全或样品中含有二氧化硅、钛等时（该信息可从预先的筛选实验中获得）：

将称量的样品放入微波消解管。加入 5ml 硝酸和 1ml 氢氟酸。可以添加少量或起催化作用的量（比如 0.1 到 1ml）的过氧化氢来促进有机物的完全氧化。消解管用盖盖上，放置在一个微波消解装置中。样品在微波炉中按照预先制定的程序进行消解。可以加入硼酸来实现氟化物的络合以保护石英的等离子喷枪（此时没有防酸的样品支架可供使用）。冷却后，将溶液移入 50ml 容量瓶，并加水至 50ml。这个合成溶液是浓缩的样品溶液。对每一种仪器，浓缩的样品溶液都可以用稀释成相应浓度的溶液。如果使用了内标，那么内标必须在加水之前加入：以 50ml 的最后体积为参考，对于 ICP-AES 和 ICP-MS 分别是加入 500 μ l 和 500nl 的内标，而且内标必须在加水之前加入。

警告：只有在知道样品的活性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。当样品中可能含有大量易氧化有机成分时，不要添加过氧化氢。

c) 如果有样品遗留物，用离心机或滤纸将它们过滤。为确定目标元素缺失，残渣必须用合适的测量手段（如：EDXRF）来检测。

14.6.3 实验室试剂空白液的制备

制备程序与样品制备相同，只是此时溶液中不含样品。

14.7 测试步骤

通常，应该假设样品是由未知成分组成。这样的话，推荐使用内标法（强度比较法）。如果必要，可以使用标准添加物。如果没有干扰物或样品成分已知，则可以运用校准曲线法。

注释：在任何情况下，酸都应该调成样品的浓度。

14.7.1 校准溶液的制备

制备校准用空白溶液和三种校准标准来作校准溶液。

逐渐稀释每一种标准元素溶液后，将每种元素都含有 0-100 μ g 的稀释的标准溶液移入 100ml 的容量瓶中。接下来，就内标法而言，对内标溶液来说适量的试剂的添加，能够获得与那些现

存样品溶液相同的试剂浓度。所配置的溶液是校准标准溶液的混合液。

14.7.2 校准曲线的制定

采用分光计来定量分析。一些按照 14.7.1 获得的溶液被乙炔焰或空气焰喷入氩等离子体中。当样品溶液含有氢氟酸时，必须使用不受氢氟酸腐蚀的样品容器。

a) ICP/AES(-OES)

测定目标元素的发射强度的读数，如果需要，内标元素的发射强度的读数也能被测定。在校准曲线法中，显示了目标元素的发射强度与它们浓度关系的曲线被作为校准曲线来制定。在内标法中，显示了目标元素强度与浓度关系（与内标元素有关）的曲线被作为校准曲线来制定。

推荐的波长和干扰元素已在附录的表 13 中给出。

b) ICP/MS

测定目标元素的质荷比读数，如果需要，内标元素的质荷比读数也能被测定。在校准曲线法中，显示了目标元素质荷比强度与其浓度关系的曲线被作为校准曲线来制定。在内标法中，显示了目标元素强度与浓度关系（与内标元素有关）的曲线被作为校准曲线来制定。

基于数据定义的质荷比可见章节 14.9，表 11。

c) AAS

测定目标元素的吸收强度读数。在校准法中，显示了目标元素吸收强度与浓度关系的曲线被作为校准曲线来制定。

波长可以在章节 14.9 表 12 中选择，这些波长是典型的元素测量波长。在共存物质的干扰下，则须使用任意的不会干扰校准范围的波长，或者必须用适当的方法调整干扰体积。

14.7.3 样品的测试

在作出校准曲线后，就可以测试试验空白试剂和样品溶液了。如果样品浓度比浓度曲线高，那么溶液应该稀释到校准曲线的范围并进行再次测试。

测试精度要用标准物质，校准液等在规定间隔（如每10个样品一次）内进行核对。如果必要的话，则需重新作出校准曲线。

注释：如果样品稀释到校准浓度范围，那么必须保证稀释样品溶液中内标物的浓度要与标准液相协调。

14.7.4 计算

在 14.7.3 中测量的浓度是在样品溶液中每种元素的浓度。这些浓度可以用方程算出：

镉或铅 ($\mu\text{g/g}$) = (A1 — A2) V/m

式中，A1 是样品溶液中每种目标元素的浓度，单位为 mg/l；A2 是实验室试剂空白液中每种目标元素的浓度，单位为 mg/l；V 是样品溶液的总容积（根据采用的特定稀释方法的不同而不同），单位为 ml；m 是测量的样品质量，单位为 g。

14.8 方法评估

IEC TC111 WG 3 工作小组抽选的实验室做出合适的的数据后，该方法的精密度和准确度、检测限以及任何确保测定数据准确的操作或方法改进都将会及时更新。

14.9 附录

14.9.1 ICP/AES(-OES)

表 10: 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	+	+	+	+	++	+	+	++



表中列出了Cd和Pb在引入1000ppm的基体元素时所对应的干扰波长强度

+ 表示没有或少量的干扰（具体的指少于0.05ppm）

++ 表示中等干扰（具体的指介于0.05ppm和0.2ppm之间）

+++ 表示强干扰（具体的指大于0.2ppm）

14.9.2 ICP/MS

如果发现表中所列的同位素，那么可以用大量同位素所测量的质/荷比来评估光谱的干扰水平。如果样品中含有锡或是钼，那么必须注意其在对镉测量时出现的正干扰。

表11：一些质荷比的范例

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

14.9.3 AAS

推荐的 AAS 测量波长

表 12： AAS 波长的例子

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，气体类型：乙炔/空气

15 参考方法和材料

为了获得相对准确的分析数据，采用被鉴定的参考标准物（CRMS）（和标准方法）很绝对必要的。在一些电子聚合物样品中，如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物（ABS），聚苯乙烯(PS)，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物（ABS）/聚氯乙烯（PC）等，没有现成的已被鉴定的参考标准物。

15.1 可用商业参考材料（CRM）

现存的可用商业参考材料主要是聚合物和金属材料，也有少部分是玻璃和陶瓷材料。这些材料有确定浓度的 5 种元素（Pb, Cd, Hg, Cr, Br），也肯能还有其它元素存在。许多实验室都用湿法化学分析法分析这些材料。表 20 给出了现存的适用于电工产品测试的 CRMs。

表 20：适合测限用物质的 CRMs

物质	被鉴定的参考标准物	评论
PBBS/PBDEs	无	BAM: 罗宾测试法
总溴	BCR-680, BCR681	塑料包装盒包装材料: 聚乙烯中砷, 溴, 镉, 氯, 铬, 汞, 铅, 和硫的质量检出
铬, 钒	BAM-S004	用于化妆品的玻璃; 玻璃中六价铬和所有氯的质量检出
总铬	BCR-680 , BCR681 , BAM-S004	见上述 (总溴的评价) 见上述 (铬和钒的评价)
汞	BCR-680, BCR681	见上述 (总溴的评价)
铅	BCR-680 , BCR681 , BCR-126A	见上述 (总溴的评价) 含铅玻璃的检测
镉	BCR-680, BCR681, VDA-001 至VDA-004	见上述 (总溴的评价) 德国汽车工业制造协会; 聚乙烯中镉的检测

15.2 内部参考材料

在没有商业可用材料的情况下，实验室可创建特殊的参考材料。创建过程同上，不过在创建的材料在没有得到认可之前实验室不应用它来分析。所有用到内部参考材料的分析都要记录。

15.3 创建新的认证的参考材料

对于有兴趣均质材料值得创建高浓度和低浓度的认证的参考材料，步骤如下：

- a) 测试各个元素的浓度，并与人为制造的按规定做成的确知基质的样品作比较。



- b) 提供给多个实验室分别测试。分析方法包括原子吸收光谱，电感耦合等离子体光谱，电感耦合等离子体原子发射光谱，仪器中子活度分析仪，仪器光子活度分析仪，滴定以及其他分析方法。
- c) 分析实验室之间的测试结果和测试误差。如果实验室之间的测试误差在可接受范围，那么这些结果平均值就可作为测试元素的确认值。

附录 A

(标准附录)

A.1 简介

本附录的目的要为电子产品中受限物质的测试提供实际的指导。象这样的指导很重要，因为测试一个完全的电子产品有许多实际的挑战，主要包括下面两个方面：

- 获得一个代表性的样品
- 应用合法的限值要求

一种典型的电子产品由许多单独的零部件组成例如集成电路(IC)，分立元件 (电阻，电容器，二极管等)，电线，电缆，印刷电路板 (PCB)，连接器，固定件，传感器等。这些部件都是一个独特的各种材料的混合物。例如，集成电路可能硅片，硅片粘合剂，环氧灌封胶，模塑化合物，引脚和引脚电镀材料。这些材料通常都是均匀的，由一组材料组成，所以获得一个代表性的样品是一个巨大的挑战。

令人头痛的是各个存在法律规定的地区并没有一个统一的、可以接受的镉、六价铬、铅、汞、PBB和PBDE的限值存在。而且由于某些技术上的原因还存在豁免的情况（例如灯泡中的汞，玻璃和陶瓷中铅）。因此，产品可能在豁免的部位含有受限物质也是合法的。最终，一些公司会因为商业和管理风险的原因而选择超过法定要求设定比较保守的限值。

实际挑战的一个好的例子是根据欧盟要求检测一个最终产品。欧盟规定的受限物质的限值在“同质材料”水平上，实际要做一个典型电子产品的测试是不可能的。如前所述，一种典型的电子产品（例如个人计算机，手机等）可能由成千上万种同质材料组成，由于时间、费用和样品制备的限制，要做一个完全的测试是不现实的。

因此，建议测试应该集中在产品“风险”的部位进行，这样可以保持一个合理的测试费用和时间。以下是本标准确认的评估产品的实际的方法。

A.2 范围

本附录只提供电子产品测试的一般性的指导。由于电子产品种类繁多，本附录不可能详细覆盖到所有电子产品，如果需要某一产品类型或产品家族的详细指导，应该由那些制造产品的工业部门来发展这些知道。

A.3 产品的测试

产品的测试可在多个水平上进行，本附录评估产品的指导可分为3大类：

- 不进行拆分的评估
- 进行简单拆分后的评估
- 进行详细拆分后的评估

下面的图 4 举例说明各种不同水平的评估。

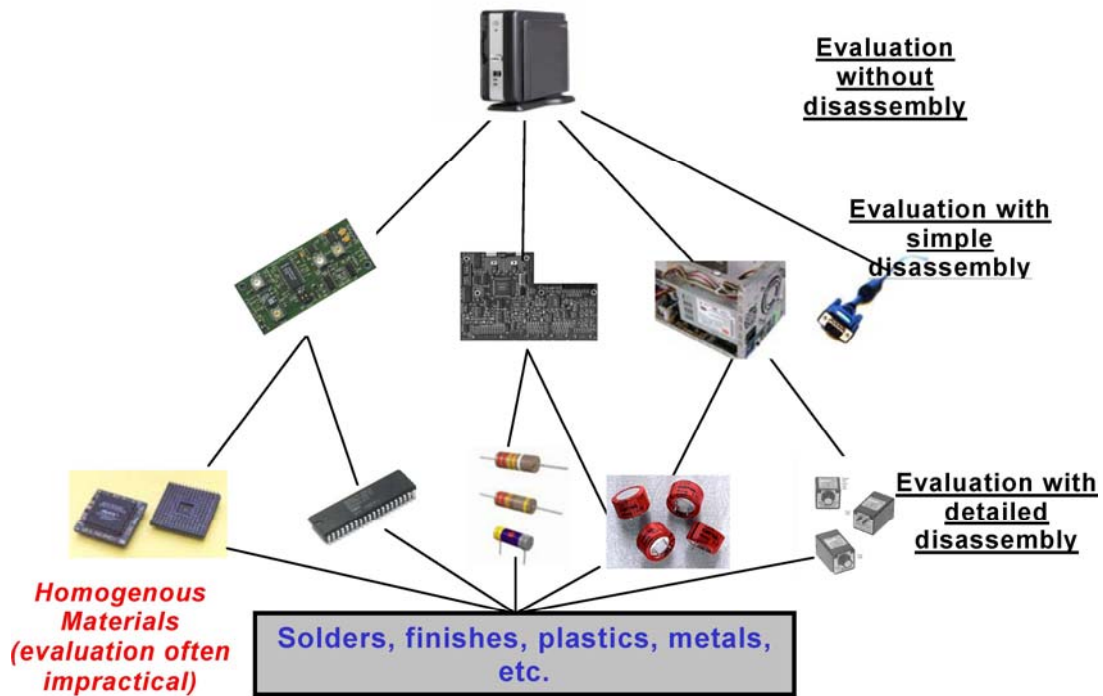


图 4: 各评估水平的测试

A.3.1 不进行拆分的产品的评估

产品可能在不进行拆分的情况下进行受限物质的评估，但这样的评估非常有限制，取决于被质疑的产品。在大多数情况下，外部件或材料例如外壳、外部电缆、电线、螺钉或固定件，可以不拆分进行评估。外部件的评估通常可以用本标准在第6章定义的初筛方法。

表21列出了受限质历史的使用。该表并不是毫无遗漏，但是为外部件的初筛提供了一个良

好的出发点。大部分受限物质的应用已经历史性的变成其中的一种应用了。

表 21: 在通常的外部份中的限制物质的历史使用

外部件	受限物质	历史的使用
塑料外壳, 固定件, 夹子, 螺丝钉等	铅	塑料添加剂
	镉	塑料添加剂, 塑料着色剂
	PBDEs	阻燃剂
玻璃和陶瓷	铅	玻璃添加剂
金属外壳, 固定件, 夹子, 螺丝钉等	六价铬	电镀
电缆, 电线	铅	塑料添加剂, 稳定剂
	镉	塑料添加剂, 稳定剂
铭牌商标, 按钮	汞	某些塑料添加剂, 固化剂

根据欧盟RoHS指令铅在玻璃和陶瓷中的应用是豁免的

不拆分评估的优点:

- 相对较快且简单
- 受限物质过去很多都用在外部件上特别是镉.

不拆分评估的缺点:

- 不能够评估可能包含限制物质的内在部件

A.3.2 使用简单拆分技术评估产品

为了要评估电子的产品内部部件, 需要对产品进行一定程度拆分。许多产品都能用简单拆分技术拆分后进行测试。

大多数电子产品包括最少下面两个部分:

外壳—外壳保护电子的产品内部的工作件, 提供安全, 装饰和其它好处。通常用塑料和金属做成。

PCB组件—PCB板上有许多电子元件(集成电路, 电容器, 电阻, 二极管等), 许多产品包含多块PCB。

除此之外, 许多电子的产品包含多种附加的内部部件和元件, 例如:

- 电源
- 电容器, 稳压器, 转换器



- 存储和记忆装置
- 冷却装置
- 扩音器，扬声器，麦克风
- 电池
- 其他

要把所有的电子产品的内部部件罗列完全是不可能的，如果需要的话，应该由制造各类产品的工业部门去发展。

A.3.2.1 拆分步骤

下列通用指导可用于电子产品的简单拆分。

许多电子产品去掉外壳后可以获得内部件。有的产品用简单的工具如螺丝刀就可以做到，有的产品则需要专用工具才能做到。出于安全的考虑，这些专用工具通常是不提供的。

A.3.2.2 测试

一旦去掉外壳，许多内部部件就可以得到。这时就可以用本标准第6~14章和图1所描述的方法进行测试。

表22列出了通常在内部件上用到的受限物质。该表并不是毫无遗漏，但是为内部件的初筛提供了一个良好的出发点。列出的这些受限物质的应用很多演变成了一种应用。

简单拆分后评价的优点：

- 提供产品的比较完全的评估
- 如果只集中在“高风险”的部位进行测试，一般不需要耗费太多的时间和金钱。

简单拆分后评价的缺点：

- 可能不能完全保证产品合格
- 不能对所有的同质材料评估

表 22: 通常在内部件的受限物质的历史使用

内部件	限制了物质	历史的使用
塑料外壳，固定件，夹子，螺丝钉等	铅	塑料添加剂
	镉	塑料添加剂，塑料着色剂
	PBDEs	阻燃剂



玻璃和陶瓷部分如电阻，二极管等	铅	玻璃添加剂
金属外壳，固定件，夹子，螺丝钉等	六价铬	电镀
电缆，电线	铅	塑料添加剂，稳定剂
	镉	塑料添加剂，稳定剂
印刷电路板	铅	焊接剂，涂层
电子元件	铅	涂层
油墨	铅	添加剂
	镉	添加剂
	六价铬	添加剂
开关，继电器	汞	开关/继电器的元件
灯泡	汞	在荧光灯泡上用

根据欧盟RoHS指令铅在玻璃和陶瓷中的应用是豁免的，汞在荧光灯泡上的应用也豁免

A.3.3 使用详细的拆分技术评估产品

大多数情况下，要详细拆分产品进行完全的测试需要将产品破坏和进行成百上千个测试，因此，这种测试的可能性很低。如果确实需要，那么应该对那些“高风险”的部位进行详细拆分并测试。

值得注意的是，测试某些受限物质时，通过详细拆分后的测试结果不一定会有实质性的变化。例如，铅在电子产品中最主要应用之一就是作为PCB板上连接元件的焊锡成分。虽然这种情况下焊锡用量相对较小（3-5克每块板），但是焊锡中铅的浓度很高（30-40%）。在测试产品时很容易就能明显的确定铅的存在，这样就用不着把焊锡单独从PCB板上取下来进行测试。为了说明这一点，表23列出了HDPUG最近的一项研究结果。这项结果是用类似本标准第16部分描述的方法来评估选定的一些PCB板和IC中的铅含量。结果表明，如果用了铅的话，铅的浓度就会大大超过限值。因此，在这种情况下，进一步拆分检测的结果只会在铅浓度检测值上有所增加，而进一步拆分检测的目的只是为了确定到底是哪种或是那些同质材料中含有铅。

表 23: 选定PCB和IC的铅含量

（来自： HDPUG, 2003.2）

部位	平均铅浓度	未来的浓度限值
网络接卡	10,000 ppm	1000 ppm
个人计算机主板	28,000 ppm	1000 ppm
电讯板	37,000 ppm	1000 ppm



集成电路	10,000 ppm	1000 ppm
------	------------	----------

欧盟 RoHS 规定铅的浓度限值0.1% 是以同质材料的质量来算的

A.4 附加的指导

这里在IEC TC111 WG3工作组的工作经验的基础上提供了一个附加的测试指导。下表可以帮助测试人员在评估产品过程中减少一些没必要的测试而把测试进一步集中在那些“高风险”的部位。

表 24: 在塑料着色剂中的受限的历史使用

着色剂	受限物质
颜色鲜艳的塑料： 黄色 橙色 红色 绿色	镉、铅和六价铬（如铬酸铅）

表 25: 在塑料树脂中的 PBB/PBDE 的历史应用

塑料树脂	与PBB/PBDE兼容?
聚苯乙烯 (PS)	是
高抗冲聚苯乙烯树脂 (HIPS)	是
ABS	是
聚苯醚 (PPE)	否

A.5 对从产品中分离出来的材料的测试结果的解释说明

在产品材料被分离出来并用选定的方法进行测试后，对测试结果是否符合可行标准的解释说明应该小心谨慎。这是因为，虽然符合性标准例如RoHS，受限物质的浓度是以同质材料为基础的，但事实上，那些从产品中分离出来的材料可能包含了由多种同质材料按某个的比例材料混合的复合材料。这样一个复合材料的例子是电路板上的元件，如被磨成粉进行分析的电阻。另一例子是使用手提式XRF测试仪的测试电路板元件时，XRF检测的是元件中的多种同质材料。

根据特定的物质在原始的同质材料里面的浓度来解释检测结果是不可能的，除非规定的同质材料在测试样品中的重量比例已知，而且很明显这也是唯一的来源。要得到从最终产品中分离出的复合材料的测试数据可能是很困难的，但复合材料的测试结果可以初筛分析样品中是否



含有一定质量的某种含有受限物质的同质材料。如果可以得到用在复合材料中的某一同质材料的某种受限物质的具体信息，那么可以倒计算出该受限物质的筛选标准，用于决定是否有必要进一步测试。每种类型复合材料样品都应该做这样的分析，否则，缺乏的必要的信息，就不可能可靠地解释来自从产品分离的材料关于受限物质的符合标准的测试结果的数值。下面给出三个例子为来说明这一点：

- 理论上的复合材料样品A的结果：未检测到受限物质。要谨慎说明：虽然用选定的检测方法未检测到受限物质，但也可能是检测的复合样品中虽然含有不符合要求的同质材料，但由于该同质材料的质量小，其所含的受限物质不能达到检出限水平。这种情况可能发生在质量非常小的同质材料上，例如涂层。因此，不能确定它是否符合要求。
- 理论上的复合材料样品B的结果：250ppm的铅。要谨慎说明：虽然得到一个这样的结果数据，但它不能倒推出铅在最初同质材料中的浓度，除非知道该同质材料在所测复合材料中的质量比例，而且很明显，这也是唯一的途径。因此，不能确定样品铅含量是否真正符合同质材料中不超过1000ppm的要求。
- 理论上的复合材料样品 C 的结果：1500ppm 的铅。要谨慎说明：虽然这个数值超过了限值要求，但有可能铅是含在豁免物质里面的，因此，在没有做进一步分析之前，不能肯定样品是否符合要求。