

中华人民共和国国家标准

GB/T 39560.5—2021/IEC 62321-5:2013

电子电气产品中某些物质的测定 第5部分:AAS、AFS、ICP-OES和ICP-MS法 测定聚合物和电子件中镉、铅、铬以及 金属中镉、铅的含量

**Determination of certain substances in electrical and electronic products—
Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium
and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS**

(IEC 62321-5:2013, Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS, IDT)

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语、定义和缩略语	2
4 试剂	3
5 仪器	5
6 采样	6
7 分析步骤	6
8 校准	12
9 计算	13
10 精密度	13
11 质量控制	16
附录 A (资料性附录) AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物和电子件中的镉、铅和铬以及 金属中镉和铅的实际应用	18
附录 B (资料性附录) 第 2 次国际实验室方法研究(IIS 2)和第 4A 次国际实验室方法研究(IIS 4A) 的结果	24
参考文献	27

前 言

GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》分为以下几个部分：

- 第 1 部分：介绍和概述；
- 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样；
- 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴；
- 第 4 部分：CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子件中的汞；
- 第 5 部分：AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物和电子件中镉、铅和铬以及金属中镉、铅的含量；
- 第 6 部分：气相色谱-质谱法(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚；
- 第 7-1 部分：六价铬 比色法测定金属上无色和有色防腐镀层中的六价铬[Cr(VI)]；
- 第 7-2 部分：六价铬 比色法测定聚合物和电子件中的六价铬[Cr(VI)]；
- 第 8 部分：气相色谱-质谱法(GC-MS)与配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法(Py/TD-GC-MS)测定聚合物中的邻苯二甲酸酯。

本部分为 GB/T 39560 的第 5 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 IEC 62321-5:2013《电工产品中某些物质的测定 第 5 部分：AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物和电子件中的镉、铅和铬与金属中的镉和铅》。

与本部分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)；
- GB/T 39560.1—2020 电子电气产品中某些物质的测量 第 1 部分：介绍和概述(IEC 62321-1:2013,IDT)
- GB/T 39560.2—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样(IEC 62321-2:2013,IDT)
- GB/T 39560.301—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴(IEC 62321-3-1:2013,IDT)

本部分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“电子电气产品中某些物质的测定 第 5 部分：AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物和电子件中镉、铅和铬以及金属中镉、铅的含量”。

本部分由全国电工电子产品与环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本部分起草单位：中国电子技术标准化研究院、深圳赛西信息技术有限公司、兰州三维大数据标准化研究院有限公司、上海华测品标检测技术有限公司、中国家用电器研究院、山东省产品质量检验研究院、无锡海关机电产品及车辆检测中心、岛津企业管理(中国)有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、深圳市鑫宇环标准技术有限公司、中检集团南方测试股份有限公司、工业和信息化部电子第五研究所、宁波检验检疫科学技术研究院、中国信息通信研究院、广州海关技术中心、广东美的制冷设备有限公司、深圳海关工业品检测技术中心、成都产品质量检验研究院有限责任公司、江苏省电子信息产品质量监督检验研究院。

本部分主要起草人：程涛、高坚、张军华、陈冬梅、邢卫兵、陈凯敏、曹焱鑫、周加彦、赵佳胤、刘丹、叶润、梁丹、司菲斐、姜涛、陈建国、卢春阳、周明辉、胡盛文、余淑媛、吴宇、印美娟。

电子电气产品中某些物质的测定

第5部分:AAS、AFS、ICP-OES和ICP-MS法

测定聚合物和电子件中镉、铅、铬以及金属中镉、铅的含量

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

1 范围

GB/T 39560 的本部分描述了 AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子件中铅、镉和铬的方法。

本部分规定了电子电气产品中镉(Cd)、铅(Pb)和铬(Cr)含量的测定。它涵盖了三种类型的基体:聚合物/聚合物组件、金属及合金和电子件。

本部分中的样品是指处理和检测的对象。样品及其获得方式由实施检测的机构确定。为检测电子产品中限用物质的含量,如何从中获得其代表性样品的进一步指南见 IEC 62321-2。样品的选择和/或测定可能影响对检测结果的解释。

本部分规定了电子电气产品中镉(Cd)、铅(Pb)和铬(Cr)含量的测定方法,介绍了四种仪器的检测方法(AAS、AFS、ICP-OES、ICP-MS)以及几种样品化学前处理方法(样品溶液的制备),可以从中选择最合适的方法。

由于聚合物和电子件中的六价铬有时难以测定,本部分描述了除 AFS 以外的聚合物和电子件中铬的筛选方法。铬的分析能提供材料中是否存在六价铬的信息。然而,元素分析不能选择性地测定六价铬,它测定的是样品中的总铬含量。如果总铬含量超过六价铬的限量,则应进行六价铬的确证检测。

本部分所述的 ICP-OES 和 AAS 法在测定含量高于 10 mg/kg Pb、Cd 和 Cr;或者 ICP-MS 法测定高于 0.1 mg/kg 的 Pb、Cd;或者 AFS 法测定高于 10 mg/kg 的 Pb,高于 1.5 mg/kg 的 Cd 时,可获得最好的准确度和精密度。这些方法也可以测试更高含量的样品。

因为材料稳定性的关系,本部分不适用于含多氟聚合物的样品。如果在分析过程中使用硫酸,则存在 Pb 损失的风险,从而会得到错误的偏低的分析值。此外,因为可能干扰 Cd 的还原,硫酸和氢氟酸不适合于原子荧光光谱法测定 Cd。

样品的溶解过程存在局限性和风险,例如可能发生目标物或其他元素的沉淀,在这种情况下,残留物应单独检查或用其他方法溶解,然后与测试样品溶液合并。

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。

IEC 62321-1 电工产品中某些物质的测定 第1部分:介绍和概述(Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 1: Introduction and overview)

IEC 62321-2 电工产品中某些物质的测定 第2部分:拆解、拆分和机械制样(Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical

sample preparation)

IEC 62321-3-1 电工产品中某些物质的测定 第 3-1 部分:筛选检测方法 X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴(Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 3-1: Screening test methods—Screening of electrotechnical products for lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry)

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、定义和缩略语

3.1 术语和定义

IEC 62321-1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

准确度 accuracy

测试结果与公认参考值之间的一致性。

3.1.2

校准标准 calibration standard

具有已知和稳定待测分析物浓度、可用于建立与分析物浓度相关的仪器响应(校准曲线)的固体或液体物质。

3.1.3

校准液 calibration solution

从一种或多种原液或(有证)标准物质中制备的用于校准仪器的溶液。

3.1.4

有证标准物质 certified reference material

附有认定证书的标准物质,其一种或多种特性量值用建立了溯源性的程序确定,使之可溯源到准确复现的表示该特性值的测量单位,每一种认定的特性量值都附有给定置信水平的不确定度。

3.1.5

实验室控制样 laboratory control sample

用于记录实验室性能的已知基体并含有目标分析物的代表化合物。

[来源:US EPA SW-846]^{[2]1)}

3.1.6

试剂空白溶液 reagent blank solution

通过向溶剂中加入与检测样品溶液中添加相同量的试剂(同样的定容体积)而制备的溶液。

3.1.7

试验样品溶液 test sample solution

将样品的试料按照合适的检测规程制备的用于检测的溶液。

¹⁾ 方括号中的数字参见参考文献。

3.2 缩略语

IEC 62321-1 界定的以及下列缩略语适用于本文件。

CCV 持续校验(continuing calibration verification)

LCS 实验室控制样(laboratory control sample)

4 试剂

4.1 总述

对于微量元素的测定,试剂应具有足够的纯度。试剂和水中的分析物或干扰物质的浓度与所测元素的最低浓度相比应低至忽略不计。

所有用于 ICP-MS 分析的试剂,包括所用的酸或化学试剂均应为高纯试剂:痕量金属元素总量应小于 $1 \times 10^{-6} \%$ 。

使用 ICP-OES 和 ICP-MS 测定时,在引入高浓度元素的情况下易发生记忆效应。对于高浓度元素,需要稀释样品溶液。如果记忆效应不因稀释而减少,则需要彻底清洗设备。

4.2 试剂

使用以下试剂:

a) 水:ISO 3696,一级水。用于所有样品溶液的制备和稀释。

b) 硫酸:

1) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$,质量分数为 95%,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不影响实际检测。机构需谨慎选择与之对应的试剂等级。下同。

2) 硫酸(1:2):取 1 体积的浓硫酸[4.2 b) 1)]和 2 体积的水[4.2 a)]混合。

c) 硝酸:

1) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,质量分数为 65%,痕量金属级。

2) 硝酸:质量分数为 10%,痕量金属级。

3) 硝酸:0.5 mol/L,痕量金属级。

4) 硝酸(1:2):取 1 体积的浓硝酸[4.2 c) 1)]和 2 体积的水[4.2 a)]混合。

d) 盐酸:

1) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$,质量分数为 37%,痕量金属级。

2) 盐酸(1:2):取 1 体积的浓盐酸[4.2 d) 1)]和 2 体积的水[4.2 a)]混合。

3) 盐酸:质量分数为 5%,痕量金属级。

4) 盐酸:质量分数为 10%,痕量金属级。

e) 氢氟酸: $\rho(\text{HF})=1.18 \text{ g/mL}$,质量分数为 40%,痕量金属级。

f) 氟硼酸: HBF_4 ,质量分数为 50%,痕量金属级。

g) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,质量分数为 70%,痕量金属级。

h) 磷酸: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69 \text{ g/mL}$,质量分数超过 85%,痕量金属级。

i) 氢溴酸: $\rho(\text{HBr})=1.48 \text{ g/mL}$,质量分数为 47%~49%,痕量金属级。

j) 硼酸(H_3BO_3): 50 mg/mL,质量分数为 5%,痕量金属级。

k) 过氧化氢: $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1.10 \text{ g/mL}$,质量分数为 30%,痕量金属级。

l) 混合酸:

- 1) 混合酸 1:取 2 体积盐酸[4.2 d)1)]、1 体积硝酸[4.2 c)1)]和 2 体积水[4.2 a)]混合。
 - 2) 混合酸 2:取 1 体积硝酸[4.2 c)1)]和 3 体积氢氟酸[4.2 e)]混合。
 - 3) 混合酸 3:取 3 体积盐酸[4.2 d)1)]和 1 体积硝酸[4.2 c)1)]混合。
- m) 氢氧化钾(KOH):痕量金属级。
- n) 硼氢化钾(KBH₄):痕量金属级。
- o) 铁氰化钾{K₃[Fe(CN)₆] }:痕量金属级。
- p) 氧化还原剂:将质量分数为 1.5% 的硼氢化钾和质量分数为 1% 的铁氰化钾加到质量分数为 0.2% 氢氧化钾水溶液中。加入约 800 mL 水[4.2 a)]至 1 000 mL 容量瓶[5.2 e)3)], 然后加入 2 g 氢氧化钾[4.2 m)]、15 g 硼氢化钾[4.2 n)]、10 g 铁氰化钾[4.2 o)]至容量瓶, 搅拌溶解, 加水定容[4.2 a)]。当天配制。
- q) 还原剂:
- 1) 还原剂 1:将质量分数为 3% 的硼氢化钾加到质量分数为 0.2% 的氢氧化钾水溶液中:加入约 800 mL 水[4.2 a)]至 1 000 mL 容量瓶[5.2 e)3)], 然后加入 2 g 氢氧化钾[4.2 m)]、30 g 硼氢化钾[4.2 n)]至容量瓶, 搅拌溶解, 加水定容[4.2 a)]。当天配制。
 - 2) 还原剂 2:将质量分数 4% 的硼氢化钾加到质量分数 0.8% 的氢氧化钾水溶液中:加入约 800 mL 水[4.2 a)]至 1 000 mL 容量瓶[5.2 e)3)], 然后加入 8 克氢氧化钾[4.2 m)]、40 克硼氢化钾[4.2 n)]至容量瓶, 搅拌溶解, 加水定容[4.2 a)]。当天配制。
- r) 载流:
- 1) 载流 1:质量分数为 1.5% 的 HCl 溶液。
 - 2) 载流 2:质量分数为 1% 的 HCl 溶液。
- s) 硫脲[(NH₂)₂CS]溶液:质量分数为 10%。当天配制。
- t) 掩蔽剂:
- 1) 掩蔽剂 1:质量分数分别为 5% 的草酸、5% 的硫氰酸钾和 0.5% 的邻菲咯啉的水溶液。加入 10 g 草酸、10 g 硫氰酸钾和 1 g 邻菲咯啉到 200 mL 水中[4.2 a)], 在低温下加热搅拌溶解, 注意避免溶液沸腾。在固体结晶析出之前溶液可正常使用。当溶液颜色变深时需弃用, 应配制新的溶液。
 - 2) 掩蔽剂 2:质量分数分别为 10% 的硫脲、10% 的抗坏血酸的水溶液。在 100 mL 水中溶解 10 g 硫脲和 10 g 抗坏血酸。当天配制。
- u) 钴溶液:50 mg/L。
- v) 储备溶液:
- 1) 1 000 mg/L 的 Pb 储备溶液。
 - 2) 1 000 mg/L 的 Cd 储备溶液。
 - 3) 1 000 mg/L 的 Cr 储备溶液。
 - 4) 10 000 mg/L 的 Fe 储备溶液。
 - 5) 10 000 mg/L 的 Cu 储备溶液。
- w) 内标溶液:
- 1) ICP-OES 和 ICP-MS 中不干扰目标元素测定的内标元素。内标元素在样品溶液中的浓度水平应低至忽略不计。Sc、In、Tb、Lu、Re、Rh、Bi 和 Y 可以用作内标元素。
 - 2) 对于 ICP-OES 法, 宜使用 Sc 或 Y, 常用质量浓度为 1 000 mg/L。
 - 3) 对于 ICP-MS 法, 宜使用 Rh, 常用质量浓度为 1 000 μg/L。

本方法中每种试剂的毒性尚未被准确评估, 然而, 每一种化合物都应视为对健康有潜在危害。为此, 宜采用任何适当的方法尽可能减少上述试剂的暴露。

样品前处理方法涉及使用强酸, 强酸具有腐蚀性, 可引起烧伤。在处理这些强酸时应穿戴实验室防

护服、手套和护目镜。

硝酸具有毒挥发性。因此消解和向样品中添加酸的操作均应在通风橱中进行,以避免有毒气体释放的危害。

等离子体产生的废气应用有效的抽风系统排出。

使用氢氟酸时应采取特别的预防措施。如氢氟酸烧伤皮肤应用氢氟酸解毒胶(含 2.5%葡萄糖酸钙的水溶胶)进行急救处理。

非 ICP-MS 方法时,可使用分析纯试剂。

5 仪器

5.1 总述

玻璃器皿的收集和存放是微量分析的关键。由于 Pb、Cd 和 Cr 分析技术的灵敏度高,每一个样品处理步骤都要谨慎进行。所有的取样、储存和操作器具都应不含待测物。在 10%硝酸[4.2 c)2)]中浸泡所有玻璃器皿,室温下保持 24 h,然后用水[4.2 a)]进行彻底冲洗。

5.2 仪器

应使用下列设备:

- a) 分析天平:精确至 0.000 1 g。
- b) 耐 HF 进样系统:对进样系统部件和炬管进行耐 HF 处理。
- c) 氩气:纯度超过 99.99%的气体。
- d) 乙炔气:纯度超过 99.99%的气体。
- e) 玻璃器皿:所有玻璃器皿在使用前应用 10%硝酸[4.2 c)2)]清洗:
 - 1) 长颈烧瓶 100 mL;
 - 2) 烧杯:如 100 mL、200 mL、500 mL 等;
 - 3) 容量瓶:如 50 mL、100 mL、200 mL、500 mL、1 000 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;
 - 4) 移液管:如 1 mL、5 mL、10 mL、20 mL 等;
 - 5) 表面皿。
- f) 铂金坩埚:如 50 mL、150 mL 等。
- g) 瓷坩埚:如 50 mL、150 mL 等。
- h) PTFE/PFA 设备(聚四氟乙烯(PTFE)/全氟烷氧基烷烃树脂(PFA):所有设备在使用前应用 10%硝酸[4.2 c)2)]进行清洗:
 - 1) 烧杯如 100 mL、200 mL、500 mL 等;
 - 2) 烧杯盖;
 - 3) 容量瓶:如 100 mL、200 mL、500 mL 等。
- i) 微型移液管:如 10 μ L、100 μ L、200 μ L、500 μ L、1 000 μ L 等。
- j) 试剂瓶:用于储备溶液和校准溶液的储存。
试剂瓶由高密度聚乙烯(PE-HD)或全氟烷氧基树脂(PFA)制成。
- k) 超痕量测试时,应使用全氟烷氧基树脂(PFA)或全氟(乙烯丙烯)塑料(FEP)制成的试剂瓶。
在任何一种情况下,实验操作人员应确认所选择试剂瓶的适用性。
- l) 电热板或砂浴锅。
- m) 马弗炉:可保持在 550 $^{\circ}$ C \pm 25 $^{\circ}$ C。
- n) 本生燃烧器或类似的气体燃烧器。

- o) 王水消解装置:消解装置配有时间温度微控单元、恒温加热块、系列容器,每组都配有回流冷凝器和吸收器皿的装置。
- p) 微波消解系统:配有样品架和耐高压聚四氟乙烯/改性四氟乙烯(PTFE/TFM)或全氟烷氧基树脂/改性四氟乙烯(PFA/TFM)或基于氟碳材料的其他消解罐。
针对各个实验室使用的不同型号的微波设备,有许多安全操作规范。使用者需要查阅专门的设备手册、文献或咨询制造厂商,以便安全正确操作微波设备和消解罐。
- q) 耐热保温板。
- r) 孔径为 0.45 μm 的玻璃微纤维过滤器(硼硅酸盐玻璃)和一个合适的过滤杯。
- s) 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。
- t) 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。
- u) 原子吸收光谱仪(AAS)。
- v) 原子荧光光谱仪(AFS)。

6 采样

6.1 总述

本部分所列方法均可互相替代,但获得相同的结果,可能需要的样品量不同。确定了检测方法后,宜先采用该方法最大的称样量。

对于电子件样品,在化学消解开始前,样品应首先以适当的方式进行机械破碎(例如研磨、磨削、铣削)。为了确保在这一步骤取得具有代表性的样品,需要确定样品起始数量与样品粒径的关系(参见 IEC 62321-2)。

宜在样品前处理结束后直接分析水溶液样品。如果不能及时测定,应以适当的方式稳定溶液,并且在室温下溶液储存不超过 180 d。

6.2 试料

6.2.1 聚合物

使用湿法酸消解法时,称取 400 mg 已经经过研磨、碾磨或切削好的样品,精确到 0.1 mg。使用干灰化法或微波消解法时,称取 200 mg 已经经过研磨、碾磨或切削好的样品,精确到 0.1 mg。

6.2.2 金属

称取约 1 g 样品,精确到 0.1 mg,放置在玻璃烧杯中,如使用 HF[4.2 e)]则需使用 PTFE/PFA 烧杯[5.2 h)1)]。使用 AFS 法,所需样品量为 0.2 g。

6.2.3 电子件

使用王水消解时,称取 2 g 经研磨的样品(最大粒径: 250 μm),精确至 0.1 mg。使用微波消解法时,称取 200 mg 经研磨的样品(最大粒径: 250 μm),精确至 0.1 mg。

7 分析步骤

7.1 聚合物

7.1.1 总述

从第 6 章选择合适的方法,将样品预先切割或研磨至适当粒度。称样量可随待测溶液制备方法的

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。酸消解可以在封闭系统中使用微波消解容器进行。根据特定元素的存在,消解方法的细节各不相同,本条款中给出了具体步骤。样品中是否存在这些元素的信息可以从先前的筛选测试(IEC 62321-3-1)中获得。最后,用 ICP-OES、ICP-MS 或 AAS 法测定所得消解液中的 Pb、Cd 和 Cr。采用 AFS 法时,测定前,应对消解液中的 Pb 和 Cd 进行额外的预处理。

7.1.2 干灰化法

如果样品不含卤素化合物(可从先前的筛选测试获得信息),则应执行以下步骤:

- a) 称取样品放入瓷坩埚[5.2 g)]中,并置于耐热隔热板[5.2 q)]的孔上。
- b) 用燃烧器[5.2 n)]慢慢加热瓷坩埚[5.2 g)],保持适当通风,避免点燃样品。
- c) 当样品被分解为焦块状,逐渐加热升温直到挥发性分解产物充分排出,剩下干碳质残渣。
- d) 将瓷坩埚及内容物转移到 $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉[5.2 m)],炉门轻微打开以提供足够的空气氧化碳质残渣。
- e) 继续加热直到碳质残渣完全氧化成灰烬。
- f) 从马弗炉中[5.2 m)]取出瓷坩埚[5.2 g)],冷却至室温。如使用 AFS 法测试,参见 7.1.2 h) 的操作。
- g) 加入 5 mL 硝酸[4.2 c)1)],将溶液转移到 50 mL 容量瓶[5.2 h)3)]中,并加水[4.2 a)]定容,得到样品的浓缩液。根据不同仪器情况,可用水[4.2 a)]稀释上述溶液到适当浓度进行测定。如果需要用到内标[4.2 w)],则应在定容前添加。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,则应在定容前添加 500 μL 的内标[4.2 w)]。
- h) 将所得溶液转移到 100 mL 容量瓶[5.2 h)3)],并加水[4.2 a)]定容。取 2.5 mL 溶液至 100 mL 烧杯[5.2 e)2)]中。将烧杯放在电热板上[5.2 l)],低温下加热直到溶液完全干燥。用少许水[4.2 a)]冲洗烧杯的内壁,加入 1.0 mL(用于测定 Cd)或 1.5 mL(用于测定 Pb)盐酸溶液[4.2 d)2)],稍微加热,使烧杯中的盐溶解。将溶液冷却至室温,并将其转移到 50 mL 容量瓶[5.2 h)3)]。50 mL 容量瓶中的溶液将分别按照以下步骤进行处理:
 - 测定 Pb 时,加水[4.2 a)]至刻度并混匀。
 - 测定 Cd 时,如果样品不含铜、铁、锌、镍等杂质,加入 1.0 mL 钴溶液[4.2 u)]和 5.0 mL 硫脲溶液[4.2 s)]到容量瓶。如果样品含有这些外来金属杂质,则用 10.0 mL 掩蔽剂 2[4.2 t)2)]代替 5.0 mL 硫脲溶液[4.2 s)],加水[4.2 a)]定容并混匀。

如果样品含有大量的卤素化合物(可从先前的筛查试验获得信息),则应执行以下步骤:

- i) 称取样品至瓷坩埚中[5.2 g)]。
- j) 在瓷坩埚中加入 5 mL~15 mL 硫酸[4.2 b)1)],然后在电热板或砂浴锅[5.2 l)]上缓慢加热瓷坩埚[5.2 g)]及其内容物,直到塑料熔化并变黑。
- k) 冷却后,加入 5 mL 硝酸[4.2 c)1)]继续加热直到塑料完全被消解并生成白色烟雾。
- l) 冷却后,将坩埚[5.2 g)]放置在 $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉[5.2 m)]中,将样品蒸发、干燥和灰化,直到碳完全燃烧。
- m) 灰化结束后,加入 5 mL 硝酸[4.2 c)1)],并将溶液转移到 50 mL 容量瓶[5.2 e)3)]中,加水[4.2 a)]定容。得到样品的浓缩液。根据不同仪器情况,可用水[4.2 a)]稀释上述溶液到适当浓度进行测定。如果需要用到内标[4.2 w)],则应在定容前添加。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,则应在定容前添加 500 μL 的内标[4.2 w)]。
- n) 任何样品残留物均应用离心机或过滤器分离。残留物应通过适当的方法检查(例如 XRF、碱熔法、其他酸溶法等),确认没有目标元素损失。XRF 法的操作说明见 IEC 62321-3-1。

注：本方法不适用于氟碳化合物。

7.1.3 酸溶法

本方法用于测定 Cd 和 Cr。由于硫酸的使用导致生成 PbSO_4 而使样品中的 Pb 损失，所以不适用于测定 Pb。

- a) 称取样品至烧瓶[5.2 e)1)]中,加入 5 mL 硫酸[4.2 b) 1)]和 1 mL 硝酸[4.2 c)1)],加热烧瓶至样品灰化并冒白烟。加热停止,再加入少量(约 0.5 mL)硝酸[4.2 c)1)],持续加热至冒白烟。重复以上加热和硝酸[4.2 c)1)]消解过程,直到消解液变为浅黄色。
- b) 冷却样品数 min,加入少量过氧化氢[4.2 k)],每次 1 mL~3 mL,加热样品直至冒白烟。冷却后,将溶液转移到 100 mL 容量瓶[5.2 e)3)],并加水[4.2 a)]定容。得到样品的浓缩液。根据不同仪器情况,可用水[4.2 a)]稀释上述溶液到适当浓度进行测定。如果需要用到内标[4.2 w)],则应在定容前添加。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 100 mL,则应在定容前添加 1 000 μL 的内标[4.2 w)]。
- c) 当常规消解方法不适用,或样品含有大量的 Si、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W(可从先前的筛查试验获得信息)时,则应按以下步骤进行:

——称取样品至烧瓶中。加入 5 mL 硫酸[4.2 b)1)]和 1 mL 硝酸[4.2 c)1)],加热烧瓶至样品灰化并冒白烟。加热停止,再加入少量(约 0.5 mL)硝酸[4.2 c)1)],持续加热至冒白烟。重复以上加热和硝酸[4.2 c)1)]消解过程,直到消解液变为浅黄色。

——冷却样品数分钟,加入少量过氧化氢[4.2 k)],每次 1 mL~3 mL,加热样品直至冒白烟。冷却后,将溶液转移到 PTFE/PFA 烧杯[5.2 h)1)],加入 5 mL HF[4.2 e)],加热至冒白烟。加入硼酸[4.2 j)]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[5.2 h)3)],加水[4.2 a)]定容。得到样品的浓缩液。根据不同仪器情况,可用水[4.2 a)]稀释上述溶液到适当浓度进行测定。如果需要用到内标[4.2 w)],则应在定容前添加。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 100 mL,则应在定容前添加 1 000 μL 的内标[4.2 w)]。

- d) 任何样品残留物均应用离心机或过滤器分离。残留物应通过适当的方法检查(例如 XRF、碱熔法、其他酸溶法等),确认没有目标元素损失。XRF 法的操作说明见 IEC 62321-3-1。

注：本方法不适用于 AFS 法。

7.1.4 微波消解法

微波消解步骤如下:

- a) 将称好的样品放入微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸[4.2 c)1)],再加入少量或催化剂量(如: 0.1 mL~1 mL)过氧化氢[4.2 k)],以促进有机物质的完全氧化。盖上消解罐盖,放在微波消解装置[5.2 p)]中。样品按照预先设定的程序进行消解,然后冷却。使用 AFS 测试时,按 7.1.2 h)操作。使用 ICP-OES,ICP-MS 或 AAS 法测试时,先将消解液转移到 50 mL 容量瓶[5.2 e)3)],用水[4.2 a)]定容。得到样品的浓缩液。根据不同仪器情况,可用水[4.2 a)]稀释上述溶液到适当浓度进行测定。如果需要用到内标[4.2 w)],则应在定容前添加。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,则应在定容前添加 500 μL 的内标[4.2 w)]。

只有了解样品的反应成分时方可加入过氧化氢。过氧化氢可与易氧化的材料发生快速而剧烈的反应。如果样品含有大量易氧化的有机成分,则不得添加过氧化氢。

- b) 常规消解不适用,或样品含有大量的 Si、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W(可从先前的筛查试验获得信息)时,应按以下步骤进行:

——将称好的样品放入微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸[4.2 c)1)]和 1 mL HF[4.2 e)],再加入少量(如:0.1 mL~1 mL)过氧化氢[4.2 k)],以促进有机物质的完全氧化。盖上消解罐盖,放在微波消解装置[5.2 p)]中。样品按照预先设定的程序进行消解,加入硼酸[4.2 j)]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[5.2 h)3)]中,加水[4.2 a)]定容。得到样品的浓缩液。根据不同仪器情况,可用水[4.2 a)]稀释上述溶液到适当浓度进行测定。如果需要用到内标[4.2 w)],则应在定容前添加。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,则应在定容前添加 500 μ L 的内标[4.2 w)]。

只有了解样品的反应成分时方可加入过氧化氢。过氧化氢可与易氧化的材料发生快速而剧烈的反应。如果样品含有大量易氧化的有机成分,则不得添加过氧化氢。

注:本法不适用于 AFS 法。

- c) 任何样品残留物均应用离心机或过滤器分离。残留物应通过适当的方法检查(例如 XRF、碱熔法、其他酸溶法等),以确认没有目标元素损失。XRF 法的操作说明见 IEC 62321-3-1。

7.2 金属

7.2.1 综述

本条所述待测溶液的制备不一定适用所有的金属及其化合物。一般推荐盐酸、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必要时可添加高氯酸、硫酸等进行消解。在测定铅含量时应注意,由于存在目标元素的损失的风险,应慎用硫酸。样品在高温下应完全溶解,无任何残留。样品也可以用磷酸消解。

用强酸溶解金属特别是合金时,会有产生沉淀的风险(如硫酸铅、硫酸钡、氯化银、氧化铝或水合氧化铝等)。即使法规中未限制使用这些元素,但也存在由于共沉淀导致的目标元素损失的风险。为此,本条款的目的是确保在测试样品溶液中没有目标元素的损失。残留物应用不同的方法来检验确定是否含有目标元素。如果残留物中含有目标元素,采用酸溶解或其他溶解方法(如碱熔融法或使用密封压力容器)完全溶解后与酸消解的溶液合并后检测。

样品残留物均应用离心机或过滤器分离。残留物应通过适当的方法检查(例如 XRF、碱熔法、其他酸溶法等),以确认没有目标元素损失。XRF 法的操作说明见 IEC 62321-3-1。

如果在银上有大量的锡,比如:无铅焊料,应用盐酸进行溶解,然后加入 10 mL 过氧化氢,直至溶解完全。

7.2.2 样品消解的通用方法

样品消解步骤如下:

- a) 将表面皿[5.2 e)5)]盖在装有样品的玻璃烧杯[5.2 e)2)],加入 20 mL 混合酸 1[4.2 I)1)],加热直到样品溶解。冷却至室温,用水[4.2 a)]冲洗表面皿底部和烧杯内壁。将溶液转移至 100 mL 容量瓶[5.2 e)3)],加水[4.2 a)]定容。所得溶液是样品的浓缩液。用水[4.2 a)]将样品溶液稀释至不同测试仪器适合的浓度水平。必要时,在容量瓶[5.2 e)3)]加水[4.2 a)]定容前加入内标溶液[4.2 w)],如 Rh。内标元素的种类及加入量取决于所选择的分析方法。计算结果时应考虑稀释倍数。稀释和添加内标的情况均应进行记录。
- b) 使用 AFS 法测试时,在稀释样品溶液之前,用移液器移取 2.5 mL 溶液至 100 mL 烧杯[5.2 e)2)]中。将烧杯放在电热板上[5.2 I)],低温下加热直到溶液完全干燥。用少许水[4.2 a)]冲洗烧杯的内壁,加入 1.0 mL(用于测定 Cd)或 1.5 mL(用于测定 Pb)盐酸溶液[4.2 d)2)],稍微加热,使烧杯中的盐溶解。将溶液冷却至室温,并将其转移到 50 mL 容量瓶

[5.2 h)3)]。50 mL 容量瓶中的溶液将分别按照以下步骤进行处理：

- 测定 Pb 时,将 4.0 mL 掩蔽剂 1[4.2 t)1)]加入容量瓶中,加水[4.2 a)]至刻度并混匀。静置约 30 min,然后用慢速滤纸直接过滤。滤液进行测试。
- 测定 Cd 时,将 1.0 mL 钴溶液[4.2 u)]和 5.0 mL 掩蔽剂 2[4.2 t)2)]加入容量瓶中,加水[4.2 a)]至刻度。放置约 30 min 后对溶液进行测试。

7.2.3 含有 Zr、Hf、Ti、Ta、Nb 或 W 元素的样品的处理方法

将表面皿盖[5.2 h)2)]在装有样品的 PTFE/PFA 烧杯[5.2 h)1)]上。加入 20 mL 混合酸 2[4.2 D)2)],加热烧杯[5.2 h)1)]直到样品溶解。冷却至室温,用水[4.2 a)]冲洗杯盖[5.2 h)2)]底部和烧杯[5.2 h)1)]内壁,并移除杯盖[5.2 h)2)]。将溶液转移至 100 mL 容量瓶[5.2 h)3)],加水至刻度。所得溶液是样品的浓缩液。用水[4.2 a)]将样品溶液稀释至不同测试仪器适合的浓度水平。必要时,在容量瓶[5.2 e)3)]加水[4.2 a)]定容前加入内标溶液[4.2 w)],如 Rh。使用氢氟酸[4.2 e)]时,内标溶液[4.2 w)]不应含稀土元素。内标元素的种类及加入量取决于所选择的分析方法。计算结果时应考虑稀释倍数。稀释和添加内标的情况均应进行记录。

注:本方法不适用于 AFS。

7.2.4 含 Sn 样品

将表面皿盖在装有样品的玻璃烧杯[5.2 e)2)]上。慢慢加入混合酸 3[4.2 D)3)]10 mL,剧烈反应结束后,缓慢加热烧杯[5.2 e)2)]直至样品完全溶解。冷却后,用水[4.2 a)]冲洗表面皿和烧杯[5.2 e)2)]内壁,移除表面皿。加入 10 mL 硫酸[4.2 b)1)],加热烧杯[5.2 e)2)],直到产生 SO₃ 烟雾。冷却几分钟后,加入 20 mL 氢溴酸[4.2 j)],加热烧杯[5.2 e)2)]直到产生白色烟雾,重复三次。冷却至室温后,加入 10 mL 硝酸[4.2 c)1)]溶解析出的盐。将溶液转移到 100 mL 容量瓶[5.2 e)3)]中,加水[4.2 a)]定容至刻度。所得溶液是样品的浓缩液。用水[4.2 a)]将样品溶液稀释至不同测试仪器适合的浓度水平。必要时,在容量瓶[5.2 e)3)]加水[4.2 a)]定容前加入内标溶液[4.2 w)],如 Rh。内标元素的种类及加入量取决于所选择的分析方法。计算结果时应考虑稀释倍数。稀释和添加内标的情况均应进行记录。

也可以将 1 g 样品溶于 40 mL 水[4.2 a)]、12 mL 硝酸[4.2 c)1)]和 6 mL 新制备的氟硼酸[4.2 f)](200 mL 40% 氢氟酸[4.2 e)]与 75 g 硼酸[4.2 j)]。上述步骤应使用 PTFE/PFA 烧杯[5.2 h)3)]和高密度聚乙烯容量瓶或 PTFE/PFA 容量瓶[5.2 h)1)]。

注:本方法不适用于 AFS。

7.3 电子件

7.3.1 综述

本条所述待测溶液的制备不一定适用所有的电子件。完成消解后很可能仍然有固体残留物存在,应确认(例如通过 XRF)残留物中是否含有相当量的目标元素。如果有,应采用其他化学方法溶解残留物并合并到待测溶液中。

分析样品应是按第 6 章中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 HNO₃、HBF₄、H₂O₂ 和 HCl 增强的微波来消解。王水消解按照 ISO 5961 规定的方法进行。消解液中的 Pb、Cd 和 Cr 元素可用 ICP-OES 或 ICP-MS 法同时测定,或用 AAS 或 AFS 法逐个元素测定。

注:如果 HBF₄ 的纯度不够,可用 HF 代替。

7.3.2 王水消解

王水消解步骤如下:

- a) 称取约 2 g 研磨的样品(最大粒径 250 μm)放入到反应容器中,精确至 0.1 mg,加入 30 mL 混合酸

3[4.2 l)3])。反应器需配备一个回流冷凝器和一个吸收皿,吸收皿中装有 10 mL 0.5 mol/L HNO_3 [4.2 c)2])。消解时应控制温度,在室温下消解 12 h,在 120 °C 下消解 2 h。冷却至室温后,将吸收皿中的提取物转入反应容器中,溶液用 0.45 μm 的玻璃微纤维过滤器[5.2 r)]上过滤,用 15 mL 5% HCl [4.2 d)3)]洗涤固体残留物四次。将溶液转移至 250 mL 容量瓶[5.2 e)3)],以 5% HCl [4.2 d)3)]定容,用于 ICP-OES、ICP-MS 和 AAS 检测,或转移溶液至 1 000 mL 容量瓶[5.2 e)3)],并以 5% HCl [4.2 d)3)]定容,用于 AFS 检测。

所得溶液是样品的浓缩液。用 5% HCl [4.2 d)3)]将样品溶液稀释至不同测试仪器适合的浓度水平。如果使用内标法,在定容前加入内标溶液。如最终定容体积为 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。

- b) 对于 AFS 方法,吸取 2.50 mL 样品浓溶液 100 mL 烧杯[5.2 e)2)]中,将烧杯放在电热板上[5.2 l)],低温加热直到溶液完全干燥。用少许水[4.2 a)]冲洗烧杯的内壁,加入 1.0 mL(用于测定 Cd)或 1.5 mL(用于测定 Pb)盐酸溶液[4.2 d)2)]。稍微加热,使烧杯中的盐溶解。将溶液冷却至室温,然后将其转移到 50 mL 容量瓶[5.2 e)3)]中。50 mL 容量瓶中的溶液分别按以下步骤处理:

——测定 Pb 时,加 4.0 mL 掩蔽剂 1[4.2 t)1)]至容量瓶中,用水[4.2 a)]定容混匀,放置约 30 min,用 0.45 μm 玻璃微纤维过滤器[5.2 r)]过滤。滤液进行检测。

——测定 Cd 时,加 1.0 mL 钴溶液[4.2 u)]和 5.0 mL 掩蔽剂 2[4.2 t)2)]至容量瓶中,用水[4.2 a)]定容。放置约 30 min,溶液待测。

如果过滤器上有样品残留物,则应通过适当的方法进行检查(例如 XRF、碱熔法、其他酸消解法等),以确认无目标元素损失。XRF 的操作说明见 IEC 62321-3-1。

如果实验室没有上述推荐的消解设备,实验室只要能够确保其方法的适用性,则可以使用更简便的方法。方法的偏离应加以评估并记录。这种简单的方法可基于如下程序:装有样品的玻璃烧杯[5.2 e)2)]盖上玻璃表面皿[5.2 e)5)],加入 30 mL 混合酸 3[4.2 l)3)],120 °C 条件下加热烧杯[5.2 e)2)]2 h,然后在室温下放置 12 h。用水[4.2 a)]冲洗玻璃表面皿[5.2 e)5)]底部和烧杯[5.2 e)2)]内壁,移去玻璃表面皿[5.2 e)5)]。冷却后,用 0.45 μm 玻璃微纤维过滤器[5.2 r)]过滤,用 5% HCl [4.2 d)3)]清洗残留物。将溶液转移到容量瓶[5.2 e)3)]中,以 5% HCl [4.2 d)3)]定容,溶液待测。

7.3.3 微波消解

微波消解步骤如下:

- a) 称取约 0.2 g 研磨的样品(最大粒径为 250 μm),精确至 0.1 mg,置于 PTFE/TFM、PTFE/PFA 或由其他氟碳材料制成的消解罐[5.2 h)]中,加入 4 mL HNO_3 [4.2 c)1)],2 mL HBF_4 [4.2 f)],1 mL H_2O_2 [4.2 k)]和 1 mL 水[4.2 a)]。盖上密封盖之前,小心摇动消解罐约 10 s,以释放剧烈反应产生的气体。然后按照预先设定的消解程序,在微波消解系统[5.2 p)]中消解样品。在第一步消解步骤(步骤 A)中,有机组分例如聚氯乙烯和一些金属元素会溶解。

注 1: 如果 HBF_4 纯度不够,可用 HF 代替。

注 2: HBF_4 和 HF 不适合于 AFS 法。如果仅使用 HCl 、 HNO_3 或其混合酸、 H_2O_2 ,则这种微波消解方法应适合于 AFS。

- b) 冷却到室温后打开消解罐(大约需要时间:1 h),加入 4 mL HCl [4.2 d)1)]。再次盖上密封盖,进行第二次微波增强消解步骤(步骤 B),此步骤中,一些元素被 HCl [4.2 d)1)]进一步溶解。表 A.6 中给出了一个合适的微波消解程序(步骤 A 和 B)实例。
- c) 将消解罐再次冷却至室温后(约需 1 h),打开消解罐,溶液用玻璃微纤维过滤器[5.2 r)]过滤到 25 mL 容量瓶[5.2 e)3)]中,用 5% HCl [4.2 d)3)]洗涤并定容。如果过滤器上有样品残留物,则应通过适当的方法进行检查(例如 XRF、碱熔法、其他酸消解法等),以确认无目标元素损

失。XRF 的操作说明见 IEC 62321-3-1。

上述程序给出了微波消解系统的最低要求,建议同一消解过程中每种样品同时处理两份或三份。

每个消解罐的称样量不宜超过 200 mg 的研磨后样品。粉末状电子产品可能与 HNO_3 、 HBF_4 、 H_2O_2 和 HCl 迅速剧烈反应并生成气体(CO_2 、 NO_x 等)。这将导致封闭消解罐内的压力增加。随着压力的突然增大,微波消解系统启动安全保护,开启消解罐,目标元素可能会损失,甚至可能发生爆炸。

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超过 200 mg 的样品时,可采用以下步骤:将样品分成大致相同质量的几份试样,称量后分别放入消解罐中,按照程序消解后,将所得的消解溶液合并。

示例:对于印制电路板的消解,最少需要 1.2 g 的样品量。将经研磨的样品分成六份,每份称取约 200 mg,分别放入六个消解罐中,完成微波消解步骤 B 并冷却后,打开消解罐,将溶液合并。用 $0.45\ \mu\text{m}$ 玻璃纤维过滤器[5.2 r)]过滤到 100 mL 容量瓶[5.2 e)3)]中,用 5% HCl [4.2 d)]冲洗并定容。

如果过滤器上有样品残留物,则应通过适当的方法进行检查(例如 XRF、碱熔法、其他酸消解法等),以确认无目标元素损失。XRF 的操作说明见 IEC 62321-3-1。

7.4 试剂空白的制备

按相同步骤同时制备试剂空白。

8 校准

8.1 总述

如果样品成分未知,宜采用内标法(强度比法)。如有必要,可以使用标准加入法或基体匹配法。如果不存在基体干扰元素,或者如果已知样品的组成,则可以应用校准曲线法。

8.2 校准溶液的制备

在逐级稀释每一种元素储备溶液后,将含有 $0\ \mu\text{g}\sim 100\ \mu\text{g}$ 每种元素的储备溶液转移到 100 mL 容量瓶[5.2 e)3)]中。若采用 AFS 法或内标法,则加入各种试剂,如适量的钴溶液[4.2 u)]和硫脲溶液[4.2 s)]、或掩蔽剂[4.2 u)]、或内标溶液[4.2 w)],使其与样品溶液中的试剂浓度相同。

如使用 ICP-OES、ICP-MS 或 AAS 法,可以是混合校准溶液。

8.3 校准曲线的建立

光谱仪用于定量分析。采用 ICP-OES、ICP-MS 或 AAS 方法时,8.2 所得的样品溶液被雾化后引入氩等离子体或乙炔/空气火焰。当样品溶液含有 HF 时,应使用具有耐 HF 的进样系统。若采用 AFS 法,测试溶液中的 Pb(II) 被铁氰化钾氧化成 Pb(IV) ,然后与 KBH_4 反应,生成挥发性氢化物 PbH_4 ,或测试溶液中的 Cd 离子与 KBH_4 反应生成挥发性气体,然后将 PbH_4 或气态 Cd 从液体中分离出来,用载气(Ar)引入石英炉中原子化。

a) ICP-OES

——测得读数为目标元素的发射强度(如果需要的话,还有内标元素)。在校准曲线法中,以目标元素的发射强度与其浓度之间的关系曲线为校准曲线。在内标法中,以目标元素与内标元素的强度比和浓度之间的关系曲线作为校准曲线。

——推荐的波长和干扰元素,如表 A.1 和表 A.2 所示。

b) ICP-MS

——测得读数为目标元素的质量/电荷(m/z)

(如果需要的话,还有内标元素)。在校准曲线法中,以目标元素的 m/z 强度与其浓度之间的

关系曲线作为校准曲线。在内标法中,以目标元素的 m/z 强度与内标元素的 m/z 强度比和浓度之间的关系曲线作为校准曲线。

—— m/z 比可以根据表 A.3 给出的数据来确定。

c) AAS

——测得读数为目标元素的吸光度。在校准曲线法中,绘制目标元素吸光度与浓度之间的关系曲线作为校准曲线。

——在标准加入法中,将校准加入样品溶液中,通过将校准曲线外推至零吸光度来确定目标物未知浓度。

——表 A.4 中给出了元素的典型测量波长供选择。如果存在共存物质的干扰,则应采用标准加入法。

d) AFS

——测定 Pb 时,应使用载流 1[4.2 r)1)]和氧化还原剂[4.2 p)]。测定 Cd 时,应使用载流 2[4.2 r)2)]和还原剂 1[4.2 q)1)];测得读数为目标元素的荧光强度。在校准曲线法中,绘制目标元素荧光强度与浓度之间的关系曲线作为校准曲线。

——在标准加入法中,将校准标准系列加入样品溶液中,通过将校准曲线外推到零荧光强度来确定目标物未知浓度。

——表 A.5 中给出元素的典型测量波长可供选择。

8.4 样品测定

校准曲线建立后,测定实验室试剂空白和样品溶液。如果样品浓度超出校准曲线的范围,则应稀释溶液到校准曲线的范围内,确保酸度匹配,并进行再次测定。

测定的准确度通过使用标准物质、校准溶液等进行定期检查(例如每 10 个样品一次)。如果需要,应再次建立校准曲线。

在校准结果与预期值相差超过 20%的情况下,则应重新校准测定并重新测定该批次的所有样品。

如果将样品稀释到校准曲线范围,则应确保稀释的样品溶液中的酸度、内标和其他试剂浓度与储备溶液相当。

9 计算

8.4 中测得的浓度是样品溶液中各元素的含量。样品中各元素的含量按公式(1)计算:

$$c = \frac{A_1 - A_2}{m} \times V \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——样品中 Pb、Cd、Cr 的含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A_1 ——样品溶液中 Pb、Cd、Cr 的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_2 ——实验室试剂空白液中 Pb、Cd、Cr 的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品溶液的最终体积,取决于样品制备的稀释比例,单位为毫升(mL);

m ——所测样品的质量,单位为克(g)。

10 精密度

在同一实验室内,由同一检测人员,使用相同的方法,相同的设备,在短时间间隔内,测试同一材料,当两个独立的单一检测结果的值在下面表 1 中所引用的平均值范围内时,超过 5%的情况下所获得的两次测试结果之间的绝对差异不超过国际实验室间研究 nos.2 (IIS2) 和 4A (IIS 4A) 的统计分析得出

的重复性限 r 。

在不同实验室,由不同的检测人员,使用相同的方法,不同的设备,测试同一材料,当两个独立的测试结果的值位于表 1 所示值的范围内时,超过 5%的情况下所获得的两次测试结果之间的绝对差异不超过国际实验室间研究 nos.3 (IIS2) 和 4A (IIS 4A)结果的统计分析得出的再现性极限 R 。

表 1 重复性和再现性

材料类型	IIS	检测方法	元素	平均值 mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
聚合物	2	AAS	Pb	480.0	21.1	数据不足
聚合物	4A		Pb	953.8	22.5	60.4
				98.3	3.5	3.6
金属	2		Pb	26.2	4.7	10.6
				188.0	11.9	数据不足
电子件	2		Pb	17 050	990	
聚合物	4A		Cd	98.2	4.2	7.3
				138.5	11.1	9.5
电子件	2		Cd	14.0	7.9	数据不足
聚合物	4A		Cr	15.2	3.4	7.8
		98.1		9.7	9.9	
聚合物	2	AFS	Pb	109.0	10.1	数据不足
				17.3	4.3	数据不足
				15.6	2.0	2.6
	902.1			36.2	143.4	
	15.6			2.00	2.6	
	902.1			36.2	143.4	
金属	2		1 016.0	259.6	数据不足	
聚合物	2	Cd	131.3	26.0	数据不足	
			21.3	3.2	数据不足	
	4A		173.6	6.5	18.0	
			91.0	7.1	20.5	
聚合物	2	ICP-OES	Pb	444.0	25.9	119.4
				426.2	21.3	307.1
				106.8	15.4	19.7
				14.7	5.2	6.7
	94.8			4.5	17.5	
	4A			933	57.0	133.4
				16.5	2.4	10.8
				950.8	32.59	114.8

表 1 (续)

材料类型	IIS	检测方法	元素	平均值 mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
金属	2	ICP-OES	Pb	206.0	7.4	数据不足
				988.0	26.4	61.9
				23.0	1.6	3.0
				193.1	16.9	87.9
电子件	2		Pb	16 790	739	2097
				22 450	1 293	1 153
				207 483	42 942	74 907
聚合物	4A		Cd	179.3	8.0	15.7
				98.1	4.0	11.8
电子件	2		Cd	16.5	3.8	13.1
聚合物	4A		Cr	46.1	3.1	10.9
				15.5	3.3	9.8
聚合物	2	ICP-MS	Pb	481.2	35.5	124.6
				462.3	39.8	194.1
				102.3	1.6	数据不足
				16.2	8.1	15.4
	103.8			5.1	7.3	
	1 049			59.9	332.3	
	15.1			0.73	3.3	
	949.2			52.8	70.5	
金属	2		Pb	26.5	2.1	15.1
				156.1	10.8	15.5
				922.4	74.5	327.0
				36.7	4.3	数据不足
190.7	18.6					
电子件	2		Pb	23 633	1 060	数据不足
				22 220	4 167	6 707
聚合物	2		Cd	137.3	8.1	数据不足
		22.0		0.0		
		10.0		0.6	1.3	
	103.7	3.8		33.1		
	4A	180.9		7.8	20.1	
94.4		3.6	12.4			
电子件	2	Cd	24.7	1.6	数据不足	
聚合物	4A	Cr	39.7	8.7	20.0	
	4A		14.2	2.1	3.7	
注：由于参与国际实验室方法研究的实验室有限和缺少合适的样品，一些技术和材料类型的重复性及再现性数据不全。						

支持数据参见附录 B。

11 质量控制

11.1 总述

适用时,每个测试方法标准的质量保证和控制要求应包括对质控样测试频率和验收准则的要求。本条款还应包括通用的质量控制方法如检出限(LOD)和定量限(LOQ)的确定。使用时,检出限和定量限应与 11.2 的描述一致。表 2 中列出了其他方法专有的质量控制要求,包括有关初始校验、方法空白、实验室控制样(LCS)等。

表 2 质量控制项目验收要求

项目	测样含量 mg/kg	验收要求
校准曲线		$R^2 > 0.995$
初始校验	比如对于铅、镉或铬是 1 mg/kg	回收率:90%~110%
连续校验(CVV)	比如对于铅、镉或铬是 1 mg/kg	回收率:90%~110%
方法空白		< MDL
实验室控制样品(LCS)	校准范围中段	回收率:80%~120%
实验室控样重复性试验	校准范围中段	相对偏差< 20%

- a) 每当建立校准曲线时,用一来自不同校准标准系列的标准进行初始校验。
- b) 每批样品进行一次方法空白分析。不含铅、镉或铬的空白基体可以作为方法空白样品。
- c) 每批次进行的一个实验室控样(LCS)和实验室重复性试验,应通过在空白基体中添加铅、镉或铬的方法来分析。或者,重复检测含有铅、镉或铬的有证标准物质。
- d) 每测试 10 个样品和每批样品结束时,进行一次连续校验分析(CCV)。铅、镉或铬的回收率应在 90%和 110%之间。如果连续校验分析(CCV)时铅、镉或铬的回收率超出此范围,则应在 12 h 内对该 CCV 标准重新分析。如果对 CCV 标准进行再分析后,回收率仍然超出范围,则应停止分析,并对系统进行维护以使其恢复到最佳操作条件。最后一个正确的 CCV 校准结果前检测的样品都可以出具报告,但是 CCV 标准不符合之后的所有样本应用新的校准手段来进行重新检测。

11.2 检出限(LOD)和定量限(LOQ)

按下列实验步骤确定铅、镉或铬的方法检出限和定量限。

- a) 准确称取适量已知不含铅、镉或铬的样品(例如,有证标准物质)或根据第 7 章中的相关步骤可能会干扰分析的其他化合物。将样品依次放入每个容器中,重复样品至少 5 个。
- b) 在每个容器中加入 10 μg 铅、镉或铬储备溶液[4.2 v)]。
- c) 根据第 7 章的测试相关步骤进行消解和光谱测定。
- d) 按照第 9 章的规定计算每种元素的含量(μg/g),并按公式(2)每个样品中加标元素的回收率百分比:

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

SR ——以百分数表示的铅、镉或铬的加标回收率,%;

C ——测得的含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

M ——样品质量,单位为克(g);

SA ——加标量($10 \mu\text{g}$)。

每种样品的元素加标回收率应在 70%~125%之间。如果任一重复样品的加标回收率不在规定范围内,则应重复整个萃取和分析过程。

e) 方法检出限通过计算重复分析(至少 6 次)的标准偏差 s 来获得。然后,将标准偏差乘以学生 t 值,重复检测 n 次时的自由度为 $n-1$ 。表 3 给出了重复检测 6 到 10 次时的学生 t 值。

例如:重复检测 6 次时,自由度为 $6-1=5$, t 值为 3.36。

注意:用于计算 MDL 的所有分析过程应是连续的。

表 3 方法检测限 $= t \times S_{n-1}$

样品数目	学生 t 值统计量 99%的置信度
6	3.36
7	3.14
8	3.00
9	2.90
10	2.82

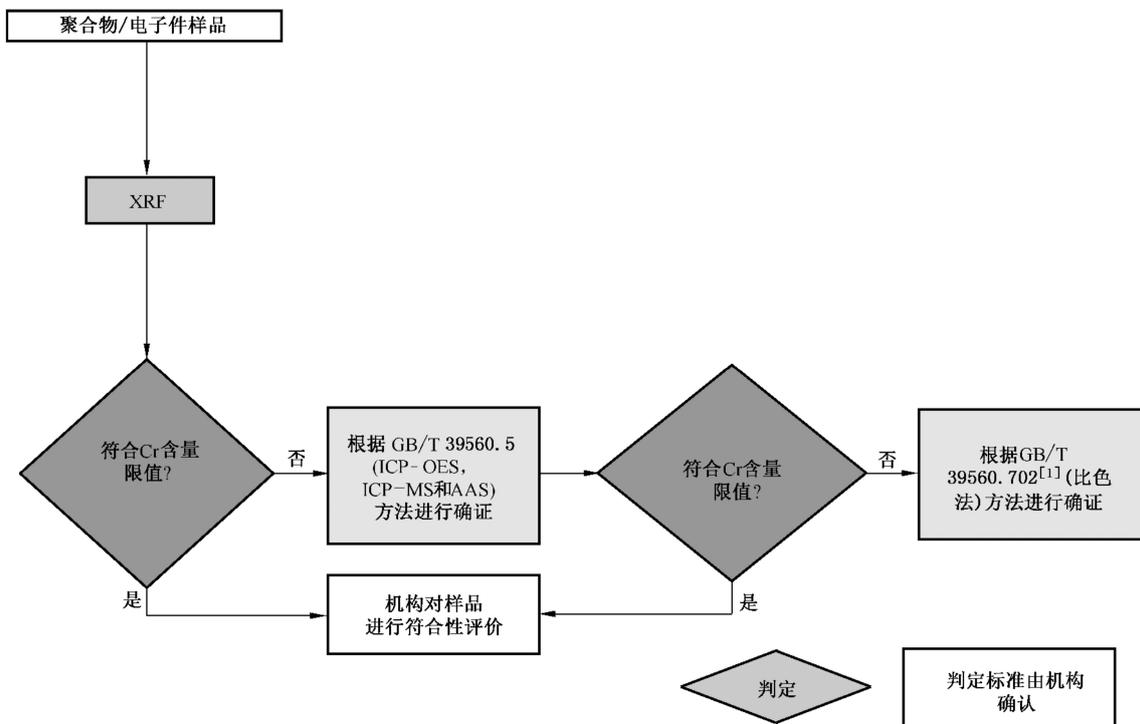
f) 方法检出限乘以因子 5 为方法的定量限。

不同实验室的方法检出限和定量限可能不同。一般情况下,使用本方法测试都能达到 $2 \mu\text{g/g}$ 的方法检出限(定量限为 $10 \mu\text{g/g}$)。

附录 A
(资料性附录)

AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物和电子件中的镉、铅和铬以及金属中镉和铅的实际应用

A.1 铬分析流程图



A.2 ICP-OES

表 A.1 镉和铅波长的光谱干扰

元素	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
银	+	+	+	+	+	+	+	+
砷	++	+	+++	+	+	+	+	+
金	+	+	++	+	+	+	+	+++
硼	+	+	+	+++	+	+	++	+
钙	+	+	+	+	+	+	+	+
钴	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
铬	+	+	+	+	+	+	++	+
铜	+	+	+	+	+	+	+	++

表 A.1 (续)

元素	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
铊	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
镓	+	+	+	+	+	+	+	+
锗	+	+	+	+	+	+	+	+
铟	+	+	+	+	+	+	+	+
铷	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
镁	+	+	+	+	+	+	+	++
锰	+	+	+	+++	+	++	+++	+
钼	++	+	+	+++	++	+	++	+++
镍	+	+	++	+++	+++	++	+	+
钡	+	+	+	+	+	+++	+	+
铂	+++	+	++	+	+	+	+	+
铯	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
铷	++	+	++	+	++	+	+++	+
铟	++	+	+	+	++	+	+	+
铊	+	+	+++	++	++	++	+++	++
锡	+	+	+	+	++	+	+	++
钒	+	+	++	+++	++	++	++	+
钨	++	++	++	++	+++	+	+++	++
锌	+	+	+	+	+++	+	+	+
铝	+	+	+	+	+++	+++	+	++
钛	+	+	+	++	+	+++	+	++
铁	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
铌	+	+	+	—	—	+	—	+++
铈	—	—	—	—	—	+	—	+++
钽	—	—	—	—	—	+	—	++
铅	+	+	+	+	—	—	—	—
镉	—	—	—	—	+	+	+	+

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程度。

- + 没有干扰或干扰很小(干扰元素含量通常小于 0.05 mg/kg)。
- ++ 中等干扰(干扰元素含量通常在 0.05 mg/kg 和 0.2 mg/kg 之间)。
- +++ 强干扰(干扰元素含量通常大于 0.2 mg/kg)。

表 A.2 铬波长的光谱干扰

元素	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
nm	205.560	206.158	267.716	283.563	284.325	357.869
银	—	—	—	—	+	—
砷	—	—	—	—	—	—
金	—	—	—	+	—	—
硼	—	—	—	—	—	—
钙	—	—	—	—	—	+
钴	—	—	—	—	—	+
铬	—	+	—	+	+	—
铜	—	—	—	—	—	—
铊	—	—	—	—	—	—
镓	—	—	—	—	—	—
锗	—	—	—	—	—	—
铟	—	—	—	+	—	—
铷	+	+	—	+	—	—
镁	—	—	—	—	—	—
锰	—	—	+	—	—	—
钼	+	—	+	++	++	+
镍	+	+	—	—	—	—
钡	—	—	—	—	—	—
铂	—	+	+	—	—	—
铈	—	—	—	—	+	+
铯	—	—	+	+	+	—
铋	—	++	—	—	—	—
钪	—	—	—	—	—	—
锡	—	—	—	—	—	—
钒	+	+	+	+	+	+
钨	—	+	++	+	+	—
锌	—	+	—	—	—	—
铝	—	+	—	—	—	—
钛	—	—	—	+	—	+
铁	—	—	+	++	++	—
铌	—	+	++	+	++	+
铈	—	+	++	+	—	—
钽	—	+	—	+	++	—

表 A.2 (续)

元素	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
nm	205.560	206.158	267.716	283.563	284.325	357.869
铅	—	+	—	—	—	—
镉	—	—	+	—	—	—

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

+ 没有干扰或干扰很小(干扰元素含量通常小于 0.05 mg/kg)。
 ++ 中等干扰(干扰元素含量通常在 0.05 mg/kg 和 0.2 mg/kg 之间)。
 +++ 强干扰(干扰元素含量通常大于 0.2 mg/kg)。

A.3 ICP-MS

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

表 A.3 质量/电荷比(m/z)示例

元素	同位素	同量异位素	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
Cr	⁵² Cr		SO、ClO、HClO、ArC、ArN、ArO
	⁵³ Cr		HSO、ClO、HClO、ArC

A.4 AAS

表 A.4 给出了推荐 AAS 法使用的测量波长。

表 A.4 AAS 法波长示例

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
Cr	357.9	0.7

光源:无极放电灯或空心阴极灯,气体类型:乙炔/空气。

A.5 AFS

表 A.5 给出了推荐 AFS 法使用的测量波长。

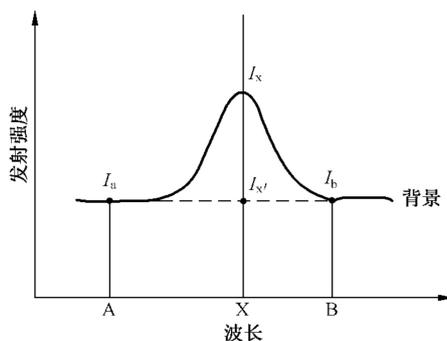
表 A.5 AFS 法波长示例

元素	波长 nm
Cd	228.8
Pb	283.3

光源:无极放电灯或空心阴极灯,气体型:氦。

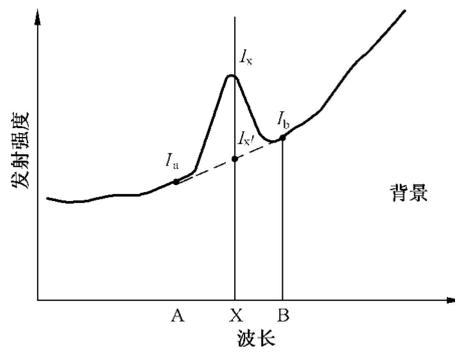
A.6 背景校正

如果发生主基体溶液改变背景影响辐射强度(I_x)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 A.1 给出了背景校正效果的例子。图 A.1 a) 给出了不变的背景对波长作图的示例。在这种情况下,可以用点 A 和点 B 校正背景。图 A.1 b) 给出了变化的背景对波长作图的示例。在这种情况下,根据位置 A 和位置 B 的发射强度来计算出背景强度(I'_x),并以此背景强度进行校正。



a) 不变背景对波长的图

图 A.1 背景校正



b) 变化背景对波长的图

图 A.1 (续)

当使用加标法时,应在进行加标准前,先通过上述背景校正方法来扣除背景。

A.7 微波消解程序

表 A.6 提供了样品微波消解程序的示例。

表 A.6 样品微波消解程序^a

步骤	时间 min	功率输出 W	压力限制到 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 5 个容器的功率输出。

附录 B
(资料性附录)

第 2 次国际实验室方法研究(IIS 2)和第 4A 次国际实验室方法研究(IIS 4A)的结果

AAS 的统计数据见表 B.1。

表 B.1 AAS 法²⁾的统计数据

聚合物样品	参数	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-B09	Pb	480.0	380~640	3	7.5	21.1	数据不足	
IIS4A-05	Pb	953.8	954.3	10	8.04	22.51	21.56	60.37
IIS4A-08	Pb	98.3	98	10	1.26	3.54	1.29	3.60
IIS4A-05	Cd	98.2	100	10	1.50	4.20	2.619	7.333
IIS4A-08	Cd	138.5	137	10	3.98	11.14	3.39	9.49
IIS4A-05	Cr	15.2	16	10	1.21	3.38	2.78	7.79
IIS4A-08	Cr	98.1	100	9	3.45	9.67	3.54	9.92
金属样品								
IIS2-D17	Pb	26.2	30	6	1.7	4.7	3.8	10.6
IIS2-D15	Pb	188.0	190	2	4.2	11.9	数据不足	
电子件样品								
IIS2-F20	Cd	14.0	20	2	2.8	7.9	数据不足	
IIS2-F20	Pb	17 050	23 000	2	354	990	数据不足	

AFS 的统计数据见表 B.2。

表 B.2 AFS 法统计数据

聚合物样品	参数	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-C10	Pb	109.0	107.6	3	3.6	10.1	数据不足	
IIS2-C11	Pb	17.3	13.8	3	1.5	4.3		
IIS4A-04	Pb	15.6	15.7	18	0.71	1.98	0.94	2.63
IIS4A-05	Pb	902.1	954	18	12.93	36.21	51.21	143.38
IIS2-C10	Cd	131.3	140.8	3	9.3	26.0	数据不足	
IIS2-C11	Cd	21.3	21.7	3	1.2	3.2		
IIS4A-04	Cd	173.6	183	18	2.33	6.53	6.44	18.02
IIS4A-05	Cd	91.0	100	18	2.53	7.08	7.33	20.51
金属样品								
IIS2-D16	Pb	1 016.0	930	3	92.7	259.6	数据不足	

²⁾ 表 B.4 中给出了表 B.1、表 B.2、表 B.3 和表 B.4 表头中符号的解释。

ICP-OES 的统计数据见表 B.3。

表 B.3 ICP-OES 法统计数据

聚合物样品	参数	m mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg
IIS2-B08	Pb	444.0	390~665	9	9.3	25.9	42.6	119.4
IIS2-B09	Pb	426.2	380~640	9	7.6	21.3	109.7	307.1
IIS2-C10	Pb	106.8	107.6	25	5.5	15.4	7.0	19.7
IIS-C11	Pb	14.7	13.8	23	1.9	5.2	2.4	6.7
IIS2-C12	Pb	94.8	108.9	12	1.6	4.5	6.3	17.5
IIS-C13	Pb	933	1 084	12	20.4	57.0	47.6	133.4
IIS4A-04	Pb	16.5	15.70	21	0.85	2.37	3.87	10.84
IIS4A-05	Pb	950.8	954	24	11.64	32.59	40.99	114.78
IIS2-C10	Cd	142.4	140.8	23	2.6	7.3	3.9	11.0
IIS2-C11	Cd	20.9	21.7	28	1.5	4.3	2.6	7.3
IIS2-C12	Cd	9.7	10.8	12	0.6	1.5	0.7	2.0
IIS2-C13	Cd	95.8	106.9	12	2.7	7.5	6.6	18.5
IIS4A-04	Cd	179.3	183	27	2.84	7.96	5.62	15.73
IIS4A-05	Cd	98.1	100	24	1.43	4.00	4.22	11.82
IIS4A-04	Cr	46.1	47	18	1.11	3.10	3.89	10.90
IIS4A-05	Cr	15.5	16	21	1.18	3.29	3.52	9.84
金属样品								
IIS2-D18	Pb	206.0	174	3	2.6	7.4	数据不足	
IIS2-D16	Pb	988.0	930	6	9.4	26.4	22.1	61.9
IIS2-D17	Pb	23.0	30	6	0.6	1.6	1.1	3.0
IIS2-D15	Pb	193.1	190	11	6.0	16.9	31.4	87.9
电子件样品								
IIS2-F20	Cd	16.5	20	11	1.3	3.8	4.7	13.1
IIS2-F20	Pb	16 790	23 000	11	264	739	749	2 097
IIS2-F21	Pb	22 450	22 000	6	462	1 293	412	1 153
IIS2-F22	Pb	207 483	222 534	12	15 336	42 942	26 752	74 907

ICP-MS 的统计数据见表 B.4。

表 B.4 ICP-MS 法统计数据

聚合物样品	参数	m^a mg/kg	v^b mg/kg	n^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg
IIS2-B08	Pb	481.2	390~665	12	12.7	35.5	44.5	124.6
IIS2-B09	Pb	462.3	380~640	6	14.2	39.8	69.3	194.1
IIS2-C10	Pb	102.3	107.6	3	0.6	1.6	数据不足	
IIS-C11	Pb	16.2	13.8	6	2.9	8.1	5.5	15.4
IIS2-C12	Pb	103.8	108.9	6	1.8	5.1	2.6	7.3
IIS-C13	Pb	1 049	1 084	6	21.4	59.9	118.7	332.3
IIS4A-04	Pb	15.1	15.7	15	0.26	0.73	1.17	3.28
IIS4A-05	Pb	949.2	954	15	18.84	52.75	25.19	70.52
IIS2-C10	Cd	137.3	140.8	3	2.9	8.1	数据不足	
IIS2-C11	Cd	22.0	21.7	3	0.0	0.0	数据不足	
IIS2-C12	Cd	10.0	10.8	6	0.2	0.6	0.5	1.3
IIS-C13	Cd	103.7	106.9	6	1.4	3.8	11.8	33.1
IIS4A-04	Cd	180.9	183	12	2.78	7.79	7.19	20.14
IIS4A-05	Cd	94.4	100	15	1.27	3.55	4.44	12.43
IIS4A-04	Cr	39.7	47	15	3.10	8.69	7.16	20.04
IIS4A-05	Cr	14.2	16	15	0.75	2.09	1.32	3.69
金属样品								
IIS2-D14	Pb	26.5	30	9	0.7	2.1	5.4	15.1
IIS2-D18	Pb	156.1	174	9	3.9	10.8	5.5	15.5
IIS2-D16	Pb	922.4	930	12	26.6	74.5	116.8	327.0
IIS2-D17	Pb	36.7	30	3	1.5	4.3	数据不足	
IIS2-D15	Pb	190.7	190	3	6.7	18.6	数据不足	
电子件样品								
IIS2-F20	Cd	24.7	20	3	0.6	1.6	数据不足	
IIS2-F20	Pb	23 633	23 000	3	379	1 060	数据不足	
IIS2-F21	Pb	22 220	22 000	12	1 488	4 167	2 395	6 707
^a m ——检测结果的算术平均值。 ^b v ——期望值。 ^c n ——可接受结果数。 ^d $s(r)$ ——重复性标准偏差。 ^e r ——重复性限。 ^f $s(R)$ ——再现性标准偏差。 ^g R ——再现性限。								

参 考 文 献

[1] GB/T 39560.702 电子电气产品中某些物质的测定 第7-2部分:六价铬 比色法测定聚合物和电子件中的中六价铬[Cr(VI)](GB/T 39560.702—2021, IEC 62321-7-2:2017, IDT)

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

未引用的参考文献

EN 1122 Plastics—Determination of cadmium—Wet decomposition method

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

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

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

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

United States Environmental Protection Agency(EPA), EPA SW-846 Method 7000, Series measurement methods for Lead, cadmium, chromium and mercury

RITTER, A, MICHEL, E, SCHMID, M, AFFOLTER, S., Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices, *Polymer testing* 23 (2004), 467-474

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

ASTM D 3335-85A Standard test methods of low concentration of lead, cadmium and cobalt in paint by atomic absorption spectrometry

ASTM D 1224-92 Standard test methods for zinc and cadmium in paper

ASTM D 3624-85A Standard test methods of low concentration of mercury in paint by atomic absorption spectrometry

ASTM C 146-94A Standard test methods for chemical analysis of glass sand

ASTM C 169-92 Standard test methods for chemical analysis of soda-lime and borosilicate glass

EN 10181 Chemical analysis of ferrous materials determination of lead in steels flame atomic absorption spectrometry method

ASTM E 350-95 Standard test methods for chemical analysis of carbon steel, low-alloy steel, silicon electrical steel, ingot steel, and wrought steel

ASTM E 353-93 Standard test methods for chemical analysis of stainless, heat resisting, maraging, and other similar chromium-nickel-iron alloys

ASTM E 363-93 Standard test methods for chemical analysis of chromium and ferrochromium

ASTM E 361-99 Standard test methods for chemical analysis of arsenic and lead in ferromanganese

ASTM E 362-99 Standard test methods for chemical analysis of arsenic and lead in siliconmanganese and ferrosilicon manganese

ASTM E 34-94 Standard test methods for chemical analysis of aluminum and aluminum-base al-

loys

ASTM E 478-03 Standard test methods for chemical analysis of copper alloys

ASTM E 1834-96 Standard test methods for determination of lead in nickel alloys by electro-thermal atomic absorption spectrometric method

ASTM E 536 Standard test methods for chemical analysis of zinc and zic alloys

EN 12441-3 Zinc and zinc alloys-Chemical analysis—Part 3; Determination of lead, cadmium and copper - Flame atomic absorption spectrometric method

United States Environmental Protection Agency(EPA), EPA SW-846 Chapter 1—Quality Control, Revision 1; July 1992

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子电气产品中某些物质的测定
第 5 部分：AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法
测定聚合物和电子件中镉、铅、铬以及
金属中镉、铅的含量

GB/T 39560.5—2021/IEC 62321-5:2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址：www.spc.org.cn

服务热线：400-168-0010

2021 年 10 月第一版

*

书号：155066·1-68140

版权专有 侵权必究



GB/T 39560.5-2021

