

中华人民共和国国家标准

GB/T 39560.4—2021/IEC 62321-4:2013

电子电气产品中某些物质的测定 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

**Determination of certain substances in electrical and electronic
products—Part 4:Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS,
CV-AFS,ICP-OES and ICP-MS**

(IEC 62321-4:2013,Determination of certain substances in electrotechnical
products—Part 4:Mercury in polymers,metals and electronics by CV-AAS,
CV-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	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语、定义与缩略语	2
4 试剂和材料	3
5 仪器	4
6 取样和试料	5
7 分析步骤	5
8 校准	7
9 结果计算	8
10 精密度	8
11 质量保证与控制	9
附录 A (资料性附录) CV-AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物、金属和电子件中汞的 实际应用	12
附录 B (资料性附录) 国际实验室间研究结果 Nos.2(IIS2)和 4A(IIS4A)	17
参考文献	19

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、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中六价铬[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 4 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 62321-4:2013《电工产品中某些物质的测定 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》。

本部分采纳了 IEC 62321-4:2013/AMD1:2017 的修正内容，这些修正内容涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直双线(∥)进行了标示。

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 39560.1—2020 电子电气产品中某些物质的测定 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)
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987, MOD)

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 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”。

本部分由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会(SAC/TC297)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、兰州北科维拓科技股份有限公司、华测检测认证集团股份有限公司、广东美的制冷设备有限公司、兰州三维大数据标准化研究院有限公司、中国家用电器研究院、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、宁波检验检疫科学技术研究院、中国信息通信研究院、中兴通讯股份有限公司、工业和信息化部电子第五研究所、广州海关技术中心、威凯检测技术有限公司、深圳海关工业品检测技术中心。

本部分主要起草人：程涛、高坚、李济朝、张军华、邢卫兵、蔡金、胡盛文、陈冬梅、曹焱鑫、魏峰、刘丹、王飞、陈建国、郝昫、王显、姜涛、萧达辉、朱嘉、余淑媛。

电子电气产品中某些物质的测定

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

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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的本部分采用CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES和ICP-MS法测定聚合物、金属和电子件中的汞。

本部分规定了电子电气产品中汞(Hg)含量的测定。这些材料可以是聚合物、金属及电子件(如:印刷电路板、荧光灯、汞开关)。含汞电池参照参考文献^[1]进行处理。国际实验室方法研究仅对塑料的检测方法进行了评估,而未涉及其他类型的基体。

本部分中的样品是指处理和检测的对象。样品是什么样的、以及如何获得样品,由执行检测的机构确定。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。值得注意的是,样品的选择和/或确定可能影响检测结果的解释。

本部分描述了四种方法的使用,即CV-AAS(冷蒸气原子吸收光谱法)、CV-AFS(冷蒸气原子荧光光谱法)、ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱法)和ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法),以及几种制备样品溶液的方法,可以从中选择最合适的分析方法。

用CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES和ICP-MS测定目标元素-汞,具有高准确性(不确定度小)和/或高灵敏度(检出限低至 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平)的特点。本部分描述的测试步骤可以测定 $4\text{ mg}/\text{kg}\sim 1000\text{ mg}/\text{kg}$ 含量范围内的汞,且准确度和精确度高。这些方法也适用于更高含量汞的测定。

采用热分解-金汞齐结合CV-AAS(TD(G)-AAS)的方法无需样品消解,也可用于汞的直接测定。由于样品量少,检出限会高于其他方法。

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)

IEC 62554 荧光灯中汞含量测定的样品制备 (Sample preparation for measurement of mercury level in fluorescent lamps)

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

3 术语、定义与缩略语

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

测定结果与公认参考值之间的一致性。

3.1.2

空白校准液 blank calibration solution

不含分析物的校准溶液。

3.1.3

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曲线(校准曲线)的固态或液态物质。

3.1.4

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。

3.1.5

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。

3.1.6

实验室质控样 laboratory control sample

用于记录实验室性能的已知基体并加有目标分析物的代表化合物。

[来源:US EPA SW-846]

3.1.7

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。

3.1.8

储备溶液 stock solution

用“纯化学品”制备的已知分析物准确含量的溶液。

3.1.9

试料 test portion

从待检样品(或实验室样品,如果两者相同)中取出的用于实际进行检测或观察的材料。

[来源:ISO 6206:1979]^[3]

3.1.10

检测样品溶液 test sample solution

将样品的试料按照合适的检测规程制备的溶液,用于预期的检测目的。

3.2 缩略语

CRM:有证标准物质(Certified reference material)

CCFL:冷阴极荧光灯(Cold cathode fluorescent lamp)

CCV:持续校正验证(Continuing calibration verification)

CV-AAS:冷蒸气原子吸收光谱法(Cold vapour atomic absorption spectrometry)

CV-AFS:冷蒸气原子荧光光谱法(Cold vapour atomic fluorescence spectrometry)

LCS:实验室质控样(Laboratory control sample)

LOD:检出限(Limits of detection)

LOQ:定量限(Limits of quantification)

MDL:方法检出限(Method detection limit)

TD(G)-AAS:热分解-金汞齐-原子吸收光谱法(Thermal decomposition-Gold amalgamation-Atomic absorption spectrometry)

注:TD(G)-AAS通常指直接汞分析法或DMA技术。

4 试剂和材料

4.1 总述

在对元素进行痕量级测定时,所用试剂应具有足够的纯度。当仪器用于测定 1 ng 范围的物质时,污染可能是误差的主要来源,谨慎和细致的操作可以使问题最小化。因此只能使用一级水[4.2a)]。应注意所有与水接触的材料都应是无汞的。

污染可能主要来自样品前处理用的化学试剂,因而只能使用无汞的试剂。宜在使用还原剂及其他化学试剂之前测量其空白值。

4.2 试剂

使用以下试剂:

a) 水:ISO 3696,1级。用于所有样品溶液的制备和稀释。

b) 硝酸(浓硝酸): $\rho(\text{HNO}_3)=1.4\text{ g/mL}$,质量分数为 65%,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。机构谨慎选择与之对应的试剂等级。下同。

c) 硝酸:质量分数为 50%,痕量金属级。

d) 硝酸:0.5 mol/L,痕量金属级。

e) 硝酸:质量分数为 1%,痕量金属级。

f) 硝酸:质量分数为 1.5%,痕量金属级。

g) 硝酸:质量分数为 5%,痕量金属级。

h) 氟硼酸: HBF_4 质量分数为 50%,痕量金属级(用于微波消解)。

i) 过氧化氢: H_2O_2 质量分数为 30%,痕量金属级(用于微波消解)。

j) 汞储备溶液:含 1 000 mg/L 的汞,痕量金属级。

k) 四氢硼酸钾(硼酸钾): KBH_4 ,痕量金属级。

l) 高锰酸钾: KMnO_4 ,质量分数为 5%的溶液,痕量金属级。将 5 g 高锰酸钾溶于 100 mL 水中[4.2a)]。

m) 四氢硼酸钠(硼氢化钠): NaBH_4 ,痕量金属级。

n) 氢氧化钠: NaOH ,痕量金属级。

- o) 四水合四氯金酸: $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 痕量金属级。
- p) 内标储备溶液: 痕量金属级:
 ——用于 ICP-OES 和 ICP-MS, 不干扰目标元素测定的内标元素。此外, 这些内标元素在样品溶液中的含量可忽略不计。Sc、In、Tb、Lu、Re、Rh、Bi 和 Y 可以用作内标元素。
 ——ICP-OES 检测时宜使用 Sc 或 Y。推荐质量浓度为 1 000 mg/L。
 ——ICP-MS 检测时宜使用 Rh。推荐质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。
- q) CV-AAS 用还原剂: 将质量分数为 3% 的四氢化硼酸钠加到质量分数为 1% 的氢氧化钠溶液中。将 10.0 g 氢氧化钠[4.2 n)]溶于盛有约 700 mL 水[4.2 a)]的烧杯中, 搅拌至溶解。将 30.0 g 四氢硼酸钠粉末(4.2 m)加到烧杯中, 搅拌直至溶解。最后转移到 1 L 容量瓶中, 用水[4.2a)]定容, 过滤。当天制备。
 宜用含有四氢化硼酸钠的氢氧化钠溶液为还原剂溶液。如果所使用的汞氢化物体系不适合用该还原剂, 则可选用氯化锡(II)或硫酸亚锡代替。应遵循仪器手册给出的说明进行操作。
- r) CV-AFS 用还原剂: 将 KBH_4 质量分数为 1% 的四氢硼酸钾加到质量分数为 0.05% 的氢氧化钠溶液中。
 将 0.50 g 氢氧化钠[4.2 n)]溶于盛有约 700 mL 水[4.2 a)]的烧杯中, 搅拌直至溶解。将 10.0 g 四氢硼酸钾[4.2 k)]加烧杯中搅拌, 直至溶解。最后转移到 1 L 容量瓶中, 用水[4.2a)]定容, 过滤。当天制备。宜用含有四氢化硼酸钠的氢氧化钠溶液为还原剂溶液。如果所使用的汞氢化物体系不适合用该还原剂, 则可选用氯化锡(II)或硫酸亚锡代替。应遵循仪器手册给出的说明进行操作。
- s) 汞的金贮存液(1 mL=100 μg): 宜采购稀盐酸介质的高纯度 AuCl_3 贮备溶液。
- t) 硅藻土。
 除使用 ICP-MS 方法外, 可使用分析纯试剂作为替代品。

4.3 材料

材料包括:

- a) 热分解-金汞齐系统中的汞捕集器
 将 1 g 四水合氯金酸[4.2 o)]溶于 20 mL~30 mL 水[4.2 a)]中, 加入 3g 420 μm ~590 μm 的硅藻土, 然后混合均匀。在约 80 $^\circ\text{C}$ 干燥后, 将汞捕集材料放入管炉中, 在 800 $^\circ\text{C}$ 左右流动空气中加热 30 min。

5 仪器

5.1 总述

警告: 分析人员需要研究基体效应或者荧光粉引起的干扰, 以选择合适的条件。

通常, 不管要分析的样品类型如何, 玻璃器皿的收集和存储是汞分析的关键。由于本部分所述的汞分析技术灵敏度高, 样品处理的每一个步骤都要非常小心地进行。

烧杯、吸管、容量瓶等都是金属元素污染的主要来源。样品处理时使用无汞塑料或石英玻璃器皿至关重要。

所有取样、储存和操作装置均应是无汞的。将所有玻璃器皿在室温下用 50% 硝酸[4.2 c)]浸泡 24 h, 然后用水[4.2 a)]彻底冲洗。

采用 ICP-OES 和 ICP-MS 法测定时, 高浓度汞进样易引起记忆效应。因此, 对于高浓度汞的溶液, 需要适当稀释样。如果通过稀释方法未能减少记忆效应, 则需要彻底清洗设备。

5.2 仪器

应使用下列仪器：

- a) 分析天平,能准确称量至 0.000 1 g。用于 7.1 所述的湿法消解。
- b) 装有反应容器、回流冷凝器和吸收容器的热消解器(用于消解金属和电子件)。
- c) 0.45 μm 玻璃纤维过滤器。用于 7.2 所述的微波消解。
- d) 配有高压聚四氟乙烯/四氟乙烯改性(PTFE/TFM)或全氟烷氧基烷烃树脂/四氟乙烯改性(PFA/TFM)或基于氟碳材料的样品罐或其他容器的微波消解系统[用于含大量硅(Si)、锆(Zr)、铪(Hf)、钛(Ti)、钽(Ta)、铌(Nb)或钨(W)等金属或塑料的消解]。
- e) 玻璃微纤维过滤器(硼硅酸盐玻璃),孔径:0.45 μm ,一个合适的过滤杯。
- f) 容量瓶,如 25 mL、250 mL 等(PTFE-PFA 设备或玻璃器皿)。在适当的情况下,具有可接受精密度和准确度的其他容量器具也可替代使用。
- g) 移液器:如 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 等。(PTFE-PFA 设备或玻璃器皿)。
- h) 微量移液器:如 200 μL 、500 μL 、1 000 μL 等。
- i) 标液和消解液用塑料容器。(PTFE-PFA 设备)。
- j) 冷原子吸收光谱仪(CV-AAS)。
- k) 冷原子荧光光谱仪(CV-AFS)。
- l) 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。
- m) 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。
- n) 氩气,纯度至少为 99.99%。
- o) 热分解-金汞齐系统。

6 取样和试料

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

对于电子件样品,在粉末化学消解前,首先应以适当的方式进行机械破碎(如可以研磨、磨削、为防止挥发用液氮冷却进行磨削等)。为确保在这一阶段获得代表性试样,需要有一定粒径和数量的样品(参见 IEC 62321-2)。

对于荧光灯中的汞的测定,样品处理参照 IEC 62554 进行。

如果采用热分解-金汞齐系统,样品应在球磨机中研磨并预先均匀化。难制备的样品,如金属,要尽可能地研磨。将 50 mg~200 mg 的试料放入样品舟中。如需使用添加剂,先在样品舟上放入 0.5 g 的添加剂,铺成薄层,然后将样品试料均匀地铺在添加剂上,最后用 2 g 添加剂覆盖在样品上。

宜在样品制备后直接分析含汞的水溶液样品。如果不能及时分析,应以适当的方式稳定溶液,并且在室温下,溶液储存不超过 28 d。

7 分析步骤

7.1 湿法消解(电子件消解)

对于金属和电子件,宜使用湿法进行消解,但对含有大量 Si、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb 或 W 的金属除外。对于这些除外的金属和聚合物,宜使用 7.2 所述微波消解法。

- a) 称取约 1 g 试样,精确到 0.1 mg,放入反应容器中,加入 30 mL 浓硝酸[4.2 b)]。(当可用的样

品量为 500 mg 或更少时,参见 7.2 a) 给出的说明)。

反应容器装有回流冷凝器和内有 10 mL 0.5 mol/L 硝酸[4.2 d)]的吸收器(在回流冷却器顶部-见图 A.1)。启动温度程序,在室温下消解样品 1 h,90 °C 下消解样品 2 h。

冷却至室温后,将吸收管的内容物放入反应容器中,并将得到的溶液转移到 250 mL 容量瓶[5.2 f)]中,加入 5%硝酸[4.2 g)]并定容(如果样品完全消解)。

- b) 对于 ICP-OES 和 ICP-MS 法,所获得的样品溶液应用水[4.2 a)]稀释至合适的浓度范围进行测定。定容前,添加 250 μ L 内标[4.2 p)]至 250 mL 容量瓶中。
- c) 如果样品未被完全消解(例如印刷电路板),用过滤器[5.2 e)]过滤样品,残余不溶物用 15 mL 5%硝酸[4.2 g)]清洗 4 次。所得溶液均转移到 250 mL 容量瓶[5.2 f)],并以 5%硝酸[4.2 g)]定容。
- d) 样品残余物应用离心机或过滤器分离。残余物应通过适当的测量方法进行检测(如:XRF、碱熔融法、其他酸溶法等),以确证目标元素的损失。XRF 的方法介绍见 IEC 62321-3-1。

7.2 微波消解

下列材料宜采用微波消解法:

- 含有大量 Si、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb 或 W 的金属,
- 聚合物,

可用样品量少于 500 mg 时。

一次消解操作过程,最好称取相同的样品量和相同类型的样品。

注 1: 如 IEC 62321-5 方法,测定 Pb 和 Cd 的封闭式酸消解体系所得的溶液可以用来同时测定汞。

- a) 称取约 0.1 g 试料,精确至 0.1 mg,置于 PTFE-TFM 或者 PFA-TFM 消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸[4.2 b)],1.5 mL 50% HBF₄ 溶液[4.2 h)],1.5 mL 30% H₂O₂[4.2 i)]和 1 mL 水[4.2 a)]。盖好消解罐,放入微波消解仪中,按照预先设定的程序进行消解。附录 A 给出了一个适用的微波消解程序的例子。

注 2: 如果没有高纯度的氟硼酸,可以用氢氟酸代替。

只有已知样品的化学组分时才加过氧化氢。过氧化氢与易氧化材料迅速且剧烈地发生反应。如果样品含有大量易氧化的有机成分,则不能添加过氧化氢。

- b) 将消解罐冷却至室温(大约需要 1 h)后开启,将消解液用过滤器[5.2 e)]过滤到 25 mL 的容量瓶[5.2 f)]中,用水[4.2 a)]冲洗并定容。
- c) 所有的样品残留物应用离心机或过滤器分离。残留物应使用适当的方法(例如 XRF、碱熔法、其他酸消解方法等)进行检测,以确定其不含目标元素。XRF 的方法指南见 IEC 62321-3-1。所得到的溶液可以通过 ICP-OES 和 ICP-MS 直接测定,即消解液无需进一步处理即可进行分析。当使用 CV-AAS 和 CV-AFS 分析时,汞应先被还原到元素状态。

7.3 热分解-金汞齐体系

该程序应按以下步骤执行,但也应遵循有关仪器的说明书,以明确操作细节:

- a) 将装有样品的样品容器放置在自动样品更换器中。
- b) 设定升温程序,提高样品加热炉的温度。
- c) 由样品产生的汞、汞化合物和燃烧产物气体在含有催化剂的分解炉中分解,然后在洗气瓶和除湿瓶中进行洗气和除湿。
- d) 将汞和其他气体引入到汞收集管中,其中只有汞以汞齐的形式被捕获,其他气体通过切换阀排出。

- e) 汞收集管在 350 °C 至 600 °C 的恒温下加热,生成的汞引入吸收池或荧光检测器。然后在 253.7 nm 波长处测量吸收峰或荧光强度的高度或面积。

7.4 试剂空白溶液的准备

该步骤与样品处理过程相同,同时进行,但不含待测样品。

8 校准

8.1 总述

所有的分析都需要建立一条适宜浓度范围的校准曲线。用 1.5% 硝酸[4.2 f)] 稀释标准储备溶液 [4.2 j)] 制备校准溶液。当使用内标法(ICP-OES 和 ICP-MS)时,加入适量的内标贮备液[4.2 p)]。

用 1.5% 硝酸[4.2 f)] 做试剂空白,在校准曲线线性范围内至少要准备三个不同浓度的校准溶液。

校准溶液应贮存在无汞的塑料容器中。汞标准储备溶液[4.2 j)] 通常至少在一年内是稳定,而校准溶液应当天现用现配。

储存容器内壁的吸附作用会严重影响汞校准溶液的稳定性。因此,宜在汞校准溶液中加入几滴 5% KMnO_4 [4.2 l)] 溶液来保持汞的稳定。

“CV-AAS”对于荧光灯的灵敏度高、易于使用,宜优先使用。

注: 可用 1% (质量体积分数) 的金(Au)溶液代替高锰酸钾溶液。

8.2 校准曲线的建立

为下列光谱仪应准备定量分析的试剂空白溶液和至少 3 个不同浓度的校准溶液。

a) CV-AAS

- 1) 测定目标元素汞的吸光度。建立的校准曲线表明汞的吸光度与其浓度之间的关系。
- 2) 附录 A.3 给出了推荐波长和仪器工作参数示例。

b) CV-AFS

- 1) 测定目标元素汞的荧光强度。建立的校准曲线表明汞的荧光强度与其浓度之间的关系。
- 2) 附录 A.3 给出了推荐波长和仪器工作参数示例。

c) ICP-OES

测定目标元素汞和内标元素的发射强度。建立的校准曲线表明汞与内标元素的发射强度比与汞浓度之间的关系。

附录 A.3 中列出了汞的推荐波长和仪器工作参数示例。

d) ICP-MS

测定目标元素汞和内标元素的质荷比(m/z)强度。建立的校准曲线表明汞与内标物的 m/z 强度比与汞浓度的关系。

附录 A.3 给出了分析汞的推荐 m/z 比和仪器工作参数示例。

e) TD(G)-AAS

使用微量移液器在样品舟中直接加入不同量(但确保其在工作测量范围内)的 4 个或 5 个校准溶液及空白校准溶液,与样品处理相同方式进行检测。然后,根据加入汞量和显示值之间的关系建立校准曲线。例如,在样品的汞含量约为 10 mg/kg 的情况下,使用 50 μL 、100 μL 、150 μL 和 200 μL 的 100 $\mu\text{g/mL}$ 贮备液进行测量,并根据所得结果建立校准曲线。

8.3 样品的测定

校准曲线建立后,测定试剂空白溶液和样品溶液。如果样品的浓度超出校准曲线的范围,应用1%的硝酸[4.2 e)]稀释溶液至校准曲线范围内,并进行再次测量。

应定期(例如每隔10个样品)或在最后一个样品后,用标准物质、校准溶液等以及空白校准溶液检查其测量准确度和基线漂移。

如果将样品溶液稀释到校准曲线范围,则应确保稀释样品溶液中的内标浓度调整至与标准溶液一致。

9 结果计算

在8.3中测得的浓度是样品溶液中汞的浓度。样品中汞的总量可由以下公式(1)计算:

$$m_{\text{Hg}} = (A_1 - A_2) \times V_{1\text{Hg}} \times D \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- m_{Hg} ——样品中汞的总质量,单位为毫克(mg);
- A_1 ——样品溶液中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- A_2 ——试剂空白溶液中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- $V_{1\text{Hg}}$ ——原始样品溶液的总体积,单位为升(L);
- D ——原始样品溶液稀释之后的稀释因子。

样品中汞的含量可由以下公式(2)计算:

$$C_{\text{Hg}} = \frac{A_3 - A_4}{M} \times V_{2\text{Hg}} \times D \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- C_{Hg} ——样品中汞的含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);
- A_3 ——样品溶液中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- A_4 ——试剂空白溶液中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- M ——原始/完整样品的质量,单位为克(g);
- $V_{2\text{Hg}}$ ——原始样品溶液的总体积,单位为毫升(mL);
- D ——原始样品溶液稀释之后的稀释因子。

10 精密度

在同一实验室中,由同一检测人员,用同样的方法和设备,在短的时间间隔内测定同一材料,当两个独立的单个测定结果值落在表1中所列的平均值范围内时,所获得的两个测定结果之间的绝对差应不超过重复性限 r 。国际实验室方法研究 Nos.2(IIS2)和 4A(IIS4A)统计分析判定有超过5%的结果离群(参见附录B)。

在不同实验室,由不同的检测人员使用相同的方法、不同的设备测量同一材料,当两次单个测定结果值落在下表1所列的范围内时,两个结果之间的绝对差值应不大于再现性限 R 。通过国际实验室间研究 Nos.2(IIS2)和 4A(IIS4A)统计分析有超过5%的结果离群。

表 1 重复性和再现性

材料类型	IIS	检测方法	平均值 mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg	
聚合物	2	CV-AAS	21.4	7.0	数据不足	
			4.2	0.4		
			88.5	3.3	13.7	
			883.5	45.1	165.1	
	4A		30.0	1.6	3.7	
			52.6	4.1	10.6	
	2		CV-AFS	24.8	0.6	数据不足
				4.8	0.4	
	4A	30.0		5.3	15.0	
		52.6		7.1	27.2	
	4A	TD(G)-AAS	31.3	0.7	4.2	
			56.8	2.1	8.7	
			22.7	2.4	5.5	
	2	ICP-OES	25.4	7.2	19.2	
			3.8	1.4	数据不足	
			90.7	8.8	23.1	
901.7			116.2	192.7		

注：由于参与实验室少和缺乏国际实验室方法研究的适当样品，本次研究未能提供 ICP-MS 技术和金属电子材料的重复性和再现性数据。可以预期，ICP-MS 技术和金属电子材料也能得到上述类似结果。

详见附录 B 支撑数据。

11 质量保证与控制

11.1 总述

如适用，独立检测方法标准的质量保证和控制章节应包括关于控样的检测频率和验收指标要求。本条款还特别应包括质量控制相关的检出限(LOD)和定量限(LOQ)的测定。适用时，LOD 和 LOQ 部分内容应与 11.2 中的描述一致。

其他质量控制相关的方法例子见表 2，包括关于初始校验、方法空白、实验室控样(LCS)等。

- 初始校验是指校准曲线建立后，用一不同于原校准曲线来源的标准溶液进行测定。
- 每批进行一次方法空白分析。不含汞的空白基质可用作方法空白样品。
- 每批次均应通过在基质空白中加入汞标准的方式来分析实验室控样(LCS)和实验室重复性样品。同样，可以用一式两份含汞的有证标准物质进行检测。
- 每检测十个样品后或每一批样品结束时，进行一次连续校验标准(CCV)分析，汞的加标回收率应在 90%和 110%之间。如果 CCV 汞的回收率不在这一范围，则应在 12 h 内重新分析 CCV。如果对 CCV 进行在重新分析后，回收率仍然超出范围，则应停止分析，并对系统进行维护使其恢复到最佳操作条件。只有 CCV 测定成功标准之前加载的所有样品才可以出具报告，

所有 CCV 测定偏离后的样品都需要进行重新分析。

表 2 质量控制验收要求

项目	测样含量 mg/kg	验收要求
校准曲线		$R^2 > 0.995$
初始校验	例如:汞 1 mg/kg	回收率:90%~110%
连续校验(CCV)	例如:汞 1 mg/kg	回收率:90%~110%
方法空白		<MDL
实验室控样(LCS)	校准范围中段	回收率:80%~120%
实验室控制样品重复性样品	校准范围中段	相对偏差<20%

11.2 检出限(LOD)和定量限(LOQ)

以下实验步骤可用来确定汞测定的方法检测限和定量限。

- 准确称取适量已知不含汞或根据第 7 章中的程序可能会干扰汞分析的其他化合物的样品(如有证标准物质)。将样品放入每个容器[5.2 b)或 5.2 d)或 5.2 o)]。重复这个步骤至少 5 次。
- 使用储备溶液[4.2 j)]在每个容器中加入 10 μg 汞。
- 根据第 7 章所列测试程序进行消解和光谱测定。
- 计算第 9 章中所示的汞含量($\mu\text{g/g}$),并确定每个样品的加标汞的百分回收率。

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- SR ——加标汞的回收率,%;
 C ——测定含量,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,单位为 10 微克(10 μg)。

对于每个样品,汞的百分回收率应在 80%和 120%之间。如果任一重复样的回收率不在此范围内,则应重复整个提取和分析过程。

- 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:重复测定次数为 6,则自由度为 $6-1=5$, t 值为 3.36。

注意:用于计算 MDL 的所有分析应是连续的。

表 3 方法检出限 = $t \times S_{n-1}$

重复检测样品数	学生分布的统计 t 值 (99%置信度)
6	3.36
7	3.14
8	3.00
9	2.90
10	2.82

- f) 通过将方法检出限乘以因子 5 来计算定量限。
不同实验室的检出限和定量限将不尽相同。通常,用本方法测定的检出限可达到 $2 \mu\text{g/g}$ (定量限为 $10 \mu\text{g/g}$),但该值取决于不同仪器。

附录 A
(资料性附录)

CV-AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物、金属和电子件中汞的实际应用

A.1 设备装置

图 A.1 是一个使用设备装置的实例。



图 A.1 装有反应容器、回流冷却器和吸收器的热消解器

样品微波消解程序可参考表 A.1。

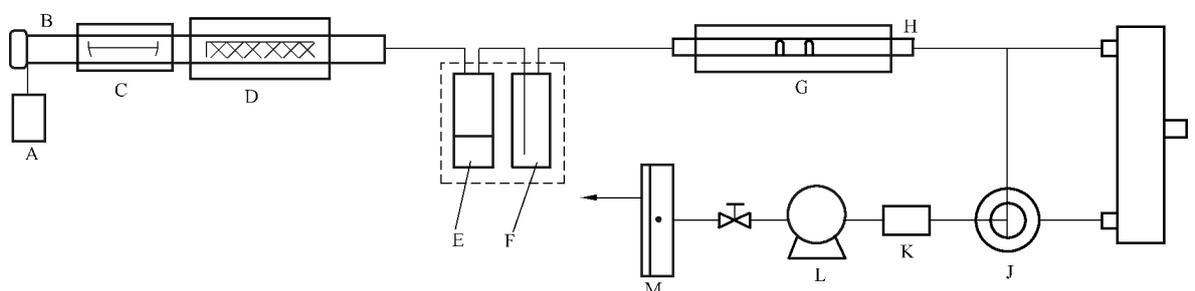
表 A.1 样品微波消解(实例)程序(5 个消解罐的功率输出)

步骤	时间 min	功率输出 W	压力限制 MPa
1	5	400	3.5
2	5	600	3.5
3	12	800	3.5
4	20	800	4.0
5	3	500	4.0
通风步骤	20	0	—

A.2 热分解-金汞齐体系

A.2.1 通用

该系统由除汞过滤器、样品加热炉、分解炉、冷却除湿器、汞捕集炉、用于冷蒸气原子吸收光谱的吸收池或用于冷蒸气荧光光谱的荧光池、开关阀、抽吸泵、流量计等组成。然而,基体效应、稀释因子和方法干扰等因素,应事先进行确认。



说明:

A——除汞过滤器;
B——燃烧管;
C——样品加热炉;
D——分解炉;
E——洗气瓶;
F——除湿瓶;
G——汞捕集炉;

H——汞捕集管;
I——冷蒸气原子吸收池;
J——开关阀;
K——除汞器;
L——抽吸泵;
M——流量计。

图 A.2 AAS 设备配置图(实例)

A.2.2 载气

通常用空气作为载气。富氧气体也可以作为载气。氧气可以在样品加热炉中产生类似快速燃烧的爆炸,导致大量燃烧产物立即出现,这效果可能超过下一步分解炉的催化能力,或者分解过程中产生的

一部分汞可能转化为汞氧化物。因此,需要慎重选择加热温度和载气流速。氩气是荧光光谱所必需的。载气中的汞用活性炭或金网等过滤器除去。

A.2.3 加热装置

燃烧管由陶瓷或石英制成。样品舟由耐热材料制成。分析液体样品时,样品舟应由石英或陶瓷制成(无汞)。

A.2.4 分解炉

将氧化锰、氧化铜、氧化钴或者铂等催化剂放置在分解炉内的燃烧管中,以分解有机物和汞化合物,为防止产生汞氧化物,需设置合适的加热温度和载气流速。

A.2.5 清洗增湿设备

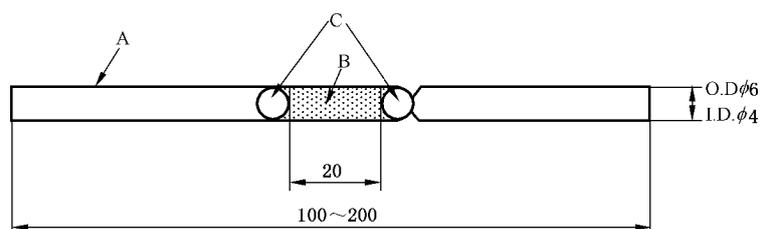
如果系统中管路产生冷点,则需要除湿。与使用干燥剂如高氯酸镁的加湿器相比,冷却加湿方法更容易操作和维护。在增湿之前使用洗气瓶,也能获得更有效的结果。洗气时应使用标准的缓冲溶液。

A.2.6 汞捕集管

图 A.3 中给出了一个汞捕集管的实例。

按顺序用石英玻璃棉、汞捕集材料和石英玻璃棉填充中间有凹陷的石英玻璃管。

单位为毫米



说明:

- A——石英玻璃管;
- B——汞捕集材料;
- C——石英玻璃棉。

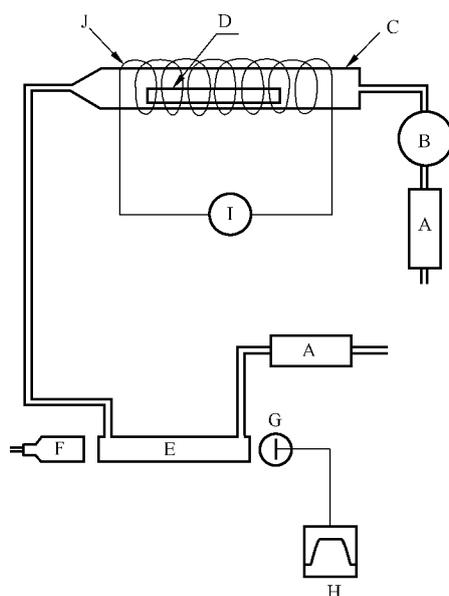
图 A.3 汞收集管(示例)

用涂覆有金的热稳定多孔载体(硅藻土)作为汞捕集材料。汞捕集炉应预热至 150 °C,以防止汞捕集器吸附有机气体和水。如果有有机气体和水进入吸收池或荧光侦测槽中,将干扰汞的测定。

A.2.7 CCFL 的汞分析

对于 CCFL 样品,汞蒸气产生部分通过加热 CCFL 灯的碎片来产生汞蒸气。然后将生成的汞蒸气引入原子吸收光谱仪,在没有汞齐化的情况下测量汞的含量。一旦加热开始,积分器就开始采集紫外线吸光信号。

图 A.4 给出了 CCFL 热分解原子吸收光谱仪的配置(示例)。



说明：

- A——除汞装置；
- B——空气泵；
- C——石英加热管；
- D——石英舟；
- E——石英吸收池；
- F——汞灯；
- G——原子吸收检测器；
- H——积分器；
- I——带控制器的电源单元；
- J——加热器。

图 A.4 CCFL 热分解/原子吸收光谱仪的配置(实例)

A.3 仪器参数

下列仪器参数都是可用的仪器参数例子,但可能个别不同的仪器可能需要替换一些参数。宜使用所列的波长和质量比,因为这种情况下选用其他参数可能会导致错误的结果。

a) CV-AAS

光源:无极放电灯或空心阴极灯；

波长:253.7 nm；

光谱带宽:0.7 nm；

吹扫气体:氮气或者氩气。

b) CV-AFS

光源: Hg 空心阴极灯, 电流: 30 mA, 波长: 253.7 nm；

负高压: 360 V；

炉温: 800 °C；

氩气载气: 0.6 L/min, 保护气体 1.0 L/min；

载流: 质量分数为 6% 的 HNO₃。

c) ICP-OES

汞的波长： 194.227×2 (二级)nm；

射频发生器功率：1 150 W；

射频发生器频率：27.12 MHz；

氩气压力：0.16 MPa；

氩气载气：冷却气：14 L/min，辅助气：0.5 L/min；

样品提升速率：1.6 mL/min。

d) ICP-MS

Hg 的质荷比： $m/z = 199, 200, 201, 202$ ；

射频发生器功率：1 200 W；

射频发生器频率：27.12 MHz；

氩气压力：0.28 MPa；

氩气载气：冷却气体：16 L/min，辅助气体：1.0 L/min。

所有实验条件如炬管位置、采样深度、水平和垂直准直以及透镜焦距在测定前都应进行优化。

e) TD(G)-AAS

光源：低压汞(蒸气)灯；

波长：253.7 nm；

载气：空气，或者氧气。

附录 B
(资料性附录)

国际实验室间研究结果 Nos.2(IIS2)和 4A(IIS4A)

TD(G)-AAS 的统计数据见表 B.1。

表 B.1 TD(G)-AAS 的统计数据

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
IIS4A-04	Hg	31.28	33	18	0.246	0.69	1.50	4.19
IIS4A-05	Hg	56.83	63	9	0.76	2.1	3.10	8.70
IIS4A-08	Hg	22.67	24	15	0.856	2.40	1.96	5.47

CV-AAS 的统计数据见表 B.2。

表 B.2 CV-AAS 的统计数据

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-C10	Hg	21.4	25.3	3	2.5	7.0	数据不足	
IIS2-C11	Hg	4.2	4.5	2	0.1	0.4		
IIS2-C12	Hg	88.5	100.0	8	1.2	3.3	4.9	13.7
IIS2-C13	Hg	883.5	1 000	8	16.1	45.1	59.0	165.1
IIS4A-04	Hg	30.03	33	15	0.55	1.55	1.32	3.70
IIS4A-05	Hg	52.58	63	13	1.45	4.07	3.78	10.59

CV-AFS 的统计数据见表 B.3。

表 B.3 CV-AFS 的统计数据

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-C10	Hg	24.8	25.3	3	0.2	0.6	数据不足	
IIS2-C11	Hg	4.8	4.5	3	0.2	0.4		
IIS4A-04	Hg	30.2	33	18	1.90	5.32	5.35	14.99
IIS4A-05	Hg	54.6	63	18	2.55	7.14	9.70	27.16

ICP-OES 的统计数据见表 B.4。

表 B.4 ICP-OES 的统计数据

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-C10	Hg	25.4	25.3	6	2.6	7.2	6.8	19.2
IIS2-C11	Hg	3.8	4.5	3	0.5	1.4	数据不足	
IIS2-C12	Hg	90.7	100.0	9	3.1	8.8	8.2	23.1
IIS2-C13	Hg	901.7	1 000	9	41.5	116.2	68.8	192.7

表格中：

m ——检测结果的算术平均值；

v ——期望值；

n ——接受的结果数；

$s(r)$ ——重复性标准偏差；

R ——重复性限；

$s(R)$ ——再现性标准偏差；

R ——再现性限。

参 考 文 献

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

[2] US EPA 3015A; 1998 Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts

[3] ISO 6206;1979 Chemical products for industrial use—Sampling—Vocabulary

[4] IEC 62321-5 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-MS³

未引用的参考文献

US EPA 6010C;2000,Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

US PA 6020A;1998,Inductively coupled plasma-mass spectrometry

US EPA 1631,Revision E;2002,Mercury in water by oxidation,purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry

US EPA 245.7,Revision 2.0;2002,Mercury in water by cold vapor atomicfluorescence spectrometry

US EPA 7473;1998,Mercury in solids and solutions by thermal decomposition,amalgamation and atomic absorption spectrophotometry

US EPA 7474;1998,Mercury in sediment and tissue samples by atomic fluorescence spectrometry

US EPA SW-846,Revision 1; July 1992,Chapter 1—Quality Control

JEL 303,Practical quantitative analysis procedure for mercury contained in fluorescent lamps

JEL 305,Practical method for the determination of mercury filled in fluorescent lamps for back-lighting

EU Comol/Lission,Decision of 9 September 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the community eco-label to light bulbs and amending decision 1999/568/EC;2002J747/EC

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

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 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

GB/T 39560.4—2021/IEC 62321-4:2013

*

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:155066·1-68141

版权专有 侵权必究



GB/T 39560.4-2021