

中华人民共和国电子行业标准

SJ/T 11365—2006

电子信息产品中有毒有害物质的检测方法

Testing methods for hazardous substances in electronic information products

2006-11-06发布

2006-11-06实施

中华人民共和国信息产业部 发布

目 次

前言.....	III
引言.....	IV
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
3.12	2
4 检测方法概述.....	4
4.1 检测方法的内容	4
4.2 检测方法流程	5
4.3 筛选检测方法	5
4.4 精确测试方法	6
5 用 X 射线荧光光谱仪对电子信息产品中有毒有害物质进行筛选的测试方法	6
5.1 范围	6
5.2 方法概要	7
5.3 仪器设备	7
5.4 试剂	7
5.5 样品制备	7
5.6 测试步骤	8
6 电子信息产品中多溴联苯 (PBB) 和多溴二苯醚 (PBDE) 的测试方法.....	10
6.1 范围	10
6.2 方法概要	10
6.3 仪器设备	10
6.4 试剂	11
6.5 样品制备	11
6.6 测试步骤	11
7 电子信息产品中铅 (Pb)、镉 (Cd) 以及汞 (Hg) 的测试方法.....	13
7.1 电子信息产品中铅 (Pb)、镉 (Cd) 的测试方法.....	13
7.1.1 范围.....	13
7.1.2 方法概要.....	13
7.1.3 仪器设备.....	14
7.1.4 试剂.....	14
7.1.5 样品制备.....	15
7.1.6 测试步骤.....	18
7.2 电子信息产品中汞 (Hg) 的测试方法.....	22
7.2.1 范围.....	22
7.2.2 方法摘要.....	22
7.2.3 仪器设备.....	22
7.2.4 试剂.....	23
7.2.5 样品制备.....	23
7.2.6 测试步骤.....	25
8 比色法测试电子信息产品中的六价铬.....	28
8.1 六价铬定性测试	28

SJ/T 11365—2006

8.1.1 范围	28
8.1.2 方法概要	28
8.1.3 仪器设备	28
8.1.4 试剂	28
8.1.5 样品制备	28
8.1.6 测试步骤	29
8.2 比色法定量测试六价铬	29
8.2.1 范围	29
8.2.2 方法概要	29
8.2.3 仪器设备	29
8.2.4 试剂	29
8.2.5 样品制备	30
8.2.6 测试步骤	32
附录 A (规范性附录) 有毒有害物质检测过程中的机械制样方法	35
A.1 电子信息产品的结构	35
A.1.1 组成结构	35
A.1.2 连接方式分类	35
A.1.3 有毒有害物质存在的高风险区域和形态	35
A.2 电子信息产品的拆分目标与拆分原则	35
A.2.1 拆分的目标	35
A.2.2 拆分原则	36
A.3 典型拆分示例	36
A.3.1 电路板组件拆分示例	36
A.3.2 有引脚类集成电路拆分示例	37
A.3.3 阵列类集成电路拆分示例	37
A.3.4 印制电路板拆分示例	38
A.3.5 无引脚矩形片状元件拆分示例	38
A.3.6 插装分立元器件拆分示例	38
A.3.7 插装电解电容器拆分示例	39
A.3.8 线缆拆分示例	39
A.3.9 金属镀层类样品	39
参考文献	40

前 言

本标准参考了 IEC 111/54/CDV 《电子电器产品中六种限用物质铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚的检测方法》 [*Procedures for the Determination of Levels of Six Regulated Substances (Lead, Mercury, cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in Electrotechnical Products*].

本标准附录 A 为规范性附录。

本标准由信息产业部电子信息产品污染防治标准工作组提出。

本标准由中国电子技术标准化研究所归口。

本标准的主要起草单位：中国赛宝实验室/信息产业部电子第五研究所、SGS 通标标准技术服务有限公司、上海天祥质量技术有限公司、安捷伦科技有限公司、北京谱尼理化分析测试中心、深圳华测检测技术有限公司、信息产业部专用材料检测中心、华为技术有限公司。

本标准主要起草人：王晓晗、罗道军、谢成屏、薛建、高志祥、涂传鸿、陈玉红、郭冰、何秀坤、杨荣祥、罗超云、宋薇。

本标准由信息产业部电子信息产品污染防治标准工作组负责解释。

引 言

目前许多电子信息产品由于功能、性能或生产技术的需要,仍含有大量如铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬[Cr(VI)]、多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)等有毒有害物质或元素。这些含有毒有害物质或元素的电子信息产品在废弃之后,如处置不当,不仅会对环境造成污染,也会造成资源的浪费。因此,为了达到节约资源、保护环境的目的,以有毒有害物质或元素的减量化、替代为主要任务的电子信息产品污染控制工作已经提到政府主管部门的议事日程。为此,信息产业部等七部委以“从源头抓起,立法先行”的思路和原则,制定了《电子信息产品污染控制管理办法》(信息产业部 39 号部长令,简称《管理办法》),以立法的形式,推动电子信息产品污染控制工作,旨在从电子信息产品的研发、设计、生产、销售、进口等环节限制或禁止使用上述六种有毒有害物质或元素。

为了进一步落实《管理办法》并达到限制有毒有害物质或元素在电子信息产品中使用的目标,必须有配套使用的统一的检测方法标准。因此,为了配合我国《管理办法》的实施,同时也为我国信息产业界对六种有毒有害物质或元素铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬[Cr(VI)]、多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)的测试提供一个统一的检测方法,特制定本标准。

电子信息产品中有毒有害物质的检测方法

1 范围

本标准规定了电子信息产品中含有的铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬[Cr(VI)]、多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)六种限用的有毒有害物质或元素的检测方法。

本标准适用于《管理办法》定义的电子信息产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

SJ/T11363—2006 电子信息产品中有毒有害物质的限量要求

3 术语和定义

本标准采用下列术语和定义。

3.1

电子信息产品 electronic information products

EIP

采用电子信息技术制造的电子雷达产品、电子通信产品、广播电视产品、计算机产品、家用电子产品、电子测量仪器产品、电子专用产品、电子元器件产品、电子应用产品以及电子材料产品等产品及其配件。

3.2

物质 substance

由自然界中存在的化学元素组成的单质或化合物。

3.3

筛选 screening

初步量化被检物中待测元素浓度的一种分析方法。

3.4

聚合物材料 polymeric materials

通过铸模或压延能被制成薄膜或各种形状的合成或半合成有机高分子浓缩材料。

注: 聚合物材料包括聚乙烯, 聚氯乙烯, 环氧树脂, 聚酰胺, 聚碳酸酯, ABS 树脂, 聚苯乙烯等。

SJ/T 11365—2006

3.5

金属材料 metallic materials

金属元素的单质或混合物, 包括所有钢铁、有色金属或合金材料。

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

3.6

专用电子材料 special electronic materials

在电子信息产品中所使用的一些特殊材料, 由金属材料、有机材料、无机非金属材料中两种或三种材料组成的混合物。

注: 专用电子材料有线路板基材、导电胶、半导体功能材料等。

3.7

无机非金属材料 inorganic nonmetallic materials

以某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物以及硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硼酸盐等物质组成的材料。是除有机高分子材料和金属材料以外的所有材料的统称。

注: 无机非金属材料有玻璃、陶瓷等材料。

3.8

基体 matrix

含有或附有被分析物的材料或物质。

3.9

均匀材料 homogeneous materials

由一种或多种物质组成的各部分均匀一致的材料。

3.10

检测单元 test unit

可以直接提交进行精确检测的不需要进一步机械拆分的样品。

3.11

X射线荧光光谱法 X-Ray fluorescence spectrometry

XRF

用一束X射线或低能光线照射待测试样, 使之发射特征X射线而对物质成分进行定性和定量分析的方法。按激发、色散和探测方法的不同, 分为波长散射—X射线荧光光谱法和能量散射—X射线荧光光谱法。

3.12

波长散射 - X射线荧光光谱法 wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

WD-XRF

试样中被测元素的原子受到高能辐射激发而引起内层电子的跃迁,同时发射出具有一定特征波长的 X 射线,根据测得谱线的波长和强度来对被测元素进行定性和定量分析。

3.13

能量散射 - X射线荧光光谱法 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

ED-XRF

试样中被测元素的原子受到高能辐射激发而引起内层电子的跃迁,同时发射出具有一定能量的 X 射线,利用具有一定能量分辨率的 X 射线探测器探测试样中被测元素所发出的各种能量特征 X 射线,根据探测器输出信号的能量大小和强度来对被测元素进行定性和定量分析。

3.14

背景 background

叠加在分析线上的连续谱,主要来自试料对入射辐射的散射。

3.15

分析线 analyte lines

需要对其强度进行测量并据此判定被分析元素含量的特征谱线。

3.16

检出限 limit of detection

在一定置信水平下能检出的最低含量。

3.17

干扰线 interference lines

与分析线重叠或部分重叠,从而影响对分析线强度进行准确测量的谱线。

3.18

基体效应 matrix effects

试料的化学组成和物理—化学状态对分析线强度的影响,主要表现为吸收—增强效应、颗粒度效应、表面光洁度效应、化学状态效应等。

3.19

气相色谱-质谱联用法 gas chromatography - mass spectrometry

GC-MS

将气相色谱仪与质谱仪连接起来,利用气相色谱高效的分离能力与质谱的特征检测来对有机化合物进行定性与定量分析的方法。

SJ/T 11365—2006

3.20

电感耦合等离子体原子发射光谱法 inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

ICP-AES/OES

利用高频等离子体使试样原子化或者离子化, 通过测量激发原子或离子的能量对应的波长来确定试样中存在的元素。

3.21

电感耦合等离子体质谱法 inductively coupled plasma mass spectrometry

ICP-MS

通过高频等离子体使试样离子化的方法确定试样所含的目标元素。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。

3.22

原子吸收光谱法 atomic absorption spectrometry

AAS

用火焰或化学反应等方式将欲分析试样中待测元素转变为自由原子, 通过测量蒸气相中该元素的基态原子对特征电磁辐射的吸收, 以确定化学元素含量的方法。

3.23

冷蒸气原子吸收光谱法 cold vapour generation atomic absorption spectrometry

CVAAS

将欲分析试样中的汞离子, 还原成自由原子, 通过测量该蒸气相中的基态原子对特征电磁辐射的吸收, 以确定汞元素含量的方法。

3.24

原子荧光光谱法 atomic fluorescence spectrometry

AFS

利用原子荧光谱线的波长和强度进行物质的定性与定量分析的方法。

4 检测方法概述

4.1 检测方法的内容

各种有毒有害物质或元素的检测方法由如下6个部分组成:

——范围;

——方法概要;

- 仪器设备;
- 试剂;
- 制样方法;
- 测试步骤。

4.2 检测方法流程

标准的检测方法流程见图1。其中，检测单元为SJ/T××××-200×中规定的EIP-A/B/C。

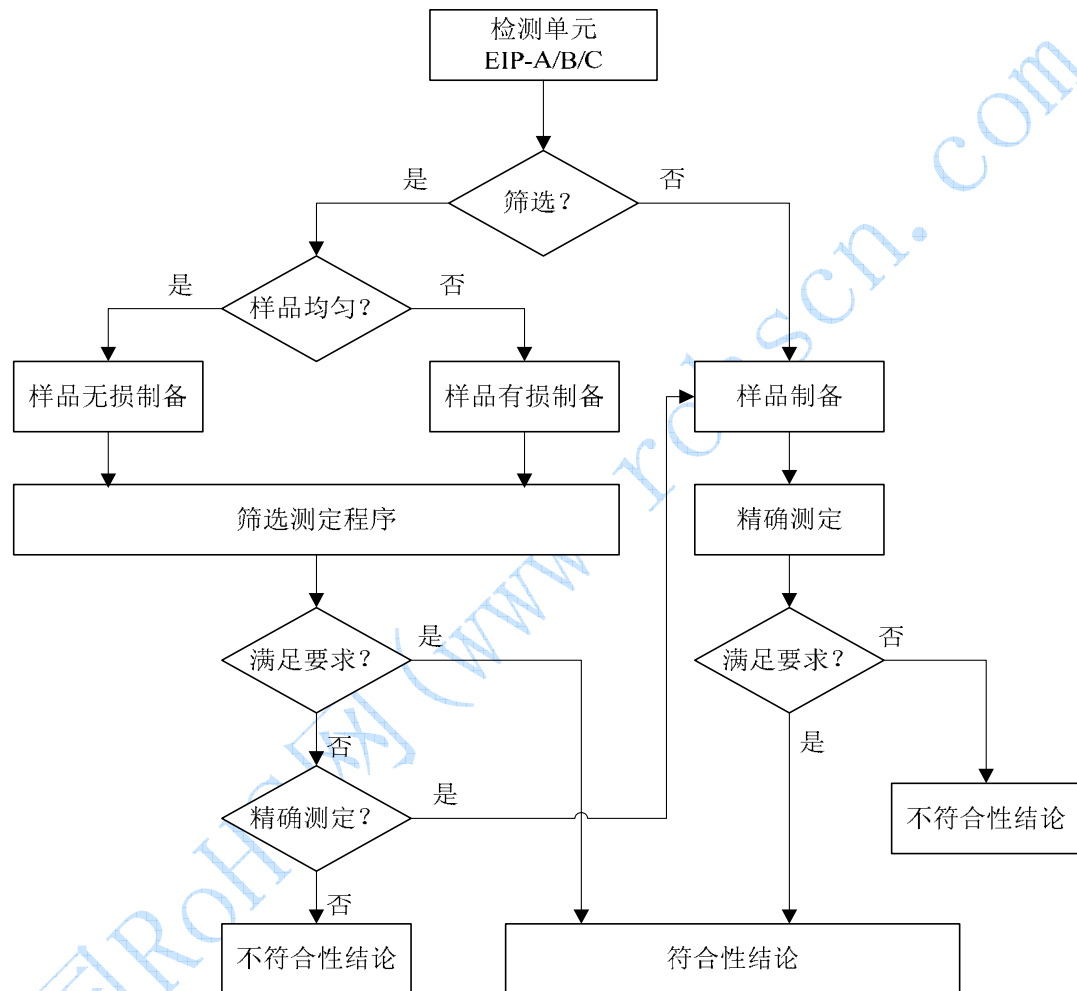


图1 检测方法流程图

4.3 筛选检测方法

用能量散射X射线荧光光谱法（ED-XRF）或波长散射X射线荧光光谱法（WD-XRF）对试样中目标物进行测试，可以是直接测量样品（不破坏样品），也可以是破坏样品使其达到“均匀材料”（机械破坏制样）后测试。很多有代表性的均匀材料（如塑料，合金，玻璃等）样品可以不破坏样品直接进行筛选，而由多种材料组成的复杂样品（如组装印制电路板）则须进行机械破坏性样品制备。机械破坏性样品制备既适用于筛选也适用于精确检测方法。机械破坏性制样的程序步骤见附录A。

SJ/T 11365—2006

注意：第5章详细介绍的用XRF光谱法进行筛选的方法尽管是一种快速且节省资源的分析手段，但这种分析技术在获得结果的适用性和应用方面存在一定的局限性。

筛选分析可以把样品分成三个基本类别：

- **合格 (P)**：试样中目标物的浓度低于允许值。
- **不合格 (F)**：试样中目标物的浓度高于允许值。
- **不确定 (X)**：试样中目标物的浓度在允许值附近，因为没有肯定的合格与否的结果而需要进一步检测。

通过筛选后，合格的样品即是符合要求；不合格的样品则不符合要求；而对于无定论的样品则需用4.4规定的精确测试程序来验证该样品是否符合要求。

4.4 精确测试方法

精确测试方法是运用多种分析方法来分析有机材料、金属材料、无机非金属材料以及专用电子材料中受限物质的浓度。表1是精确测试方法的简单概要，详细内容分别见第6章到第8章。

表1 精确测试方法简单概要

步骤	物质	金属材料	聚合物材料	无机非金属材料	专用电子材料
机械制样	—	破碎	破碎	破碎	破碎
化学制样	—	微波消解 酸消解	微波消解 酸消解 灰化 溶剂提取	微波消解 酸消解 溶剂提取	微波消解 酸消解 溶剂提取
分析方法	PBB/PBDE	无	气相色谱-质谱法（见第6章）	无	气相色谱-质谱法（见第6章）
	Pb/Cd	电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、原子吸收光谱法（见7.1）			
	Hg	电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、冷蒸汽原子吸收光谱法、原子荧光光谱法（见7.2）			
	Cr(VI)	镀层显色法（见8.1） 碱消解-比色法（见8.2）	碱消解-比色法（见8.2）	碱消解-比色法（见8.2）	碱消解-比色法（见8.2）

5 用X射线荧光光谱仪对电子信息产品中有毒有害物质进行筛选的测试方法

5.1 范围

本章规定了用X射线荧光光谱仪对电子信息产品中含有的铅（Pb）、汞（Hg）、镉（Cd）、铬（Cr）以及溴（Br）的筛选测试方法。

本测试方法适用于电子信息产品按附录A机械制样后的各种部件和材料中铅 (Pb)、汞 (Hg)、镉 (Cd)、铬 (Cr) 以及溴 (Br) 的测试。

5.2 方法概要

用适当方法制备好不同材料的样品放入X射线荧光仪样品室内,按所选定的测试模式对试样进行X射线分析。根据不同样品不同元素的筛选限值判断试样中铅 (Pb)、汞 (Hg)、镉 (Cd)、铬 (Cr) 和溴 (Br) 的含量是否合格以及是否需要进行精确测试。

5.3 仪器设备

5.3.1 X射线荧光仪 (波长散射—X射线荧光仪WD-XRF或能量散射—X射线荧光仪ED-XRF):主要由激发源、探测器、样品室以及数据分析系统组成。

5.3.2 附属设备:常用的附属设备有自动进样装置、试料切割机、研磨机、粉碎机、混匀机、压样机、熔融机等,需要时性能应满足使用要求。

5.3.3 参数选择:

元素	首选分析线	次分析线	有机样品分析线	金属类分析线
铅	Lβ	Lα	Lα	Lβ
镉	Kα	—	Kα	Kα
汞	Lα	—	Lα	Lα
铬	Kα	—	Kα	Kα
溴	Kα	Kβ	Kα	Kα

5.4 试剂

5.4.1 硼酸 (HBO₃): 分析纯, 105℃烘1h, 置于干燥器内储存;

5.4.2 含铅 (Pb)、汞 (Hg)、镉 (Cd)、铬 (Cr) 以及溴 (Br) 五种元素的相应标准样品。

5.4.3 方法中所用到的其他试剂和材料都必须不含待分析的铅、镉、汞、铬、溴等元素或化合物, 制样过程中也不能受到这些元素或化合物的污染。

5.5 样品制备

5.5.1 块状匀质样品

对各种块、板或铸件等不定形试样, 可用切割机、研磨机等加工成适合测试的一定尺寸的样品。样品的照射面应能代表样品整体。

5.5.2 膜状材料

SJ/T 11365—2006

用薄膜材料制备膜状样品时要特别注意薄膜厚度的一致性及组成的均匀性。测量时为使薄膜平整铺开, 可加内衬材料作为支撑物, 尽量选用背景低的内衬材料。

5.5.3 电子专用材料

对电子专用材料通常为非均匀材料, 可用切割机将样品切割破碎, 然后用研磨机将破碎后的样品研磨成粒径不超过1mm的粉末状样品, 混合均匀后用硼酸衬底压片制样, 厚度不低于1mm。

5.5.4 液体样品

测试液体样品时要定量分取试液装入液杯。测试过程中要注意避免试液挥发、泄漏、产生气泡或沉淀等现象。也可取液体样品滴加到适当的载体(如滤纸)上干燥后测量。

5.5.5 样品污染防止

受到污染的样品将造成分析误差。X射线荧光分析中要特别注意防止样品表面的污染, 制样过程中应注意的污染有以下几个方面:

- a) 来自粉碎机、研磨机材质的污染;
- b) 在溶解、熔融过程中来自容器的污染;
- c) 实验室工作环境的污染;
- d) 试剂的污染;
- e) 用手触及试料表面时造成的污染;
- f) 内衬材料的污染;
- g) 粉末试料加压成型时造成的污染。

5.6 测试步骤

5.6.1 仪器的准备

按仪器厂家提供的说明书使用仪器, 应该连续运转以保持最佳的稳定性。

5.6.2 绘制标准曲线

将含有铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)以及溴(Br)五种元素不同浓度的一组(不少于3个不同浓度)标准样品放入样品室, 在仪器厂家推荐的时间内对该组标准样品测试, 每个浓度的标准样品至少进行4次测试, 然后计算结果的平均值, 最后根据各元素的谱线强度和浓度绘制标准曲线。若配有计算机的分析仪, 可自动绘制标准曲线。

5.6.3 校验

在每次分析试样前, 应用含有铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)以及溴(Br)五种元素的标准试样校验标准曲线的有效性。

5.6.4 样品测试

将制备好的试样放入样品室内，按所选定的测试模式对试样进行X射线分析，每个试样应至少进行2次测试，然后计算结果的平均值。

5.6.5 结果分析

5.6.5.1 结果计算

将试样测得的各元素的谱线强度，按所选定的测试模式计算出试样中各元素的浓度。

5.6.5.2 元素的筛选

根据表2中不同样品不同元素的筛选限值，用X射线荧光分析对电子信息产品中有毒有害物质的筛选测试结果有三种情况：

合格（P）——如果所有元素的分析结果都低于设定的最低限，则结果为合格。

不合格（F）——如果所测元素中某个元素的测试结果高于设定的最高限值，则结果为不合格。

不确定（X）——如果所测元素的测试结果在设定的最低限值和最高限值之间，则结果为不确定，需要进行精确测试。

表2 电子信息产品中不同样品不同元素的筛选限值 单位为质量分数(mg/kg)

元素	聚合物材料	金属材料	无机非金属材料	专用电子材料
镉	$P \leq 70 - 3\sigma < X < 130 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 70 - 3\sigma < X < 130 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 70 - 3\sigma < X < 130 + 3\sigma \leq F$	$X < 150 + 3\sigma \leq F$
铅	$P \leq 700 - 3\sigma < X < 1300 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 700 - 3\sigma < X < 1300 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 700 - 3\sigma < X < 1300 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 500 - 3\sigma < X < 1500 + 3\sigma \leq F$
汞	$P \leq 700 - 3\sigma < X < 1300 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 700 - 3\sigma < X < 1300 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 700 - 3\sigma < X < 1300 + 3\sigma \leq F$	$P \leq 500 - 3\sigma < X < 1500 + 3\sigma \leq F$
溴	$P \leq 300 - 3\sigma < X$	—	—	$P \leq 250 - 3\sigma < X$
铬	$P \leq 700 - 3\sigma < X$	$P \leq 700 - 3\sigma < X$	$P \leq 700 - 3\sigma < X$	$P \leq 500 - 3\sigma < X$
σ—测试结果的标准偏差。				

5.6.6 适用性

尽管X射线荧光光谱仪是一种快速无损便宜的分析仪器，由于XRF存在一些局限性，使用时应当充分考虑到限制条件以及结果的适用性。需要特别注意的是对于铬和溴元素的检测结果若为F，并不能证明样品中含有有害的“六价铬”和“多溴联苯和多溴二苯醚”，但相反，如果检测结果为P，则可以说明不含有“六价铬”和“多溴联苯和多溴二苯醚”。对于含有异相材料的样品，如塑料表面的油漆样品，

SJ/T 11365—2006

对于表面油漆样品的X射线荧光分析,既要考虑到膜厚对灵敏度的影响,也要考虑到X射线可能会击穿薄层样品到达基材,造成对结果的偏差。此外,还需考虑设备对最小检测面积的要求以及被测样品表面的平整度可能带来的干扰;来自样品基体背景的干扰也不能忽视。

5.6.7 测试结果报告

取两次测试结果的算术平均值报告结果,单位为质量分数(mg/kg)。

6 电子信息产品中多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)的测试方法

6.1 范围

本测试方法适用于在电子信息产品中所使用的聚合物材料和电子专用材料中多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)的测试,测试浓度范围为(100~20000)mg/kg。如果采取适当的浓缩和净化步骤,本方法可测试更低浓度的样品。

6.2 方法概要

本方法采用索氏提取法从聚合物材料和电子专用材料中提取多溴联苯和多溴二苯醚,通过适当的稀释后,使用气相色谱-质谱法(GC-MS)选择离子监测模式(SIM)来测试提取液中多溴联苯和多溴二苯醚,然后计算出它们在聚合物材料中的含量。

6.3 仪器设备

6.3.1 设备

- 实验用通风橱;
- 电子分析天平,精确到0.1mg;
- 玻璃器皿;
- 带冷凝器的索氏提取装置;
- 用来加热索氏提取装置中用的烧瓶的加热装置;
- 粉碎装置:包括切割机或剪刀、研磨机、冷冻粉碎设施等装置,主要用于样品的粉碎;
- 加热炉(可加热到400℃以上);
- 烘箱(可持续升温至105℃~250℃);
- 18目标准筛(筛孔直径1mm)。

6.3.2 仪器

- 气相色谱仪:带有程序升温控制系统;
- 毛细管柱:(10~30)m(长)×0.25mm(内径)×0.1μm(膜厚)的熔融石英毛细管柱(DB-5或其他经证明同样适用的色谱柱);

- c) 质谱仪: 能产生能量为70eV的电子用于电离被分析物, 应能扫描(50~1000) m/z的区域;
- d) 数据分析系统: 能采集、记录、储存以及处理MS数据。

6.4 试剂

- a) 溶剂: 丙酮、甲苯、环己烷、正己烷、甲醇、二氯甲烷、异辛烷、壬烷, 分析纯;
- b) 标准储备液: 多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)同分异构体的混合标准溶液;
- c) 校准标准溶液: 用标准储备液至少需配制5种不同浓度的校准标准溶液, 其中最低浓度应稍高于本测试方法的检测限;
- d) 内标溶液: 对于多溴二苯醚(PBDE)的分析, 用 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的BDEs或 4,4'-二溴八氟联苯 (f) 或十氘代菲(Phenathrene D10)或十氯联苯作为内标物质; 对于多溴联苯(PBB)的分析, 可把 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的多溴联苯(PBB)或 4,4'-二溴八氟联苯 (f) 或十氘代菲(Phenathrene D10)或十氯联苯 作为内标物质;
- e) 液氮: 工业级。

6.5 样品制备

6.5.1 样品的粉碎

按附录A将电子信息产品拆解成为各种材料样品, 用剪刀或切割机(或其他方式)将样品制成小于10mm×10mm×10mm小块, 液氮冷冻后用粉碎机(或采用其他等效效果的粉碎方法)将样品粉碎成粒径小于1mm的颗粒(过18#标准筛), 混合均匀。

6.5.2 样品液的提取

称取上述混匀的样品0.1g~0.2g, 精确到0.001g, 放入纤维素套筒中, 置于索氏提取装置中, 加入50mL~200mL提取甲苯或其他溶剂[6.4 a)], 同时加入内标溶液[6.4 d)], 然后加入1~2粒沸石, 安装好索氏提取装置, 加热提取(4~24)h, 每小时至少6个循环。待溶液冷却后, 定容到适当体积的容量瓶中。该溶液可以直接用于测试步骤。如果试样中待测物的浓度超过校正曲线的范围, 适当稀释后再测试。

6.6 测试步骤

6.6.1 气相色谱分析条件

- a) 进样口温度: (250~320) °C;
- b) 柱温箱起始温度及保持时间: 100°C, 保持(1~3) min;
- c) 柱温程序升温条件: 由(100~320) °C以(5~20) °C/min 程序升温, 最后恒温 5min;
- d) 载气: 氦气, 流量: (1~2) mL/min;

SJ/T 11365—2006

- e) 气相色谱—质谱接口温度: 320℃;
- f) 进样方式: (脉冲) 不分流进样;
- g) 进样量: (1~2) μL。

6.6.2 质谱分析条件

- a) 电离方式: EI;
- b) 电子能量: 70eV;
- c) 离子源温度: (250~300)℃;
- d) 分辨率: 大于800 (最好大于1000);
- e) 分析模式: 选择离子监测 (SIM), 监测的离子分别见表3和表4。

6.6.3 样品分析

- a) 启动仪器, 待仪器稳定;
- b) 根据仪器要求, 用仪器校准样品对仪器进行校准;
- c) 建立标准曲线: 依次将不同浓度的校准溶液 (6.4 c) 注入气相色谱—质谱仪中, 以校准溶液浓度为横坐标, 以校准样的色谱峰面积为纵坐标建立标准曲线;
- d) 样品测试: 按建立标准曲线时注入的体积将样品提取液注入气相色谱—质谱仪中, 根据表3和表4给定的离子峰来确定试样中含有的PBB和PBDE。然后根据峰面积, 从标准曲线上计算出相对应的PBB和PBDE的含量。如果不需要计入十溴二苯醚, 则可在统计或计算时去除。

表3 多溴联苯的分子量以及定性离子峰

序号	化学名称	分子式	分子量	定量离子	定性离子峰		
1	一溴联苯	C ₁₂ H ₉ Br	233.1	234.0	236.0	232.0	152.2
2	二溴联苯	C ₁₂ H ₈ Br ₂	312.0	312.0	314.0	310.0	152.2
3	三溴联苯	C ₁₂ H ₇ Br ₃	390.9	391.8	393.8	389.8	230.0
4	四溴联苯	C ₁₂ H ₆ Br ₄	469.8	469.8	467.8	309.9	307.9
5	五溴联苯	C ₁₂ H ₅ Br ₅	548.7	549.6	547.6	389.8	387.8
6	六溴联苯	C ₁₂ H ₄ Br ₆	627.6	627.6	625.6	467.7	465.7
7	七溴联苯	C ₁₂ H ₃ Br ₇	706.5	705.5	703.5	545.6	543.6
8	八溴联苯	C ₁₂ H ₂ Br ₈	785.4	785.4	783.4	625.5	627.5
9	九溴联苯	C ₁₂ HBr ₉	864.3	703.4	863.2	705.4	703.4
10	十溴联苯	C ₁₂ Br ₁₀	943.2	781.3	943.2	783.3	781.3

表4 多溴二苯醚的分子量以及定性离子峰

序号	化学名称	分子式	分子量	定量离子	定性离子峰		
1	一溴二苯醚	C ₁₂ H ₉ BrO	249.1	250.0	252.0	248.0	141.0
2	二溴二苯醚	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	328.0	328.0	330.0	325.9	168.0
3	三溴二苯醚	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	406.9	405.8	403.8	246.0	123.0
4	四溴二苯醚	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485.8	485.7	483.7	325.9	162.9
5	五溴二苯醚	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564.7	564.6	562.6	403.8	201.9
6	六溴二苯醚	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643.6	483.7	643.5	483.7	241.9
7	七溴二苯醚	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	722.5	561.6	721.5	561.6	563.6
8	八溴二苯醚	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	801.4	641.5	801.4	641.5	320.8
9	九溴二苯醚	C ₁₂ HBr ₉ O	880.3	719.4	881.3	719.4	360.7
10	十溴二苯醚	C ₁₂ Br ₁₀ O	959.2	799.3	959.2	799.3	400.3

6.6.4 结果计算

试样中多溴联苯（PBB）和多溴二苯醚（PBDE）的结果计算按下式：

$$X_i = \frac{C_i \times V_i \times d}{m_i} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i —试样中多溴联苯和多溴联苯醚i的含量，单位为质量分数（mg/kg）；

C_i —样品提取液中多溴联苯和多溴联苯醚i的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V_i —样品提取液定容体积，单位为升（L）；

d —提取液的稀释倍数；

m_i —试样量，单位为毫克（mg）。

6.6.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

7 电子信息产品中铅（Pb）、镉（Cd）以及汞（Hg）的测试方法

7.1 电子信息产品中铅（Pb）、镉（Cd）的测试方法

7.1.1 范围

本方法适用于电子信息产品中所使用的聚合物材料、金属材料、电子专用材料以及无机非金属材料中铅和镉含量的测试。

7.1.2 方法概要

SJ/T 11365—2006

称取适量样品,以微波消解、酸消解和灰化等方法处理后制成均匀液体。利用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES/OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)或原子吸收光谱法(AAS)测试样品溶液中的铅(Pb)和镉(Cd)的浓度。

7.1.3 仪器设备

- a) 原子吸收光谱仪(AAS);
- b) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES/OES);
- c) 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS);
- d) 实验室用各种玻璃器皿;
- e) 加热装置;
- f) 马弗炉;
- g) 微波消解系统,配有高压消解罐;
- h) 电子分析天平,精确到0.1mg;
- i) 坩锅,50mL或150mL;
- j) 耐氢氟酸容器;
- k) 本生喷灯或相似的煤气喷灯。

7.1.4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用认可的优级纯以上试剂和 18M Ω 去离子水或相当纯度的去离子水。

- a) 硝酸: ρ 约 1.4g/mL, 65%;
- b) 盐酸: ρ 约 1.16g/mL, 37%;
- c) 过氧化氢: ρ 约 1.10g/mL, 30%;
- d) 硫酸: ρ 约 1.84g/mL, 95%;
- e) 氢氟酸: 浓度大于40%;
- f) 氢溴酸: ρ 约 1.48g/mL, 47%~49%;
- g) 高氯酸: ρ 约 1.67g/mL, 70%;
- h) 磷酸: ρ 约 1.69g/mL, 大于85%;
- i) 硼酸;
- j) 混合酸1(3份盐酸+1份硝酸);
- k) 混合酸2(3份盐酸+1份过氧化氢);
- l) 混合酸3(1份硝酸+3份氢氟酸);

- m) 混合酸4 (2份氢氟酸+1份硝酸+2份水);
- n) 铅标准溶液, 浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$;
- o) 镉标准溶液, 浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$;
- p) 铊标准溶液, 浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$;
- q) 钇标准溶液, 浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$;
- r) 铈标准溶液, 浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$ 。

7.1.5 样品制备

7.1.5.1 样品的粉碎

按附录A将电子信息产品拆解成为各种材料样品, 将样品制成小于10mm $\times$ 10mm $\times$ 10mm小块。对金属材料 and 无机非金属材料可直接进行下一步工作, 而对聚合物材料和电子专用材料, 需继续粉碎成粒径小于1mm的颗粒状或粉末状固体样品, 然后混合均匀备用。

7.1.5.2 金属材料样品的制备

7.1.5.2.1 酸消解法

称取(0.1~0.5)g (可根据被检元素的含量调整称样量) 样品于烧杯中, 精确至0.0001g。根据金属材料基体的不同, 加入适量7.1.4中指定的酸 (或适当比例的混合酸), 加热至试样完全溶解。转移至50mL容量瓶, 用水定容至刻度以备分析。

推荐采用盐酸、硝酸或其混合酸溶液[7.1.4 1), m)]。当试样难以消解时, 需采用氢氟酸、高氯酸或硫酸等进一步溶解。在用氢氟酸时, 需使用PTFE/PFA烧杯和其他耐氢氟酸的装置。

注意: 在溶解过程中, 可能会产生沉淀 (硫酸铅, 硫酸钡, 氯化银, 三氧化二铝或氢氧化铝等) 因此需确定所选用的溶解方法不会造成目标元素的损失。若残留物中含有目标分析物, 需采用其他方法进行试样溶解 (如碱熔法或密封压力容器法)。

a) 一般合金方法

称取(0.1~0.5)g (可根据被检元素的含量调整称样量) 样品于烧杯中, 精确至0.0001g。缓缓加入10mL盐酸与硝酸的混合酸1 (可根据基体成份进行适当调整), 低温加热使之溶解完全。冷却至室温, 转移至50mL的容量瓶中, 用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法, 稀释成相应浓度的样品溶液。

当样品中含硅 (Si), 锆 (Zr), 铪 (Hf), 钛 (Ti), 钽 (Ta), 铌 (Nb), 钨 (W) 时 (该信息可从第5章的筛选试验中获得), 需再加入1mL氢氟酸以保证试样消解完全。

b) 锡合金方法

SJ/T 11365—2006

称取(0.1~0.5)g(可根据被检元素的含量调整称样量)样品于烧杯中,精确至0.0001g。缓缓加入10mL盐酸与硝酸的混合酸1(可根据基体成份进行适当调整),盖上表面皿,待剧烈反应后,微热至试样完全溶解。稍冷,移去表面皿,沿杯壁加入10mL硫酸,加热蒸发至刚冒SO₃白烟,冷却。沿杯壁加入20mL氢溴酸,充分混匀,加热至刚冒SO₃白烟。重复3次。冷却至室温,加入10mL硝酸溶解盐类。冷却,转移至50mL的容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应浓度的样品溶液。

或者,称取0.5g样品,精确至0.0001g,加入10mL盐酸与过氧化氢的混合酸2(可根据基体成份进行适当调整)溶解试样。

当样品中含硅(Si),锆(Zr),铪(Hf),钛(Ti),钽(Ta),铌(Nb),钨(W)时(该信息可从第5章的筛选试验中获得),需再加入1mL氢氟酸以保证试样消解完全。

7.1.5.2.2 微波消解法

称取0.10g样品,精确至0.0001g,置于消解罐中,加入5 mL适宜比例的盐酸与硝酸的混合酸1(可根据基体成份进行适当调整)。当样品中含硅(Si),锆(Zr),铪(Hf),钛(Ti),钽(Ta),铌(Nb),钨(W)时(该信息可从第5章的筛选试验中获得),再加1mL浓氢氟酸。

待试样反应一段时间后,将整个消解罐置于微波消解仪中,按照仪器操作方法对样品进行微波消解,直至样品被完全溶解。将消解罐取出,冷却至室温,加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器,可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应浓度的样品溶液。

7.1.5.3 无机非金属样品的制备

通常无机非金属样品中含有硅等非金属元素,在样品制备过程中需加入强腐蚀性的氢氟酸,应采用耐氢氟酸器皿。

称取0.10g样品,精确至0.0001g,置于消解罐中。加入3mL适宜比例的盐酸与硝酸的混合酸1和3mL氢氟酸。待试样反应一段时间后,将整个消解罐放入微波消解仪中,按照仪器操作方法对试样进行微波消解,直至试样被完全溶解。将消解罐取出,冷却至室温,加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器,可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应浓度的样品溶液。

7.1.5.4 聚合材料样品的制备

7.1.5.4.1 灰化法

a) 当样品中不含卤素化合物时(该信息可从第5章的筛选试验中获得):

称取(0.1~0.5)g(可根据基体成份进行适当调整)经粉碎后的样品于坩埚中,精确至0.0001g。坩埚置于耐热绝热板的孔中,缓慢加热至焦化状态,逐渐升温直至挥发的消解产物被充分排出,仅剩余最后只留下碳化物残渣。将坩埚移入(450±25)℃的马弗炉中,炉门轻微开启以提供足够的空气来氧化碳,直至剩余干净的灰分。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,溶解,转移至50mL容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应浓度的样品溶液。

- b) 当样品中含有卤素化合物时(该信息可从第5章的筛选试验中获得):

称取(0.1~0.5)g(可根据基体成份进行适当调整)经粉碎后的样品于坩埚中,精确至0.0001g。加入(10~15)mL的硫酸,将坩埚置于电热板或砂浴上缓慢加热,直到塑料熔化并变黑。再加入5mL硝酸,继续加热至塑料完全降解并产生白烟。冷却,将坩埚移入(450±25)℃的马弗炉中,试样被蒸发、干燥和灰化,直至碳被完全燃烧。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,溶解,转移至50mL容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应浓度的样品溶液。

7.1.5.4.2 酸消解法

本方法只适用于镉的测试。

注意:因在使用硫酸时会生成硫酸铅沉淀而导致铅的损失,所以本方法不适用于铅的测试。

- a) 一般溶解方法

称取(0.1~0.5)g(可根据基体成份进行适当调整)经粉碎后的样品于烧瓶中,精确至0.0001g。加入5mL硫酸和1mL硝酸,加热烧瓶至试样灰化并产生白烟。停止加热,加入少量硝酸(约0.5mL),继续加热至产生白烟。重复以上加热过程,直至消解液变为浅黄色。

冷却10min后,分若干次加入过氧化氢,总量不超过10mL,再次加热至产生白烟。冷却,转移至50mL容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应浓度的样品溶液。

- b) 当样品消解不完全或样品中含有二氧化硅、钛等元素时(该信息可从第5章的筛选试验中获得):

称取(0.1~0.5)g(可根据基体成份进行适当调整)经粉碎后的样品于烧瓶中,精确至0.0001g。加入5mL硫酸和1mL硝酸,加热烧瓶至试样灰化并产生白烟。停止加热,加入少量硝酸(约0.5mL),继续加热至产生白烟。重复以上加热过程,直至消解液变为浅黄色。

冷却10min后,分若干次加入过氧化氢,总量不超过10mL,再次加热至产生白烟。冷却,将溶液移入氟碳树脂罐中。加入5mL氢氟酸,并加热直至产生白烟。将消解罐取出,冷却至室温,加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器,可不加硼酸)。转移至50mL容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应浓度的样品溶液。

7.1.5.4.3 微波消解法

称取0.10g经粉碎后的样品,精确至0.0001g,置于消解罐中,加入5mL硝酸、1mL过氧化氢。当样品中含硅(Si),锆(Zr),铪(Hf),钛(Ti),钽(Ta),铌(Nb),钨(W)时(该信息可从第5章的筛选

SJ/T 11365—2006

试验中获得), 再加入1mL氢氟酸。将整个消解罐置于微波消解仪中, 按照仪器操作方法对样品进行微波消解, 直至试样被完全溶解。将消解罐取出, 冷却至室温, 加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器, 可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中, 用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法, 稀释成相应浓度的样品溶液。

注意: 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, 不宜添加过氧化氢。

7.1.5.5 电子专用材料样品的制备

称取0.10g经粉碎后的样品, 精确到0.0001g, 置于消解罐中, 加入5mL适宜比例的盐酸与硝酸的混合酸1(可根据基体成份进行适当调整)。当样品中含硅(Si), 锆(Zr), 铪(Hf), 钛(Ti), 钽(Ta), 铌(Nb), 钨(W)时(该信息可从第5章的筛选试验中获得), 再加入1mL氢氟酸。待试样反应一段时间后, 将整个消解罐置于微波消解仪中, 按照仪器操作方法对样品进行微波消解, 直至试样被完全溶解。将消解罐取出, 冷却至室温, 加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器, 可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中, 用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法, 稀释成相应浓度的样品溶液。

7.1.6 测试步骤

7.1.6.1 空白溶液的制备

随同7.1.5中样品的制备一起全程制备空白溶液。

7.1.6.2 铅和镉校准溶液的配制

因各种分析仪器存在不同程度的基体效应问题, 在配制校准溶液时应根据待测材料的种类分别采用外标法(基体匹配)、内标法或标准加入法配制校准溶液。

制备空白校准溶液与至少三种浓度的校准溶液。

当采用内标法时, 可在配制时向溶液中加入内标元素, 或在测试过程中采用仪器在线加入内标。对于ICP-AES/OES法, 可选取钪(Sc)或钇(Y)元素作内标; 对于ICP-MS法, 可选取铑(Rh)元素作内标。内标元素的浓度与待测元素的浓度相当。

7.1.6.3 铅和镉校准曲线的绘制

a) ICP-AES/OES方法

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液中目标元素的光谱发射强度读数。根据需要测试内标元素的发射强度读数。

采用外标法时, 以校准溶液的浓度为横坐标, 以信号强度为纵坐标绘制校准曲线。

采用内标法时, 以校准溶液的浓度为横坐标, 以待测元素的信号强度与内标元素的信号强度比为纵坐标绘制校准曲线。

分析时所选择的谱线及可能存在的干扰：见表5。

表5 铅（Pb）与镉（Cd）的谱线及可能存在的干扰

干扰元素	谱线（nm）							
	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
	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	+	+	+	+	++	+	+	++

SJ/T 11365—2006

表5 铅 (Pb) 与镉 (Cd) 的谱线及可能存在的干扰 (续)

干扰元素	谱线 (nm)							
	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	-	-	+	-	+++
Hf	-	-	-	-	-	+	-	+++
Ta	-	-	-	-	-	+	-	++
Pb	+	+	+	+	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	+	+	+	+
+ 无干扰或干扰较小 [1000×10^{-6} (1000ppm) 的基体所产生的干扰通常小于 0.05×10^{-6} (0.05ppm)]								
++ 干扰程度中等 [1000×10^{-6} (1000ppm) 的基体所产生的干扰约为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.2 \times 10^{-6}$ (0.05ppm ~ 0.2ppm)]								
+++ 干扰较为严重 [1000×10^{-6} (1000ppm) 的基体所产生的干扰高于 0.2×10^{-6} (0.2ppm)]								

当存在共存物质干扰时，应选取不会干扰测试的任一波长，或采用适当的方法消除干扰。

b) ICP-MS方法

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液中目标元素同位素的计数。根据需要测试内标元素同位素的计数。

采用外标法时，以校准溶液的浓度为横坐标，以信号强度为纵坐标绘制校准曲线。

采用内标法时，以校准溶液的浓度为横坐标，以待测元素的信号强度与内标元素的信号强度比为纵坐标绘制校准曲线。

分析时所选择的同位素及可能存在的干扰见表 6。

表6 铅 (Pb) 与镉(Cd)的同位素及可能存在的干扰

元素	同位素	潜在的同质异位素干扰	潜在的分子离子干扰
Cd	111	—	MoO, MoOH, ZrOH
	112	Sn	MoO, MoOH
	113	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	114	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	204	—	—
	206	—	PtO
	207	—	IrO
	208	—	PtO

当存在共存物质干扰时，应选取不会干扰测试的任一同位素，或采用适当的方法消除干扰。

c) AAS方法

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液中目标元素的光谱吸收强度读数。以校准溶液的浓度为横坐标，以吸收强度为纵坐标绘制校准曲线。

分析线：镉 (Cd) 228.8nm；铅 (Pb) 217.0nm或283.3nm。

吸光度读数范围：为了减少光度测量的误差，吸光度读数一般选在0.1~0.6之间，必要时可调节溶液的浓度或光程长度或扩展量程。

当存在共存物质干扰时，应选取不会干扰测试的任一波长，或采用适当的方法消除干扰。

7.1.6.4 样品分析

校准曲线建立后，测试空白溶液、样品溶液。依据每个试样的信号读数，由校准曲线查得所对应的浓度。每个样品应平行分析两次，且两次结果的相对标准偏差不应该高于10%。同时在每一批样品中至少取一个样品进行加标回收率的试验，回收率应该在90%~110%之间。

对于AAS法而言，若样品溶液的浓度高于校准溶液的最高点，应将样品溶液进一步稀释，使其浓度落于校准溶液的浓度范围内。

将标准物质或校准溶液作为质控样品，每10个样品测试一次，计算测量的准确度。如若需要，应重新绘制校准曲线。

7.1.6.5 结果计算

被测元素含量以质量分数 w_m 计，数值以%表示，按下式计算：

$$W_M = \frac{(C_1 - C_2) \times V \times d \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_1 —在校准曲线上查得试液中被测元素浓度的数值，单位为微克/毫升 (μg/mL)；

C_2 —在校准曲线上查得试剂空白液中被测元素浓度的数值，单位为微克/毫升 (μg/mL)；

SJ/T 11365—2006

V —试液的体积, 单位为毫升 (mL);

d —为样品溶液的稀释倍数;

m —试样量, 单位为克 (g)。

取两次测试结果的算术平均值, 报告结果, 以质量分数 (mg/kg) 表示。

7.1.6.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

7.2 电子信息产品中汞 (Hg) 的测试方法

7.2.1 范围

本方法适用于在电子信息产品中所使用的聚合物材料、金属材料、电子专用材料以及无机非金属材料中汞含量测试。

7.2.2 方法摘要

称取适量样品, 以微波消解、酸消解的方法处理后制成均匀样品溶液。样品溶液应在4℃保存以减少汞的挥发。为了长期贮存汞溶液, 建议采用5.0%硝酸+0.05%重铬酸钾的介质。

利用冷原子吸收法 (CVAAS)、原子荧光法 (AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 或原子吸收光谱法 (AAS) 测试样品溶液中的汞浓度。采用CVAAS与AFS时, 在分析之前汞 (Hg) 被还原成原子状态。

7.2.3 仪器设备

- a) 冷蒸气原子吸收光谱仪 (CVAAS);
- b) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES/OES);
- c) 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS);
- d) 原子荧光光谱仪 (AFS)
- e) 加热回流装置: 配有反应瓶、回流冷凝装置和吸收装置;
- f) 实验室用各种玻璃器皿;
- g) 耐氢氟酸的容器;
- h) 加热装置;
- i) 微波消解系统, 配有高压消解罐;
- j) 电子分析天平, 精确到0.1mg;

注意: 因汞极易被污染, 实验中的每一个步骤都应极其小心。所有的取样、储存与操作装置均应无汞 (Hg)。所有的器皿在室温下以50%的硝酸浸泡24h, 再以18 MΩ 去离子水彻底清洗。

7.2.4 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用认可的优级纯以上试剂和18M Ω 去离子水或相当纯度的去离子水。

- a) 硝酸: ρ 约1.40g/mL, 65%;
- b) 盐酸: ρ 约1.19g/mL, 37%;
- c) 过氧化氢: ρ 约1.10g/mL, 30%;
- d) 氢氟酸: 浓度大于40%;
- e) 硫酸: ρ 约1.84g/mL, 95%;
- f) 硼酸, 分析纯;
- g) 汞标准溶液, 浓度为1000 μ g/mL;
- h) 氯化钠—盐酸羟胺溶液: 每100mL水溶解12g氯化钠及12g盐酸羟胺;
- i) 高锰酸钾: 5%水溶液, 每100mL水溶解5g高锰酸钾;
- j) 氢氧化钠, 分析纯;
- k) 硼氢化钠;
- l) 1%硼氢化钠—氢氧化钠0.05%溶液.: 向1000mL的容量瓶中加入超纯水, 至接近刻度。再加0.5g氢氧化钠, 溶解后, 加10.0g硼氢化钠, 搅拌、溶解, 以水定容至刻度, 现配现用;
- m) BCR—680, BCR—681: 塑料包装和包装材料中的认证参照材料;

7.2.5 样品制备

7.2.5.1 样品的粉碎

按附录A将电子信息产品拆解成为各种材料样品, 用剪刀或切割机(或其他方式)将样品制成小于10mm $\times$ 10mm $\times$ 10mm小块。对金属材料 and 无机非金属材料可直接进行下一步工作, 而对聚合物材料和电子专用材料, 需继续粉碎成粒径小于1mm的颗粒状或粉末状固体样品, 然后混合均匀以备下一步工作。

7.2.5.2 金属材料样品的制备

7.2.5.2.1 酸消解法

a) 样品制备的一般方法

称取约1g样品于洁净反应瓶中, 精确至0.0001g, 加30mL硝酸。反应瓶装有回流冷凝装置及含有10mL 0.5mol/L硝酸溶液的吸收装置。在室温下消解1h, 升温至90 $^{\circ}$ C, 恒温消解2h。冷却至室温, 将吸收管内的溶液合并于消解液中。转移至250mL容量瓶, 以5%的硝酸溶液定容至刻度制备成样品溶液。

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

的溶解

SJ/T 11365—2006

称取约1g样品于洁净反应瓶中,加入20mL浓盐酸和10mL浓硝酸。反应瓶装有回流冷凝装置及含有10mL 0.5mol/L硝酸溶液的吸收装置。在室温下消解1h。升温至 $(95\pm 5)^{\circ}\text{C}$,消解15min。取下,冷却。

若试样未被完全消解,反复加王水并加热,直至试样消解完全。每次加酸时,都应沿器壁加入,以将粘在壁上的试样重新冲洗至溶液中。

待试样完全消解后,向反应瓶中加入20mL水与15mL高锰酸钾溶液。充分混匀,并在 $(95\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 加热回流30min。冷却到室温,过滤,转移至100mL容量瓶中。用水反复清洗反应瓶、冷凝器与吸收装置。将清洗液并入容量瓶中。可加入6mL氯化钠—盐酸羟胺溶液还原多余的高锰酸钾₄。用水稀释至刻度,混匀制备成样品溶液。

7.2.5.2.2 微波消解法

称取0.10g样品,精确至0.0001g,置于消解罐中,加入5mL适宜比例的盐酸与硝酸的混合酸(盐酸与硝酸比例通常为3+1,可根据基体成份进行适当调整)。当样品中含硅(Si),锆(Zr),铪(Hf),钛(Ti),钽(Ta),铌(Nb),钨(W)时(该信息可从第5章的筛选试验中获得),再加1mL浓氢氟酸。

待试样反应一段时间后,将整个消解罐置于微波消解仪中,按照仪器操作方法对试样进行微波消解,直至试样被完全溶解。将消解罐取出,冷却至室温,加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器,可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应的浓度制备成样品溶液。

7.2.5.3 无机非金属样品的制备

通常无机非金属样品中含有硅等非金属元素,在样品制备过程中需加入强腐蚀性的氢氟酸,因此要求采用耐氢氟酸器皿。

称取0.10 g样品,精确至0.0001 g,置于消解罐中。加入3 mL适宜比例的盐酸与硝酸的混合酸(盐酸与硝酸比例通常为3+1,可根据基体成份进行适当调整)、3mL 浓氢氟酸。待试样反应一段时间后,将整个消解罐放入微波消解仪中,按照仪器操作方法对试样进行微波消解,直至试样被完全溶解。将消解罐取出,冷却至室温,加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器,可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中,用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法,稀释成相应的浓度制备成样品溶液。

7.2.5.4 聚合材料样品的制备

称取0.10 g经粉碎后的样品,精确至0.0001 g,置于消解罐中,加入5 mL硝酸、1mL过氧化氢。当样品中含硅(Si),锆(Zr),铪(Hf),钛(Ti),钽(Ta),铌(Nb),钨(W)时(该信息可从第5章的

筛选试验中获得), 再加入1mL氢氟酸。将整个消解罐置于微波消解仪中, 按照仪器操作方法对试样进行微波消解, 直至试样被完全溶解。将消解罐取出, 冷却至室温, 加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器, 可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中, 用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法, 稀释成相应的浓度制备成样品溶液。

注意: 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, 不宜添加过氧化氢。

7.2.5.5 电子专用材料样品的制备

称取0.10 g经粉碎后的样品, 精确到0.0001 g, 置于消解罐中, 加入5 mL适宜比例的盐酸与硝酸的混合酸(盐酸与硝酸比例通常为3+1, 可根据基体成份进行适当调整)。当样品中含硅(Si), 锆(Zr), 铪(Hf), 钛(Ti), 钽(Ta), 铌(Nb), 钨(W)时(该信息可从第5章的筛选试验中获得), 再加入1mL氢氟酸。待试样反应一段时间后, 将整个消解罐置于微波消解仪中, 按照仪器操作方法对试样进行微波消解, 直至试样被完全溶解。将消解罐取出, 冷却至室温, 加入适量的硼酸络合过量的氢氟酸(若采用耐氢氟酸的雾化器, 可不加硼酸)。转移至50mL的容量瓶中, 用水定容至刻度以备分析。根据所采用的分析方法, 稀释成相应的浓度制备成样品溶液。

7.2.6 测试步骤

7.1.6.1 空白溶液的制备

随同7.2.5中样品的制备一起全程制备空白溶液。

7.2.6.2 汞标准溶液的配制

汞标准溶液应贮存于惰性塑料容器中。浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$ 的汞溶液稳定期至多为一年。浓度小于1 $\mu\text{g/L}$ 的溶液应现用现配。

汞易被吸附在容器内壁, 从而对标准溶液的稳定性造成较大影响。因此, 建议加入几滴5%的高锰酸钾溶液以稳定该标准溶液。

因各种分析仪器存在不同程度的基体效应问题, 在配制校准溶液时应根据待测材料的种类分别采用外标法(基体匹配)、内标法或标准加入法配制校准溶液。

制备空白校准溶液与至少三种浓度的校准溶液。

当采用内标法时, 可在配制时向溶液中加入内标元素, 或在测试过程中采用仪器在线加入内标。对于ICP-AES法, 可选取钪(Sc)或钇(Y)元素作内标; 对于ICP-MS法, 可选取铑元素(Rh)作内标。内标元素的浓度与待测元素的浓度相当。

7.2.6.3 汞校准曲线的绘制

a) ICP-AES/OES方法

SJ/T 11365—2006

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液中汞的光谱发射强度读数。根据需要测试内标元素的发射强度读数。

采用外标法时,以校准溶液的浓度为横坐标,以信号强度为纵坐标绘制校准曲线。

采用内标法时,以校准溶液的浓度为横坐标,以汞的信号强度与内标元素的信号强度比为纵坐标绘制校准曲线。

分析时所选择的汞的谱线: 194.227nm。

b) ICP-MS方法

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液中汞同位素的计数。根据需要测试内标元素同位素的计数。

采用外标法时,以校准溶液的浓度为横坐标,以信号强度为纵坐标绘制校准曲线。

采用内标法时,以校准溶液的浓度为横坐标,以汞的信号强度与内标元素的信号强度比为纵坐标绘制校准曲线。

内标法或标准加入法分析时所选择汞的同位素: 202m/z。

c) CVAAS方法

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液中汞的吸收强度读数。以校准溶液的浓度为横坐标,以汞的吸收强度为纵坐标绘制校准曲线。

吸光度读数范围: 为了减少光度测量的误差,吸光度读数一般选在0.1~0.6之间,必要时可调节溶液的浓度或光程长度或扩展量程。

仪器参数:

光源: Hg无极放电灯或空心阴极灯;

波长: 253.7nm;

光谱狭缝宽度: 0.7nm;

吹扫气: 氮气或者氩气;

还原剂: 1%硼氢化钠—氢氧化钠0.05%溶液(可根据需要适当调节浓度)。

d) AFS方法

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液中汞的荧光强度读数。以校准溶液的浓度为横坐标,以荧光强度为纵坐标绘制校准曲线。

荧光强度读数范围: 为了减少测量的误差,荧光强度读数应落于仪器的线性范围内,必要时可调节溶液的浓度。

仪器参数:

光源: Hg空心阴极灯;

电流: 30mA;

波长: 253.7nm;

负高压: 360V;

炉温: 800℃;

氩气流量 载气: 600mL/min, 屏蔽气: 1000mL/min;

还原剂: 1%硼氢化钠—氢氧化钠0.05%溶液(可根据需要适当调节浓度)。

7.2.6.4 样品分析

校准曲线建立后, 测试空白溶液、样品溶液。依据每个试样的信号读数, 由校准曲线查得所对应的浓度。每个样品应平行分析两次, 且两次结果的相对标准偏差不应该高于20%。同时在每一批样品中至少取一个样品进行加标回收率的试验, 回收率应该在70%~130%之间。

对于CVAAS法与AFS法而言, 若样品溶液的浓度高于校准溶液的最高点, 应将样品进一步稀释, 使其浓度落于校准溶液的浓度范围内。

当采用CVAAS法与AFS法时, 应考虑到基体成分对氧化-还原反应的影响。

AFS法将标准物质或校准溶液作为质控样品, 每10个样品测试一次, 计算测量的准确度。如若需要, 应重新绘制校准曲线。

7.2.6.5 结果计算

被测元素含量以质量分数 m 计, 数值以%表示, 按下式计算:

$$W_M = \frac{(C_1 - C_2) \times V \times d \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_1 —在校准曲线上查得试液中被测元素浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

C_2 —在校准曲线上查得试剂空白液中被测元素浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —试液的体积, 单位为毫升(mL);

d —样品溶液的稀释倍数;

m —试样量, 单位为克(g)。

取两次测试结果的算术平均值, 报告结果, 以质量分数(mg/kg)表示。

7.2.6.6 汞污染防治

SJ/T 11365—2006

在使用各种方法或者器皿时须十分小心, 从而将污染降至最低。以下预处理可在一定程度上避免样品的污染:

- a) 仅采用蒸馏水或者去离子水。与水接触的惰性塑料材料须小心处理。纯水即使贮存于聚四氟乙烯容器 (PTFE) 中, 也会在很短时间内从容器中浸出杂质;
- b) 制备样品用的化学试剂是污染的主要来源, 应使用不含汞的试剂;
- c) 样品制备所需的化学试剂与还原剂在使用前, 均需测量其空白值;
- d) 烧杯、滴管及容量瓶是金属污染的主要来源, 处理样品时建议使用惰性塑料;
- e) 采用 ICP-AES/OES、ICP-MS、AFS 法时, 当汞的浓度很高时, 易产生记忆效应。因此在测试汞浓度较高的溶液时应尽量采用选择记忆效应小的进样系统, 或将溶液稀释。测量后应彻底清洗进样系统。

7.2.6.7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

8 比色法测试电子信息产品中的六价铬

8.1 六价铬定性测试

8.1.1 范围

本方法适用于金属镀层中六价铬的定性测试。

8.1.2 方法概要

用清洁剂、软布或适合的溶剂将样品表面清洗干净后向其滴加二苯碳酰二肼显色溶液, 在几分钟内观察溶液颜色的变化来定性判断样品是否含六价铬。

8.1.3 仪器设备

无。

8.1.4 试剂

所用试剂均为分析纯。

- a) 二苯碳酰二肼;
- b) 丙酮;
- c) 乙醇 (95%);
- d) 正磷酸溶液 (75%);
- e) 去离子水。

8.1.5 样品制备

测试前, 样品表面不能有任何污染物、指纹或其他外来污点。如果表面涂有薄油, 测试前需在室温下(不超过35℃)用清洁剂、软布或适合的溶剂去除。样品不能在高于35℃条件下强制干燥。因碱金属易引起铬酸盐涂层脱落, 故不能用碱性溶剂处理样品。

若样品表面含有聚合物涂层, 可用细砂纸如 800# 碳化硅砂纸轻轻摩擦除去, 还可以选用其他更有效的方法去除表面涂层。注意不能将样品表面的铬酸盐涂层也一起摩擦掉。

8.1.6 测试步骤

将 0.4g 1,5-二苯碳酰二肼溶解于 20mL 丙酮和 20mL 乙醇(95%)混合液中, 加入 20mL 75%的正磷酸溶液和 20mL 去离子水(注意该溶液应在使用前 8h 内配制)。向处理好的样品表面滴加 1~5 滴上述配好的溶液, 若在几分钟内发现溶液呈现红色或紫色, 表明有六价铬存在。此时在溶液中的六价铬浓度不小于 1mg/kg。

对于表面有颜色的金属, 采用本定性测试方法会存在干扰, 可直接采用以下定量方法测试六价铬。

8.2 比色法定量测试六价铬

8.2.1 范围

本测试方法适用于电子信息产品中的金属材料、聚合物材料、无机非金属材料以及专用电子材料中的六价铬的定量测试。

8.2.2 方法概要

根据样品材料的种类用适当方法处理好样品, 用碱性提取液萃取样品中的六价铬。调节提取得到溶液 pH 值, 在酸性条件下加入二苯碳酰二肼溶液, 等待 5min~10min 使其充分显色后用比色仪器测试溶液中六价铬的浓度。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 4℃ 保存。由于提取物中的 Cr(VI) 的稳定性不能确定, 应尽快进行分析。含有 Cr(VI) 的溶液或废料应妥善处理。例如, 可以利用抗坏血酸或其他的还原剂将 Cr(VI) 还原成 Cr(III)。

8.2.3 仪器设备

- a) 真空过滤器;
- b) 加热搅拌装置;
- c) pH 计: 其精度应在 ± 0.03 , 测量范围在 0~14;
- d) 分析天平: 精度为 0.1mg;
- e) 温度计或电热调节器或其他的温度测试仪: 测量范围应可达到 100℃ ;
- f) 比色仪器: 可产生 1cm 光程且可在 540 nm 范围使用的分光光度计, 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) 实验室用玻璃器具;
- h) 高温加热板。

8.2.4 试剂

SJ/T 11365—2006

除非另有说明, 在分析中仅使用认可的高纯试剂和 18M Ω 去离子水或相当纯度的去离子水。

- a) 硝酸: 分析纯, (20~25) °C 避光保存。不要使用已经变黄的浓硝酸, 这是由于其中的硝酸根被光致还原成二氧化氮, 而后者可把六价铬还原;
- b) 无水碳酸钠: 分析纯;
- c) 氢氧化钠: 分析纯;
- d) 无水氯化镁: 分析纯。400mg 的氯化镁相当于 100 mg 镁离子;
- e) 1M 磷酸盐缓冲液(pH 7.0): 将 87.09 g K_2HPO_4 (分析纯) 和 68.04 g KH_2PO_4 (分析纯) 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: 优级纯;
- g) 提取液: 用蒸馏水溶解 (20.00 $\pm$ 0.05) g 氢氧化钠和 (30.00 $\pm$ 0.05) g 碳酸钠, 定容到 1L, 密封保存于聚乙烯瓶中, 每月要重新制备。使用前其 pH 值应在 11.5 以上 (含 11.5), 如果不符合要求, 不应使用;
- h) 重铬酸钾贮备液: 将 141.4 mg 在 105°C 干燥至恒重的重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 标准物质 (GBW06105) 溶解于蒸馏水中, 然后稀释至 1L (50 μ g/mL 的六价铬);
- i) 重铬酸钾标准液: 将上述配置的 10mL 的重铬酸钾溶液稀释至 100mL (5 μ g/mL 的六价铬);
- j) 硫酸 10% (v/v): 将 10mL 硫酸 (优级纯, $\rho=1.84$ g/mL) 用水稀释至 100mL;
- k) 1,5-二苯碳酰二肼: 分析纯;
- l) 重铬酸钾示踪储存液 (1000 mg/L 六价铬): 将 105°C 干燥至恒重的 2.829g $K_2Cr_2O_7$ 标准物质 (GBW06105) 用水溶解于 1L 的容量瓶中, 然后稀释至刻度线。也可使用经认证的 1000mg/L Cr (VI) 标准液。此溶液应储存于冰箱中, 六个月内使用;
- m) 重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 示踪溶液 (100 mg/L Cr (VI)): 从上述制备的 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。

8.2.5 样品制备

8.2.5.1 样品的准备

8.2.5.1.1 聚合物材料、无机非金属材料以及专用电子材料的准备

按附录 A 将电子信息产品拆解成为各种材料样品, 将样品制成小于 10mm $\times$ 10mm $\times$ 10mm 小块。采集样品并将其放入非不锈钢的容器内, 液氮冷冻后用粉碎机 (或采用其他等同效果的粉碎方法) 将样品粉碎成可通过 500 μ m 筛网 (即 35 号黄铜标准滤网) 的颗粒, 混合均匀。

8.2.5.1.2 金属镀层样品的准备

测试前, 样品表面不能有任何污染物、指纹或其他外来污点。如果表面涂有薄油, 测试前需在室温下 (不超过 35°C) 用清洁剂、软布或适合的溶剂去除。样品不能在高于 35°C 条件下强制干燥。因碱金属易引起铬酸盐涂层脱落, 故不能用碱性溶剂处理样品。若样品表面含有聚合物涂层, 可用细砂纸如 800

碳化硅砂纸轻轻摩擦除去, 还可以选用其他更有效的方法去除表面涂层。注意不能将样品表面的铬酸盐涂层也一起摩擦掉。

8.2.5.2 六价铬的萃取

8.2.5.2.1 聚合物材料、无机非金属材料以及专用电子材料中六价铬的萃取方法

- 配制显色溶液: 将 250mg 1,5-二苯碳酰二肼(分析纯)溶解于 50mL 丙酮中, 将此溶液转移至棕色瓶中并储存于冰箱内, 若该溶液退色不应使用;
- 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干净的锥形瓶中。如果样品中六价铬的浓度可能过高或过低, 称取样品的质量也可有所变化;
- 用量筒量取 (50 ± 1) mL 提取液[8.2.4 g)]加入到每个试样中, 同时每个试样中还需加入大约 400mg 的氯化镁和 0.5 mL 的磷酸缓冲液[8.2.4 e)]。对于那些易“漂浮”在提取液面上的聚合物, 可加入 1~2 滴润湿剂(如曲拉通 X-100)以增加试样的润湿性。用表面皿盖住锥形瓶;
- 搅拌加热该溶液至 $(90 \sim 95)^\circ\text{C}$, 然后在 $(90 \sim 95)^\circ\text{C}$ 恒温至少 3h, 并继续搅拌;
- 将溶液逐渐冷却至室温后移至过滤器。用水冲洗 3 次以上, 冲洗水也移至过滤器。用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤网过滤。用蒸馏水冲洗吸滤瓶和滤网, 然后将滤液和洗涤液移至一干净的 250mL 的容器中;
- 不断搅拌, 缓缓将浓硝酸[8.2.4a)]滴加到该 250mL 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, 将容器中溶液转移至 100mL 的容量瓶中, 定容, 混合均匀;
- 定量吸取待测液至 100mL 的烧杯中, 加入一定量的蒸馏水使溶液体积接近 95mL, 加入 2.0 mL 二苯卡巴肼显色溶液[8.2.5.2.1 a)]并搅拌, 然后缓慢滴加 H_2SO_4 溶液[8.2.4 j)]并调节溶液 pH 值至 2 ± 0.5 。将此溶液全部转移至 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。摇匀, 放置 $(5 \sim 10)$ min, 让显色反应完全。

8.2.5.2.2 金属镀层中六价铬的萃取方法

- 配制显色溶液: 将 0.5g 1,5-二苯碳酰二肼溶解于 50mL 丙酮中, 搅拌下慢慢加入 50mL 水。将此溶液转移至棕色瓶中并储存于冰箱内, 若该溶液退色不应使用;
- 至少取 50cm^2 样品, 不要使样品的基材露出, 避免消解液中还原性环境的存在, 而降低六价铬测试的准确性;
- 将试样放入合适的容器中, 加入 50 mL 纯水然后加入 1%的氢氧化钠溶液, 保证使溶液完全浸没试样, 调节溶液 $\text{pH}=9.0 \sim 11.0$;
- 将容器放在电热板上加热沸腾后, 继续保持 2min, 取下容器冷却后取出试样, 用纯水冲洗试样 3 次以上, 并将冲洗液于溶液混合完全后, 再将容器放在电热板上加热浓缩溶液到 20mL 左右, 取下容器冷却到室温;
- 将溶液通过玻璃漏斗转移到 50mL 的容量瓶中, 同时把容器冲洗 3 次以上, 将冲洗液与溶液混合完全后, 加入 2mL 的 10%的硝酸, 调节溶液 $\text{pH}=1.0 \sim 2.0$;
- 加入 2mL 磷酸缓冲液[8.2.4 e)], 搅拌均匀后再加入 2mL 显色溶液[8.2.5.2.2 a)], 然后用纯

SJ/T 11365—2006

水定容到刻度。静置(5~10)min 以使其充分显色。

8.2.6 测试步骤

8.2.6.1 绘制标准曲线

- 为了减小因分析过程中消解或其它操作造成的六价铬的流失而引起的误差, 用与上述制样同样的程序处理标准六价铬试剂;
- 用移液管移取一定量的六价铬标准液置于 10mL 的容量瓶中, 配制 0.1 到 5 mg/L 六价铬的系列标准液。如果样品溶液中六价铬的浓度超出了原来的校准曲线范围, 应利用其它浓度范围的校准曲线;
- 用与试样同样的方法对标准液进行显色;
- 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;
- 用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;
- 以校正后的吸光率和六价铬的值 ($\mu\text{g/mL}$) 为坐标轴, 绘制校准曲线。

8.2.6.2 样品测试

- 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;
- 随同样品制备全程空白样, 减去空白吸光度即得校正后的该样品的吸光度;
- 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 的六价铬。

8.2.6.3 分析结果计算

- 整个样品中六价铬的浓度

$$C = \frac{A \times D \times F}{S} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C —六价铬浓度, 单位为质量分数 (mg/kg);
 A —测到的消解液浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);
 D —稀释因子;
 F —最终的消解液的体积, 单位为毫升 (mL);
 S —样品的最初的质量, 单位为克 (g)。

- 金属镀层中六价铬的浓度

$$C = \frac{A \times D \times F}{L} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

C —六价铬浓度, 单位为质量分数 (mg/kg);
 A —测到的消解液的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);
 D —稀释因子;
 F —最终的消解液的体积, 单位为毫升 (mL);

L —样品中涂层的原始质量, 单位为克 (g)。

注: 样品上的镀层可用稀释的王水溶液或其他酸液去除, 即: “酸脱膜” 法。用样品蘸一下上述稀释的酸液中, 然后取出, 大约 1min 后检查它表面的变化, 即可看出它表面涂层有没有被腐蚀掉。涂层的重量可以通过测量样品“酸脱膜” 前后的质量计算而得。

c) 金属镀层中六价铬的浓度

$$C = \frac{A \times F}{S} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

C —六价铬浓度, 单位为微克每平方米 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$);

A —测到的消解液中六价铬的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

F —最终的消解液的体积, 单位为毫升 (mL);

S —样品表面积, 单位为平方厘米 (cm^2)。

d) 误差 (RPD):

$$RPD = \left\{ \frac{(S - D)}{[(S + D) / 2]} \right\} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中:

S —最初样品的测试结果, 单位为微克 (μg);

D —平行样的测试结果, 单位为微克 (μg)。

e) 示踪剂回收率

$$SPR = \frac{SSR - SR}{SA} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中:

SPR —示踪剂的回收率;

SSR —添加示踪剂的样品的测试结果, 单位为微克 (μg);

SR —未加示踪剂的样品的测试结果, 单位为微克 (μg);

SA —示踪剂的质量, 单位为微克 (μg)。

8.2.6.4 质量控制

每批 (小于或等于 20 个) 样品中应至少对其中一个样品制备平行样。相对误差应小于或等于 20%。

每批 (小于或等于 20 个) 样品中应有一个样品作为被示踪样品进行分析。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 [8.2.4m)]。对于不溶性的被示踪样品, 可加入 (1~2)mg 或两倍于样品浓度 (两者取较大的) 的固体铬酸铅 [8.2.4f)]。被示踪样品经过同样的萃取、显色、测试程序后计算其回收率。回收率应在 75%~125% 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 个标准样品, 其校准系数应大于或等于 0.99, 否则应重新制作校准曲线。每进行 20 个样品的测试都需要用单独配制的标准样检验标准曲线的准确性。相对误差应小于或等于 10%, 否则应重新制作校准曲线。

SJ/T 11365—2006

对于金属部件要尽量选择完整的表面积,如果表面积过大可以选择用石蜡或其他耐高温的有机类化合物进行断切面封口,用于研究的样品在萃取之前必须经过机械预处理。为满足正确分析的最低需要,本标准给出了所能允许的最大颗粒尺寸和最小样品量。萃取处理后极可能存在固相残留物,所以应该使用不同的分析手段确保残留物中没有目标元素,这些残留物必须通过不同的化学方法被选择性的萃取并与测试的样品溶液结合。对于萃取处理,这里强烈建议使用经验设备。此外,如果用户能确定一种简单方法的适用性,也可以用之。任何偏离文章描述程序的方法都必须被评估并在测试报告中注明。

附录 A

(规范性附录)

有毒有害物质检测过程中的机械制样方法

A.1 电子信息产品的结构

A.1.1 组成结构

A.1.1.1 整机：如电视机、电话机、电子计算机等。

A.1.1.2 部件：只需借助简单工具就可以拆分的结构单元，如单板、电源、模块和螺钉等。

A.1.1.3 元器件：构成电路板的电子元件或电子器件，如电阻器、电容器、集成电路、光器件、接插件等。

A.1.1.4 原材料：构成电子元器件或结构件的基本材料，如金属、塑料、焊料、胶粘剂、涂覆料、清洗剂等。

A.1.2 连接方式分类

A.1.2.1 物理连接：不同的元器件、部件等之间通过压力、摩擦力、重力等物理作用力相连接或固定在一起的方式。通常有：压接、铆接、粘接、绑接、螺纹连接、扣接、覆盖、环绕等。

A.1.2.2 化学连接：不同材料、元器件、部件等之间通过冶金化或化学反应方式形成的连接。一般有焊接、电镀、化学镀、键合等。

A.1.3 有毒有害物质存在的高风险区域和形态

A.1.3.1 铅：塑料添加剂、颜料、稳定剂、电池、焊接材料、镀层材料、玻璃、灯泡、固体润滑剂、橡胶等。

A.1.3.2 镉：塑料稳定剂、电器触点的镀层、电池、弹簧、连接器、PCB、保险丝、颜料和涂料、半导体光电感应器等。

A.1.3.3 汞：塑料添加剂、着色剂、荧光灯、温控器、传感器、继电器、金属蚀刻剂、电池、防腐剂、消毒剂、粘结剂等。

A.1.3.4 六价铬：金属防锈镀层、颜料、防锈剂、防腐剂、陶瓷釉等。

A.1.3.5 多溴联苯（PBB）和多溴二苯醚（PBDE）：有机材料的阻燃剂、印制电路板、连接器、塑料外壳等。

A.2 电子信息产品的拆分目标与拆分原则

A.2.1 拆分的目标

SJ/T 11365—2006

为了精确测试电子信息产品材料中有毒有害物质或元素的浓度，达到有效控制有毒有害物质或元素在电子信息产品中使用的目的，应该在测试前将电子信息产品（有毒有害物质或元素检测对象）拆分至基本的构成单元或检测单元（详见表 A.1）。

表 A.1 电子信息产品（EIP）的拆分目标

构成单元	基本组成单元或材料的定义
EIP—A	构成电子信息产品的各均匀材料
EIP—B	电子信息产品中各部件的金属镀层
EIP—C	电子信息产品中小型部件，即不能进一步拆分的小型零部件或不均匀材料，体积规格等于或小于 4mm ³ 的产品

A.2.2 拆分原则

A.2.2.1 一般情况下，电子信息产品需按照表 A.1 所列拆分目标进行拆分，拆分后各构成单元归类顺序为：A—B—C。

A.2.2.2 为了兼顾检测的可操作性和经济性，拆分前应参考 A.1.3 对有毒有害物质存在的风险进行评估，有毒有害物质风险很低（指：非有意添加，并且生产过程中有毒有害物质或元素污染的可能性也较低）的部分无需进一步拆分。

A.2.2.3 制样时，要首先考虑把电子信息产品中特殊材料或特殊部件和其他部分（EIP—A/B/C）分开。

A.2.2.4 对于化学连接，如果是镀层（EIP—B），可直接使用 XRF 或扫描电镜/能谱 (SEM/EDS) 进行定性或半定量检测，对于多层镀层则可制作镀层的横截面进行检测，以决定是否在镀层制作时有意添加了有毒有害物质或元素。而对于本体（基体材料）的制样，采用机械或溶解方法去除镀层进行制样；如果是一种材料的表面和另一种材料的端子连接，或者是两种材料的端子连接，则要分开，取其非化学连接部分制样。

A.2.2.5 当现有技术手段无法对电子信息产品进行拆分制样时，可以考虑通过对样品构成的同一批材料的检测来替代样品的检测。

A.3 典型拆分示例

A.3.1 电路板组件拆分示例

将电路板组件(如图 A.1)拆分时，应该尽可能选取大焊点，切取其中的焊料部分，防止取到元器件引脚的镀层与焊盘的镀层，同时注意先取下连接或固定用的胶材，拆解出各电子元器件与部件。



图 A.1 典型电路板组件图

A.3.2 有引脚类集成电路拆分示例

有引脚类集成电路种类繁多、形状各异(参见图 A.2)。如双列直插式封装(DIP)、小外型封装(SOP)、四方扁平封装(QFP)等,其中以 QFP 最有代表性。

该类器件拆分以 QFP 为例。

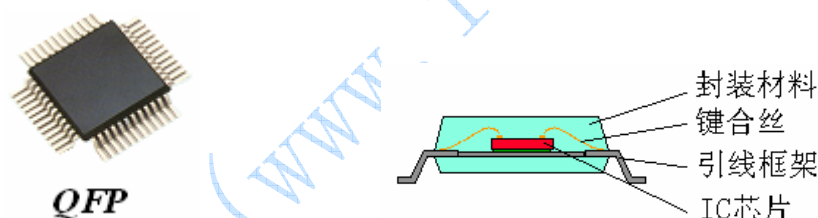


图 A.2 典型的集成电路及其封装型式

QFP器件的主要风险是引脚上的铅和塑料封装体中可能存在的其它有毒有害物质。本体中一般可能也存在属于特殊类物质的高温含铅焊料。对于本体大于 4mm^3 的QFP,拆分成引脚、本体两部分。对于本体小于 4mm^3 的QFP,不必拆分,按EIP—C类处理。

A.3.3 阵列类集成电路拆分示例

阵列类集成电路器件指具有球栅阵列、柱栅阵列和针栅阵列的集成芯片,其中每一种阵列又可以分为很多。以球阵列为例,可以分为塑料球栅阵列封装(PBGA)、倒装晶片球状栅格阵列(FCBGA)、芯片尺寸封装(CSP)、大圆片级芯片尺寸封装(WLCSP)等。BGA或CSP封装的集成电路(IC)的主要风险在于焊球中的铅以及塑料封装体中可能存在的其他有毒有害物质。本体中一般存在高温含铅焊料。

该类器件拆分分别以 PBGA 和 FCBGA 为示例,参见图 A.3。

SJ/T 11365—2006

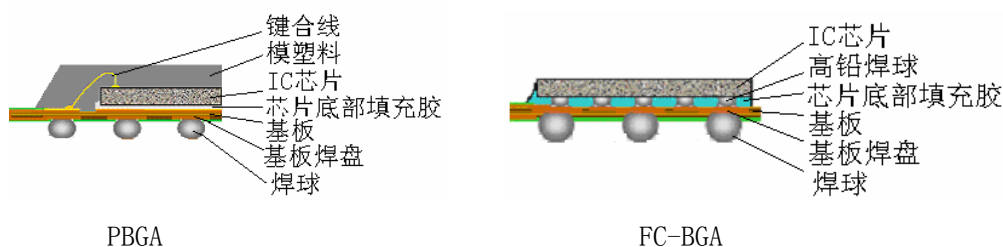


图 A.3 阵列类集成电路示意图

拆分准则：可以拆分为焊球和本体。

A.3.4 印制电路板拆分示例

印制电路板按基材的性质可分为无机基材板和有机基材板。一般由丝印油墨、阻焊膜、焊盘、表层铜走线、内层铜走线、孔镀铜和基材构成。对于各类基板，重点关注焊盘的可焊性涂层与油墨字样、有机物中的添加剂和阻燃剂。

拆分方法：需要切取焊盘、印刷油墨和基体有机材料来制样。

焊盘按 EIP-B 类镀层材料进行检测。

有机基材板选取无器件无过孔无铜的位置切割一块制样。

A.3.5 无引脚矩形片状元件拆分示例

无引脚矩形片状元件的种类很多，形状大小各异。该类器件拆分以某种片式电阻器为例，参见图

A.4。

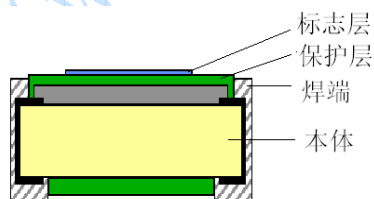


图 A.4 无引脚矩形片状元件示意图

拆分准则：

- 当体积小于或等于 4mm^3 时，整体制样；
- 当体积大于 4mm^3 时，焊端如果为镀层，按照 A.2.2 制样；如果是物理连接，则需拆分下端子制样；
- 本体材料直接制样。

A.3.6 插装分立元器件拆分示例

插装分立元器件很多，如电阻器、电容器、电感器、二极管、三极管等。

拆分准则：

- 将引脚剪下制样；

b) 当本体体积小于或等于 4mm^3 时, 整体制样;

c) 当本体体积大于 4mm^3 时, 按照 A. 2. 2 制样。

A.3.7 插装电解电容器拆分示例

插装电解电容器构造较为复杂, 一般构成为套管、橡胶、电解液、电解纸隔膜、铝泊、铝壳、引脚。

当电容器本体体积小于或等于 4mm^3 时, 拆分为引脚和本体。

当电容器本体体积大于 4mm^3 时, 拆分为引脚、外壳、隔膜、正极和负极。

A.3.8 线缆拆分示例

线缆材料很多, 如电线、电缆、光纤、光缆等。

这类材料构造都比较简单, 一般由外保护层、内保护层和无机芯材构成, 拆分也按照其构成进行拆分。

A.3.9 金属镀层类样品

按照 A. 2. 2 制样, 或不制样而用 XRF 或显色等定性方法进行判断。

SJ/T 11365—2006

参考文献

- [1] GB/T 16597-1996 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则
- [2] GB/T 15337-1994 原子吸收光谱方法通则
- [3] GB/T 3260.9-82 锡化学分析方法-原子吸收分光光度法测定铅、铜、锌
- [4] GB/T 5121.3-85 铜化学分析方法-原子吸收分光光度法测定铅量
- [5] GB/T 8647.6-88 镍化学分析方法-火焰原子吸收分光光度法测定镉、钴、铜、锰、铅、锌量
- [6] GB/T 15555.1-1995 固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- [7] GB/T 15555.1-1995 固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- [8] GB/T 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- [9] GB/T 9758.5-1988 色漆和清漆“可溶性”金属含量的测定 第五部分:液体色漆的颜料部分或粉末状色漆中六价铬含量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- [10] GB/T 15555.4-1995 固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- [11] ISO 17294-1 电感耦合等离子体质谱法测定环境水中的多元素-原理与通则
- [12] ISO 3613:2000(E), “锌、镉、铝锌合金以及锌铝合金上铬酸盐涂层——测试方法”
- [13] IEC 111/54/CDV 电子电器产品中六种限用物质铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚的检测方法
- [14] EPA 3540 用索氏提取法提取土壤、污泥和废物中的非挥发性和半挥发性有机物
- [15] EPA 3050 沉积物、污泥和土壤的酸消解制样方法
- [16] EPA 3052 沉积物、污泥、土壤以及有机质的微波消解制样方法
- [17] EPA 7000 Pb、Cd、Cr及Hg的系列测试方法
- [18] EPA 3050 沉积物、污泥和土壤的酸消解制样方法
- [19] EPA 3052 沉积物、污泥、土壤以及有机质的微波消解制样方法
- [20] EPA 7471A 固体及半固体中的汞(Hg)(冷蒸气CV技术手册)
- [21] EPA 7470A 废液中的汞(Hg)(冷蒸气CV技术手册)
- [22] EPA 7474 子荧光法测定沉淀物及组织样品中的汞(Hg)
- [23] EPA 3060A “六价铬的碱性消解”, 1996.12
- [24] EPA 7196A “铬, 六价的(比色)”, 1992.7
- [25] EPA 3060A “六价铬的碱性消解”, 1996.12
- [26] EPA 7196A “铬, 六价的(比色)”, 1992.7

[27] ASTM D3421 样品提取方法和测定聚氯乙烯塑料中混合增塑剂

中国RoHS网(www.rohscn.com)