

电子电气产品中某些物质的测定 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

程涛

2021年4月13日

前言

GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》系列标准分为以下几个部分：

- 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测定聚合物和电子件中的镉、铅和铬与金属中的镉和铅；
- 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7-1部分。

1 范围

本部分规定了一种沸水提取方法，进行定性测定。

对新镀的样品进行测试时，需要至少5天的等待时间（在电镀过程完成后），以确保镀层已经稳定。等待期内可能发生三价铬到六价铬的氧化。

由于即使在同一批次的样品中六价铬也不可能均匀地分布在镀层中，因而将 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间的“灰色区域”确定为“非结论性的”，以减少因不可避免的镀层变化而产生不一致的结果。

6 样品制备

样品在收样后至测试开始之前，应储存在相对湿度45 %RH-75 %RH、温度 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ - $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境条件中。

在测试之前，样品表面不得有任何污染物、指纹和污渍。如果表面上涂有薄层油，则应在试验前，使用清洁、柔软的实验室抹布，以合适的溶剂沾湿后拭去油层，或者在环境温度下，用合适的溶剂冲洗样品表面，以除去油层。不得以 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度对样品进行强制干燥。不得使用碱性溶液处理样品，因为防腐镀层会被碱分解。

如果样品表面有聚合物涂层，则可以通过细的细砂纸轻轻擦去，露出防腐镀层以便进行提取；但应小心操作不要擦去聚合物涂层下的整个防腐镀层。能证明同样或者更加有效的其他擦除方法也可采用。

7 沸水提取程序

a)制备显色液：将0.5 g二苯碳酰二肼溶于50 mL丙酮，拌搅状态下用50 mL水缓慢稀释（快速混合可能导致二苯碳酰二肼沉淀）。

显色溶液放在棕色瓶中并置于 $7\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏。已褪色的显色溶液应当废弃。

b)待测样品的表面积应为 $50\text{ cm}^2\pm 5\text{ cm}^2$ 。

对于复杂几何形状样品，表面积可以进行估算。

c)水沸腾后，提取样品 $10\text{ min}\pm 0.5\text{ min}$ 。

d)加入1 mL正磷酸溶液，混匀。用量筒量取25 mL溶液倒入干燥的烧杯，加入1 mL显色液混匀，观察颜色。经过10 min的反应时间后，如观察到红色到紫色，表明存在六价铬。提取物的剩下部分将用作空白。

e)如果存在颜色干扰，用UV做三次测定，取平均值作为样品的最终吸光度。

f)将50 mL的 $0.10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液，同样步骤测定吸光度。

g)将50 mL的 $0.13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液，同样步骤测定吸光度。

h)如果样品的吸光度值小于 $0.10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的等价标准溶液的吸光度，六价铬呈阴性。

i)如果样品的吸光度值介于 $0.10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $0.13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液之间，则样品处于“灰色区域”中，即样品中六价铬的存在性是不确定的。

j)如果样品的吸光度值大于 $0.13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液的吸光度，六价铬呈阳性。

如果比色反应后，样品颜色明显浓于 $0.13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液，可确定为六价铬呈阳性，不必通过比色装置进行测量。但应在报告中指出，结果是基于目测得出的，没有进行比色测量。如果六价铬并没有明显高于 $0.13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，则应进行比色测量。

比色结果 (六价铬浓度)	定性结果
样品溶液 $< 0.10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液	样品为六价铬阴性——六价铬浓度低于定量限。可认为该镀层是不含六价铬
样品溶液 $\geq 0.10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 且 $\leq 0.13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液	可认为结果是不确定的——不可避免的镀层变化可能会影响测定。建议：如可增加样品，则进行总共3次试验，以增加取样表面积。使用3次试验的平均结果来最终测定。
样品溶液 $> 0.13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 等价标准溶液	样品为六价铬阳性——六价铬浓度高于定量限和统计误差幅度。可认为样品镀层含有六价铬

8 校准

校准应至少使用一个校准空白和三个标准溶液进行。标准溶液浓度应包括两种等价标准溶液的浓度（0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.13 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。

校准曲线的线性相关系数应大于等于0.995，否则应重新建立。

校准曲线建立之后可至多使用一个月。

11 质量保证与控制

无论哪种仪器类型，在样品测试之前和一系列样品测试之后，使用两种等价标准溶液进行性能验证，以确保仪器正常工作。

如果在样品测量之前测得的两种等价标准溶液中的任何一种的浓度与其预期值（0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.13 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）相差超过15%，则校准应重新测量。

如果在样品测量之后测得的两种等价标准溶液中任何一种的浓度与其预期值相差超过 15%，则校准和该系列中的所有样品应重新测量。

11.2 检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

检出限 (LOD) 或方法检出限 (MDL) 通常是最简捷的方式给出某一测量系统从样品中可靠地检出分析物最低含量或最小含量值。

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

方法检出限 (MDL) 大多是通过低含量样品或基体加标样品 (如：塑料) 进行重复、独立的全过程检测来确定，完整的检测包括样品消解或萃取。这种检测宜采用6个平行样，平行样中分析物浓度为方法检出限 (MDL) 估算值的三倍到五倍。整个检测过程的方法检出限是将上述重复测试结果的标准偏差乘以适当的系数。国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对于重复六次检测的情况推荐的系数为3；而美国环境保护署 (US EPA) 则使用单边置信区间，其系数等于检测重复数和置信度所对应的“Student’ s t分布”值 (如：当重复数为6和置信度为99%时， $t=3.36$)。

12 检测报告

本条规定了检测报告中应包括的信息，至少应给出以下必要测试信息：

- a) 样品；
- b) 使用的国际标准 (包括发布年份)；
- c) 使用的方法 (如果标准中包括几种方法)；
- d) 检出限 (LOD) 或定量限 (LOQ)；
- e) 方法偏离 (如表面积、提取体积等)；
- f) 观察到的任何异常；
- g) 测试日期；
- h) 数值结果用2位有效数字表示，并符合表3中列出的格式和表3中与数值结果相对应的文本。只有在六价铬确定为阳性的情况下才允许进行目视对比。否则，应在报告中列出数值结果 (单位 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

样品识别	比色结果 (以单位表面积的质量表示, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	样品的六价铬浓度	结果
样品名称	从比色测试和方程 (4) 获得的数值结果	$<0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	样品为六价铬阴性——六价铬浓度低于定量限。可认为该镀层是一种不含六价铬的镀层。
		或	
		$\geq 0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 且 $\leq 0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	可认为结果是不确定的——不可避免的镀层变化可能会影响测定。建议：如果可提供附加样品，则进行3次测试以增加取样表面积，并使用3次试验的平均结果来最终确定。
		或	
		$>0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	样品为六价铬阳性——六价铬浓度高于定量限和统计误差幅度。可认为样品镀层含有六价铬。
或			
样品名称	样品溶液浓度明显高于 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的等价标准溶液	$>0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	仅基于目视比较，判断样品为六价铬阳性。未进行比色测试。（只有在确定六价铬阳性的情况下才允许进行目视比较，并且不要求以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表示的实际数值）。

谢 谢 聆 听 ！

程涛

2021年4月13日