



中华人民共和国国家标准

GB/T 37861—2019

电子电气产品中卤素含量的测定 离子色谱法

Determination of halogen in electrical and electronic products—
Ion chromatography method

2019-08-30 发布

2020-03-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准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。

本标准起草单位:中国电子技术标准化研究院、中国合格评定国家认可中心、潍坊赛宝工业技术研究院有限公司、深圳市计量质量检测研究院、广州海关技术中心、青岛盛瀚色谱技术有限公司、中国计量科学研究院、中国信息通信研究院、通标标准技术服务有限公司、东莞市中鼎检测技术有限公司。

本标准主要起草人:张旭、武海云、刘佳、高坚、程涛、谢成屏、幸苑娜、萧达辉、张锦梅、史乃捷、卢春阳、何晓燕、李信柱、陈泽勇。

电子电气产品中卤素含量的测定

离子色谱法

警示——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

本标准规定了电子电气产品中卤素含量的离子色谱测定方法。

本标准适用于电子电气产品用聚合物材料中氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)含量的测定。

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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 26125—2011 电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定

SJ/T 11692—2017 电子电气产品限用物质检测样品拆分指南

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

均质材料 homogeneous materials

由一种或多种物质组成的各部分均匀一致的材料。

3.2

有证标准物质 certified reference material; CRM

附有由权威机构发布的文件,提供使用有效程序获得的具有不确定度和溯源性的一个或多个特性值的标准物质。

[JJF 1005—2016,定义 3.2]

3.3

标准物质 reference material; RM

参考物质

具有足够均匀和稳定的特定特性的物质,其特性适用于测量或标称特性检查中的预期用途。

[JJF 1005—2016,定义 3.1]

4 原理

将电子电气产品中的聚合物材料采用氧弹燃烧法处理,使样品中的氟、氯、溴转化为氟化氢、氯化氢、溴化氢,经吸收液吸收后,用离子色谱仪对样品中氟离子、氯离子和溴离子进行测定,采用外标法进

行定量。

5 试剂和材料

5.1 水:GB/T 6682 规定的一级水。

5.2 碳酸钠(Na_2CO_3),优级纯。

5.3 碳酸氢钠(NaHCO_3),优级纯。

5.4 氢氧化钠(NaOH),优级纯。

5.5 氢氧化钾(KOH),优级纯。

5.6 淋洗液(1.8 mmol/L 碳酸钠(见 5.2)和 1.7 mmol/L 碳酸氢钠(见 5.3)混合溶液):用水(见 5.1)溶解 0.190 8 g 碳酸钠(见 5.2)和 0.142 8 g 碳酸氢钠(见 5.3)于 1 000 mL 容量瓶中,用水(见 5.1)溶解定容至 1 000 mL,该淋洗液被证实有很好的分离度;也可选择与阴离子交换柱配套的体系和浓度进行配制。现用现配。

5.7 吸收液:可用水(见 5.1)或淋洗液(见 5.6)作为吸收液,吸收液应与淋洗液相适应或匹配的体系进行配制,现用现配。

5.8 氟、氯、溴离子的有证标准物质。

5.9 氧气:纯度大于或等于 99.995%,余压应大于或等于 3 MPa。

5.10 助燃剂:苯甲酸,分析纯。

5.11 液氮:工业级。

5.12 除另有说明外,所用试剂都至少为分析纯且不应含有可检出的卤素。

6 仪器、设备

6.1 离子色谱仪

带淋洗系统、进样系统、阴离子交换柱、电导检测器和数据处理系统。

6.2 氧弹燃烧装置

6.2.1 氧弹

警示——氧弹的安全性和耐压性能要定期检查。

氧弹容积应大于 200 mL,测试中氧弹不应泄漏且能对液体进行定量回收,它的内表面由不锈钢或其他材料制成,不应影响燃烧过程或燃烧产物造成影响。

氧弹组件所用材料,如密封垫或导线应是耐热的,不应发生任何影响测定结果的化学反应。

不应使用有凹痕表面的氧弹。在重复使用氧弹之后,可能会在其内表面形成一层薄膜。应根据制造商的说明书定期进行清洗,去除这层薄膜。

注:某些氧弹内表面有陶瓷涂层或铂金勺斗,这些内表面更耐腐蚀。

6.2.2 样品杯

材料为铂金、不锈钢、石英、玻璃或陶瓷。

6.2.3 点火丝

镍丝或铂丝。

6.2.4 点火装置

包括充氧装置、点火器和冷却装置。

6.3 制样设备

用于对样品进行均质化处理的设备,如:剪刀、搅拌机、研磨机、粉碎机。

6.4 压片设备

用于粉末状样品的压片。

6.5 分析天平

精度 0.000 1 g。

6.6 滤膜

孔径 0.45 μm ,水系材质,不含待测元素。

7 样品制备

按照 SJ/T 11692—2017 的要求对电子电气产品进行拆分,再按照 GB/T 26125—2011 第 5 章的方法用制样设备制成直径不超过 2 mm 的颗粒状样品。对于颗粒度较小的粉末状样品,可压片制备。将其装入洁净的容器内,作为试样。密封,并标明标记。

为使样品燃烧完全,聚合物材料样品颗粒大小可至 0.5 mm 以下。

液体状的电子电气产品用聚合物材料,如油墨、黏结剂等,应将样品固化后处理。

尽量在与产品制造过程的相同工艺条件下固化。

样品机械制备过程不应导致可检测到的目标元素污染或损失,采用的机械制样设备(见 6.3、6.4)应清洗以防止前一个样品中的卤素对本样品的污染。可通过对一个含有卤素的材料制备样品,对有证标准物质(CRM)和空白进行相同处理后的分析结果来验证。有证标准物质所使用的材料中应含有已知含量的卤素,以确定机械的研磨粉碎和切割程序不会带来目标元素的污染和损失。样品的机械制备过程的有效性可通过质量控制程序,包括基体加标或者质量控制样品来进行持续监控。

8 分析步骤

8.1 样品前处理

样品前处理的步骤如下:

- a) 称量 0.100 0 g ~ 0.500 0 g 制备好的样品,将其放入样品杯内,难燃烧的样品,需在样品杯中加入适量的助燃剂,在氧弹内加入 15 mL 吸收液,装好点火丝,点火丝不应接触坩埚或氧弹内壁。为防止高压产生的危险和氧弹可能的破裂,样品中助燃剂苯甲酸加入量应小于 1 g。
- b) 充氧压力为 2 MPa~4 MPa,充氧后放气,至少重复两次后,再次充入氧气,将氧弹置于常温水浴中,点火启动燃烧程序。考虑到要保证样品的燃烧完全,称样量大时,充氧压力也要相应增大。对于难燃烧的样品,助燃剂的加入量依称样品量而定。
- c) 点火后,冷却放置 30 min 以上。每 5 min~10 min 摇晃一次。
- d) 缓慢排气,当预计样品所含的卤素的浓度较高(如,超过 50 g/kg)时,则应将氧弹连接到一个装有大约 20 mL 吸收液的吸收瓶中,以缓慢、相同的速率释放出气体,使吸收试管中只能观察

到小的气泡。

- e) 打开氧弹,移出其中的吸收液至容量瓶中,用新鲜吸收液冲洗氧弹、样品杯,至少冲洗3次,合并转移出的吸收液和吸收瓶内的液体,用吸收液定容至一定体积,摇匀待测。定容体积可根据实际情况而定。

8.2 校准曲线绘制

用移液器、分度吸量管或单标线吸量管分别移取 10 mL 1 000 mg/L 的氟、氯、溴单元素标准溶液于 100 mL 的容量瓶中,用水(见 5.1)定容至刻度线,分别得到浓度为 100 mg/L 的氟、氯、溴标准储备液。

用移液器、分度吸量管或单标线吸量管移取一定量上述氟、氯、溴标准储备液,用水(见 5.1)稀释为不同浓度的标准溶液。按浓度由低到高的顺序测定并绘制标准曲线,计算线性回归方程,具体浓度见表 1。标准系列的线性回归曲线的相关系数(r)应不小于 0.999。标准溶液系列建议现配现用。

表 1 标准溶液系列浓度

单位为毫克每升

元素	标准溶液系列					
	1	2	3	4	5	6
氟	0.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
氯	0.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
溴	0.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

8.3 空白试验和样品测定

标准曲线建立后,可开始测试样品溶液。如果样品溶液的浓度超过校准曲线的浓度范围,应稀释或浓缩样品溶液至校准曲线的浓度范围内,并重新测定。

为了减小和避免燃烧后的样品中存在的过渡金属等对阴离子交换柱的污染,宜在上机测试前采取措施进行净化处理。

用 0.45 μm 的水性滤膜过滤后上机进样。

应避免高浓度和低浓度样品的交替试验。当高浓度的样品在低浓度样品之前时,应对后一个样品进行重复试验。

当样品的组分或均匀性未知时,应对样品进行重复测试或测试 3 次,报告时取测量的平均值。

空白试验随同试样进行。

每批进行分析的样品数量不应超过 20 个,其中包括空白、平行样和加标回收的样品。每一批样品应至少制备一个空白样来分析有无污染效应和记忆效应。每一批样品中应至少制备一个平行样品。平行样品分析结果绝对差值不超过重复性限,超过重复性限的情况不超过 5%,否则应重新分析这批样品。

所有玻璃器皿使用前,依次用 2 mol/L 氢氧化钠(见 5.4)或 2 mol/L 氢氧化钾(见 5.5)和水分别浸泡 4 h,然后用水冲洗 3 次~5 次,晾干备用。氧弹、坩埚也应按照以上要求清洗,若坩埚中样品燃烧残渣较多时,可用不含卤素的砂纸打磨后,再做清洗。

在操作过程中,避免使用含有卤素聚合物的材料,如聚氯乙烯(PVC)手套、含卤素的滤膜。

离子色谱工作参数条件参见附录 A。使用的仪器不同,工作参数条件也可能不同。设定的参数应保证被测组分得到有效分离和测定。

氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)和溴离子(Br^-)的离子色谱图参见附录 B。

9 结果计算

样品中的卤素含量按式(1)计算:

$$A = \frac{c \times V \times N}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- A —— 样品中卤素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 试样溶液中卤素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
- N —— 稀释倍数;
- m —— 样品的质量,单位为克(g)。

10 方法检出限和定量限

方法检出限(MDL)通过对低含量样品或基体加标样品进行重复、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。宜采用 6 个平行样,平行样中分析浓度为方法检出限(MDL)估算值的 3 倍~5 倍。检出限将上述重复测试结果的标准偏差乘以适当的系数。

注:国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对于重复 6 次检测的情况推荐系数为 3,美国环保署(US EPA)使用单边置信区间,其系数等于检测重复数和置信度对应的“Student's”*t* 分布。

t 分布表单边置信区间的常用参数见表 2。

表 2 *t* 分布表单边置信区间的常用参数表

自由度 $\nu = n - 1$	$\alpha = 0.10$	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$
5	1.475 9	2.015 0	3.364 9
6	1.439 8	1.943 2	3.142 7
7	1.414 9	1.894 6	2.998 0
8	1.396 8	1.859 5	2.896 5
9	1.383 0	1.833 1	2.821 4
10	1.372 2	1.812 5	2.763 8

定量限(LOQ)或估算的定量限为实验室的常规工作条件下,在规定的或可接受的精密度限内能可靠地检出样品中分析物的最低含量。其中,可接受的精密度限为相对标准偏差的 10%或方法检出限的 2 倍~10 倍。

准确称取 0.1 g 经研磨粉碎的低含量聚合物样品(如 EC 680 m),将其按 8.1 样品前处理所述的完整氧弹燃烧过程制备样品,重复此步骤 6 次。按照 8.2 的要求绘制标准曲线,按式(1)计算检测结果。

按标准操作过程处理,平行 6 组实验时,自由度为 $\nu = 5$,在置信水平为 99%的条件下,求得实验结果的标准偏差 *s* 乘以 3.36 得到方法检出限。定量限通过方法检出限乘以一个因子 4 来确定。

本标准可达到的方法氟、氯、溴的检出限为 50 mg/kg,定量限为 200 mg/kg。

11 回收率和精密度

11.1 回收率

水中卤素的有证标准物质会影响样品的燃烧,导致样品无法点燃,本标准采用固体有证标准物质计算回收率。准确称取 0.1 g 经研磨粉碎的已知浓度的聚合物样品,按 8.1 规定进行前处理,形成完整氧弹燃烧过程制备的标准物质待测样品。按照 8.2 的要求绘制标准曲线,按式(2)计算回收率。

$$R = \frac{c}{c_s} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- R ——回收率,用百分数(%)表示;
- c ——标准物质中每种卤素的测定的浓度,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);
- c_s ——标准物质中每种卤素的标准浓度,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)。

本标准氯、溴的回收率可控制在 80%~120%之间。

11.2 精密度

在重复条件下,按本标准对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果。

本标准验证了不同浓度样品的重复性限,见表 3。在表 3 给出的平均值范围内,这两个测量结果的绝对差值不超过重复性限($r_{(\alpha=0.95)}$),超过重复性限($r_{(\alpha=0.95)}$)的情况不超过 5%。其中,氯离子、溴离子的重复性限($r_{(\alpha=0.95)}$)采用线性内插法求得。氟离子的样品较难获得,本标准仅对一个浓度进行了重复性实验。

表 3 重复性限 单位为毫克每千克

各离子的测试结果	1#	2#	3#
W_F	—	246	—
$S_{r(F)}$	—	9.34	—
r_F	—	26.4	—
W_{Cl}	139	597	715
$S_{r(Cl)}$	4.54	14.9	40.7
r_{Cl}	12.9	42.1	115
W_{Br}	174	667	1 220
$S_{r(Br)}$	8.09	32.5	82.6
r_{Br}	22.9	92.1	223

注 1: 以上数据结果均是格拉布斯检验未被剔除,且经过 W 检验(又称夏皮罗-威尔逊检验)呈正态分布的数据计算的结果。
 注 2: 重复性限 $r_{(\alpha=0.95)}$ 为 $2.83S_r$, S_r 为重复性标准偏差, W 为质量分数。

12 检测报告

检测报告至少应包括下列信息:



- a) 参与分析的检测实验室名称、地址和检测地点以及操作者姓名；
- b) 样品接收日期和样品检测日期；
- c) 报告的唯一性标识(如：序列号)和每一页的标识，以及报告的总页数；
- d) 样品描述和标识，包括产品拆分以获得样品的描述；
- e) 本标准的编号；
- f) 检出限或者定量限；
- g) 样品检测结果，用毫克每千克(mg/kg)表示；
- h) 本标准未明确规定的部分(可作为报告的可选内容)，以及任何可能已经影响到检测结果的其他因素，任何对标准检测方法的偏离。

当需要时，应能提供所有质量控制结果(如：空白样品结果和基体加标结果等)和所用标准物质清单及其来源。

附 录 A
(资料性附录)
离子色谱仪参考工作条件

离子色谱仪参考工作条件如下：

- a) 色谱柱：阴离子交换柱 SH 90-809801；
- b) 抑制器：连续再生阴离子抑制器；
- c) 检测器：电导检测器；
- d) 温度：室温；
- e) 流速：1.0 mL/min；
- f) 流动相：1.8 mmol/L Na_2CO_3 和 1.7 mmol/L NaHCO_3 ；
- g) 原子化器高度：8 mm；
- h) 进样量：100 μL 。



附录 B
(资料性附录)

氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)和溴离子(Br^-)的离子色谱图

氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)和溴离子(Br^-)的离子色谱见图 B.1。

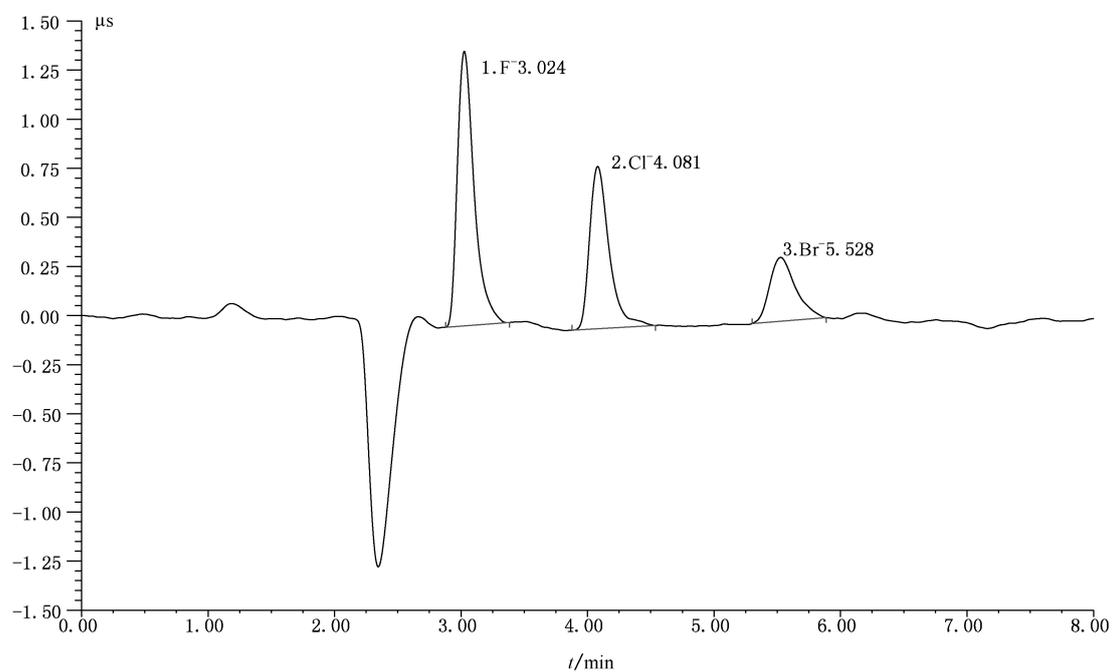


图 B.1 氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)和溴离子(Br^-)的离子色谱图

参 考 文 献

- [1] JJF 1005—2016 标准物质通用术语和定义
- [2] ISO 导则 30:2015 标准物质 有关术语定义(Reference materials—Selected terms and definitions)
- [3] IEC 61189-2:2006 电气材料、印制板及其他互连结构和组件的试验方法 第2部分:互连结构材料的试验方法(Test methods for electrical materials, printed boards and other interconnection structures and assemblies—Part 2: Test methods for materials for interconnection structures)
- [4] IEC 62321-3-2 燃烧-离子色谱法筛选电工电子产品中的总溴[Screening of Total Bromine in Electric and Electronic Products By Combustion-Ion Chromatography(C-IC)]
- [5] EN 14582:2016 废物的特性 卤素和硫含量 封闭系统中氧燃烧和测定方法(Characterization of waste—Halogen and sulfur content—Oxygen combustion in closed systems and determination methods)
- [6] ASTM D4453-11 高纯度水样品处理的标准实施规程(Standard Practice for Handling of High Purity Water Samples)
-