



中华人民共和国国家标准

GB/T 40231—2021

电子电气产品中的限用物质 六价铬的测定方法 离子色谱法

Restricted substance in electrical and electronic products—
Determination of hexavalent chromium—Ion chromatography method

2021-05-21 发布

2021-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国电工电子产品与系统的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、深圳赛西信息技术有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、瑞士万通中国有限公司、中国检验检疫科学研究院、中华人民共和国惠州海关综合技术中心。

本标准主要起草人:程涛、高坚、赵俊莎、李玥、孙旭光、宋炳信、高亚欣、于红梅、姜春宝。





电子电气产品中的限用物质

六价铬的测定方法 离子色谱法

警告 1: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。

警告 2:本标准中使用的所有可能包含六价铬的样品和试剂,在处理时应采取适当的预防措施。含六价铬的溶液或废料应妥善处置,例如,可使用抗坏血酸或其他还原剂将六价铬还原为三价铬。

1 范围

本标准规定了电子电气产品中六价铬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六价铬含量的测定。

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

3 原理

对于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)基体的可溶性聚合物样品,可通过适当的有机溶剂将样品溶解,然后通过碱性萃取液来提取样品中六价铬。对于不含锑的不可溶或未知聚合物、电子件样品,可将样品放入 150 °C 到 160 °C 的甲苯/碱性溶液中消解,然后将萃取物中的有机相分离,保留无机相来提取样品中的六价铬。

通过萃取物在酸性条件下与 1,5-二苯碳酰二肼的反应所生成的紫红色络合物,经柱后衍生,使用配有紫外检测器的离子色谱仪对样品中六价铬进行测定,采用外标法进行定量。

4 试剂或材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

4.1 水:GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 N-甲基吡咯烷酮(NMP):每 100 mL NMP 添加 10 g 已活化的分子筛(4.15),然后与分子筛一起使用密封褐色玻璃容器在 20 °C 到 25 °C 的温度下避光保存。容器打开后,最长贮存期不宜超过 4 周。

4.3 硝酸(HNO_3):密度为 1.40 g/mL,65%(质量分数)。

4.4 碳酸钠(Na_2CO_3):无水。

4.5 氢氧化钠(NaOH)。

4.6 氯化镁(MgCl_2):无水。

注:加入 MgCl_2 是为了解决此分析法可能引起铬氧化/还原反应问题。

4.7 磷酸盐缓冲液:将 87.09 g 的磷酸氢二钾(K_2HPO_4)和 68.04 g 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶解于 700 mL 水中以制备缓冲液。移至 1 L 容量瓶,并稀释定容至刻度。从而得到 0.5 mol/L 的磷酸氢二钾

和 0.5 mol/L 的磷酸二氢钾的缓冲液。

4.8 提取液:使用 1 L 容量瓶,将 30.0 g 的 Na_2CO_3 (4.4) 和 20.0 g 的 NaOH (4.5) 溶于水,并稀释至刻度。在 20 °C 至 25 °C 的温度下使用密封盖紧的聚乙烯瓶保存溶液,最长贮存期不宜超过 4 周。每次使用前,应检查提取液的 pH 值,如果其 pH 值 < 11.5 ,则应重新配制。

4.9 甲苯。

4.10 硫酸(H_2SO_4):密度为 1.84 g/mL,95%(质量分数)。

4.11 1,5-二苯碳酰二肼。

4.12 甲醇。

4.13 柱后衍生溶液:使用 500 mL 容量瓶,将 250 mg 的 1,5-二苯碳酰二肼(4.11)溶于 50 mL 的甲醇(4.12),加入 400 mL 的水,再加入 14 mL 硫酸(4.10),并用超纯水稀释至刻度,然后转移并储存于棕色瓶中。使用前,检查溶液是否变色。如果溶液发生变色,则应重新配制。

4.14 六价铬有证标准物质。

4.15 分子筛(4A):CAS:70955-01-0,干燥剂。

4.16 碳酸氢钠(NaHCO_3)。

4.17 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 。

4.18 淋洗液:根据仪器推荐的工作条件,可由适当浓度的碳酸钠(4.4)、碳酸氢钠(4.16)和硫酸铵(4.17)等组成,该淋洗液应具有良好的分离度;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。

注:使用的仪器不同,淋洗液的类型和浓度可能不同。

5 仪器设备

5.1 加热装置:加热温度控制在 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.2 超声波水浴恒温振荡器:温度控制在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.3 pH 计:pH 值测量范围为 0~14,精确度 ± 0.03 。

5.4 分析天平:精确到 0.1mg。

5.5 温度测量装置:如温度计,最高能够测量至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.6 研磨仪。

5.7 硼硅酸盐玻璃或石英烧杯:容量刻度 150 mL,或同等产品。

5.8 玻璃量具:A 级或具有可接受的精度和准确度的同等产品。具有同等精度和准确度的其他容量设备(如自动稀释器)也可以使用。

5.9 螺口玻璃瓶:宽颈,容量 50 mL,最小内径 3 cm。

5.10 移液管。

5.11 玻璃分液漏斗:100 mL。

5.12 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜或过滤注射器:优先选用纤维素基膜或聚碳酸酯膜;也可使用尼龙或聚氟乙烯材质的过滤注射器($0.45\text{ }\mu\text{m}$)。

5.13 RP 固相萃取柱:使用前应进行活化处理。

注:活化程度可按照具体产品的使用说明书。

5.14 微波消解仪,或合适的硼硅酸盐玻璃或石英容器:配有用于释放压力超过 1.0 MPa 的膜,容量刻度 50 mL 或同等产品。

5.15 离子色谱仪:配有柱后衍生反应装置和紫外检测器。

6 样品制备

样品在采集和储存时,应使用不含不锈钢的装置和容器。

对于未知的聚合物基体样品,可以使用有机溶剂对少量样品进行溶解度试验。或者可以使用红外光谱法(IR)来识别聚合物的基体类型。可以使用 X 射线荧光光谱法(XRF)检测是否含有锑。也可采用其他合适的方法。

对于可溶性聚合物(ABS、PC 和 PVC)样品,样品颗粒尺寸大于 250 μm 是可以接受的,但这样的聚合物基体可能需要更长的时间才能完全溶解。

不含锑的不溶性或未知聚合物以及电子件应在消解之前研磨(5.6)成细粉以利于萃取,材料应 100%通过孔径为 250 μm 的样品筛。

7 试验步骤

7.1 样品前处理

7.1.1 可溶性聚合物(ABS、PC 和 PVC)中六价铬的提取

可溶性聚合物(ABS、PC 和 PVC)中六价铬的提取按以下步骤进行:

a) 准确称量 0.1 g 样品,放入螺口玻璃瓶(5.9)中。

注:对于六价铬浓度可能非常低或非常高的样品,可使用其他样品量。

b) 将 10 mL 的 NMP(4.2)倒入螺口玻璃瓶(5.9)中,并盖紧容器盖。

c) 用手摇动样品容器约 10 s,以便使不溶性微粒悬浮,然后,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 温度下使用超声波水浴恒温振荡器(5.2)处理 1 h。在继续下一步之前,样品应完全溶解。

d) 用手摇动螺口玻璃瓶(5.9),混合均匀,然后再往每只螺口玻璃瓶(5.9)中加入 200 mg 的 MgCl_2 (4.6)和 0.5 mL 的 0.5 mol/L 磷酸盐缓冲液(4.7)。再次摇动螺口玻璃瓶(5.9),混合均匀。

e) 用量筒(5.8)量取 20 mL 提取液(4.8)并缓慢倒入螺口玻璃瓶(5.9),混合均匀。

f) 将步骤 e)制成的样品溶液放置于超声波水浴恒温振荡器(5.2)中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理 1 h。当超声至 0.5 h 时,用手摇动螺口玻璃瓶(5.9)将液体混合均匀。

g) 将经步骤 f)处理后的样品溶液移入 150 mL 的烧杯(5.7),不断搅拌并监测 pH 值,同时向烧杯中逐滴加入 HNO_3 (4.3)。将溶液的 pH 值调整至 7.5 ± 0.5 。

h) 将样品溶液倒入 100 mL 容量瓶,用纯水(4.1)定容至刻度。使用 0.45 μm 滤膜或过滤注射器(5.12)和 RP 固相萃取柱(5.13)净化。

i) 取过滤后的样品适量体积,稀释 10 倍,待测。

7.1.2 不含锑的不溶聚合物/未知聚合物和电子件中六价铬的提取

不含锑的不溶聚合物/未知聚合物和电子件中六价铬的提取按以下步骤进行:

a) 准确称量 0.15 g 样品倒入微波消解仪(5.14)配备的微波消解罐中。

注:对于含六价铬浓度非常低或非常高的样品,可使用其他样品量。

b) 用量筒(5.8)分别量取 10 mL 提取液(4.8)和 5 mL 甲苯(4.9)加入到微波消解罐中。

c) 加入 400 mg 的 MgCl_2 (4.6)和 0.5 mL 的 0.5 mol/L 的磷酸盐缓冲液(4.7),并混匀。

d) 使用微波消解仪(5.14)或加热装置(5.1),将密闭的微波消解罐加热到 160 $^{\circ}\text{C}$,并保持 1.5 h,将样品冷却至室温。

- e) 使用分液漏斗(5.11)从容器中分离出有机相并丢弃。将无机相通过 0.45 μm 滤膜或过滤注射器(5.12)过滤。用水冲洗过滤器和微波消解罐三次。如果使用 0.45 μm 过滤注射器时发生堵塞,可使用大孔径滤纸来过滤样品。
- f) 用水冲洗过滤瓶的内部和过滤器垫,并将滤液和冲洗液移入一只干净的 150 mL 烧杯(5.7)。
- g) 不断搅拌并监测 pH 值,同时逐滴加入 HNO₃(4.3)。将溶液的 pH 值调至 7.5±0.5。

7.2 标准工作曲线绘制

用移液管(5.10)移取适量六价铬有证标准物质(4.14),用水(4.1)稀释为不同浓度的标准溶液。具体浓度见表 1。将标准溶液系列浓度线性回归生成标准工作曲线,曲线的相关系数应不小于 0.999。标准溶液宜现配现用。

表 1 标准溶液系列浓度

单位为毫克每升

标准溶液编号	1	2	3	4	5
六价铬浓度	0	0.10	0.25	0.50	1.00

7.3 空白试验和样品测定

标准工作曲线建立后,则可开始测试样品溶液。如果样品溶液的浓度超过标准工作曲线的浓度范围,应稀释样品溶液至标准工作曲线的浓度范围内,并重新测定。

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,应对样品测试 3 次,取测量的平均值。

空白试验随同试样进行。

每个分析批进行分析的样品数量不应超过 20 个,其中包括空白样、平行样。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,否则应重新分析这批样品。

样品测定使用离子色谱仪(5.15)进行。离子色谱工作参数条件参见附录 A。应注意,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。

待测样品溶液在淋洗液(4.18)的带动下经色谱柱分离、流出之后,在柱后衍生装置中,和柱后衍生溶液(4.13)充分反应显色之后,混合溶液进入紫外检测器进行检测。

测试样品中六价铬的离子色谱图参见附录 B。

8 结果计算

样品中的六价铬含量按式(1)计算:

$$W = \frac{c \times V \times N}{M} \times 1\,000 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- W —— 样品中六价铬的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 试样溶液中六价铬的实际浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 试样溶液的定容体积,单位为升(L);
- N —— 稀释倍数,此处为 10;
- M —— 样品的质量,单位为克(g)。

结果保留三位有效数字。

9 精密度及方法检出限

9.1 精密度

同一操作者用同一仪器在恒定的实验条件下对同一样品,按正常和正确的试验方法操作,获得的两个连续测定结果之间的绝对差值,不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

9.2 方法检出限

六价铬的方法检出限为 10 mg/kg。



附 录 A

(资料性附录)

离子色谱仪参考工作条件

离子色谱仪的参考工作条件如表 A.1 所示。

表 A.1 离子色谱仪的参考工作条件

色谱柱	Metrosep A Supp 5-150/4.0	流动相	12.8 mol/L Na_2CO_3 + 4.0 mol/L NaHCO_3 + 2.5 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
温度/ $^{\circ}\text{C}$	45	检测波长/ nm	538
流速/(mL/min)	0.7	进样量/ μL	50



附录 B
(资料性附录)
六价铬的离子色谱图

测试样品中六价铬的离子色谱图如图 B.1 所示。

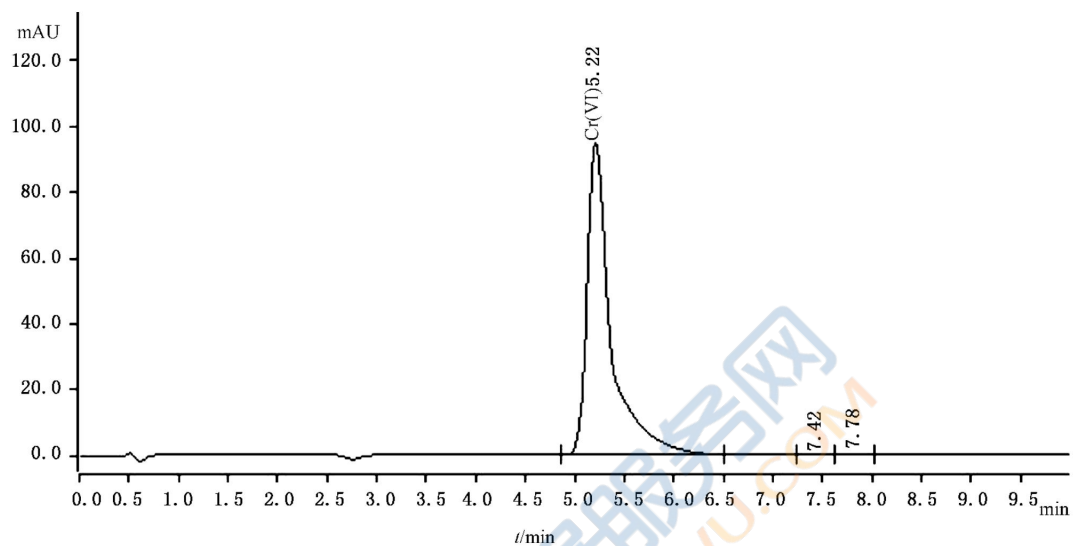


图 B.1 测试样品中六价铬的离子色谱图



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子电气产品中的限用物质
六价铬的测定方法 离子色谱法
GB/T 40231—2021

*

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5月第一版

*

书号: 155066 · 1-67585

版权专有 侵权必究



GB/T 40231-2021



码上扫一扫 正版服务到