



中华人民共和国国家标准

GB/T 39560.701—2020/IEC 62321-7-1:2015

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[Cr(VI)]

**Determination of certain substances in electrical and electronic products—
Part 7-1: Hexavalent chromium—Presence of hexavalent chromium [Cr(VI)]
in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the
colorimetric method**

[IEC 62321-7-1:2015, Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 7-1: Hexavalent chromium—Presence of hexavalent chromium [Cr(VI)] in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colorimetric method, IDT]

2020-12-14 发布

2021-07-01 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 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义、缩略语 2

4 试剂 2

5 仪器设备 2

6 样品制备 3

7 沸水提取程序 3

8 校准 5

9 计算 6

10 精确度 6

11 质量保证与控制 6

12 试验报告 7

附录 A（资料性附录） 国际实验室间比对防腐镀层的研究——数据综述 10

参考文献 12

前 言

GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》目前分为以下几个部分：

- 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-质谱仪(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六价铬[Cr(VI)]；
- 第8部分：气相色谱-质谱仪(GC-MS)与配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱仪(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。

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 62321-7-1:2015《电工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[Cr(VI)]》。

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 6682—2008 分析实验室用水规范和试验方法(ISO 3696:1987, MOD)
- 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)

本部分还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)]》。

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/TC 297)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、兰州三维大数据标准化研究院有限公司、苏州市华测检测技术有限公司、海信视像科技股份有限公司、广州海关技术中心、宁波检验检疫科学技术研究院、中国信息通信研究院、中国质量认证中心华南实验室、威凯检测技术有限公司、中兴通讯股份有限公司、江苏省电子信息产品质量监督检验研究院、TCL华星光电技术有限公司。

本部分主要起草人：程涛、高坚、邢卫兵、毛亦铭、宋岩、孙言丽、唐志锟、金献忠、卢春阳、梁健能、黑家群、王显、印美娟、夏振宇。

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[Cr(VI)]

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 的本部分规定了一种沸水提取方法,其目的是对于金属样品上的无色和有色防腐镀层中的六价铬进行定性测定。

由于其高活性,防腐镀层中六价铬的含量会随时间和储藏条件发生显著变化。由于样品提交前的贮存条件经常是未知的,或者无法提供,因此该过程只能根据测试时在镀层中检测到的六价铬含量来确定其存在性。对新镀的样品进行测试时,需要至少 5 d 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。

六价铬的存在性是由镀层单位表面积含有六价铬质量决定,其单位以微克每平方厘米($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)表示。之所以首选这种方法,是因为在产品生产之后,往往难以准确测量防腐镀层的质量。从镀层技术的角度来看,整个行业的变化趋势是,要么使用不含六价铬的化学物质,即很少或者根本不存在六价铬,要么使用传统的含有六价铬的化学物质,即六价铬含量显著的,并且能够可靠地检测到。考虑到行业变化,判断六价铬存在与否足以满足法规合规性的测试目的。

在这个过程中,如果检测到样品中的六价铬低于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的 LOQ(定量限),即可认为样品的六价铬呈阴性。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 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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。在这种情况下,可能需要进行附加测试来证实六价铬的存在。当检测到六价铬的含量高于 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,即认为样品是阳性的,即镀层中存在六价铬。

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)

ISO 78-2:1999 化学 标准的格式 第 2 部分:化学分析方法(Chemistry—Layouts for standards—Part 2:Methods of chemical analysis)

ISO 3696 分析实验室用水 规范和试验方法(Water for analytical laboratory use—Specification and test methods)

3 术语和定义、缩略语

3.1 术语和定义

IEC 62321-1 界定的术语和定义适用于本文件。

3.2 缩略语

IEC 62321-1 界定的缩略语适用于本文件。

4 试剂

4.1 总述

除非另有说明,仅使用分析级试剂。

4.2 试剂

应使用下列试剂:

- a) 1,5-二苯碳酰二肼,分析纯。
- b) 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)标准溶液:在玻璃容器内,用天平[5.2 a)]称取 0.113 g 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (分析纯,使用前在 100 °C 下干燥 1 h)并用水[4.2 f)]溶解,然后用水[4.2 f)]稀释至 1 000 mL 容量瓶[5.2 e)]的刻度。将容器盖紧或塞紧。该溶液的有效期为一年。
- c) 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)等价标准溶液,0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 0.13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$:在这种方法中,0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.13 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准液分别等价于 0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 0.13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。用移液管[5.2 f)]吸取 2.5 mL 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液[4.2 b)],移入 1 000 mL 容量瓶并稀释至刻度,配制 0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的等价标准溶液;用移液管[5.2 f)]吸取 3.3 mL 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液[4.2 b)]至 1 000 mL 容量瓶[5.2 e)]并稀释至刻度,配制 0.13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的等价标准溶液。
- d) 丙酮,分析纯。
- e) 正磷酸(H_3PO_4)溶液(质量分数为 75%),分析纯。
- f) 水:ISO 3696 中规定的 1 级水,不应含有干扰物。

5 仪器设备

5.1 总述

包括样品容器在内的所有可重复使用的实验室器具[玻璃、石英、聚乙烯、聚四氟乙烯(PTFE)等]应以实验室级清洗剂和水浸泡过夜,用水冲洗后,置于 HNO_3 (体积分数为 20%)或在混合稀酸(体积比为 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 9$)中浸泡至少 4 h,然后用水[4.2 f)]冲洗。也可使用经空白实验证明能够达到足够清洁度的其他清洗方法。

5.2 仪器

以下设备可用于分析:

- a) 分析天平:精度为 0.1 mg。
- b) 温度计或其他测温装置,能测温至 100 °C。
- c) 比色装置:可以是检测波长为 540 nm、光程为 1 cm 或以上的分光光度计;也可以是光程为

1 cm 或以上、装有在 540 nm 附近有最大透射比的黄-绿光过滤器的滤光光度计。

- d) 沸石。
- e) 量筒:A 级或精密度和准确度符合要求的其他器具。也可使用精密度和准确度符合要求的其他体积测量装置,比如自动稀释器。
- f) 经过校准的各种规格的吸液管:A 级玻璃,或精密度和准确度符合要求的其他等效量器。
- g) 体积刻度为 250 mL 的硼硅酸盐玻璃或石英烧杯,或者类似的器具。
- h) 加热装置:能够保持提取液的沸腾。
- i) 滤膜(0.45 μm):以纤维质或聚碳酸酯膜为宜。
- j) 800 目的碳化硅(SiC)细砂纸或同等产品。
- k) 表面皿。

6 样品制备

不应将样品储存在可能发生三价铬氧化成六价铬的环境中。样品在收样后至测试开始之前,应储存在相对湿度 45%~75%、温度 15 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$ 的环境条件中。在某些情况下,可能需要拆卸或机械性解体来获取用于测试的样品;有关样品的制备方法见 IEC 62321-2。

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、柔软的实验室擦布,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。不应以 35 $^{\circ}\text{C}$ 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[5.2 j)]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。

由于六价铬对人体是有害的,因此,对在本方法中使用的所有可能含六价铬的样品和试剂均应采取适当的措施处理。含六价铬的溶液或废弃物应进行适当的处理。例如,抗坏血酸或其他还原剂都可以将六价铬还原为三价铬。

7 沸水提取程序

沸水提取程序如下:

- a) 按如下方法制备显色液:将 0.5 g 二苯碳酰二肼[4.2 a)]溶于 50 mL 丙酮[4.2 d)]。搅拌状态下用 50 mL 水[4.2 f)]缓慢稀释(快速混合可能导致二苯碳酰二肼沉淀)。为保证最佳的稳定性,应将配好的显色溶液放在棕色瓶中并置于 7 $^{\circ}\text{C}$ \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏。已褪色的显色溶液应废弃。
- b) 待测样品的表面积应为 50 $\text{cm}^2 \pm 5 \text{cm}^2$ 。对于表面积更小的紧固件或测试样品,应使用适当数量的样品,以获得要求的总表面积。在无法获得 50 $\text{cm}^2 \pm 5 \text{cm}^2$ 总表面积的情况下,可以通过减少水提取的体积,同时保持相同的表面积与提取体积之比(1 cm^2 : 1 mL),以使用变小的总样品表面积。建议的最小表面积为 25 cm^2 。同样,通过保持相同的比例,也可以使用更大的样品表面积。以上调整应予以记录。

对于复杂几何形状样品,如果可以获得其制造规格(如:机械图纸),表面积可以根据其制造规格进行估算,或者根据它的尺寸和形状进行估算。例如:一个平头的埋头螺钉可以看作为一个金属圆柱体(螺钉主体)连着一个金属圆锥(螺钉头),如图 1 所示。

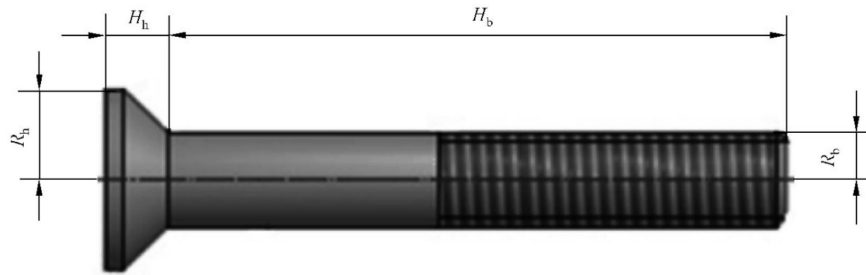


图 1 螺钉体和螺钉头的测量

螺钉体的表面积估算按公式(1):

$$S_b = 2\pi R_b H_b + \pi (R_b)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

S_b ——为螺钉体的估计表面积,单位为平方厘米(cm^2);

R_b ——为螺钉体的半径,单位为厘米(cm);

H_b ——为螺钉体的高度,单位为厘米(cm)。

螺钉头的表面积估算按公式(2):

$$S_h = \pi R_h \sqrt{(H_h)^2 + (R_h)^2} + \pi R_h^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

S_h ——为螺钉头的估计表面积,单位为平方厘米(cm^2);

R_h ——为螺钉头的顶部半径,单位为厘米(cm);

H_h ——为螺钉头的高度,单位为厘米(cm)。

螺钉的估计总表面积按公式(3):

$$S_t = S_h + S_b \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

S_t ——为螺钉的估计总表面积,单位为平方厘米(cm^2)。

注: 德国紧固件协会[Deutscher Schraubenverband E.V.(DSV)],通过国际材料数据系统(IMDS)提供了一个可用于紧固件的表面积的计算程序。该工具的限制条件在该程序中有记载,使用者宜确保该工具适用于相关的样品。

- c) 向带体积刻度的烧杯[5.2 g)]中加入沸石[5.2 d)]和 50 mL 水[4.2 f)]。将水[4.2 f)]加热至沸腾至少 10 min,以使水去氧;用表面皿[5.2 k)]盖住烧杯[5.2 g)],以保持水的体积。煮沸至少 10 min 后,将样品完全浸入沸水中。用表面皿[5.2 k)]盖住烧杯[5.2 g)]。在水恢复沸腾后,提取样品 10 min \pm 0.5 min。必要时应加水[4.2 f)]以确保样品在提取过程中被完全浸没。移出样品,将提取液冷却到室温。溶液应为无色无沉淀。调整体积至 50 mL。如果溶液呈乳状或有沉淀,则通过滤膜[5.2 i)]将溶液过滤到干燥的烧杯[5.2 g)],并将体积调整至 50 mL。
- d) 加入 1 mL 正磷酸溶液[4.2 e)],混匀。用量筒[5.2 e)]量取 25 mL 溶液倒入干燥的烧杯[5.2 g)]。加入 1 mL 显色液 a),混匀,并观察颜色。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(例如,涂层染料的干扰),则应对空白进行校正。将一部分样品溶液转移至比色皿。用比色装置[5.2 c)]测量 540 nm 处空白 d)的吸光度。做 3 次测定,取平均值作为样品的最终吸光度。某些分光装置需要对收集的数据进行手动空白校正。
- f) 将 50 mL 的 0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等价标准溶液[4.2 c)]放入烧杯[5.2 g)]。加入 1 mL 正磷酸溶液[4.2 e)],混匀。加 2 mL 显色液 a),混合,并等待 10 min 以显色。按上述方法,测量吸光度 3 次。取 3 次测量结果的平均值作为标准溶液的最终吸光度。

- g) 将 50 mL 的 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等价标准溶液[4.2 c)]倒入合适的烧杯[5.2 g)]。加入 1 mL 正磷酸溶液[4.2 e)], 混匀。加 2 mL 显色液 a), 混合, 并等待 10 min 以显色。按上述方法, 测量吸光度 3 次。取 3 次测量结果的平均值作为标准溶液的最终吸光度。
- h) 如果在 d) 或 e) 中得到的吸光度值小于在 f) 中获得的 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等价标准溶液[4.2 c)]的吸光度, 则可认为该样品的六价铬呈阴性(见表 1)。
- i) 如果在 d) 或 e) 中获得的吸光度值介于在 f) 和 g) 中获得的 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等价标准溶液[4.2 c)]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(见表 1)。
- j) 如果在 d) 或 e) 中获得的吸光度值大于在 g) 中获得的 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等价标准溶液[4.2 c)]的吸光度, 则可认为该样品的六价铬呈阳性(见表 1)。

如果在比色反应后, 样品颜色明显浓于 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的等价标准溶液, 结果可以清楚地确定为六价铬呈阳性, 不必通过比色装置进行测量。但是, 应在报告中明确指出, 显著高于 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的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 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 则应进行比色测量。

表 1 与部分溶液的比较和结果的解释

比色结果(六价铬浓度)	定性结果
样品溶液 $< 0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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 $\geq 0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 且 $\leq 0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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 $> 0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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

8.1 永久性校准仪器

专门为 540 nm 处进行六价铬检测而设计的比色装置可作一次永久性校准, 不再需要进一步校准。可参考制造商的说明, 以确保仪器工作正常且工作范围适用于此类分析。

8.2 传统校准仪器

8.2.1 传统的比色装置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 $0.13 \mu\text{g}/\text{mL}$)。

8.2.2 将比色装置用 $0.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的校准空白调零, 并保存此溶液, 以便在读取样品和标准之前对仪器重新调零。

8.2.3 读取校准溶液。通过绘制以吸光度为纵坐标或 y 轴, 以六价铬的微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)值为横坐标或 x 轴的坐标图, 为每种标准(包括 $0.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 标准)构造一条校准曲线并确定一个线性方程。

8.2.4 校准曲线(零截距线性拟合)的相关系数应大于或等于 0.995, 否则应重新建立。

8.2.5 校准曲线建立之后可至多使用一个月。

9 计算

六价铬的浓度应按公式(4)计算:

$$C(VI) = \frac{(C - B) \times V}{A} \times DF \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$C(VI)$ ——为样品镀层的六价铬浓度,单位为微克每平方厘米($\mu\text{g}/\text{cm}^2$);

C ——为样品溶液的六价铬浓度的读数,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

B ——为用于样品制备的试剂空白的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——为提取液的体积,单位为毫升(mL);

A ——为样品的表面积,单位为平方厘米(cm^2);

DF ——为稀释倍数(如无稀释,则 $DF=1$)。

10 精确度

由于这种方法的定性特性不适合于定量的重复性和再现性表述(见 ISO 78-2:1999 的附录 B),以下精确性陈述是从 111/320/INF^[2] 中收集的:

- 有七个实验室提交了三个平行测试结果,有一个实验室提交的是从一块镀有六价铬的金属板材(IIS4B-A1)上得到的两个平行测试结果。23 个结果均为六价铬阳性($>0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)。
- 八个实验室提交了含有六价铬镀层的金属螺钉(IIS4B-D4)样品的三个平行测试结果。24 个结果均为六价铬阳性($>0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)。
- 八个实验室提交了含有三价铬镀层的一块金属板(IIS4B-B2)样品的三个平行测试结果。20 个结果是六价铬阴性($<0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$),3 个结果是六价铬的存在不确定($\geq 0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 且 $\leq 0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$),1 个结果是六价铬阳性($>0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)。
- 八个实验室提交了含有三价铬镀层的一枚金属螺钉(IIS4B-E5)样品的三个平行测试结果。24 个结果均为六价铬阴性($<0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)。
- 八个实验室提交了镀层中不含铬的一块金属板样品的三个平行测试结果。24 个结果均为六价铬阴性($<0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)。相关支持数据参见附录 A。

11 质量保证与控制

11.1 比色装置性能验证

11.1.1 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。

11.1.2 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。

11.1.3 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 3~5 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 6 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“学生-*t* 分布”(以下简称“*t* 分布”)值(如:当重复数为 6 和置信度为 99%时, $t=3.36$)。

用于计算方法检出限(MDL)的所有分析都应是连续的。LOD 或 MDL 选用表 2 中所示的适当的 *t* 分布的统计 *t* 值进行计算。

表 2 用于计算方法检出限的 *t* 分布的统计 *t* 值
[LOD 或 MDL = 学生分布的统计 *t* 值 × 标准偏差(S_{n-1})]

样品数量	<i>t</i> 分布的统计 <i>t</i> 值(99%置信度)
6	3.36
7	3.14
8	3.00
9	2.90
10	2.82

某一测量系统的定量限(LOQ)或估算的定量限通常是指在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够可靠地检测出样品中分析物的最低含量。可接受的精密度限通常定义为相对标准偏差的 10%;或者简单地表述为方法检出限的 2~10 倍。

12 试验报告

试验报告中至少应给出以下必要测试信息:

- a) 样品;
- b) 本标准编号;
- 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(单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

表 3 报告表

样品识别	比色结果 (以单位面积的质量表示, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	样品的六价铬浓度	结果
样品名称	从比色测试和公式(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)

表 4 所示为报告测试结果的实例:

1 号样品: $0.060 \mu\text{g}/\text{cm}^2$;

2 号样品: $0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$;

3 号样品: $0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$;

4 号样品: 样品溶液浓度显著高于 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的等价标准溶液,且客户不要求提供实际数值结果。

表 4 已完成的报告表的示例

样品识别	比色结果 (以单位面积的质量表示, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	样品的六价铬浓度	结果
1 号样品	$0.060 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	小于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	样品为六价铬阴性——六价铬浓度低于定量限。可认为该镀层不含六价铬
2 号样品	$0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	大于 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	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

表 4 (续)

样品识别	比色结果 (以单位面积的质量表示, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	样品的六价铬浓度	结果
3 号样品	$0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	介于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间	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
4 号样品	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	大于 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	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)

附录 A (资料性附录)

国际实验室间比对防腐镀层的研究——数据综述

对于含有六价铬[Cr(VI)]的样品,在各实验室之间,由比色装置报告的每种样品类型的六价铬含量存在很大的差异(见图 A.1)。含量从 $0.40 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 8.12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (IIS4B-A1),以及从 $0.48 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 4.70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (IIS4B-D4)不等。不过,所有报告的值都明显高于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。考虑到每个样品类型中的所有样品都是在相同样品批次中生产的,因此,对于每个样品类型中的这种广泛分布,有一种解释认为是不完全提取造成的。用仪器进行的含量测量,对于在程序规定的时间范围内辨别出含六价铬的镀层是有效的;然而,其结果可能并不代表样品中的总六价铬含量。

IIS4B:本部分的比对结果

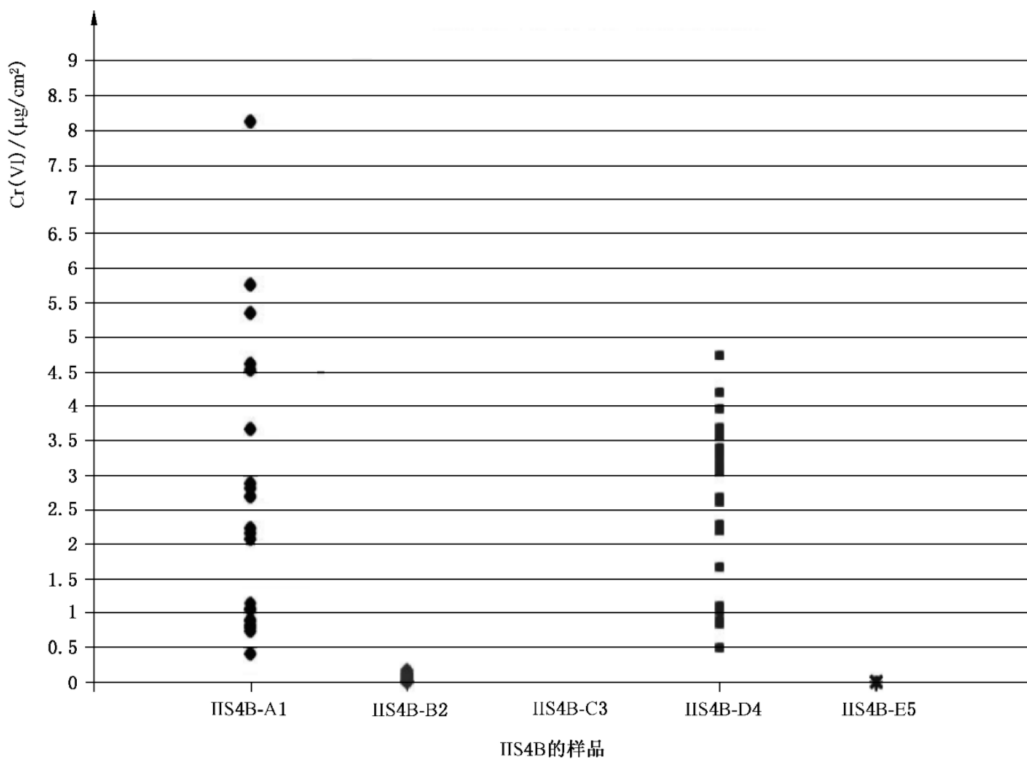


图 A.1 所有样品基于表面积的六价铬浓度

对于预期不含六价铬的样品,大多数检测的六价铬含量的报告值均低于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (样品 IIS4B-B2、C3 和 E5),只有一个实验室(实验室 B05,样品 IIS4B-B2)报告了一个 $0.109 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的平均值(X)。报告的最高值为 $0.16 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (见图 A.2);不过,该实验室报告的平均值(X)仍低于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (实验室 B02,样品 IIS4B-B2)。这项研究证实,DIN EN 15205^[2] 的 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 定量限为六价铬是否存在提供了一个更可靠的判据。

此外,样品 IIS4B-B2 中所有 $24(n=24)$ 个数据值的平均值为 $0.058 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,标准偏差为 $\pm 0.043 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。这种变化很可能是由于六价铬的不均匀分布所致。如果六价铬存在,即使在同一批次的样品中也不一定是均匀分布的。在 95% 的置信水平上,该值为 $0.058 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 0.018 \mu\text{g}/\text{cm}^2$;相对偏差为 $\pm 31\%$ 。鉴于这一相对偏差,有理由认为,某个高到 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的六价铬浓度值仍然处于误差不确定性范围内,在统计学意义上,它与某个低于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的阈值是一样的,置信度都是 95%。

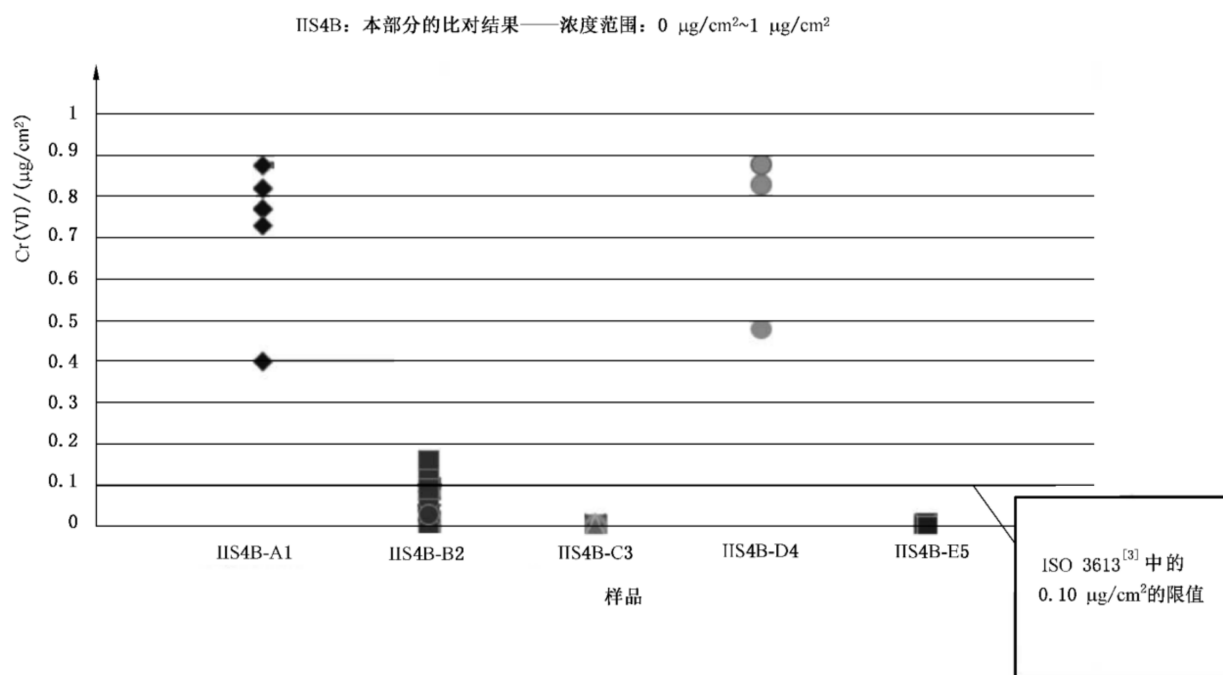


图 A.2 基于面积的六价铬浓度——从 0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的扩展视图

参 考 文 献

- [1] 111/320/INF Report of the Fourth International Interlaboratory Study (IIS4B) on IEC 62321-7-1: Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 7-1: Hexavalent chromium—Presence of hexavalent chromium [Cr(VI)] in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colorimetric method
- [2] DIN EN 15205—2007 Determination of Hexavalent Chromium in Corrosion Protection Layers—Qualitative Analysis
- [3] ISO 3613 Metallic and other inorganic coatings—Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zincaluminium alloys—Test methods
- [4] ISO 648 Laboratory glassware—Single-volume pipettes
- [5] ASTM E1272-02 Standard specification for laboratory glass graduated cylinders
- [6] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 3060A, “Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium”, December 1996
- [7] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 7196A, “Chromium, Hexavalent (colourimetric)”, July
-

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 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)]

GB/T 39560.701—2020/IEC 62321-7-1:2015

*

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

2020 年 12 月第一版

*

书号: 155066 · 1-66527

版权专有 侵权必究



GB/T 39560.701-2020