



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3999—2014

REACH 法规高关注物质中钴、砷、铬、钠、 锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、 锆和钙的快速筛选检测方法 波长色散 X 射线荧光光谱法

Rapid Screening of cobalt, arsenic, chromium, sodium, tin, lead, zinc,
silicon, aluminum, molybdenum, potassium, strontium, zirconium, calcium
of substance very high concern of REACH—Wavelength dispersive X-ray
fluorescence spectrometry

2014-11-19 发布

2015-05-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。
本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。
本标准主要起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。
本标准主要起草人：王豪、邬蓓蕾、王晓娟、张建波、王谦。

REACH 法规高关注物质中钴、砷、铬、钠、
锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、
锆和钙的快速筛选检测方法
波长色散 X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了用波长色散 X 射线荧光光谱法筛选 REACH 法规高关注物质中钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、锆和钙的方法。

本标准适用于 REACH 法规高关注物质中钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、锆和钙的筛选测定。

本标准适用于筛选元素的浓度限值如表 1 所示。

表 1 不同基体材料筛选限值 单位为毫克每千克

| 元 素 | 聚合物材料 | 金 属 制 品 | 其 他 材 料 |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Co | $P \leq (220 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (220 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (160 - 3\sigma) < V$ |
| As | $P \leq (110 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (110 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (80 - 3\sigma) < V$ |
| Cr | $P \leq (60 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (60 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (40 - 3\sigma) < V$ |
| Na | $P \leq (80 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (80 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (60 - 3\sigma) < V$ |
| Sn | $P \leq (270 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (270 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (190 - 3\sigma) < V$ |
| Pb | $P \leq (210 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (210 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (150 - 3\sigma) < V$ |
| Zn | $P \leq (120 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (120 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (80 - 3\sigma) < V$ |
| Si | $P \leq (60 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (60 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (50 - 3\sigma) < V$ |
| Al | $P \leq (130 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (130 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (90 - 3\sigma) < V$ |
| Mo | $P \leq (30 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (30 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (20 - 3\sigma) < V$ |
| K | $P \leq (140 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (140 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (100 - 3\sigma) < V$ |
| Sr | $P \leq (300 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (300 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (210 - 3\sigma) < V$ |
| Zr | $P \leq (70 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (70 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (50 - 3\sigma) < V$ |
| Ca | $P \leq (210 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (210 - 3\sigma) < V$ | $P \leq (150 - 3\sigma) < V$ |
| <p>注 1: P 表示合格,V 表示需进一步采用其他方法确证。</p> <p>注 2: 3σ 表示分析仪器在“限值”处的重复性,σ 是指其限用物质含量接近关注限值的典型样品的标准偏差,通常用很少数量(不少于 7 次)的测定进行估算。</p> | | | |

SN/T 3999—2014

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 8170 数值修约规则与极限数字的表示和判断
- GB/T 15000.5 标准样品工作导则(5) 化学成分标准样品技术通则
- GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则

3 方法提要

样品经制备后,在各元素筛选条件下用波长色散 X 荧光光谱仪进行测定,根据元素特征谱峰确定待测元素的含量。

4 试剂和材料

- 4.1 P-10 混合气:含 90%(体积分数)的氩气和 10%(体积分数)的甲烷。
- 4.2 氦气:纯度大于 99.9%。
- 4.3 钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、铈、锆和钙的有证标准物质。

5 仪器和设备

- 5.1 波长色散型 X 射线荧光光谱仪:符合 GB/T 16597 规定。
- 5.2 切割机。
- 5.3 液氮冷冻粉碎机。
- 5.4 研磨机。
- 5.5 压片机:压力不小于 20 t。

6 试样的制备

6.1 均质样品的制备

聚合物类材料和金属制品类材料具有同一均匀物性,可以用于 X 射线荧光光谱仪直接测定,样品经过切割机(5.2)或人工剪切等方式切割成 $\phi 20\text{ mm} \sim \phi 40\text{ mm}$ 大小,适合放入仪器的样品杯中,表面要求平整光滑,并做好标记。

液体试样应加在一特定的塑料薄膜为底的塑料杯里,高度大于 5 mm,塑料杯上应有塑料盖盖住,检测时需要用氦气保护。

6.2 非均质及小尺寸样品

经机械破碎和研磨机研磨,制成 1.0 mm 的颗粒,混匀,再取一定代表性样品经过压片机在一定压力下制成压片试样,并做好标记;对于无法压片的样品,可直接置于塑料杯中进行测定,高度要大于 5 mm,塑料杯上要有塑料盖盖住。

7 测量

7.1 测量次数

选择均匀同一物性的样品至少做两份试样的平行测定,测定结果的数据处理参照 GB/T 16597 对结果的处理方法。

7.2 测量条件

推荐 REACH 法规高关注物质中钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、锆和钙的波长色散 X 射线荧光光谱仪测量条件参见附录 A。

7.3 工作曲线的制作和校正

按照 GB/T 15000.5 的规定和表 1 中的筛选限值选择有证标准物质或参考物质用制作工作曲线,这些标准应含有钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、锆和钙元素。

工作曲线的校正可采用背景校正、基本参数法和经验系数法校正,参见附录 B。

7.4 测量

仪器稳定后,选用标准物质对仪器作漂移校正和工作曲线,标准物质的基体应尽可能与样品类似,根据制作的校准曲线计算实际样品中钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、锆和钙的含量。

8 结果处理

样品中钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、锆和钙的测定结果以 mg/kg 表示,按照 GB/T 8170 数值修约规则保留 2 位有效数字。

如果所有元素的测试结果都低于表 1 中列出的限值,该测试样品报告合格通过(P),无需进一步用其他方法验证确认。

如果任一元素的测试结果高于表 1 中列出的限值,则需要进一步采取其他方法验证确认(V),根据确认的测试结果再给出符合性评价。

附录 A
(资料性附录)

波长色散 X 射线荧光光谱仪测量参考条件

REACH 法规高关注物质中钴、砷、铬、钠、锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、锆和钙的波长色散 X 射线荧光光谱仪测量条件如表 A.1 所示。

表 A.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪测量参考条件¹⁾

| 元素 | 分析线 | 晶体 | 电压/电流 kV/mA | 准直器 | 检测器 | 滤光片 | 2θ |
|--|-----|--------|----------------|------|-----------------|----------|----------|
| Co | Kα | LiF200 | 60/50 | 0.46 | SC ^a | 200 μmAl | 52.760° |
| As | Kβ | LiF200 | 60/50 | 0.23 | SC | — | 30.445° |
| Cr | Kα | LiF200 | 60/50 | 0.46 | FC | — | 69.354° |
| Na | Kα | XS-55 | 30/100 | 0.46 | FC ^b | — | 24.773° |
| Sn | Lα | LiF200 | 60/50 | 0.46 | FC | — | 126.765° |
| Pb | Lβ | LiF200 | 60/50 | 0.46 | SC | — | 28.265° |
| Zn | Kα | LiF200 | 60/50 | 0.46 | SC | 500 μmAl | 41.767° |
| Si | Kα | PET | 30/100 | 0.46 | FC | — | 108.991° |
| Al | Kα | PET | 30/100 | 0.46 | FC | — | 144.602° |
| Mo | Kα | LiF200 | 60/50 | 0.23 | SC | 500 μmAl | 20.302° |
| K | Kα | LiF200 | 50/60 | 0.46 | FC | — | 136.519° |
| Sr | Kα | LiF200 | 60/50 | 0.23 | SC | — | 35.844° |
| Zr | Kα | LiF200 | 60/50 | 0.23 | SC | 500 μmAl | 22.521° |
| Ca | Kα | LiF200 | 50/60 | 0.46 | FC | — | 113.003° |
| ^a 闪烁计数检测器。 ^b 气流正比计数检测器。 | | | | | | | |

1) 非商业性申明:附录 A 中所列测量条件是在 Bruker 型号 S8 Tiger 波长色散 X 射线荧光光谱仪上完成的,此处所列试验用仪器型号仅是为了提供参考型号,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号仪器。

附 录 B
(资料性附录)
工作曲线的校正

B.1 概述

REACH 法规高关注物质涉及的材料品种非常多,分析元素的特征谱线可能会受到来自测试样品中的基体影响,元素间谱线重叠干扰等因素影响,这些影响因素可以通过背景扣除法、基本参数法、经验系数法等校正方法进行干扰校正。

B.2 背景校正法

采用 2 点法扣除背景,按照式(B.1)计算峰的净强度:

$$I_n = I_p - \frac{I_{B_1} B_2 - I_{B_2} B_1}{B_2 - B_1} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- I_n ——扣除背景后的净强度;
- I_p ——峰位下的总强度;
- $I_{B_1}、I_{B_2}$ ——分别为背景 1 和 2 的 X 射线荧光强度;
- $B_1、B_2$ ——分别为背景 1 和 2 的 2θ 角与峰位 2θ 角之差。

B.3 基本参数法

基本参数法是通过纯元素或者标准样品数量比较少的情況下常选用的一种校正方法,该方法在光谱仪的软件中都具有该方法的校正功能。

B.4 经验参数法

采用经验参数法,按照式(B.2)计算峰的净强度:

$$W_i = X_i \{ 1 + K_i + \sum_i A_{ij} F_j \} + \sum_i B_{ij} F_j + \sum_{jk} D_{ijk} F_j F_k + C_i \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

- W_i ——元素 i 校正定量值;
- X_i ——元素 i 未校定量值;
- $F_j F_k$ ——共存元素浓度;
- $K、A、B、C、D$ ——校正常数。

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
**REACH 法规高关注物质中钴、砷、铬、钠、
锡、铅、锌、硅、铝、钼、钾、锶、
锆和钙的快速筛选检测方法
波长色散 X 射线荧光光谱法**
SN/T 3999—2014

*

中国标准出版社出版
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)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2017 年 3 月第一版 2017 年 3 月第一次印刷
印数 1—1 100

*

书号: 155066 • 2-29114 定价 16.00 元



SN/T 3999-2014