



中华人民共和国国家标准

GB/T 20155—2018
代替 GB/T 20155—2006

电池中汞、镉、铅含量的测定

Determination of mercury, cadmium and lead in battery

2018-12-28 发布

2018-12-28 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

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 试验方法——概要 1

4 试验条件 1

5 通用试剂与仪器设备 2

6 样品 2

7 方法一 汞含量的测定 冷原子吸收光谱法 AAS 4

8 方法二 汞含量的测定 原子荧光光谱法 AFS 5

9 方法三 镉、铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法 FAAS 7

10 方法四 镉、铅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 ICP-AES 8

11 质量保证和控制 9

12 试验报告 9

附录 A（资料性附录） 仪器参考工作条件 10

参考文献 11

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 20155—2006《电池中汞、镉、铅含量的测定》。

本标准与 GB/T 20155—2006 相比,主要技术变化如下:

——修改了标准适用范围(见第 1 章);

——增加了对电池组样品的处理方法(见 6.2);

——修改了“汞含量的测定 冷原子吸收光谱法 AAS”(见第 7 章,2006 年版的 2.1);

——增加了“镉、铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法 FAAS”(见第 9 章,2006 年版的 2.2 和 2.3)。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国原电池标准化技术委员会(SAC/TC 176)归口。

本标准起草单位:无锡市产品质量监督检验院、轻工业化学电源研究所、国家化学电源产品质量监督检验中心、浙江野马电池股份有限公司、广州市虎头电池集团有限公司、中银(宁波)电池有限公司、四川长虹新能源科技股份有限公司、福建南平南孚电池有限公司、苏州市质量技术监督综合检验检测中心、广西梧州新华电池股份有限公司、浙江恒威电池股份有限公司、嘉兴市小月亮电池有限公司、嘉兴市得高电源科技有限公司。

本标准主要起草人:王海波、鲍军、陈水标、刘煦、陈国标、王胜兵、肖启聪、吴震、张栋兵、陈作王、顾正建、杨君、马扣祥、赵丽维、徐花蕾、傅吉庆、卢艳芳、江谨、何莉、吴敏吉。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 20155—2006。

电池中汞、镉、铅含量的测定

警示——本标准使用的盐酸、硝酸具有挥发性和腐蚀性,使用时应避免吸入或接触皮肤,溅到身上应立即用大量水冲洗,严重时应立即就医。

1 范围

本标准规定了电池中汞、镉、铅含量的检测方法。

本标准适用于符合 GB/T 8897.2 并且单体电池质量不大于 200 g 的小型密封式原电池中汞、镉、铅含量的测定。

测定范围:汞含量 $0.05\ \mu\text{g/g}\sim 100\ \text{mg/g}$;镉含量 $1.0\ \mu\text{g/g}\sim 100\ \text{mg/g}$;铅含量 $5.0\ \mu\text{g/g}\sim 100\ \text{mg/g}$ 。

注:各元素的测定范围下限随仪器精度性能和试料溶液制备时稀释倍数不同而不同。减小试料溶液总体积量或者增加试料称样量可以降低汞、镉、铅的测定范围下限。例如,在仪器精度性能满足本标准要求的前提下,当试料溶液总体积为“表 1 电池质量范围、型号示例与加入的试剂量”中的一半量时,测定范围下限为:汞 $0.025\ \mu\text{g/g}$,镉 $0.5\ \mu\text{g/g}$,铅 $2.5\ \mu\text{g/g}$;当试料溶液制备时稀释倍数为 5 时(电池样品质量 20 g 试料溶液总体积 100 mL),测定范围下限为:汞 $0.01\ \mu\text{g/g}$,镉 $0.2\ \mu\text{g/g}$,铅 $1.0\ \mu\text{g/g}$ 。

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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8897.2 原电池 第 2 部分:外形尺寸和电性能要求

3 试验方法——概要

电池解剖后,用硝酸和盐酸分解、过滤制备试料溶液。采用方法一冷原子吸收光谱法或者方法二原子荧光光谱法测定汞含量,采用方法三火焰原子吸收光谱法或者方法四电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅、镉含量。

4 试验条件

4.1 环境条件

除有特殊规定外,检验应在以下环境中进行:

- a) 温度: $15\ ^\circ\text{C}\sim 35\ ^\circ\text{C}$;
- b) 相对湿度: $30\%\sim 90\%$;
- c) 大气压力: $86\ \text{kPa}\sim 106\ \text{kPa}$ 。

4.2 安全条件

应采取适当防护措施,防止造成人身伤害。

应由有资格、有经验的技术人员进行测定。

5 通用试剂与仪器设备

除非另有说明,在分析中应使用纯度不低于分析纯的试剂和符合 GB/T 6682—2008 的二级水,微量、痕量分析时宜使用优级纯或光谱纯试剂。除非另有说明,试验中所用制剂和制品均按照 GB/T 603 制备。

5.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.2 盐酸,1+1。

5.3 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

5.4 硝酸,1+1。

5.5 硝酸,1+99。

5.6 重铬酸钾溶液,50 g/L。

5.7 汞标准储存溶液,0.100 0 mg/mL:称取置于硅胶干燥器中放置过夜已充分干燥的氯化汞(HgCl_2) 0.135 4 g 溶于 10 mL 重铬酸钾溶液,加入 100 mL 硝酸(5.4),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。或购买市售有证国家标准物质质量浓度为 0.100 0 mg/mL 的汞标准溶液。

5.8 汞标准溶液,0.100 0 $\mu\text{g/mL}$:移取 10.00 mL 汞标准储存溶液(5.7),置于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 重铬酸钾溶液(5.6)、10 mL 硝酸(5.4),用水稀释至刻度,混匀得到浓度为 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 汞标准中间溶液(I);移取 10.00 mL 汞标准中间溶液(I),置于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 重铬酸钾溶液(5.6)、10 mL 硝酸(5.4),用水稀释至刻度,混匀得到浓度为 1.000 $\mu\text{g/mL}$ 汞标准中间溶液(II);移取 10.00 mL 汞标准中间溶液(II),置于 1 00 mL 容量瓶中,加入 1 mL 重铬酸钾溶液(5.6)、10 mL 硝酸(5.4),用水稀释至刻度,混匀得到浓度为 0.100 0 $\mu\text{g/mL}$ 汞标准溶液。

5.9 镉标准储存溶液,1.000 mg/mL:称取金属镉(纯度 $>99.9\%$)1 g,精确至 0.1 mg,置于烧杯中,加入硝酸(5.4)40 mL,盖上表面皿,加热至完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。或购买市售有证国家标准物质质量浓度为 1.000 mg/mL 或者 0.100 0 mg/mL 的镉标准溶液。

5.10 镉标准溶液,100.0 $\mu\text{g/mL}$:移取镉标准储存溶液(5.9)10.00 mL,置于 100 mL 容量瓶中,加入硝酸(5.4)5 mL,用水稀释至刻度,混匀。

5.11 铅标准储存溶液,1.000 mg/mL:称取金属铅(纯度 $>99.9\%$)1 g,精确至 0.1 mg,置于烧杯中,加入硝酸(5.4)40 mL,盖上表面皿,加热至完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。或购买市售有证国家标准物质质量浓度为 1.000 mg/mL 或者 0.100 0 mg/mL 的铅标准溶液。

5.12 铅标准溶液,100.0 $\mu\text{g/mL}$:移取铅标准储存溶液(5.11)10.00 mL,置于 100 mL 容量瓶中,加入硝酸(5.4)5 mL,用水稀释至刻度,混匀。

5.13 分析天平(0.1 mg);电子秤(0.01 g)。

5.14 可调温控温电炉。

6 样品

6.1 试料

6.1.1 单体电池样品

对于由 1 个单体电池构成的电池,称量 1 个样品电池并记录其质量 m , $200\text{ g} \geq m \geq 10\text{ g}$,称量精确

至 0.01 g; $10\text{ g} > m \geq 1\text{ g}$, 称量精确至 0.001 g (小型扣式电池可称量数只电池, 使总质量达到 1 g 以上)。

6.1.2 电池组样品

对于由 n 个 (n 为 2 个或 2 个以上) 单体电池构成的电池组, 称量并记录电池组质量为 M_0 (g), 将电池组拆分为 n 个单体电池和电池组塑料或金属外壳及极柱零件两个测试样品, 称量并记录样品 1 即 n 个单体电池的总质量 M_1 (g); 称量并记录样品 2 即电池组塑料或金属外壳及极柱零件的总质量 M_2 (g)。称量 1 个单体电池并记录其质量 m (g), ($M_1 = n \cdot m$), $100\text{ g} \geq m \geq 10\text{ g}$, 称量精确至 0.01 g; $10\text{ g} > m \geq 1\text{ g}$, 称量精确至 0.001 g; 将电池组塑料或金属外壳及极柱零件用清洁的剪钳、剪刀或其他适当工具剪切为尺寸 3 mm 以下的颗粒试料, 称量全部颗粒试料并记录其质量 m , 精确至 0.001 g。样品 1 单体电池的汞或镉或铅单个元素含量的测定结果为 w_1 ($\mu\text{g/g}$), 样品 2 即电池组塑料或金属外壳及极柱零件的汞或镉或铅单个元素含量的测定结果为 w_2 ($\mu\text{g/g}$), 则电池组的汞或镉或铅单个元素含量的测定结果 w ($\mu\text{g/g}$) 为: $w = \frac{M_1 w_1 + M_2 w_2}{M_0}$ 。

6.2 试料溶液制备

用清洁的剪钳、斜口钳及镊子或其他适当工具将电池完全拆解。将拆解后的电池 (包括热缩膜、金属外壳及其所有内容物) 全部置于适当体积的烧杯中。按表 1 的量加入水、分次加入硝酸 (5.3), 反应平静后加入盐酸 (5.1), 加热微沸 15 min (注意勿使乙炔黑等物溢出烧杯)。稍冷, 用定量滤纸过滤, 用硝酸 (5.5) 洗涤烧杯 3 次, 洗涤滤纸和沉淀 5 次, 滤液和洗液收集于容量瓶中 (容量瓶体积参见表 1)。冷却后用水稀释至刻度, 摇匀即为试料溶液。电池塑料或金属外壳及极柱零件颗粒试料同法操作制备试料溶液。

注: 质量 50 g 以上的电池, 如果试料消解溶液中不溶物颗粒细小过滤速度较慢, 可以使用砂芯抽滤漏斗装置抽滤试料消解溶液收集滤液和洗液。

警示——锂原电池以金属锂作电极材料, 金属锂会与无机酸发生剧烈反应并着火, 锂蓄电池含有机电解液, 拆解时可能产生火花并冒出烟雾状异味气体, 因此锂电池应在通风橱中拆解, 并远离高温、有易燃物质之场所, 以避免发生火灾。锂原电池拆解后, 先在冰浴下添加少量试剂水, 金属锂会与水反应产生氢气, 待反应完后再缓慢加入硝酸和盐酸。检测人员拆解电池时, 应佩戴防护眼镜和手套。荷电态电池可先放电后再拆解。

表 1 电池质量范围、型号示例与加入的试剂量

单位为毫升

电池质量范围/g	电池型号示例	水	硝酸(5.3)	盐酸(5.1)	总体积 V_1
100~200	LR20	50	80	80	500
50~100	LR14、R20、R25	40	40	40	250
20~50	LR6、R14、4LR61 6LR61、R12	25	25	25	200
10~20	LR03、R6 6F22、LR1	20	15	15	100
1~10	R03、R1	20	8	8	100
0.5~10	扣式电池	20	8	8	100
注: 其他型号的电池可依据电池原材料的量的多少, 参考上述试剂量适当增减加入量。					

7 方法一 汞含量的测定 冷原子吸收光谱法 AAS

7.1 原理

将电池解剖后用硝酸和盐酸分解、过滤制备的试料溶液引入仪器反应装置中,加入氯化亚锡使汞离子还原为金属汞,汞蒸汽导入测汞仪(或原子吸收分光光度计)吸收管,汞原子对波长 253.7 nm 汞共振线有特征吸收,测量吸光度,汞的含量与吸光度成正比。

7.2 试剂与仪器

7.2.1 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液,200 g/L:称取 20 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)加热溶于盐酸(5.2)中,冷却后再加入盐酸(5.2)至溶液总体积为 100 mL。

7.2.2 测汞仪或原子吸收分光光度计(附汞测定装置和汞空心阴极灯)。

7.3 试验步骤

7.3.1 仪器调试

按照仪器说明书进行调试。

7.3.2 工作曲线

分别移取汞标准溶液(5.8)0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00、10.00 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 重铬酸钾溶液(5.6)、10 mL 硝酸(5.4),用水稀释至刻度混匀,即得汞质量浓度分别为 0.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 0.50×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 1.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 2.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 5.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 10.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。将标准系列溶液由低浓度到高浓度依次引入仪器反应装置中,加入 1 mL 氯化亚锡溶液(7.2.1),以 0 $\mu\text{g/mL}$ 溶液调零,测量吸光度;以汞质量浓度($\mu\text{g/mL}$)或汞量(μg)为横坐标,吸光度为纵坐标,做工作曲线。

7.3.3 测定

将按照 6.2 制备的试料溶液引入仪器反应装置中,加入 1 mL 氯化亚锡溶液(7.2.1),测量吸光度;由工作曲线求得试料溶液的汞质量浓度($\mu\text{g/mL}$)或汞量(μg)。必要时根据工作曲线范围,将试料溶液(6.2)稀释合适倍数后测定。注意每级稀释均要加入与工作曲线标准系列溶液等量的重铬酸钾溶液(5.6)和硝酸(5.4)。

7.3.4 空白试验

按照与 6.2 试料溶液制备相同的试剂和步骤,制备全程序空白溶液。

7.4 结果计算与表示

7.4.1 结果计算

汞(Hg)含量以质量分数 w 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)或式(2)计算:

$$w = \frac{m_1 V_1 n}{m V_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$w = \frac{\rho V_1 n}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——试料溶液的吸光度扣除空白试验的吸光度后自工作曲线上求得的有害物质量的数值,单位为微克(μg);

ρ ——试料溶液的吸光度扣除空白试验的吸光度后自工作曲线上求得的试料溶液有害物质质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——称量样品质量的数值(电池的称样量或者塑料或金属外壳及极柱零件的称样量),单位为克(g);

V_1 ——试料溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——分取的试料溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

n ——稀释系数。当按照 7.3.3 测量待测试液有害物质的吸光度超出 7.3.2 工作曲线范围时,需要根据其测量的实际有害物质质量浓度稀释合适的倍数后测定,稀释系数即为稀释倍数。若待测试液有害物质的吸光度未超出 7.3.2 工作曲线范围时,不需要稀释直接测定,则 $n=1$ 。

汞含量高的扣式电池汞(Hg)含量以质量分数 w 计,数值以毫克每克(mg/g)表示,按式(3)或式(4)计算:

$$w = \frac{m_1 10^{-3} V_1 n}{m V_2} \dots\dots\dots (3)$$

$$w = \frac{\rho 10^{-3} V_1 n}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——试料溶液的吸光度扣除空白试验的吸光度后自工作曲线上求得的汞量的数值,单位为微克(μg);

ρ ——试料溶液的吸光度扣除空白试验的吸光度后自工作曲线上求得的试料溶液汞质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——称量样品质量的数值(电池的称样量或者塑料或金属外壳及极柱零件的称样量),单位为克(g);

V_1 ——试料溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——分取的试料溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

n ——稀释系数。当按照 7.3.3 测量待测试液汞的吸光度超出 7.3.2 工作曲线范围时,需要根据其测量的实际汞质量浓度稀释合适的倍数后测定,稀释系数即为稀释倍数。若待测试液汞的吸光度未超出 7.3.2 工作曲线范围时,不需要稀释直接测定,则 $n=1$ 。

7.4.2 结果表示

测定结果 $\geq 100 \mu\text{g/g}$ 时表示到三位有效数字;测定结果 $< 100 \mu\text{g/g}$ 并且不小于 $1.0 \mu\text{g/g}$ 时表示到两位有效数字;测定结果 $< 1.0 \mu\text{g/g}$ 时表示到一位有效数字。

7.5 精密度

测定结果 $\geq 100 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 10%;测定结果 $< 100 \mu\text{g/g}$ 并且不小于 $1.0 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 20%;测定结果 $< 1.0 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 50%。

8 方法二 汞含量的测定 原子荧光光谱法 AFS

8.1 原理

将电池解剖后用硝酸和盐酸分解、过滤制备试料溶液。在酸性介质中,试样中的汞被硼氢化钾

(KBH_4)还原为原子态汞,由载气(氩气)带入原子化器中,在特制汞空心阴极灯照射下,基态汞原子被激发至高能态,在去活化到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与汞含量成正比。

8.2 试剂与仪器

8.2.1 载流液:盐酸(1+19),优级纯。

8.2.2 氢氧化钠:优级纯。

8.2.3 硼氢化钾:优级纯。

8.2.4 还原剂[2%硼氢化钾在0.5%氢氧化钠溶液中]:称取0.5 g氢氧化钠(8.2.2)放入烧杯中,用少量去离子水溶解,称取2.0 g硼氢化钾(8.2.3)放入氢氧化钠溶液中,溶解后用去离子水稀释至100 mL,此溶液用时现配。

8.2.5 原子荧光光谱仪:配有汞空心阴极灯。

8.3 试验步骤

8.3.1 仪器调试

按照仪器说明书进行调试。

8.3.2 工作曲线

分别移取汞标准溶液(5.8)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00、20.00 mL于一组100 mL容量瓶中,用载流液(8.2.1)稀释至刻度混匀,即得汞质量浓度分别为0.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 1.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 2.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 5.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 10.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 、 20.00×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。在仪器调节至最佳工作条件(参见附录A)下,在还原剂(8.2.4)和载流液(8.2.1)的带动下,测定标准系列溶液各点的荧光强度。以汞质量浓度($\mu\text{g/mL}$)或汞量(μg)为横坐标,荧光强度为纵坐标,做工作曲线。

8.3.3 测定

在仪器调节至最佳工作条件下,在还原剂(8.2.4)和载流液(8.2.1)的带动下,测定按照6.2制备的试料溶液的荧光强度;由工作曲线求得试料溶液的汞质量浓度($\mu\text{g/mL}$)或汞量(μg)。必要时根据工作曲线范围,将试料溶液(6.2)稀释合适倍数后测定。注意每级稀释均用载流液(8.2.1)稀释至容量瓶刻度并混匀。

8.3.4 空白试验

按照与6.2试料溶液制备相同的试剂和步骤,制备全程序空白溶液。

8.4 结果计算与表示

8.4.1 结果计算

汞(Hg)含量以质量分数 w 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)或式(2)计算;汞含量高的扣式电池汞(Hg)含量以质量分数 w 计,数值以毫克每克(mg/g)表示,按式(3)或式(4)计算。当按照8.3.3测量待测试液汞的荧光强度超出8.3.2工作曲线范围时,需要根据其测量的实际汞质量浓度稀释合适的倍数后测定,稀释系数即为稀释倍数。若待测试液汞的荧光强度未超出8.3.2工作曲线范围时,不需要稀释直接测定,则 $n=1$ 。

8.4.2 结果表示

测定结果 ≥ 100 $\mu\text{g/g}$ 时表示到三位有效数字;测定结果 < 100 $\mu\text{g/g}$ 并且不小于1.0 $\mu\text{g/g}$ 时表示到

两位有效数字;测定结果 $<1.0\ \mu\text{g/g}$ 时表示到一位有效数字。

8.5 精密度

测定结果 $\geq 100\ \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为10%;测定结果 $<100\ \mu\text{g/g}$ 并且不小于 $1.0\ \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为20%;测定结果 $<1.0\ \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为50%。

9 方法三 镉、铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法 FAAS

9.1 原理

将电池解剖后用硝酸和盐酸分解、过滤制备试料溶液。采用空气-乙炔火焰原子吸收分光光度计,分别在波长228.8 nm和波长283.3 nm处,测量镉、铅的吸光度。镉、铅的含量与吸光度成正比。

9.2 仪器

原子吸收分光光度计,镉空心阴极灯,铅空心阴极灯。

9.3 试验步骤

9.3.1 仪器调试

按照仪器说明书进行调试。

9.3.2 工作曲线

移取镉标准溶液(5.10)0.00 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL于一组100 mL容量瓶中,依次在各个容量瓶中分别加入铅标准溶液(5.12)0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL,在每个容量瓶中加入10 mL硝酸(5.4)和10 mL盐酸(5.2),用水稀释至刻度摇匀。即得镉质量浓度分别为 $0.00\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.10\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.25\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.50\ \mu\text{g/mL}$ 、 $1.00\ \mu\text{g/mL}$ 、 $1.50\ \mu\text{g/mL}$,铅质量浓度分别为 $0.00\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.20\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.50\ \mu\text{g/mL}$ 、 $1.00\ \mu\text{g/mL}$ 、 $2.00\ \mu\text{g/mL}$ 、 $3.00\ \mu\text{g/mL}$ 的镉、铅混合标准系列溶液。将混合标准系列溶液由低浓度到高浓度依次引入原子吸收仪中,以 $0\ \mu\text{g/mL}$ 溶液调零,分别测量镉、铅的吸光度;以镉、铅质量浓度($\mu\text{g/mL}$)或镉量、铅量(μg)为横坐标,吸光度为纵坐标,做工作曲线。

9.3.3 测定

将按照6.2制备的试料溶液引入原子吸收仪中分别测量镉、铅的吸光度,由工作曲线求得试料溶液的镉、铅质量浓度($\mu\text{g/L}$)或镉量、铅量(μg)。必要时根据工作曲线范围,将试料溶液(6.2)稀释合适倍数后测定。注意每级稀释均要加入与工作曲线混合标准系列溶液等量的硝酸(5.4)和盐酸(5.2)。

9.3.4 空白试验

按照与6.2试料溶液制备相同的试剂和步骤,制备全程序空白溶液。

9.4 结果计算与表示

9.4.1 结果计算

镉(Cd)或铅(Pb)含量以质量分数 w 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)或式(2)计算,当按照9.3.3测量待测试液镉或铅的吸光度超出9.3.2工作曲线范围时,需要根据其测量的实际镉或铅质量

浓度稀释合适的倍数后测定,稀释系数即为稀释倍数。若待测试液镉或铅的吸光度未超出 9.3.2 工作曲线范围时,不需要稀释直接测定,则 $n=1$ 。

9.4.2 结果表示

测定结果 $\geq 100 \mu\text{g/g}$ 时表示到三位有效数字;测定结果 $< 100 \mu\text{g/g}$ 并且不小于 $1.0 \mu\text{g/g}$ 时表示到两位有效数字;测定结果 $< 1.0 \mu\text{g/g}$ 时表示到一位有效数字。

9.5 精密度

测定结果 $\geq 100 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 7.5%;测定结果 $< 100 \mu\text{g/g}$ 并且不小于 $1.0 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 15%;测定结果 $< 1.0 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 50%。

10 方法四 镉、铅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 ICP-AES

10.1 原理

将电池解剖后用硝酸和盐酸分解、过滤制备试料溶液。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),分别在波长 228.8 nm(Cd)和 220.35 nm(Pb)或其他可用波长(例如 Cd 226.5 nm、Cd 214.4 nm 或 Pb 217.0 nm、Pb 182.2 nm)处测量镉和铅的发光强度,镉、铅的含量与发光强度成正比。

10.2 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)。

10.3 试验步骤

10.3.1 仪器调试

按照仪器说明书进行调试。

10.3.2 工作曲线

移取镉标准溶液(5.10)0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,依次在各个容量瓶中分别加入铅标准溶液(5.12)0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL,在每个容量瓶中加入 10 mL 硝酸(5.4)和 10 mL 盐酸(5.2),用水稀释至刻度摇匀。即得镉质量浓度分别为 $0.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.50 \mu\text{g/mL}$ 、 $1.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $5.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $10.00 \mu\text{g/mL}$,铅质量浓度分别为 $0.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.50 \mu\text{g/mL}$ 、 $1.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $5.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $10.00 \mu\text{g/mL}$ 的镉、铅混合标准系列溶液。将混合标准系列溶液由低浓度到高浓度依次引入电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)中,以 $0 \mu\text{g/mL}$ 溶液调零,测量镉、铅的发光强度;以镉、铅质量浓度($\mu\text{g/mL}$)或镉量、铅量(μg)为横坐标,发光强度为纵坐标,做工作曲线。

10.3.3 测定

将按照 6.2 制备的试料溶液引入电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)中测量镉、铅的发光强度,由工作曲线求得试料溶液的镉、铅质量浓度($\mu\text{g/L}$)或镉量、铅量(μg)。必要时根据工作曲线范围,将试料溶液(6.2)稀释合适倍数后测定。注意每级稀释均要加入与工作曲线混合标准系列溶液等量的硝酸(5.4)和盐酸(5.2)。

10.3.4 空白试验

按照与 6.2 试料溶液制备相同的试剂和步骤,制备全程序空白溶液。

10.4 结果计算与表示

10.4.1 结果计算

镉(Cd)或铅(Pb)含量以质量分数 w 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)或式(2)计算,当按照 10.3.3 测量待测试液镉或铅的发光强度超出 10.3.2 工作曲线范围时,需要根据其测量的实际镉或铅质量浓度稀释合适的倍数后测定,稀释系数即为稀释倍数。若待测试液镉或铅的发光强度未超出 10.3.2 工作曲线范围时,不需要稀释直接测定,则 $n=1$ 。

10.4.2 结果表示

测定结果 $\geq 100 \mu\text{g/g}$ 时表示到三位有效数字;测定结果 $< 100 \mu\text{g/g}$ 并且不小于 $1.0 \mu\text{g/g}$ 时表示到两位有效数字;测定结果 $< 1.0 \mu\text{g/g}$ 时表示到一位有效数字。

10.5 精密度

测定结果 $\geq 100 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 7.5%;测定结果 $< 100 \mu\text{g/g}$ 并且不小于 $1.0 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 15%;测定结果 $< 1.0 \mu\text{g/g}$ 时平行测定试验数据的最大允许相对偏差为 50%。

11 质量保证和控制

11.1 每批样品均应做工作曲线,相关系数应大于或等于 0.99。

11.2 每批样品应至少做一个空白试验,测定结果应小于 2.2 倍检出限,否则应检查试剂纯度,必要时更换试剂或重新提纯。

11.3 每批样品应至少测定 10%的平行样品,样品数不足 10 个时,应至少测定一个平行样品。平行样品的测定结果应满足各个方法的精密度。

11.4 每批样品应至少测定 10%的加标回收样品,样品数不足 10 个时,应至少测定一个加标回收样品,汞测定结果 $\geq 1.0 \mu\text{g/g}$ 时加标回收率应在 75%~125%;汞测定结果 $< 1.0 \mu\text{g/g}$ 时加标回收率应在 55%~145%。镉、铅测定结果 $\geq 10 \mu\text{g/g}$ 时加标回收率应在 75%~125%;镉、铅测定结果 $< 10 \mu\text{g/g}$ 时加标回收率应在 60%~140%。

12 试验报告

试验报告至少应包含以下内容:

- a) 样品来源;
- b) 样品编号、名称、规格;
- c) 测量环境;
- d) 所使用的标准(包括发布或出版年号)或所使用的方法;
- e) 测量仪器名称、型号;
- f) 采用何种物质做工作曲线;
- g) 测量结果;
- h) 观察到的异常现象;
- i) 测量者姓名、测量单位、测量日期。

附 录 A
(资料性附录)
仪器参考工作条件

A.1 测汞仪参考工作条件

测汞仪参考工作条件:泵速 8 mL/min,载气流量 0.80 mL/min。

A.2 原子荧光光谱仪参考工作条件

原子荧光光谱仪参考工作条件:光电倍增管负高压 270 V;灯电流 28 mA;载气流量 400 mL/min;屏蔽气流量 800 mL/min;原子化器高度 8 mm。

A.3 原子吸收光谱仪参考工作条件

原子吸收光谱仪参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 原子吸收光谱仪参考工作条件

仪器	元素	波长 nm	灯电流 mA	光谱通带 nm	燃烧器高度 mm	空气流量 L·min ⁻¹	乙炔流量 L·min ⁻¹
A ^a	铅	283.3	10	0.7	7	17.0	2.0
	镉	228.8	4	0.7	5	17.0	2.0
B ^b	铅	283.3	7.5	1.3	7.5	15.0	2.0
	镉	228.8	7.5	1.3	5.0	15.0	1.8
^a AA-800。 ^b Z2310。							

A.4 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)参考工作条件:RF 功率 1 150 W;曝光时间 15 s;雾化器气体流量 0.50 L/min。

参 考 文 献

- [1] 刘燕.火焰原子吸收光谱法测定浆层纸中的铅[J].电池,2007,03:244-245.
 - [2] 沈勤,孟良荣,王尔贤.萃取 FAAS 法测定二氧化锰中痕量铜、铅[J].电池工业,2003,04:189-192.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电池中汞、镉、铅含量的测定
GB/T 20155—2018

*

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

2019年1月第一版

*

书号: 155066 • 1-62015

版权专有 侵权必究



GB/T 20155-2018