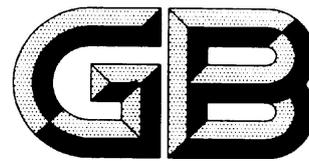


ICS 31.020

L10



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

电子电气产品中卤素含量的检测方法 ——离子色谱法

Determination Method of Halogen in Electrical and Electronic Products

——Ion Chromatography

草案

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
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给出的规则编写。

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有害物质检测方法分技术委员会（SAC/TC297/SC3）提出。

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/TC297）归口。

本标准主要起草单位：

本标准主要起草人：

电子电气产品中卤素的检测方法

警告-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

本标准规定了离子色谱法测定电子电气产品中卤素含量的程序。
本标准适用于电子电气产品中卤素含量的测定。

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。

IEC 61189-2:2006 Test methods for electrical materials, printed boards and other interconnection structures and assemblies – Part 2: Test methods for materials for interconnection structures

EN 14582:2007 Characterization of waste – Halogen and sulfur content – Oxygen combustion in closed systems and determination methods

IEC 62321-3-2 Screening of Total Bromine in Electric and Electronic Products By Combustion-Ion Chromatography (C-IC)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

卤素含量 halogen content

在电子电气产品中以有机化合物或无机化合物的形式存在的总卤素的含量，可以在燃烧后通过水溶液吸收或溶解于水溶液当中转化为卤化物（氟化物、氯化物、溴化物、碘化物）。

4 方法提要

电子电气产品中的卤素用氧弹燃烧法或其他合适方法提取后，以离子色谱仪测定溶液中的卤素含量。

5 仪器、设备、材料

5.1 离子色谱仪：包括电导检测器、配有抑制器系统、阴离子交换柱、定量环、工作站等。

阴离子交换柱性能：理论塔板数 $\geq 14000\text{SO}_4^{2-}$ 或相当者；

5.2 氧弹燃烧装置

5.2.1 氧弹容积不小于 200mL

测试中氧弹不会泄漏且能够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，不会对燃烧过程或燃烧产品造成影响。

氧弹组件所用材料，如密封垫或导线应该是耐热的，且不易发生化学反应的，不会发生任何影响测定结果的化学反应。

不得使用有凹痕表面的氧弹，可能会粘有卤化物。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。

5.2.2 样品杯：铂金或不锈钢或石英

5.2.3 导火线：铂丝

5.2.4 导线：能够提供足够的电流点燃样品而不将线熔化

5.2.5 吸收瓶：例如，50mL 试管

5.3 氧瓶燃烧装置

5.3.1 氧气燃烧瓶：耐化学反应的、厚壁锥形瓶，容积为 500mL 到 1000mL，装有被轻微扩口的颈且带有标准锥形的磨口玻璃瓶塞。

5.3.2 铂丝样品托架：铂丝插入密封的标准锥形的磨口玻璃瓶（带瓶塞）内。

5.4 样品研磨设备：用于均质化材料（如搅拌机、研磨机、粉碎机）。

5.5 分析天平：精密度 0.0001g。

6 试剂

除另有说明外，所用试剂都至少为分析纯且适用于它们相关的目的，特别是不能含有可检出的卤素。

6.1 水：GB/T 6682-2008 规定的一级水。

6.2 碳酸钠 (Na_2CO_3)：无水，分析纯。

6.3 碳酸氢钠 (NaHCO_3)：无水，分析纯。

6.4 氢氧化钠 (NaOH)：无水，分析纯。

6.5 氢氧化钾 (KOH)：无水，分析纯。

6.6 淋洗液：分析纯，现用现配。

6.7 吸收液：分析纯，现用现配。

6.8 氟、氯、溴离子标准溶液：氟、氯离子标准溶液的浓度均为 1000mg/L、溴离子标准溶液 100mg/L。

7 样品前处理

7.1 样品粉碎

将已经拆分的电子材料用研磨设备处理成直径不超过1mm、长度不超过5mm的细条状或粉末状样品。将其装入洁净的容器内，作为试样。密封，并标明标记。

注：在操作过程中，避免使用卤素聚合物的材料，如PVC手套。

7.2 样品提取

7.2.1 氧弹燃烧法

- 将样品粉碎，称量样品放入石英坩埚内，在氧弹瓶内加入少量吸收液，装好点火丝；
- 充氧后放气，重复两次后，再次充入氧气，电子点火启动燃烧程序
- 移出吸收液，用水冲洗氧弹，合并吸收液和洗瓶液体并定容至 100mL，过滤后进样。

7.2.2 氧瓶燃烧法

- 取一带磨口玻塞由耐热玻璃制成的厚壁烧瓶，将一铂丝熔接磨口塞内，铂丝另一端则制成筐篮式或夹式，以便托住试样使处于烧瓶中央。如使用 500mL 烧瓶，称取 100mg 以下的固体试样用无灰滤纸包裹，并使滤纸的尾端伸到点火处。试样中可以加入适当点火剂。
- 根据被测元素的要求，将少量吸收液（5~10mL）加入烧瓶内，通纯氧将烧瓶内的空气逐出并充满烧瓶。
- 将滤纸（内包试样）夹持于铂丝托器上，点火，然后将磨口塞塞烧瓶。将并行瓶倒置，使吸收液成为塞子的密封剂。也可以通过磨口塞接上适当的电路，用电点火；或者从外部用红外灯照射使其发射的热量聚焦于烧瓶内的滤纸上进行点火。
- 移出吸收液，定容，过滤后进样。

8 测定程序

8.1 校准曲线绘制

按浓度由低到高的顺序测量标准系列溶液中目标元素的强度。绘制出氟、氯、溴、碘的标准曲线。以目标离子的浓度和其对应的峰面积，绘制标准曲线，并计算线性回归方程。线性回归曲线的相关系数（ R^2 ）应不小于0.998。

8.2 空白试验和样品测定

标准曲线建立后，则可以开始测试空白试验和样品溶液。空白样品随同试样进行空白试验。如果样品溶液的浓度超过校准曲线的浓度范围，应稀释样品溶液至校准曲线的浓度范围内，并重新测定。

8.3 结果计算

样品中的卤素含量以质量分数 W_i 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按下列公式计算：

$$W_i = \frac{C_i \times V_i \times N}{M} \times 10^6$$

式中：

W_i ——样品中卤素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_i ——试样溶液中卤素的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V_i ——待测溶液的定容体积，单位为升（L）；

N ——待测溶液的稀释倍数；

M ——样品的质量，单位为克（g）。

9 测定低限

本方法中氟、氯、溴和碘的测量低限 mg/kg。

10 回收率和精密度

10.1 回收率

氟、氯的回收率应控制在90%~110%，溴和碘的回收率控制在80%~120%。（仅经验值，后续根据试验验证具体确定）

10.2 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对差值不超过算术平均值的10%。（仅经验值，后续根据试验验证具体确定）

11 质量控制

11.1 可能的情况下，尽量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。

11.2 当样品的组分或均匀性未知时，最好对样品进行重复测试或测试三次，报告时取测量的平均值。

11.3 所有玻璃器皿使用前，依次用 2mol/L 氢氧化钠和水分别浸泡 4 h，然后用水冲洗 3 次到 5 次，晾干备用。

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	大容量阴离子交换柱
抑制器	连续自动再生膜阴离子抑制器，或相当的抑制器。
检测器	电导检测器，或相当的检测器。
淋洗液	3.6 mmol/L Na ₂ CO ₃
淋洗液流速	0.7 mL/min
进样体积	25 μL (可根据样品中被测离子的含量进行调整)

附录 B
(资料性附录)
卤素的参考标准谱图

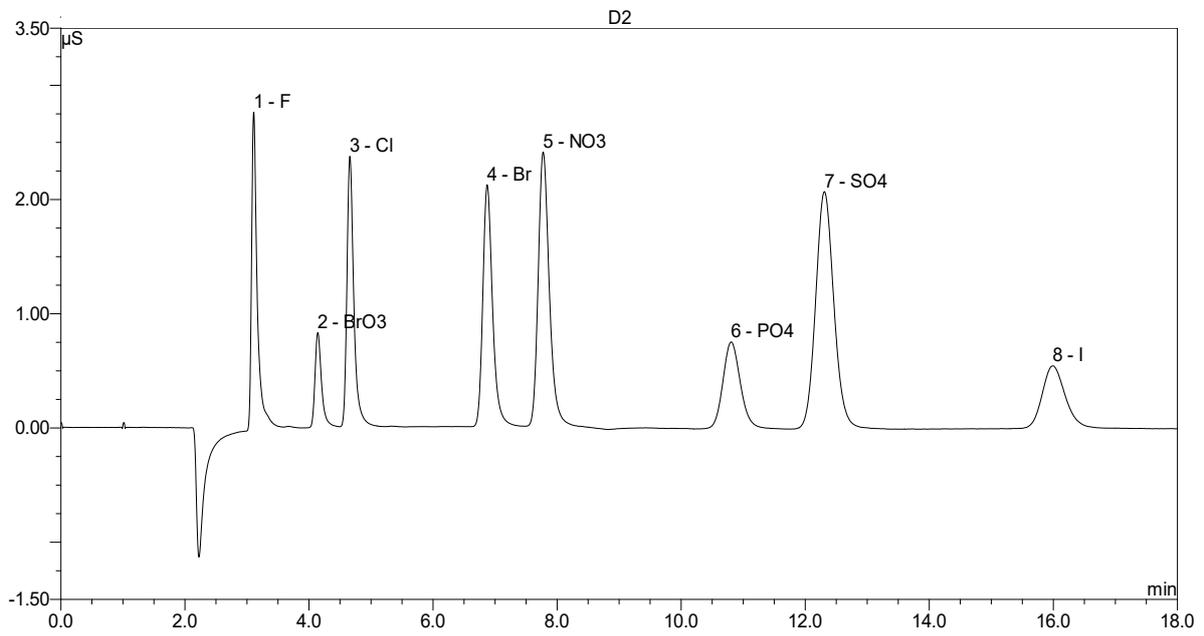


图 B.1 卤素的参考标准谱图

参 考 文 献

- [1] IEC 61189-2:2006 Test methods for electrical materials, printed boards and other interconnection structures and assemblies – Part 2: Test methods for materials for interconnection structures
- [2] EN 14582:2007 Characterization of waste – Halogen and sulfur content – Oxygen combustion in closed systems and determination methods
- [3] IEC 62321-3-2 Screening of Total Bromine in Electric and Electronic Products By Combustion-Ion Chromatography (C-IC)
-