



中华人民共和国汽车行业标准

QC/T XXXXX—XXXX

汽车材料中六价铬的检测方法

Test methods of hexavalent chromium in automotive materials

（征求意见稿）

（本稿完成日期：20200721）

（在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持文件一并附上）

— XX — XX 发布

XXXX — XX — XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本文件根据QC/T 942—2013标准编写，是针对QC/T 942—2013标准的修订。

本文件代替QC/T 942—2013《汽车材料中六价铬的检测方法》，与QC/T 942—2013相比，除编辑修改外，主要技术变化如下：

- 修改了“X射线荧光光谱法”适用范围（见第一章）；
- 修改了第6章“金属防腐镀层中六价铬含量测定”的测试过程及判定方法（见第6章）；
- 修改了第7章“聚合物材料和电子材料中六价铬含量测定”的测试方法（见第7章）；
- 修改了第8章“皮革材料中六价铬含量测定（比色法）”的测试方法（见第8章）；
- 新增了第9章“皮革材料中六价铬含量测定（色谱法）”的测试方法（见第9章）；
- 新增了附录A紧固件表面镀层面积计算方法“三维表面积测定法”（见A.4）；
- 新增了“附录E、F、G”（见附录E、F、G）。

本文件附录A、F、G为资料性附录。

本文件附录B、C、D、E为规范性附录。

本文件由全国汽车标准化技术委员会（SAC/TC 114）提出并归口。

本文件主要起草单位：

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- QC/T 942—2013《汽车材料中六价铬的检测方法》

引 言

金属铬无毒，化学性质稳定，但铬的化合物有毒，以六价铬毒性最强。六价铬可诱发癌症，是一种高度危险的毒性物质。2006年颁布的《汽车产品回收利用技术政策》，要求汽车产品限制使用六价铬等重金属，强制性国家标准GB 30512-20XX《道路车辆禁用物质要求》规定了汽车材料中六价铬的限量。

本文件用于检测汽车材料中六价铬的含量，以确定其是否符合GB 30512-20XX《道路车辆禁用物质要求》标准的要求。本文件自发布、实施之日起，作为汽车质量检验和汽车材料中禁用物质控制的依据。

本文件采用萃取方法来萃取汽车材料中的六价铬，即对不同类别的汽车材料，采用不同的萃取程序（如不同萃取溶液、pH 值和萃取时间等）来萃取样品中的可溶性六价铬。因此，由本文件规定方法获得的结果严格取决于萃取条件，采用其它萃取程序可能与之没有可比性。

必须注意，所有可能含有六价铬的样品及试验中用到的试剂均要小心处理及存放。含六价铬的溶液和废弃物应正确处理，例如抗坏血酸或其它还原剂可将六价铬还原为三价铬。因此，使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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。

汽车材料中六价铬的检测方法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了汽车材料中六价铬的检测方法的术语与定义、X射线荧光光谱法、金属防腐镀层中六价铬定性试验、金属防腐镀层中六价铬含量测定、聚合物材料和电子材料中六价铬含量测定、皮革材料中六价铬含量测定（比色法）、皮革材料中六价铬含量测定（色谱法）和试验报告等。

本文件适用于汽车材料中六价铬的定性与定量测试。

其中，“X射线荧光光谱法”适用于采用X射线荧光光谱法筛选和快速判定汽车材料中六价铬（以总铬计）的含量，但不适用于金属防腐镀层中的六价铬含量（以总铬计）测定。

“金属防腐镀层中六价铬定性试验”适用于采用点测法对金属防腐镀层中是否含有六价铬进行定性测定。

“金属防腐镀层中六价铬含量测定”适用于采用沸水萃取、比色法定量测定汽车金属防腐镀层包括无附加覆盖层（例如：油膜、水基或溶剂型聚合物或蜡膜）中六价铬的含量。对于新下线的金属防腐镀层样件，应至少保存5天以上使镀层稳定。

“聚合物材料和电子材料中六价铬含量测定”适用于采用碱液萃取、比色法测定汽车聚合物材料和电子材料中六价铬的含量，不适用于聚乙烯（PE）和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）材料。其他汽车材料，如玻璃、陶瓷、织物和油漆涂层中的六价铬含量参照本方法测定。

“皮革材料中六价铬含量测定”适用于采用比色法、色谱法测定汽车皮革材料中六价铬的含量。

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 30512-20XX 道路车辆禁用物质要求

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

QB/T 2262 皮革工业术语

QB/T 2706 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位

IEC 62321-2: 2013 电子电气产品中某些物质的测定-第2部分：拆卸、拆分和机械样品制备
(Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation)

3 术语与定义

GB 30512中界定的和下列术语和定义适用于本文件。

3.1

均质材料 homogeneous material

零件或组件用机械方法(如拧开、切割、碾压、刮削、研磨等)无法被进一步拆分且各部分组成为相同的材料。

3.2**等价标准溶液 equivalent comparison standard solution**

根据标准要求可进行等值替代且不影响检测分析结果的标准溶液。

4 X 射线荧光光谱法**4.1 原理**

将制备好的样品置于X射线荧光光谱仪样品室内,按所选定的分析模式对样品中的铬含量进行X射线荧光光谱分析,并根据筛选限值判断样品中铬含量是否合格以及是否需要进行精确测定。

4.2 试剂和材料

4.2.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

4.2.2 硼酸:优级纯,105℃烘1h,储存于干燥器内。

4.2.3 无水四硼酸锂:优级纯,700℃灼烧4h,储存于干燥器内。

4.2.4 液氮:工业级。

4.2.5 含铬元素的标准物质。

4.3 仪器和设备

4.3.1 X射线荧光光谱仪。

4.3.2 切割机。

4.3.3 液氮低温粉碎机。

4.3.4 研磨机:带碳化钨(WC)磨具。

4.3.5 压片机:工作压力不小于20MPa。

4.3.6 熔样机:工作温度不低于1150℃。

4.4 样品制备**4.4.1 样品制备原则**

用于分析的样品必须覆盖光谱仪的测量窗口。

样品的照射面应能代表样品整体。

样品制备过程中应注意防止污染。

4.4.2 样品制备方法**4.4.2.1 固体样品**

表面平整、大小适合X射线荧光光谱仪要求的均质样品,直接分析。小样品可汇在一起进行分析。薄样品,可将其叠在一起达到足够厚(厚度至少5mm),需特别注意样品厚度的一致性及组成的均匀性。分析时为使样品平整铺开,可加内衬材料作为支撑物,应尽量选用背景低的内衬材料。

各种块、板等不定形的样品以及尺寸过大的样品，可用切割机、研磨机等将其加工至合适尺寸。小样品（如塑料颗粒等）通过液氮冷冻、机械粉碎再经压片机压片制成分析样品。

玻璃、陶瓷等易碎样品先粉碎成小块，再研磨成小于200目的粉末，混匀，用硼酸（4.2.2）衬底压片制样，厚度不小于1 mm，或用无水四硼酸锂（4.2.3）制成玻璃融片分析样品。

由不均匀材料组成的、无需或难以进一步机械拆分的非均质样品，将样品切割破碎，经液氮冷冻，用研磨机将破碎后的样品研磨成粒径不超过1 mm的粉末状样品，混匀，用硼酸（4.2.2）衬底压片制样，厚度不小于1 mm，或用无水四硼酸锂（4.2.3）制成玻璃融片分析样品。

4.4.2.2 液体样品

移取一定体积的液体样品加入到液体专用样品杯里（样品厚度至少15 mm），杯底部用6 μm厚的聚脂膜支撑，杯上用带孔的盖盖住。

4.5 分析步骤

4.5.1 仪器准备

按照仪器的操作规程开启仪器，并预热仪器直至仪器稳定。

4.5.2 分析谱线

X射线荧光光谱法分析铬元素推荐选择K α 分析线。

4.5.3 工作曲线的绘制

选择与待测样品基体相匹配的标准物质，按照X射线荧光光谱仪的测量条件，测定标准物质中铬元素的荧光强度，根据标准物质所给定的标准值和光谱仪所测得的强度绘制工作曲线。

4.5.4 校验

在每次测试样品前，应用含铬元素的标准物质（4.2.5）校正工作曲线。

4.5.5 样品测试

将制备好的样品放入样品室内，按选定的模式对样品进行分析。

4.6 结果分析

4.6.1 结果计算

将测定的铬元素谱线强度，按选定的分析模式计算出样品中铬元素的含量。

4.6.2 六价格的筛选

按GB 30512-20XX《道路车辆禁用物质要求》标准中金属镀层外的其他材料六价格（在此按总铬量计）限值为质量分数0.1 %（1000 mg/kg），设定汽车材料中铬的筛选限值（表1），根据筛选限值对汽车材料中的铬元素进行筛选，结果有两种情况：

合格（P）——分析结果都低于设定的最低限，则结果为合格；

不确定（X）——分析结果高于设定的最低限值，则结果为不确定，需要进行六价格的测定。

表 1 汽车材料中铬含量的筛选限值

单位：mg/kg

样品类别	聚合物材料	其他材料
筛选限值	$P \leq 700 - 3S < X$	$P \leq 500 - 3S < X$
注：1 S为分析结果的标准偏差； 2 铬元素的测定值位于P区域，结果为合格；位于X区域，结果为不确定。 3 该方法分析所得是样品中的总铬而非六价铬，该方法不适用于金属防腐镀层分析。		

4.6.3 测试结果报告

根据测试结果出具报告结果，单位为质量百分数（%）或毫克每千克（mg/kg）。
根据筛选限值判断样品中铬的含量是否合格以及是否需要进一步的六价铬定量检测。

5 金属防腐镀层中六价铬定性试验

5.1 原理

在酸性条件下，金属防腐镀层中的六价铬与二苯卡巴肼反应，二苯卡巴肼被氧化成二苯卡巴腓，六价铬被还原成三价铬，三价铬与二苯卡巴腓进一步反应形成红色或紫红色的络合物，故可以定性显示金属防腐镀层中有六价铬存在。

5.2 试剂和材料

- 5.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。
- 5.2.2 二苯卡巴肼。
- 5.2.3 重铬酸钾：基准试剂。
- 5.2.4 丙酮。
- 5.2.5 乙醇（95%）。
- 5.2.6 正磷酸溶液（75%）。
- 5.2.7 六价铬储备溶液：称取 0.1414 g 烘干至恒重的重铬酸钾(5.2.3)，溶于水，移入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度。此溶液六价铬含量为 500 μg/mL。盖紧容器，此溶液的储藏期为 1 年。或采用国家标准溶液。
- 5.2.8 六价铬标准溶液：移取 0.50 mL 六价铬储备溶液(5.2.7)于 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度。此标准溶液六价铬含量为 1 μg/mL。盖紧容器，此溶液应在配制后的 24h 内使用。或采用国家标准溶液配制含量为 1 μg/mL 的六价铬标准溶液。
- 5.2.9 显色液 A：称取 0.4 g 二苯卡巴肼（5.2.2）溶于 20 mL 丙酮（5.2.4）与 20 mL 乙醇（5.2.5）的混合物中，溶解后，加 20 mL 正磷酸溶液（5.2.6）和 20 mL 水。此溶液应在配制后的 8 h 内使用。

5.3 仪器和设备

分析天平：精度 0.1 mg。

5.4 样品制备

5.4.1 样品储存环境应防止三价铬氧化成六价铬。样品在测试之前需储存的环境湿度范围应该在 45% RH~75% RH 之间，温度范围在 15℃~35℃之间。

5.4.2 在测试之前，样品表面污染物、指印和污点均需要被清理。如果样品表面覆盖油污，样品在测试之前应该使用合适的溶剂清洗。样品务必在低于 35℃的环境中进行干燥。不得在碱性溶液中进行处理，碱性溶液会破坏防腐保护镀层。

5.4.3 如果样品表面有聚合物层，则需要用细砂纸（例如粒度 800 的 SiC 砂纸）进行轻微的打磨，使防腐镀层暴露在外方便进行测试。然而需要注意的是，尽量不要把聚合物下面的所有防腐蚀镀层都破坏掉。如果其他去除表面聚合物的方法能够达到更好的效果的话，也可以使用。

5.4.4 由于六价铬对人体的毒性，该方法使用过程中所有潜在的六价铬镀层样品和试剂都需要进行处理。包含六价铬的溶液和废液也要通过适当的方法解决。例如：可以使用抗坏血酸把六价铬还原成三价铬。

5.5 分析步骤

5.5.1 对于片状或块状样品，滴 1 滴~5 滴显色液 A（见 5.2.9）于样品表面，如存在六价铬，样品表面在几分钟内会出现红色或紫红色。如许久后（例如干燥后）才显色，则忽略。

5.5.2 对于紧固件（例如小螺栓），可将样品置于一小容器中（例如试管中），滴加 1 滴~5 滴显色液 A（见 5.2.9）至容器内。如果存在六价铬，样品表面在几分钟内会出现红色或紫红色。移走容器内紧固件样品后把容器置于白色背景中更易于观察显色液的颜色。

5.5.3 样品表面出现红色或紫红色，则认为镀层含有六价铬，试验结果记为阳性；反之，试验结果记为阴性。

5.5.4 如果试验结果为阴性，可继续下述试验以进一步确认。

a) 在样品表面选择一个没有试验过的区域，或选择同批次的其它样品，用细砂纸（例如粒度 800 的 SiC 砂纸）轻轻擦除表面，注意不要去掉整个防腐镀层。

b) 在新处理的表面上，重复 5.5.1 或 5.5.2。如果试验结果为阳性，则认为样品镀层含有六价铬。如果结果仍为阴性，就用更大的力擦拭镀层，以达到镀层的较深处，重复 5.5.1 或 5.5.2。如果在到达样品基体前试验结果仍保持阴性，则将此样品六价铬的试验结果记为阴性。

5.5.5 如果难以判断试验过程中颜色的变化，应继续下述试验。

a) 在一刚打磨的裸露表面上加一滴六价铬标准溶液（5.2.8），然后将其与一滴显色液 A（5.2.9）混合。或者在一小容器（如试管）中混合等量的六价铬标准溶液（5.2.8）和显色液 A（5.2.9）。

b) 比较 5.5.1 或 5.5.2 的在样品上操作所获得的颜色和从六价铬标准溶液（5.5.5.a）获得的颜色。如两者颜色一样，或者样品得到的颜色比六价铬标准溶液所获得的颜色还要红，则点滴试验的结果为阳性。如从样品中获得的颜色是清澈（无色）的，则点滴试验结果为阴性。如从样品得到的颜色不如六价铬标准液所获得的颜色红但不清澈，则采用沸水本文件第 6 章方法进行试验。

5.5.6 出于比较的目的，也可用同样的方法试验样品的基体部分。把样品表面的所有镀层去除掉，如用砂纸去除或退镀，即可露出样品的基体。

6 金属防腐镀层中六价铬的测定

6.1 原理

采用沸水萃取法萃取金属防腐镀层样品中的六价铬，在酸性条件下，六价铬与二苯卡巴肼反应，二苯卡巴肼被氧化成二苯卡巴腓，六价铬被还原成三价铬，三价铬与二苯卡巴腓进一步反应形成红色或紫

红色的络合物，该络合物可用比色仪在540 nm定量测定，故可以通过二苯卡巴肼溶液对金属镀层中的六价铬进行定性和定量。

6.2 试剂和材料

6.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

6.2.2 二苯卡巴肼。

6.2.3 重铬酸钾：基准试剂。

6.2.4 丙酮。

6.2.5 正磷酸溶液（质量分数 75%）。

6.2.6 六价铬储备溶液：称取 0.113g 重铬酸钾（6.2.3，使用前在 100℃ 下干燥 1h）于玻璃器皿中，加水定容至 1000mL。塞紧储藏，保质期可用 1 年。

6.2.7 六价铬等价标准溶液， $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ：该方法中， $0.10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $0.13 \mu\text{g}/\text{mL}$ 分别等价于 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。移取 2.5 mL 六价铬存储液（6.2.6）至容量瓶中稀释至 1000 mL，配置 $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的六价铬等价标准溶液。移取 3.3 mL 六价铬存储液（6.2.6）至容量瓶中稀释至 1000 mL，配置 $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的六价铬等价标准溶液。 $0.10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $0.13 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的等价标准溶液也可以采用国家标准溶液配制。

6.2.8 显色液 B：称取 0.5 g 二苯卡巴肼（6.2.2）溶解于 50 mL 丙酮（6.2.4）中，在搅拌下慢慢用 50 mL 水稀释（快速混合会产生二苯卡巴肼沉淀）。此溶液应冷藏（ $7 \pm 2^\circ\text{C}$ ）于棕色玻璃瓶中，如果变色则不能使用。

6.3 仪器和设备

6.3.1 分析天平：精度 0.1 mg；

6.3.2 加热装置，使萃取液保持沸腾状态；

6.3.3 比色仪：检测波长 540 nm、配 1 cm 或 1 cm 以上的比色皿。可采用精度满足要求的其它比色计。

6.4 样品制备

6.4.1 样品储存环境应防止三价铬氧化成六价铬。样品在测试之前需储存的环境湿度范围应该 45%RH-75%RH，温度范围在 15°C - 35°C 。

6.4.2 根据 IEC 62321-2-2013 中对于样品的要求，可能需要进行物理拆卸等方式来获得样品。

6.4.3 在测试之前，样品表面污染物、指印和污点均需要被清理。如果样品表面覆盖油污，样品在测试之前应该使用合适的溶剂清洗。样品务必在低于 35°C 的环境中进行干燥。不得在碱性溶液中进行处理，碱性溶液会破坏防腐保护镀层。

6.4.4 如果样品表面有聚合物层，则需要用细砂纸（例如粒度 800 的 SiC 砂纸）进行轻微的打磨，使防腐镀层暴露在外方便进行萃取测试。然而需要注意的是，尽量不要把聚合物下面的所有防腐镀层都破坏掉。如果其他去除表面聚合物的方法能够达到更好的效果的话，也可以使用。

6.4.5 由于六价铬对人体的毒性，该方法使用过程中所有潜在的 六价铬镀层样品和试剂都需要进行处理。包含 六价铬的溶液和废液也要通过适当的方法解决。例如：可以使用抗坏血酸把 六价铬还原成 三价铬。

6.4.6 从样品上截取镀层面积 $50 \text{ cm}^2 \pm 5 \text{ cm}^2$ 。对于一些小零件或表面不规则的样品，例如紧固件，用适当数量的样品使镀层总表面积达到所需的 $50 \text{ cm}^2 \pm 5 \text{ cm}^2$ 。紧固件面积的计算可参照附录 A，或采用其它计算方法。如果用于测试的样品表面积达不到，则需要减少萃取液的体积，保证样品表面和萃取液体积比例为（ $1 \text{ cm}^2:1 \text{ mL}$ ），但是样品表面积最小不得低于 25 cm^2 。如果样品表面积较大，则需要相应比例的萃取液。这种情况需要在最终报告中体现出来。样品截取时温度不能太高，不得接触强碱性溶液。

6.5 分析步骤

6.5.1 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.5.2 校准曲线的绘制

6.5.2.1 比色仪校准需要用 1 个空白和至少 5 个标准溶液，标准溶液的浓度范围要覆盖两个比对校准溶液的浓度（ $0.10\ \mu\text{g/mL}$ 和 $0.13\ \mu\text{g/mL}$ ）。

6.5.2.2 以 $0.0\ \mu\text{g/mL}$ 六价铬标准溶液为空白，用比色仪（6.3.3）在 $540\ \text{nm}$ 处测定吸光度，按吸光度值和标准溶液中六价铬浓度为坐标，绘制校准曲线。

6.5.2.3 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则要建立新的曲线，校准曲线自建立可使用 1 个月。

6.5.3 定性测试

6.5.3.1 取样品（6.4.6）放入适当容器中，加入沸石，并用带有刻度的大烧杯量取 $50\ \text{mL}$ 沸腾的水（已保持沸腾状态至少十分钟去氧）。通过在大烧杯口覆盖透明的表面皿以维持固定的水量。样品完全浸没在沸水中持续沸腾 $10\ \text{min} \pm 0.5\ \text{min}$ 。如果需要，补加少量的水，使得样品完全浸泡在沸水水面下。移走样品，使萃取溶液冷却至室温。保证萃取溶液是无色且没有沉淀物，调整溶液体积至 $50\ \text{mL}$ 。如果溶液呈现乳浊或者有沉淀，则通过滤膜过滤至干燥的大烧杯中调节体积至 $50\ \text{mL}$ 。烧杯用表面皿盖上。

6.5.3.2 加 $1\ \text{mL}$ 的磷酸溶液（6.2.5）充分混匀。用刻度量筒移 $25\ \text{mL}$ 的溶液至另一干燥的烧杯中加入 $1\ \text{mL}$ 的显色液 B（6.2.8），混合，观察颜色变化。 $10\ \text{min}$ 的反应时间之后，红色或紫红色出现表明六价铬的存在。其余的萃取液部分可用作空白部分。

6.5.3.3 如果有颜色干扰（例如来自镀层颜料），则需要相对于空白的修正。取余下的样品液于比色皿中在 $540\ \text{nm}$ 处测量其相对于空白的吸光度。测量三次取平均值作为样品的吸光度。在某些情况下，根据所使用的光谱仪的类型，空白的修正可能需要手动收集数据。

6.5.3.4 取 $50\ \text{mL}$ 相当于 $0.1\ \mu\text{g/cm}^2$ 的等价标准溶液于大烧杯中，加入 $1\ \text{mL}$ 的正磷酸溶液（6.2.5）充分混合。加 $2\ \text{mL}$ 的显色液 B（6.2.8）混合，等待 $10\ \text{min}$ 进行显色变化，三次测量吸光度，取平均值作为标准溶液的吸光度。

6.5.3.5 取 $50\ \text{mL}$ 相当于 $0.13\ \mu\text{g/cm}^2$ 的等价标准溶液于大烧杯中，加入 $1\ \text{mL}$ 的正磷酸溶液（6.2.5）充分混合。加 $2\ \text{mL}$ 的显色液 B（6.2.8）混合，等待 $10\ \text{min}$ 进行显色变化，三次测量吸光度，取平均值作为标准溶液的吸光度。

6.5.3.6 如果 6.5.3.2 或者 6.5.3.3 中得到的吸光度值低于 $0.10\ \mu\text{g/cm}^2$ 标准溶液所获得的吸光度值，则表明样品中六价铬的含量是阴性的。

6.5.3.7 如果 6.5.3.2 或者 6.5.3.3 中得到的吸光度值介于 $0.10\ \mu\text{g/cm}^2$ 和 $0.13\ \mu\text{g/cm}^2$ 等价标准溶液所获得的吸光度值区间内，则表明样品处于灰色区域，对于样品中的六价铬将不下结论。如可以增加样品，增加样品表面积再做三次实验，取平均值作为最终判定。

6.5.3.8 如果 6.5.3.2 或者 6.5.3.3 中得到的吸光度值高于 $0.13\ \mu\text{g/cm}^2$ 标准溶液所获得的吸光度值，则表明样品中六价铬的含量是阳性的。

6.5.3.9 在样品显色程度远比 $0.13\ \mu\text{g/cm}^2$ 标准溶液更明显，六价铬含量明显呈阳性的情况下，则没必要再通过比色仪进行检测。然而，报告中应声明基于目测观察结果明显大于 $0.13\ \mu\text{g/cm}^2$ ，没有通过比色仪检测。如果样品中六价铬并不是明显高于 $0.13\ \mu\text{g/cm}^2$ ，则需要通过比色仪进行检测鉴定。

6.5.4 定量测试

6.5.4.1 按上述步骤 6.5.3.1 但不添加显色液 B（6.2.8）同时进行空白试验。

6.5.4.2 移取一定量萃取液（6.5.3.1）于洁净的烧杯中，加入 1 mL 的正磷酸溶液（6.2.5），加入 2 mL 显色液 B（6.2.8），调节体积至 50 mL，混匀；反应 10 min 后，取部分溶液置于比色皿中，测试其在 540 nm 处的吸光度。测量三次取平均值作为溶液吸光度。

6.5.4.3 如果有颜色干扰（例如来自镀层颜料），则需要进行相对于空白的修正。取余下的萃取液于比色皿中在 540 nm 处测量其相对于空白的吸光度。测量三次取平均值作为样品的吸光度。

6.6 结果计算

按式（1）计算金属镀层样品中六价铬的含量：

$$C(VI) = \frac{(C - B) \times V}{A} \times DF \cdots \cdots (1)$$

式中：

C(VI)——镀层中六价铬浓度，单位为微克每平方厘米（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）；

C——样品溶液中六价铬浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

B——空白溶液中六价铬浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

V——萃取液体积，单位为毫升（mL）；

A——样品表面积，单位为平方厘米（ cm^2 ）；

DF——稀释因子，如果不稀释，DF=1。

6.7 质量控制

6.7.1 比色仪性能验证

6.7.1.1 不管仪器类型，在样品测试之前和一系列样品测试之后，使用 2 个等价比较标准溶液进行性能检验测试以确保仪器运行正常。

6.7.1.2 如果在样品测量之前，两个等价比较标准溶液中任何一个测试结果与标准溶液值（0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.13 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）相对偏差超过 15%，标准曲线需要重新绘制。

6.7.1.3 如果在样品测量之后，两个等价比较标准溶液中任何一个测试结果与标准溶液值（0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.13 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）相对偏差超过 15%，标准曲线和该系列所有样品需要重新测量。

6.7.2 结果精密度

两个平行样试样的绝对差值不得超过其算术平均值的 20%，否则应重新测量。

6.7.3 检测限和定量限

6.7.3.1 检测限（LOD）或方法检测限（MDL）描述为：在给定的样品测试分析测量系统中，能够与零点明确区分开的最低量或最低浓度。仪器检测限代表仪器在低浓度分析空白或者标准溶液零点的能力，通常作为某类系统的检测能力（例如原子吸收光谱）。仪器检测限通常会低于方法检测限。

6.7.3.2 利用重复性试验计算方法检测限至少需要 6 个预估方法检测限的 3 到 5 倍浓度的分析样本，做重复试验。一个完整检测过程的方法检测限是由重复试验的标准偏差乘以一个适当的因子。

LOD或MDL=标准偏差（ S_{n-1} ）* $t_{\text{分布值}}$ ，LOQ=（LOD或MDL）*（2-10）。

表2 用于计算方法检测限的 $t_{\text{分布值}}$

样品数	$t_{\text{分布值}}$ （可信度99%）
6	3.36
7	3.14

8	3.00
9	2.90
10	2.82

7 聚合物材料和电子材料中六价铬含量测定

7.1 原理

使用有机溶剂溶解或者溶胀各种基体的样品后，用碱性消解液提取样品中的六价铬，然后在酸性条件下，二苯卡巴肼与六价铬反应，二苯卡巴肼被氧化成二苯卡巴腙，六价铬被还原成三价铬。三价铬与二苯卡巴腙进一步反应形成红色或紫红色的络合物，该络合物可用比色仪在540 nm定量测定。

7.2 试剂和材料

7.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

7.2.2 N-甲基吡咯烷酮(NMP)：每100 mL新开封的NMP中添加10g活性分子筛，密封，黑暗处保存，偶尔晃动，首次使用前应保存12h以上。试剂应与分子筛一起密封存放于棕色瓶中，于20℃至25℃黑暗处保存，建议保存期限为开封后4周。

7.2.3 硝酸, 35%的体积分数：将50 mL纯硝酸用水稀释至100 mL容量瓶中。在20℃至25℃下避光保存。不要使用黄色的浓硝酸，其中含有的 NO_3^- 见光分解成的 NO_2^- 会导致六价铬还原。

7.2.4 无水碳酸钠。

7.2.5 氢氧化钠。

7.2.6 无水氯化镁：200 mg的 MgCl_2 相当于50 mg Mg^{2+} 。

7.2.7 磷酸盐缓冲溶液：制备pH=7的缓冲液，用700 mL水溶解87.09 g K_2HPO_4 (分析纯试剂)及68.04g KH_2PO_4 (分析纯试剂)。转入1 L容量瓶中，稀释至刻度。该制备溶液含有0.5 mol/L的 K_2HPO_4 及0.5 mol/L的 KH_2PO_4 。

7.2.8 铬酸铅：20℃至25℃密封保存。该试剂用于基体回收校正方法。

7.2.9 消解液：用水溶解20.0 g±0.05 g NaOH和30.0 g±0.05 g Na_2CO_3 ，置于1 L容量瓶中并稀释至刻度线。在20℃至25℃下密封保存于聚乙烯瓶中，有效期1个月。使用前检查消解液的pH值，若pH值小于11.5需重新配制消解液。

7.2.10 甲苯。

7.2.11 重铬酸钾储备溶液：溶解0.1414 g 105℃干燥的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于水中，定容至1 L容量瓶(1 mL含有50 μg的Cr)。

7.2.12 重铬酸钾标准溶液：用水稀释10 mL重铬酸钾储备液(7.2.11)于100 mL容量瓶中(1 mL含有5 μg的Cr)。

7.2.13 硫酸, 10%体积分数：用水稀释10 mL硫酸于100 mL容量瓶中。

7.2.14 显色液C：用50 mL丙酮溶解0.25 g二苯卡巴肼，于棕色瓶中保存。使用前应检查溶液是否变色。保存期为14天，若溶液变色，应重新配制。

7.2.15 1000 mg/L六价铬标准溶液：溶解2.829 g 105℃干燥的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于水中，定容至1 L容量瓶。也可以使用带证书的1000 mg/L六价铬标准溶液。在20℃至25℃条件下密封保存，保存期为6个月。

7.2.16 100 mg/L六价铬基体加标液：取10 mL 1000 mg/L六价铬标准溶液(7.2.15)于100 mL容量瓶中，用水定容到刻度。

7.2.17 纯水：蒸馏水或去离子水或纯度相当的水，应不含分析干扰物。

7.2.18 丙酮。

7.2.19 分子筛(4A), CAS:70955-01-0, 干燥剂。

7.2.20 所有可能含有六价铬的样品和试剂应小心处理。含有六价铬的物料和溶液应妥善处置。比如抗坏血酸或其他还原剂可将六价铬还原成三价铬。

7.3 仪器和设备

7.3.1 所有重复使用的器皿(玻璃容器, 石英容器, 聚乙烯, 聚四氟乙烯 PTFE 等), 包括样品容器应在实验室级清洗剂水溶液中浸泡过夜, 用水清洗, 再用 HNO_3 (体积分数为 20%) 或混酸(体积比 $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:9$) 中浸泡 4 小时, 用水(7.2.17)清洗。通过方法空白的测试能证明其清洗效果, 也可以采用其它的清洗方法。

7.3.2 真空过滤装置。

7.3.3 加热或微波消解装置: 可保持消解温度在 150°C 至 160°C 之间。

7.3.4 超声水浴装置: 可保持温度在 60°C 至 65°C 之间。

7.3.5 已校准的 pH 计: 精度 $\pm 0.03\text{pH}$, pH 值测量范围 0 至 14。

7.3.6 分析天平: 精度 0.1 mg。

7.3.7 温度计、热敏计或其它的温度测试仪: 测量温度范围大于 160°C 。

7.3.8 比色仪: 可在 540 nm 处使用, 1 cm 光程或以上的分光光度计; 或装有在 540 nm 附近最大透射比滤光片, 1cm 光程或以上的滤光光度计。

7.3.9 研磨机: 装有或未装液氮冷却装置, 可用于研磨聚合物材料或电子元器件。

7.3.10 硼硅酸盐玻璃杯或石英烧杯: 150 mL 或同等器皿。

7.3.11 定容玻璃器皿: A 级或同等准确度和精密度。其他具有同等精密度的定容装置(如自动稀释机)也可以使用。

7.3.12 校准移液管: A 级或同等准确度和精密度器皿。

7.3.13 消解容器: 带螺纹口玻璃瓶(宽颈), 体积 50 mL, 内径不小于 3 cm。

7.3.14 玻璃分液漏斗: 100 mL。

7.3.15 滤膜($0.45\ \mu\text{m}$): 纤维或 PC 滤膜; 注射器过滤头($0.45\ \mu\text{m}$): 尼龙或 PVDF。

7.3.16 C18 注射器过滤柱。

7.3.17 微波消解罐或配有 1.0 MPa 以上泄压膜的硼硅酸或石英器皿, 容量为 50 mL 或相当。

7.4 样品制备

样品应使用不含不锈钢的装置和容器采样和储存。对于可溶性聚合物(ABS、PC和PVC), 样品尺寸可以大于 $250\ \mu\text{m}$, 但是可能会需要更长的时间来溶解样品基体。不可溶或未知聚合物和不含锑的电子元器件消化萃取前应研磨成细粉末, 100%通过 $250\ \mu\text{m}$ 筛, 如 ASTM No. 60 标准筛。若聚合物基体的类型未知, 可使用少量样品进行有机溶剂溶解性试验。也可以使用红外光谱(IR)定性聚合物类别。使用X射线荧光光谱仪(XRF)确认是否含有锑。

研究表明, 采用有机溶剂/碱性消解液比酸消解能更有效地提取可溶及不可溶样品中的六价铬。而且在碱性条件下, 六价铬与三价铬之间的转化也能降到最低。对于如 ABS, PC, PVC之类的可溶性样品, 先使用合适的有机溶剂溶解, 然后再使用碱性消解液提取样品中的六价铬。对于不可溶/未知样品, 或不含锑(Sb)的电子材料, 样品在 150 至 160°C 的甲苯/碱消解液中消解。然后分离掉提取液中的有机相, 保留无机相作六价铬分析。

7.5 分析步骤

7.5.1 校准曲线的绘制

7.5.1.1 常规比色仪应用一个空白和至少五个标准溶液校准。比色仪应使用0.0 $\mu\text{g/mL}$ 标液空白校零，保留标液空白，在测试样品及标液前应进行再校零。标准溶液测试以吸光度值为纵坐标，六价铬标液浓度（包括0.0 $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，建立工作曲线并确定线性方程。一般来说，工作曲线建立后可使用一个月。质控应每天使用标准溶液对曲线进行核查。

7.5.1.2 标准溶液的基体应与测试样品的基体保持一致。在消解步骤（7.5.2.7 或 7.5.3.7）后，加入合适体积的六价铬标准溶液（7.2.11），制备浓度梯度为0.1 mg/L 至 1.0 mg/L 的标准溶液。应制备一个空白和至少五个标准溶液。若样品中六价铬含量超出工作曲线范围，也可使用其他浓度范围的标准溶液。也可以稀释高浓度六价铬的样品。另外，如果能得到不含六价铬且与样品相同的聚合物基体，建议使用聚合物基体绘制工作曲线，以达到与待测样品的基体匹配。

7.5.1.3 持续搅拌并测试 pH 值，逐滴加入 HNO_3 溶液（7.2.3），调节 pH 值至 7.5 ± 0.5 。

7.5.1.4 加入 2.5 mL 显色液 C（7.2.14）。缓慢加入 H_2SO_4 溶液（7.2.13），调节 pH 值至 2.0 ± 0.5 。

7.5.1.5 将容器中溶液定量转移至 50 mL 容量瓶，用纯水定容至刻度。倒置摇匀并静置 5 至 10 min 完全显色。

7.5.1.6 转移适量溶液于 1 cm 比色皿中，用比色仪（7.3.8）测量其在 540 nm 处的吸光度。

7.5.1.7 减去在显色过程后的空白吸光度来校正标液吸光度。

7.5.1.8 根据校正后的吸光度绘制六价铬标准溶液工作曲线。曲线可使用线性回归或二次曲线拟合。曲线相关系数（ R^2 ）应 >0.995 ，否则应重新绘制工作曲线。

7.5.2 可溶性聚合物中六价铬的测定—ABS、PC 及 PVC 材质

7.5.2.1 精确称量 0.1 g 样品于消解容器（7.3.13）中。

注：对于可能含有较高或较低六价铬含量的样品，可称量合适的质量。

7.5.2.2 加入 10 mL NMP（7.2.2）于消解容器（7.3.13）中，密封。

7.5.2.3 在 $60^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 超声水浴中（7.3.4）溶解样品 1 h。如果仍有未消解的样品，手动摇动消解容器 10s 使未溶解颗粒悬浮， $60^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 超声水浴中溶解样品 1 h，重复该操作直至样品完全溶解。

7.5.2.4 为测试每种基体的回收率，精确称量另一份 0.1 g（或其它合适的质量）样品于消解容器（7.3.13）中，加入 10 mL NMP（7.2.2）于消解容器（7.3.13）中，盖紧盖子密封好。然后进行 7.5.2.3 步骤，选择合适的加标回收溶液（7.2.16）直接加入样品中。进行 7.5.2.5 至 7.5.2.15 步骤。

7.5.2.5 手动摇匀消解溶液，然后加入 0.2 g MgCl_2 （7.2.6）及 0.5 mL 0.5mol/L 磷酸盐缓冲溶液（7.2.7），手动摇匀消解液。

7.5.2.6 用量筒（7.3.11）量取 20 mL 消解液（7.2.9）缓慢加入消解容器中，摇匀。

7.5.2.7 将上述溶液在 $60^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 条件下超声 1 h（0.5 h 后手动摇匀一下消解液）。

7.5.2.8 将上述溶液倒入 150 mL 烧杯（7.3.10）中，不断搅拌并测量 pH 值，逐滴的加入 HNO_3 溶液（7.2.3），调节 pH 值至 7.5 ± 0.5 。

7.5.2.9 即使样品消解液出现浑浊或者有絮状物沉淀存在，也不要过滤样品消解液。

7.5.2.10 向消解容器中加入 2.5 mL 显色液 C（7.2.14）。缓慢加入 H_2SO_4 溶液（7.2.13），调节 pH 值至 2 ± 0.5 。

7.5.2.11 将消解容器中溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中，用纯水（7.2.17）定容至刻度，摇匀。

7.5.2.12 用 0.45 μm 注射器过滤头（7.3.15）过滤显色的样品溶液。

7.5.2.13 转移适量的溶液至 1 cm 比色皿中，用比色仪（7.3.8）在 540 nm 处测试其吸光度，测试应在显色后 30 min 内完成。

7.5.2.14 样品吸光度应减去空白在显色过程后的吸光度来校正。

7.5.2.15 根据校正后的样品吸光度，通过六价铬工作曲线来确定样品中六价铬含量。

7.5.3 不可溶/未知聚合物及电子材料中六价铬的测定-不含铋

7.5.3.1 精确称量 0.15 g 样品于消解容器（7.3.17）中。

注：对于可能含有较高或较低六价铬含量的样品，可称量合适的质量。

7.5.3.2 用量筒加入 10 mL 消解液（7.2.9）及 5 mL 甲苯。

7.5.3.3 为测试每种基体的回收率，精确称量另一份 0.15 g 样品于微波消解罐中（7.3.17），选择合适的加标回收液（7.2.15 或 7.2.16）直接加入样品中，用量筒加入 10 mL 消解液（7.2.9）及 5 mL 甲苯。

7.5.3.4 加入 0.4 g $MgCl_2$ （7.2.6）及 0.5 mL 1.0 mol/L 磷酸盐缓冲液（7.2.7）混匀。加入 $MgCl_2$ 是为了防止分析方法中铬产生氧化或还原。

7.5.3.5 使用微波消解装置或其他合适的加热装置（7.3.3）将密闭的微波消解罐（7.3.17）中的样品加热至 150℃ 至 160℃ 并保持温度 1.5 h，冷却至室温。

7.5.3.6 使用分液漏斗（7.3.14）将有机项从容器中分离出来并弃去。用 0.45 μm 滤膜（7.3.15）过滤样品中的水相，用纯水洗涤消解容器（7.3.17）三次并过滤。若 0.45 μm 滤膜堵塞，也可以使用更大孔径的滤纸过滤样品。

7.5.3.7 用纯水冲洗过滤瓶及过滤垫，将滤液及冲洗液转入 150 mL 烧杯中。

7.5.3.8 持续搅拌并测量 pH 值，逐滴加入 HNO_3 溶液（7.2.3），调节 pH 值至 7.5 ± 0.5 。

7.5.3.9 若调节 pH 值后样品溶液透明，加入 2.5 mL 显色液 C（7.2.14）。缓慢加入 H_2SO_4 溶液（7.2.13），调节 pH 值至 2.0 ± 0.5 。进行 7.5.3.12 步骤。若样品溶液浑浊或含有絮状物沉淀（雾状，块状且不结晶），或有颜色，进行 7.5.3.10 步骤。

7.5.3.10 若样品溶液浑浊或含有絮状沉淀，用 0.45 μm 滤膜（错误！未找到引用源。）过滤样品。若样品溶液有颜色，用 C18 注射器过滤柱（错误！未找到引用源。）过滤。若样品溶液通过以上任一过滤步骤变澄清，加入 2.5 mL 显色液 C（错误！未找到引用源。）。缓慢加入硫酸溶液（错误！未找到引用源。），调节 pH 值至 2 ± 0.5 。进行 7.5.2.12 步骤。若样品溶液通过以上任一过滤步骤仍然有颜色或浑浊，缓慢加入硫酸溶液（7.2.13），调节 pH 值至 2 ± 0.5 ，进行 7.5.2.11 步骤。

7.5.3.11 将有颜色或浑浊的样品溶液定量的转移至 50 mL 容量瓶，用纯水（7.2.17）定容至刻度。倒置摇匀。从容量瓶中转移约 5 mL 溶液，用比色仪（7.3.8）测试记录其吸光度作为背景值。加入 2.5 mL 显色液 C（7.2.14），摇匀并用纯水定容至 50 mL。倒置摇匀并静置 5 至 10 min 完全显色。进行错误！未找到引用源。步骤。

7.5.3.12 将容器中溶液定量的转移至 50 mL 容量瓶，用纯水（7.2.17）定容至刻度。倒置摇匀并静置 5 至 10 min 完全显色。

7.5.3.13 转移适量溶液于 1 cm 比色皿中，用比色仪（7.3.8）测量其在 540 nm 处的吸光度。测量应尽快进行，最迟不超过提取后 30 min。

7.5.3.14 减去在显色过程后的空白吸光度来校正标液吸光度。对于在 7.5.3.10 过滤步骤后仍浑浊或有颜色的样品，应减去 7.5.3.11 步骤测得的吸光度来校正样品吸光度。

7.5.3.15 使用校正后的吸光度，通过校准曲线来测得样品中六价铬的含量。

7.6 结果计算

按式（2）计算样品中六价铬的浓度：

$$C = \frac{A \times D \times F}{S} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C——样品中六价铬浓度，单位 $\mu g/g$ ；

A——消解液中六价铬浓度，单位 $\mu\text{g/g}$ 或 $\mu\text{g/mL}$ ；
D——稀释因子；
F——最终定容体积，单位 mL，或最终定容质量，单位 g；
S——初始样品质量，单位 g。

按式（3）计算相对百分差：

$$R = \frac{|S - D|}{0.5 \times (S + D)} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

R——相对百分差，单位%；
S——平行样一测得样品中六价铬浓度，单位 $\mu\text{g/g}$ ；
D——平行样二测得样品中六价铬浓度，单位 $\mu\text{g/g}$ 。

按式（4）计算样品加标回收率：

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

SR——样品加标回收率，单位%；
SS——加标样品六价铬含量测试值，单位 $\mu\text{g/g}$ ；
US——未加标样品六价铬含量测试值，单位 $\mu\text{g/g}$ ；
SA——样品加标量，单位 $\mu\text{g/g}$ 。

7.7 质量控制

7.7.1 一般要求

一批样品应当不超过20个样品，空白、重复样、加标样都包括在内。每批样品应至少制备分析一个空白，以监测污染及记忆效应。每批样品应至少有一个样品做平行样。平行样品的结果相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则该批样品应重新分析。实验室质控样应每批分析一个。

7.7.2 基体加标回收校正方法

7.7.2.1 本方法具有较强烈的基体效应，应对每一来源样品进行回收率验证。来源包括以下任意一种情况：不同客户（即使聚合物种类一样）；不同生产批次（即使聚合物种类一样）；不同聚合物；不同添加剂（即使聚合物种类一样）及其他改变样品来源的情况。基体加标回收测试应在样品消解前加标，然后进行消解及显色过程

7.7.2.2 应对每一唯一来源的样品进行消解前加标。可选择以下的一个加标方法：

- 1.0 mL 或两倍样品浓度的六价铬标准溶液（7.2.16），两者选择较大的；
- 精确称量至少1.0 mg或两倍样品浓度的 PbCrO_4 （7.2.8），两者选择较大的。

7.7.2.3 加标样品应与分析样品进行相同的消解和显色过程。

7.7.2.4 可接受的样品加标回收率应为 50%至 125%，否则样品应重新分析。对于回收率 $< 50\%$ 的情况，在重新分析中使用两倍加标量。对于 $> 125\%$ 的情况，在重新分析中使用之前一样的加标量。若重新分析回收率仍然在 50%至 125%的范围之外，则本方法不适用于该样品，测试结果不能报出。

7.7.2.5 若回收率 $> 75\%$ 且 $< 125\%$ ，样品测试结果及检出限（LOD）不需要进行校正。

7.7.2.6 如果样品的回收率在 50%到 75%之间,则应根据回收率对样品的检测结果和检测限 (LOD) 进行校正。也就是说,将结果乘以比率(100%回收率)。然后将该方法的 LOD 估计值乘以相同的比率。

7.7.2.7 若按 7.7.2.5 校正后的测试结果大于按 7.7.2.5 校正后的估计 LOD,将校正后的测试值作为样品测试结果。否则将校正后的 LOD 作为样品的测试结果。

注2:假如估计LOD为2 μg/g,样品加标回收率为50%,则样品校正后LOD为2 μg/g×(100%/50%)=4 μg/g。若测试结果为100 μg/g,则样品校正后测试结果为100 μg/g×(100%/50%)=200 μg/g。这种情况报告结果应为200 μg/g。

7.7.3 精密度

在开发该方法的期间,一项由 IEC TC 111 组织的国际实验室间研究(简称 IIS)发现样品基体及铈(尤其是三价铈)会强烈影响六价铬的提取。因此样品基体的组成会影响该方法的适用性。IIS 给出了 4 种六价铬含量范围在106 μg/g 至1325 μg/g 的聚合物的测试结果,各种材料测试结果的复现性在2.8%至5.7%相对标准偏差之间。

7.7.4 检出限 (LOD) 及定量限 (LOQ)

7.7.4.1 精确称取适量的不含六价铬或影响测试步骤 7.5 的聚合物或电子材料样品(如 IRMM VDA 参考物质),至少称取 6 个样品,将样品放入 50 mL 容器(7.3.10)中。

7.7.4.2 每个容器(7.3.10)分别加入 10 μg 六价铬,即加入 100 μL 基体加标溶液(7.2.16)。

7.7.4.3 按条款 7.5 相应步骤进行消解和显色过程。

7.7.4.4 按条款 7.6 计算样品中六价铬含量,确定每一样品的六价铬加标回收率百分数。

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

SR——六价铬加标回收率,单位%;

C——加标样品六价铬含量测试值,单位 μg/g;

M ——样品质量,单位 g;

SA ——样品加标量(10 μg/g)。

每个样品的加标回收率应在70%至125%之间。若任一重复样的回收率超出范围,整个测试应重新进行。

7.7.4.5 方法检出限通过计算重复样(至少 6 个)的标准偏差 s 来获得。标准偏差应乘以由重复数 n,自由度 n-1 决定的斯图恩特 t 值。6 至 10 次重复数的斯图恩特 t 值见表 3。例如,对于重复数 6 和自由度 6-1=5,其 t 值是 3.36。所有计算 MDL 的分析应连续进行。

7.7.4.6 定量限为方法检出限乘以放大因子 5。方法检出限和定量限随不同实验室而变。一般而言,本方法检出限 8 μg/g,定量限 20 μg/g 至 40 μg/g 的定量限。

表3 方法检出限= t × s_{n-1}

样品个数	斯图恩特静态 t 值 (99%置信度)
6	3.36
7	3.14
8	3.00
9	2.90
10	2.82

8 皮革材料中六价铬含量测定(比色法)

8.1 原理

用pH值为7.0~8.0的磷酸盐缓冲液作为萃取液萃取皮革样品中六价铬，需要时，可用固相提取除去对试验有干扰的物质。萃取液中的六价铬在酸性条件下与二苯卡巴肼反应，二苯卡巴肼被氧化成二苯卡巴肼，六价铬被还原成三价铬。三价铬与二苯卡巴肼进一步反应形成红色或紫红色的络合物，该络合物可用比色仪在540 nm定量测定。

注：按QB/T 2262的定义，皮革是指原有结构大致完整的生皮，经过鞣制成为不腐烂的材料；皮上的毛一般已被除去，但也可能有意地不除去。皮革也可由剖成数层的生皮或其皮片制成，剖层可在鞣制前或鞣制后进行。如果鞣过的革被机器粉碎或用化学方法弄成纤维颗粒、小片或粉末状，然后不管用不用粘合剂接合而做成片状或其他形状时，这种片状物或其他形状物均不能称为皮革。

8.2 试剂和材料

8.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

8.2.2 磷酸（ $\rho=1.71\text{ g/mL}$ ）。

8.2.3 磷酸氢二钾。

8.2.4 甲醇：HPLC 级。

8.2.5 磷酸溶液：将 700 mL 磷酸（8.2.2）稀释至 1000 mL。

8.2.6 磷酸盐缓冲液（萃取液）：将 22.8 g 磷酸氢二钾（8.2.3）溶于 1000 mL 水中，用磷酸溶液（8.2.5）调节 pH 至 8.0 ± 0.1 ，再用氩气或氮气（8.2.10）排出空气或超声波浴。萃取液可以在 $4\pm3^\circ\text{C}$ 下保存 7 天，但是应在使用前加热至室温并脱气。

8.2.7 显色液 D：取 1.0 g 二苯卡巴肼（6.2.2），溶解于 100 mL 丙酮（6.2.4）中，加一滴乙酸酸化。此溶液冷藏于棕色玻璃瓶中， $4\pm3^\circ\text{C}$ 时遮光存放，有效期 14 天。

8.2.8 六价铬储备溶液：将 2.829g 重铬酸钾（6.2.3）溶于水中并用容量瓶定容至 1000 mL，此溶液六价铬浓度即为 1 mg/mL。可外购同等浓度的有证标准储备液。

8.2.9 六价铬标准溶液：移取 0.5 mL 六价铬储备溶液（8.2.8）于 100 mL 容量瓶中，并用磷酸盐缓冲液（8.2.6）定容至刻度，此溶液六价铬浓度即为 5 $\mu\text{g/mL}$ 。溶液可在 $(4\pm3)^\circ\text{C}$ 的冰箱中保存 7 天，但在使用前应加热至室温。

8.2.10 氩气或氮气：纯度至少为 99.998 %。因为氩气比重较空气大，优先采用氩气。

8.3 仪器和设备

8.3.1 机械振荡器：频率 $(100\pm10)\text{ rpm}$ 。

8.3.2 导气管和流量计，适用于 $(50\pm10)\text{ mL/min}$ 的流速。

8.3.3 pH 计。

8.3.4 装有合适反相材料的玻璃或聚丙烯试样筒，C18 柱或 PA 柱。

8.3.5 固相提取系统（SPE），带真空装置或耐溶剂的医用洗涤器。

8.3.6 0.45 μm 孔径的膜过滤器（聚四氟乙烯或尼龙）。

8.3.7 比色仪：检测波长 540 nm、配 4 cm 或其它合适的比色皿。可采用精度满足要求的其它比色皿。

8.3.8 250 mL 具塞三角瓶

8.3.9 移液器，各种规格

8.3.10 锋利的切割工具或刀片，适合切割成 3 mm 至 5 mm 的皮革

8.3.11 分析天平，精度 1 mg

8.4 样品制备

8.4.1 取样

按QB/T 2706的要求对标准部位进行取样；非标准部位的取样样品应有代表性，取样信息应在试验报告中给出。

8.4.2 制样

将样品剪切成3 mm-5 mm的小块。尽可能干净地除去样品上面的附着物。

8.5 分析步骤

8.5.1 校准曲线的绘制

8.5.1.1 用六价铬标准溶液（8.2.9）配制校准曲线用溶液。在0.50 mL~15 mL的范围内，至少使用6个六价铬标准溶液绘制一条合适的校准曲线。校准曲线用溶液的六价铬浓度范围应包括预计的测量浓度范围。

8.5.1.2 移取给定体积（体积范围从0.1 mL~3 mL）的六价铬储备溶液（8.2.8）至25 mL容量瓶。每瓶加入0.5 mL磷酸溶液（8.2.5）和0.5 mL显色液D（8.2.7），再加入磷酸盐缓冲液（8.2.6）稀释至刻度，混匀，静置15 min±5 min。

8.5.1.3 用空白溶液（8.5.2）作参比，用比色仪和4 cm比色皿（8.3.7）在540 nm处测定溶液的吸光度。由吸光度值对六价铬标准溶液浓度绘制校准曲线。

8.5.2 空白溶液制备

加入磷酸盐缓冲液（8.2.6）至25 mL容量瓶容积的四分之三处，加入0.5 mL磷酸溶液（8.2.5）和0.5 mL显色液D（8.2.7），再用磷酸盐缓冲液（8.2.6）稀释至刻度，混匀。此溶液每天制备，避光储存。

8.5.3 磷酸盐萃取液萃取

8.5.3.1 称取2 g±0.1 g制备好的样品，精确至0.001 g。

8.5.3.2 移取100 mL磷酸盐缓冲液（萃取液）（8.2.6）于250 mL的锥形瓶中。插入导气管（8.3.2）（导气管不接触液面），用氩气或氮气（8.2.10）通入锥形瓶去除氧气，通气5 min，流量50 mL/min±10 mL/min。

8.5.3.3 去除导气管（8.3.2），加入称量好的样品，盖好瓶塞，读取提取液的体积 V_0 。

8.5.3.4 在机械振荡器（8.3.1）上摇动皮革片以萃取六价铬，时间3 h±5 min。以平滑的圆周运动摇动锥形瓶，以防止皮革片粘附在烧瓶壁上，避免比指定的振动频率更快。

8.5.3.5 萃取3 h后，立即用膜过滤器（8.3.6）将溶液过滤至带盖的玻璃瓶中，检查溶液的pH值。如果溶液的pH值不在7.0-8.0的范围内，请考虑使用较小的样品质量。在这种情况下，定量限将提高。

8.5.4 测定

8.5.4.1 试验溶液有颜色时的测定

8.5.4.1.1 按下述步骤预处理试样筒（8.3.4）：先用5 mL的甲醇（8.2.4）冲洗；再用5 mL的水冲洗；最后用10 mL的磷酸盐缓冲液（8.2.6）冲洗。冲洗时或冲洗后不要干燥试样筒（8.3.4）。

8.5.4.1.2 移取10 mL (V_1) 试验溶液（8.5.3.5），通过试样筒定量转移至带真空装置（8.3.5）的固相提取系统，在25 mL的容量瓶中收集洗脱物。用10 mL磷酸盐缓冲液（8.2.6）冲洗试样筒，洗液加入25 mL的容量瓶中，用磷酸盐缓冲液（8.2.6）定容至体积 V_2 。该溶液记为 S_1 。

8.5.4.1.3 移取 10 mL (V_3) 的溶液 S_1 于 25 mL 的容量瓶中, 用磷酸盐缓冲液 (8.2.6) 稀释至容量瓶体积的四分之三, 加 0.5 mL 的磷酸溶液 (8.2.5), 再加 0.5 mL 的显色液 D (8.2.7), 用磷酸盐缓冲液 (8.2.6) 定容至体积 V_4 , 并混匀。

8.5.4.1.4 静置 15 min $\pm$ 5 min, 以空白溶液 (8.5.2) 作参比, 用 4 cm 的比色皿 (8.3.7) 在 540 nm 处测定吸光度值, 并记录为 A_1 。

8.5.4.1.5 移取另一份 10 mL 的溶液 S_1 于 25 mL 容量瓶中, 如前所述, 但不加显色液 D (8.2.7), 测定溶液的吸光度值, 并记录为 A_2 。

8.5.4.1.6 各次测定应在添加显色液 D (8.2.7) 后的 25 min 内完成。

8.5.4.2 试验溶液没有颜色的测定

8.5.4.2.1 移取 20 mL 试验溶液 (8.5.3.5) 至 25 mL 容量瓶中, 加 0.5 mL 的磷酸溶液 (8.2.5), 再加 0.5 mL 的显色液 D (8.2.7), 用磷酸盐缓冲液 (8.2.6) 定容。

8.5.4.2.2 静置 15 min $\pm$ 5 min, 以空白溶液 (8.5.2) 作参比, 用 4 cm 的比色皿 (8.3.7) 在 540 nm 处测定吸光度值, 并记录为 A_3 。

8.5.4.2.3 移取另一份试验溶液 (8.5.3.5) 至 25 mL 容量瓶中, 加 0.5 mL 的磷酸溶液 (8.2.5), 但不加显色液 D (8.2.7), 用磷酸盐缓冲液 (8.2.6) 定容; 测定溶液的吸光度值, 并记录为 A_4 。

8.6 结果计算

8.6.1 六价铬含量的计算

按式 (6) 或式 (7) 计算样品中六价铬的含量:

$$w(\text{Cr}^{6+}) = \frac{(A_1 - A_2) \times V_0 \times V_2 \times V_4}{V_1 \times V_3 \times m \times F} \dots\dots\dots (6)$$

$$w(\text{Cr}^{6+}) = \frac{(A_3 - A_4) \times 1.25}{V_0 \times m \times F} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$w(\text{Cr}^{6+})$ ——样品中六价铬含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

A_1 ——含显色液 D 的样品溶液吸光度;

A_2 ——不含显色液 D 的样品溶液吸光度;

A_3 ——含显色液 D 的样品溶液吸光度;

A_4 ——不含显色液 D 的样品溶液吸光度;

F ——校准曲线斜率, 单位为毫升每微克 (mL/ μ g);

m ——样品的称样质量, 单位为克 (g);

V_0 ——初始样品的萃取体积, 单位为毫升 (mL);

V_1 ——从初始样品的萃取体积中所移取的试验溶液量, 单位为毫升 (mL);

V_2 ——通过固相萃取柱后的总洗脱液 (S_1) 体积, V_1 经一系列过程被定容为 V_2 , 单位为毫升 (mL);

V_3 ——取自 S_1 溶液的溶液体积, 单位为毫升 (mL);

V_4 ——取自 S_1 溶液的最终定容体积, 单位为毫升 (mL)。

六价铬含量以毫克每千克 (mg/kg) 表示并修约至个位数, 数值修约按 GB/T 8170 的要求进行。

8.6.2 以绝干质量计算的样品中六价铬含量的换算

按式 (8) 计算以绝干质量计算的样品中六价铬含量:

$$w(\text{Cr}^{6+}_{\text{-dry}}) = w(\text{Cr}^{6+}) \times D \cdots \cdots \cdots (8)$$

式中:

$w(\text{Cr}^{6+}_{\text{-dry}})$ ——以绝干质量计算的样品中的六价铬含量, 单位为质量百分数(%)或毫克每千克(mg/kg);

$w(\text{Cr}^{6+})$ ——样品中的六价铬含量(以样品实际质量计算), 单位为质量百分数(%)或毫克每千克(mg/kg);

D ——转换成绝干质量的换算系数。

其中:

$$D = \frac{1}{1-w} \cdots \cdots \cdots (9)$$

w ——按附录D测得的样品中挥发物含量, 单位为百分数(%)。

8.7 质量控制

8.7.1 回收率应大于 80 %, 回收率的测定按附录 D。

8.7.2 本方法的检出限为 3 mg/kg。

8.7.3 如果检出六价铬浓度超过 3 mg/kg, 应将试验溶液与标准溶液(8.5.1)的紫外光谱作对比, 确定检出结果是否是干扰造成的。

9 皮革材料中六价铬含量测定(色谱法)

9.1 原理

用pH 7.0至8.0的磷酸盐缓冲液从样品中提取可萃取的六价铬, 使用带有UV-VIS检测器的离子交换色谱法分析滤出液的等分试样提取液中的六价铬。

9.2 试剂和材料

同8.2。

9.3 仪器和设备

使用 8.3 要求的仪器设备, 同时还应使用离子交换色谱仪带紫外检测器或高效液相色谱仪(HPLC)带阴离子交换柱和紫外检测器。建议使用光电二极管阵列检测器(DAD)。

9.4 样品制备

同8.4。

9.5 分析步骤

9.5.1 校准曲线的绘制

9.5.1.1 皮革中铬(VI)的含量通过外标校准确定。

9.5.1.2 使用至少五个浓度点, 绘制合适的校准曲线。移取给定体积的标准溶液(8.2.9)放入 25 mL 容量瓶中, 用萃取溶液(8.2.6)补足体积, 充分混合并将合适的等分试样体积转移到进样小瓶中。按照表 4 中的规定制备校准溶液。

表4 校准溶液制备

移取标液（8.2.9） 体积（mL）	0.25	0.5	1	2.5	5
移取萃取溶液 （8.2.6）体积（mL）	24.75	24.5	24	22.5	20
最终定容体积（mL）	25	25	25	25	25
六价铬浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	50	100	200	500	1000

9.5.1.3 在色谱系统中注入标准品（9.5.1.2），为每个标准曲线点引入相同的量。建议为样品注入相同的体积，记录注入的体积 V_c ，单位为 μL 。

9.5.1.4 由六价铬峰面积对六价铬标准溶液浓度绘制校准曲线。

9.5.2 空白溶液的制备

同8.5.2

9.5.3 磷酸盐萃取液萃取

同8.5.3

9.5.4 测定

将由 9.5.3 得到的萃取液装入进样小瓶中，在色谱系统中注入样品溶液，注入体积也为 V_c ，单位为 μL 。

9.6 结果计算

9.6.1 六价铬含量的计算

按式（10）计算样品中六价铬的含量：

$$w(\text{Cr}^{6+}) = \frac{(A - b) \times V_0 \times V_c}{V_m \times m \times F} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

$w(\text{Cr}^{6+})$ ——样品中六价铬含量，单位为毫克每千克（ mg/kg ）；

A ——是样品提取物色谱图中六价铬峰面积；

b ——是校准曲线的截距（ y/x ）；

F ——校准曲线斜率，单位为毫升每微克（ $\text{mL}/\mu\text{g}$ ）；

m ——样品的称样质量，单位为克（ g ）；

V_0 ——初始样品的萃取体积，单位为毫升（ mL ）；

V_c ——是校准中的注射量，以微升（ μL ）表示；

V_m ——是样品分析中的注射量，以微升（ μL ）表示。

9.6.2 以绝干质量计算的样品中六价铬含量的换算

同 8.6.2

9.7 质量控制

9.7.1 回收率应在 80% 至 120% 之间，回收率的测定按附录 E。

9.7.2 本方法的检出限为 3 mg/kg。

9.7.3 皮革的提取基质很复杂，低于 3mg/kg 的结果显示出很大的差异，并且可靠性有限；因此，定量限应为 3mg/kg。

10 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

- a) 样品信息、实验室和试验日期等资料；
- b) 遵守本文件规定的程度；
- c) 试验结果及其表示；
- d) 试验过程中观察到的异常情况；
- e) 检出限（LOD）或定量限（LOQ）；
- f) 过程中的偏离（样品量，提取体积等）；

对试验结果可能有影响而本文件未包括的操作或者任选的操作。

附录 A
(资料性附录)
紧固件镀层表面积计算方法

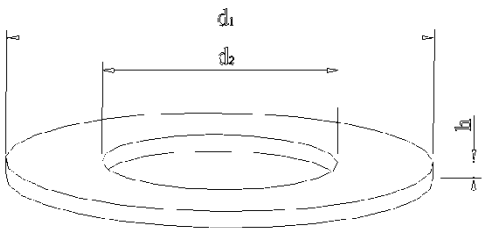
A.1 背景

按“金属防腐镀层中六价铬定性试验”和“金属防腐镀层中六价铬含量测定”检测金属防腐镀层中的六价铬，需要求出紧固件（螺栓、螺钉和螺母等）的表面积，本附录给出了表面积计算的三种指导性方法以及部分数据。

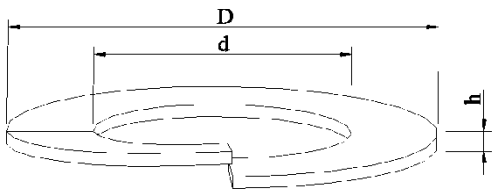
A.2 紧固件表面积计算公式

表 A.1 表面积计算公式

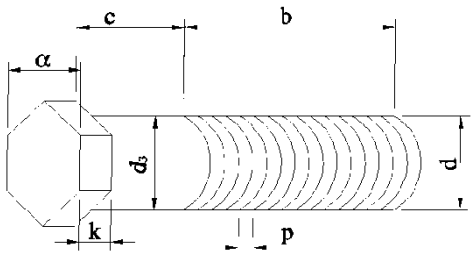
零件	表面积计算公式 mm^2	示意图
平垫片	$S=1.57(d_1+d_2)(d_1-d_2+2h)$	图A.1
弹簧垫片	$S=1.57(D+d)(D-d+2h)+(D-d)h$	图A.2
六角螺栓	$S=1.73(a^2+2ak)+3.14cd_s+b(5.56d-3.67p)$	图A.3
六角螺母	$S=1.73(a^2+2am)-1.57d^2+m(5.56d-3.67p)$	图A.4



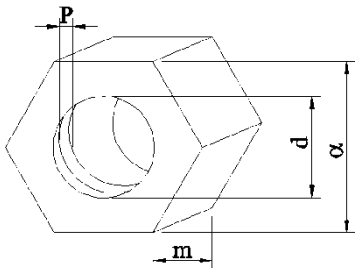
图A.1 平垫片



图A.2 弹簧垫片



图A.3 六角螺栓



图A.4 六角螺母

A.3 螺栓、螺母表面积计算数据

A.3.1 螺栓和螺钉

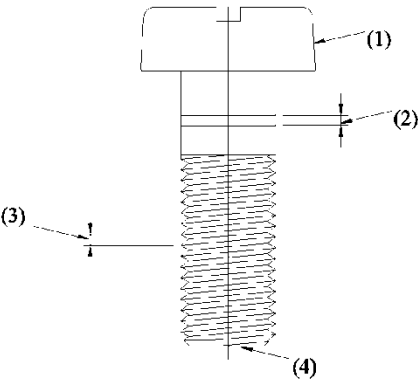
螺栓和螺钉的总表面积S计算如下（见图A.5）：

$S=S_1\times b+S_2\times c+S_s\cdots\cdots\cdots(A.1)$

式中：

S_1 ——螺栓或螺钉的螺纹部分每1 mm长度的表面积，单位为平方毫米（ mm^2 ）；

S_2 ——螺栓或螺钉的无螺纹杆部每1 mm长度的表面积，单位为平方毫米（ mm^2 ）；
 S_3 ——头部（包括末端面积）表面积，单位为平方毫米（ mm^2 ）；
 b ——螺纹部分长度，单位为毫米（mm）
 c ——无螺纹杆部长度，单位为毫米（mm）



图中：

- (1) ——包括末端面积的头部总表面积，见(4)；
- (2) ——每1 mm长度的杆部表面积；
- (3) ——每1 mm长度的螺纹部分表面积；
- (4) ——已包括在头部表面积中的末端表面积。

图A. 5 螺栓和螺钉表面积示意

如是切制螺纹，无螺纹杆径近似等于螺纹基本大径（公称直径）。如是碾制螺纹，无螺纹杆径近似等于中径（细杆）或基本大径（标准杆或等粗杆）。

表A. 2给出了不同头型、杆部型式的表面积 S_1 、 S_2 和 S_3 。

表 A. 2 螺栓和螺钉表面积

单位： mm^2

螺纹规格 (粗牙)	每1 mm长度表面积			头部表面积 S_3				
	螺纹部分 表面积 S_1	无螺纹杆部表面积 S_2		沉头	半沉头	盘头	圆柱头	六角头
		标准杆	细杆					
M1. 6	7. 34	5. 03	4. 32	20. 4	22. 1	—	19. 3	29. 7
M2	9. 31	6. 27	5. 44	32. 6	35. 5	—	32. 0	47. 1
M2. 2	10. 21	6. 91	5. 99	37. 8	40. 9	—	37. 3	—
M2. 5	11. 81	7. 85	6. 91	49. 9	54. 1	56. 4	47. 0	72. 2
M3	14. 32	9. 42	8. 36	66. 7	72. 2	78. 3	72. 8	91. 0
M3. 5	16. 65	11. 00	9. 75	85. 8	93. 0	110. 4	91. 4	—
M4	18. 97	12. 57	11. 10	118. 8	128. 6	144. 9	120. 3	152. 9
M4. 5	21. 49	14. 15	12. 55	128. 1	138. 6	182. 2	162. 1	—
M5	23. 98	15. 70	14. 02	167. 7	181. 6	225. 2	184. 1	297. 7
M6	28. 62	18. 85	16. 71	241. 8	261. 2	319. 6	258. 3	312. 2
M8	33. 48	25. 15	22. 43	429. 8	464. 6	577. 9	439. 4	541. 3

M10	48.31	31.42	28.17	671.5	725.8	901.8	666.0	905.8
M12	58.14	37.42	33.98	990.5	1064	—	864.0	1151
M14	67.97	43.99	39.45	1257	1357	—	1158	1523
M16	78.69	50.27	45.67	1720	1859	—	1509	1830
M18	87.63	56.54	50.88	2075	2240	—	1913	2380
注：对规格>M18的和细牙螺纹的螺栓和螺钉，未提供数值，应采取适当的方法计算。								

A.3.2 螺母

表A.3给出了1型六角螺母的表面积。

用于电镀螺母的有效表面积，通常小于实际几何面积。因为在螺母每端第一扣螺纹上的镀层最厚，所以在内螺纹上获得均匀分布的镀层是困难的。

因此，表A.3对螺母表面积的计算是基于既不钻孔、也不攻丝的螺母实体形状。

表 A.3 螺母表面积

单位：mm²

螺纹规格	表面积
M1.6	32.2
M2	49.7
M2.2	—
M2.5	77.4
M3	95.5
M3.5	—
M4	163.2
M4.5	—
M5	221.3
M6	345.8
M8	585.8
M10	971.0
M12	1282
M14	1676
M16	2078
M18	2678
注：对规格>M18的和2型螺母，未提供数值，应采取适当的方法计算。	

A.4 三维表面积测量法

A.4.1 测试原理

通过对样品进行360度扫描，合成三维建模，通过软件计算，采用曲面微积分法计算表面积，得出样品表面积测量值。

A. 4. 2 测量范围

三维表面积测量法可对任意形状样品进行测量，在此以紧固件样品为例。

表 A.4 紧固件策略最小尺寸表

零件	可测量最小尺寸
平垫片	M2
弹簧垫片	M2
六角螺栓（钉）	M4
六角螺母	M4
内六角螺栓（钉）	M4
内六角螺母	M4

A. 4. 3 测量设备及耗材

A. 4. 3. 1 三维表面积测量仪

利用三维模型重建技术对样品的表面三维数据进行重建从而得到物体表面积的测量仪器。

A. 4. 3. 2 试剂

反差增强剂：喷涂在材料表面，会形成一层白色的覆盖薄膜，可显著增强材料成像的对比度。

A. 4. 4 测量方法

A. 4. 4. 1 样品前处理

表面颜色为黑色和透明或反光的样品，需要用反差增强剂对样品表面进行喷涂，喷涂膜喷涂均匀，喷涂厚度应为0.02-0.05mm。

A. 4. 4. 2 测量过程

- 1) 每次测试前使用标准测试块对仪器进行稳定性检查。
 - 2) 将前期处理的样品放置在测量区域，控制物体旋转一定角度，以使能拍摄到不同视角物体的系列图像。
 - 3) 螺丝螺帽类样品，应对样品进行1/2测量一半数据，再通过计算机数据处理软件平面切割获取完整1/2数据。
 - 4) 对平垫类型样品，直接获取物体三维图像，对于底部未测量出来的数据，通过计算数据处理软件，将底部数据补洞，获得整体面积。
 - 5) 保存当前测量样品的工程数据建立档案，完成测量工作。
- 以两次测定结果的算术平均值作为试样的测定结果。

A. 4. 5 质量控制

A. 4. 5. 1 仪器出厂设置校准

仪器出厂，需按要求进行校验。

A. 4. 5. 2 仪器计量校准

仪器使用前，需按要求委托具有资质的机构进行校准，合格后获得相应证书。仪器使用期间，需每年都进行校准，确保仪器的准确性。

A. 4. 5. 3 仪器稳定性检查

进行实际样品测试前，可通过设备自带的标准块进行验证，测定结果差值不超过算术平均值的3%。

附 录 B (规范性附录)

聚合物材料和电子材料中六价铬含量测定方法回收率的测定和检出限的确定

B.1 回收率的测定

B.1.1 基本要求

由于本方法受基体材质的影响较大,对于每一有唯一来源的样品应测定其基体示踪回收率。

注:唯一来源包括以下情况:不同的客户、不同的生产批次、不同的聚合物、不同添加物或其它各种样品来源变化的情况。

B.1.2 分析步骤

对于每一唯一来源的样品,可选择以下的一个基体示踪剂添加到样品中:

- a) 1.0 mL或两倍样品浓度的六价铬标准溶液(7.2.15),两者选择较大的;
- b) 精确称量至少1.0 mg或两倍样品浓度的铬酸铅(PbCrO_4 , 优级纯),两者选择较大的。

添加基体示踪剂的样品按7.5.2和7.5.3的分析步骤进行萃取和测定、按7.6的公式(2)计算六价铬的量。

B.1.3 计算

按式(B.1)计算基体示踪回收率:

$$R = \frac{X_R - X_U}{m} \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- R——基体示踪剂回收率, %;
- X_R ——添加示踪剂的样品的测定结果,单位为毫克每千克(mg/kg);
- X_U ——未添加示踪剂的样品的测定结果,单位为毫克每千克(mg/kg);
- m——示踪剂中六价铬的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

B.2 检出限的确定

B.2.1 分析步骤

B.2.1.1 按7.5.2.1或7.5.3.1精确称取合适量的不含六价铬的聚合物或电子材料样品(如IRMM VDA 参考物质),按7.4要求制样后将样品放入50mL容器(7.3.10)中,至少称取6个样品。

B.2.1.2 添加100 μL 浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 的六价铬标准溶液(7.2.16)。

B.2.1.3 按7.5.2和7.5.3的分析步骤操作。

B.2.1.4 按7.6中的公式(2)计算六价铬含量(mg/kg)。

B.2.2 计算

按式(B.2)计算回收率:

$$R = \frac{X \times m}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

- R——六价铬的回收率， %；
- X——按B. 2. 1. 4测定的六价铬含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- m——称样质量，单位为克（g）；
- m₀——添加的六价铬量，m₀ = 10 μg。

对于每一样品，B. 2. 2的回收率应在大于或等于70 %且小于或等于125 %的范围内，如上述重复试验的回收率不在该范围内，应重新萃取和分析。

B. 2. 3 方法检出限（MDL）的确定

- B. 2. 3. 1 计算上述重复试验（至少6次）的标准差S_{n-1}。
- B. 2. 3. 2 按表B. 1查t值。
- B. 2. 3. 3 方法检出限（MDL）= t × S_{n-1}。

表 B. 1 t 值表

样品数量	6	7	8	9	10
t值 (99%置信度)	3. 36	3. 14	3. 00	2. 90	2. 82

- B. 2. 4 定量检出限（LOD）的计算公式为LOD=5×MDL。
- B. 2. 5 方法检出限和定量检出限随不同的试验室而变。一般而言，本方法检出限为2mg/kg，定量检出限为10mg/kg。

附 录 C

（规范性附录）

皮革材料中挥发物含量的测定

C.1 样品制备

C.1.1 按8.4.1的要求取样。

C.1.2 尽可能干净地除去样品上面的附着物，将样品剪切成适合的小条、块。

C.1.3 称重前样品在温度20℃±2℃、相对湿度65%±5%中调节至少24 h。

C.2 分析步骤

C.2.1 独立地进行两次测定，取其平均值。

C.2.2 将称量瓶洗净，在102℃±2℃的干燥箱里烘到恒重。

C.2.3 用称量瓶称取样品约3 g，准确至0.001 g，放入干燥箱，在102℃±2℃条件下烘干5 h。取出称量瓶，将盖盖好，放入干燥器中冷却30 min，称重。重复烘1 h，再冷却30 min并称重，直至恒重（质量的减少小于0.1%）或总的干燥时间达8 h。

C.3 结果计算

按式（C.1）计算挥发物的含量：

$$w = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

w——挥发物含量，百分数（%）；

m₀——干燥前试样的质量，单位为克（g）；

m₁——干燥后试样的质量，单位为克（g）。

挥发物的含量以质量分数计，数值以%表示，保留1位小数，数值修约按GB/T 8170的要求进行。

C.4 精密度

两次平行试验结果的差值与平均值之比不应大于10%，以两次平行实验结果的算术平均值作为结果。

附 录 D (规范性附录)

皮革材料中六价铬含量测定方法回收率的测定（比色法）

D.1 基质对回收率的影响

D.1.1 回收率测定的意义

测定回收率是重要的，它能提供关于潜在的基质效应是否影响到试验结果的信息。

注1：如果添加的六价铬未被检测出，表明皮革中可能含有还原剂。在某些情况下，如果根据 D.2 所得的回收率大于 90 %，可以得出皮革不含六价铬（低于检测限）的结论。

注2：回收率是方法是否有效或者基质效应是否影响结果的指标。通常回收率大于 80 %。

D.1.2 回收率的测定和计算

D.1.2.1 将适当体积的六价铬储备溶液（8.2.8）添加到按8.5.3.5萃取的10 mL试验溶液中，使萃取物中六价铬的浓度约为原来浓度的二倍（±25%）。选择添加的溶液浓度时，应使添加后的最终体积不超过11 mL。用与样品同样的方法处理此溶液（吸光度记为 A_{1s} 和 A_{2s} ）（见8.5.4.1和8.5.4.2）。

D.1.2.2 溶液的吸光度应在校正曲线的范围内，否则应减少移取体积重新试验。

D.1.2.3 回收率计算按式（D.1）计算回收率：

$$R = \frac{[(A_{1s} - A_{2s}) - (A_1 - A_2)]}{m \times F} \times 100 \dots\dots\dots (D.1)$$

式中：

R——回收率，单位为%；

m——添加的六价铬标准溶液（按D.1.2.1操作得到的溶液），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

F——校正曲线的斜率，单位为毫升每微克（ $\text{mL}/\mu\text{g}$ ）；

A_{1s} ——加入六价铬标准溶液和显色液D后溶液的吸光度；

A_{2s} ——加入六价铬标准溶液但不加入显色液D溶液的吸光度；

A_1 ——含有显色液D的样品溶液吸光度；

A_2 ——不含显色液D的样品溶液吸光度。

D.2 反相材料（RP）对回收率的影响

D.2.1 移取1.2mL的六价铬标准溶液（8.2.9）于100 mL容量瓶中，使得该溶液中六价铬的量与样品溶液中六价铬的量相当，用磷酸盐缓冲液（8.2.6）稀释至刻度。

D.2.2 用与皮革萃取物同样的方法处理该溶液，用皮革萃取物同样的方法测定溶液含量，并与理论含量比较。若皮革样品中没有检出六价铬，则此溶液浓度应为6 $\mu\text{g}/100\text{mL}$ 。回收率应大于90%。若回收率等于或低于90%，说明反相材料不适合这一方法。

附 录 E (规范性附录)

皮革材料中六价铬含量测定方法回收率的测定（色谱法）

E.1 回收率测定的意义

测定回收率是重要的，它能提供关于潜在的基质效应是否影响到试验结果的信息。

注：如果添加的六价铬未被检测出，表明皮革中可能含有还原剂。可以得出皮革不含六价铬（低于检测限）的结论。

E.2 回收率的测定

E.2.1.1 用合适体积的六价铬溶液加入等分试样的8.5.3溶液，使六价铬浓度增加10 mg/kg。在色谱仪中注入与校准曲线相同体积的溶液（将峰面积记录为 A_s ）。

E.2.1.2 用合适体积的六价铬溶液加入等分试样的萃取溶液（8.2.6）（与E.1.2.1中获得的溶液相同的体积），使六价铬的浓度增加10 mg/kg。在色谱仪中注入与校准曲线相同体积的溶液（将面积记录为 A_{st} ）。

E.2.1.3 这些溶液的六价铬的峰面积应在校准曲线的范围内，否则使用较小的等分试样重复该过程

E.2.1.4 按式（E.1）计算回收率：

$$\eta = \frac{A_s \times (V_1 + V_2) - A \times V_1}{A_{st} \times (V_1 + V_2)} \times 100 \quad \text{..... (E.1)}$$

式中：

η ——回收率，%；

V_1 ——加标溶液中样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——加标溶液中六价铬标液的体积，单位为毫升（mL）；

A_s ——添加六价铬后样品溶液的六价铬峰面积；

A ——原始样品中六价铬峰面积；

A_{st} ——添加六价铬标液后提取溶液红六价铬峰面积。

附 录 F
(资料性附录)
用于直接检测法的色谱条件

F.1 背景

由于实验室的仪器设备可能不同,因此不能为离子色谱分析提供通用的说明。已成功测试并使用以下参数。应使用回收率(附录E)来验证使用的方法

F.2 试验条件

F.2.1 材料和试剂

F.2.1.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

F.2.1.2 无水硫酸铵, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (CAS: 7783-20-2)。

F.2.1.3 氢氧化钠, NaOH (CAS: 1310-73-2)。

F.2.1.4 流动相储备液: 将33.00 g无水硫酸铵和0.40 g氢氧化钠溶于容量瓶中,加水至1000 mL。该溶液是250 mmol硫酸铵和10 mmol氢氧化钠溶液,pH值为8.2。从该溶液中每周制备用于色谱的流动相(F.2.1.5)。在4° C下保质期长达四个月。

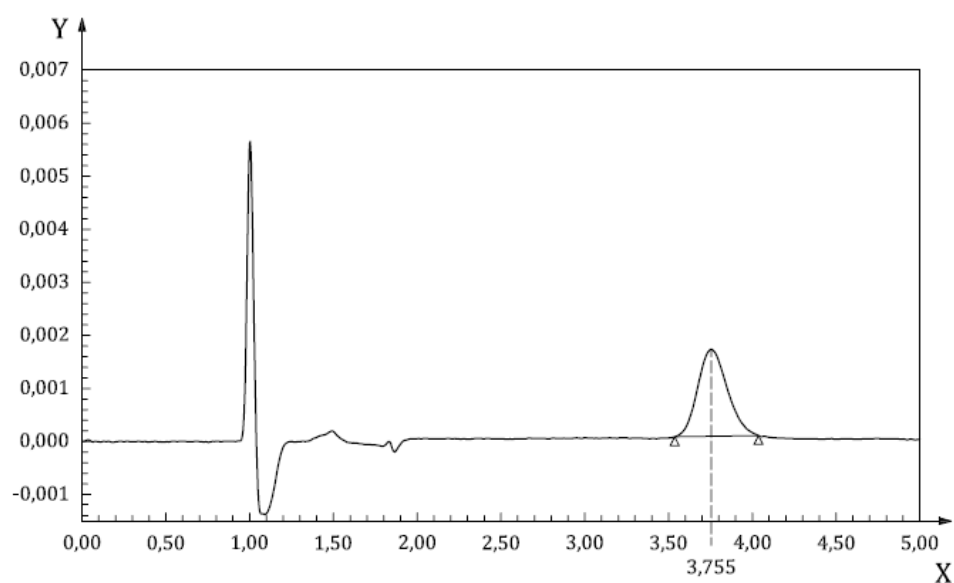
F.2.1.5 流动相: 转移100 mL流动相储备液(F.2.1.4)放入1000 mL容量瓶中,用水补足。该溶液是25 mmol的硫酸铵溶液和1 mmol的氢氧化钠溶液。检查pH值是否为 8.0 ± 0.2 。通过膜过滤器过滤溶液。在室温下保质期长达7天。

F.2.2 仪器参数

- 柱温箱: 30° C
- 流动相: 25 mmol硫酸铵和1 mmol氢氧化钠 (F.2.1.4)
- 柱: 阴离子交换柱(具有季铵官能团的聚甲基丙烯酸酯树脂), 4,6×75 mm, 预柱1 mm
- 波长范围(仅适用于DAD): 记录200–550 nm范围内的UV光谱
- 提取色谱的波长: 372 nm
- 流速: 0.9 mL/min
- 注射量: 50 μl
- 色谱图运行时间: 5 min
- 注射之间平衡: 6 min

DAD二极管阵列检测器通过将检测到的峰的UV光谱与标准铬酸盐光谱进行比较,可以可靠地确认铬酸盐的同一性。图F.1 显示从一个含有3.9 mg/kg六价铬的样品中获得的色谱图。图F.2显示样品中发现的铬酸根阴离子的紫外光谱。

F.3 色谱图和UV光谱示例



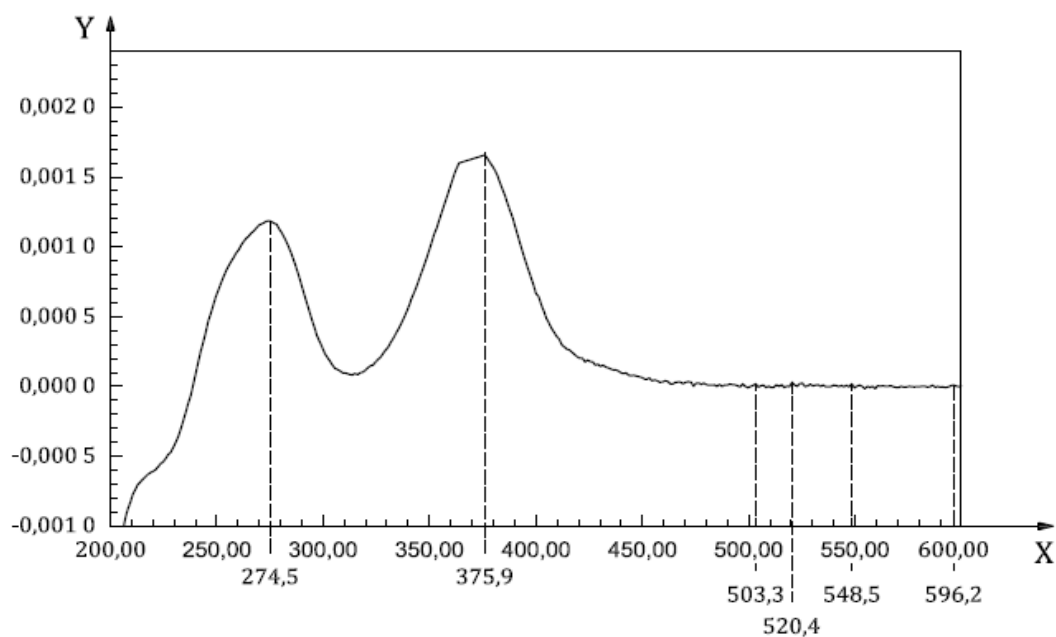
图中:

X——横坐标, 单位: min;

Y——纵坐标, 单位: AU;

虚线处——铬酸盐, 3.755 min。

图F.1 从含有3,9 mg/kg Cr (VI) 的一个样品中获得的色谱图



图中:

X——横坐标, 单位nm;

Y——纵坐标, 单位AU。

图F.2 用DAD检测器在3.757分钟处从图F.1的样品色谱图中捕获的铬酸根离子的紫外光谱

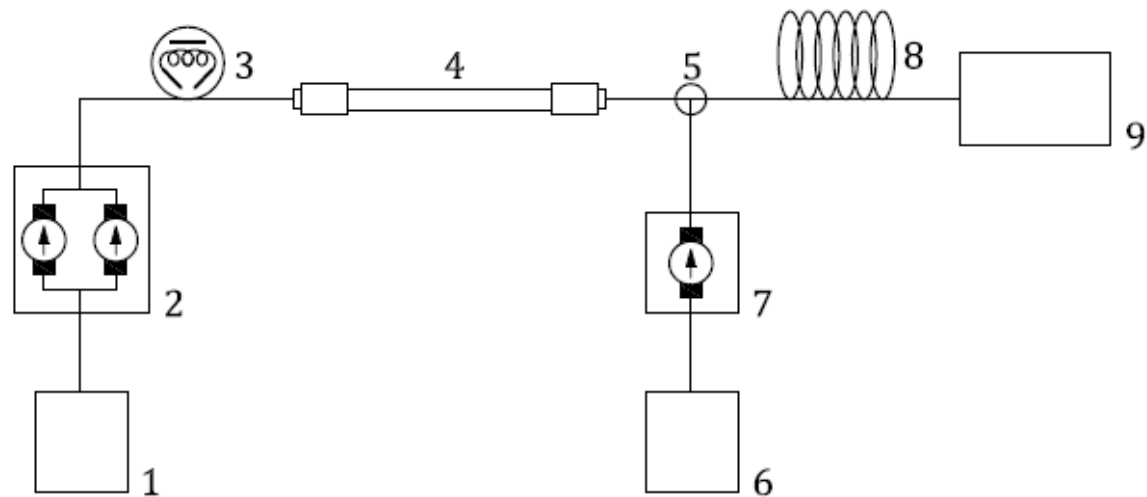
附 录 G
(资料性附录)
柱后反应法的色谱条件

G.1 背景

由于实验室的仪器设备可能不同，因此不能为离子色谱分析提供通用的说明。已成功测试并使用以下参数。应使用回收率（附录E）来验证使用的方法。

G.2 色谱系统和设备要求

图G. 1总结了具有柱后反应的离子色谱法



图中：

- 1——流动相；
- 2——LC泵；
- 3——定量环；
- 4——分析柱；
- 5——零死体积三通；
- 6——柱后试剂；
- 7——柱后试剂泵；
- 8——反应线圈；
- 9——检测器（MWD或DAD）。

图G. 1 柱后反应离子色谱系统图

使用填充有阴离子交换固定相的分析柱分析六价铬。在柱和反应器之间加入含有二苯卡巴肼的柱后试剂，在零死体积三通的帮助下混合。反应线圈可确保色谱柱的洗脱液和柱后试剂正确混合，溶液中的六价铬可将二苯卡巴肼氧化为二苯卡巴腈，六价铬被还原为三价铬，三价铬和二苯卡巴腈络合产生红色或紫红色络合物，可以借助多波长检测器（MWD）或二极管阵列检测器（DAD）在540 nm下定量。

- G. 2. 1 两种合适的液相色谱（LC）泵。一个用于提供流动相，另一个用于在反应线圈之前输送柱后试剂。
- G. 2. 2 自动进样器或手动进样阀，配有定量环，用于注射样品
- G. 2. 3 恒温箱。
- G. 2. 4 分析柱填充有阴离子交换固定相。
- G. 2. 5 零死体积三通。
- G. 2. 6 合适的反应线圈。
- G. 2. 7 检测器，MWD或DAD，能够在540 nm处检测。

注：为了保持配置的惰性，色谱柱和所有毛细管（包括定量环）均为PEEK。建议使用保护柱以延长色谱柱的使用寿命。填充有聚苯乙烯-二乙烯基苯颗粒的PEEK保护柱是适用的。

G. 3 试验条件

G. 3. 1 材料和试剂

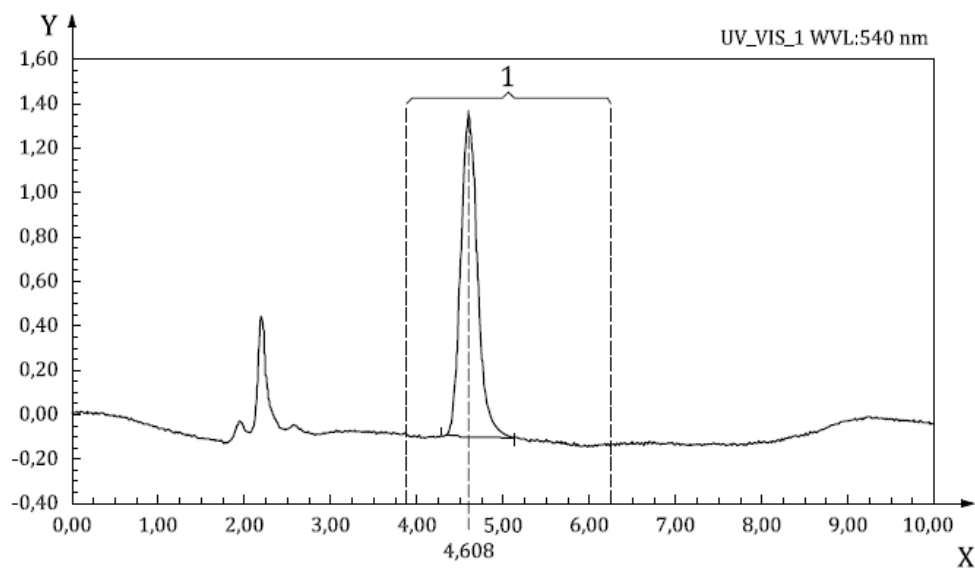
- G. 3. 1. 1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。
- G. 3. 1. 2 硫酸铵， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （CAS：7783-20-2）。
- G. 3. 1. 3 氢氧化铵， NH_4OH （CAS：1336-21-6），为28% NH_3 水溶液。
- G. 3. 1. 4 甲醇， CH_3OH （CAS：67-56-1）。
- G. 3. 1. 5 硫酸， H_2SO_4 （CAS：7664-93-9），纯度为98%。
- G. 3. 1. 6 流动相：溶解 (33.0 ± 0.1) g硫酸铵（G. 3. 1. 2）和8 mL氢氧化铵（G. 3. 1. 3）在一个1000 mL容量瓶，用蒸馏水填充至刻度。
- G. 3. 1. 7 柱后试剂：将28 mL硫酸（G. 3. 1. 5）溶解在约500 mL蒸馏水中，让它冷却下来，然后转移到1000 mL容量瓶中。在此期间，将 (0.50 ± 0.01) g 二苯卡巴肼（5. 2. 2）溶解在100 mL甲醇中（G. 3. 1. 4）。当硫酸溶液冷却时，用磁力搅拌器搅拌并将二苯卡巴肼溶液与硫酸溶液混合并用水填充至刻度。

G. 3. 2 仪器参数

- 分析柱：以烷基季铵为官能团的阴离子交换柱。长度：250 mm。内径：4 mm
- 保护柱长35 mm，内径4 mm
- 反应线圈体积：750 μl
- 注射量：100 μl
- 流动相流速：1 mL/min
- 柱后试剂流速：0.33 mL/min
- 运行时间：10 min

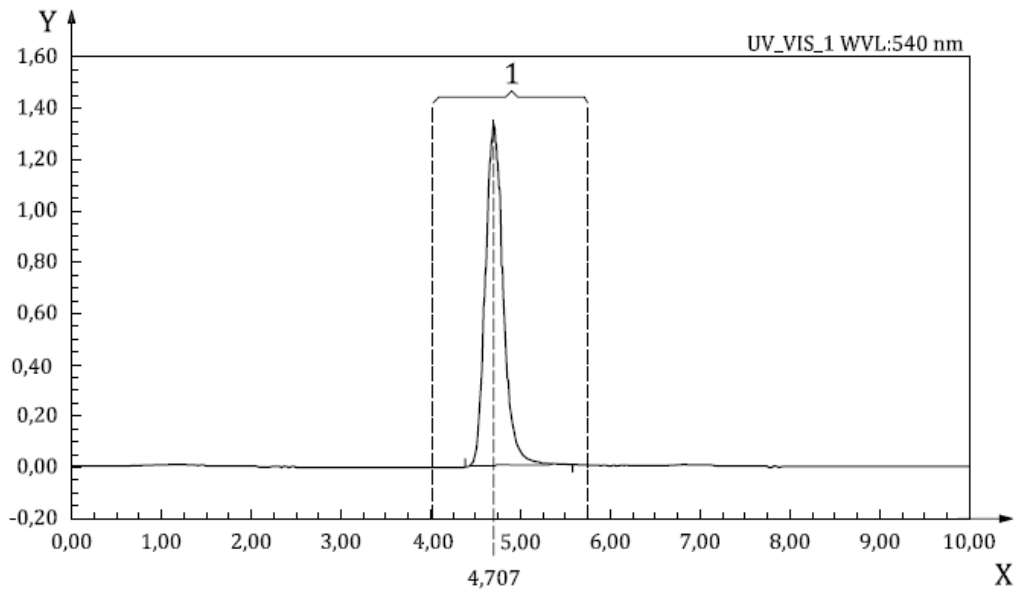
G. 4 色谱图示例

图G. 2显示5 $\mu\text{g/l}$ 标准品的色谱图，图G. 3显示含有3 mg/kg六价铬的真皮样品的色谱图。



图中：
X——横坐标，单位：min；
Y——纵坐标，单位：mAU；
1——六价铬，4.608 min。

图G. 2 5 µg/l标准品的色谱图（对应于校准曲线的第一级）



图中：
X——横坐标，单位：min；
Y——纵坐标，单位：mAU；
1——六价铬，4.707 min。

图G. 3 3 mg/kg真皮样品的色谱图