

同位素稀释质谱法测定国际比对样品 Sn-Ag-Cu 系焊锡中的铅

巢静波, 逯海, 冯流星, 马联弟, 王军

(中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所, 北京 100013)

摘要: 将²⁰⁷Pb 同位素稀释剂与样品混合, 加入 H₂O₂ 和 HF 对混合样品进行消解, 采用同位素稀释质谱法对两种不同铅含量国际比对焊锡样品中的铅进行了测定。使用常规硝酸和盐酸消解 Sn-Ag-Cu 系焊锡时易生成氯化银和 β 锡酸不溶物的 H₂O₂-HF 体系避免了此类问题, 并加快了样品消解速度。研究了样品基体对²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 比值测定及最终结果的影响, 在保证精密度的情况下, 通过逐级稀释的方式可降低测定过程中大量锡基体的干扰。建立了 Sn-Ag-Cu 系焊锡中高、低含量铅的准确测定方法, 并对测定结果的不确定度进行了评定。CCQM-P119 和 CCQM-K88“无铅焊锡”中铅的国际比对结果表明, 同位素稀释质谱法与传统方法相比, 准确度高、不确定度小, 测定结果获得了很好的等效度, 从而进一步验证了方法的准确性和可靠性。该方法同样适用于焊锡基体标准物质的定值。

关键词: 同位素稀释质谱法; 铅; 焊锡; 国际比对

中图分类号: O 657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2014)01-0038-07

doi: 10.7538/zpxb.2014.35.01.0038

Determination of Lead in Sn-Ag-Cu Solder for CCQM Comparisons by IDMS

CHAO Jing-bo, LU Hai, FENG Liu-xing, MA Lian-di, WANG Jun

(Chemical Metrology and Analytical Science Division, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

Abstract: The contents of two levels of lead in Sn-Ag-Cu system solder for CCQM comparisons were determined by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) after the samples were mixed with ²⁰⁷Pb spike and digested by H₂O₂-HF in PTFE vessel. H₂O₂-HF digestion system avoided forming silver chloride and β-stannic acid when using conventional nitric acid and hydrochloric acid for Sn-Ag-Cu solder, and saved the digestion time. Matrix effects on ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb ratio determination and the resulting Pb contents in solder were discussed, and the result shows matrix effect was reduced by selecting the appropriate dilution factor in the case of guaranteed precision. Established accurate determination method for high and low level of lead in Sn-Ag-Cu system solder, the uncertainty of the measurement was also analyzed and evaluated. The good degree of equivalence of CCQM-P119 and CCQM-K88 indicates IDMS has good accuracy and small uncertainty compared with traditional methods, it

收稿日期: 2013-04-20; 修回日期: 2013-06-20

基金项目: RoHS 检测领域计量基标准能力提升项目(21-AJDYX1117)资助

作者简介: 巢静波(1976~), 女(汉族), 河北唐山人, 副研究员, 从事化学分析计量研究。E-mail: chaojb@nim.ac.cn

validate reliability of this method. The established IDMS method is suitable for the certification of similar solder reference materials.

Key words: isotope dilution mass spectrometry (IDMS); lead; solder; CCQM comparison

欧盟自 2006 年 7 月 1 日起正式实施了《关于在电子电气设备中限制使用某种危险物的指令》^[1](即 RoHS 指令),规定所有在欧盟市场出售的电子电气设备限制使用铅、汞、镉、六价铬及多溴联苯(PBB)、多溴联苯醚(PBDE)。为应对欧盟 RoHS 指令,我国随后颁布了《电子信息产品中有毒有害物质的检测方法》^[2],并于 2007 年 3 月 1 日起正式实施了《电子信息产品污染控制管理办法》^[3]。

RoHS 指令涉及的样品基体复杂,包括各种塑料,如聚丙烯、工程塑料、聚苯乙烯等以及焊锡、电线及电缆用金属、玻璃等。焊锡作为焊接材料广泛应用于各种电路板、元件引脚以及表面涂层中,最常用的焊锡类型为锡/铅或锡/铅/银合金材料,如在共晶焊锡中,锡和铅的比例约为 63%和 37%,远远超过 RoHS 指令铅的限量指标。RoHS 指令的实施迫使越来越多的企业开始采用无铅焊锡作为焊接材料,无铅焊锡成为环境意识电子产品(environmental-conscious electronics)装配的关键技术^[4],而 Sn-Ag-Cu 系合金成为无铅焊锡的首选。

常用的焊锡或铅锡合金中铅的测定方法主要有 ICP-AES 法^[5-12]、AAS 法^[13-15]、X 射线荧光法^[16]等,在上述破坏性测定方法,尤其是 AAS 法中,为降低焊锡中大量锡基体对测定结果准确度的影响,常采用基体匹配的方法以获得铅的准确含量。加入的锡元素基体常以氯化物的形式存在,基体溶液中大量的氯离子与 Sn-Ag-Cu 系焊锡消解液中的银离子易生成氯化银沉淀,因此很难实现理想的基体匹配,从而影响铅的准确测定。另外,在进行样品消解、转移过程中容易造成铅的损失和沾污,当样品基体复杂时,很难获得准确度高、不确定度小的测定结果。同位素稀释质谱法(IDMS)作为一种潜在的基准测量方法,能够有效消除或降低样品消解及测定过程中元素转移损失、基体效应、等离子体源变化等因素对测定结果准确度的影响,已广泛地应用于 CCQM 国际比对和标准物质定值中^[17-20],以验证各个国家计量院的化学计量水平,进一步加强化学计量的溯源性和测量结果的国际等效一致

性。2008 年和 2010 年,由日本国家计量院(NMIJ)、中国计量科学研究院(NIM)及韩国标准和科学研究院(KRISS)共同合作组织了 CCQM-P119 和 CCQM-K88 Sn-Ag-Cu 系“无铅焊锡”中铅的研究类型比对和关键比对。为获得准确的测定结果,本研究针对该类型“无铅焊锡”样品开展了 IDMS 测定以及相同体系标准物质定值方法的研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器

IsoProbe 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS);英国 GV 公司产品,具有六极杆碰撞反应池;Agilent 7500ce 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS);美国 Agilent 公司产品,具有四极杆碰撞反应池;XP205 型天平(最小分度 0.01 mg);瑞士 Mettler Toledo 公司产品;50 mL 高压消解罐聚四氟乙烯内杯。

1.2 试剂

CCQM-P119 和 CCQM-K88 两种“无铅焊锡”比对样品:来自日本国家计量院。焊锡样品为 Sn-Ag-Cu 系合金,棒状,其中 Sn、Ag、Cu 的比例分别为 96.5%、3%、0.5%,两种样品中铅的含量范围分别为(920~980)mg/kg 和(180~220)mg/kg;²⁰⁷Pb 浓缩同位素:购自美国橡树岭实验室,经溶解、稀释、标定后的铅浓度约为 188 mg/kg,同位素²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 的丰度比为 0.181 81;GBW 08619 铅单元素溶液标准物质(铅的配制值为 996.9 μg/g):来自中国计量科学研究院;美国 NIST 981 铅同位素标准物质;氢氟酸和过氧化氢均为优级纯;硝酸为 BV Ⅲ级,经二次蒸馏后,备用。

1.3 样品前处理

常规的焊锡或铅锡合金样品消解试剂主要有 HF-HNO₃-H₂O₂^[5,9]、HCl-HNO₃^[6,11]、HCl-HNO₃-H₂O₂^[8]、HCl-H₂O₂^[10,14] 四种体系。但是当处理 Sn-Ag-Cu 系焊锡样品时,需采用 HCl-H₂O₂ 体系消解,由于 Ag 的存在,需加入过量 HCl 以防止氯化银沉淀的生成^[10],为降低基体效应,在少量硫酸存在的条件下,以 HCl-

HBr 体系挥发除锡^[21]。上述方法虽然能在一定程度上降低基体的干扰,但操作步骤复杂,样品在消解转移过程中容易造成损失和沾污,使铅的空白偏高。盐酸易引入氯多原子离子,且在样品稀释过程中同样容易生成氯化银沉淀,硫酸易与铅形成硫酸铅沉淀,因此易造成测定结果偏低的现象。硝酸被认为是 ICP-MS 分析最理想的酸介质^[22], H_2O_2 是一种弱酸性氧化剂,能在较低温度下分解成高能态活性氧,但采用 HF-HNO₃-H₂O₂ 体系时,随着 H₂O₂ 的逐滴加入会释放出大量热量,此时金属锡在高温下与浓硝酸生成难溶于水的 β-锡酸。通过大量实验表明,采用 H₂O₂-HF 体系能够在较短的时间内实现焊锡样品的完全溶解。综上,最终在进行样品消解前处理时采用 H₂O₂-HF 体系。

样品前处理过程如下:准确称取 0.20~0.25 g(精确到 0.000 01 g) Sn-Ag-Cu 系焊锡样品于高压消解罐聚四氟乙烯内杯中,按照最佳稀释比,以重量法准确加入配制好的²⁰⁷Pb 同位素稀释剂溶液。向加入稀释剂的焊锡样品中加入 1 mL H₂O₂,再逐滴缓慢滴加 0.5 mL HF,待消解完全后,用 5% HNO₃ 转移至高密度聚丙烯塑料瓶中,准确稀释至约 30 g,待测。同时做空白实验。

最佳稀释比的计算是根据同位素稀释剂、铅天然溶液以及焊锡样品中铅元素同位素比值的测定结果,按照公式(1)计算:

$$R_{b,208/207} = \sqrt{R_{z,208/207} \times R_{x,208/207}} \quad (1)$$

其中, $R_{b,208/207}$, $R_{z,208/207}$ 和 $R_{x,208/207}$ 分别为混合样品、天然样品(铅单元素标准物质)和被测样品中²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 同位素比值。

1.4 样品测定

两种“无铅焊锡”比对样品及铅溶液标准物质中铅的同位素丰度均以 MC-ICP-MS 方法测定,采用 SRM 981 同位素标准物质对 Pb 同位素比值进行校正。稀释剂的标定以及 IDMS 方法进行样品测定时均采用 Q-ICP-MS 方法,测定前调整仪器,使其灵敏度适当,氧化物、双电荷产率分别小于 1% 和 2%。仪器的测量条件列于表 1。测定结果按照式(2)和式(3)计算:

$$C_y = \frac{R_z - R_{b'}}{R_{b'} - R_y} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n R_{iy} M_i}{\sum_{i=1}^n R_{ix} M_i} \cdot \frac{m_z}{m_y} \cdot C_x \quad (2)$$

$$C_x = \frac{R_y - R_b}{R_b - R_x} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n R_{ix} M_i}{\sum_{i=1}^n R_{iy} M_i} \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot C_y \quad (3)$$

公式(2)用于稀释剂的标定,式(3)用于样品测定。其中, x 、 y 和 z 分别代表样品、稀释剂和铅单元素标准物质, b' 代表稀释剂和铅单元素标准物质的混合溶液, b 代表样品和稀释剂的混合物, C 为浓度, m 为称样量, M_i 为同位素 i 的核质量, R 为测定的同位素丰度。

表 1 Q-ICP-MS 测量参数

Table 1 Operation parameters of Q-ICP-MS

| 参数 | 设置条件 |
|-----------|------------|
| RF 功率 | 1 350 W |
| 采样深度 | 9.0 mm |
| 载气流速 | 0.93 L/min |
| 辅助气流速 | 0.10 L/min |
| QP Bias | -5.0 V |
| OctP Bias | -7.0 V |
| 积分时间 | 1 s |
| 采集时间 | 100 s |

2 结果与讨论

2.1 基体效应的影响

虽然同位素稀释质谱法是基于同位素比值的测量,在一定程度上能够降低基体效应,但因焊锡消解样品中含有大量的锡基体,在采用 MC-ICP-MS 对样品进行铅元素同位素丰度以及 Q-ICP-MS 对焊锡中铅含量进行测定时,基体效应会影响²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 比值的测定,从而影响测量结果的准确度。根据经验,对样品进行稀释能够降低基体效应的影响,因此在进行样品测定前,首先考察了样品溶液中不同 Sn 含量对²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 比值测定结果的影响。将 CCQM-P119 比对样品消解后的溶液分别稀释 60、120、240、480、960 倍(样品中铅的浓度约为 100、50、25、12.5、6.25 μg/L,考虑到²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 比值测定结果的精度和准确度,未对样品进一步稀释),此时各溶液中对应的 Sn 含量约为 108、54、27、13.5、6.7 mg/L。采用 MC-ICP-MS 法对焊锡样品中铅的同位素丰度进行测定,并分别将²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 测定值代入式(3)进行样品浓度的计

算。实验结果表明,随着样品的逐级稀释, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 同位素比值呈增大趋势,并逐渐接近天然丰度,焊锡样品中铅含量结果逐步降低,示于图 1。当 Sn 的浓度低于 13.5 mg/L 时, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值接近天然校准溶液中的比值 2.451 41,可见此时基体效应基本可以消除。相应的,此时铅的测定结果在理论上比较接近真实值。考虑到 MC-ICP-MS 与 Q-ICP-MS 对铅元素丰度测量以及样品中 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值测量的准确度,在进行高含量样品(CCQM-P119 样品)测定时,丰度测量结果采用稀释 480 倍(Sn 浓度约为 13.5 mg/L)时获得的结果进行计算,测定时样品稀释到相近的浓度;而在进行低含量样品(CCQM-K88 样品)测定时,同位素丰度测量结果采用稀释 960 倍(Sn 浓度约为 6.7 mg/L)时获得的结果进行计算。从图 1 可以看出:当采用不同的 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 测定比值时,不同基体浓度下得到最终测定结果的最高值与最低值相差 0.7%。这说明虽然同位素稀释质谱法能够在一定程度上降低基体效应的影响,但当基体含量高时,要获得样品中痕量铅的准确测定结果,必须考察基体效应对 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值测定的影响,这对于国际比对和标准物质定值等需要高准确度测量而言显得尤为重要。

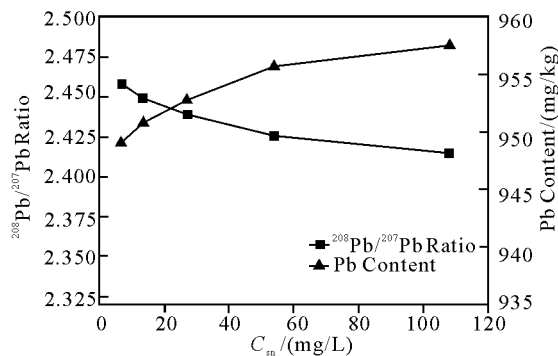


图 1 Sn 含量对 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 同位素比值及测定结果的影响

Fig. 1 Effect of Sn concentration on the ratio determination of $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and determination results

2.2 铅同位素丰度比的测定

在对样品进行测定时,同位素稀释剂的标定和样品测定同时进行。标定同位素稀释剂时,配制基准试剂(由铅单元素溶液标准物质稀释)的浓度与样品的浓度相当。在适当灵敏度条件下,

将样品稀释至适当的倍数使各同位素在脉冲模式下进行测定,且尽量使各同位素的计数值较高,以保证丰度测定的精度。为提高测量结果的可靠性,在测定过程中样品溶液和铅标准溶液交替进行,以标准溶液 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的测量值与参考值计算校正因子,采用括号法校正仪器漂移等造成的影响。

2.3 测定结果

按照 1.4 中的程序对 CCQM-P119 和 CCQM-K88 国际比对“无铅焊锡”样品中的铅进行测定。两次比对均有 10 个国家计量实验室参加,要求报送 5 个数据,中国计量科学研究院 IDMS 测定结果列于表 2。各实验室在样品消解过程中均未进行挥发锡的前处理,相应的测定方法及测定结果分别示于图 2 和图 3(图 3 结果可查询网页 <http://kcdb.bipm.org/appendixB/>),图中方框内标出的结果为本研究(中国计量科学研究院 IDMS 法)测定结果。

从比对结果可以看出, IDMS 法与其他相对法比较具有较小的不确定度,且各国家计量院的测定结果比较接近。虽然 CCQM-K88 的测定难度较大,但此次比对结果的一致性较好,从结果的等效度上来看, IDMS 法优势明显。在两次比对中,中国计量科学研究院对高、低含量 Pb 的测定结果精度分别为 0.28% 和 0.45%,明显优于文献报道的 1.4% 和 2.7%^[10] 结果。两次测定结果与参考值的偏差分别为 0.52% 和 -0.71%,造成偏差的原因可能来自于采用括号法校正漂移时,基体效应或仪器信号瞬间漂移导致校正系数的不稳定,但在本研究中基体对校正系数的影响较小^[23],两次比对获得了很好的等效度,也进一步验证了该方法的准确性和可靠性,结果示于图 4。

2.4 不确定度评定

在对样品中铅含量进行测定时,由于稀释剂标定和混合样品测定在同一批次进行,丰度比测量条件大致相同,且两次使用 IDMS 计算公式,由两者单独测定引入的系统误差可以抵消,因此 A 类标准不确定度主要为稀释剂标定和混合样品测定时测量结果的标准偏差。B 类标准不确定度则主要来源于稀释剂标定所用 Pb 基准溶液的不确定度、样品称量等引入的不确定度。不确定度评定结果列于表 3。

表 2 CCQM-P119 和 CCQM-K88“无铅焊锡”中铅的 IDMS 法测定结果

Table 2 The results of Pb in lead-free solder of CCQM-P119 and CCQM-K88 by IDMS

| 比对类型 | 称样量/g | 稀释剂/g | 混合液中 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 测定值 | 样品中 Pb 含量/(mg/kg) | 平均值/ (mg/kg) | RSD/% | 参考值* / (mg/kg) |
|-----------|----------|----------|---|----------------------|-----------------|-------|-------------------|
| CCQM-P119 | 0.192 00 | 1.064 14 | 0.611 84 | 953.1 | 950.8 | 0.28 | 945.9 |
| | 0.192 88 | 0.926 02 | 0.662 62 | 949.4 | | | |
| | 0.191 68 | 1.019 93 | 0.625 13 | 950.2 | | | |
| | 0.192 82 | 0.927 40 | 0.661 22 | 947.6 | | | |
| | 0.193 66 | 1.025 30 | 0.628 30 | 953.9 | | | |
| CCQM-K88 | 0.228 02 | 0.232 37 | 0.656 12 | 195.6 | 195.8 | 0.45 | 197.2 |
| | 0.225 78 | 0.214 54 | 0.682 40 | 196.1 | | | |
| | 0.225 30 | 0.201 41 | 0.706 81 | 197.1 | | | |
| | 0.228 08 | 0.202 81 | 0.709 45 | 194.7 | | | |
| | 0.229 73 | 0.233 92 | 0.659 60 | 195.6 | | | |

注：* CCQM-P119 参考值为各计量实验室所有测定结果的中位值；CCQM-K88 参考值为 IDMS 法测定结果的中位值

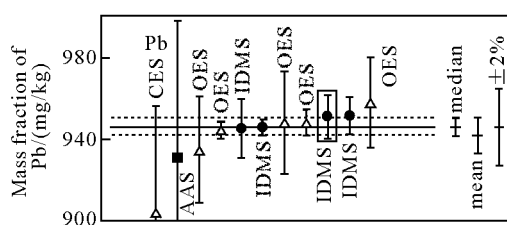


图 2 CCQM-P119 “无铅焊锡”
中铅研究型国际比对结果

Fig. 2 Results for Pb of CCQM-P119

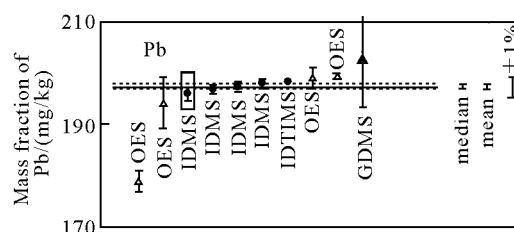


图 3 CCQM-K88 “无铅焊锡”
中铅关键比对结果

Fig. 3 Results for Pb of CCQM-K88

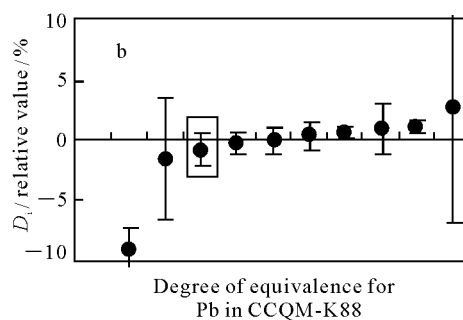
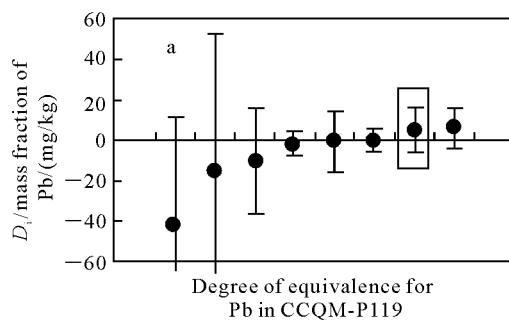


图 4 CCQM-P119(a)和 CCQM-K88(b)中铅的等效度

Fig. 4 Degree of equivalence for Pb in CCQM-P119(a) and CCQM-K88(b)

3 结论

建立了同位素稀释质谱法测定 Sn-Ag-Cu 系焊锡中铅的准确测定方法。采用 H_2O_2 -HF 体系消解样品，避免了使用盐酸在消解和稀释过程中易形成氯化银，使用硝酸易生成 β -锡酸难溶物的问题，操作简单并且加快了样品的消解速度。即使如此，对于含有大量锡的焊锡样品，通过考察样品基体对 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 丰度比测定以及最终结果的影响，表明该类样品基体效应的影响不容忽视，在同位素稀释质谱法测定前必须采用

适当的方式降低基体的干扰。实验结果表明，对于含有大量锡基体的 Sn-Ag-Cu 系焊锡样品，在进行测定时，当样品溶液中 Sn 含量小于 13.5 mg/L 时，基体效应的影响基本消除。本工作采用逐级稀释的方式，结合同位素稀释质谱法对国际比对两种 Sn-Ag-Cu 系焊锡样品中的铅进行了准确测定，与其他传统方法相比，该方法准确度高、不确定度小，比对结果等效一致，进一步验证了该方法的准确性和可靠性，适用于焊锡标准物质的定值。

表 3 焊锡中 Pb 测定结果各项相对标准不确定度及合成标准不确定度

Table 3 Uncertainty for lead amount content measurement in CCQM-P119 and CCQM-K88

| 参 数 | 量值 | | 单 位 | 标准不确定度 | | 参数描述 | 类 型 |
|--------|----------|----------|--------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|--------|
| | P-119 | K-88 | | P-119 | K-88 | | |
| c_y | 188.9 | 188.3 | mg/kg | 3.29×10^{-4} | 3.29×10^{-4} | ^{207}Pb 稀释剂的标定结果 | A |
| B | 7 | 5 | ng | | | 过程空白 | A |
| R_s | 2.370 44 | 2.370 44 | | 2.40×10^{-4} | 2.40×10^{-4} | SRM981 丰度 | B |
| R_b | 0.611 8 | 0.656 3 | | 2.21×10^{-3} | 1.90×10^{-3} | 样品测定时混合样品中 $R_{208/207}$ | A |
| R_b' | 0.636 8 | 0.691 4 | | 2.11×10^{-3} | 1.70×10^{-3} | 标定稀释剂时混合样品中 $R_{208/207}$ | A |
| R_z | 2.451 41 | 2.449 4 | | 2.00×10^{-3} | 4.90×10^{-3} | Pb 天然基准 $R_{208/207}$ | A |
| R_y | 0.181 94 | 0.181 69 | | 1.15×10^{-4} | 7.00×10^{-4} | Pb 稀释剂中 $R_{208/207}$ 丰度比 | A |
| c_x | 996.86 | 197.5 | mg/kg | 1.00 | 0.50 | Pb 天然基准浓度 | B |
| m_x | 0.192 00 | 0.228 02 | g | 4.00×10^{-5} | 4.00×10^{-5} | 样品质量 | B |
| m_y | 1.064 14 | 0.232 37 | g | 2.00×10^{-5} | 4.00×10^{-5} | 样品测定时稀释剂的质量 | B |
| m_y' | 1.085 59 | 0.190 77 | g | 2.00×10^{-5} | 4.00×10^{-5} | 标定稀释剂时稀释剂的质量 | B |
| m_z | 0.202 11 | 0.206 13 | g | 4.00×10^{-5} | 4.00×10^{-5} | Pb 天然基准的质量 | B |
| c_x | 950.8 | 195.8 | mg/kg | 1.17×10^{-3} | 8.70×10^{-3} | 铅的测量结果 | A |
| u_c | 5.3 | 1.3 | mg/kg | | | 合成不确定度 | |
| U_c | 10.6 | 2.6 | mg/kg | | | 扩展不确定度($k=2$) | |

参考文献:

- [1] The European Parliament and the Council of the European Union. Directive 2002/95/EC; on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment [R]. 2003.
- [2] SJ/T 11365—2006 电子信息产品中有毒有害物质的检测方法[S]. 北京:电子工业出版社, 2006.
- [3] 电子信息产品污染控制管理办法[EB/OL]. 2007-03-01. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/gwy/200910/t20091030_180707.htm.
- [4] SUGANUMA K, Advances in lead-free electronics soldering [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5(1): 55-64.
- [5] 钟志光, 翟翠萍, 李 承, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅锡合金焊料中铅镉铬和汞[J]. 理化检验:化学分册, 2007, 43(6): 491-493. ZHONG Zhiguang, ZHAI Cuiping, LI Cheng, et al. ICP-AES determination of lead, cadmium, chromium and mercury in lead-tin solder alloy[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2007, 43(6): 491-493 (in Chinese).
- [6] 纪 杉. ICP-AES 法测定焊锡中多种杂质元素[J]. 现代仪器, 2004,(5):32-33. JI Shan. Determination of multi-elements in soldering tin by ICP-AES [J]. Modern Instruments, 2004, (5):32-33(in Chinese).
- [7] 刘崇华, 钟志光, 卞群洲, 等. ICP-AES 法直接测定锡锭中的 As、Al、Bi、Cd、Cu、Fe、Pb、Se、Sb、Zn [J]. 光谱实验室, 2000, 17(1): 82-84. LIU Chonghua, ZHONG Zhiguang, BIAN Qunzhou, et al. Direct determination of As, Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Se, Sb, Zn in tin ingot by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2000, 17(1): 82-84 (in Chinese).
- [8] 宋小年, 冯天培. 电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯金属锡中痕量杂质元素[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 282-284. SONG Xiaonian, FENG Tianpei. Determination of trace impurities in high-purity metal tin by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(3): 282-284 (in Chinese).
- [9] 段旭川. 同时溶解和 ICP-AES 同时测定焊锡材料中的铅、锡和银[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 122-124. DUAN Xuchuan. Simultaneous dissolution of tin, silver and lead in tin-lead solder alloy and their determinations by ICP-AES [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2006, 25(1): 122-124 (in Chinese).

- [10] 雷宏田,王 静,毛亚蓉. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 Sn-Ag-Cu 系焊锡中铅和镉[J]. 冶金分析, 2011, 31(5):71-73.
LEI Hongtian, WANG Jing, MAO Yarong. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of lead and cadmium in Sn-Ag-Cu system solders[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(5): 71-73 (in Chinese).
- [11] 童玉贵,程 群,林碧芬,等. 氢化物发生-等离子体原子发射光谱法同时测定电子五金元件中汞铅镉铬[J]. 理化检验:化学分册, 2006, 42(10): 841-842.
TONG Yugui, CHENG Quan, LIN Bifen, et al. HG-ICP-AES determination of mercury, lead, cadmium and chromium in electronic hardware components[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2006, 42(10): 841-842 (in Chinese).
- [12] 周世萍,朱光辉,尹家元,等. 超声雾化电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯锡锭中痕量杂质元素[J]. 分析化学, 2002, 30(1): 66-68.
ZHOU Shiping, ZHU Guanghui, YIN Jiayuan, et al. Determination of trace impurities in high purity metal tin by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(1): 66-68(in Chinese).
- [13] 刘 艺. 原子吸收分光光度法测定焊锡材料中的锡和铅[J]. 湖南轻工业高等专科学校学报, 2002, 14(1): 5-7.
LIU Yi. Determination of the content of tin and lead in soldering-tin by spectrophotometra[J]. Journal of Hunan Light Industry College, 2002, 14(1): 5-7(in Chinese).
- [14] 王 涛. 石墨炉原子吸收法测定高纯锡中的杂质元素[J]. 山东冶金, 2000, 22(5):58-59.
WANG Tao. Determination of trace impurity in high pure tin by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Shandong Yejin, 2000, 22(5):58-59(in Chinese).
- [15] GB/T 3260.4—2000 锡化学分析方法 铅量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2000.
- [16] 毛振伟,林淑钦,陈树榆,等. X 射线荧光基本参数法测定焊锡中的锡和铅[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(2):117-118.
MAO Zhenwei, LIN Shuqin, CHEN Shuyu, et al. X-Ray fluorescence determination of Sn and Pb in tin solder using the fundamental parameter method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1992, 12(2):117-118(in Chinese).
- [17] 周 涛,王 军,逯 海,等. 同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱法测量国际比对红酒样品中铅的含量[J]. 同位素, 2007, 20(4): 232-235.
ZHOU Tao, WANG Jun, LU Hai, et al. Determination of lead in red wine for CCQM-K30 international comparison by using ID-ICPMS [J]. Journal of Isotopes, 2007, 20(4): 232-235 (in Chinese).
- [18] 逯 海,马联弟,韦 超,等. IDMS 在 ABS 标准物质汞定值中的应用[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(12):1 098-1 102.
LU Hai, MA Liandi, WEI Chao, et al. Certification of mercury in ABS by using isotope dilution mass spectrometry[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(12):1 098-1 102 (in Chinese).
- [19] 冯流星,马联弟. 同位素稀释质谱法测定聚丙烯塑料中 Pb 的含量[J]. 中国测试技术, 2008, 34(1): 110-112.
FENG Liuxing, MA Liandi. Determination of Pb content in polypropylene with ID-ICP-MS [J]. China Measurement Technology, 2008, 34(1): 110-112(in Chinese).
- [20] VOGL J, LIESEGANG D, OSTERMANN M, DIEMER J, et al. Producing SI-traceable reference values for Cd, Cr and Pb amount contents in polyethylene samples from the polymer elemental reference material (PERM) project using isotope dilution mass spectrometry[J]. Accred Qual Assur, 2000, (5):314-324.
- [21] IEC 62321 Ed1 Electrotechnical products-determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexvalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers): Determination of lead and cadmium metals by ICP-OES, ICP-MS and AAS[S].
- [22] JARVIS K E, GRAY A L, HOUK R S. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹 明,李 冰,译. 北京:原子能出版社, 1997.
- [23] FENG L X, WANG J, CHAO J B, et al. Quantification of matrix effects in the determination of lead content in soldering tin by ICP-IDMS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, (12): 1 676-1 680.