



中华人民共和国国家标准

GB/T 37403—2019

薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)用 四甲基氢氧化铵显影液

Tetramethylammonium hydroxide developer for thin film transistor-liquid
crystal display(TFT-LCD)

2019-05-10 发布

2019-09-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 技术要求 1

4 试验方法 3

5 检验规则 4

6 包装、标志、运输和贮存 5

附录 A（规范性附录） 四甲基氢氧化铵的测定 6

附录 B（规范性附录） 碳酸根离子的测定 自动电位滴定法 10

附录 C（规范性附录） 氯离子的测定 离子色谱法 13

附录 D（规范性附录） 甲醇的测定 顶空气相色谱法 15

附录 E（规范性附录） 金属离子的测定 电感耦合等离子体质谱法 18

附录 F（规范性附录） 颗粒数的测定 21

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC 203)提出并归口。

本标准起草单位:杭州格林达化学有限公司、中国电子技术标准化研究院。

本标准主要起草人:尹云舰、陈玉英、王香、周利超、裴会川、曹可慰。

薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)用 四甲基氢氧化铵显影液

1 范围

本标准规定了薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)用四甲基氢氧化铵显影液的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)用四甲基氢氧化铵显影液。

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 190 危险货物包装标志

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 605 化学试剂 色度测定通用方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9725 化学试剂 电位滴定法通则

GB/T 11446.1 电子级水

GB/T 11446.9 电子级水中微粒的仪器测试方法

GB 15258 化学品安全标签编写规定

GB 50073—2013 洁净厂房设计规范

JJF 1159—2006 四级杆电感耦合等离子体质谱仪标准规范

3 技术要求

3.1 性状

无色透明液体,浓度高时,有滑腻感。具有强碱性,有腐蚀性,高温下易分解。易吸收空气中的二氧化碳,溶于水、乙醇。

3.2 技术指标

技术指标应符合表1的规定。

表 1

项目	型 号 规 格								
	C-25			C-20			C-2.38		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
色度 Hazen ≤	5	5	5	5	5	5	5	5	5
四甲基氢氧化铵 %	25±0.03	25±0.05	25±0.10	20±0.03	20±0.05	20 ±0.10	2,380± 0.003	2,380± 0.005	2,380± 0.01
碳酸根离子 mg/kg ≤	50	50	100	50	50	100	15	20	30
氯离子 mg/kg ≤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
甲醇 mg/kg ≤	40	40	40	40	40	40	10	10	10
锂(Li) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
硼(B) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钠(Na) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
镁(Mg) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
铝(Al) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钾(K) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钙(Ca) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钛(Ti) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钒(V) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
铬(Cr) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
锰(Mn) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
铁(Fe) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钴(Co) μg/kg ≤	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10

表 1 (续)

项目	型号规格								
	C-25			C-20			C-2.38		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
镍(Ni) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
铜(Cu) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
锌(Zn) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
砷(As) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钼(Mo) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
银(Ag) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
镉(Cd) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
锡(Sn) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
锑(Sb) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
钡(Ba) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
铅(Pb) $\mu\text{g}/\text{kg} \leq$	0.5	1	10	0.5	1	10	0.1	1	10
颗粒数($\geq 0.5 \mu\text{m}$) 个/mL $\leq$	30	50	100	30	50	100	10	30	50

4 试验方法

4.1 一般规定

4.1.1 本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中第 5 章规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

4.1.2 本标准中所用称量设备在没有注明其他要求时,均指电子天平,最小分度值为 0.000 1 g。

4.2 色度的测定

按 GB/T 605 规定进行测定。

4.3 四甲基氢氧化铵的测定

标准中利用酸碱中和滴定法和自动电位滴定法检测薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)用四甲基氢氧化铵显影液中的四甲基氢氧化铵含量。采用自动电位滴定法可提高检测的准确度和精密度。四甲基氢氧化铵的含量按 A.1 和 A.2 的规定进行测定。

4.4 碳酸根离子的测定

按附录 B 的规定进行测定。

4.5 氯离子的测定

按附录 C 的规定进行测定。

4.6 甲醇的测定

按附录 D 的规定进行测定。

4.7 金属离子的测定

按附录 E 的规定进行测定。

4.8 颗粒数的测定

按附录 F 的规定进行测定。

5 检验规则

5.1 检验分类

5.1.1 出厂检验

由生产厂的质量检验部门进行检验,应符合以下要求:

- a) 出厂检验项目为本标准规定的全部技术要求。检验结果的判定应按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法进行。检验结果中如有一项指标不符合标准的要求时,应重新对该批产品加倍取样,对不合格项目进行复验,如仍不合格,则判该批产品为不合格。
- b) 产品出厂时应附有安全技术说明书和质量证明书。

5.1.2 型式检验

型式检验项目为本标准规定的全部技术要求。型式检验结果中如有一项指标不符合标准的要求时,则判定型式检验未通过。有下列情况之一时应进行型式检验:

- a) 新产品或老产品转厂生产的试制定型时;
- b) 正式生产后,如结构、材料、工艺有较大的改变,可能影响产品的性能时;
- c) 正式生产时,应进行定期检验;
- d) 产品长期停产后,恢复生产时;
- e) 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时。

5.2 组批与抽样

5.2.1 以同一条产品生产线上、同一原料、同一生产工艺、同一包装容器的产品视为一批。

5.2.2 采样方法为将包装置于 GB 50073 —2013 中 3.0.1 规定的 2 级洁净工作环境中,放置不少于 30 min。工作人员穿戴防护用具,按 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的规定进行采样。

5.2.3 所采样品不少于 800 mL,将所采样品混匀,分装于两个清洁干燥的高密度聚乙烯(HDPE)瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名(生产厂自己采样品时可简化标签)。一瓶用于检验,另一瓶保存至少 12 个月备查。

6 包装、标志、运输和贮存

6.1 采用包装专用高纯容器:密封小开口高密度聚乙烯桶或聚四氟乙烯内膜桶,或内衬聚四氟乙烯的槽车包装。

6.2 产品外包装上应有牢固清晰的标志,内容可包括:商标、公司名称、产品名称、批号、产品生产日期和失效日期、净重等,并有“危险化学品”的字样、生产许可证编号及标志、本标准编号及 GB 190 规定的“腐蚀性物质”标志。显影液产品的包装贮运标志及安全标签按 GB/T 191 和 GB 15258 规定。

6.3 每批出厂的薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)用四甲基氢氧化铵显影液都应附有安全技术说明书和质量证明书。质量证明书内容包括:生产企业名称、产品名称及批号、产品生产及失效日期、净重、质检员及质检日期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

6.4 产品在搬运和运输过程中,要轻提轻放,防止破损。严禁烈日暴晒和猛烈撞击,严禁与有毒物质混运,防止污染。

6.5 应贮存在阴凉、干燥、通风隔热处,与性质相互抵触的物质分开存放,并明确标识,避免容器物理性损坏导致物品泄露。远离热源、火源和氧化剂。有效期 12 个月。

附 录 A
(规范性附录)
四甲基氢氧化铵的测定

A.1 方法 A——酸碱中和滴定

A.1.1 方法提要

试样溶液中加入氯化钡溶液,将溶液中含有的碳酸根离子转化为碳酸钡沉淀,然后以酚酞为指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液红色消失。

A.1.2 试剂

A.1.2.1 氯化钡溶液:100 g/L,称取 11.73 g 含结晶水(2 个结晶水)的氯化钡,溶于水中,并稀释至 100 mL。

A.1.2.2 酚酞指示液:10 g/L。

A.1.2.3 盐酸标准滴定溶液:

- a) 盐酸标准滴定溶液 1: $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$;
- b) 盐酸标准滴定溶液 2: $c(\text{HCl})=1.0 \text{ mol/L}$ 。

A.1.3 分析步骤

准确称取规定量的试样,精确至 0.000 1 g。注入 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 10 mL 氯化钡溶液,静置 30 s,再加入 50 mL 水和 2 滴~3 滴酚酞指示液,选择合适的盐酸标准滴定溶液滴定至溶液红色消失,记下滴定所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积。在相同条件下做空白,记录空白所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积。不同浓度的显影液称取对应的样品质量,见表 A.1。

表 A.1

项目	型号规格		
	C-25	C-20	C-2.38
盐酸标准滴定溶液浓度 mol/L	1.0	1.0	0.1
样品质量 g	13	16	13
注:称取样品质量以所消耗盐酸标准滴定溶液体积占滴定管量程的 70%为宜,此处以 50 mL 酸式滴定管为例。			

A.1.4 计算

显影液中四甲基氢氧化铵的含量以“ w_1 ”计,数值以“%”表示,按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{\frac{V_1 - V_0}{1\,000} \times cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V_1 ——滴定试样时消耗盐酸标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白时消耗盐酸标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 M ——四甲基氢氧化铵的摩尔质量,数值为 91.15,单位为克每摩尔(g/mol);
 m ——样品质量的数值,单位为克(g)。

A.1.5 精密度、结果

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的相对偏差不大于 0.2%。

A.2 方法 B——自动电位滴定法(仲裁法)

A.2.1 方法提要

按 GB/T 9725 规定,将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中,在滴定过程中,参比电极的电位保持恒定,指示电极的电位随被测物质的浓度的变化而变化。在化学计量点前后,溶液中被测物质浓度的变化,会引起指示电极电位的急剧变化,指示电极电位的突跃点即滴定终点。

显影液中四甲基氢氧化铵的氢氧根离子与滴定剂中的氢离子反应形成水,达到等当点时溶液的 pH 值约为 8。

A.2.2 试剂

A.2.2.1 实验用水

符合 GB/T 6682 规定的三级水规格,并按 GB/T 603 规定制备无二氧化碳的水。

A.2.2.2 盐酸标准滴定溶液

同 A.1.2.3。

A.2.3 仪器和装置

A.2.3.1 自动电位滴定仪

A.2.3.1.1 自动电位滴定仪主要组成

主机、加液单元和搅拌装置。

A.2.3.1.2 仪器精密度

自动电位滴定仪主要参数精密度要求如下:

- a) 滴定管体积分辨率:不低于 1/10 000 mL;
- b) 测定分辨率:pH 值为 0.001,电位值为 0.1 mV,温度值为 0.1 °C。

A.2.3.2 电极

选择水相复合 pH 电极,电极的外参比补充液为 3 mol/L 的氯化钾溶液。

A.2.4 测定

A.2.4.1 方法设定参考条件

A.2.4.1.1 推荐仪器工作环境:温度 18 °C~28 °C,相对湿度 30%~80%。

A.2.4.1.2 根据仪器操作规程和产品检测要求,设定相应的检测方法。

A.2.4.2 测定步骤

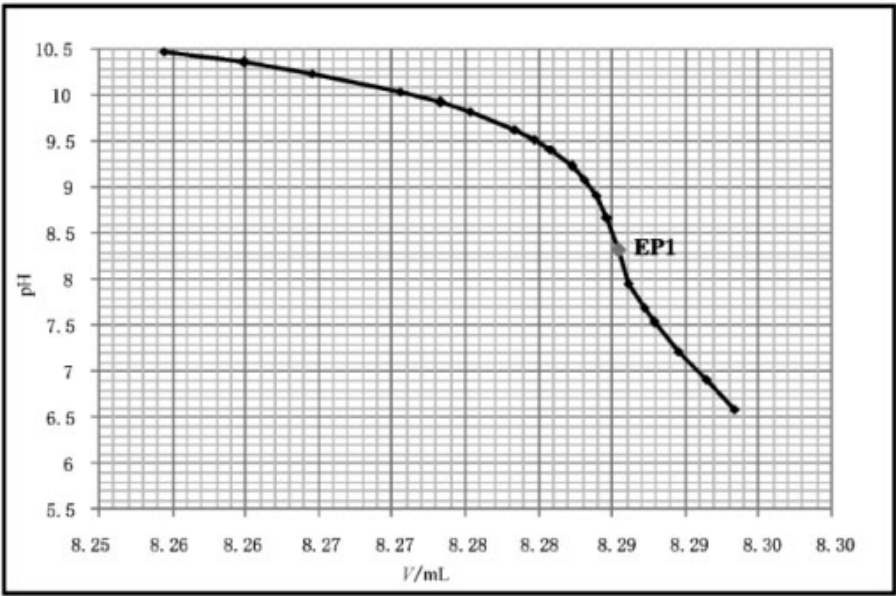
- A.2.4.2.1 连接水相复合 pH 电极,按要求活化电极 15 min。
- A.2.4.2.2 按仪器操作规程,开启自动电位滴定仪,稳定仪器。
- A.2.4.2.3 进入操作界面,调取 A.2.4.1.2 中设定的检测方法。
- A.2.4.2.4 按表 A.2 中的规定,不同浓度的显影液选择对应的盐酸标准滴定溶液,并称取对应的样品质量,精确至 0.000 1 g。样品置于 150 mL 带盖烧杯中,加入 50 mL 水,上机测定。

表 A.2

四甲基氢氧化铵质量分数 %	盐酸标准滴定溶液浓度 mol/L	样品质量 g		
		10 mL 滴定管	20 mL 滴定管	50 mL 滴定管
2.38	0.1	3	5	13
20	1.0	3	6	16
25	1.0	3	5	13

注：称取样品质量以所消耗盐酸标准滴定溶液体积占加液单元中滴定管量程的 70%为宜。

A.2.4.2.5 盐酸标准滴定溶液消耗体积和显影液 pH 值动态曲线如图 A.1 所示。



注：以含 25% 四甲基氢氧化铵显影液的自动电位滴定图为例。采用 10 mL 滴定管,称取表 1 对应的样品量,用 1.0 mol/L 盐酸标准滴定溶液上机滴定。图中 EP1 为自动电位滴定突跃点,即滴定终点。

图 A.1

A.2.5 计算

显影液中四甲基氢氧化铵的含量以“ w_1 ”计,数值以“%”表示,按式(A.2)计算:

$$w_1 = \frac{\frac{V}{1\,000} \times cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

V ——滴定试样时消耗盐酸标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

M ——四甲基氢氧化铵的摩尔质量，数值为 91.15，单位为克每摩尔(g/mol)；

m ——样品质量的数值，单位为克(g)。

A.2.6 精密度、结果

在相同条件下平行测定样品 3 次，要求结果的相对标准偏差(RSD)不大于 0.2%，记录平均值。

附录 B

(规范性附录)

碳酸根离子的测定 自动电位滴定法

B.1 方法提要

按 GB/T 9725 规定,将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中,在滴定过程中,参比电极的电位保持恒定,指示电极的电位随被测物质的浓度的变化而变化。在化学计量点前后,溶液中被测物质浓度的变化,会引起指示电极电位的急剧变化,指示电极电位的突跃点即滴定终点。

盐酸滴定含有碳酸盐的四甲基氢氧化铵溶液时,理论上可产生三个电位突跃,第一个突跃是氢氧根离子与氢离子反应形成水,第二个突跃是碳酸根离子与氢离子反应形成重碳酸根离子,第一个和第二个的突跃点 pH 值均为 8,第三个突跃是重碳酸根离子与氢离子反应形成碳酸,突跃点的 pH 约为 5。测定碳酸根离子时消耗盐酸体积即为第三个突跃点与第二个突跃点对应体积的差值。

B.2 试剂

B.2.1 实验用水

符合 GB/T 6682 规定的三级水规格,并按 GB/T 603 规定制备无二氧化碳的水。

B.2.2 盐酸标准滴定溶液

同 A.1.2.3。

B.3 仪器和设备

B.3.1 自动电位滴定仪

按 A.2.3.1 规定。

B.3.2 电极

按 A.2.3.2 规定。

B.4 测定

B.4.1 方法设定参考条件

B.4.1.1 推荐仪器工作环境:按 A.2.4.1.1 规定。

B.4.1.2 根据仪器操作规程和产品检测要求,设定相应的检测方法。

B.4.2 测定步骤

B.4.2.1 连接水相复合 pH 电极,按要求活化电极 15 min。

B.4.2.2 按仪器操作规程,开启自动电位滴定仪,稳定仪器。

B.4.2.3 进入操作界面,调取 B.4.1.2 中设定的检测方法。

B.4.2.4 按表 B.1 中的规定,不同质量分数的显影液称取对应的样品质量,精确至 0.000 1 g。样品置于 150 mL 带盖烧杯中,在密闭条件下,用盐酸标准滴定溶液 2 进行预中和至溶液 pH 约为 11,此时不计所消耗盐酸体积。

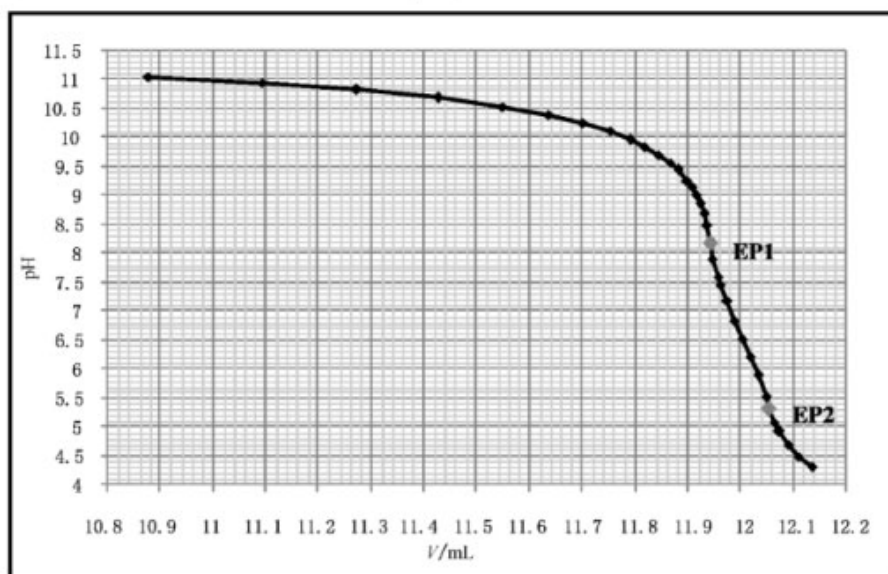
表 B.1

四甲基氢氧化铵质量分数 %	样品质量 g
2.38	50
20	22
25	19

注 1: 四甲基氢氧化铵质量分数为 2.38% 时,样品质量以所消耗高浓度盐酸标准滴定溶液 2 的体积约为 10 mL 为宜。
 注 2: 四甲基氢氧化铵质量分数为 20% 时,样品质量以所消耗高浓度盐酸标准滴定溶液 2 的体积约为 45 mL 为宜。
 注 3: 四甲基氢氧化铵质量分数为 25% 时,样品质量以所消耗高浓度盐酸标准滴定溶液 2 的体积约为 50 mL 为宜。

B.4.2.5 改用盐酸标准滴定溶液 1,在密闭条件下,上机测定。

B.4.2.6 盐酸标准滴定溶液消耗体积和显影液 pH 值动态曲线如图 B.1 所示。



注: 以 25% 四甲基氢氧化铵显影液中碳酸根离子自动电位滴定图为例。称取表 1 对应的样品量,先预加 1.0 mol/L 盐酸标准滴定溶液,再改用 0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液上机滴定。图中 EP1 和 EP2 为自动电位滴定突跃点,测定碳酸根离子时消耗盐酸体积即为 EP2 点与 EP1 点对应体积的差值。

图 B.1

B.5 计算

显影液中碳酸根离子的含量以“ w_2 ”计,数值以“mg/kg”表示,按式(B.1)计算:

$$w_2 = \frac{V_2 - V_1}{1\,000} \times cM \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

V_2 ——测定试样时 EP2 点消耗的盐酸标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——测定试样时 EP1 点消耗的盐酸标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——碳酸根离子的摩尔质量,数值为 60.01,单位为克每摩尔(g/mol);

m ——样品质量的数值,单位为克(g)。

B.6 精密度、结果

在相同条件下平行测定样品 3 次,要求结果的相对标准偏差(RSD)不大于 20%,记录平均值。

附录 C

(规范性附录)

氯离子的测定 离子色谱法

C.1 方法提要

经前处理的四甲基氢氧化铵显影液样品注入离子色谱仪,在淋洗液的携带下,流经填充了阴离子交换树脂的分离柱。由于待测离子的离子半径大小、电荷多少和其他性质的不同,对阴离子交换树脂的亲合力各异,故在淋洗液和交换树脂之间的分配系数也不相同。在分离柱中,经过多次洗脱与交换后,不同的阴离子依次被分离开来,然后流过阴离子抑制器以降低溶液的背景电导,最后通过电导检测器,依次对阴离子进行测量,保留时间定性,峰高或峰面积定量。

C.2 试剂和材料

C.2.1 实验用水

应符合 GB/T 11446.1 中规定 EW-I 级电子级水。

C.2.2 氮气

纯度不低于 99.99%。

C.2.3 氯离子标准储备液 1

质量浓度为 1 000 mg/L。

C.2.4 氯离子标准储备液 2

质量分数约 1 mg/kg。使用精密移液器准确移取 0.1 mL 氯离子标准储备液 1,溶于盛有约 100 g 水中,配制浓度按实际称量计算,摇匀备用。

C.2.5 氯离子标准应用液

在临用前用水稀释成五个不同浓度的氯离子标准应用液。分别准确称取 1 g, 3 g, 6 g, 9 g, 12 g 的氯离子标准储备液 2 至样品瓶中,加水稀释使得溶液总量 100 g,准确称量,摇匀,得到氯离子标准应用液质量分数为:10 $\mu\text{g/kg}$, 30 $\mu\text{g/kg}$, 60 $\mu\text{g/kg}$, 90 $\mu\text{g/kg}$, 120 $\mu\text{g/kg}$ 。

C.3 仪器和设备

C.3.1 离子色谱仪

推荐选用以下配置:

- 自动淋洗液发生器:氢氧化钾(KOH)淋洗液发生装置;
- 色谱柱:阴离子交换柱;
- 抑制器:电化学自再生阴离子抑制器;
- 检测器:电导检测器,分辨率不大于 1.0×10^{-10} S。

注：也可选择其他适合检测氯离子的离子色谱仪配置。

C.3.2 样品瓶

全氟烷氧基树脂(PFA)瓶。

C.3.3 移液器

100 μL ~1 000 μL 精密微量移液器。

C.3.4 注射器

1 mL 注射器。

C.4 测定

C.4.1 推荐的仪器操作条件

推荐的仪器操作条件如下：

- a) 柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；
- b) 淋洗液浓度：26 mmol/L；
- c) 淋洗速率：1.0 mL/min；
- d) 抑制器电流：65 mA；
- e) 样品进样量：20 μL 。

注：可选择合适的阴离子分离柱、淋洗液及再生液的浓度和流速、进样的体积大小以及适宜的检测器灵敏度。

C.4.2 测定步骤

C.4.2.1 按照仪器操作规程开启离子色谱仪，按 C.4.1 推荐的仪器操作条件设置参数，仪器预热至基线稳定。

C.4.2.2 按 C.2.5 要求配制各梯度氯离子标准应用液，并将氯离子标准应用液依次按质量分数由低到高注入离子色谱仪，每个标准应用液平行测定两次。每个标准测定完毕后需用电子级水清洗离子色谱仪。

C.4.2.3 以氯离子质量分数为横坐标，峰高或峰面积的平均值为纵坐标，绘制氯离子标准曲线。

C.4.2.4 试样经中和处理后进入离子色谱仪检测，相同条件下做空白。用保留时间定性，根据峰高或峰面积定量，在标准曲线上查出氯离子的质量分数。

C.5 计算

显影液中氯离子的含量以“ w_3 ”计，数值以“ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ”表示，按式(C.1)计算：

$$w_3 = \frac{cV}{V_0} \quad \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

式中：

c ——从氯离子标准工作曲线上查得试样中氯离子质量分数的数值，单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

V ——样品中和处理后的总体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_0 ——移取试样体积的数值，单位为毫升(mL)。

C.6 精密度、结果

在相同条件下平行测定样品两次，要求结果的相对标准偏差(RSD)不大于 10%，记录平均值。

附录 D

(规范性附录)

甲醇的测定 顶空气相色谱法

D.1 方法提要

在密闭的瓶内,在一定温度下,甲醇分子从液相中逸出液面至气相中,经过一定时间后甲醇分子在气液两相之间达到动态平衡,此时甲醇在气相中的浓度和液相中的浓度成正比,气相中的甲醇经毛细管柱分离,氢火焰离子化检测器检测,保留时间定性,峰高或峰面积定量。

D.2 试剂和材料

D.2.1 氢气和载气

气体纯度不低于 99.99%。使用前需用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等净化处理。

D.2.2 空气

无腐蚀性杂质,使用前进行脱油、脱水处理。

D.2.3 甲醇

色谱纯。

D.2.4 甲醇标准储备液

1 000 mg/L 甲醇标准储备液,按 GB/T 602 规定配制。

D.2.5 甲醇标准应用液

在临用前用水稀释成五个不同质量分数的甲醇标准应用液。分别准确移取 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL, 10 mL 的 1 000 mg/L 甲醇标准储备液至样品瓶中,加水稀释使得溶液总量 100 g,准确称量,摇匀,得到甲醇标准应用液质量分数为:20 mg/kg, 40 mg/kg, 60 mg/kg, 80 mg/kg, 100 mg/kg。

D.3 仪器和设备

D.3.1 气相色谱仪

氢火焰离子化检测器(FID)和数据处理系统。

D.3.2 顶空进样装置

顶空进样器或其他等效装置。

D.3.3 顶空瓶

常用的容积为 (22 ± 0.5) mL,具衬聚四氟乙烯(PTFE)的硅橡胶或丁基橡胶垫及铝帽,垫中不应产生会干扰甲醇测定的杂质。

D.3.4 卷压及脱帽工具

用于密封和开启顶空瓶。

D.3.5 样品瓶

全氟烷氧基树脂(PFA)瓶。

D.3.6 移液器

0 mL~5 mL。

D.4 测定

D.4.1 仪器操作参考条件

D.4.1.1 气相色谱仪操作参考条件

气相色谱仪操作参考条件如下：

- a) 色谱柱类型：适合分离显影液中甲醇的极性毛细管色谱柱；
- b) 载气类型：高纯氮气或氦气；
- c) 载气流速：1.5 mL/min；
- d) 检测器类型：氢火焰离子化检测器；
- e) 柱温：85 ℃；
- f) 进样器温度：150 ℃；
- g) 检测器温度：300 ℃。

D.4.1.2 顶空进样装置操作参考条件

顶空进样器操作参考条件如下：

- a) 炉温：70 ℃；
- b) 采样针温度：75 ℃
- c) 样品传输线温度：130 ℃；
- d) 炉压： 1.6×10^5 N/m²；
- e) 加热时间：30 min；
- f) 进样时间：0.05 min。

D.4.2 测定步骤

D.4.2.1 按仪器操作规程，打开气相色谱仪和顶空进样装置，按 D.4.1 仪器操作参考条件设置相应仪器参数，稳定仪器。

D.4.2.2 取 D.2.5 甲醇标准应用液和试样各 10 mL 于顶空瓶中，立即用配套的硅橡胶瓶帽封紧瓶口。

D.4.2.3 按甲醇质量分数由低到高将甲醇标准应用液和试样依次放入顶空进样装置。

D.4.2.4 经过顶空进样装置的加热，达到气液平衡后，取瓶内气相样品注入气相色谱仪检测。

D.4.2.5 以甲醇质量分数为横坐标，峰高或峰面积的平均值为纵坐标，绘制标准曲线。

D.4.2.6 用保留时间定性，根据峰高或峰面积定量，在标准曲线上查出甲醇的质量分数。

D.5 精密度、结果

在相同条件下平行测定试样 3 次,要求结果的相对标准偏差(RSD)不大于 15%,记录平均值。

D.6 方法检出限

准备显影液和定量加入 20 mg/kg 甲醇标准溶液的显影液溶液,调节仪器至最佳工作状态,测定未加标准的显影液和加入标准的显影液中的甲醇含量,连续测定至少 10 次。

检出限以“DL”计,数值以“mg/kg”表示,按式(D.1)计算:

$$DL = 3 \times \frac{cs}{S_1 - S_0} \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

c ——加入显影液中甲醇标准溶液质量分数的数值,单位为毫克每千克(mg/kg)[$c=20$];

s ——未加甲醇标准的显影液中甲醇的峰高或峰面积的标准偏差;

S_1 ——加入甲醇标准的显影液中甲醇的峰高或峰面积平均值;

S_0 ——未加甲醇标准的显影液中甲醇的峰高或峰面积平均值。

未加甲醇标准的显影液中甲醇的峰高或峰面积的标准偏差以“ s ”计,按式(D.2)计算:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

x_i ——未加甲醇标准的显影液中甲醇的峰高或峰面积的数值;

$\bar{x}$ ——未加甲醇标准的显影液中甲醇的峰高或峰面积平均值;

n ——连续测定次数, $n \geq 10$ 。

D.7 加标回收率

准备显影液试样及在试样中加入已知质量分数的甲醇标准溶液,调节仪器至最佳工作状态,测定显影液试样和加入已知浓度的标准溶液中的甲醇峰高或峰面积。

加标回收率应控制在 80%~120%。

加标回收率以“ p ”计,数值以“%”表示,按式(D.3)计算:

$$p = \frac{c_2 - c_1}{c} \times 100 \quad \dots\dots\dots (D.3)$$

式中:

c_2 ——加入甲醇标准的显影液中甲醇质量分数的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_1 ——未加甲醇标准的显影液试样中甲醇质量分数的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——加入甲醇标准溶液质量分数的数值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

附录 E
(规范性附录)

金属离子的测定 电感耦合等离子体质谱法

E.1 方法提要

试样溶液经雾化系统雾化后形成气溶胶,由载气带入等离子体内,在高温和惰性氩气气氛中蒸发、汽化、解离和电离,转化成带正电荷的离子,经离子采集系统进入质谱仪,按离子的质荷比进行分离,各离子质谱峰的强度值与样品中相应离子浓度成正比,可对各元素进行定性或定量分析。

E.2 试剂和材料

E.2.1 实验用水

应符合 GB/T 11446.1 规定的 EW-I 级电子级水。

E.2.2 超纯硝酸

金属离子质量浓度不大于 $1\ \mu\text{g/L}$ 。

E.2.3 调谐液

由仪器供应商提供或者持证调谐溶液,其中离子质量浓度 $1\ \mu\text{g/L}$ 。建议 $4\ ^\circ\text{C}$ 冷藏保存。

E.2.4 多元素标准储备液

持证多元素混合标准溶液,一般离子质量浓度为 $10\ \text{mg/L}$ 。

E.2.5 多元素标准工作液

分别取 E.2.4 多元素标准储备液 $1\ \text{mL}$ 于全氟烷氧基树脂(PFA)瓶中,加 $2\ \text{mL}$ 超纯硝酸,用水稀释至 $100\ \text{mL}$,准确称量,摇匀,此标准工作液中离子质量浓度为 $100\ \mu\text{g/L}$ 。

E.2.6 气体

高纯氩气、高纯氮气,纯度不低于 99.999% 或其他仪器要求的气体。

E.3 仪器和设备

E.3.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

E.3.1.1 一般规定

电感耦合等离子体质谱仪应符合 JJF 1159—2006 中第 4 章的规定,仪器的选型不仅限于四级杆电感耦合等离子体质谱仪。

E.3.1.2 仪器组成

电感耦合等离子体质谱仪主要由进样系统、等离子体源、接口、检测系统和数据处理系统组成。

E.3.2 移液器及吸头

精密微量移液器量程:10 μL ~100 μL ,100 μL ~1 000 μL 。

吸头:洁净的聚丙烯(pp)吸头。

E.3.3 样品瓶

全氟烷氧基树脂(PFA)瓶。

E.4 测定

E.4.1 样品测试液

按 GB 50073—2013 规定,推荐在洁净度等级为 2 级的环境中作业。样品按表 E.1 要求进行处理,稀释剂为电子级水。准确移取 6 份 10 mL 经处理的待测试样,称量,精确至 0.0 001 g,分别置于 6 个 125 mL 的样品瓶中,用移液器依次加入 0 μL 、50 μL 、200 μL 、500 μL 、700 μL 、1 000 μL 多元素标准工作液(E.2.5),用电子级水稀释至 100 g,称量,摇匀待测。

表 E.1

项目	型号								
	C-25			C-20			C-2,38		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
样品稀释倍数	5	5	10	5	5	10	1	1	10

E.4.2 方法设定参考条件

E.4.2.1 推荐仪器工作环境:温度 18 $^{\circ}\text{C}$ ~28 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 30%~80%。

E.4.2.2 根据仪器操作规程和产品检测要求,设定相应的检测方法。

E.4.3 测定步骤

E.4.3.1 按照电感耦合等离子体质谱仪操作说明书开启仪器,优化仪器参数,使仪器达到最佳状态,并稳定 30 min 以上。

E.4.3.2 调取 E.4.2.2 中设定的检测方法,选用标准加入法,依次检测空白试样、不加标准的基体溶液以及一系列样品测试液,每个样品平行测定三次。

E.4.3.3 以加入元素标准工作液质量浓度为横坐标,对应的强度值为纵坐标,绘制标准曲线,将曲线反向延长与横轴相交,交点即为待测元素的浓度。可在同一份基体中,逐级加入浓度成比例的多元素混合标准工作液。

E.5 计算

离子的含量以“ w_i ”计,数值以“ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ”表示,按式(E.1)计算:

$$w_i = \frac{cm}{m_0} \dots\dots\dots (E.1)$$

式中：

c ——标准曲线外延与横轴相交的截距的绝对值，单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

m ——试样稀释后总质量的数值，单位为克(g)；

m_0 ——移取试样的质量，单位为克(g)。

E.6 精密度、结果

在相同条件下测定同一批次产品的3个样品，其结果的相对标准偏差(RSD)不大于10%，记录平均值。

E.7 检出限和回收率

E.7.1 检出限

配制四至五个质量分数成比例的待测元素的标准溶液及空白溶液，调节仪器至最佳工作状态，测定系列标准溶液的强度值，绘制工作曲线，同时连续10次测定空白溶液的质量浓度值。

检出限以“DL”计，数值以“ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ”表示，按式(E.2)计算：

$$\text{DL} = 3 \times \frac{cs}{S_1 - S_0} \quad \dots\dots\dots (\text{E.2})$$

式中：

c ——加入标准溶液质量分数的数值，单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

s ——空白溶液强度值标准偏差；

S_1 ——加标后溶液强度值的平均值；

S_0 ——空白溶液强度值的平均值。

空白溶液强度值的标准偏差以“ s ”计，按式(E.3)计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (\text{E.3})$$

式中：

x_i ——空白溶液单次强度值；

$\bar{x}$ ——空白溶液强度值的平均值；

n ——测定次数， $n \geq 10$ 。

E.7.2 回收率

待测元素的回收率应控制在80%~120%为宜。

准备同体积基体溶液，一份不加标准溶液，一份加入一定质量分数的标准溶液。调节仪器至最佳工作状态，绘制工作曲线。分别测定基体和混合溶液中各元素的质量分数。

回收率以“ p ”计，数值以“%”表示，按式(E.4)计算：

$$p = \frac{c_2 - c_1}{c} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{E.4})$$

式中：

c_2 ——加入标准溶液后元素质量分数的数值，单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

c_1 ——基体溶液中元素质量分数的数值，单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

c ——加入标准溶液质量分数的数值，单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)。

附录 F
(规范性附录)
颗粒数的测定

F.1 方法提要

按 GB/T 11446.9 规定,一束经聚焦的激光垂直于液体电子化学品流向方向入射,化学品中的颗粒将产生光散射效应,散射光的强度与颗粒的大小具有一定的关系,散射光经聚光镜会聚到光电倍增管,将光信号变成电脉冲,电脉冲的数目和幅度分别与化学品中颗粒的数目和直径成正比,电脉冲信号经放大后,输入微机,再经微机处理后,显示或打印检测结果。

F.2 试剂和材料

F.2.1 实验用水

符合 GB/T 11446.1 规定的 EW-I 级水。

F.2.2 基体溶剂

与基体互溶的溶剂。

F.2.3 超纯硝酸

金属离子质量浓度不大于 $1\ \mu\text{g/L}$ 。

F.3 仪器

F.3.1 液体颗粒计数器主要包括进样系统、颗粒计数器、流量测量及控制系统。

F.3.2 液体颗粒计数器其进样系统和检测池不能与待测化学品发生反应,包含的粒径通道有 $0.1\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 可选。

F.4 测定

F.4.1 测试前的准备

按 GB 50073—2013 规定,推荐在洁净度等级为 2 级的环境中操作。按仪器操作规程开启电源,使仪器进入准备工作状态。

F.4.2 测定步骤

F.4.2.1 采样瓶的处理

采样瓶先用电子化学品清洗剂进行浸泡清洗干净,再用 10% 硝酸浸泡 48 h,然后用电子级水冲洗干净,采样瓶贮满电子级水,备用。

F.4.2.2 采样

可采用以下两种方式进行采样：

- a) 选取 F.4.2.1 中的采样瓶，取样前以待测化学品反复冲洗采样瓶。采样量不低于采样瓶容积的 4/5；
- b) 对原包装产品直接测定。

F.4.2.3 样品测试

按仪器的操作规程对样品进行颗粒检测。

F.4.3 计算

显影液中颗粒的含量以“ P ”计，数值以“个/mL”表示，按式(F.1)计算：

$$P = \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{n} \quad \dots\dots\dots (F.1)$$

式中：

- P_i ——第 i 次测量的化学品中的颗粒数，单位为个每毫升(个/mL)；
- n ——测量的次数， $n \geq 5$ 。

F.5 精密度

本方法要求粒径小于或等于 0.3 μm 结果的相对标准偏差(RSD)不大于 30%。

