**稀土行业标准**

**《废弃稀土荧光粉化学分析方法第2部分：铅、镉、汞量的测定-电感耦合等离子体发射光谱法》**

**编制说明**

北京工业大学

2014年10月

目录

[1、任务来源 3](#_Toc393753951)

[2、任务背景 3](#_Toc393753952)

[2.1 稀土荧光粉的应用 3](#_Toc393753953)

[2.1.1 稀土荧光粉在荧光灯中的应用 4](#_Toc393753954)

[2.1.2 稀土荧光粉在CRT中的应用 4](#_Toc393753955)

[2.2 废弃稀土荧光粉的价值 5](#_Toc393753956)

[2.3 废弃稀土荧光粉的危害 6](#_Toc393753957)

[2.3.1 废弃稀土荧光粉中的铅、镉、汞 6](#_Toc393753958)

[2.3.2 铅、镉、汞对人类健康和环境的影响 7](#_Toc393753959)

[2.4废弃稀土荧光粉无害化处理现状 8](#_Toc393753960)

[2.4.1 国外现状 8](#_Toc393753961)

[2.4.2 国内现状 10](#_Toc393753962)

[2.5本标准制定的必要性 11](#_Toc393753963)

[3、标准编制原则 12](#_Toc393753964)

[4、标准编制过程 12](#_Toc393753965)

[5、标准主要内容说明 13](#_Toc393753966)

[6、标准的可行性 16](#_Toc393753967)

[7、与现行法规、标准的关系 16](#_Toc393753968)

[8、标准属性的建议说明 16](#_Toc393753969)

[9、废止现行相关标准的建议 16](#_Toc393753970)

[10、其他应予说明的事项 16](#_Toc393753971)

[11、参考文献 16](#_Toc393753972)

[12、致谢 17](#_Toc393753973)

**1、任务来源**

根据《关于编制2012年稀土国家、行业标准项目计划的通知》的文件要求，北京工业大学承担了《废弃稀土荧光粉化学分析方法 第2部分：铅、镉、汞量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》稀土行业标准的制定任务，项目计划编号2013-0414T-XB，计划完成年限2014年。本部分起草单位、验证单位见下表。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 起草单位 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| 废弃稀土荧光粉化学分析方法 第2部分：铅、镉、汞量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 | 北京工业大学 | 荆门市格林美新材料有限公司 | 赣州艾科锐化工金属材料检测有限公司 |
| 北京有色金属研究院 | 包头稀土研究院 |

**2、任务背景**

**2.1 稀土荧光粉的应用**

稀土发光材料是利用稀土元素独特的电子层结构、采用不同激发方式而使其发光的稀土功能材料，俗称稀土荧光粉。发光(荧光)是物质将其内部以某种方式吸收的能量转化为物体热辐射之外的一种非平衡辐射的过程，又称为“冷光”，这种辐射的持续时间要超过光的振动周期。在一定的激发条件下能发光的材料称为发光材料。稀土元素无论被用作发光（荧光）材料的基质成分，还是被用作激活剂，共激活剂，敏化剂或掺杂剂，所制成的发光材料，一般统称为稀土发光材料或稀土荧光材料。

自从1964年高效稀土红色荧光粉问世以来，稀土发光材料经过近40年的快速发展，己成为信息显示、照明光源、光电器件等领域的支撑材料之一，为社会发展和技术进步发挥着日益重要的作用。目前稀土发光材料已形成三大主流产品：节能灯、显示器和特种光源。其中，灯用荧光粉和显示器用荧光粉是主要消费领域，占稀土在荧光粉中总消费量的90%左右，见表1。

表1 稀土发光材料的主要应用领域（2009年统计数据）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 应用领域 | | 应用产品 | 占稀土发光材料市场需求量的比例/% | 备注 |
| 节能灯生产行业 | | 稀土荧光灯 | 74.13 | - |
| 新兴领域 | 显示显像器材生产行业 | 彩色显像管（CRT） | 2.02 | 传统CRT |
| 液晶显示器背光源(CCFL) | 9.20 | 平板显示 |
| 液晶显示器背光源（LED） | 0.09 |
| 等离子显示屏（PDP） | 3.96 |
| 特种光源生产行业 | 无极灯 | 2.17 | - |
| 全光谱照明灯具 | - |
| 白光LED固态光源 | - |
| 促进植物生长用灯具 | - |
| 紫外线灯具 | - |
| 稀土长余辉（夜光）灯具 | 如防灾残光灯 |
| 稀土长余辉（夜光）标示 | 8.42 | 如道路标示牌 |

资料来源：全国稀土荧光粉灯、协作网

2.1.1 稀土荧光粉在荧光灯中的应用

20 世纪50 年代初期，中国开始生产荧光粉和荧光灯。60 年代初至70 年代末是卤粉生产的发展阶段。1980 年上海复旦大学研制成功稀土三基色荧光粉， 1981 年复旦大学的技术在上海跃龙化工厂和上海荧光材料厂同时转化成产品，在国内首先批量生产铝酸盐体系三基色稀土荧光粉。以后的10 余年几乎都使用铝酸盐系三基色荧光粉，直到20 世纪90 年代中期以后，铝酸盐系的一统局面才被打破，国内磷酸盐系得到开发，并出现快速发展的势头。20世纪末是中国灯用稀土荧光粉的稳定发展时期，进入21世纪，由于生产设备改进和技术创新，稀土荧光粉企业规模扩大、质量提高，中国灯用稀土荧光粉生产企业的整体水平取得长足进步。

近年来，稀土荧光灯的节能环保功效已得到全球性的认同，世界各国尤其是发达国家纷纷用稀土三基色荧光灯取代白炽灯，从而推动了灯用稀土三基色荧光粉的发展。我国成为灯用稀土三基色荧光粉及稀土荧光灯主要生产国家，表2[1]和表3[1]分别列出了1999年以来我国灯用三基色荧光粉产量和2000~2007年紧凑型稀土荧光灯产量。

表2 1999年以来我国灯用三基色荧光粉产量变化（吨，%）[1]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 年份 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |
| 产量 | 220 | 300 | 700 | 900 | 1400 |
| 增长率 | 10.0 | 45.5 | 133.3 | 28.6 | 55.6 |
| 年份 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 |
| 产量 | 1900 | 2500 | 3200 | 6400 | 4200 |
| 增长率 | 35.7 | 31.6 | 28.0 | 100 | -34.4 |

表3 2000~2007年我国紧凑型稀土荧光灯产量（亿只）[1]

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 年份 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |
| 产量 | 4.5 | 7.6 | 8 | 10 |
| 年份 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 |
| 产量 | 12 | 17.6 | 25 | 31 |

2.1.2 稀土荧光粉在CRT中的应用

稀土荧光粉在电视机、示波器和计算机等各类荧光屏和显示器方面显示出十分优越的性能,为人类实现彩电的大屏幕化和高清晰度提供了理想的发光材料。CRT彩电荧光粉作为CRT彩电的显示材料，曾是稀土发光材料中产量最大的品种，受CRT彩电带动CRT荧光粉一度获得高速发展，但是，近年来，由于液晶电视及等离子电视的快速发展，CRT彩电产量逐年下降从而导致CRT彩电荧光粉产量呈下降之势。同时液晶显示器的发展与普及，导致电脑CRT显示器正在被批量报废。

由于人们生活水平不断提高，显示器产品的需求量日益扩大且更新换代速度加快以及国家“以旧换新”、“家电下乡”等政策的推广实施，导致大量阴极射线管(CRT)进入报废处理阶段，成为电子废弃物的重要组成部分。

**2.2 废弃稀土荧光粉的价值**

稀土是不可再生的重要战略资源，因其优良的光、电、磁等多方面特性，被广泛应用于电子信息、冶金机械、石油化工、能源环境、国防军工等多个领域。我国是稀土资源较为丰富的国家，但随着我国国内稀土消费需求增加、大量廉价出口和长期掠夺式开采等因素的影响，我国稀土储量锐减。据相关数据统计，我国稀土资源已由20世纪70年代占世界总量的74%，下降到80年代的69%，90年代末的43%；截止到2009年我国稀土资源仅占全球36.52%[2,3,4]。

随着我国绿色照明工程的实施，现在普及使用的荧光灯中，有40 %～50%已被稀土三基色荧光灯代替。每支稀土三基色荧光灯管中平均含4.5g稀土荧光粉。按照2010年发展规划，我国电光源总产量为80亿支，其中稀土荧光灯15亿支。按此计算，将耗用稀土荧光粉6 000多吨，折合稀土氧化物3 000多吨。2011年我国荧光灯报废量约48亿只[5,6,7]，根据2011年末稀土氧化物的报价信息[8]，仅该年的废弃荧光灯中稀土资源的经济价值就超过了100亿元。若能对这些废弃稀土荧光粉进行高效回收利用，不仅可以减少稀土原生矿产的开采，而且可以形成废弃稀土资源循环利用的产业链条，大幅度提高稀土二次资源的利用效益。

同时，随着科技的发展，我国每年都有大量的电子电器上使用的显示器被当做固体垃圾处理，这不仅污染环境，而且造成稀土资源的极大浪费。我国是电视机的生产大国，2004年生产CRT显像管8 000多万只，电视机7000万台。据统计，2011年我国电视机社会保有量达到5亿台（见图1）[9]，每年报废量超过600万台，且逐年递增。电视机中的主要成分含有玻璃、铜、铁、铝、塑料和一些微量元素(如荧光粉中的稀土金属)等，有效的回收利用，可以大大减缓对原资源的消耗。目前每年约有3000万台以上的电子计算机进入家庭，其中绝大部分计算机的显示设备用的是CRT显示器。

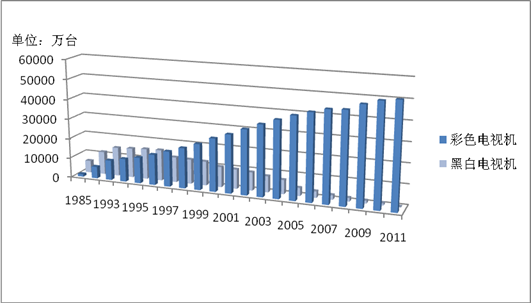


图1 我国居民黑白和彩色电视机社会保有量[9]

在国家倡导建设资源节约型与环境友好型社会，大力发展循环经济创建“美丽中国”的形势下，如能对上述废弃荧光灯和显示器中的稀土进行回收再利用，不仅可以减少稀土原生矿产的开采，而且可以形成稀土利用的循环经济产业链条，大幅度提高稀土资源利用效益。

**2.3 废弃稀土荧光粉的危害**

2.3.1 废弃稀土荧光粉中的铅、镉、汞

荧光灯是一种气体放电灯，汞在灯管内作为气体放电介质存在。荧光灯在工作时需要维持必要的游离汞蒸汽压(0.67～1.33Pa)以保证汞与玻璃、荧光粉以及电极间的化学结合。按照我国2008年发布的行业标准《照明电器产品中有毒有害物质的限量要求》规定，紧凑型荧光灯含汞量不超过5毫克，直管型荧光灯含汞量不超过10毫克。每年荧光灯行业消耗大量的汞。欧美等发达经济体已提出降低荧光灯含汞量的要求。欧盟2010年发布指令规定，从2013年起紧凑型荧光灯（功率小于30瓦）含汞量不得超过2.5毫克；美国相关行业标准中要求紧凑型荧光灯（功率小于25瓦）含汞量不超过4毫克。按中国照明协会统计的每年荧光灯消耗数量，平均每支以5mg计，则一年排放汞量就有2000kg，相当于20万t废旧碱性锌锰电池排放的汞量，折算成五号电池达1000亿只，数量惊人！另外，荧光灯管通常使用铅玻璃，在荧光灯破碎获取废弃荧光粉时会有相当比例的铅玻璃混入荧光粉中。铅玻璃中的氧化铅会在各种自然环境下慢慢被置换析出。这些污染物最终都将进入人类的生存环境，危害人类健康，所以必须要对废弃荧光灯进行处理。

CRT （Cathode Ray Tube）电视和电脑显示器的荧光粉通常以硫化镉作为基质材料，待显示器报废后，有害物质镉进入土壤和水体，被动植物吸收后，随食物链逐渐累积富集，最终进入人体，严重危害人群健康；另外，荧光粉附于CRT的屏玻璃上，其含铅量约4％，回收的荧光粉由于往往含有碎玻璃，引入有害元素铅。

2.3.2 铅、镉、汞对人类健康和环境的影响

铅是对人体危害极大的一种重金属，对神经系统、骨骼造血功能、消化系统、男性生殖系统等均有危害，特别是大脑处于神经系统敏感期儿童对铅有特殊敏感性。研究表明儿童智力低下发病率随铅污染程度加大而升高。儿童体内血铅每上升0.1微克/毫升，儿童智力则下降6—8分。为此美国把普遍认对儿童产生毒血铅含量下限由0.25微克/毫升下降到0.1微克/毫升,世界卫生组织对水中铅的控制线已降到0.01微克/毫升。我国食品重金属残留量限量国家标准规定铅含量：豆类0.8毫克/千克，鲜乳0.05毫克/千克，生活饮用水国家标准限量0.01毫克/升。

镉毒使肌肉萎缩、关节变形、骨胳疼痛难忍，能入睡发生病理性骨折致死亡。镉主要来源工厂排放含镉废水进入河床，灌溉稻田被植株吸收在稻米中积累。若长期食用含镉大米或饮用被镉污染水容易造成骨痛病。我国食品重金属残留限量国家标准规定镉含量：水0.03毫克/千克，蔬菜、蛋白0.05毫克/千克，生活饮用水国家标准限量0.005毫克/升

汞作为一种剧毒物质，会通过皮肤、呼吸或食物进入人体，破坏神经枢导致神经失常，人体一次吸入2.5g汞蒸汽即有生命危险，因此防治汞污染十分重要。早在几十年前，欧洲和美国等发达国家就认识到，含汞的废荧光灯管和高强度汞灯对人体和环境会造成严重的污染，对人类健康、儿童生长也有着一定的不良影响。汞的沸点很低，在常温下即可蒸发，所以废弃的荧光灯管破碎后，会立即向周围散发汞蒸气，瞬时可使周围空气中的汞浓度达到10～20mg/m3，而最新的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）附录A中规定的汞在空气中的参考浓度限值为0.05μg/m3。如果对废旧荧光灯管不加处理或处理处置不当，儿童吸入汞，将会严重影响其生长发育。有害成分汞就会通过皮肤、呼吸或食物进入人体，对人类健康产生极大危害。如果进入水系，被鱼类吸收，再转化为有机汞，毒性将大大增加；人食用这些被污染的鱼类。可能产生致命的疾病。据美国科学家调查，目前地球大气中的汞含量较100年前增加了1倍。人为原因是燃煤发电厂的废气排放及生活垃圾中的荧光灯、水银温度计、含汞电池等。

**2.4废弃稀土荧光粉无害化处理现状**

近几年我国荧光灯的产量上升幅度巨大，从2000年的9.90亿只攀升到了2008年的48.00亿只，年增长率达到19.2%，按照荧光灯使用年限计算，必然会导致我国荧光灯报废量的迅速增长。随着我国电视机和电脑的年报废量和回收量的上升趋势，仅CRT电视回收量已从2003年的1000万台增加到了3000万台以上，但目前对废旧CRT荧光粉的回收处理规模化发展还不够，铅、镉、汞等毒害元素污染排放控制还处于较低水平。

由于我国近年来不断收紧稀土出口，使依赖中国稀土供应的发达国家倍感压力。在这种形势下，国外加紧了对于废旧稀土元素，尤其是稀土发光材料的研究。对于废旧稀土发光材料的回收利用，虽然不同的国家根据本国的实际情况，采取了不同的措施，但是目的基本一致，大多是首先站在环境保护的角度采用不同的措施来尽量避免稀土发光材料中的有毒物质泄露，其次才是站在经济回收价值的角度对回收管理体系进适当的优化。

我国的回收管理体系仍处于起步阶段，缺乏全国性、标准化的节能灯回收体系和制度，针对面广量大的普通居民使用的废弃荧光灯的总回收率不足1%，直接导致了我国下游废旧荧光灯处理企业长期处于“吃不饱”状态，以北京市危险废物处置中心为例，年处理废旧荧光灯的能力达500吨、折合为废荧光灯管400万根的处置中心目前原料极度缺乏，其处理设备仅需开工10天便能处理完一个月回收的废旧荧光灯。

2.4.1 国外现状

日本通过立法、行政、经济、教育等手段，对废旧稀土荧光材料的再生回收利用进行管理，禁止人们随处丢弃废旧荧光材料，使用户自觉地配合回收。2001年日本通产省依据“建设循环型社会基本法”和相关的“资源有效利用促进法”，将废旧荧光灯管及废旧显示器正式列入回收利用产品指针对象，并实施考核再生利用率，从而促进了各企业积极开发再生利用技术和增加处理能力，使再生利用率由2000年的10％将提高到2003年的30％。日本北海道山区的野村兴产株式会社的主要业务之一就是废荧光灯处理，并于2001年12月投资6亿日元，新增2250万只/年的处理能力，使2002年的处理量己达7300t(折合3650万只)，同时取得对从菲律宾进口的废荧光灯管的处理权。日本NKK公司负责废塑料回收的子公司NKK环境公司，早在2000年就从德国引进废荧光灯管的再生装置，2001年即再生600万只灯管，效益较好，2002年又扩大到800万只。

美国对废旧稀土荧光材料的管理方面起步较早。早在1994年6月27日，美国环境保护署(EPA)就对含汞灯的管理做了规定。1999年，美国环境保护署又进一步制定了管理、处置有害废灯管和废灯泡的最终规则，修改了有害废物程序，各州也已经有了自己的管理条例。在废旧荧光灯和废旧CRT显示器的回收与处理方面，美国已建立较为完善的工业体系，较多成熟的处理厂区也分布在不同州区，具有较为成熟的处理工艺与技术。美国的AERC Recycling solutions公司实现对破碎后的荧光灯产生的冒头、玻璃、荧光粉及汞进行系统回收并送往相关部门处理。美国的DAN-X INCOPORATED公司推出了小型可移动的废荧光灯破碎回收设备The Mark2000，一次可破碎60个废荧光灯管。美国的Air Cycle Corporation公司，生产出小型可移动废荧光灯预处理破碎设备Bulb Eater，该设备不仅能将废荧光灯破碎为100%可回收的物质，而且能回收破碎过程产生的99.99%汞蒸汽。

欧盟于2003年统一发布的《关于报废电子电气设备指令》(2002/ 96/EC)和《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(2002/95/EC)是两项强制性的技术法规。其中纳入报废管理的产品包括荧光灯、高压及低压钠灯、其他照明和专用于灯光发射或者控制的照明设备等6种产品，并在产品设计、分类收集和回收处置等方面做出系统规定。德国是欧盟中对于废旧稀土荧光材料再生回收处理较好的国家之一，采取的是社区回收和企业回收相配合的方法，在本国取得了很好的效果。首先社区回收是由社区的收集点从家庭分散回收，然后由运输公司将其运至分拣中心分拣后交由与处理厂进行处理，回收处理费由社区支付，从居民清洁费中支付收集费，而从收集点开始的运输、回收、拆解、填埋等费用均由制造商承担。其次由生产企业直接将废旧荧光材料送到处理厂的方式目前也占有相当大的比例。

2.4.2国内现状

中国有关法律已明确规定含汞的废物为“危险废弃物”，应按危险废弃物的有关规定统一回收处理，我国目前已经出台有关危险废物回收处理的法律法规有：《国家危险废物目录》、《危险废物污染防治技术政策》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《危险废物转移联单管理办法》、《危险废物经营许可证管理办法》等。其中，《国家危险废物目录》第29类“含汞废物”中明确列出“荧光屏及汞灯制造及使用”，就是说无论报废的还是生产过程中的含汞照明灯具，都应该按照《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》而对其进行管理。

在《废家电回收管理条例》中，我国已经开始试行生产责任延伸制度。正在修订的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》也把生产责任延伸制度列入了法律条文。但是针对废旧灯管回收处理的管理以及相关收费政策措施方面还没有具体的、明确的法律层面的支持，在这个领域存在法律空白。而且由于法律措施不到位，带来了大量问题：对汞污染的危害宣传力度不够、政府的财政支持不足、灯管回收处理体系及市场建设不健全。因此亟需出台相关的专门法规，增强全社会的重视程度，并逐步建立回收处理体系和市场培育机制。

2001年12月中国颁布《危险废物污染防治技术政策》规定：各级政府应制定技术、经济政策调整产品结构，淘汰高污染日光灯管，鼓励建立废日光灯管的收集体系和资金机制。加强废日光灯管产生、收集和处理处置的管理，鼓励重点城市建设区域性的废日光灯管回收处理设施，为该区域的废日光灯管的回收处理提供服务。

2001年，中国环境保护公司成立了荧光灯处理技术有限公司，专门承担废旧灯管处理示范工程国债项目的建设。该公司在2003年花了600多万元从瑞典引进废旧荧光灯处理设备，采用干式处理工艺蒸馏回收汞，适宜处理1.83米的荧光灯管和各种U形、环形含汞灯管，解决废旧灯管中汞对环境的污染问题。通过这台设备的处理，荧光灯的玻璃、液态水银灯可以实现再利用。但时至今日，这个废旧灯管处理示范工程仍然因原料不足而苦苦支撑。

2008年4月，国内知名节能灯生产商浙江阳光集团股份有限公司投资1500万元，也从瑞典引进生产设备，对废旧节能灯回收处理系统进行技术改造。如果按年回收处理1200吨（约400万只）废旧节能等计算，可回收利用汞320千克、荧光粉8000千克、碎玻璃1160吨。

2009年7月24日，国家发展改革委与联合国开发计划署、全球环境基因合作的“中国逐步淘汰白炽灯、加快推广节能灯”项目签字仪式在北京举行，这标志着中国绿色照明国际合作进入新的阶段。

依据《全国危险废物和医疗废物处置设施建设规划》，全国规划建设功能齐全的综合性危险废物处置中心31个，新增危险废物处置能力282万t/a。企业新改扩建350万t/a的综合利用和处置处理能力，全部处理当年产生的危险废物，并逐步消化历年贮存的危险废物。对于废旧荧光灯管的处理处置．目前国内基本采用与生活垃圾混合填埋的处理方式。究其原因。首先是我国相关环保法律法规出现管理真空，其次与废灯管处理处置设施建设严重滞后也有密切关系。

我国目前主要采用破碎回收技术处理废旧荧光灯。江苏宜兴市苏南固废处理综合利用厂采用湿法破碎回收技术，该厂1998年建成了江苏省首座含汞灯管处理装置，同时配套建成了废水和废气净化系统，年处理量1500吨含汞灯管。其工艺是将废旧灯管破碎后经过两道工序脱汞和两级漂洗，金属汞和硫酸汞被全部回收利用，清洗后的玻璃也变成原料。酸洗和漂洗废水经处理后循环利用。该工艺回收了玻璃、铝冒和汞，没有回收荧光粉。天津燕捷荧光灯处理技术有限公司2004年从瑞典MRT System AB公司引进废旧荧光灯处理设备，采用干法破碎回收技术。设备由紧凑式破碎分离机和标准蒸馏器两部分组成。工艺过程为先将荧光灯破碎，然后通过分离设备将玻璃、荧光粉和金属材料分开，通过蒸馏器得到汞，玻璃和金属材料送到有关部门进行综合利用，荧光粉被填埋。

**2.5本标准制定的必要性**

在稀土发光材料标准方面，虽然在废旧稀土发光材料无害化处理方面，国外的法律及标准体系已经趋于完善，但是对于废旧稀土发光材料的回收利用工作却仍处于起步期。发达国家目前几乎没有现成的废旧稀土选冶产业，在稀土回收利用研发上可借鉴的经验相对不足，研发成本相对较高，尚未形成成熟可行的技术与装备及产业示范，缺乏废料评价与检测、再生利用技术和污染防控等方面较为统一的标准规范。同样，我国在废旧稀土荧光材料回收再利用相关的标准较少，多规定了荧光粉的性能标准以及测定方法规范，尚无对于废旧稀土发光材料有极其重要作用的回收再利用的有关标准。

就废弃稀土荧光粉的来源而言，目前主要是废弃荧光灯和废弃阴极射线管器荧光粉两大类。其可能含有的稀土元素、其他化学元素以及回收过程可能引入的部分杂质元素，总数可达到十几种，尤其是废弃荧光灯中通常混有Y2O3、La2O3、CeO2、Eu2O3、Tb4O7、P2O5、CaO、SiO2、Al2O3、Na2O、SrO、BaO、MgO、Fe2O3、MnO、PbO、CuO、Hg等元素，废弃显示器荧光粉中可能混有镉、汞、铅元素，一旦废弃处置不当，极易造成环境污染，且也会给循环利用带来诸多问题。根据全国稀土标准化技术委员会年会上的专家意见，建立针对荧光粉废料中上述几种重金属元素(铅、镉、汞)的分析方法标准，将为判断废弃荧光粉的环境影响，制定相应的处理处置工艺和循环利用技术路线提供可靠依据。

**3、标准编制原则**

3.1 根据荧光灯及阴极射线管中荧光粉的生产、应用及报废分析废弃荧光粉中铅镉汞含量的测定范围。

3.2 根据各废弃稀土荧光粉的性质差异及其有害物质的存在形态，针对性的设计各元素的测定方法。

3.3 根据任务落实会议纪要，确定各方法检验的各个要素。

3.4 根据测定元素的不同，最终确定各元素测定方法的允许差。

**4、标准编制过程**

在任务落实会上，广泛地征求了与会专家和代表的意见，在会议结束后北京工业大学又组织了有关专家，对方法起草过程中可能遇到的问题以及对任务落实会议上，征求的与会专家和代表的意见进行了讨论，确定了试验方案。

4.1标准制订过程

4.1.1 2012年2月，填写标准草案；

4.1.2 2013年7月，召开任务落实会。

4.1.3 2012年2月至12月，收集国内外相关标准及技术资料，准备样品，进行探索性试验。

4.1.4 2014年4月，完成方法试验报告和第一次草案稿的编写工作。

4.1.5 2014年5月，进行方法的验证试验和草案稿征求意见工作。

4.1.6 2014年7月，将初审稿、研究报告、验证报告及意见汇总稿上交稀标委同时再次发送到各参加单位。

4.1.7 2014年5月~2014年7月，在研究报告及验证报告的基础上，提出标准预审稿、标准编制说明等，并将研究报告、验证报告、标准预审稿、标准编制说明等（电子版）发送至稀土标委会秘书处。

4.1.8 2014年7月，参加全国稀土标准化技术委员会有关《稀土荧光粉废料化学分析方法》的预审会。

4.2标准实验方法

基于国家标准需具备较广泛的适用性，本试验采用电感耦合等离子体发射光谱法测定铅、镉、汞量，在参考一系列同类分析方法的前提下，充分试验了各种条件对铅、镉、汞量测定的影响，确定了此方法。此方法具有灵敏度高，准确性好，干扰元素少等优点。

4.3反馈意见分析

在本标准起草和编制过程中，起草单位同国内多家稀土生产、应用企业进行了紧密的合作，在验证单位的大力配合下对方法进行了验证，将存在问题及时沟通并改进，顺利完成了方法的试验报告，形成了预审稿。

**5、标准主要内容说明**

5.1 测定范围见表4

表4

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 废弃CRT  荧光粉 | 元素 | 测定范围 / % |
| Pb | 0.1～5 |
| Cd | 0.01～20 |
| 废弃荧光灯  荧光粉 | 元素 | 测定范围 / % |
| Pb | 0.1～5 |
| Hg | 0.01～0.5 |

5.1.1 测定上限的确定

汞

按照我国2008年发布的行业标准《照明电器产品中有毒有害物质的限量要求》规定，紧凑型荧光灯含汞量不超过5毫克，直管型荧光灯含汞量不超过10毫克。以每纸荧光灯中含10毫克Hg，5g荧光粉计，若荧光灯报废后汞全部被荧光粉吸收，则废弃荧光粉中汞含量为0.2%，鉴于实际回收过程中的操作误差，将其上限定为0.5%。

铅

CRT荧光粉涂抹于CRT的瓶玻璃上，数据显示，瓶玻璃的含铅量约4%，假设回收过程中回收的CRT荧光粉含玻璃量较大，则其铅含量趋近于4%，鉴于实际回收过程中的操作误差，将其上限定为5%。由于荧光灯管玻璃为发光管的玻璃，其含铅量并未有特定的数据支持，因此将其与CRT瓶玻璃统一，故废弃荧光灯荧光粉含铅量上限亦定为5%。

镉

对含镉量较高常用的P4荧光粉，一般采用颜色互补的发蓝光的ZnS[Ag]与发黄光的ZnS、CdS[Ag]两种荧光粉以55:45的比例混合制得。对发黄光的ZnS、CdS[Ag]荧光粉，CdS的含量在40%左右[10]，故废弃荧光灯荧光粉含镉量上限亦定为20%。

5.1.1 测定下限的确定

以10倍空白的SD（标准偏差）在工作曲线上所对应的浓度值作为方法的测定下限。各元素的测定下限见下表5：

表5 各元素的测定下限（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| CRT粉 | | 废弃稀土荧光粉 | |
| Pb | Cd | Pb | Hg |
| 0.0006 | 0.0001 | 0.0008 | 0.001 |

以方法的测定下限为依据，根据实际废料含量，将镉汞样品的测量下限统一为0.01%，铅定为0.1%。

5. 2测定原理

试样经常规酸消解或碱熔，在酸性介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

5. 3实验部分

5.3.1 仪器与设备

5.3.1.1 仪器

5.3.1.2 仪器工作条件及参数

5.3.2 试剂及标准溶液

5.3.3 实验方法

5.3.3.1 试料

5.3.3.2分析试液的制备

5.4 结果讨论

5.4.1分析线及线性范围

5.4.2 射频功率的选择

5.4.3观测高度的选择

5.4.4等离子气流量的选择

5.4.5基体浓度干扰试验

5.4.6共存元素干扰试验

5.4.6.1常规酸溶解法共存元素干扰试验

5.4.6.2碱熔法共存元素干扰试验

5.4.7酸度影响

5.4.8方法的检测限

5.4.9回收率实验

5.4.10精密度试验

5.5 结论

**6、标准的可行性**

本标准的制定查阅了大量国内外相关文献资料，确定分析参数。

本标准完全满足现行国家法规的要求，可适用于稀土荧光粉废料中铅镉汞含量的测定，其测定范围合理，准确度和精密度完全满足稀土荧光粉废料国家产品标准技术要求，具有快速、准确的特点。

本标准文本内容表述合理，格式规范。

**7、与现行法规、标准的关系**

当前我国尚无稀土荧光粉废料中铅镉汞测定标准，因此与其它标准无冲突。

**8、标准属性的建议说明**

本标准为推荐性行业标准。

**9、废止现行相关标准的建议**

无

**10、其他应予说明的事项**

无

**11、参考文献**

[1] 刘跃. 稀土荧光粉生产及应用进展[J]. 产业聚焦，2009（06）:28-30.

[2] 闫包成，安忠梅，郝戊. 我国稀土产业可持续发展的战略思考[J]. 开发研究, 2011, (2): 43-46.

[3] 谢瑾岚. 合理有效开发利用稀土资源的战略对策[J]. 中国国情国力, 2011, (3): 7-9.

[4] 《中国的稀土状况与政策》

[5] 王敬贤，郑骥. 含汞废弃荧光灯管处理现状及分析[J]. 中国环保产业，2010，（10）：37-41.

[6] 田振宇. 灯用稀土三基色荧光粉的现状[J]. 中国照明电器，2012，（5）：21-23.

[7] 张伟. 2011 年度中国照明行业发展研究报告(上)[J]. 中国照明电器，2012，（7）：1-4.

[8] 中国有色金属价格网（http://ys.zh818.com/html/2011-12/30/3689636.html）

[9] 阎明，张友良，田晖. 废旧电视机环保处理的分析及工艺[J]. 资源再生，2005，（12）：18-19.

[10] 徐宝庆，包碧年，徐兆华，低压荧光粉(CdXZn1-X )S:A g /In2O3, 杭州大学学报，1985,12(4),510-515.

**12、致谢**

本标准在起草过程中得到了全国稀土标准化委员会秘书处的指导与帮助，同时对提供过数据、信息和建议的所有单位表示感谢。

北京工业大学

二零一四年十月