

## 用于快速定量塑料中微量元素的标准样品制备方法研究

姚文清, 宗瑞隆, 朱永法\*

清华大学化学系, 北京 100084

**摘要** 采用色母粒法制备含重金属元素的电子信息产品(塑料)的标准样品,建立了标准样品制备的程序;利用X射线荧光光谱仪(XRF)定量分析方法,考察了标准样品测定重金属和溴元素含量的重复性以及不确定度,建立了标准样品工作曲线的测定程序及测定电子信息产品实际样品的方法和程序。结果表明,利用该方法制备的标准样品在 $200\sim 2\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 浓度范围内,测量有机物中微量Pb, Hg, Cr, Br元素及在 $20\sim 200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 浓度范围内测量Cd元素,均获得了非常好的线性关系,并经六次检测具有很好地重复性,并以日本三菱重工公司的电路板ICB288和ICB288G作为实际样品进行测试,其结果与推荐值一致。

**关键词** 电子信息产品(塑料); 标准样品; 重复性; XRF

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2274-04

### 引言

随着工业的飞速发展,在给人类带来了方便和益处的同时,也给人类健康和环境带来了有害物质,日常消费品中包括重金属、溴化阻燃剂、助剂及环境激素等物质会对人的神经系统、免疫系统、生殖系统产生严重危害,并会对环境造成长期累积污染。为此,各个国家纷纷制定限制性法规(如欧盟的RoHS指令和PoHS指令)。其中PoHS指令对日常消费品中18种物质进行限制,根据指令要求,目前急需一种快速、准确测试电子电气产品中限制使用有害物质铅、汞、铬、镉和溴的方法。但在鉴别过程中标样的获取非常昂贵,如何能够制备具有快速、廉价、准确的标准样品,是测试结果准确性的重要保证。本方法采用色母粒的方法制备了含已知含量重金属元素的电子信息产品(塑料)的标准样品,建立了标准样品的制备程序,对测量有机物中微量重金属及溴元素含量均获得了非常好的线性关系及重复性,具有快速、精确分析测定电子信息产品中被限制重金属元素含量的特点,对目前电子信息产品中有害物质的定量分析具有重要意义。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及测量条件

收稿日期: 2010-09-15, 修订日期: 2010-12-05

基金项目: 科技部创新方法项目(2008IM021800)和国家自然科学基金项目(50972070)资助

作者简介: 姚文清,女,1966年生,清华大学化学系高级工程师 e-mail: yaowq@tsinghua.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: Zhuyf@tsinghua.edu.cn

利用日本岛津公司XRF-1700波长色散型X荧光光谱仪(XRF)作为成分定量测定的主要仪器。采用的检测条件:靶材为铑靶;X光管电压为40 kV,电流70 mA;标准狭缝;分光晶体为LiF(200);检测器为SC(闪烁计数器);光栏 $\Phi 30\text{ mm}$ 。

#### 1.2 标准样品的制备

标准样品的基材采用聚丙烯(PP)分析纯塑料,重金属元素来源于采用分析纯的 $\text{PbCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaCr}_2\text{O}_4$ , HgS, CdS, KBr, 硬脂酸作为原料;聚丙烯塑料颗粒直接用,重金属粉体需 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温24 h驱除吸附水分。称取 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温24 h的 $\text{PbCr}_2\text{O}_4$  15.6254 g,  $\text{BaCr}_2\text{O}_4$  36.5184 g, HgS 11.6224 g, ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温24 h)CdS 1.3124 g, KBr 14.9214 g(合计:80 g)粉体混合研磨,加入1%的硬脂酸混匀,再加入PP颗粒920 g加热搅拌混炼碎成粒。混炼注塑成型为厚度3 mm,直径50 mm的图片。

对标准样品中重金属以及溴含量进行逐级稀释,制备塑料颗粒后通过螺杆挤出制成标准样品圆片,标准样品制备配比见表1和表2。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 标准样品中重金属元素的重复性研究

图1是样品A、样品B分别与基准线进行重金属元素线性系数的偏差比较。如图1所示,在 $0\sim 2\,000\text{ ppm}$ 的测量范

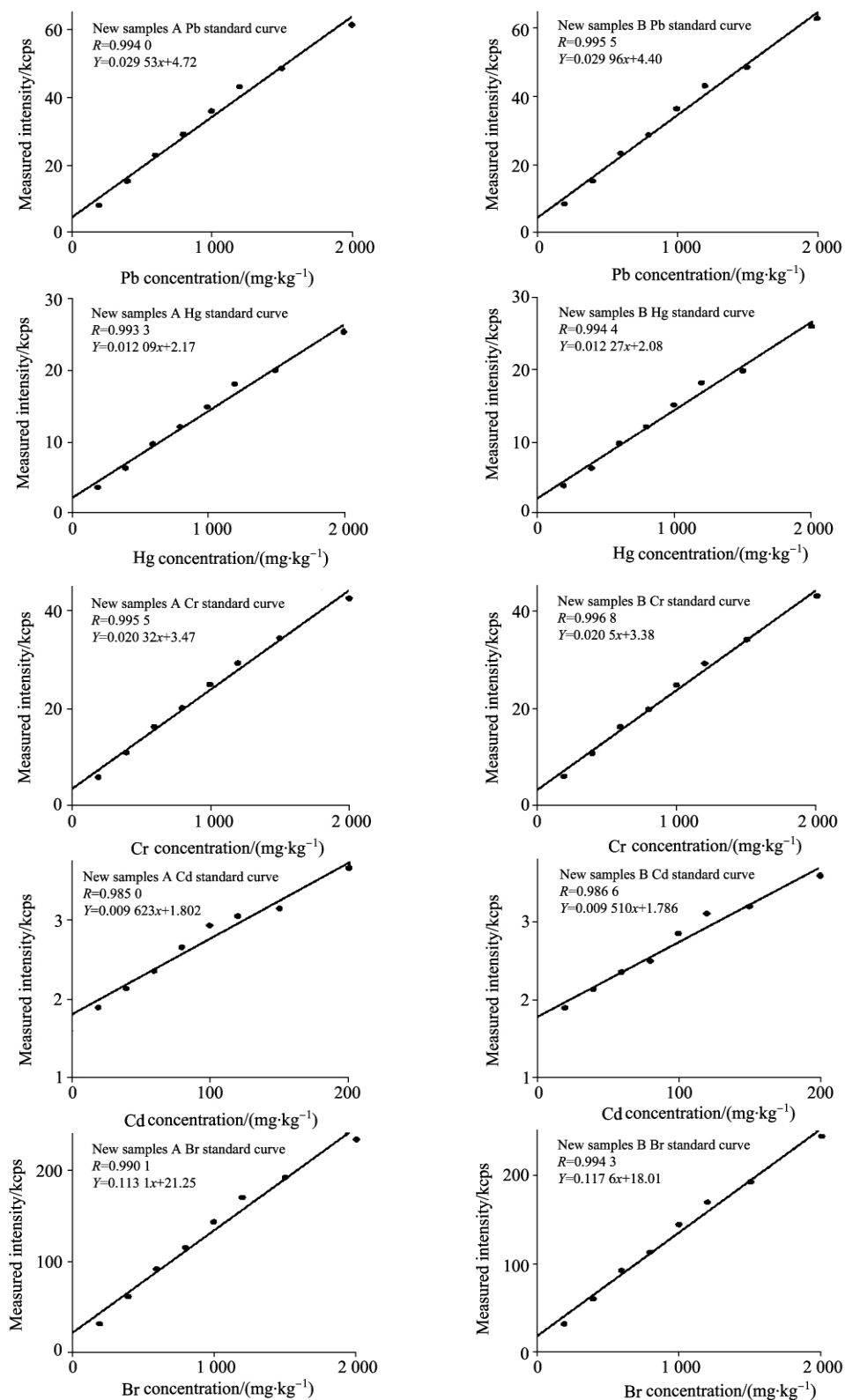


Fig 1 Comparing of the repeatability of samples

围中, 样品 A、样品 B 的 Pb, Hg, Cr, Br 元素曲线与基准线基本重合; 在 0~200 ppm 的测量范围中, 样品 A、样品 B 的 Cd 元素曲线与基准线基本重合, 说明利用该制备方法制备

的标准样品, 用于测量有机物中微量重金属及溴元素含量具有很好地重复性和均匀性, 利用该制备方法制备标准样品的程序是可行的。

Table 1 Reference samples with inorganic Br and black HgS

Sample	Pb	Cr	Hg	Cd	Br	Sample with high concentration/g	PP sample/g
RS1	2 000	2 000	2 000	200	2 000	200	800
RS2	1 500	1 500	1 500	150	1 500	150	850
RS3	1 000	1 000	1 000	100	1 000	100	900
RS4	750	750	750	75	750	75	925
RS5	500	500	500	50	500	50	950
RS6	250	250	250	25	250	25	975

Table 2 Reference samples with organic Br and red HgS

Sample	Pb	Cr	Hg	Cd	Br	Sample with high concentration/g	PP sample/g
RS1	2 000	2 000	2 000	200	2 000	200	800
RS2	1 500	1 500	1 500	150	1 500	150	850
RS3	1 200	1 200	1 200	120	1 200	120	880
RS4	10 00	1 000	1 000	100	1 000	100	900
RS5	800	800	800	80	800	80	920
RS6	600	600	600	60	600	60	940

## 2.2 影响因素

对不同浓度下制备的标准样品进行了六次重复测试。从测试结果可知, Pb, Hg, Cr, Br 元素掺杂量在 200~2 000 mg·kg<sup>-1</sup> 范围内, Cd 元素掺杂量 20~200 mg·kg<sup>-1</sup> 范围内, 经过六次测量后测得的曲线趋于直线, 说明自制的标准样品在不同的浓度范围内, 利用 XRF 测量的微量重金属和溴元素呈现出极好的重复性。表 3 是不同浓度下制备的标准样品测试六次后测量值的标准偏差值。如表所示, Pb, Hg, Cr, Br 元素掺杂量在 200~2 000 mg·kg<sup>-1</sup> 范围内, Cd 元素掺杂量为 20~200 mg·kg<sup>-1</sup>, 测量浓度越低标准偏差值越小, 标准偏差值随着掺杂量的增加而增大, 说明利用 XRF 检测微量污染元素浓度具有高准确性和重复性。

Table 3 STDEV of analysis methods for six times

标准偏差 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	Cr	Hg	Br	Pb	标准偏差 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	Cd
200	1.52	1.52	0.82	1.38	20	0.94
400	2.42	3.33	3.33	2.25	40	3.03
600	4.13	3.10	2.10	2.53	60	4.54
800	5.23	5.66	6.28	7.20	80	3.04
1 000	4.97	9.18	6.66	8.33	100	2.71
1 200	5.00	5.00	5.57	6.98	120	3.03
1 500	7.50	9.40	10.02	11.51	150	4.16
2 000	11.80	17.20	17.48	20.35	200	6.11

## References

- [1] European Parliament and Council Directive 2002/96/Ec of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment(WEEE). Official Journal L 37, 13/2/2003 P. 0024.
- [2] European Parliament and Council Directive 2002/95/Ec of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment(RoHS). Official Journal L 37, 13/2/2003 P. 0019.
- [3] SONG Wu-yuan, ZHONG Pei-yu, LIANG Jing, et al(宋武元, 钟沛余, 梁静, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(7): 861.

Table 4 Real sample test from mitsubishi heavy industries

	ICB288	ICB288G
Pb	未检出	未检出
Hg	未检出	未检出
Cd	未检出	未检出
Cr	21.20 mg·kg <sup>-1</sup>	38.20 mg·kg <sup>-1</sup>
Br	4.07%	1.85%

## 2.3 对实际样品分析

表 4 是对日本三菱重工提供的两块电路板进行的测试结果。结果与日本三菱重工提供的 ICP 及色谱定量分析测试结果一致, 说明该方法定量分析具有可靠性。

## 3 结论

通过溶剂分散法制备了两个系列的标准样品, 采用 XRF 测量有机物中微量重金属及溴元素含量具有很好地重复性, 该制备标准样品的方法适合 XRF 进行定量分析。同时, 采用这些样品建立了 XRF 对电子样品进行直接定量分析的方法, 可以满足实际分析工作的需要, 具有快速、精确分析测定电子信息产品中被限制重金属元素含量的特点。该制备方法的建立对目前电子信息产品中有害物质的分析具有重要意义<sup>[1-5]</sup>。

- [4] Hemmerlin M, Mermet J M, Bertucci M, et al. *Spectrochim. Acta, B*, 1997, 52: 421.  
[5] Shinichi Chiba, Akiko Hokura, Izumi Nakai, et al. *Advances in X-Ray Chemical Analysis*, 2004, 35: 1165.

## Standard Sample Preparation Method for Quick Determination of Trace Elements in Plastic

YAO Wen-qing, ZONG Rui-long, ZHU Yong-fa\*

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** Reference sample was prepared by masterbatch method, containing heavy metals with known concentration of electronic information products (plastic), the repeatability and precision were determined, and reference sample preparation procedures were established. X-Ray fluorescence spectroscopy (XRF) analysis method was used to determine the repeatability and uncertainty in the analysis of the sample of heavy metals and bromine element. The working curve and the metrical methods for the reference sample were carried out. The results showed that the use of the method in the  $200 \sim 2\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  concentration range for Hg, Pb, Cr and Br elements, and in the  $20 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  range for Cd elements, exhibited a very good linear relationship, and the repeatability of analysis methods for six times is good. In testing the circuit board ICB288G and ICB288 from the Mitsubishi Heavy Industry Company, results agreed with the recommended values.

**Keywords** Electronic information products (plastic); Preparation of the reference sample; Heavy metal; XRF; Repeatability and precision; Uncertainty

(Received Sep. 15, 2010; accepted Dec. 5, 2010)

\* Corresponding author