

# 微波辅助电感耦合等离子体光谱法进行 RoHS 限定的重金属检测

华 丽<sup>1,2</sup>, 吴懿平<sup>1\*</sup>, 安 兵<sup>1</sup>, 赖小伟<sup>1</sup>

1. 华中科技大学材料成形及模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074
2. 香港城市大学电子工程系 EPA 中心, 中国香港

**摘 要** 电子电气产品中有害金属已经引起了人们高度关注。针对 RoHS 指令的巨大压力, 文章展示了微波消解制样, ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱法)测定电气电子产品中 Cr, Hg, Pb, Cd 的痕量浓度的整个过程, 并对该法的精确度、回复率、重现性和干扰问题做了讨论。研究表明, 微波消解较之传统制样方法可更快速、无损失、无污染的制备试样。通过对整个工作日不同时间内和不同波长处四种重金属回复率分析, 85%~115%的精度范围说明微波消解制样、试样介入系统及 ICP 检测过程损失和污染较小。重现率实验表明在工作时间内 ICP 具有较好的稳定性及材质效应较小。采用标准添加技术或内元素校正法可以有效克服 Ni, As, Fe 等对 Cd 的干扰, 从而解决了原子吸收光谱法分析中棘手的难题。对于背景线漂移或光谱交叠问题采用多波长同时选择和两校正点方法得以很好地解决。同时, 样品、标准溶液和标准添加溶液中的痕量重金属元素分析可达到较小的相对标准偏差( $<3\%$ )和较低检出限( $3\sigma < 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n=5$ ), 这些说明 ICP-OES 具有高精度和高可靠性。这为要求符合欧盟环保指令限定范围的电子电气业提供了较好的技术支持。

**关键词** RoHS 指令; 重金属测定; 电感耦合等离子体发射光谱法; 微波消解; 内元素校正法

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2665-06

## 引 言

我国既是家电产品的制造大国, 又是家电产品的出口大国, 随着欧盟 RoHS 指令的正式实施<sup>[1]</sup>, 各类电子电气业面临着新的挑战。应对新的贸易壁垒, RoHS 符合性检测是关键。

关于痕量 Pb, Hg, Cd, Cr 的检测更多关注是土壤、三废资源、动植物体内, 电子电气产品中重金属的检测报道较少。传统的方法如 AAS(原子吸收光谱法)、FAAS(火焰原子吸收光谱法)和 GFAAS(石墨炉原子吸收光谱法)等分析效率低, 且灵敏度有待提高<sup>[2-4]</sup>。现代检测技术 ICP-OES(等离子体电感耦合原子发射光谱法)以其诸多优点如: 多元素同时检测能力、较宽的线性范围、高灵敏度、高样本穿透力使其广泛地应用于动植物学、食品业、药物学和土壤、水资源、三废中重金属测定<sup>[5-7]</sup>。高试样载量使 ICP 成为一种极其经济的分析工具。本文采用 Optima 5300<sup>DV</sup> ICP-OES 对

电子电气产品中危害重金属进行检测, 实验表明, 本法不仅大大简化分析流程、提高检测速度、而且测试的精确度和准确度均能满足国际电子委员会(IEC 62321)规定的要求<sup>[8]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Optima 5300<sup>TM</sup> DV ICP-OES(电感耦合等离子体原子发射光谱仪, PerkinElmer, USA)能检测的波长范围为 150~800 nm, Winlab 32 软件用于仪器操作。AS-93 小型自动进样机。Anton Paar Multiwave 3000 SOLV 微波消解仪(Anton Paar GmbH, Austria-Europe)。精确到 0.1 mg 的电子天平, 0.45  $\mu\text{m}$  的 Watman 滤纸, 玻璃器皿和试样拆分装置。

### 1.2 试剂

除非特别要求, 所有化学试剂皆为分析纯。多元素标准溶液是当天混合和稀释的包含 Pb, Hg, Cd, Cr 分别为 1 000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的标准溶液(光谱级)。消解液: 硝酸( $d=1.41 \text{ g} \cdot$

收稿日期: 2007-08-06, 修订日期: 2007-11-06

基金项目: 国家“863”重大项目(2006AA04A110), 国家自然科学基金项目(10474024)和武汉市青年科技晨光计划项目(20065004116-10)资助

作者简介: 华 丽, 女, 1974 年生, 华中科技大学材料成形及模具技术国家重点实验室在读博士研究生 e-mail: txuehua@163.com

\*通讯联系人 e-mail: ypwu@mailhust.edu.cn

$\text{mL}^{-1}$ , 69 % (m/m)), 盐酸 ( $d = 1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 37 % (m/m))。

### 1.3 制样

称 0.5 g 试样于 Anton PVC 消解罐, 加入 2 mL HCl 和 10 mL  $\text{HNO}_3$ , 封严并置于消解仪中, 30 min 内升温至 170, 同时功率增至 800 W, 在高温下维持 20 min, 然后冷却 10 min。取出并收集试样、过滤定容到 100 mL, 采用 AS-93 进样仪进样, ICP-OES 进行检测。为了避免污染, 所有玻璃器皿、消解罐使用之前用 5 % (v)  $\text{HNO}_3$  浸泡 24 h、冲洗干净后烘干。

### 1.4 波长选择

目标物最佳波长选择是建立在最小内材质干扰、最高原子或离子敏感度基础上的。文献[6, 7]介绍了不同金属的波长, RoHS 限定的四种重金属最佳波长 (nm) 选择为: Cd (214.440, 226.502, 228.802, 361.051), Pb (217, 220.353, 261.418, 405.781), Cr (267.716, 205.560, 283.563), Hg (194.168, 253.652)。

## 2 结果

### 2.1 操作参数的优化

在使用 Optima 5300™ DV ICP-OES 进行光谱分析的过程中, 分析物的谱线强度和灵敏度大大依赖于检测条件, 特别受几个因素影响, 如激发能量、辅助氩气流量、试样吸入速率、冷却气中氩气流量、雾化器压力等, 其中前 3 个最为关键, 因此对此进行优化。

(1) 辅助氩气流量: 一般而言, 辅助氩气流量对待测元

素的检测强度影响不大, 但是随着氩气流量增大, 各元素分析谱线强度均下降, 因此一般选择  $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  较为合适。

(2) 进样速率: ICP-OES 较之原子吸收光谱一个最大优点是能够对大剂量试样进行有效处理。通过改变流量分析强度变化。结果发现, 当进样流量低于  $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  时检测的灵敏度不够, 但当速率大于  $1.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 试样溶液雾化不完全而导致浪费, 故最佳提升速率为  $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。同时蠕动泵的速率为  $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) 冷却气流量: 通过改变冷却氩气流量观察强度值变化, 显示当冷却氩气的气流量低于  $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 火焰不稳定, 且容易使等离子炬管局部温度过高而被烧坏, 但如果流量过大, 大于  $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 则燃起的火焰易熄灭和浪费气体而增加成本。综合考虑,  $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  较合适。

(4) ICP 等离子区激发功率: 射频激发器的能量对等离子区温度和试样最终形态将直接产生影响。通过固定其他因素, 改变激发器功率观测待测元素的发射强度, 结果表明大多数元素谱线强度会随着激发功率增大而增加, 但是功率大到一定程度, 反而信噪比下降。与此相反, 功率太低, 激发不完全。综合考虑, 选择 1.2 kW 最为理想。

(5) 雾化器压力的选择: 改变雾化器压力从 50 到 400 kPa, 分析检测强度值。结果发现, 四种重金属谱线强度随着雾化器压力增加而增强, 但压力增大到一定程度时不宜再增加, 继续增加会使试样提举不稳定。也不宜过低, 太低会影响复杂材质的雾化效果, 从而使检测灵敏度下降, 因此最佳雾化压力为 200 kPa。

综上所述, 该仪器的优化检测条件为: 激发功率 1.2 kW, 冷却气流量  $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 辅助气流量  $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,

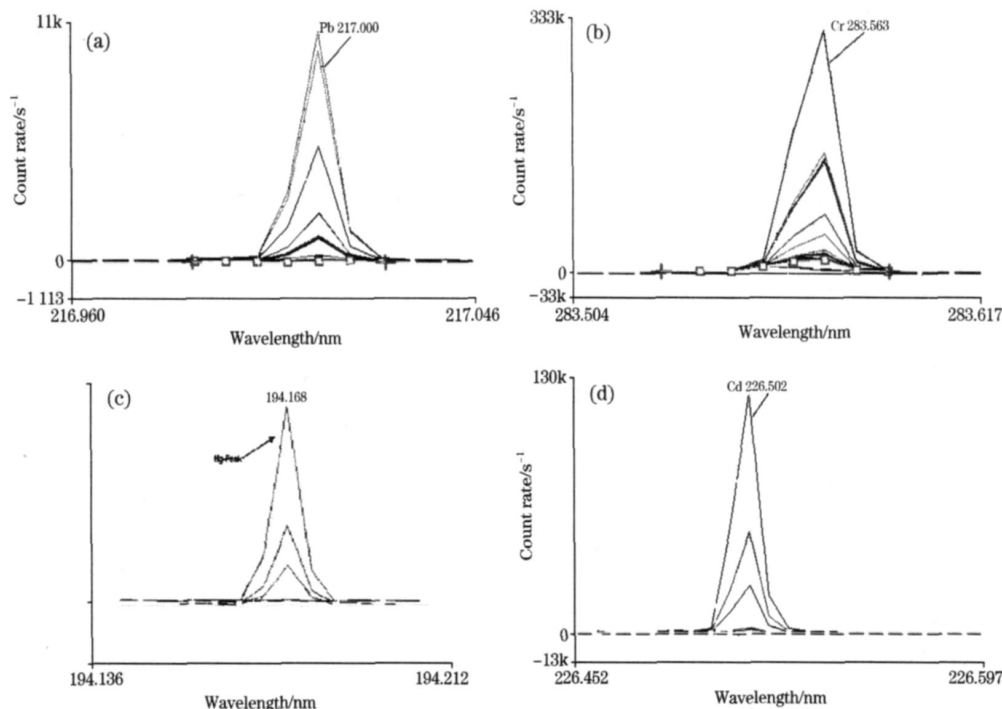


Fig 1 The spectra of Pb, Cr, Hg and Cd under the optimal test condition

(a): Pb peak at the wavelength 217 nm; (b): Cr peak at the wavelength of 283.563;

(c): Hg peak at the wavelength of 194.168 nm; (d): Cd peak at the wavelength of 226.502

进样流量为  $1.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，雾化器压力  $200\text{ kPa}$ ，蠕动泵速率  $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，进样时间  $0.5\text{ min}$ ，读数时间  $45\text{ s}$ ，当机时间  $45\text{ s}$ 。

2.2 检测结果

图 1 是在上述优化条件下，对下列样品检测得到的特征谱线：它们分别是 PCB 板上焊料中的 Pb、电镀合金钢中的 Cr、电开关中的 Hg、纽扣电池中的 Cd(文中只给出一种特征谱线)。平均发射强度分别为  $973.8$ 、 $149\,666.4$ 、 $1\,340.7$  和  $15\,729.9\text{ cps}$ (每秒计数率)，平均浓度值分别为  $4$ 、 $5$ 、 $5$  和  $17\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相对标准偏差(RSD)分别为  $1.44\%$ 、 $0.82\%$ 、 $0.89\%$  和  $0.07\%$ ，为防止检出浓度超过检出限，对高浓度试样进行了逐级稀释处理。

3 讨论

3.1 精确度分析

3.1.1 相对标准偏差(RSD)和检出限(DL)

根据 IUPAC 定义，检出限是空白溶液加入消解液消解后，用 ICP-OES 法测定 5 次，其结果的 3 倍标准偏差( $3\sigma$ )即为检出限<sup>[9,10]</sup>。相对标准偏差(RSD)是绝对偏差与平均值比值的百分数。二者皆反映了过程的精密度。表 1 数据是任意选择五种试样的分析结果，即蓝色涂料(试样 1)、继电器(试样 2)、橡胶材料(试样 3)、铅蓄电池(试样 4)、钢丝(试样 5)，它们分别构成电子电气产品或原材料。除开试样 2 中的 Hg 在  $194.168\text{ nm}$  和试样 3 中的 Pb 在  $220.353\text{ nm}$  处偏差较大以外(主要原因是材质中非目标元素干扰引起，后节将会讨论)，其余的 RSD 均小于  $3\%$ 。表明此法检测 Pb、Hg、Cd、Cr 等有较好的精确度。同时，ICP-OES 具有较低的检出限( $3\sigma < 1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。为了进一步提高分析灵敏度，后续试验采用标准液添加技术(Standard addition technique)或内元素纠正法(Inter-element correction)<sup>[11,12]</sup>。

Table 1 RSD and DL at various wavelengths of four heavy metals

| 元素 | 波长 / nm | 试样 1    |                                          | 试样 2    |                                          | 试样 3    |                                          | 试样 4    |                                          | 试样 5    |                                          |
|----|---------|---------|------------------------------------------|---------|------------------------------------------|---------|------------------------------------------|---------|------------------------------------------|---------|------------------------------------------|
|    |         | RSD / % | DL / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | RSD / % | DL / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | RSD / % | DL / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | RSD / % | DL / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | RSD / % | DL / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |
| Cr | 267.716 | 0.31    | 0.035                                    | N. D.   | 0.671                                    | 0.90    | 0.006                                    | 0.03    | 0.338                                    | 0.07    | 0.600                                    |
| Cr | 205.560 | 0.57    | 0.046                                    | N. D.   | 0.129                                    | 0.59    | 0.432                                    | 0.07    | 0.785                                    | 2.22    | 0.441                                    |
| Cr | 283.563 | 0.78    | 0.301                                    | N. D.   | 0.006                                    | 0.74    | 0.192                                    | 0.19    | 0.457                                    | 1.21    | 0.451                                    |
| Pb | 217.000 | 0.14    | 0.120                                    | N. D.   | 0.003                                    | 0.01    | 0.003                                    | 2.63    | 0.173                                    | N. D.   | 0.007                                    |
| Pb | 220.353 | 1.38    | 0.341                                    | N. D.   | 0.283                                    | 5.78    | 0.236                                    | 0.78    | 0.004                                    | N. D.   | 0.340                                    |
| Pb | 261.417 | 0.77    | 0.004                                    | N. D.   | 0.781                                    | 0.55    | 0.005                                    | 0.52    | 0.451                                    | N. D.   | 0.007                                    |
| Pb | 283.305 | 0.96    | 0.001                                    | N. D.   | 0.121                                    | 0.23    | 0.180                                    | 0.75    | 0.293                                    | N. D.   | 0.012                                    |
| Cd | 214.439 | 2.67    | 0.003                                    | 0.36    | 0.009                                    | N. D.   | 0.008                                    | 1.99    | 0.045                                    | N. D.   | 0.003                                    |
| Cd | 226.502 | 0.29    | 0.011                                    | 0.09    | 0.101                                    | N. D.   | 0.029                                    | 0.97    | 0.056                                    | N. D.   | 0.024                                    |
| Cd | 228.802 | 0.33    | 0.081                                    | 0.71    | 0.002                                    | N. D.   | 0.048                                    | 2.92    | 0.108                                    | N. D.   | 0.178                                    |
| Cd | 361.051 | 0.12    | 0.283                                    | 0.67    | 0.185                                    | N. D.   | 0.003                                    | 0.89    | 0.035                                    | N. D.   | 0.024                                    |
| Hg | 194.168 | N. D.   | 0.223                                    | 7.89    | 0.007                                    | N. D.   | 0.359                                    | N. D.   | 0.002                                    | N. D.   | 0.006                                    |
| Hg | 253.652 | N. D.   | 0.435                                    | 0.51    | 0.751                                    | N. D.   | 0.880                                    | N. D.   | 0.006                                    | N. D.   | 0.049                                    |

注：N. D. 表明未检出(not detected)。

3.1.2 方法回复率

回复率反映了过程损失和污染，同时也是评估分析误差的重要指标，为此进行实验，对一组相同质量(塑料硬化剂)的试样添加包含 Cr、Pb、Hg、Cd 各  $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的混合标准溶液实验，在工作时间段中每隔  $1.5\text{ h}$  消解一次，ICP-OES 检测并计算回复率，结果如图 2 所示。图 3 是一系列包含 Pb、Cr、Hg、Cd  $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的混合标准溶液按上述步骤处理后计算结果。上述回复率全部处于  $(85\% \sim 110\%)$  之间，符合国际电子委员会规定电子电气产品污染物质的检测标准要求<sup>[8]</sup>，同时表明，目标物质在制样和检测过程中并无太大损失和污染。

3.1.3 重现性

重现性( $R\%$ )：同一操作人员用同一仪器在规定条件下对同一试样重复测定两次结果之差，如果低于式(1)所示的数值，表明试样从制备到分析整个过程仪器的稳定性较

好<sup>[13]</sup>，否则，稳定性较差。

$$R = 0.029(m + 0.6) \tag{1}$$

式中： $m$  表示两次测定结果的平均值。

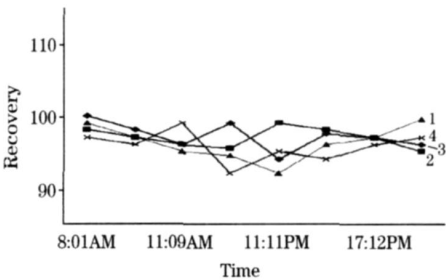


Fig 2 Recoveries of heavy metals in samples over different times

1: Cr; 2: Pb; 3: Cd; 4: Hg

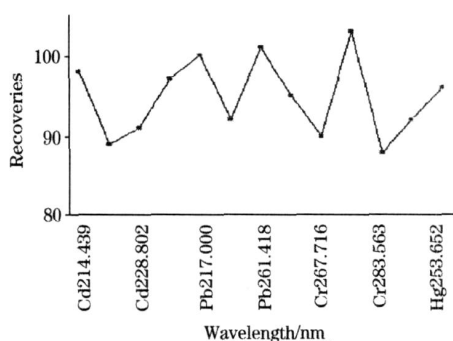


Fig 3 Recoveries of heavy metals in standard solutions at various wavelengths

在本实验测试精度下,任意选择 15 种不同材料作为研究对象,它们分别组成电子电气产品或原材料,结果显示 93 %试样检测重现性小于 15 %,除开个别 PCB 板中 Pb 元素检测,其重现率大于 15 %,主要是由于其他元素如 Al 和 Fe 等干扰所致<sup>[14, 15]</sup>,这些偏差并不是方法和仪器本身所致,是因材质效应引起的。

### 3.2 非目标元素干扰

干扰是光谱分析中不可避免的问题,重金属检测中,干扰分共存元素干扰和待测元素间干扰,共存元素干扰与各元素含量密切相关,待测元素间的干扰还与所选方法和波长有关。ICP-OES 较之原子吸收光谱最大的优点是能够同时检测多波长,增加了仪器取样信息,弥补了非目标元素引起的干扰,提高了分析灵敏度,这在复杂材料分析中至关重要的。电子电气产品或零部件特别是 PCB 板、继电器、电镀材料和涂层材料等,其成分复杂,材质中所含元素较多,当非目标元素高含量时易导致目标元素检测背景线漂移或光谱交迭。因此,就必须采取相应措施去消除这些影响。图 4 是 Cd 在 226.502 nm 处受到材质中 Ni 干扰(如标注所示)导致的背景线上移,从而使 Cd 检测浓度值下降。如果按此时算得 Cd 的光谱强度和浓度值则偏差较大。因此本文采用内标元素校正法或称元素匹配法(inter-element correction method, 简称为 IEC),即采用纯 Ni 作背景线,将检测到的数据减除背景强度即为 Cd 的浓度值<sup>[16]</sup>,其结果为  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与此同时,As 和 Fe 对 Cd 在 226.502 nm 波长处也会产生较强的光谱干扰,实验表明,As 可使 Cd 在此波长处的发射强度加强而 Fe 可使其低于真实值,同样采用 IEC 法进行校正,其结果与 Cd 在另一无干扰波长处(361.051 nm)的发射强度和平均浓度

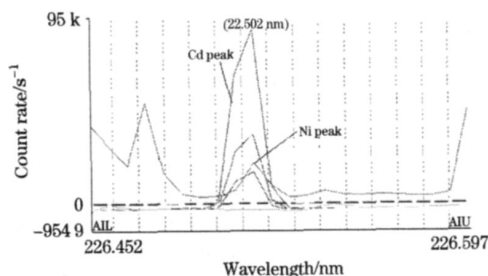


Fig 4 Overlap caused by interference from Ni at 226.502 nm of Cd

值完全一致。因此 ICP-OES 多波长同时检测特性和元素匹配技术能够解决原子吸收光谱(如 AAS, FAAS, GFAAS)等分析中棘手的技术难题<sup>[17-19]</sup>。

### 3.3 背景线漂移

背景线漂移经常会出现于材质中其他原子或离子高含量发射强度下,它会加重目标物在等离子区磁场下的负荷(称之为斯塔克负荷)从而导致信号背景线漂移。导致漂移的另一个重要的原因是当等离子区通氩气量不足而未得到足够保护从而产生分子发射信号<sup>[12]</sup>,但大部分漂移属于前种情况,本文对此进行了研究。

图 5 是一个产生上倾斜的背景线漂移实例,这个数据是通

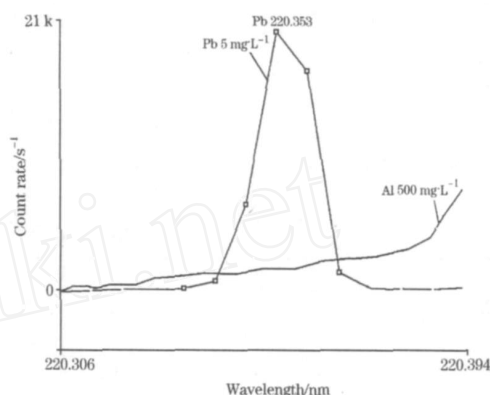


Fig. 5 Spectral shift of Pb at 220.353 nm with large amount of Al

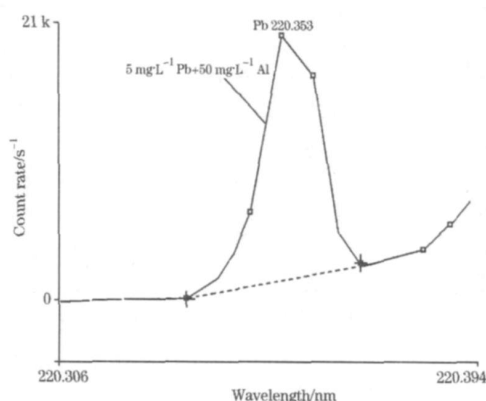


Fig. 6 The correction spectrum of Pb at 220.353 nm

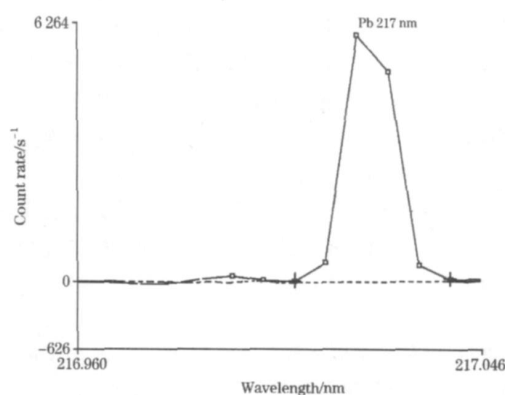


Fig. 7 Spectrum of Pb at 217 nm with no interference

过测试一个 PCB 板焊料得出的结果。在这种材料中 Al 的含量很高,在等离子区受到激发产生极其强烈的能谱信号(每秒计数率 cps 以 k 计算),该信号会加重低含量目标元素或背景元素出现较大干扰信号,呈现上、下背景漂移现象,该实例中的 Pb 在 220.353 nm 波长处就是此种情况。为了减小误差,可采用图 6 中所示两个校正点“+”进行校正。也可采用铅的另一个无强烈干扰的光谱线(217.000 nm)作参考,如图 7 所示,其基线是由包括 5 % (v/v) HNO<sub>3</sub> 作为空白试液测出结果。事实上这两种方法所得浓度值是一致的。

## 4 结 论

本文展示了 ICP-OES 光谱法用于 RoHS 指令限定的

Pb, Cd, Hg, Cr 痕量检测并优化 ICP-OES 操作条件,通过大量实验验证了此法具有较高可靠性和灵敏度。采用微波系统进行复杂试样的消解,通过对整个工作日不同时间内,四种重金属在不同波长处的回复率实验,85 % ~ 115 % 置信区间表明文中制样和检测过程引起的损失和污染较小。重现率小于 15 %,表明整个检测过程中受材质和仪器影响较小。分析过程中, Cd 会受到 Ni, Fe 或 As 等元素干扰,但采用内标校正法或选择另一无干扰波长作为参考,可以有效地克服光谱迭加和背景漂移等问题。通过 RSD 分析,低于 3 % 进一步说明了 ICP-OES 是一种极其有用的痕量元素分析工具并具有较低的检出限,微波消解是一种较先进地、无污染的制样方法。这为应对 RoHS 符合性实践的电子电气业提供了较好的技术支持。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Official Journal of the European Union, 2003, 1(27): 19.
- [ 2 ] Mohammad B S, Shiina Y, Kivschit F G, et al. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials, 2003, 102(3): 202.
- [ 3 ] Roger R. Introduction to Environmental Analysis. Joan Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [ 4 ] Bettinelli M, Baroni U, Pastorelli N. in: Applicazioni Dell ICP-AES Nel Laboratorio Chimico Etossicologico, Vol. 1, Morgan, Milano, 1993. 529.
- [ 5 ] Mousty F, Passarella R, Pigozzi G, et al. in: Applicazioni Dell ICP-AES Nel Laboratorio Chimico Etossicologico, Vol. 1, Morgan, Milano, 1993. 561.
- [ 6 ] Charun Y, Farmer John G. Analytica Chimica Acta, 2006, 557: 296.
- [ 7 ] Shiquan T, Takahiro K. Analytica Chimica Acta, 1995, 310: 369.
- [ 8 ] International Electrotechnical Committee (IEC), Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electrotechnical Products, 2005 International Electrotechnical Commission conference in Italy, No. 62321, Ed. 1, 2002, (8): 22.
- [ 9 ] ISO 5725 Series: Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results.
- [ 10 ] Boss Charles B, Fredeen Kenneth J. Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Perkin Elmer Corp., Ed. 2, USA, Norwalk, 1999.
- [ 11 ] Awad A M, George A Z, Aristidis N A, et al. Analytica Chimica Acta, 2006, 565: 81.
- [ 12 ] Ramsey M H, Thompson M. Analyst, 1985, 110: 519.
- [ 13 ] Information Industry Standard of the People's Republic of China (中华人民共和国信息产业行业标准). Testing Methods for Hazardous Substances in Electronic Information Products(电子信息产品中限用物质的检测方法). Beijing: Ministry of Information Industry of the People's Republic of China(北京: 中华人民共和国信息产业部), No. SJ/T 11365, 2006.
- [ 14 ] Bettinelli M, Beone G M, Spezia S, et al. Analytica Chimica Acta, 2000, 424: 289.
- [ 15 ] Zarcinas B A. Science of the Total Environment, 2002, 295(1-3): 241.
- [ 16 ] Miller J. Statistics for Analytical Chemistry, 4th ed. New York: Prenticehall, 2000.
- [ 17 ] Jianrong C, Khay C T. Analytica Chimica Acta, 2001, 450: 215.
- [ 18 ] McIntire G L. Crit. Rev. Anal. Chem., 1990, 21: 257.
- [ 19 ] Carboneli V, Mauri A R, Salvador A, et al. J. Anal. At. Spectrom., 1991, 6: 581.

## Determination of Heavy Metals for RoHS Compliance by ICP-OES Spectrometry Coupled with Microwave Extraction System

HUA Li<sup>1,2</sup>, WU Yi-ping<sup>1\*</sup>, AN Bing<sup>1</sup>, LAI Xiao-wei<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China

2. EPA Center, Department of Electronic Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong, China

**Abstract** The harm of heavy metals contained in electronic and electrical equipment (EEE) on environment is of high concern by human. Aiming to handle the great challenge of RoHS compliance, the determinations of trace or ultratrace chromium (Cr), cadmium (Cd), mercury (Hg) and lead (Pb) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was performed in the present paper, wherein, microwave extraction technology was used to prepare the sample solutions. In addition, the precision, recovery, repeatability and interference issues of this method were also discussed. The results exhibited that using the microwave extraction system to prepare samples is more quick, lossless, contamination-free in comparison with the conventional extraction methods such as dry ashing, wet-oven extraction etc. By analyzing the recoveries of these four heavy metals over different working time and wavelengths, the good recovery range between 85 % and 115 % showed that there was only tiny loss or contamination during the process of microwave extraction, sample introduction and ICP detection. Repeatability experiments proved that ICP plasma had a good stability during the working time and the matrix effect was small. Interference was a problem troublesome for atomic absorption spectrometry (AAS), however, the techniques of standard additions or inter-element correction (IEC) method can effectively eliminated the interferences of Ni, As, Fe etc. with the Cd determination. By employing the multi-wavelengths and two correction point methods, the issues of background curve sloping shift and spectra overlap were successfully overcome. Besides, for the determinations of trace heavy metal elements, the relative standard deviation (RSD) was less than 3 % and the detection limits were less than  $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $3\sigma$ ,  $n = 5$ ) for samples, standard solutions, and standard additions, which proved that ICP-OES has a good precision and high reliability. This provided a reliable technique support for electronic and electrical (EE) industries to comply with RoHS directive.

**Keywords** RoHS directive; Heavy metal determinations; ICP-OES; Microwave extraction; Inter-element correction method

(Received Aug. 6, 2007; accepted Nov. 6, 2007)

\* Corresponding author