

电子电器产品塑料部件中限用有害重金属元素的 X 射线荧光定性筛选和 ICP-AES 定量检测

李艳秋^① 薛秋红 程刚 蔡发 马昕

(山东出入境检验检疫局 山东省青岛市瞿塘峡路 70 号 717 房间 266002)

摘 要 针对欧盟 WEEE 和 RoHS 指令所限制使用的有害重金属元素铅、镉、铬和汞, 本文在 X 射线荧光定性筛选的基础上, 采用普通聚四氟乙烯氧弹, 建立了高温高压密闭酸消解体系和电感耦合等离子体原子发射光谱 ICP-AES 相结合的定量检测技术。本方法中各元素的平均回收率范围为 79.8%—97.5%, 结果表明, 相对标准偏差范围为 0.038%—0.16%, 方法的检出限为铅 $0.012 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、镉 $0.010 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、铬 $0.010 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、汞 $0.12 \mu\text{g}/\text{mL}$, 完全满足欧盟法令的要求。本方法适用于电子电气产品塑料部件中铅、镉、铬和汞含量的定性筛选和定量检测。本方法简单高效, 结果准确, 可满足企业原材料筛选和产品质量控制的需要。

关键词 电子电器产品, X 射线荧光筛选, 电感耦合等离子体-原子发射光谱法, 酸消解, 铅, 铬, 汞, 镉。

中图分类号: O657.34; O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)04-0680-04

1 前言

近几十年来, 全球电子电气工业呈现膨胀式发展, 技术更新产品升级换代加快, 电子电气工业在给人类带来方便的同时也使处理报废产品的负担越来越重, 产品中存在的重金属元素如铅、铬、汞、镉对人类健康和环境造成很大危害。据文献报道这些元素在人体中的蓄积将会引起消化系统、呼吸管道、中枢神经、心脏、生殖系统等各种器官的病变。

为了减少废弃电器和电子设备的产生, 鼓励回收或以其他方式循环使用, 减少不当处理而对环境产生的各种危害, 欧盟于 2003 年 2 月 13 日制定了 WEEE 和 RoHS 指令。其中 RoHS 规定 2006 年 7 月 1 日起所有在欧盟市场上出售的电子电气设备必须禁止使用铅、镉等重金属。因此尽快建立一个普遍适用于塑料部件中重金属检测的分析方法将是国内企业突破绿色壁垒的重要条件。

目前, 针对 RoHS 指令, 已经报道了许多相关产品预处理和重金属检测的方法。IEC ACEA 工作小组于 2004 年制定了电子电器产品限制物质含量测试的指导程序, 为各行业建立相关的检测标准提供了统一的基础, 但该标准很难满足各种产品部件, 不同材质检测的要求, 特别是普遍存在于电子电气产品中的塑料部件, 我们总希望有一种通用的、快速有效的检测方法能够一次性完成所有限制重金属的检测。

本实验首先通过 X 荧光进行快速筛选, 阳性样品在密闭高温高压条件下代替传统湿法分解, 建立了适合各种塑料部件的通用分解体系^[1,2], 通过温度、压力等参数的优化, 既提高了提取效率又减少了易挥发重金属元素的损失。采用全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行检测, 方法检出限远低于欧盟的限量要求。

^① 联系人, 电话: (0532) 82679567-6179(办); 手机: (0) 13012462225; E-mail: liyanqiu_zb@hotmail.com

作者简介: 李艳秋(1979—), 女, 山东省青岛市人, 硕士, 从事光谱分析及相关研究。

收稿日期: 2005-12-06; 接受日期: 2006-03-23

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

硝酸, 分析纯; 过氧化氢, 30%, 分析纯。

铅标准溶液的配制: 吸取10mL 浓度为1000μg/mL 的铅标准溶液, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含铅100μg, 作为储备液。

镉标准溶液的配制: 吸取10mL 浓度为1000μg/mL 的镉标准溶液, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含镉100μg, 作为储备液。

铬标准溶液的配制: 吸取10mL 浓度为1000μg/mL 的铬标准溶液, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含铬100μg, 作为储备液。

汞标准溶液的配制: 吸取10mL 浓度为1000μg/mL 的汞标准溶液, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含汞100μg, 作为储备液。

混合标准溶液的配制: 分别吸取铅、镉、铬、汞标准储备液均为0、1、2、5mL 至100mL 容量瓶中, 加入 10mL 硝酸, 用水稀释至刻度, 混匀, 各个标准储备液的浓度分别为0、1、2、5μg/mL。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 仪器及工作条件

美国利曼公司 PRODIGY 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪, 雾化器压力: 206.8kPa, 辅助气流量: 0.4L/min, 冷却气流量: 20L/min, 蠕动泵流量: 1.5mL/min。各元素分析线波长及测定参数如表 1 所示。

表 1 元素分析线波长及测定参数

| 元素 | 分析线波长(nm) | 测定时间(s) | 观测方式 |
|----|-----------|---------|------|
| 铅 | 220.4 | 10 | 水平 |
| 镉 | 214.4 | 10 | 水平 |
| 铬 | 267.7 | 10 | 水平 |
| 汞 | 194.2 | 10 | 水平 |

2.3 样品处理

2.3.1 样品的筛选和制备

利用波长色散 X 射线荧光光谱仪或其他类似的荧光设备对样品拆解的各个样品单元进行筛选, 按照定性筛选条件 (表2) 进行测定, 判定为

表 2 塑料部件波长色散 X 射线荧光光谱仪定性筛选条件

| 元素 | 分析线 | 测定角度 2θ (°) | X 光管电压/ 电流 (kV/ mA) | 分光晶体 | 检测器 |
|----|--------|----------------|------------------------|--------|--------|
| 铅 | Pb-Lα1 | 33.944 | 60 / 50 | LiF200 | FC+ SC |
| 镉 | Cd-Kα1 | 15.273 | 60 / 50 | LiF200 | SC |
| 铬 | Cr-Kα1 | 69.323 | 50 / 60 | LiF200 | FC |
| 汞 | Hg-Lα1 | 35.955 | 60 / 50 | LiF200 | FC+ SC |

阳性结果的样品, 根据样品单元的性质, 将样品单元通过裁剪、破碎或冷冻粉碎等方式制得粒径小于 1mm 的颗粒。

2.3.2 样品的消解

称取0.2g 混匀的样品, 置于压力罐中, 沿罐壁加入5mL 硝酸和3mL 过氧化氢溶液, 摇匀, 加盖罐盖, 放入烘箱中, 180℃加热 4h, 待压力罐冷却至室温, 将消解液转移至 50mL 容量瓶, 用水洗涤压力罐内壁3—4 次, 洗涤液转入容量瓶, 定容。空白溶液按相同的程序进行处理。

2.4 结果计算

2.4.1 校准曲线的建立

按照2.2 仪器条件和参数对仪器进行设定并稳定仪器 20min 后, 分析混合标准溶液, 分别建立

铅, 镉, 汞和铬的校准曲线。

2. 4. 2 样品检测

对空白溶液和试样溶液分别进行测定, 结果按下式进行计算:

$$C = \frac{(C_i - C_0) \times V}{m}$$

式中: C ——表示样品中铅、镉、铬和汞的含量, 单位为 $\mu\text{g/g}$; C_i ——样品消解液的测量浓度, 单位为 $\mu\text{g/mL}$; C_0 ——空白试剂消解液的测量浓度, 单位为 $\mu\text{g/mL}$; V ——消解液定容体积, 单位为 mL ; m ——样品质量, 单位为 g 。

3 结果及讨论

通过消解实验发现, 硝酸和过氧化氢的用量应在 5mL 和 3mL 以上方能达到较好的消解效果, 同时消解温度应控制在 $160\text{--}180^\circ\text{C}$, 时间 3h 以上。在检测待测元素间的干扰实验中, 分别测定各单一标准溶液和混合标准溶液的浓度, 结果表明各元素间基本无干扰。

3. 1 方法的准确度

向不同样品中分别添加铅, 镉, 汞和铬标准溶液, 10 次平行测定的回收率数据见表 3。

表 3 回收率数据 (n= 10)

| 元素 | 样品原含量 ($\mu\text{g/mL}$) | 标准加入量 ($\mu\text{g/mL}$) | 加标后含量 ($\mu\text{g/mL}$) | 回收率 (%) |
|----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
| 铅 | 0. 040 | 0. 04 | 0. 078 | 95. 0 |
| | | 0. 4 | 0. 378 | 84. 5 |
| | | 1. 0 | 0. 838 | 79. 8 |
| | | 0. 04 | 0. 074 | 97. 5 |
| 镉 | 0. 035 | 0. 4 | 0. 370 | 83. 8 |
| | | 1. 0 | 0. 860 | 82. 5 |
| | | 0. 04 | 0. 130 | 90. 0 |
| 铬 | 0. 094 | 0. 4 | 0. 420 | 81. 5 |
| | | 1. 0 | 0. 930 | 83. 6 |
| | | 0. 4 | 0. 644 | 91. 0 |
| 汞 | 0. 28 | 4. 0 | 3. 62 | 83. 5 |
| | | 10. 0 | 8. 41 | 81. 3 |

3. 2 方法的精密度

对同一样品分别进行 10 次测定, 计算相对标准偏差, 结果见表 4。

表 4 方法的精密度数据 (n= 10)

| 被测元素 | 铅 | 铬 | 镉 | 汞 |
|-----------|--------|---------|---------|--------|
| 平均值 | 0. 042 | 0. 094 | 0. 035 | 0. 28 |
| 标准偏差 | 0. 004 | 0. 0036 | 0. 0032 | 0. 044 |
| 相对标准偏差(%) | 0. 095 | 0. 038 | 0. 090 | 0. 16 |

3. 3 检出限

在上述选定的工作条件下, 重复测量空白溶液 10 次, 以空白信号标准偏差的 3 倍计算各元素的检出限分别为: 铅 $0. 012\mu\text{g/mL}$ 、镉 $0. 010\mu\text{g/mL}$ 、铬 $0. 010\mu\text{g/mL}$ 、汞 $0. 12\mu\text{g/mL}$ 。

4 结论

采用高压溶样弹进行样品处理, 用电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定塑料部件中铅、镉、铬、汞的方法, 简单, 高效, 结果准确可靠, 适用于生产企业对各种电子电器产品塑料部件中的有害重金属检测, 并可为国内企业应对 RoHS 指令提供良好的检测手段。

参考文献

[1] EPA Method. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically based Matrices[S]. Method 3052. United States:Environmental Protection Agency, 1996. 12.
[2] EPA Method. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils[S]. Method 3050B. United States: Environmental Protection Agency, 1996. 12.

Determination of Regulated Cd, Cr, Hg and Pb in Polymer Materials of Electrotechnical Products by ICP-AES and X-ray Spectrometry

LI Yan-Qiu XUE Qiu-Hong CHENG Gang CAI Fa MA Xin

(Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 70 Qutangxialu, Qingdao, Shandong 266002 P. R. China)

Abstract According to EU RoHS directive, an X-Ray spectrometry and ICP-AES method was developed for the screening and determination of regulated lead, cadmium, chromium and mercury content in polymer materials of electrotechnical products. Sample was digested in closed PTFE container in high pressure and temperature condition. Range of average recovery of spiked sample was 79.8%—97.5%, RSD was 0.038%—0.16%, the LODs of Pb, Cd, Cr, Hg were 0.012 $\mu\text{g/mL}$, 0.010 $\mu\text{g/mL}$, 0.010 $\mu\text{g/mL}$ and 0.12 $\mu\text{g/mL}$. It was simple and effective for the screening and determination of the regulated heavy metal contents.

Key words Electrotechnical Product, XRF Screening, ICP-AES, Acid Digestion, Pb, Cr, Hg, Cd.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月 ——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界舞台上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—8 个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gsys@263.net; 2) gsys81@citiz.net; 3) gsys@chinajournal.net.cn; 4) gsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3 日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后 10 日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部