

# 微波浓缩/离子色谱法测定印刷电路板表面的7种痕量无机阴离子

熊文明<sup>\*</sup>, 潘灿盛, 吴凌涛, 张志军

(中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070)

**摘要:** 建立了印刷电路板上7种痕量无机阴离子( $F^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$ )的微波浓缩/离子色谱测定方法。印刷电路板样品经纯水提取,微波浓缩后,在 Ionpac AS23 分析柱上,以 4.5 mmol/L  $Na_2CO_3$  + 0.8 mmol/L  $NaHCO_3$  为淋洗液,流速为 1.0 mL/min。结果显示, $F^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$  7种无机阴离子在 23 min 内完成检测,其线性范围分别为 20~200、50~500、50~500、100~400、50~500、200~800、50~500  $\mu g/L$ ,检出限( $S/N=3$ )为 0.5~2.4  $\mu g/L$ ,回收率在 86%~105% 之间,相对标准偏差(RSD)均小于 5%。该方法简便快速、灵敏度高、准确性好,可用于印刷电路板中7种无机阴离子的同时测定。

**关键词:** 微波浓缩; 离子色谱法; 印刷电路板; 无机阴离子

中图分类号: O657.75; TQ423.11 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)11-1324-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.11.023

## Simultaneous Determination of Seven Inorganic Anions on the Surface of Printed Circuit Board (PCB) by Ion Chromatography with Microwave Preconcentration

XIONG Wen-ming<sup>\*</sup>, PAN Can-sheng, WU Ling-tao, ZHANG Zhi-jun

(Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China

National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

**Abstract:** A method for the determination of seven trace inorganic anions ( $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) on the surface of printed circuit board (PCB) was established by ion chromatography combining with microwave preconcentration. The PCB samples were extracted by water, and preconcentrated with microwave oven. The IC separation was carried out on Ionpac AS23 analytical column using 4.5 mmol/L  $Na_2CO_3$  - 0.8 mmol/L  $NaHCO_3$  as mobile phase at constant flow rate of 1.0 mL/min. Under the optimal conditions, seven anions were successfully separated within 23 min. The calibration curves of  $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  were linear in the ranges of 20-200, 50-500, 50-500, 100-400, 50-500, 200-800, 50-500  $\mu g/L$ , respectively. Their detection limits ( $S/N=3$ ) ranged from 0.5  $\mu g/L$  to 2.4  $\mu g/L$ . The spiked recoveries were between 86% and 105% with relative standard deviations (RSDs) less than 5.0%. The method was simple, rapid, sensitive and reliable, and was suitable for the simultaneous determination of seven anions on the PCB.

**Key words:** microwave preconcentration; ion chromatography; printed circuit board; inorganic anions

印刷电路板(Printed circuit board, PCB) 是重要的电子元件,是电子元器件的支撑体。印刷电路板中某些无机阴离子的含量对其质量有很大影响。如 PCB 板面氯离子和溴离子的含量过高会造成电化学腐蚀,同时可能导致漏电;硫酸根离子与氯、溴离子的作用相同,过量硫酸盐类的存在,也会对电子组装材料造成伤害。不同离子的污染对印刷电路板的绝缘性能和使用寿命有不同程度的影响<sup>[1]</sup>,且对于后续电子组装产品的安全性和稳定性也至关重要。因此,美国军用标准(MIL-P-28809)中规定了 PCB 表面不同离子的限值、总离子污染程度限值及相应检测手段<sup>[2-3]</sup>。目前,国内对 PCB 离子污染物

收稿日期: 2011-08-14; 修回日期: 2011-09-09

\* 通讯作者: 熊文明, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 离子色谱分析, Tel: 020-87683282, E-mail: xiongwenming123@163.com

的定量方法比较陈旧, 主要包括表面绝缘电阻的测定和离子污染度的测定<sup>[4]</sup>, 两者的测定值均体现污染物总量, 但不能分别代表各种污染源的影响情况。

离子色谱法作为多种阴离子同时分析的首选方法<sup>[5-8]</sup>, 具有快速、灵敏和选择性好等优点。已有研究<sup>[1, 9-10]</sup>均采用异丙醇-水体系作为萃取剂, 离子色谱法测定电路板上的阴离子, 但该体系直接进入离子色谱系统会干扰各阴离子的测定, 因此须去除异丙醇, 此过程较繁琐且易导致待测物损失。孔泳等<sup>[11]</sup>用水作浸取剂, 以离子色谱法直接测定电路板浸取液中的阴离子, 但该方法检出限较高, 无法满足电路板中痕量组分的测定需要。

对于样品中痕量组分的测定, 一般需先浓缩或在线预处理。传统的蒸发浓缩易引入污染, 且浓缩柱技术的成本较高。微波改变了传统加热由表及里的概念, 创造了快速升温的新技术<sup>[12]</sup>, 已被广泛应用于样品的前处理技术中<sup>[13]</sup>。本文建立了一种简单、快速的微波浓缩样品前处理方法, 并结合离子色谱法测定了印刷电路板表面的 7 种痕量无机阴离子。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Dionex-600 离子色谱仪(美国 Dionex 公司); Peak Net 6.0 色谱工作站; KQ-600E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); SHZ-88A 往复式水浴恒温振荡器(太仓市实验设备厂); G7020DCSP-D2 (S0) 微波炉(广东格兰仕集团有限公司)。

标准品:  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$  (1 000 mg/L) 标准储备液和  $NO_2^-$ 、 $Br^-$  (100 mg/L) 标准储备液均购自国家标准物质研究中心, 临用时逐级稀释。 $NaHCO_3$  和  $Na_2CO_3$  均为分析纯; 实验用水为超纯水(电导率为  $18.2 M\Omega \cdot cm$ )。

### 1.2 色谱条件

色谱柱: Ionpac AS23 (250 mm × 4 mm) 分析柱和 Ionpac AG23 (50 mm × 4 mm) 保护柱; 流动相: 4.5 mmol/L  $Na_2CO_3$  + 0.8 mmol/L  $NaHCO_3$  混合淋洗液; 流速 1.0 mL/min; Dionex ASRS-ULTRA 4 mm 自再生抑制器, 抑制电流 100 mA; 柱温 30 °C, 进样体积 200  $\mu$ L; 电导检测器; 峰面积定量。

### 1.3 标准曲线绘制

$F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$  (1 000 mg/L) 标准储备液和  $NO_2^-$ 、 $Br^-$  (100 mg/L) 标准储备液分别用水稀释, 配制成一系列不同浓度的 7 种阴离子混合标准溶液, 在选定色谱条件下, 测定各离子的峰面积, 并绘制浓度~峰面积标准曲线。

### 1.4 样品预处理

将一定面积的线路板置于聚丙烯带盖管中, 加入 25 mL 水, 先在超声波清洗仪中超声预提取 1 min, 然后在 80 °C 恒温水浴中加热振荡提取 35 min, 将浸提液转移至 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 并将烧杯置于家用微波炉中, POWER 档加热浓缩 17 min 至近干, 加超纯水定容至 2 mL 聚四氟乙烯 (PTFE) 锥形样品瓶中后, 过 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜, 用离子色谱仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择 由于  $F^-$  属于弱保留离子, 其出峰位置和水峰的位置很接近, 使得水峰对  $F^-$  测定有较大干扰。同时由于 PCB 生产工艺过程可能使用甲烷磺酸盐, 如果该化合物未被充分中和或清洗干净, PCB 浸提液中存在的甲烷磺酸根将影响相邻无机阴离子 ( $F^-$  和  $Cl^-$ ) 的测定。为消除此类干扰, 对常用的几种阴离子交换柱 (IonPac AS14、AS15、AS19 和 AS23 柱) 进行了考察, 结果发现 AS23 柱由于柱材料的弱亲水性, 分离度高, 对几种阴离子的分离效果最佳。该柱还具有交换容量大、使用等度洗脱、稳定耐用等优点, 因此实验选用 IonPac AS23 色谱柱作为分析柱, 并采用戴安公司推荐的 4.5 mmol/L  $Na_2CO_3$  + 0.8 mmol/L  $NaHCO_3$  混合淋洗液, 在流速 1.0 mL/min 时, 所得色谱图见图 1, 图中 7 种阴离子分离效果良好。

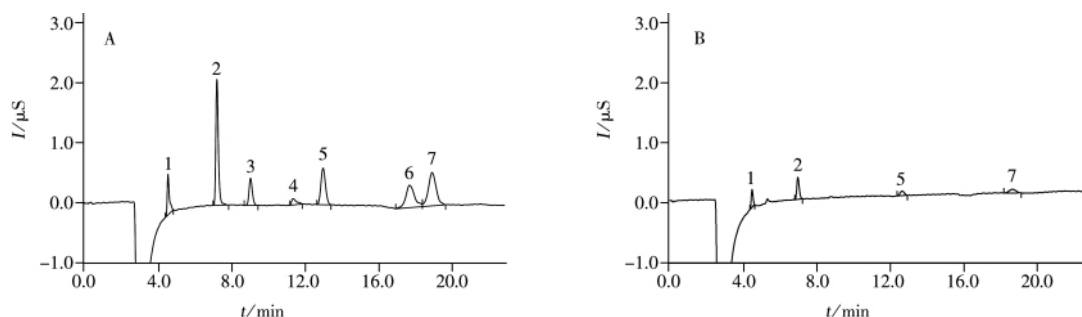


图1 7种阴离子混合标准溶液(A)及样品(B)的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatograms of seven anions standard mixture(A) and sample(B)

1.  $F^-$ , 2.  $Cl^-$ , 3.  $NO_2^-$ , 4.  $Br^-$ , 5.  $NO_3^-$ , 6.  $PO_4^{3-}$ , 7.  $SO_4^{2-}$

2.1.2 进样量的选择 当阴离子的含量为痕量级时,为准确分析样品含量,以往研究多采用大体积进样<sup>[14-15]</sup>进行测定。本实验考察了不同进样量(25、50、100、200、300、500  $\mu L$ )对各离子分离度及标准溶液峰面积的影响。结果表明,随着进样量的增大,各峰的峰面积相应增加,但进样量超过200  $\mu L$ 时,水峰过大会干扰氟离子的测定。综合考虑分离度和灵敏度,本实验选用200  $\mu L$ 为最佳进样量。

## 2.2 前处理条件的优化

现有报道多采用水或异丙醇-水体系浸提PCB表面的离子污染物,浸提时间一般在1 h左右。为缩短浸提时间,提高前处理效率,本实验采用超声预提取和水浸提相结合的方式,分别考察了超声预提取时间、水浸提温度和时间及微波浓缩条件的影响。

2.2.1 超声预提取时间的影响 在PCB的清洗工艺中,超声波的“空化效应”<sup>[16]</sup>可以加速污染物从PCB表面脱离,提高清洗效率,但因PCB的结构特点,长时间的超声振动可能破坏电路板元件的内部引线 and 焊点。因此,超声波清洗时间一般控制在2~5 min。为避免溶解出PCB的内部物质,确保测量结果准确,超声预提取时间也不宜过长。在保持其他条件不变的情况下,考察了不同的超声预提取时间(1、2、3、4、5 min)对浸提液中各离子含量的影响。结果表明,在考察的各个提取时间下,得到溶液中的7种阴离子含量基本一致,因此确定超声预提取时间为1 min。

2.2.2 浸提温度的影响 考察了不同浸提温度对样品溶液中各种阴离子含量的影响。结果显示,当浸提温度达80  $^{\circ}C$ 时,获得的7种阴离子含量趋于最大值。温度超过80  $^{\circ}C$ 后,随着浸提时间的延长,离子含量显著下降,这可能是因为浸提温度较高时,已溶解的阴离子随着水分蒸发或附着在器皿壁及样品上而导致提取率下降,所以最佳浸提温度确定为80  $^{\circ}C$ 。

2.2.3 浸提时间的影响 考察了浸提时间对离子含量的影响,结果见图2。当浸提时间达到35 min时,各离子的含量基本达到最大值并趋于稳定。因此,浸提时间定为35 min。

2.2.4 微波浓缩条件的影响 考虑到成本因素,本实验选用家用微波炉作为微波浓缩的仪器。选择聚丙烯(PP)、玻璃、石英和聚四氟乙烯(PTFE)4种不同材质的容器作为浓缩用器皿,考察了7种阴离子标准溶液的回收率。由于PTFE的特殊结构使得溶液在微波加热过程中沸腾程度小,从杯中溅出的溶液少<sup>[12]</sup>,且样品溶液在PTFE烧杯中的附着程度小,因而其回收率高于其它3种容器。故实验选用PTFE烧杯。通过实验发现,25 mL样品溶液在微波炉的POWER档功率条件下,可在17 min内浓缩至近干,同一炉中可同时浓缩多个样品,且相互间无干扰。

## 2.3 干扰实验

本实验条件下,在 $F^-$ 和 $Cl^-$ 的质量浓度均为50  $\mu g/L$ 且相对标准偏差小于 $\pm 5\%$ 的情况下,考察了

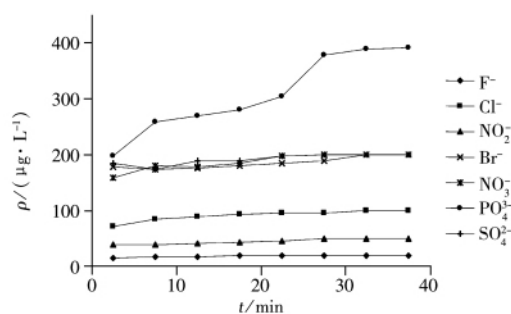


图2 浸提时间对7种离子含量的影响

Fig. 2 Effect of digestion time on contents of seven anions

印刷电路板中常见污染物甲烷磺酸盐的影响。结果表明, 200 倍的甲烷磺酸盐不干扰  $F^-$  和  $Cl^-$  的测定。

## 2.4 工作曲线与线性范围

在选定的色谱条件下, 对 7 种阴离子系列标准溶液进行了分析, 结果如表 1 所示。从表 1 可知,  $F^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$  7 种阴离子的质量浓度 ( $\rho$ ,  $\mu g/L$ ) 分别在 20~200、50~500、50~500、100~400、50~500、200~800、50~500  $\mu g/L$  范围内与峰面积 ( $A$ ) 呈良好的线性关系, 各组分的检出限 ( $S/N=3$ ) 为 0.5~2.4  $\mu g/L$ 。

表 1 7 种离子的线性关系和检出限  
Table 1 Linear relationships and detection limits of seven anions

Anion	Linear equation	Linear range $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$	$r$	Detection limit $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$
$F^-$	$A=0.0038\rho+0.0013$	20~200	0.9996	0.5
$Cl^-$	$A=0.0030\rho+0.0012$	50~500	0.9994	0.7
$NO_2^-$	$A=0.0017\rho+0.0006$	50~500	0.9998	0.5
$Br^-$	$A=0.0012\rho-0.0001$	100~400	0.9991	0.9
$NO_3^-$	$A=0.0015\rho+0.0011$	50~500	0.9995	0.7
$PO_4^{3-}$	$A=0.0008\rho+0.0008$	200~800	0.9992	2.4
$SO_4^{2-}$	$A=0.0025\rho+0.0015$	50~500	0.9993	0.7

## 2.5 样品分析及加标回收率

在选定的离子色谱条件下, 向已知被测离子含量的印刷电路板样品(外单位送检)中加入 2 个水平的混合标准溶液, 每个水平平行测定 6 次, 计算回收率, 测定结果见表 2。由表 2 可知, 方法的加标回收率为 86%~105%, 相对标准偏差为 2.1%~4.9%, 表明该方法的精密度和准确度较高。

表 2 样品加标回收率测定结果 ( $n=6$ )  
Table 2 Recovery results of 7 anions in the spiked sample ( $n=6$ )

Anion	Original ( $ng/cm^2$ )	Added ( $ng/cm^2$ )	Found ( $ng/cm^2$ )	Recovery $R/\%$	RSD $s_r/\%$
$F^-$	3.2	4.0, 8.0	6.8, 11.0	90, 98	3.6, 2.8
$NO_2^-$	0	4.0, 8.0	3.9, 7.9	98, 99	3.1, 2.9
$Cl^-$	7.5	4.0, 8.0	11.6, 15.5	102, 100	2.3, 2.6
$Br^-$	0	5.0, 10	4.3, 9.0	86, 90	4.9, 4.6
$NO_3^-$	8.8	4.0, 8.0	12.7, 17.2	98, 105	4.6, 3.8
$PO_4^{3-}$	0	15.0, 30.0	14.6, 28.9	97, 96	4.7, 4.5
$SO_4^{2-}$	9.7	5.0, 10	14.4, 19.5	94, 98	2.4, 2.1

## 3 结 论

本文建立了微波浓缩/离子色谱法同时测定印刷电路板上 7 种痕量无机阴离子 ( $F^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$  和  $SO_4^{2-}$ ) 的方法。以水为萃取溶剂, 低能耗、环保, 家用微波炉用于浓缩, 价廉易得且快速有效。该方法具有操作简便, 灵敏度高, 重现性和回收率良好的优点, 适用于印刷电路板样品中 7 种无机阴离子的批量检测。

### 参考文献:

- [1] Cheng G Q. *J. Fujian Instrum. Anal.* (程广强. 福建分析测试), **2002**, 11(1): 1499-1501.
- [2] Shen X K, Tang J C. *Technique of printed circuit boards*. Beijing: Science Press(沈锡宽, 唐济才. 印制电路技术. 北京: 科学出版社), **1987**: 446.
- [3] IPC-TM-650 2. 3. 28. Test method manual ionic analysis of circuit boards. Ion chromatographic method. Lincolnwood, IL, USA: HIS Inc, **1995**.
- [4] GB/T4677. 22-1988. Test method for surface ionic contamination of printed boards. State Standard of the People's Republic of China(印制板表面离子污染物测试方法. 中华人民共和国国家标准).
- [5] Hu J, Cao S A. *J. Instrum. Anal.* (胡静, 曹顺安. 分析测试学报), **2003**, 22(4): 83-85.
- [6] Yang L, Hou Y, Wang B X, Yang S H, Zou Y, Yang Y, Yang Y, Liu J. *J. Instrum. Anal.* (杨蕾, 侯英, 王保兴, 杨式华, 邹悦, 杨燕, 杨勇, 刘静. 分析测试学报), **2010**, 29(2): 165-170.

- [7] Liu X, Wang W, Shi Y L, Cai Y Q, Mou S F. *Chin. J. Environ. Chem.* (刘肖, 王碗, 史亚利, 蔡亚岐, 牟世芬. 环境化学), **2007**, 26(4): 541–543.
- [8] Duan Z K, Zeng H Y, Zhou G P, Luo A W, Zeng Z D. *J. Instrum. Anal.* (段正康, 曾红艳, 周国平, 罗爱文, 曾志丁. 分析测试学报), **2010**, 29(5): 493–496.
- [9] Ding H D, Hu R Z, Huang W X, Dong R, Liu Z M. *Electron. Components Mater.* (丁昊冬, 胡荣宗, 黄维雄, 董瑞, 刘志铭. 电子元件与材料), **2006**, 25(3): 30–32.
- [10] Li T, Jiang T. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (黎涛, 江涛. 理化检验: 化学分册), **2008**, 44: 1089–1090, 1093.
- [11] Kong Y, Wang T, Chen Z D, Wang W C, Shen L R. *Chin. J. Anal. Lab.* (孔泳, 王婷, 陈智栋, 王文昌, 沈力人. 分析实验室), **2008**, 27(9): 79–81.
- [12] Liu Y J, Mou S F, Du B, Lin A W. *Chin. J. Chromatogr.* (刘勇建, 牟世芬, 杜兵, 林爱武. 色谱), **2002**, 20(2): 129–132.
- [13] Cui Z W. *J. Packaging & Food Machinery*(崔政伟. 包装与食品机械), **2003**, 21(4): 1–4, 27.
- [14] Shi Y L, Cai Y Q, Liu J S, Mou S F, Wen M J. *Chin. J. Anal. Chem.* (史亚利, 蔡亚岐, 刘京生, 牟世芬, 温美娟. 分析化学), **2005**, 33(8): 1077–1080.
- [15] Zhang P, Shi Y L, Cai Y Q, Mou S F. *Chin. J. Anal. Chem.* (张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 牟世芬. 分析化学), **2006**, 34(11): 1575–1578.
- [16] Ji M. *J. Inner Mongolia Petrochem. Ind.* (纪敏. 内蒙古石油化工), **2005**, (11): 18–20.

(上接第1323页)

- [3] Husain S W, Ghoulipour V, Sepahrian H. *Acta Chromatogr.*, **2004**, 14(2): 102–109.
- [4] Liu B J. *Chin. J. Prevent. Med.* (刘波静. 中华预防医学杂志), **2003**, 37(4): 270–273.
- [5] Chen H H, Dai J, Wang H X, Chen S W, Zhu S, Niu W M. *J. Instrum. Anal.* (陈辉华, 戴军, 王洪新, 陈尚卫, 朱松, 钮伟民. 分析测试学报), **2008**, 27(9): 951–955.
- [6] Marilyn J S, Ahemed M D, Donald E F. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 586(1/2): 269–274.
- [7] Vidal J L M, Aguilera – Luiz M, Romero – Gonzalez R. *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, 57(2): 1760–1767.
- [8] Paschoal J A R, Reyes F G R, Rath S. *Food Addit. Contam.: Part A*, **2009**, 26(10): 1331–1332.
- [9] McClure E L, Wong C S. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1: 53–62.
- [10] Turnipseed S B, Andersen W C, Roybal J E. *Lab. Inf. Bull.*, **2009**, 21(2): 21–34.
- [11] Christian T, Schneider R J, Farber H A, Skutlarek D, Meyer M T, Goldbach H E. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **2003**, 31(1): 36–44.
- [12] Becker M, Zittlau E, Petz M. *Eur. Food Res. Technol.*, **2003**, 217: 449–456.
- [13] Ramirez A, Gutierrez R, Diaza G, Gonzalez C, Perez N. *J. Chromatogr. B*, **2003**, 784: 315–322.
- [14] Garces A, Zerzanova A, Kucera R, Barron D. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1137: 22–29.
- [15] Guo L M, Zhu K, Jiang H Y. *Chin. J. Chromatogr.* (郭黎明, 朱奎, 江海洋. 色谱), **2009**, 27(4): 412–416.
- [16] He Q, Kong X H, Li J H. *Chin. J. Anal. Lab.* (何强, 孔祥虹, 李建华. 分析实验室), **2010**, 8(29): 61–64.
- [17] Tan J H, Tang C M, Yu Y Y, Peng X Z. *Chin. J. Chromatogr.* (谭建华, 唐才明, 余以义, 彭先知. 色谱), **2007**, 25(4): 546–549.