



利用原子吸收光谱法监测重金属 以符合 RoHS 和 WEEE 指令的要求

应用简报

半导体分析和环境分析

作者

John Sanders

前言

旧电子电器的数量迅速增加，由此需要对旧设备进行安全处置。欧共体已经颁布了法规，对材料生产中使用的有毒金属和有机化学品的含量进行限制。遵守法规将有助于避免在设备回收或负责处置时对后人造成危害。在电子电气设备制造中，法规要求对这些材料进行测量和限制。

可采用多种分析仪器技术来测定这些有害物质。例如，可通过 AA、ICP-OES 或 ICP-MS 测定重金属 Cd、Pb、Hg 和 Cr [1-2]。可通过紫外 - 可见分光光度计测定六价铬 [3-4]，并可通过 GC [5] 和 GC-MS [6-7] 测定 PCB 和 PBDE。另一方面，也可以利用 XRF 筛查重金属和总溴 [1,8]。本文对用于通过原子吸收光谱法测定塑料中 Cd、Pb、Hg 和 Cr 的各种样品前处理方法进行了评估。

在编号 40 的瓦里安 ICP-OES 应用简报中，Tran Nahm [9] 报道了使用 ICP-OES 仪器测定塑料中的重金属。本文报道了使用相同的分析样品前处理过程，通过原子吸收和塞曼石墨炉对塑料中的 Cd、Cr、Pb 和 Hg 进行测量。



Agilent Technologies

仪器

所有石墨炉测量均采用配备 Agilent PSD 120 可编程进样器的 Agilent 280Z 原子吸收光谱仪进行。

使用配备 VGA 76 氢化物发生附件的 Agilent 280FS AA 在 Duo 模式下运行进行汞蒸气测量，而石墨炉分析采用 Agilent 280Z AA。

利用普通编码空心阴极灯分析汞、镉和铬，并使用 UltrAA 灯分析铅。

利用微波消解炉 (CEM, Mars 5, ESP 1500 Plus, CEM Corporation, Mathews, NC) 进行微波消解。

表 1. 仪器操作条件

元素	Cd	Pb	Cr
仪器类型	塞曼	塞曼	塞曼
浓度单位	µg/L	µg/L	µg/L
仪器模式	吸光度	吸光度	吸光度
采样模式	自动常规	自动常规	自动常规
校准模式	浓度	浓度	浓度
测量模式	峰面积	峰面积	峰面积
标样重复次数	2	2	2
样品重复次数	2	2	2
扩展因子	1	1	1
最小读数	禁用	禁用	禁用
平滑	7 位	7 位	7 位
浓度	1	1	1
小数位			
波长	228.8 nm	283.3 nm	357.9 nm
狭缝宽度	0.5 nm	0.5 nm	0.2 nm
增益	45%	36%	42%
灯电流	4.0 mA	10.0 mA	7.0 mA
UltrAA 灯	无	有	无
灯位	1	3	2
校正			
标样 1	1.0 µg/L	10.0 µg/L	5.0 µg/L
标样 2	3.0 µg/L	25.0 µg/L	10.0 µg/L
标样 3	5.0 µg/L	50.0 µg/L	20.0 µg/L
重置斜率速率	0	0	0
重置斜率下限	75.00%	75.00%	75.00%
重置斜率上限	125.00%	125.00%	125.00%
重新校准速率	0	0	0
校准算法	二次拟合, 过原点	二次拟合, 过原点	二次拟合, 过原点
校准下限	20.00%	20.00%	20.00%
校准上限	150.00%	150.00%	150.00%
总体积	27 µL	27 µL	22 µL

元素	Cd	Pb	Cr
样品量	20 µL	20 µL	20 µL
体积减小倍数	2	2	2
体积浓度	5.0 µg/L	50.0 µg/L	20.0 µg/L
大包装样品瓶数量	51	54	51
尾吹样品瓶数量	52	52	52
样品进样次数	1	1	1
样品最后的干燥步骤	1	1	1
热进样	打开	打开	打开
热进样温度	80 °C	80 °C	80 °C
热进样速率	5	5	5
改性剂 1 模式	同时进样	同时进样	无
改性剂 1 体积	5 µL	5 µL	
改性剂	磷酸二氢铵 (5 g/L)	磷酸二氢铵 (5 g/L)	
最后的干燥步骤	0	0	
进样速率	1	1	
改性剂 1 位置	53	53	
进样次数	1	1	

表 2. 石墨炉操作条件

镉石墨炉条件							
步骤	温度 (°C)	时间 (s)	流速 (L/min)	气体类型	读数	信号存储	
1	85	30	0.3	普通	无	无	
2	110	10	0.3	普通	无	无	
3	400	5	0.3	普通	无	无	
4	400	5	0.3	普通	无	无	
5	400	2.5	0	普通	无	有	
6	1800	0.8	0	普通	有	有	
7	1800	2	0	普通	有	有	
8	1800	2	0.3	普通	无	有	

铅石墨炉条件							
步骤	温度 (°C)	时间 (s)	流速 (L/min)	气体类型	读数	信号存储	
1	85	30	0.3	普通	无	无	
2	110	10	0.3	普通	无	无	
3	600	5	0.3	普通	无	无	
4	600	5	0.3	普通	无	无	
5	600	2.1	0	普通	无	有	
6	2100	0.9	0	普通	有	有	
7	2100	2	0	普通	有	有	
8	2100	2	0.3	普通	无	有	

铬石墨炉条件							
步骤	温度 (°C)	时间 (s)	流速 (L/min)	气体类型	读数	信号存储	
1	85	30	0.3	普通	无	无	
2	110	10	0.3	普通	无	无	
3	1000	5	0.3	普通	无	无	
4	1000	1	0.3	普通	无	无	
5	1000	2	0	普通	无	有	
6	2700	0.8	0	普通	有	有	
7	2700	2	0	普通	有	有	
8	2700	2	0.3	普通	无	有	

表 3. 汞仪器操作条件

元素基质	Hg – RoHS
仪器类型	蒸气
浓度单位	µg/L
采样模式	自动混合
校准模式	浓度
测量模式	积分
标样重复次数	3
样品重复次数	3
扩展因子	1
最小读数	禁用
平滑	7 位
浓度小数位	2
波长	253.7 nm
狭缝宽度	0.5R nm
增益	35%
灯电流	4.0 mA
UltrAA 灯	否
灯位	4
背景校正	关闭
标样 1	20.00 µg/L
标样 2	40.00 µg/L
标样 3	60.00 µg/L
重置斜率速率	0
重置斜率下限	75%
重置斜率上限	125%
重新校准速率	0
校准算法	二次拟合, 过原点
校准下限	20%
测量时间	5.0 s
读数前延迟	60 s
蒸气类型	冷蒸气
燃烧器高度	4.4 mm

表 4. 特征浓度和相关系数

	铅	铬	镉	汞
特征浓度	1.8 µg/L	0.2 µg/L	0.10 µg/L	0.28 µg/L
相关系数	0.9999	1.0000	1.0000	1.0000

材料和试剂

试剂

使用的所有化学品和试剂均为分析纯。

- 硝酸, 60%, Analar, BDH
- 盐酸, 32%, Univar, Ajax Finechem
- 硫酸, SP Gr. 1.84, Merck
- 过氧化氢, 35%, Merck
- 去离子水, Milli-Q 纯化系统 (Millipore)

校准溶液前处理

所有标样和空白均针对样品前处理中使用的化学品和试剂进行了基质匹配。

有证标准物质

使用下列有证标准物质对方法进行验证:

- 参比物质和测量研究所 (IRMM) — 欧洲标准物质 ERM-EC 681 聚乙烯 19 [10]
- 日本国家计量院 (NMIJ) [11] — 有证标准物质 CRM 8102a ABS 树脂 10

样品前处理

方法 BS EN 1122:2001 [12] 是塑料中金属测定的唯一参比方法, 其中提供了有关塑料中 Cd 测定的详细信息。对于塑料中其他重金属的测定, 不存在已发布的标准样品前处理方法。

方法 EN 1122 中使用的硫酸影响 Pb 的检测, 因为可能形成 PbSO₄ 沉淀。另一方面, EPA 方法 3050 [13] “沉积物、污泥和土壤的酸消解” 推荐使用 1-2 g 样品 (溶解于 10 mL HNO₃ 中) 并加热至 95 °C, 不适用于塑料分析。实验表明 10 mL HNO₃ 体积过少, 且 95 °C 的加热温度不足以分解塑料材料。

EPA 方法 3053 [14] “硅质及有机类基质的微波辅助酸消解” 推荐采用 HNO₃ 和 HF 进行微波消解。由于硅质基质的样品只需使用 HF, 因此 EPA 方法 3051A [15] “沉积物、污泥、土壤和油类的微波辅助酸消解” (仅使用 HNO₃ 的微波消解方法) 对分析而言足矣。这样可避免产生与 HF 使用相关的危害。

本研究所使用的各种样品前处理方法总结于表 5 中。

表 5. 消解方法

消解方法	分析物
EN 1122 (H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂)	Cd
HNO ₃ -H ₂ O ₂	Cd、Pb、Cr
EPA 3051A (利用 HNO ₃ 进行微波消解)	Cd、Pb、Cr、Hg

方法 EN 1122 (H₂SO₄-H₂O₂ 消解)

准确称取 1 g 样品置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL H₂SO₄，盖上表面皿，置于加热板上加热至高温，使有机物质发生分解和碳化。逐渐形成白烟时，继续加热约 15 分钟。从加热板上取下烧杯，冷却约 10 分钟。缓慢加入四份 5 mL H₂O₂ 溶液。每次添加后，使反应平息。再次加热约 10 分钟，并冷却 5 分钟。加入另一份 5 mL H₂O₂ 溶液，并再次加热。在没有有机物质残留时，停止添加 H₂O₂。使其冷却至室温，并将混合物定量转移至 100 mL 容量瓶中。用 Milli-Q 水定容至刻度。

HNO₃-H₂O₂ 消解

准确称取 1 g 样品置于 250 mL 烧杯中，加入 25 mL HNO₃，盖上表面皿，置于加热板上加热至其全部溶解。冷却 5 分钟，然后缓慢加入每份 1 mL、共 10 mL H₂O₂。必须仔细操作，以确保不会由于过度剧烈沸腾而造成损失。继续加热混合物，直至体积减小至 5 mL 左右。冷却后，将混合物转移至 100 mL 容量瓶中，并用 Milli-Q 水定容至刻度。过滤除去所有有机塑料沉淀物。

EPA 方法 3051A (利用 HNO₃ 进行微波消解)

准确称取 0.5 g 样品放入碳氟化合物微波容器中，该微波容器配备可控压力释放装置。向容器中加入 10 mL 浓 HNO₃。根据制造商的说明将容器密封。将容器正确放置于微波系统中。在 175 °C 下消解 10 分钟。冷却后，在通风橱中小心打开盖子，将每个容器放气。将混合物定量转移至 50 mL 容量瓶中，并用 Milli-Q 水定容至刻度。过滤除去所有有机塑料沉淀物。

MARS 5 微波条件

- 容器：HP500
- 模式：梯度升温

表 6. MARS 5 微波条件

步骤	功率 (W)	百分比	升温	压力 (PSI)	温度 (°C)	保持
1	300	100	10	350	170	10
2	300	100	0.1	350	170	5

结果与讨论

分析结果

表 7. 分析结果

方法	铬 (mg/kg)	铅 (mg/kg)	镉 (mg/kg)	汞 (mg/kg)
EN 1122 (H₂SO₄-H₂O₂ 消解)				
EC681	17.7	-	21.3	-
NMIJ	28.1	-	10.6	-
HNO₃-H₂O₂ 消解				
EC681	17.4	13.6	21.8	4.59
NMIJ	27.7	110.0	10.9	-
EPA 方法 3051A (利用 HNO₃ 进行微波消解)				
EC681	17.7	13.7	21.9	4.63
NMIJ	27.8	110.5	10.7	-
标准浓度				
EC681	17.6±0.7	13.7±0.8	21.7±0.7	4.50±0.15
NMIJ	27.87±0.35	109.9±0.89	10.77±0.2	-

检测限

仪器检测限表示为空白浓度的三倍标准偏差。

表 8. 检测限

元素	WEEE/RoHS 最大浓度 (µg/kg)	仪器检测限 (µg/kg)
镉	100	0.015
铬	1000	0.089
铅	1000	0.33
汞	1000	0.030

结论

应当注意，在当前法规要求中，这些金属元素在塑料中的允许最高浓度对于普通石墨炉测量法而言过高。经过消解的样品在测量之前需要经过多次稀释，这可能会造成显著误差。这表明，如果只需要进行简单的合格 / 不合格测试，则可以使用火焰原子化方法测量铅、铬和镉。在汞的测定中，仍然需要使用氢化物发生法。

然而，可用标准物质中的金属浓度对于火焰原子化方法而言过低，不足以实现准确而精密的测量。因此需要使用本应用简报所讨论的石墨炉测量法。该方法的限制在于，样品消解需要一定的技术。结果表明，对聚合物中铅、铬、镉和汞的测量非常简单，因为分析溶液中这些元素的浓度远高于仪器检测限。

参考文献

1. T. Ernst, R. Popp, R. van Eldik. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from the electrotechnical applications. *Talanta* 2000;53:347– 357
2. A. Ritter, E. Michel, M. Schmid, S. Affolter. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices. *Polymer Testing*, 2004;23:467–474
3. US Environmental Protection Agency. EPA Method 3060A. Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium. December 1996. US EPA Office of Solid Waste. Washington D.C. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3060a.pdf>>
4. US Environmental Protection Agency. EPA Method 7196A. Chromium, Hexavalent (Colorimetric). July 1992. US EPA Office of Solid Waste. Washington D.C. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/7196a.pdf>>
5. US Environmental Protection Agency. EPA Method 8082. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography. December 1996. US EPA Office of Solid Waste. Washington D.C. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8082.pdf>>
6. US Environmental Protection Agency. EPA Method 8270C. Semivolatile organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). December 1996. US EPA Office of Solid Waste. Washington D.C. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/8270c.pdf>>
7. R. Brittain. Varian GC/MS Application Note Number 75: Fast, sensitive and selective determination of Polybrominated Diphenylethers by Tandem Mass Spectrometry. September 2004; Varian, Inc.
8. J. Wolska. Elemental analysis in the plastic industry. *Plastic Additives & Compounding*. May/June 2003;50– 55
9. T. Nham Tran. Varian ICP-OES Application Note Number 40: Monitoring Heavy Metals by ICP-OES for Compliance with RoHS and WEEE Directives. April 2006; Varian, Inc.
10. European Reference Materials. 2004–2007. European Reference Materials. Belgium. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.erm-crm.org>>
11. National Metrology Institute of Japan. 2003. National Metrology Institute of Japan. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.nmij.jp>>
12. European Standard EN 1122. Plastic—Determination of Cd—Wet decomposition method, March 2001
13. US Environmental Protection Agency. EPA Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludge, and oils. December 1996. US EPA Office of Solid Waste. Washington D.C. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>
14. US Environmental Protection Agency. EPA Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. December 1996. US EPA Office of Solid Waste. Washington D.C. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>>
15. US Environmental Protection Agency. EPA Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils. January 1998. US EPA Office of Solid Waste. Washington D.C. Viewed 8 Nov 2006; <<http://www.epq.gov/sw-846/pdfs/3051a.pdf>>

更多信息

本文档提及瓦里安。请注意，瓦里安公司现属于安捷伦科技公司的一部分。

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司

2012年2月1日，中国出版

SI-01638CHCN



Agilent Technologies