

作者:

Ken Neubauer

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

Avio 200 ICP-OES 微波制 样方案满足危害性物质 限制 (RoHS) 指令要求

简介

随着人们对电子产品的依赖程度越来越高, 各大厂商开始不断开发具有新功能的产品, 这使得消费者日趋频繁

地对电子产品进行更新换代, 电子产品的寿命也变得越来越短, 而这也导致需要处理的废弃电子产品数量不断上升, 尽管人们已经开始实施并大力推广电子产品回收计划。

电子产品中包含许多组件, 一旦被丢弃, 产品中的金属极可能会进入环境中。其中最令人担忧的有毒金属包括镉 (Cd)、铬 (Cr, 主要是六价铬 [CrVI])、汞 (Hg) 和铅 (Pb)。为了解决这一问题, 危害性物质限制 (RoHS) 指令规定了镉、六价铬、汞和铅在每种电子设备中允许存在的最高含量, 具体如表 1 所示。

表 1. RoHS 元素限值

元素	限值
镉	0.01%
铬 (六价)	0.1%
汞	0.1%
铅	0.1%

为了达到 RoHS 指令要求，最简单也最高效的方法是使用微波消解制样，并使用全谱直读等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 进行分析。尽管 ICP-OES 不连接液相色谱仪无法区别元素的不同形态，但是它能够测量铬的总含量，以确定其是否超过规定水平。如果超过限值，则可以进一步制样，并采用其他技术手段分析样品，最终确定六价 Cr 的含量。

本文将重点关注如何使用 ICP-OES 分析电子产品中的多种样品类型，以确保符合 RoHS 指令要求，以及制样注意事项。

实验

样品与制样

鉴于 RoHS 指令涵盖的样品类型繁多，一一评估是不可能完成的。因此，我们选取具有代表性的若干种样品类型进行分析：塑料、导线绝缘层、焊料、电线和一块电路板，除焊料是全新的以外，所有样品均取自废弃的电子产品。考虑到可能需要处理多种不同类型的样品，微波消解被认为是最灵活也最有可能实现完全消解的一种方式。尽管能够针对单个样品类型对微波消解方法进行优化，但是我们的目标是制定适用于多种样品类型的单一制样方案，以便简化制样过程。尽管选定的样品组合无法通过单一方法完全消解，但是样品类型间的制备差异已经被最大程度缩小了。

表 2 列出了取自废弃电子设备的待测样品的详细信息（新购焊料除外）。每个样品都被粉碎，取 0.2 g 样品用于分析。

所有样品均置于 PerkinElmer Titan MPST™ 微波制样系统中消解。首先，向每个消解罐中添加 0.2 g 样品，然后向每个消解罐中添加硝酸，再按照表 2 所示添加合适的酸（痕量金属级）。消解罐开口放置约 10 分钟，以便进行预消解，然后将消解罐密封置于 Titan MPS 系统内。表 3 显示了微波消解仪的消解程序；各样品类型的差异仅限于使用不同的酸。

消解后，用 5% HCl (v/v) 将样品（焊料除外）稀释到 50 mL，以便检测汞。焊料需使用去离子水 (DI) 稀释，因为 HCl 会导致白色沉淀物的生成。表 4 显示了使用这一制样方案时，溶液中各元素的规定含量。

在 10% 硝酸 (v/v)、5% 硫酸 (v/v) 和 1% 盐酸 (v/v) 混合物中，使用 0.5 和 1 ppm 标准溶液，将钇 (Y, 0.5 ppm) 用作内标，配制校准曲线，并根据该校准曲线进行所有定量测量。为了评估准确度，在加酸消解之前，向消解罐中添加规定含量和规定含量十分之一的标准溶液，进行加标回收实验。

表 2. 样品信息

分组	消解用酸	样品类型	样品详情
1	HNO ₃ (70%) 6 mL H ₂ SO ₄ (98%) 4 mL	塑料	黑色 (来自电视遥控器) 白色 (来自无绳电话)
		导线绝缘层	绿色 (来自浪涌保护器) 黑色 (来自浪涌保护器) 白色 (来自浪涌保护器) 棕褐色 (来自浪涌保护器电源线)
		金属	铜线 (来自浪涌保护器)
2	HNO ₃ (70%) 8 mL HF (49%) 2 mL	电路板	来自无绳电话 (已移除芯片)
		金属	焊料 (符合 RoHS)

表 3. Titan MPS 微波消解程序

步骤	温度 (°C)	压力范围 (bar)	升温 (min)	保温 (min)	功率 (%)
1	170	35	5	5	90
2	220	35	5	15	90
3	50	35	1	10	0

表 4. 在使用现有制样程序制备的溶液中，RoHS 元素的规定含量

元素	RoHS 限值 (% 固体中)	RoHS 限值, 液体中 (mg/L)
镉	0.01	0.4
铬	0.1	4
铅	0.1	4
汞	0.1	4

仪器条件

所有分析工作都是使用 PerkinElmer Avio™ 200 ICP 发射光谱仪 (轴向模式) 完成的。表 5 列出了各待测元素的推荐波长，表 6 列出了仪器参数。所有标样和样品均加钇内标 (0.5 ppm)。冲洗液含有 5% 硝酸 (v/v) 和 2% 盐酸 (v/v)，使用 HCl 是为了帮助洗净汞。

由于 RoHS 指令规定的浓度值对于 Avio 200 的检测能力来讲可以轻松实现，因此可以使用更短的自动积分时间，在不影响准确度的情况下提高分析速度和样品处理量。Avio 独特的 Flat Plate™ 平板等离子体技术确保所有分析都是在仅需消耗 8 L/min 氩气的条件下进行的。再加上样品分析效率的提高，能够最大限度降低氩用量。

表 5. 元素与波长

元素	波长 (nm)
镉	228.802
铬	267.716
铅	220.353
汞	253.652
钇 (内标)	371.029

表 6. Avio 200 ICP-OES 仪器参数

参数	值
雾化器	十字交叉雾化器
雾室	Ryton Scott 耐氢氟酸雾室
进样速率 (mL/min)	1.5
等离子体气流量 (L/min)	8
辅助气流量 (L/min)	0.2
雾化气流量 (L/min)	0.6
RF 功率 (W)	1500
观测距离 (mm)	15
观测方向	轴向
积分时间	0.1-2.0 sec

结果与讨论

首先，确定消解条件非常重要。尽管在本研究中，未能实现使用单一酸混合物搭配单一 Titan 消解程序完全消解所有样品的目标，但是研究发现，两种酸混合物可以与同一种程序配合使用，有效消解所有样品。由于样品具有多样性的特点，研究发现硫酸能够有效消解样品，因为它能够显著降低消解罐内的蒸汽压力，提高罐内温度，从而大幅提高硝酸的消解能力。但是，硫/硝酸混合物无法完全消解电路板和焊料，这极有可能是由于存在二氧化硅导致的。因此，可以加入氢氟酸，研究发现它与硝酸混合后，能够有效消解样品。

但所有情形下，消解过程均会产生大量气体。大部分溶解气体在转移至自动进样器样品管和稀释的过程中被排出。但是，建议在分析前，让样品在敞口容器中静置三十分钟，以便完全脱气。如果样品中存在溶解气体，会导致分析过程中的相对标准偏差变高。

尽管发现这些条件能够有效消解本文中所使用的所有样品，但是无法保证这些条件能够确保 RoHS 指令涵盖的所有类型样品都得到完全消解，但这是个不错的开始。不论使用何种酸液组合，都必须使用密闭消解罐进行消解，以防止汞（一种挥发元素）流失。

表 8. 样品分析

样品	Cd (重量 %)	Cr (重量 %)	Hg (重量 %)	Pb (重量 %)
塑料 (白色)	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
塑料 (黑色)	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001
导线绝缘层 (绿色)	< 0.001	0.005	< 0.001	0.927
导线绝缘层 (黑色)	0.004	< 0.001	0.001	1.01
导线绝缘层 (白色)	< 0.001	< 0.001	< 0.001	1.31
导线绝缘层 (棕褐色)	< 0.001	< 0.001	< 0.001	1.09
焊料 (符合 RoHS)	< 0.001	< 0.001	0.002	0.053
电路板	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.363
铜线	< 0.001	< 0.001	0.002	< 0.001

* 用粗体显示的结果表示浓度超过 RoHS 限值。

为了证明校准曲线的准确度，在读取完校准曲线后，直接对含量为 RoHS 水平十分之一（溶液中）的标样进行分析。表 7 显示了回收率，说明在低含量和高含量下，都能够获得准确结果。

在证明具备准确测量低含量和高含量样品的能力后，对样品进行分析；分析结果如表 8 所示。就 Cd、Cr 和 Hg 而言，所有样品均低于 RoHS 限值。但是，不同样品的 Pb 含量大相径庭。塑料和铜线的 Pb 含量低于规定水平。尽管焊料中同样存在 Pb，但是其含量低于 RoHS 水平，证明焊料符合 RoHS 要求。但是，在所有导线绝缘层和电路板样品中，Pb 含量均超过了规定水平；对更多导线绝缘层和电路板的多个样品的重复分析得出了同样的结果。最有可能造成电路板 Pb 含量高的原因是使用了不符合 RoHS 要求的焊料导致的。

为了评估方法的准确度，确认制样工艺不会影响回收率，本文对预消解加标物质进行了评估。针对选定样品，在投入样品之后，加酸之前，向消解罐中添加加标物质。配制两种含量的加标溶液：RoHS 水平的十分之一和 RoHS 水平（溶液中）。Cd 按照其他元素十分之一的浓度加标，因为 RoHS 中 Cd 的规定含量是其他元素的十分之一。所有回收率均在加标值的 $\pm 10\%$ 范围内（如表 9 所示），说明在消解过程中，未发生明显的污染或元素流失。另外，理想的加标回收率亦验证了方法的准确度。

表 7. 低含量和高含量标样回收率

元素	低标样 (ppm)	回收率 (%)	高标样 (ppm)	回收率 (%)
镉	0.04	101	0.4	97
铬	0.4	96	4	93
铅	0.4	99	4	97
汞	0.4	98	4	96

表 9. 预消解加标回收率

样品	加标 (ppm)		Cd (回收率 %)	Cr (回收率 %)	Hg (回收率 %)	Pb (回收率 %)
	Cd	Others				
消解空白样	0.04	0.4	100	95	100	103
	0.4	4	97	92	104	105
塑料—白色	0.04	0.4	99	96	100	103
	0.4	4	99	98	104	105
铜线	0.04	0.4	108	91	95	104
	0.4	4	101	90	95	107

结论

本文证明 Titan MPS 微波制样系统和 Avio 200 ICP-OES 搭配能够快速、准确测量 RoHS 指令涵盖的多种类型样品中的元素含量。只要正确选择酸液，使用单一 Titan MPS 程序，即可消解多种不同类型样品，最大限度简化 RoHS 指令涵盖的多种类型样品的制样工艺。预消解加标回收率证明在制样程序中，待测元素并未出现明显的流失和污染。

参考资料

1. http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/index_en.htm

使用的耗材

Avio 200 ICP-OES	
组件	货号
进样管 - 内径 0.76 mm (黑色 / 黑色) PVC	09908587
排废管 - 内径 1.14 mm (红色 / 红色) PVC	09908585
镉标液, 1000 mg/L	N9300176 (125 mL) N9300107 (500 mL)
铬标液, 1000 mg/L	N9300173 (125 mL) N9300112 (500 mL)
汞标液, 1000 mg/L	N9300174 (125 mL) N9300133 (500 mL)
铅标液, 1000 mg/L	N9300175 (125 mL) N9300128 (500 mL)
钷标液, 1000 mg/L	N9303810 (125 mL) N9300167 (500 mL)
样品管 - 50 mL, 锥形, 可直立	B0193534

Titan MPS 消解系统	
组件	货号
75 mL 标准消解罐耗材包	N3132000
75 mL 标准消解罐防爆膜 (25 片)	N3132001
75 mL 标准消解罐压力密封垫圈 (10 个)	N3132002
歧管管端盖塞	N3134004
75 mL 标准消解罐阔口成型工具	N3132015