

ICPMS-2030 测定电子电气材料中的有害金属元素含量

ICPMS-055

摘要：本文参考标准 IEC-62321《电子电气产品中限用的六种物质(铅、镉、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚)浓度的测定程序》和 GB/T 26125-2011 国标方法，使用硝酸体系消解塑料样品，建立了使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定电子电气材料中有害重金属的方法。该方法灵敏度高、定量准确、精密度好，可满足电子电气材料塑料中有害元素分析的需求。

关键词：电子电气材料 有害元素 ICPMS-2030

电子电气工业技术的飞速发展，伴随而来的电子电气废弃物及能源耗竭问题也越来越严重。在欧盟连续出台 WEEE 和 RoHS 指令后，中国工信部、发改委、科技部等 8 部门联合于 2007 年也发布了《电子信息产品污染控制管理办法》(业内称为“中国 RoHS”)，且随后更名为《电气电子产品有害物质限制使用管理办法》，将适用范围从电子信息产品扩大到电气电子产品。这些指令中都明确规定了有害元素铅、镉等的限值要求，有些元素如砷等虽未列入 RoHS 指令中，但也列入到日本、美国、欧盟共同起草的 JIG(Joint Industry Guideline) 采购指南中进行严格控制。

塑料具有着良好的可塑性和流动性，并且电绝缘、消声性能卓越，作为一种原材料，广泛应用在电子电气产品、儿童玩具等的生产中。其有害金属如果含量超标，会对环境和人体健康造成永久性的影响和伤害。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)用于电子电气材料中有害元素的分析，具有灵敏度高、分析速度快、抗干扰能力强等优点。

本文使用硝酸体系微波消解塑料样品，使用岛津 ICPMS-2030 测定了砷、镉、铬、铅和锑等元素的含量，并通过有证标物 EC681K 和样品加标的方式对方法进行验证。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用硝酸为电子级试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

准确称取 0.2 g 样品(精确至 0.0002 g)于微波消解罐中，加入 6 mL 硝酸，密闭消解罐，放入微波消解系统中，设置微波消解系统的消解条件(见表 1)，进行试样的消解。消解完成待消解罐冷却至室温后，将其移至通风橱内，缓缓摇动消解罐，至棕色气体挥发完全，用水少量多次洗涤消解罐并将消解液转移至 100 mL 容量瓶中，去离子水定容至刻度，摇匀，待测。

表1 微波消解温度控制程序

步骤	时间/min	温度/°C
升温1	10	180
升温2	5	220
升温3	30	220
降温4	---	---

1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5 °C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

碰撞气流速: 8.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO₃ 的 As、Cd、Cr、Pb 和 Sb 混合系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示。内标元素 Ge、In 和 Bi 在线添加, 浓度均为 500 μg/L。

表2 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As	75	0.00	10	50	100	250	500
Cd	111	0.00	10	50	100	250	500
Cr	53	0.00	20	100	200	500	1000
Pb	206+207+208	0.00	10	50	100	250	500
Sb	121	0.00	10	50	100	250	--

2.2 部分标准曲线如下:

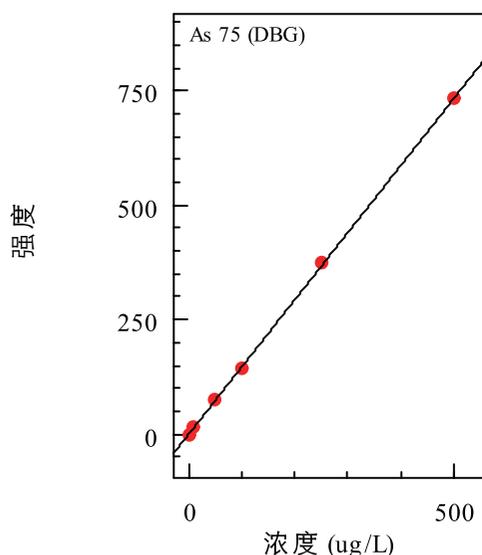


图1 As元素的标准曲线 $r=0.99992$

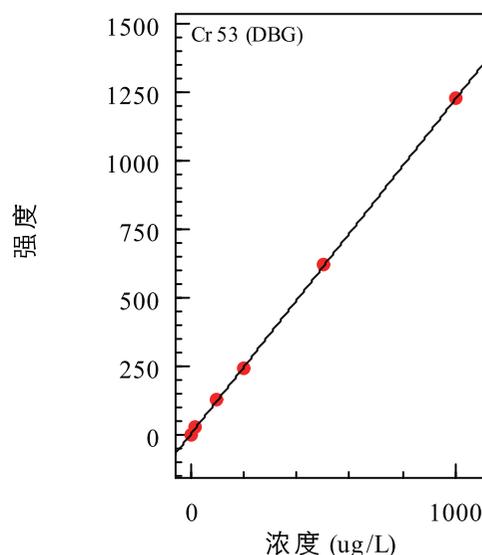


图2 Cr元素的标准曲线 $r=0.99993$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞,可以有效地消除干扰。当分析结果异常,需要经验去识别甄选时,岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能,可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断,对结果做出“Best”,“Good”和“NG”的判断,并给出相应的诊断依据,可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

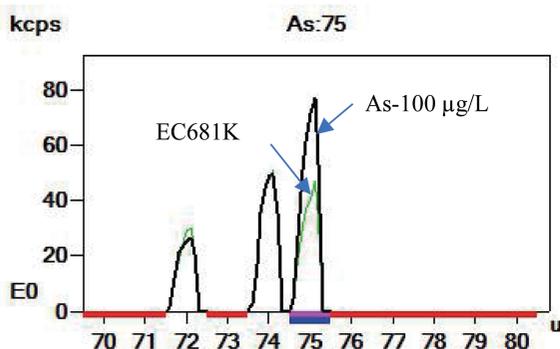


图3 As元素质量轮廓图

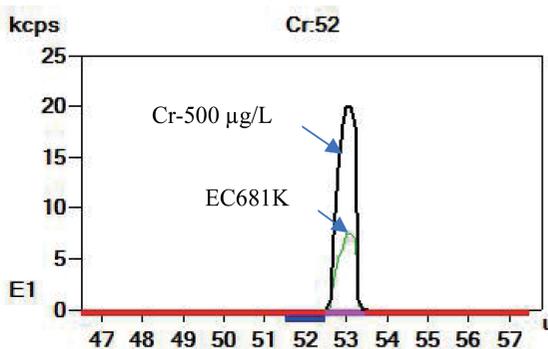


图2 Cr元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 的碰撞模式直接测定电子电气材料塑料和有证标准物质绿色塑料粒 EC681K 中的砷、镉、铬、铅和锑元素含量。对曲线空白的分析元素进行 11 次测定,软件中设置 [显示定量下限],标准曲线自动计算各元素的仪器检出限 (3σ),根据样品前处理方法换算成相应的方法检出限。并对未知样品进行加标回收实验验证方法准确性,实验结果见表 3 和表 4。

表3 有证标准物质EC681K分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (mg/Kg)	标准值(mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	RSD(%) (n=7)
As	^{74}Ge	0.02	29.1±1.8	30.2	0.77
Cd	^{115}In	0.01	137±4	137	0.24
Cr	^{72}Ge	0.16	100±5	98.7	1.12
Pb	^{209}Bi	0.01	98±6	92.8	0.97
Sb	^{115}In	0.02	99±6	101	0.56

表4 未知样品加标回收率实验结果

元素	校正内标	测定结果 (µg/L)	样品含量 (mg/Kg)	RSD(%) (n=7)	加标浓度 (µg/L)	加标后结果 (µg/L)	加标回收率 (%)
As	^{74}Ge	83.7	41.8	0.85	100	178	94
Cd	^{115}In	58.2	29.1	1.45	100	153	95
Cr	^{72}Ge	213	106	1.41	200	427	107
Pb	^{209}Bi	70.1	35.1	1.36	100	172	102
Sb	^{115}In	68.9	34.4	1.47	100	161	92

■ 结论

采用硝酸体系微波消解塑料样品，ICP-MS 法测定了绿色塑料粒 EC681K 标准物质中的砷、镉、铬、铅和锑等有害元素的含量。该方法前处理操作简单，样品经微波消解后无需赶酸，可直接进行测定；实验结果表明，各元素线性关系良好的，相关系数均大于 0.9997，方法检出限低，精密度良好 ($RSD \leq 1.47$)，准确度高，有证标物分析结果与标准值相吻合，未知样品加标回收率在 92%-107% 之间，适用于电子电气材料塑料中铅和镉等元素含量的分析。