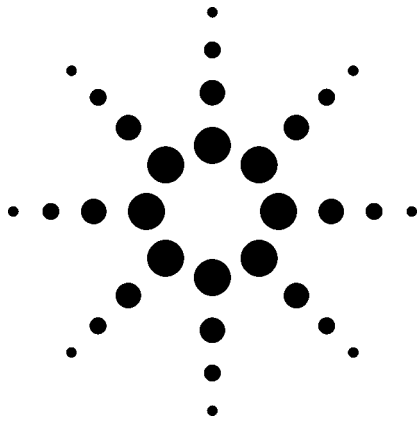


# RoHS/ELV 指令 — ICP-MS 检测重金属应用



环境

## 作者

Taichi Yamamoto, Yuki Arai, Tomohiro Seki  
日本环境服务有限公司.  
东京  
日本

## 摘要

本应用报告介绍了测定欧盟危险品限制/报废车辆指令 (RoHS/ELV) 中规定的重金属和物质的一个实用分析方法, 总结了日本环境服务有限公司 (Nihon Environmental Services Co., Ltd) 使用安捷伦 7500c ORS (八极杆反应池系统) 碰撞/反应池 ICP-MS 的试验, 包括以下内容:

- ICP-MS 在 RoHS 应用中的方法确认及总体评价
- ICP-MS 对高基体样品中痕量元素分析的优点以及能量色散X-射线荧光 (EDXRF) 测定某些阻燃塑料中铅的局限性
- ICP-MS 在 RoHS 应用中的优点

## 引言

欧盟 (EU) RoHS 指令 (某些危险品的限用条款, Directive 2002/95/EC 2006 年 7 月生效) 的目标是有效地限制在电子电器产品中使用有害化学物质。欧盟有关报废车辆 (ELV) 指令 2000/53/EC 包含新车辆以及汽车组件生产中使用的某些物质。与欧盟一样, 中国和日本也将同时强制执行各自相应的 RoHS 指令。日本经济工商部目前正在准备日本的 RoHS 版本。

表 1 是 RoHS/ELV 指令规定的物质和金属元素及其最大允许量。RoHS 指令限制使用 3 种重金属: 镉 (Cd), 铅 (Pb), 汞 (Hg); 再加上六价铬 (Cr<sup>6+</sup>) 以及两种溴化处理的阻燃剂。ELV 指令只针对上述金属元素。依照这些指令, 在零部件制造过程中需要小心控制以防以上物质进入。聚合树脂材料尤其容易受到污染。不过, 除了英国标准/欧洲标准 BS EN1122:2001: 塑料—镉的测定—湿法分解 [1] 外, 目前没有树脂中金属杂质的标准分析方法。在国际电工委员会 (IEC) 组织下国家标准技术委员会 (TC111) 第三工作组承担了制定 RoHS 标准分析方法的任務。



Agilent Technologies

**表 1. RoHS/ELV 指令限定的物质和最大允许量**

限制物质	RoHS 指令/ mg/kg	ELV 指令/ mg/kg
Cd	100	100
Pb	1000	1000
Hg	1000	1000
Cr <sup>6+</sup>	1000	1000
PBBs*	1000	-
PBDEs**	1000	-

\* 多溴联苯

\*\* 多溴联苯醚

## 方法

表 2 总结了日本环境服务有限公司使用的分析方法和最低定量检出限。六价铬的正式分析方法包括 EPA3060A/7196A（六价铬的碱消解，比色法），以及 JIS H 8625（六价铬二苯基卡巴肼比色法），ISO3856/5

（粉末颜料或液体染料的颜料部分的六价铬含量的测定，二苯基卡巴肼分光光度法）以及 DIN53314（皮革中六价铬含量测定，二苯基卡巴肼比色法）。不过，这些方法都没有针对不同类别的材料进行充分验证。鉴于此，日本环境公司通常的做法是先测量总量，如果总量超过六价铬的最低定量限，再测量六价铬的浓度。日本环境服务公司使用 US EPA SW-846 3052 方法（微波辅助酸消解硅质以及有机质样品，然后采用“EPA3052”方法）[2]。这个筛选法也详细说明了镉，铅，汞和总铬的同时预处理规程。

日本环境服务有限公司使用安捷伦公司的配置 ORC 碰撞/反应池的 7500c ICP-MS 测定镉、铅和铬，操作条件见表 3。倘若考虑汞的记忆效应和材料的挥发性，汞也可以定量测定。用一个混合标准溶液 (SPEX, Metuchen NJ, USA) 校准仪器。表4是测得的分析同位素和监控的内标元素。

**表 2. 最低定量检出限和分析方法**

限制物质	最低定量 检出限 mg/kg	分析方法 样品制备	定量分析 (技术)
Cd	1	和 US EPA SW-846 3052	ICP-MS 方法，操作参数见表 3
Pb	10	方法一致	
Hg	1	微波炉酸消解	
Cr	1		
Cr <sup>6+</sup>	10	和 US EPA SW-846 3060A 方法一致 热碱液萃取法	和 US EPA SW-846 7196A 方法一致 二苯基卡巴肼吸收光谱法
PBBs	10	溶剂萃取法	GC/MS
PBDE	10	溶剂萃取法	GC/MS

**表 3. Agilent 7500c ICP-MS 操作参数**

雾化器类型	Babington
功率	1600 W
采样深度	8.5 mm
载气流速	1.2 L/min
补充气流速	0 L/min
雾室温度	2 °C
蠕动泵流速	0.1 rps
反应气	H <sub>2</sub> (3.5 mL/min)

**表 4. ICP-MS 测量同位素**

测量元素	m/z	内标 (m/z)
Cr	52	Ga (71,69) 或 Y (89)
	53*	
Cd	106	In (115*) 或 Y (89) 或 Te (125)
	111*	
	112	
Hg	200	Tl (205)
	202*	
Pb	207	Tl (205)
	208*	

\* 用于定量测定的主要同位素。

## 方法验证

### 标准参考物质分析

按照 EN1122 和 EPA3052 方法介绍的规程，制备了 CBR-680 聚乙烯标准物质（由 Community Bureau of Reference (CBR) 提供）并采用 ICP-MS 进行分析。该标准物质镉的认证值是 140.8 mg/kg。测量值经

Grubbs 检验离群值确定没有样品被剔除。然后将结果在 5% 的水平下检验两个方法计算得到的平均结果之间是否存在差异。EN1122 方法的平均结果是 143.2 mg/kg (CV: 3.2%, 回收率: 101%)，EPA3052 方法的平均结果是 138.0 mg/kg (CV: 2.4%, 回收率 98%)。二者之间没有显著性差异。

### 能力验证结果

为了验证 ICP-MS 方法的可靠性，本实验室参加了 2004 (IIS04P02) 的能力验证活动：“塑料中的镉和铅”，该项目由荷兰的 Institute for Interlaboratory Studies (IIS) 组织实施。这是目前唯一的基于 ISO/IEC Guide 43 的国际能力验证。据报告，该项能力验证吸引了世界上 20 个国家 56 个分析机构参加，日本，香港，中国以及亚洲其它地方有众多机构参加 [3]。有 3 个参加实验室使用 ICP-MS，17 个实验室使用原子吸收光谱，33 个实验室使用 ICP-OES。

有三个样品用于测试。镉是样品 #0454 和 #0455 中的目标元素，铅是样品 #0456 中的目标元素。所有样品都是聚氯乙烯化合物 (PVC) 模塑。样品 #0454 和 #0456 中 Cd 和 Pb 的含量分别是最大允许量的 10 倍多，只有样品 #455 中 Cd 的含量适中。如图 1 和图 2 的 Cd 和 Pb 的柱状图所示，日本环境服务公司测定的结果接近 EN1122 和 EPA Method 3052 的平均值。计算的 z-scores 介于 ±1 范围内。

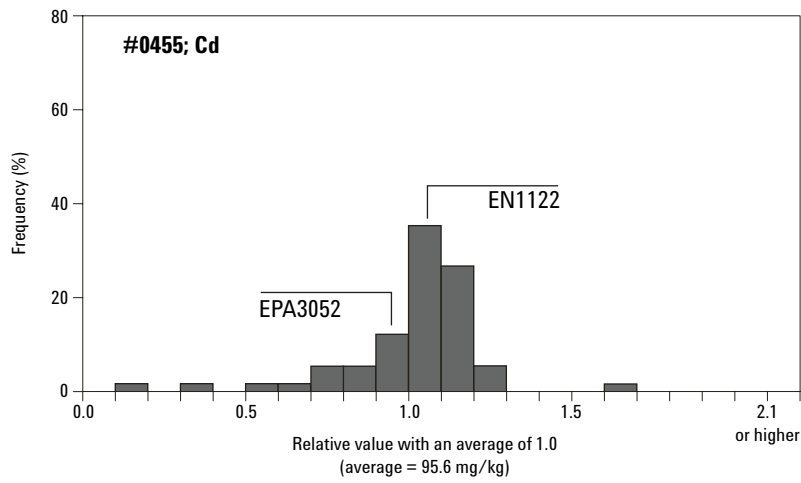
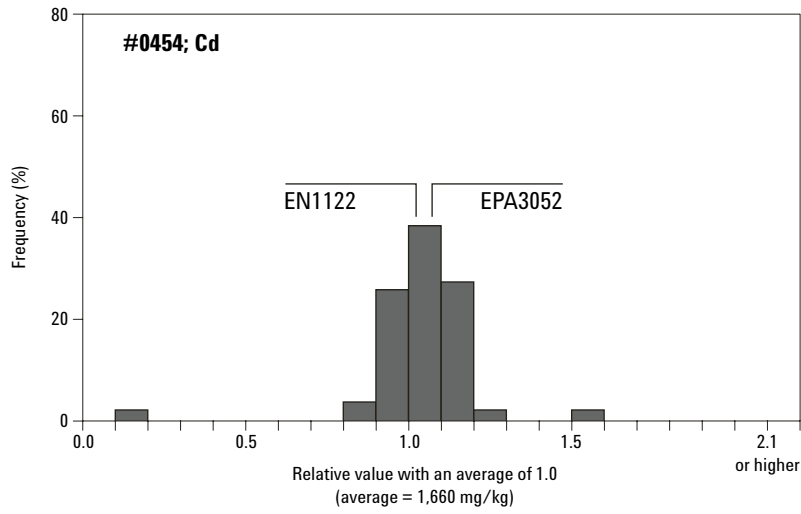


图 1. 样品 #0454 和 #0455 Cd 的结果柱状图

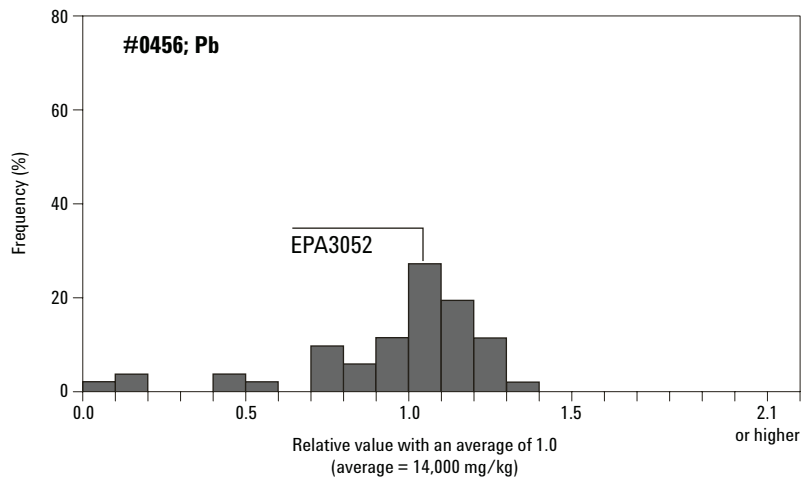


图 2. 样品 #0456 中 Pb 的结果柱状图

## 高浓度基体样品

RoHS/ELV 指令限定的物质包括各种金属和陶瓷，以及聚合物。一些树脂产品含有大量无机成分，比如各种金属添加剂。采用微波消解时，树脂和其它有机组分被消解，而无机成分往往保持较高的浓度。测定如此高浓度基体中的痕量元素对于有些分析仪器来讲是比较困难的。为了克服这个问题，需要采用一些诸如溶剂萃取和离子交换的预处理方法。不过，日本环境服务公司采用了最小的样品预处理方法，用 ICP-MS 直接进行定量测定。利用 7500c ICP-MS 干扰相对较少的特点，简化了复杂的样品预处理程序，减少了引入污染的风险，也改善了分析周期。

## ICP-MS 干扰处理

采用 7500c ORS 碰撞/反应池（氦气模式，流速 4.5 mL/min）克服多原子离子对分析元素（Cd, Pb, Cr, Hg）引起的重叠干扰。采用合适的内标元素校正物理干扰。选择与待分析元素质荷比以及电离能类似的元素为内标。注意 USEPA 推荐的内标不总是适合所有基体。

## EDXRF 测量阻燃塑料中 Pb 的局限性

能量色散 X 射线荧光光谱（EDXRF）具有快速、低成本的特点。因此该仪器广泛用于电子、电器以及汽车工业中的筛选测试，这些工业中，要用数百到上万的零部件。现代 EDXRF 仪器的灵敏度显著改善，目前在最佳条件下具有 ppm 级的测量能力。不过，由于一些关键元素存在的干扰问题使其应用受限。

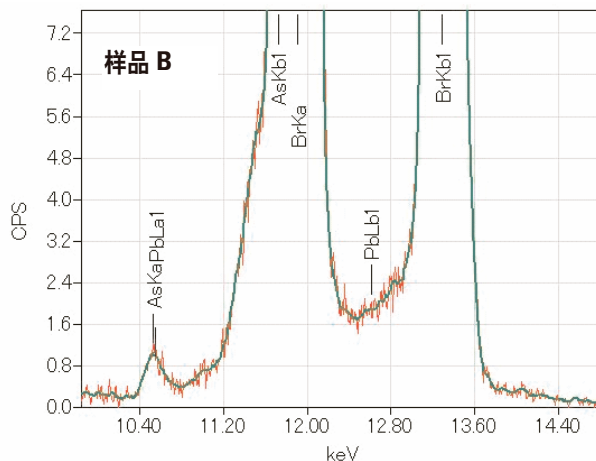
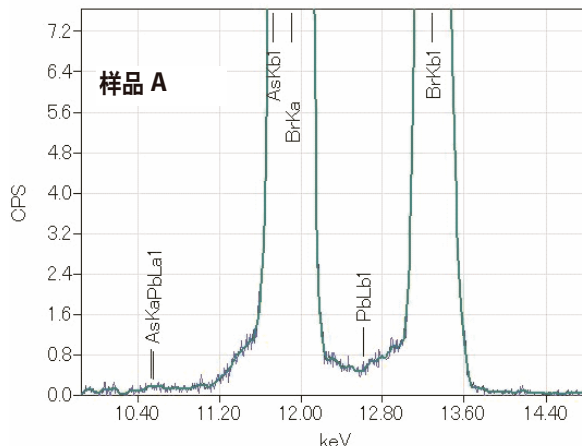


图 3. 溴化处理的阻燃塑料 A (上图) 和 B (下图) 的 EDXRF 谱图

图 3 是两个阻燃塑料样品（A 和 B）用 EDXRF 能谱仪测量的实例。与溴有关的主峰的存在说明样品 A 和 B 含有溴化阻燃剂。EDXRF 结果也表明样品 A 的铅小于 10 mg/kg，样品 B 的铅为 70 mg/kg。不过，ICP-MS 的分析结果表明两个样品中铅的结果都小于 10 mg/kg。样品 B 中铅的差异可能与以下原因有关：

表 5 表明铅峰  $L_{\alpha}$  与砷的  $K_{\alpha}$  的波长接近，而铅的  $L_{\beta 1}$  和  $L_{\beta 2}$  与溴的  $K_{\alpha}$  和  $K_{\beta 1}$  接近。这就意味着在含有砷和溴的样品中很难测定铅。溴化物通常作为阻燃剂加入，而三氧化锑 ( $SbO_3$ ) 有时作为性能增强剂。砷化合物不是有意加入到塑料中的，但它可能会随着锑化合物的加入产生污染。样品 B 的 ICP-MS 结果表明砷大约有 50-ppm。两种分析结果的比较表明，ICP-MS 对于阻燃材料中重金属和诸如砷这样的其它元素，其分析结果更为可靠。

**表 5. EDXRF 定量分析和干扰鉴定的波长**

元素	光谱	keV
Pb	$L_{\alpha 1}$	10.552
	$L_{\beta 1}$	12.614
	$L_{\beta 2}$	12.623
As	$K_{\alpha}$	10.532
	$K_{\beta 1}$	11.727
Br	$K_{\alpha}$	11.909
	$K_{\beta 1}$	13.292

### ICP-MS 的优点

ICP-MS 对于 RoHS 应用的一个主要优点是它具有多元素分析能力，可以测定包括汞在内的一整套元素。这就不用再使用其它技术，比如冷蒸气原子吸收 (CVAA) 以及 ICP-OES。目前 RoHS/ELV 中没有列出 Sb 和 As，但在由日本工业集团、美国和欧盟联合制定的 JIG (Joint Industry Guideline) Green Procurement Guidelines 中 [4]，这些元素和 Be、Se 是列在一起的。ICP-MS 可以实现目前一些指令和导则规定的所有元素的定量分析，为样品的成分提供有价值的信息。

该技术的另一个优点是其灵敏度。RoHS/ELV 最大允许浓度是 100 ppm (Cd)，1000 ppm (Pb, Cr, Hg)。一些制造商针对小于 1-10 ppm 的具体要求，设置了特定的限定值，比如设置 RoHS/WEE 限定值的 1/100 或 1/1000 的条件。由于 ICP-MS 的灵敏度显著高于 ICP-OES 或 AAS，所以 ICP-MS 只需要 1/10-1/100 的样品量。这就减少了样品制备所需要的时间，允许对小体积样品进行分析。这对于样品本身很少或样品价值很高，比如贵金属，是一个优点。另外一个优点是简化了样品制备程序，减少消解样品所需酸的体积。

ICP-MS 也具有同位素稀释质谱 (IDMS) 的功能，为更准确地定量分析提供高水平参比较准技术。IDMS 可以在消解程序之前掺入同位素样品，能够准确计算样品制备的回收率。

### 结论

日本环境服务有限公司建立的 7500c ORS ICP-MS 方法可以有效测量 RoHS/ELV 指令规定的四个金属元素，以及目前由日本的工业集团和美国以及欧盟联合制定的导则中规定的 10 个重金属元素。

为了确保 RoHS/ELV 指令所要求数据的质量，需要可靠的第三方进行相同的测量以保证这些结果的世界性商业认可度。日本环境服务公司是经过 ISO9001 认可的机构，依照 ISO 管理模式制定方法。本公司按照 EN1122 方法对镉的测定也获得了 Japan Accreditation Board for Conformity Assessment (JAB) 的实验室认可 (ISO/IEC17025)。EN1122 采用 ICP-MS 作为测定方法。IEC TC111 也包括 ICP-MS。本项工作进一步验证了 ICP-MS 方法用于 RoHS/ELV 指令的可行性。

## 参考文献

1. BSEN1122:2001 “Plastics - Determination of cadmium - Wet decomposition method”  
(Japanese Standards Association)
2. US EPA SW-846 Method 3052,  
<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3052.pdf>
3. Results Proficiency Test Cadmium and Lead in Plastics October 2004. For more information contact:  
[masahiko\\_endo@agilent.com](mailto:masahiko_endo@agilent.com)
4. Guideline for Standardization of Material Declaration by Japan Electronics and Information Technology Association (JEITA JGPSSI),  
<http://home.jeita.or.jp/eps/green2.htm>

## 如需更多信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问我们的网站：  
[www.agilent.com/chem/cn/icpms](http://www.agilent.com/chem/cn/icpms)。

对安捷伦本材料中的错误或与设备、性能或本品的使用有关的意外损坏或由此造成的损坏概不负责。

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司 2005

2006年6月10日中国印刷

5989-3574CHCN