

遵循有害物质限定性肯定列表 (RoHS) 采用安捷伦 7500ce 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 精确测定塑料中镉、 铬、汞和铅的含量

应用摘要

环境

作者

Sarah Hill and
Rebeca Santamaria-Fernandez
LGC Ltd.
Queens Road
Teddington, Middlesex, TW11 0LY
UK

摘要

本文介绍了一种应用配置八极杆碰撞反应池系统 (ORS) 的安捷伦 7500ce 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 采用外标法定量塑料中镉、铬、汞和铅的方法。ICP-MS 用同位素稀释分析法进行确证。两种校正方法的结果有很好的一致性。文章对样品消解方法、调谐因素、结果和不确定度评估进行了讨论。结果表明，同位素稀释质谱确证法 (IDMS) 在认证检测实验室可以作为很有潜力的快速分析工具。



Agilent Technologies

前言

欧盟有害物质限用 (RoHS) 指令 (2002/95/EC) 自 2006 年开始产生了巨大影响，该指令规定了所有电气和电子新设备中有害物质的最大限量值，包括镉 (0.1%)、六价铬 (0.01%)、铅 (0.1%) 和汞 (0.1%) [1]。欧盟限令现阶段的执行情况以及公众对于进口玩具中出现的有毒元素的关注使得塑料中重金属元素含量引起了人们的重视。

一些国家如中国、日本和美国的一些州也紧随欧盟引入了一些类似的限令。为了促进国际贸易，加强跨国间的进出口，急需一种准确的定量方法来测定这些规定的元素含量。这些方法也将有助于确保产品符合书面规范和法定要求。为了消除国际贸易中的技术壁垒，不同国家具有可比性的测量数据是很有必要的。

为了获得可比性检测数据认证，国家计量研究所 (NMI) 和指定的实验室参与比对研究，以证明他们具有相应能力，并可溯源至国际单位制 (SI)。国家计量研究所和相关的参考实验室通过提供有证标准物质 (CRM)、校准标样、以及能力验证参考值或质量保证计划等其他校正服务为野外实验室向 SI 提供联系。

本文采用外标法定量，微波酸消化样品，用安捷伦 7500ce ICP-MS 准确测量塑料中的镉、铬、汞和铅，确证方法采用可以溯源至 SI 的准确度高、精密度好的同位素稀释质谱法 (IDMS)。外标法检测结果经过 IDMS 方法确证，可被野外实验室采用。本文根据 ISO/GUM [2] 和 Eurachem/CITAC [3] 准则对两种方法的不确定度进行了评估。另外，IDMS 方法检测结果在和国际实验室间进行比对实验时，与其他参与者的检测结果有很好的一致性。

实验部分

标样及试剂

外标校准及 IDMS 方法均采用高纯度基准标样，具体如下：铬 NIST SRM 3112a、镉 NIST SRM 3108、汞 NIST SRM 3133 和铅 NIST SRM 981（美国国家标准与技术研究所，盖瑟斯堡，美国），用 6% 的硝酸（阿里斯塔®，BDH，英国）配置成多元素混合储备液，通过相应的稀释应用于前述两种标准方法。所有的操作都按照重量分析要求以确保最大准确度。对外标法来说，将含有 999.6 ng/g 铬、74.9 ng/g 镉、250.0 ng/g 汞和 1101.4 ng/g 铅的多元素标样硝酸储备液稀释成三个校准溶液，另外再加上一个空白溶液，这些溶液包含了样品和有证标准物质 (CRMS) 的预期浓度范围。在研究持续时间内，没有发现汞的硝酸标准溶液的稳定性发生变化。校准标准溶液在分析当天用标准储备液稀释。此外，为了尽量减少任何潜在损失对测定结果的影响，消化样品要在一周之内完成测定。

质量控制

为了评估方法的准确性，本研究使用了两种塑料（聚乙烯）有证标准物质，分别是 BCR 680 和 ERM EC681k (LGC, 英国)。这两种物质的认证值及扩展不确定度如表 1 所示。另外，采用源自 Alfa Asesar (希舍姆, 英国) 和 Spex CertiPrep (斯坦莫尔, 英国) 的高纯度金属或盐，用 6% 硝酸溶液配置成质控标样，其浓度与有证标准质相符。

表 1 有证标准物质校正浓度 ($\mu\text{g/g} \pm \text{扩展不确定度}, k=2$)

	铬	镉	汞	铅
BCR 680	114.6 ± 2.6	140.8 ± 2.5	25.3 ± 1.0	107.6 ± 2.8
ERM EC681k	100 ± 5	137 ± 4	23.7 ± 0.8	98 ± 6

样品制备

为了保证实验室间的比较样品（聚乙烯）和有证标准物质完全消化，采用了微波消化法（Multiwave 3000，安东帕有限公司，英国）。称取 0.1g 塑料样品到石英称量船中，将石英称量船放入石英消化池中，然后加入 6 ml 浓硝酸和 2 ml 过氧化氢（超纯，罗米尔，英国）。微波消化程序详见表 2。每批样品都包括消化校准溶液和空白溶液。消化完成以后，用超纯水（18 MΩ cm，Elga-Maxima，英国）定量至 100 g。对于 IDMS 方法，称取样品后，在放入微波消化池之前向石英船中加入适量的同位素富集溶液（实验室间比对样品加入 0.50 g，CRM 加入 0.35 g），使重量比为 1，随后进行后续步骤。

表 2 Multiwave 3000 微波消化条件

步骤	功率 (W)	升降温时间 (min)	保持时间 (min)
1	600	5	15
2	1400	10	10
允许冷却至室温的时间			
3	1400	15	30
4	0	10	10

仪器

本文应用的安捷伦 7500ce 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)，配备了八极杆碰撞反应池系统 (ORS) 以及集成样品引入系统 (ISIS)。ISIS 是一种高通量进样模式，在样品分析和清洗时将恒流喷雾设为 0.1 rps，以降低样品引入系统的负荷以及减少等离子体中的基质成分。为了消除及校正干扰，分别检测了 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr ， $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 对 ^{53}Cr ， $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}/^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}/^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 对 $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ 的影响。在钼 (Mo) 存在时，无论是样品还是有证标准物质，都没有抑制检测水平，所以测定镉时，数学校正或碰撞气的使用都是没有必要的。因此，铬的测定是在氮气模式下，而镉、汞和铅的测定是在标准模式下进行。另外，冲洗液及作为外标校准的内标溶液中加入约 5 μg/g 的金。金的使用，可大大缩短汞的冲洗时间，降低了过载的可能性。仪器典型的操作条件见表 3。

表 3 ICP-MS 典型的操作条件

参数	铬、镉、汞、铅
射频功率 (W)	1520
载气 (l/min)	0.88
补充气 (l/min)	0.27
雾化器	同心玻璃雾化器 MicroMist®
喷雾池	石英，斯科特双通，冷却至 2 °C
锥孔	镍
参数	铬 镉、汞、铅
池气体	He 无
池气体流速 (ml/min)	4.0 -
提取液 1 (V)	2.1 2.1
KED	3 3
外标校正参数	铬 镉、汞、铅
同位素监测	^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{73}Ge ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{103}Rh , ^{111}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb
每个峰的点数	3 3
积分时间/质量 (s)	1.5 0.3 (Hg 0.6)
重复次数	4 4
总采集时间 (s)	100 100
IDMS 参数	铬 镉、汞、铅
同位素监测	^{52}Cr , ^{53}Cr ^{98}Mo , ^{111}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb
每个峰的点数	3 3
积分时间/质量 (s)	0.3 0.3
重复次数	10 10
总采集时间 (s)	402 402

对于外标校正，在每次测量校准标准液以后，每八个样品按照插入法“空白、标准校正中间液、空白”的顺序监测信号漂移。另外，在样品分析的最后要进行重复校正。

对与 IDMS 来说，在每个样品混合溶液测量前后各测量一次校准混合溶液，按插入法进行测量：试剂空白、校正混合溶液、样品 1、校正混合溶液、样品 2，以此类推。

数据处理

对外标校正来说， ^{52}Cr 和 ^{114}Cd 用于定量，而对于汞和铅，则采用同位素加和。对汞来说，这样做由于其低离子化效率可以提高计数统计（公式 1）。对铅来讲，此方法有助于最大限度地减少常见的天然同位素模式变化而引起的误差（公式 2）。

公式 1

$$^{202}\text{Hg} = 1 \times ^{199}\text{Hg} + 1 \times ^{200}\text{Hg} + 1 \times ^{201}\text{Hg} + 1 \times ^{202}\text{Hg}$$

公式 2

$$^{208}\text{Pb} = 1 \times ^{206}\text{Pb} + 1 \times ^{207}\text{Pb} + 1 \times ^{208}\text{Pb}$$

在序列开始及结束时内标校准曲线取平均值。所有元素的回归系数均 > 0.999 。

同位素稀释质谱 (IDMS) 的方法确证

IDMS 方法包括将同位素富集标样添加到已知含量的样品中。通常，这种测定以丰度最高的天然同位素为依据，添加样品是为了使天然同位素和添加同位素的比值为 1。材料中的浓度采用与样品同样方法制备的标准校准液来计算。这种技术称为完全匹配双同位素稀释质谱，英国 LGC 建立了有关研究方案 [4]，并且成功应用到一系列元素及基质分析中，如葡萄酒中铅 [5]、酵母添加物中硒 [6] 和食品中碘 [7] 等的检测。

对 IDMS 分析来说，前述的那些初级 NIST 标样用 6% 的硝酸溶液混合成一个与实验室间比对样品溶液浓度相匹配的溶液，该溶液含铬 251.2 $\mu\text{g/g}$ 、含镉 32.9 $\mu\text{g/g}$ 、含汞 390.2 $\mu\text{g/g}$ 、含铅 465.2 $\mu\text{g/g}$ 。另外一个混合校准溶液也配置成与 CRMs 相匹配的溶液，该溶液含铬 100.1 $\mu\text{g/g}$ 、含镉 137.0 $\mu\text{g/g}$ 、含汞 23.7 $\mu\text{g/g}$ 、含铅 98.6 $\mu\text{g/g}$ 。用下列富集金属配置加标溶液： ^{53}Cr 富集到 95.74% (Oakridge 国家实验室，美国)， ^{111}Cd 富集到 96.5% (Oakridge 国家实验室，美国)， ^{199}Hg 富集到 91.95% (Oakridge 国家实验室，美国)， ^{206}Pb NIST SRM 983 富集到 92.1497% (NIST，盖瑟斯堡，美国)。

下列同位素对用来做 IDMS 定量： $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ 、 $^{114}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ 、 $^{200}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 。原始强度数据输入到 Excel，用标样或扣除空白进行校正，用 Catterick 等 [4] 描述的研究方案进行浓度计算。如前所述，当使用 IDMS 分析时，天然存在的铅同位素比例变化是一个误差来源，因此，采用多接收器 ICP-MS 对样品中、CRMs 以及质控标样中的天然铅同位素比例进行测定，这些同位素比例及其相关不确定度被应用于 IDMS 计算。

结果

外标法校准

结果采用典型的外标法结合英国 UKAS 认可的内部程序进行计算，如表 4 所示。扩展不确定度估算采用 $k=2$ 的包含因子，置信区间约在 95%。不确定度来源包括短期精密度的估算、同位素的特异性及回收率。另外，仪器的检测限 (LOD) 采用平均空白溶液的浓度加上三倍的标准偏差来计算 ($n \geq 10$)，并计算了整个方法的定量限 (LOQ)，所有的稀释因子均包含在内。这些结果总结见表 4，以回收率表示的质量控制数据列于表 5。

表 4. 实验室间比对塑料样品的外标校正结果， $n = 3$

样品名称	铬	镉	汞	铅
外标校正 ($\mu\text{g/g}$)	252.3	36.6	399.7	469.5
扩展不确定度 ($k=2$) ($\mu\text{g/g}$)	15.1	2.9	44.0	42.3
相对扩展不确定度 % ($k=2$)	6	8	11	9
仪器检出限 (ng/g)	0.06	0.01	0.10	0.02
方法定量限 ($\mu\text{g/g}$)	3.7	0.8	17.2	1.3

表 5. 质控样品的外标校正结果 (%回收率 \pm 扩展不确定度, $k = 2$)

样品名称	铬	镉	汞	铅
BCR 680 ($n=1$)	98.8 ± 5.9	101.3 ± 8.1	108.2 ± 12	99.1 ± 8.9
ERM EC681k ($n=1$)	-	102.1 ± 8.2	107.3 ± 12	99.4 ± 8.9
独立质控标准 ($n=1$)	99.6 ± 6.0	101.5 ± 8.1	102.3 ± 11	103.5 ± 10
实验室间比对样品	100.1 ± 6.0	99.3 ± 7.9	107.9 ± 12	98.0 ± 8.8
标准添加 ($n=2$)				

质控样品的外标校正结果与认证值（表 1）或者期望浓度相比都有良好的回收率，且在不确定度范围之内。

IDMS 确证

对实验室间比对样品来说，LGC 提出用九个测定结果（每批次三个重复）的平均值来作为 IDMS 分析。表 6 列出的是所有的值及扩展不确定度（包括整个过程的所有影响因素）。通常对不确定度影响最大的是仪器测量的校准和样品混合的差异。结果用同位素比值 10 次重复测量 RSD% 来表示，这是应用化学工作站软件的自定义数据库功能来得到的 [8]。九个重复样品的平均标准偏差用来计算混合操作的变异性。CRMs（BCR 680 和 ERM EC681k）的平均回收率、独立质控标样、添加标样列于表 7。

表 6. 实验室间比对样品的 IDMS 质量分数结果 ($\mu\text{g/g}$)

样品名称	铬	镉	汞	铅
平均值	254.5	36.00	392.0	460.4
平均测量不确定度	1.8	0.36	8.3	2.5
混合之间的差异	1.5	0.10	4.3	0.6
标准合成不确定度	2.4	0.37	9.4	2.6
扩展不确定度 ($k=2$)	4.8	0.75	18.7	5.1
扩展不确定度比 % ($k=2$)	1.9	2.1	4.8	1.1

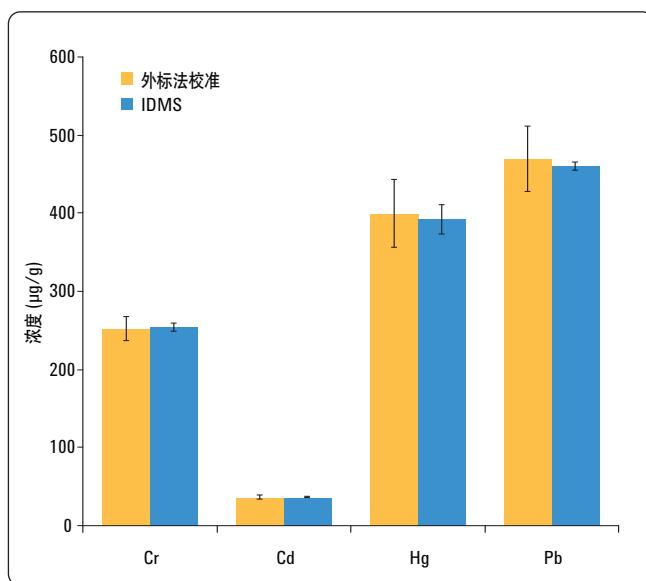


图 1. 实验室间比对样品的外标和 IDMS 的比较以及各自的扩展不确定度 ($k=2$)。

表 7. 质控结果平均值 (%回收率 ± 扩展不确定度, $k=2$)

样品名称	铬	镉	汞	铅
BCR 680 (n=4)	98.7 ± 3.0	100.1 ± 1.6	103.6 ± 6.5	96.9 ± 2.0
ERM EC681k (n=4)	-	100.6 ± 1.5	101.4 ± 7.1	98.9 ± 2.2
独立 QC 标准 (n=4)	99.0 ± 1.3	99.5 ± 1.2	99.7 ± 7.2	100.1 ± 1.9
实验室间比对样品 的标准添加 (n = 2)	99.4 ± 1.8	100.0 ± 2.0	103.1 ± 4.9	101.1 ± 1.3

CRMs 结果与认证值具有很好的一致性，并且材料和测量不确定度的所有偏离于 100% 的偏差都在不确定度限制范围内。另外，上述方法下，QC 标准（无基质存在时）的回收率范围在 99.0-100.1%。标准添加结果显示不存在基质诱导偏差（在测量不确定度范围内）。

为了对比两种校准方法，图 1 列出了实验室比对样品各自的不确定度。如图示，外标校正和 IDMS 校正显示了很好的一致性，如预期结果一样，IDMS 结果的不确定度相对于外标校正结果的不确定度要小。

另外，实验室间比对研究的结果由组织机构整理，由于离群值的存在，所以采用中值及绝对平均偏差来报告，即 MADe，
($\text{MADe}=\text{中值}(|x_i-X|)/0.6745$ ，其中 x_i = 每个测定结果；
 X = 所有结果的中值)。结果汇总于表 8。

表 8. 实验室间比对研究结果 ($\mu\text{g/g}$)

样品名称	铬	镉	汞	铅
LGC 提交结果	254.5	36.00	392.0	460.4
中值	252.5	36.12	387.0	466.2
相对标准偏差	12.7	3.1	5.4	5.3
重复次数 n	25	24	22	18
差值 %	0.8	0.3	1.3	1.3

如表 8 所示，LGC 研究结果与本研究的中值也相吻合，说明 IDMS 确证方法可以在最高水平下应用。反之也表明外标校准法也能应用于塑料中铬、镉、汞和铅的准确测量。

总结

本文采用安捷伦 7500ce 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 结合八极杆碰撞反应池系统 (ORS) 遵从有害物质限令 (RoHS) 进行了测定，采用了两种不同的测定方法。结果表明，两种方法均可得到准确度高、重现性好的实验结果。比较同位素稀释质谱法 (IDMS) 和外标校正法在测量塑料中的铬、镉、汞和铅的结果，二者达到了很好的一致性。这表明两种校准方法在提供 SI 溯源性和国际比对方面具有可比性。另外，也证明外标校正法对于认证检测实验室的样品测量是一种有效手段。虽然 IDMS 方法是国家计量院 (NMIs) 的首选方法，但是由于其昂贵的富集加标材料、混合液准备的数量以及每种分析物重复操作，使得此方法成为一种昂贵和费时的技术。此外，在八极杆碰撞反应池系统中使用氦气作为碰撞气可以消除 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr 的影响，从而提供更准确的结果。

致谢

本项目是英国国家计量系统化学与生物计量知识库项目的一部分，是在英国政府国家计量局部分资助下完成的。

参考文献

1. Directive 2002/95/EC 'The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment' (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:EN:PDF>)
2. International Standards Organisation, Guide to Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, Geneva, 1995.
3. Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition, Editors: S.L.R. Ellison, M. Rosslein & A. Williams, 2000.
4. T. Catterick, B. Fairman & C.F. Harrington; J. Anal. At. Spectrom., 1998, 13, 1009.
5. R. Hearn, R. Santamaria-Fernandez & M. Sargent; Metrologia, 2008, 45, 08001.
6. H. Goenaga-Infante, R. Sturgeon, J. Turner, R. Hearn, M. Sargent & et al.; Anal. Bioanal. Chem., 2008, 290, 629.
7. R. Santamaria-Fernandez, P. Evans, C.S.J. Wolff-Briche & R. Hearn; J. Anal. At. Spectrom., 2006, 21, 413.
8. J. Turner, Agilent ICP-MS Journal, 2007, 30, 6. Publication no: 5989-6273EN.

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司, 2009
中国印制
2009 年 12 月 8 日
5990-5059CHCN



Agilent Technologies