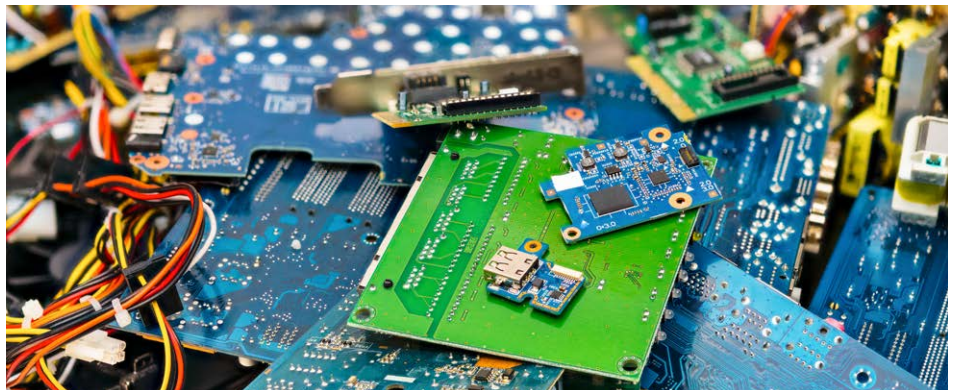


使用 Agilent 5800 ICP-OES 提升 RoHS 合规检测能力

准确检测塑料中的 Cd、Cr、Pb、Hg 等多种元素



作者

Aimie Zou 和 Shuping Li,
安捷伦科技公司

前言

废弃电子电气设备 (WEEE) 已成为全球增速最快的一类废弃物。2024 年全球电子废弃物总量已突破 6200 万吨^[1]，但其中只有小部分得到了妥善回收，这不仅加剧了环境污染，还导致大量宝贵资源的流失。为了解决这一问题并提高电子电气设备 (EEE) 的安全性，欧盟首先在 2003 年出台了有害物质限制 (RoHS) 指令^[2]，严格限制相关产品中铅、汞、镉、六价铬和某些阻燃剂等有害物质的使用，从而确保其对消费者和环境的安全性^[3]。

随着 EEE 的设计及生产工艺快速迭代，材料种类不断增加，制造商、进口商和分销商面临的 RoHS 合规挑战日益严峻。聚乙烯 (PE)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚氯乙烯 (PVC) 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 等塑料因性能优异且经济实惠，广泛应用于电子电气设备中^[4]。制造商需借助先进的分析检测技

术，对这些材料进行严格的测试，以准确检测并定量其中的限用物质，确保它们的含量符合指令的限值要求。在众多技术中，电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 是一种非常有效的技术，可用于分析塑料中的元素以满足 RoHS 法规要求^[5]。

本文介绍了一种使用 Agilent 5800 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 对塑料进行多元素分析的 RoHS 合规检测的方法。本方法详细介绍了聚乙烯标准参考物质 (CRM) 和实际电子电气产品中使用的两种塑料的样品前处理、仪器参数以及性能评估方案，并对砷 (As)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、铅 (Pb)、汞 (Hg)、锡 (Sn)、锑 (Sb)、硫 (S) 和锌 (Zn) 进行了定量分析。实验结果表明，该方法可帮助制造商高效、准确地确保 RoHS 合规。

实验部分

仪器

使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 进行塑料样品元素分析。该仪器配备 SeaSpray 玻璃同心雾化器、双通道旋流雾室以及带 1.8 mm 内径石英中心管的易安装半可拆卸炬管。使用 Agilent SPS 4 自动进样器执行进样。使用 Agilent ICP Expert 软件 7.7 版 (Pro 版) 对仪器和方法进行控制和优化，并处理分析数据。

复杂基质样品的长时间分析需要可靠而稳定的等离子体。为了在常规分析中实现出色的性能，5800 VDV ICP-OES 采用了垂直等离子体、27 MHz 固态射频 (SSRF) 发生器和冷锥接口 (CCI) 设计。CCI 技术可偏转等离子体温度较低的尾焰，避免在该区域内常形成的一些干扰物，从而在轴向观测模式下实现痕量元素的检测。

我们对仪器操作条件进行了优化，优化后的条件如表 1 所示。仪器配备智能清洗功能，系统可根据元素残留的情况自动设置清洗时间 (3–60 秒之间)，一个样品的分析时间为 68–125 秒之间。为校正等离子体中待测元素的信号受基体干扰被抑制或增敏的情况，操作使用了标配的在线内标 (IS) 溶液。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 仪器和方法参数

参数	设置
雾化气流量 (L/min)	0.65
泵速 (rpm)	12
读取时间 (s)	10
提升时间 (s)	15
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	3–60
重复次数	3
RF 功率 (kW)	1.3
辅助气流量 (L/min)	1.0
等离子体气流量 (L/min)	12
样品泵管	白色/白色
废液泵管	蓝色/蓝色
内标泵管	橙色/绿色
智能冲洗	快速

试剂与标准品

高纯度浓硝酸 (HNO₃, 69%) 和盐酸 (HCl, 30%) 均购自 Kanto Chemical, Japan。去离子 (DI) 水产自 Milli-Q 纯化系统 (Merck Millipore, Germany)。校准溶液由安捷伦多元素标准溶液 2A (含 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Zn) 和单元素标准溶液 (S、Sn、Sb) 配制。表 2 列出了每种分析元素的校准浓度范围。

表 2. 每种分析元素的校准溶液浓度范围

分析元素	校准浓度 (mg/L)
As、Cd、Pb、Cr、Sb	0、0.05、0.1、0.5、1
Hg	0、0.01、0.02、0.05、0.1
Zn	0、1、5、10、50、100
S、Sn	0、0.05、0.1、0.5、1、5

为监测仪器的稳定性，单独配制浓度与校准溶液 3 相当的连续校准验证 (CCV) 溶液，并在每分析 10 个样品后进行一次 CCV 溶液分析。使用安捷伦 1000 ppm 储备溶液配制 5 mg/L Y 在线内标溶液。

CRM、样品与样品前处理

使用从标准物质和测量研究所 (IRMM) 购买的欧洲标准参考物质 ERM-EC681 低密度聚乙烯 (LDPE)，以验证 ICP-OES 方法

的可行性。两份实际样品，分别来自于消费电子产品和电动汽车。将样品上的所有金属部件移除后，将其切成小块，以便消解。

微波消解是一种灵活而强大的样品前处理技术，对塑料等复杂材料具有非常出色的消解能力。本研究采用 MARS 6 微波消解系统 (CEM Corporation, USA)。首先，称取 250 ± 0.1 mg 样品或 CRM 置于 iPrep 消解罐 (CEM) 中。然后加入 10 mL 王水 (7.5 mL HCl + 2.5 mL HNO₃)，然后按表 3 的升温程序加热。消解液用去离子水稀释至 50 mL，得到澄清、无颗粒的溶液。

表 3. 使用 MARS 6 系统进行的微波消解程序

阶段	温度 (°C)	程序升温时间 (min)	保持时间 (min)	压力 (psi)	功率 (W)
1	250	25	35	800	900-1050

结果与讨论

智能冲洗

5800 ICP-OES 的智能冲洗功能可提高实验室样品检测的效率和准确性^[6]。对于整个分析流程，智能冲洗的优势包括：

- 自适应冲洗时间：智能冲洗可根据样品中每种分析元素所需的实际时间调整冲洗时长，分析元素浓度低的样品，冲洗时间短；分析元素浓度高的样品，冲洗时间长
- 监测强度：软件会在冲洗期间持续监测指定分析元素波长的强度。当强度达到用户设定的阈值时，软件会自动结束冲洗，以此确保彻底清洗且避免过度冲洗
- 提高通量：智能冲洗通过尽可能减少不必要的冲洗，显著提高样品通量，使仪器可以在更短的时间内分析更多样品
- 简化方法设置：无需预测所需的冲洗时长。系统会自动调整冲洗周期，因此，方法设置过程更简单、高效

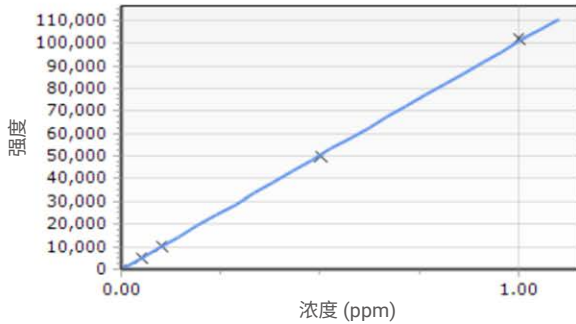
- 降低运行成本：缩短冲洗时间可以减少试剂和氩气消耗，从而降低长期运行成本

ICP Expert 软件针对智能冲洗定义了三种冲洗阈值，即快速、适中和彻底，分别对应于校准前冲洗液 10 次 1s 信号读数的标准偏差 (SD) 的 50、25 和 5 倍。然后，软件将监测所选分析元素波长的信号强度，当强度达到用户所选的阈值时，软件将自动结束冲洗。本研究中，冲洗时间从空白样品的 3 秒到样品 A 和样品 B 的 60 秒不等。这一方法在 7 小时的长期稳定性测试中节省了 20%-30% 的时间，同时减少了分析过程中气体及其他资源的消耗。自适应冲洗方法可根据每个样品的具体情况确定冲洗时间，从而确保高效、可靠、精准的冲洗。

方法线性

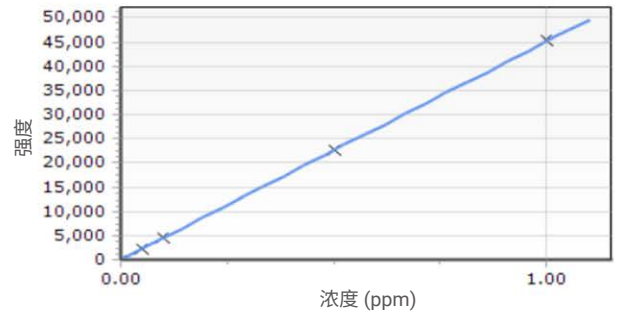
表 4 总结了各分析元素在所选谱线下的校准曲线线性和方法检出限。所有分析元素在相应的工作范围内均获得了出色的线性，相关系数 (R) 接近 1。图 1 以 RoHS 管控的关键元素 Cd、Cr、Pb 和 Hg 的校准曲线为例。

Cd (214.439 nm) 元素校准曲线



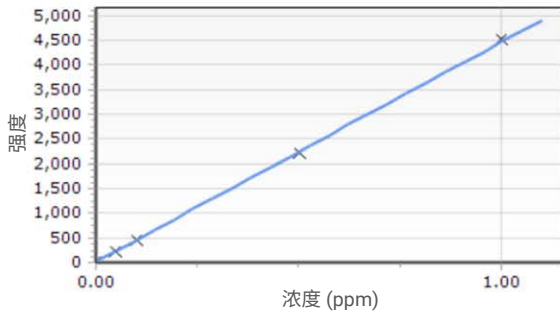
强度 = $100712.97920672 * \text{浓度} + 15.40412822$
 相关系数: 0.99997
 %RSE: 1.44737142
 DL 估算值: 0.00017562

Cr (267.716 nm) 元素校准曲线



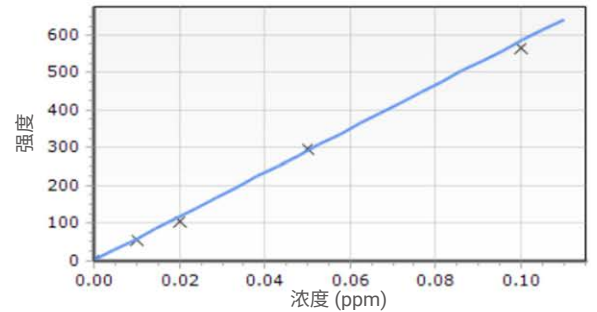
强度 = $45153.22970490 * \text{浓度} + 30.64246414$
 相关系数: 0.99999
 %RSE: 1.15096694
 DL 估算值: 0.00041529

Pb (220.353 nm) 元素校准曲线



强度 = $4456.32324729 * \text{浓度} + 17.04018318$
 相关系数: 0.99996
 %RSE: 2.91943412
 DL 估算值: 0.00236282

Hg (184.887 nm) 元素校准曲线



强度 = $5813.27578782 * \text{浓度} + 1.98986399$
 相关系数: 0.99948
 %RSE: 8.84168978
 DL 估算值: 0.00047507

图 1. Cd、Cr、Pb 和 Hg 的校准曲线

方法灵敏度

根据 LODs (仪器检出限)、LOQs (定量限) 和 MDLs (方法检出限) 评估该方法的灵敏度, 如表 4 所示。LODs 和 LOQs 分别由空白样品 11 次重复检测的 3σ 和 10σ 计算得出。5800 ICP-OES 对四种 RoHS 管控的关键元素 Cd、Cr、Pb、Hg 可分别实现 0.19、0.30、3.30、1.23 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 的 LODs, 充分证明了仪器的高灵敏度。

MDLs 考虑了整个样品前处理过程, 包含了稀释倍数, 是评估方法灵敏度的另一个重要指标。MDLs 会根据样品前处理程序和稀释倍数而变化。

本研究中, MDLs 由 LOQ (10σ) 乘以稀释倍数 200 得出。所有分析元素均获得了出色的 MDLs, 可轻松满足 RoHS 对强控制管控元素的要求, 甚至可达 RoHS 阈值的 1/100 水平^[7]。

表 4. 校准曲线线性和方法灵敏度汇总

分析元素与波长 (nm)	相关系数 (R)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	MDL (mg/kg)	RoHS 要求 ^[7] (mg/L)
As 188.980	0.99992	2.37	7.92	1.58	-
Cd 214.439	0.99997	0.19	0.65	0.13	100
Cr 267.716	0.99999	0.30	1.01	0.20	1000*
Hg 184.887	0.99948	1.23	4.09	0.82	1000
Pb 220.353	0.99996	3.30	11.00	2.20	1000
S 181.972	0.99993	9.43	31.40	3.82	-
Sb 217.582	0.99985	4.70	15.70	6.28	-
Sn 189.925	0.99999	1.38	4.61	0.92	-
Zn 213.857	0.99994	0.26	0.87	0.17	-

*以六价铬计

CRM 分析 — 方法准确度

一式两份制备 CRM (ERM-EC 681 聚乙烯) 消解液并分析, 每种分析元素的浓度平均值和回收率如表 5 所示。ERM-EC 681 中所有参考元素的实测浓度均在置信区间内, 每种标准元素

的回收率均达到了 97%–106%。上述结果证实了 5800 VDV ICP-OES 方法在分析电子电气产品中常用的 CRM 塑料材料中的重金属 (Cd、Cr、Pb、Hg) 及其他多元素方面具有极佳的准确度。

表 5. 使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 检测 CRM (ERM-EC 681 聚乙烯) 获得的分析结果

分析元素与波长 (nm)	CRM (ERM-EC 681, 聚乙烯)			
	标准值 (mg/kg)	置信区间 (mg/kg)	平均实测结果 (mg/kg)	回收率 (%)
As 188.980	17	15.8–18.2	17.1	101
Cd 214.439	146	141–151	150	103
Cr 267.716	45.1	43.2–47.0	45.9	102
Hg 184.887	9.9	9.1–10.7	10.5	106
Pb 220.353	69.7	67.2–72.2	68.4	98
S 181.972	640	540–740	627	98
Sb 217.582	86	79–93	91.4	106
Sn 189.925	99	93–105	103	104
Zn 213.857	1170	1130–1210	1134	97

实际样品分析 — 加标回收率和精度

样品基质中的加标回收率测试是评估样品前处理方法和/或分析方法可靠性的一种有效方法, 尤其是在缺少合适的 CRMs 情况下。本研究除分析 CRM 之外, 还使用 5800 VDV ICP-OES 分析了两个实际样品 (A 和 B)。分析元素实测浓度和加标回收率结果如表 6 所示。除样品 A 中的 Sn 加标回收率为 88% 外, 其他所有分析元素的加标回收率均在 94%–108% 之间。Sn 回收率偏低可能是由于样品 A 中测得的 Sn 浓度较高所致。但

CRM 中 Sn 的回收率为 104%, 证明了该方法的准确性。使用加标回收率测定结果 (n = 3) 的 %RSD 来评估该方法的精度。如表 6 所示, 样品 A 和样品 B 中所有九种分析元素的加标回收率 RSDs 均 ≤ 2.3%。上述数据证明, 微波消解样品前处理程序适用于这些材料的前处理。此外, 上述结果还表明, 5800 VDV ICP-OES 方法对复杂塑料基质分析具有出色的重现性和可靠性。

表 6. 使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 分析两种实际塑料样品获得的结果

分析元素与波长 (nm)	加标浓度 (mg/kg)	样品 A				样品 B			
		实测浓度 (mg/kg)	加标样品 A 的实测浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率 RSD (%)	实测浓度 (mg/kg)	加标样品 B 的实测浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率 RSD (%)
As 188.980	40	<MDL	43.2	108	2.2	<MDL	42	105	1.4
Cd 214.439	40	<MDL	42	105	1.3	<MDL	40	100	0.8
Cr 267.716	40	4	46	105	1.7	4	44	100	0.6
Hg 184.887	7	<MDL	6.52	93	2.3	<MDL	6.89	98	1.4
Pb 220.353	40	8	50	105	1.2	12	50	95	0.4
S 181.972	40	24	66	105	0.4	74	116	105	1.0
Sb 217.582	40	<MDL	40	100	0.7	<MDL	42	105	1.6
Sn 189.925	200	582	758	88	1.4	60	262	101	0.4
Zn 206.200*	2.5	5.3	7.66	94	2.2	5.36	7.8	98	2.1

* Zn 的浓度单位为 %

长期稳定性评估

本研究根据 CCV 和内标的回收率评估了 5800 VDV ICP-OES 的长期稳定性。在未进行重新校准的情况下，对分析 10 个未加标样品（包括测试样品 A 和 B）后测定一次 CCV 进行长达 7 小时的连续测试。计算得出全部 16 次 CCV 测定中所有分析元素的回收率和回收率精度 (%RSDs)，并得到稳定性曲线。如图 2 所示，每种分析元素的回收率为 $100\% \pm 10\%$ ，所有波长下的 %RSDs 均低于 1.4%。这些结果证明了仪器在超过 7 小时的连续基质分析中的稳定性。

另外还通过监测内标回收率评估了 5800 VDV ICP-OES 的长期稳定性。将 5 mg/L 钇连续引入仪器，并由 ICP Expert 软件自动采集回收率。图 3 表明，在 CRM 和实际样品的批次分析中，内标回收率在 $100\% \pm 7\%$ 以内，完全满足常规内标回收率范围 ($100\% \pm 20\%$) 的要求。这一结果归功于仪器出色的稳定性和基质耐受性。

这些稳定性测试证实了本研究中的方法适用于常规检测实验室中常见复杂样品基质的长时间分析。

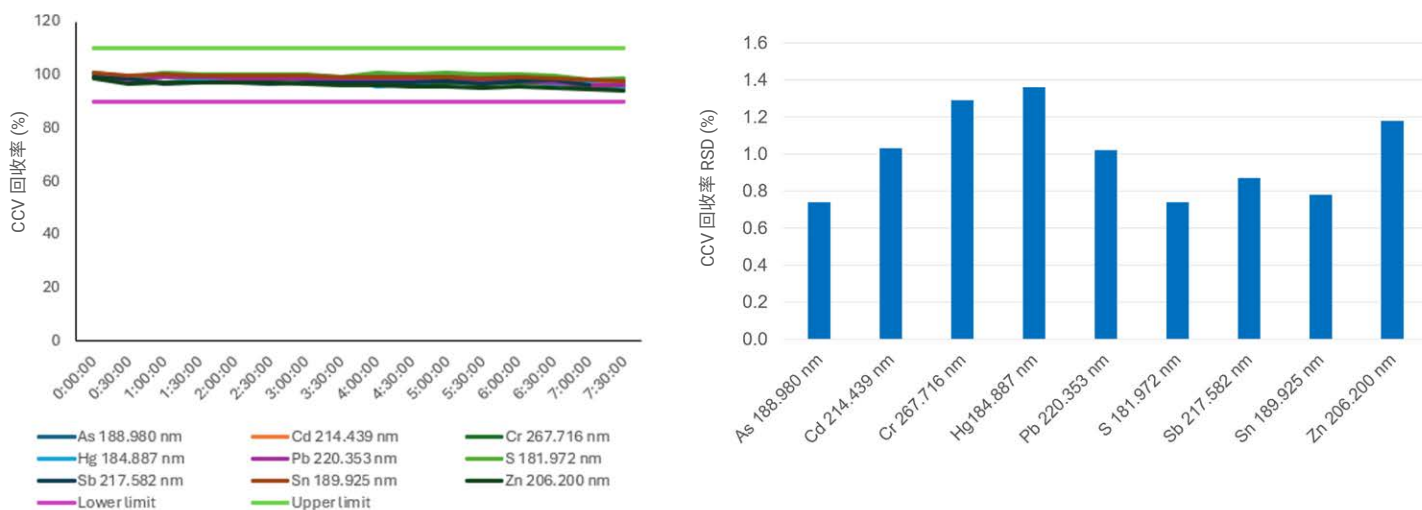


图 2. 使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 对实际电子电气样品 A 和 B 进行超过 7 小时的连续分析，得到的 CCV 回收率（左）和回收率 %RSD（右）

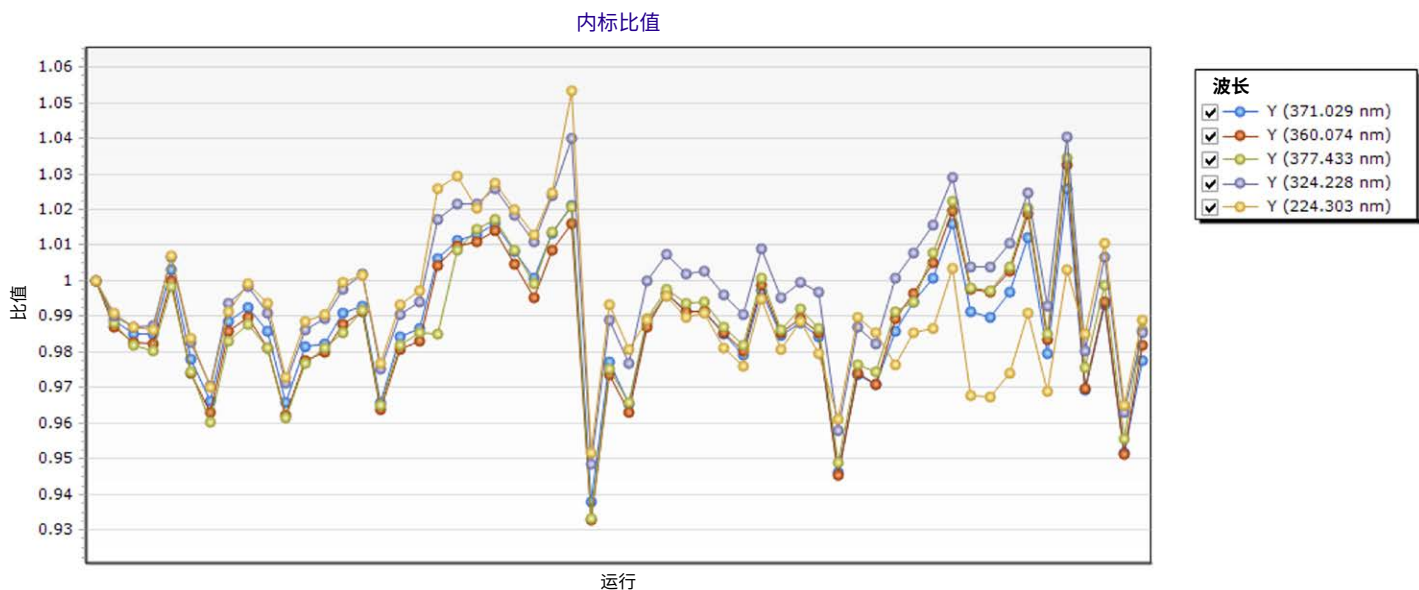


图 3. 使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 对 CRM 和实际 EEE 样品进行批量分析时的内标稳定性

结论

本文使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 定量分析了电子电气设备 (EEE) 常用塑料中的九种元素, 其中包括 RoHS 监管元素 Cd、Cr、Pb 和 Hg。所分析的样品包括塑料 CRM (ERM-EC 681, 聚乙烯) 和用于消费电子产品和电动汽车的两种实际塑料基质样品。通过微波消解仪前处理对这些热塑性材料进行完全消解, 以实现准确的 ICP-OES 分析。

5800 ICP-OES 具有优异的灵敏度、准确性和稳定性, 为需要遵守 RoHS 或类似测试标准的 EEE 制造商提供了一种可靠的解决方案。Agilent ICP Expert Pro 的智能冲洗软件功能可根据用户定义的阈值自动调整冲洗时间, 简化了操作流程, 大大节省了时间和资源, 降低了总体分析成本。研究表明, 5800 ICP-OES 仪器能够提供准确、可靠的结果, 帮助行业满足 RoHS 合规检测的严格要求。

参考文献

- Baldé, C.P., et al. International Telecommunication Union (ITU) and United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), *Global E-waste Monitor 2024*, Geneva/Bonn. api.globalewaste.org/publications/file/297/Global-E-waste-Monitor-2024.pdf#page=2.34
- Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast), <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f573bd1a-c206-11ef-91ed-01aa75ed71a1> (2025 年 3 月访问)
- Commission Delegated Directive (EU) 2023/1437 of 4 May 2023 amending, for the purposes of adapting to scientific and technical progress, Annex IV to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards an exemption for mercury in melt pressure transducers for capillary rheometers under certain conditions, <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/5fef0cbd-1f84-11ee-ab23-01aa75ed71a1/language-en> (2025 年 3 月访问)
- Ramona M.G., Madalina E.G., et al. Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials, *Recycling*, **2019**, 4, 32
- Nham, T.T. Monitoring Heavy Metals by ICP-OES for Compliance with RoHS and WEEE Directives (使用 ICP-OES 监测重金属, 确保满足 RoHS 和 WEEE 指令要求), 安捷伦出版物, *IO-040*, 2010 年 11 月 1 日
- ICP-OES 的智能冲洗功能, 安捷伦出版物 *5991-8456ZH-CN*
- RoHS 3 (EU Directive 2015/863), <https://www.rohsguide.com/rohs3.htm> (2025 年 3 月访问)

安捷伦部件号

G8020-68005	易安装全可拆卸炬管，带 1.8 mm 石英中心管，适用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES
G8010-60256	玻璃双通道旋流雾化室，带有球形接头和 UniFit 排废口，适用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES
G8010-60255	SeaSpray 同心玻璃雾化器，适用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES
3710034400	蠕动泵管，PVC，白色/白色，12/包
3710034600	蠕动泵管，PVC，蓝色/蓝色，12/包
3710068300	蠕动泵管，PVC，橙色/绿色，12/包
1610132400	Y 型接头，用于在线添加内标/电离缓冲液
8500-6940	多元素校准标准品 2A
5190-8530	安捷伦 S 单元素储备液，1000 ppm
5190-8243	安捷伦 Sn 单元素储备液，1000 ppm
5190-8245	安捷伦 Sb 单元素储备液，1000 ppm
5190-8256	安捷伦 Y 单元素储备液，1000 ppm

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/chem/5800icpoe

DE-005076

本文中的信息、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，2025
2025 年 3 月 18 日，中国出版
5994-8252ZHCN