

原子荧光光谱法测定电子电气产品中铬(VI)

The Research of the Determination of Hexavalent Chromium[Cr(VI)]
by the Atom Fluorescence Spectrum Method

的方法研究

北京出入境检验检疫局

闫军 高峰 张锐 金雨琴

摘要 应用原子荧光光谱法测定电子电气产品中铬(VI)的含量,可适应RoHS中各种复杂样品的检测以及改善样品消解等诸多实际问题。其相对标准偏差(RSD):2.03%;检出限:0.0646mg/L;线性范围宽,校准曲线的线性相关系数应大于0.999等。有效地将铬(VI)、铬(III)分离,并有效地消除基体干扰等,完全能够适应电子电气产品中铬(VI)的测定。

关键词 原子荧光光谱法 电子电气产品 铬(VI) 方法研究

Abstract: The atom fluorescence spectrum method is applied to determine the contents of chromium (VI) from the electron electricity product, dispels for adapting to various complicated RoHS sample detecting and improving a sample waiting for a lot of actual problem, the main body of a book to have been in progress studying. The relative standard deviation (RSD): 2.03%; Inspect up out a limit: 0.0646 mg/L; Linearity range width, the linearity relevance modulus adjusting a curve's respond to 0.999 grade greater than. The chromium (VI) and chromium (III) can be separated, The method can eliminating base the body disturbance waits, It can be able to adapt to the electron electricity product middle chromium (VI) completely.

Keywords: the atom fluorescence spectrum method; the electron electricity product; chromium (VI); investigation

1 概述

根据RoHS指令的要求,自2006年7月1日起,所有在欧盟市场上出售的电子电气产品必须禁止使用铅、汞、镉、六价铬等重金属,以及多溴联苯(PBB)和多溴联苯醚(PBDE)等溴化阻燃剂。目前AFS(原子荧光光谱仪)测定汞的方法已经得到国际电工委员会(IEC)及各相关国际组织和检测实验室的充分肯定,并且已经被电子电气产品中有毒有害物质检测方法初稿(IEC 62321)所采纳。为更好的推广AFS的应用,我们应用AFS分析技术对电子电气产品中六价铬重金属进行了较系统的研究。

2 实验条件

2.1 仪器设备

- (1) 原子荧光光谱仪AFRoHS-400(北京吉天仪器有限公司生产),配空心阴极灯;
- (2) 介质辅助微波消解炉;
- (3) 电热板;
- (4) 研磨机。

2.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和去离子水或相当纯度的水。

- (1) 硝酸($\rho = 1.42\text{g/ml}$): 分析纯;
- (2) 破酸钾: 分析纯;
- (3) 氢氧化钾: 分析纯;

- (4) 氯化镁: 分析纯;
- (5) 重铬酸钾: 分析纯;
- (6) 铬酸铅: 分析纯;
- (7) 消解液: 溶解 $28.0 \pm 0.05 \text{ g/L}$ KOH 和 $39.0 \pm 0.05 \text{ g/L}$ K_2CO_3 于 1L 去离子水中, 在 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 密闭保存于聚乙烯瓶中, 一月一配, pH 值需高于 11.5, 否则弃去;
- (8) 重铬酸钾贮备液: 溶解 141.4 g 干燥(105°C)的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于 1L 去离子水中($1 \text{ ml} = 50 \mu\text{g Cr}$);
- (9) 重铬酸钾标准液: 取 10ml 贮备液稀释到 100ml。浓度为 $5 \mu\text{g/ml}$ 的 Cr;
- (10) 重铬酸钾加标准液(1000 mg/L): 溶解 2.829 g 干燥(105°C)的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于 1L 去离子水中, 在 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 密闭保存, 可使用 6 个月;
- (11) 重铬酸钾基体加标液(100 mg/L): 取 100ml 加标液稀释到 100ml 得到。

3 测量方法

3.1 取样

- (1) 金属材料: 记录材料牌号。钻取直径不超过 1mm、长度不超过 5mm 的碎屑。
- (2) 聚合物材料: 采用机械破碎方法进行预破碎, 然后研磨成颗粒不超过 1mm 的粉末。对不易破碎的橡胶、塑料等材料用液氮冷冻处理后再进行破碎和研磨。对于液体类样品, 混合均匀后直接称取试料。
- (3) 电子元件: 对于不能用机械方法分离且各种材料混杂的样品可直接用机械破碎的方法进行预破碎, 然后研磨成颗粒不超过 1mm 的粉末, 混合均匀。

3.2 样品的制备

- (1) 取约 5g 样品(精确到 0.1mg), 置于清洁消解容器中。样品量可根据含铬(VI)的多少适当增减。
- (2) 基体回收实验时, 取 5g(或另一确定量)样品, 称准到 0.1mg, 置于清洁消解容器中, 并直接加入适量上述加标物。
- (3) 每个样品中均用移液管移入 50ml 消解液。可选加 400mg MgCl_2 避免可能的氧化还原反应。如聚合物漂浮在消解液表面, 可加入 1~2 滴润湿剂(如 Triton X)。加热

消解液后, 在消解容器上加盖。

- (4) 在 $90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 下搅拌至少 60min。
- (5) 搅拌下缓慢冷却到室温,(大孔滤纸预过滤后) $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 并水洗 3 次, 合并滤液到 250ml 洁净烧杯中。滤渣和滤膜在 $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ 保存, 以待回收过低时检查之用。
- (6) 搅拌下逐滴加入浓硝酸, 调至 $\text{pH} = 4.5 \pm 0.5$ 。停止搅拌后, 转移定容到 100ml, 混均待测。

3.3 测定

(1) 校准曲线: 以(20%)硝酸为载流, 硼氢化钾(2 g/L)溶液为还原剂, 按仪器工作条件, 由低到高分别测定标准溶液系列中铬(VI)的荧光强度, 根据净荧光强度和所对应的铬(VI)的浓度绘制校准曲线。

(2) 样品测定: 取 2ml 溶液, 以 5 mol/L 硝酸调 $\text{pH} = 2.0 \pm 0.5$, 过阳离子交换柱, 并以 0.01 mol/L 硝酸各 0.8ml 淋洗柱子 3 次, 合并溶液, 定容到 5ml 后, 以(20%)硝酸为载流, 硼氢化钾(2 g/L)溶液为还原剂, 按仪器工作条件分别测定样品空白溶液和试样溶液中铬(VI)的荧光强度, 从校准曲线上计算出铬(VI)的含量。

3.4 结果计算

电子电气产品中铬(VI)的含量以质量分数 W 计, 数值以毫克每千克(mg/kg)表示, 按公式(1)计算:

$$W = \frac{2 \times (C_x - C_0) \times f}{M} \quad (1)$$

(1)式中:

C_x ——试样溶液中铬(VI)浓度的数值, 单位为纳克每毫升(ng/ml);

C_0 ——空白溶液中铬(VI)浓度的数值, 单位为纳克每毫升(ng/ml);

f ——试样溶液的稀释倍数;

M ——试料的质量的数值, 单位为克(g)。

计算结果表示到三位有效数字。

4 结论

4.1 精密度

方法的精密度见表 1。

表1 精密度

样品	水平值 (mg/kg)	重复性	再现性
聚乙烯	104.5	10.0	20.9
铝合金	291.6	21.5	41.3
黄铜	520.2	21.5	84.9
不锈钢	224.5	13.5	16.7
锌合金	91.7	5.04	20.8

在通常正确的操作方法下,由同一操作员使用同一仪器设备,在最短的可行的时间段内,对同一物料所做出的两个测试结果之间的差大于重复性限的情况,平均在20次测试中不会超过一次。

在通常正确的操作方法下,由两个实验室报告的对同一物料进行测试的测试结果的差出现大于再现性限的情况,平均在20次测试中不会超过一次。

4.2 Cr(VI)灵敏度随温度变化

Cr(VI)灵敏度随温度的变化(见表2),在1000℃以上基本达到了稳定。

表2 Cr(VI)灵敏度随温度变化的数据

原子化器温度 (°C)	Cr(VI) 荧光值
800	18.8、16.5、21.0(100 μg/ml)
890	71.5、73.2、73.9(100 μg/ml)
950	176.6、178.0、179.2(100 μg/ml)
1030	116(20 μg/ml), 389.5(50 μg/ml)
1070	103.5(20 μg/ml), 394.3(50 μg/ml)

4.3 相对标准偏差 (RSD)

空白: If=211.0

标准浓度见表3。

表3 相对标准偏差 (RSD)

If	
1 503.9、1 595.5、1 565.3、1 570.8、1 525.5、1 537.2、1 561.4、1 561.4	
1 596.4、1 574.1、1 616.1、1 624.5、1 610.5、1 569.6、1 598.5、1 598.9	
平均值	1 582.970 0
SD	32.218 7
RSD	2.03%

4.4 检出限及标准曲线

空白: If=213.1

标准曲线见表4,各点相应浓度值:0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/ml。

表4 标准曲线

标准浓度	If	线性范围 (μg/ml)
S1	49.966 3	0.2
S2	94.901 3	0.5
S3	198.801 3	1.0
S4	368.363 7	2.0
S5	880.126 3	5.0
S6	1 678.266 0	10.0
S7	3 297.781 0	20.0
S8	7 485.749 0	50.0
r(线性相关系数)	0.999 1	
a(斜率)	150.229 3	
b(截距)	80.957 1	

空白:

检出限见表5。

表5 检出限

If	
-2.8、4.7、0.7、-0.8、-5.9、0.0、3.0、-2.7、-0.7、-8.2	
0.4、0.1、-3.4、1.0、-1.7	
SD	3.234 7
D.L(检出限)	0.064 6mg/L

图1为标准曲线图。

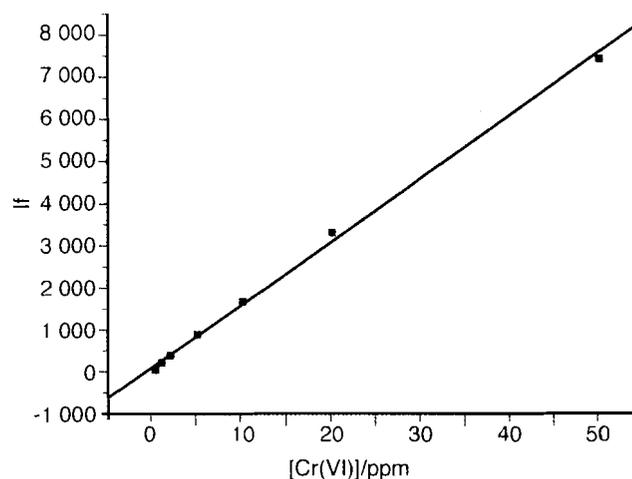


图1 标准曲线图

4.5 Cr(III)和Cr(VI)灵敏度的差异

表6中数据显示,在同样的测试条件下,Cr(VI)的灵敏度高出Cr(III) 30%左右,气溶胶带出方式很难造成这种差异。这说明Cr(VI)在该体系中确实生成了气相物。

表 6 Cr(III)和 Cr(VI)灵敏度的差异

[Cr(III)]	VGAFS 响应	[Cr(VI)]	VGAFS 响应
空白	273.8	空白	287.5
1 μg/ml	139.8	1 μg/ml	178.5
2 μg/ml	281.0	2 μg/ml	372.4
5 μg/ml	692.8	5 μg/ml	974.4
10 μg/ml	1 420.1	10 μg/ml	1 954.4
r	0.999 9	r	0.999 9
a	141.806 8	a	196.508 9
b	-3.759 8	b	-11.492 02

4.6 Cr(VI)灵敏度随酸度变化的数据

HCl中, 10 μg/ml Cr(VI)灵敏度随酸度变化的数据见表 7。

表 7 HCl 中 Cr(VI)灵敏度随酸度变化的数据

酸浓度	荧光值 (If)
5%HCl	849.3
10%HCl	1 010.4
15%HCl	1 588.4
20%HCl	1 136.4

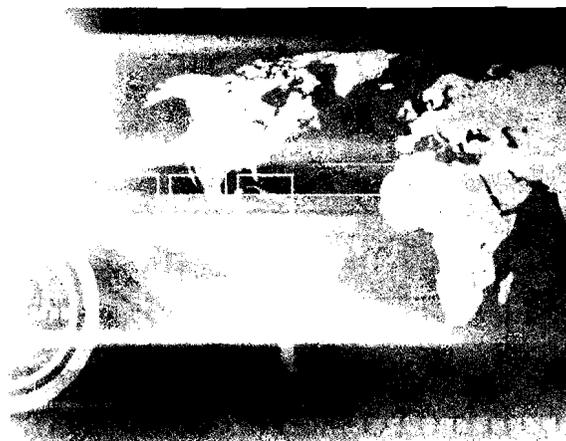
HNO₃中, 10 μg/ml Cr(VI)灵敏度随酸度变化的数据见表 8。

表 8 HNO₃ 中 Cr(VI)灵敏度随酸度变化的数据

酸浓度	荧光值 (If)
5%HNO ₃	1 050.7
10%HNO ₃	1 341.8
15%HNO ₃	1 546.3
20%HNO ₃	1 742.3

H₂SO₄、H₃PO₄及有机酸中基本无信号。

以上数据显示, 在同样的测试条件下, Cr(VI)在不同酸中其灵敏度变化极大, 气溶胶带出方式很难造成这



种差异。这又一次说明Cr(VI)在该体系中确实生成了气相物。

4.7 Cr(VI)测量中的干扰

Hg 在 357nm 附近有发射线, 对 Cr 有光谱干扰。

由于RoHS测量中涉及到纯金属样品或接近纯金属的样品, 如电线中的 Cu, 焊料中的 Sn, 与KBH₄反应时甚至会出现金属的沉淀物, 不但对测量造成干扰, 还有可能堵塞管路。所以在测量之前必须除去, 我们采用了阳离子交换柱来完成该步骤(见图 2)。

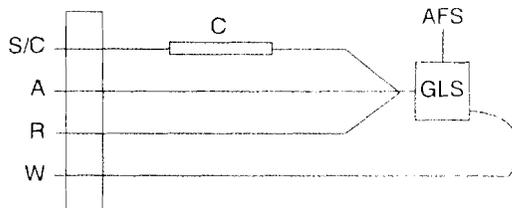


图 2 在线离子交换测量流路

用水配制以下 4 份标准溶液, 调至适当 pH 值, 以一定 pH 值的空白溶液作为样品/载流(S/C), 该路流经阳离子交换柱(C); 另一路进 HNO₃溶液(A); 第三路进的KBH₄还原剂溶液(R), 图 2 中 AFS 为原子荧光光谱仪, GLS 为气液分离器, W 为废液, 检测时间 20s。

铜对 Cr(III)、Cr(VI)干扰及回收率见表 9。

表 9 铜对 Cr(III)、Cr(VI)干扰及回收率

样品编号	测量项目	配制浓度 (μg/ml)			VGAFS 测得 Cr(VI) 值 (μg/ml)	Cr(VI) 回收率 (%)
		[Cr(III)]	[Cr(VI)]	[Cu ²⁺]		
1		20	0	0	0.1	/
2		20	8	0	8.0	100
3		0	16	0	15.8	99
4		0	20	200	18.6	93



其中4号样品测量过程中, 交换柱完全变蓝, 且废液中出现了Cu的金属颗粒, 说明在线方法的容量较低。所以本体系不适合于使用在线离子交换的方法, 必须使用离线交换。

4.8 标样测量

2ml的20 μg/ml标样在适当的pH值下, 过柱以后, 用HNO₃稀释到10ml后的测量结果。标样测量见表10。

表10 标样测量

测量项目 样品	实测值 (μg/ml)		Cr(VI)回收率 (%)	
	ICP	VGAFS	ICP	VGAFS
Cr(VI)	3.85	4.00	96	100
Cr(VI)+Cr(III)	3.59	3.70	90	93

4.9 实际样品测量

0.2g样品中加入0.2ml的Cr(VI)标(1 000 μg/ml), HNO₃+HClO₄(4:1)电热板消解后, 赶酸后用氨

水调至适宜酸度并定容于10ml, 取其中的2ml直接酸化后测量, 另一部分过阳离子交换柱后测量, 测量结果见表11。

表11 不同方法实际样品测量结果

样品 方法	Cu (μg/ml)	Cr(VI) (μg/ml)		Cr(VI)回收率 (%)	
	ICP	ICP	VGAFS	ICP	VGAFS
电线消解液	289	3.65	2.86	91	72
电线消解液过柱	/	3.15	3.43	79	86
	/	3.18	3.50	80	88
黑砂轮消解液	0.144	3.70	3.29	93	83
黑砂轮消解液过柱	/	3.74	4.00	94	100
	/	3.82	3.90	96	98
	/	3.68	4.10	92	103

从表11中可知在不经柱处理时, VGAFS的测量结果会受到样品基体的干扰, 回收率普遍偏低, 和ICP - AES的测量结果也不太吻合。当过柱之后回收率都达到了85%以上, 与ICPAES的结果也较为吻合。说明该方法是可行的。

取0.2g左右电线, 加入不同的Cr标准溶液, 消解赶酸后定容于5ml, 取2ml过柱, 并稀释到10ml, VGAFS测量。过柱后Cr(VI)与Cr(III)的回收率见表12。

表12 过柱后Cr(VI)与Cr(III)的回收率

原始浓度	VGAFS (μg/ml)	回收率 (%)
[Cr(VI)]=40 μg/ml [Cr(III)]=0 μg/ml	6.9	86
[Cr(VI)]=0 μg/ml [Cr(III)]=40 μg/ml	0.1	/
[Cr(VI)]=40 μg/ml [Cr(III)]=40 μg/ml	6.5	81

参考文献

- [1] 闫军, 高峰, 刘舜欣. 蒸汽发生-原子荧光法测定电子电气产品中的Cr(VI) [J]. 现代仪器, 2006,(2): 43-45.

(收稿日期: 2007-01-18)