

RoHS 检测的样品微波前处理技术研究

陈璞 王顺风 王勤华
(上海新仪微波化学科技有限公司, 上海 200235)

摘要: 本文系统介绍了微波消解和微波辅助萃取在 RoHS 分析检测中的样品前处理方法。对微波制样的主要影响因素进行了探讨, 初步建立最优化的模式程序, 获得较好的测定结果。该方法具有简单快捷、准确度高、绿色环保等优点, 值得在电子电气产品中限用物质的检测领域应用推广。

关键词: 微波化学 RoHS 样品前处理

Microwave Sample Preparation Techniques for RoHS Testing

Pu CHEN, Shunfeng WANG, Qinhua WANG
(Shanghai Sineo Microwave Chemistry Technology Co., Ltd 200235)

Abstract: This article systematically introduced Microwave Digestion and Microwave Extraction technologies as sample preparation techniques for RoHS analytical testing. It analyzed and discussed major affected factors in microwave sample preparation, building up an optimal model for best testing outcome. These microwave sample preparation techniques provide benefits of high efficiency, high accuracy and environment protection, which worth to be promoted and applied in testing for regulated substances in electronic and electric products.

Key Words: Microwave Chemistry, RoHS, Sample Preparation

1 引言

随着人类生活质量的提高和环保意识的不断增强, 世界各国日益关注危害人类健康的重金属元素污染与有机有害物质残留问题。2006 年 7 月 1 日起, 欧盟正式开始实施《电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(RoHS指令), 此指令规范: 每单一均匀材质(指样品为单一成分且无法再经机械性拆分者)内之镉(Cd)含量不得超过 0.01% (100 ppm); 铅(Pb)、汞(Hg)、六价铬(Cr⁶⁺)及多溴联苯(PBB), 多溴二苯醚(PBDE)等含量则不得超过 0.1% (1000 ppm)。届时欧盟市场上将正式全面禁止上述六类物质含量超标的产品进行销售。美国则联合制造商、政府与学术机构等进行无铅项目的研究计划, 我国最近也颁布了《电子信息产品污染控制管理办法》, 而且国家质量监督检验检疫总局在国内率先构建了完整的电子电气产品SN/T系列行业标准。因此, 如何开展对进出口电子电气产品中六类有害物质的检测从而协助相关企业打破可能面临的技术性贸易壁垒, 迫在眉睫。

目前国内企业大多首先利用X射线荧光光谱分析法对原料及产品Pb、Hg、

Cd、Cr和总Br含量进行定性筛选，在一定范围程度内预先甄别出高风险的材料再进一步作确证测试。在元素分析测试过程中，第一道工序就是对样品进行化学前处理。传统以浓HNO₃或浓H₂SO₄为试剂，用电热板加热进行常规湿式消化，具有试剂用量大、耗时长、易造成样品污染和结果偏低等缺点；而采用马弗炉高温灰化虽可彻底灰化样品中的有机成分，但常常因高温易导致待测元素（如：Pb、Hg）挥发，同时高温灰化法具有效率低、精度差等缺点^[1]。提取样品中总Br的传统方法有固液萃取、超声波或Soxhlet提取等，这些方法不仅萃取剂用量大、耗时长，而且分析人员劳动强度大、回收率不够好。近几年来，微波制样作为一种先进的样品前处理技术常见报道^[2~5]。很多微波制样系统既可用于微波消解样品又适用辅助萃取有机目的物，并具有高效、低耗、无损失、环境友好等优点。为此，笔者会同部分用户采用上海新仪公司MDS系列密闭微波制样系统对RoHS指令中涉及的样品前处理进行研究，并协同后续的部分原子光谱分析、色谱分析和分光光度计仪器进行了测定，取得了令人满意的结果。本文简要阐述应对RoHS指令微波制样的方法和技术。

2 实验部分

2.1 主要仪器

MDS-6 型温压双控密闭微波消解/萃取仪，上海新仪微波化学科技有限公司；

ECH-II 型微机控温加热板。

2.2 试剂

所用化学试剂均为分析纯及以上，有机溶剂为 HPLC 或 EC 级，实验用水为二次去离子水或超纯水。

2.3 试样制备

2.3.1 塑胶部件：用粉碎机、电锯等设备将样品切碎成粒径不超过 1mm 的粉末样或碎屑样。

2.3.2 金属部件：用金属切割机、钢锉等将样品处理成直径不超过 1mm，长度不超过 3mm 的碎屑或颗粒样。

2.3.3 电子元件：将电子电气产品中的元件破碎成粒径小于 2mm 的颗粒或粉末样。

2.3.4 其他类别：制备方法同 2.3.1。

2.4 实验方法

2.4.1 微波溶样

准确称取已制备好的试样 0.1g（精确至 0.001 g），置于聚四氟乙烯微波消解专用溶样杯内，加入用量在 5~20ml 之间的混酸，组装好罐体后放入微波制样炉中，采用多步梯度升压或升温模式的程序进行微波消解，放冷，将溶样杯取出放在设定好 120℃ 的 ECH-II 型微机控温加热板上或水浴低温加热驱除过量的酸至

1~2ml, 然后转移至 50ml 容量瓶中, 用二次去离子水定容, 待测。同时做空白试验。

2.4.2 微波辅助萃取 PBB 和 PBDE

准确称取已剪碎的试样 0.2 g (精确至 0.001 g), 置于聚四氟乙烯微波萃取温控溶样杯内, 加入 20ml 左右有机溶剂, 将罐体装好并连接上温度传感装置, 放入微波制样炉中, 设置微波萃取温度主控的程序进行微波辅助提取, 至设定时间后停止。把罐体完全冷却, 取出溶样杯, 过滤或离心分离, 制成可供下一步检测用的溶液。

2.5 样品分析

本实验Pb、Hg、Cd采用ICP-AES同时测定, Cr采用GFAAS测定, PBB和PBDE分别用GC-MS测定, 各仪器工作条件均选用厂家推荐优化参数。此外, Pb、Cd也可用AAS测定, Hg可用AFS测定, Cr⁶⁺最好先微波消解 - 碱溶再使用紫外-可见光分光光度计精密分析。

3 结果与讨论

3.1 微波消解因素分析

3.1.1 样品用量的考察

在实验初期务必严格控制样品的取样量, 首先使用少量样品建立消解程序, 然后再依据反应情况适度地增大样品用量。而靠增加取样量来达到提高测试灵敏度这一目的十分有限, 还会增加基体物质的含量给其后分析测试带来不利影响, 并且给样品的安全有效消解造成较大的困难。

从安全角度来看, 无机样品其称样量应在 1.000g 以内, 而含有机化合物的样品其取样量应限制在 $\leq 0.500g$, 具体用量取决于样品中有机物含量的高低。因此在考虑既能使样品安全彻底溶解又能满足元素测定灵敏度的基础上, 我们建议样品用量 $\leq 0.100g$ 。

3.1.2 消解试剂的选择

由于RoHS指令适用范围广泛, 材料品种及来源等复杂多样。为了完全破坏复杂的基体, 往往需要使用浓HNO₃与不同试剂的组合。根据我公司的资料和经验, 我们在几种强酸中加入其他强氧化剂进行条件探索。以样品完全溶解, 消解液澄清(略显黄色)或含极少量微粒为目视参照, 且经实验证实最终确定选用混酸的组成。绝大多数塑料(如: PE、PVC、PP、PS)能用HNO₃+H₂O₂体系消解完全, 但尼龙及ABS类使用HNO₃+H₂SO₄体系消解可收到良好的效果; 金属部件均可使用王水或HNO₃(1+1)消解完全; 电子元件等种类消解时, 可在HNO₃/H₂SO₄/HF/HClO₄中进行组合优选。

3.1.3 微波消解参数优化

依据样品种类, 混酸组合以及测定方法的差异, 应设计和采用不同的微波消解程序。充分发挥 MDS 系列密闭微波制样系统的优势, 通过对微波消解压力、

消解时间、微波功率和处理后的溶样效果等综合考核,建立了最佳的消解条件(见表 1)。本文采用梯度升压的模式分别对电源线、电容器、油墨及颜料进行了分析研究,获得了比较满意的结果。

3.1.4 其他方法比照与回收试验

根据刘崇华等^[6]的文献得知,欧洲EN1122 湿式消化法虽可准确测定Cd,但因Pb与浓硫酸产生硫酸铅不溶物而无法用于Pb的检测。干法灰化--酸溶法分解能力很强,同时存在既不环保又不符合生产企业“简捷、经济”原则的问题。

取 5 份经实验测得元素含量的电源线及油墨样品并加入定量铅、汞、镉标准溶液分别按本实验方法处理再进行回收试验,ICP-AES 测定的平均回收率在 89.6%~105.4%之间。同样对 Cr 进行加标处理,经 GFAAS 测定的回收率在 92.0%~103.2%之间。

表 1: 微波消解样品参考程序

Table 1 The reference procedure for microwave digestion samples

Step	Pressure P/MPa	Time t/min	Microwave power w
1	0.3	3	400
2	0.6	2	400
3	1.0	2	600
4	1.5	8	400

3.2 微波辅助萃取 (MAE) 条件分析及评价

3.2.1 MAE 主要因素的筛选

在 MAE 中萃取溶剂的选择一般要考虑溶剂吸收和转化微波的能力、溶剂对待测物的溶解度和选择性,以及对后续步骤的影响等因素,我们讨论分析后选定萃取溶剂为:丙酮/正己烷。由于 MAE 中采用连续低功率微波加热,笔者仅对微波萃取温度和时间、溶剂用量等每个单因素进行多次均匀设计实验,从而摸索出切实可行的实验条件:萃取温度为 105℃~118℃,加热时间为 16~20min,萃取剂用量为 20ml~25 ml。

3.2.2 MAE 的结果与评价

本文在选定的条件下,萃取出某品牌吸尘器塑料外壳中 PBB 和 PBDE 加标的回收率均在 85%以上。同时依照 US EPA3540C,以内标法对塑料外壳中 PBB 作定量定性分析。经对比,两者萃取结果相当,但 MAE 具有省时省溶剂、环保

4 结语

微波制样技术不仅制备样品速度快、操作简单,而且易挥发性成分的损失很少,同时还具有准确可靠、污染小、分析成本低等优点,比传统方法更加适应现代企业对产品质量内部控制和速度的要求。

上海新仪微波化学科技有限公司研制开发的 MDS 系列密闭微波制样系统克服了传统微波制样设备的缺点,兼具微波消解和萃取双重功能,拥有专利控压技术和精确温压推升反馈智能自控以及高安全设计,可以预见其在应对欧盟 RoHS 指令检测中将具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 但德忠·分析测试中的现代微波制样技术[M]·成都:四川大学出版社,2003
- [2] 杨云·微波能在分析样品预处理中的应用[J]·中国卫生检验杂志,2003,13(5):540~544
- [3] 王勤华,陈宇,王顺风·国产微波消解/萃取仪在农产品安全和品质检测中的应用[J]·现代科学仪器,2005,1:55~57
- [4] 成勇·微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定二氧化钛中微量杂质元素[J]·冶金分析,2006,26(2):57~60
- [5] 李核,李攻科,张展霞·微波辅助萃取技术的进展[J]·分析化学,2003,31(1):1261~1268
- [6] 刘崇华,黄理纳,余奕东·微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定塑料中铅和镉[J]·分析实验室,2005,24(2):66~68.