

国产与进口 ICP-OES 仪器检测遥控按键中 Cd 和 Pb 的对比研究

龚启亮¹ 郑建平² 胡圣平² 王荣斌² 陈焕文¹ 肖赛金¹

(¹ 东华理工大学质谱科学与仪器江西省重点实验室 江西南昌 330013;

² 江苏天瑞仪器股份有限公司 江苏昆山 215300)

摘要 针对遥控按键中的镉 (Cd) 和铅 (Pb), 使用 HNO₃ 和 H₂O₂ 经微波溶解过滤后, 分别使用国产和进口的电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 进行检测。结果表明, 两种仪器的检测结果相近, 白色和蓝色按键中镉的检出结果相差不大于 4ppm, 而橙色按键中铅的检出结果相差小于 6.2%。通过比对进口与国产 ICP-OES 的检测情况, 简要地说明了使用 ICP-OES 检测塑胶遥控按键中 Cd 和 Pb 的一般方法及步骤, 并为相关检测单位和人员根据不同需求选择不同仪器提供了参考。

关键词 江苏天瑞仪器 ICP-2000B; PerkinElmer OES-7300DV; RoHS; 镉; 铅

中图分类号 O657.31; TH744.1

文献标识码: A

Study on the Determination of Cadmium and Plumbum in Remote Control Button by Domestic and Imported ICP-OES

Gong Qiliang¹, Zheng Jianping², Hu Shengping², Wang Rongbin², Chen Huanwen¹, Xiao Saijin¹

(¹ East China Institute of Technology, Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, Jiangxi Nanchang 330013, China; ² Skyray Instrument Co. Ltd, Jiangsu Kunshan 215300, China)

Abstract Cd and Pb in the remote control button are dissolved by HNO₃ and H₂O₂ with microwave instrument, then the solutions are filtered and detected by domestic and imported Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer (ICP) respectively. The results show that the two instruments have the similar detection conclusion, The detection deviation of Cd are less than 3ppm between two instruments in white and blue buttons, while the detection deviation of Pb is less than 6.2% in orange button. For sum up, we briefly describes the detection of Cd and Pb by ICP-OES in plastic remote control button of RoHS index, and provides a reference of selecting corresponding instruments according the different needs for related detection unit.

Key words Jiangsu Skyray Instrument ICP-2000B; PerkinElmer OES-7300DV; RoHS; Cadmium; Plumbum

RoHS^[1], 全称《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》(Restriction of Hazardous Substances), 是欧盟 2003 年立法制定的一项强制性标准, 并于 2006 年开始正式实施。该标准主要用于规范电子电器产品的材料及工艺标准, 使之更有利于人体健康及环境保护, 目的在于控制电子电器产品中的铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚共六种物质的含量, 其中 Cd 含量不能超过 100ppm 即 0.01%, 铅的含量不能超过 1000ppm 即 0.1%。

基于此, 本文对塑胶遥控按键中的 Cd 和 Pb 进行检测, 分别使用进口 (珀金埃尔默仪器有限公司, PerkinElmer) 和国产 (江苏天瑞仪器, Skyray Instrument) 电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES (Inductive Coupled Plasma Emission

Spectrometer)^[2-4]。PerkinElmer 有限公司是业内著名的分析仪器公司, 技术处于全球领先水平, 主要提供环境、食品和消费产品的测试仪器、诊断工具以及医疗和工业成像设备。江苏天瑞仪器股份有限公司作为国内自主研发分析仪器的代表公司, 旗下拥有北京邦鑫伟业公司和深圳天瑞仪器公司两家全资子公司。公司专业从事光谱、色谱、质谱、医疗仪器等分析测试仪器及其软件的研发、生产和销售。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

PerkinElmer OES-7300DV, 江苏天瑞 ICP-2000B, 其各自的仪器检测条件如表 1 所示。BS224S 电子天平 (北京赛多利斯科学仪器有限公司),

收稿日期: 2012-03-22

基金资助: 江西省自然科学基金 (2010GZH0002) 项目资助

作者简介: 龚启亮 (1989-), 男, 江西南昌人, 硕士, 主要研究方向: 分析仪器的应用与开发; 肖赛金 (1983-), 女, 江西吉安人, 博士, 讲师, 主要从事

ECH-1 型电子控温加热板(上海新仪微波化学科技有限公司), MDS-8 微波仪(上海新仪微波化学科技有限公司); HNO_3 、 H_2O_2 均为分析纯(北京纳克分析仪器有限公司), 混合标液为超优纯(国家有色金属及电子材料分析测试中心), 超纯水为实验室自制, 其它未提及的药品皆为分析纯。

表 1 仪器检测条件

Tab.1 Detection conditions of instruments

| 仪器型号 | 元素 | 波长/nm | 能量/kW | 辅气/(L/h) | 等离子气/(L/h) |
|------------|----|---------|-------|----------|------------|
| ICP-2000B | Cd | 226.502 | 1.3 | 20 | 700 |
| | Pb | 220.353 | | | |
| OES-7300DV | Cd | 226.502 | 1.3 | 12 | 800 |
| | Pb | 220.353 | | | |

1.2 实验方法

1.2.1 样品的溶解

利用小剪刀把遥控按键中的白、蓝、橙三种颜色的塑胶按键分类剪碎。分别称取白色塑胶粒 0.5074g 和 0.5871g, 蓝色塑胶粒 0.5186g 和 0.5111g, 橙色塑胶粒 0.5057g 和 0.4926g, 而后把样品放入 6 个微波消解罐内, 并用 1 个空消解罐做空白对照。把 7 个消解罐置于 170℃ 加热板内并加入 9mL 37% HNO_3 和 2mL H_2O_2 预反应 5 ~ 10 分钟后, 微波柱(MP-100) 固定封装消解罐, 并使用微波仪进行温度梯度加热, 具体梯度设定如下: 100℃ 加热 10 分钟, 120℃ 加热 10 分钟, 140℃ 加热 10 分钟, 160℃ 加热 10 分钟, 共升温 40 分钟。静置一段时间后, 取出微波柱并用定量滤纸过滤至 50mL 容量瓶内, 随后加入超纯水定

容, 得到 7 组待测样品^[5, 6]。

1.2.2 标准液体的制备

取出 Cd 和 Pb 浓度均为 1000ppm 的混合标液, 用微量移液枪分别取标准样品 5 μL 、10 μL 、25 μL 和 50 μL , 定容至 50mL, 得到 Cd 和 Pb 的浓度梯度为 0.1ppm、0.2ppm、0.5ppm 和 1ppm 的待测标准溶液。另外, 用微量移液枪取 250 μL 和 500 μL 定容至 50mL, 得到 Pb 的浓度为 5ppm 和 10ppm 的待测标准溶液。

1.2.3 仪器检测

把配置好的标准液和样品溶液使用容量瓶装好并用配套磨口玻璃塞塞好。使用 OES-7300DV 测量, 仪器操作步骤为: 依次打开 OES-7300DV 配套氩气瓶, 空气压缩机开关, 冷却水循环系统和电源稳压器, 启动仪器电源, 打开联机电脑上的配套软件进行联机, 设置测量条件, 软件点火并预热半小时后进行测量。

测量结束后把剩余样品使用 ICP-2000B 进行测量, 仪器操作步骤为: 依次打开 ICP-2000B 配套氩气瓶, 冷却水循环装置开关和电源稳压器, 启动仪器电源, 手动调等离子气至 700L/h, 辅气至 20L/h。高压关红色按钮灯亮后, 观察若雾化器若室内有雾气则关闭仪器上的辅气, 按下高压开按钮, 输出功率调至 1 档, 快速按下点燃按钮并旋转匹配调谐旋钮, 点火成功后把输出功率调至 3 档, 旋转匹配调谐调节功率至 1.3kW, 电压至 4.2kV, 预热半小时后开始测量。两台仪器运行配套设施如表 2 所示。

表 2 仪器配套设施对比

Tab.2 Comparison of instrument supporting facilities

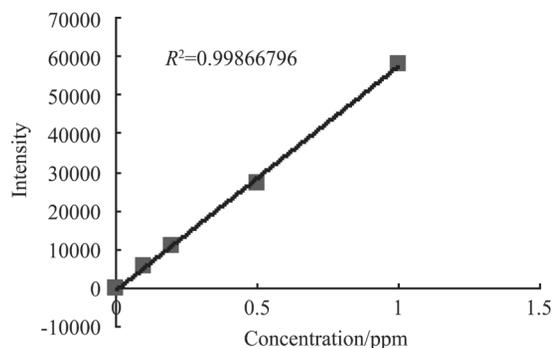
| 仪器型号 | 冷却水装置 | 氩气纯度 | 电源稳压器 | 其它 |
|------------|------------------|---------|-----------------------|---------------|
| ICP-2000B | AC-2500自动控温冷却水循环 | 99.99% | Iron Tower交流参数稳压器 | 无 |
| OES-7300DV | SH150-T500冷却水循环 | 99.999% | SUC-10kVA高精度全自动交流稳压电源 | Refo静音无油空气压缩机 |

2 结果与讨论

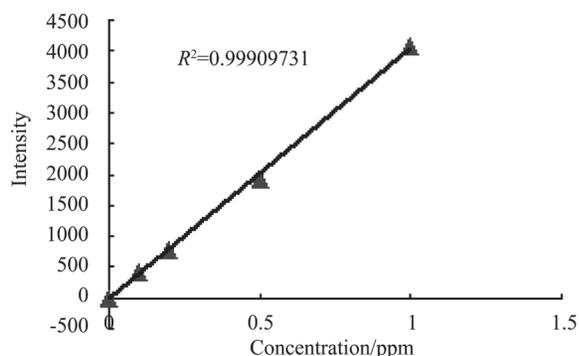
首先测量 Cd 和 Pb 浓度梯度为 0.1ppm、0.2ppm、0.5ppm 和 1ppm 的标准溶液, 仪器对每个标液自动测量三次后取平均值, 得到标液数据拟合相应曲线。其中 OES-7300DV 对同一标样三次测量的平均相对偏差约为 4.27%, 得到 Cd 拟合曲线的相关系数为 0.998668, Pb 拟合曲线的相关系数为 0.999097; 而 ICP-2000B 对同一标样三次测量的平均相对偏差约为 1.24%, 得到 Cd 拟合曲线的

相关系数为 0.9991368, Pb 拟合曲线的相关系数为 0.996520。由标准溶液数据结果可知, 两台 ICP 仪器测试结果均良好可信, 其标液拟合曲线如图 1 所示。

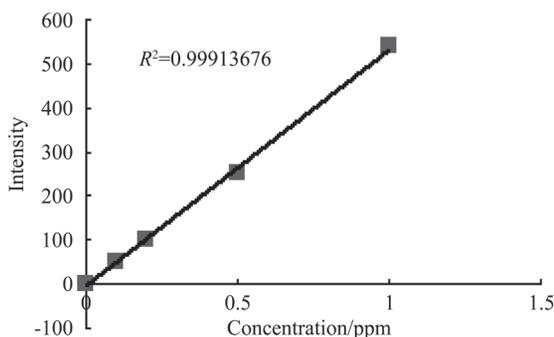
随后按照标准溶液测定方法分别使用 OES-7300DV 和 ICP-2000B 对 7 个样品溶液进行检测, 其中白色、蓝色和橙色各为两组平行样品共 6 个测量结果, 分别扣除空白背景值然后取平均, 得到三种颜色塑胶颗粒样品中 Cd 和 Pb 的含量, 如表 3 所示。



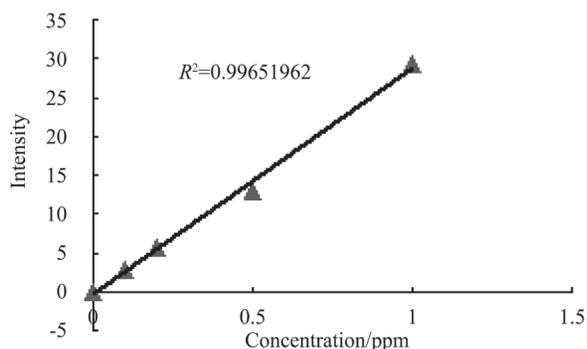
(a) OES-7300DV 检测标液中 Cd 的拟合曲线



(b) OES-7300DV 检测标液中 Pb 的拟合曲线



(c) ICP-2000B 检测标液中 Cd 的拟合曲线



(d) ICP-2000B 检测标液中 Pb 的拟合曲线

图1 两种仪器检测标液的拟合曲线

Fig.1 Fitting curves of the standard solutions by two instruments

表3 检测结果

Tab.3 Results of detection

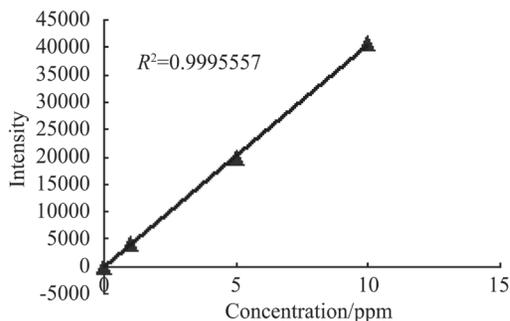
| 仪器型号 | 样品 | Cd含量/ppm | Pb含量/ppm |
|------------|----|----------|----------|
| ICP-2000B | 白色 | 46.2 | ND |
| | 蓝色 | 56.0 | ND |
| | 橙色 | ND | 1113.2 |
| OES-7300DV | 白色 | 42.4 | ND |
| | 蓝色 | 52.0 | ND |
| | 橙色 | ND | 938.8 |

注:ND 表示此种元素未检出。

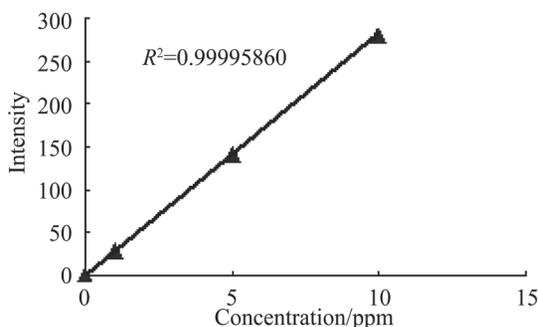
表3 测量结果表明,白色和蓝色塑胶颗粒样品中的 Cd 两台仪器检出结果偏差小于 4ppm;而橙色塑胶颗粒样品中的 Pb 远超过所作方法曲线的线性范围,因此考虑分别使用两台仪器测量高浓度的标样 1ppm、5ppm 以及 10ppm,并进行数据拟合得到的拟合曲线如图 2 所示。

再次测量橙色塑胶颗粒溶液样品, OES-7300DV 测得的 Pb 含量为 1015.1ppm;而 ICP-2000B 测得的 Pb 含量为 1082.0ppm,两者结果相差小于 6.2%。

由以上检测结果可知,对于元素含量未知的样品(如本文中的塑胶遥控按键),PerkinElmer 公司



(a) OES-7300DV 检测高浓度标液中 Pb 的拟合曲线



(b) ICP-2000B 检测高浓度标液中 Pb 的拟合曲线

图2 两种仪器检测较高浓度标液中 Pb 的拟合曲线

Fig.2 Fitting curves of Pb in the higher concentration

2000B 测定的 Cd 和 Pb 含量偏差并不大。综合考虑两台仪器的价格、操作复杂度、配套设施以及仪器的维修损耗等,检测单位和个人可根据需要更加合理的选择检测仪器。

3 结论

欧盟于 2003 年提出并于 2006 年实施的 RoHS 指标,使国内出口电子电器产品的厂家急需确定使用原料中铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚共 6 项物质的含量,因此这六种元素的检测需求显著增加,相应的方法和仪器也应运而生。 ICP 作为最常用的检测仪器得到使用者的青睐, PerkinElmer 和江苏天瑞仪器作为 ICP 产品开发的典型厂商,其代表仪器 OES-7300DV 和 ICP-2000B 均能满足 RoHS 检测的要求。

本文通过塑胶遥控按键中 Cd 和 Pb 的检测,对两台仪器的使用状况和检测结果进行了比较。结果显示,两台仪器检测稳定性较高,相对偏差较小,且检测结果相差不大。其中 OES-7300DV 因为成本较高,操作相对简单且具有多通道检测功能,可以实

现复杂样品的多元素同时检测,比较适用于大型的检测机构;而 ICP-2000B 价格较低,配套设备以及仪器损耗费用也相对低廉,比较适用于生产厂家或小型检测机构对原料引进及生产产品的元素检测。虽然 ICP-2000B 操作相对复杂,但其升级版 ICP-2000 和 ICP-3000 在软件和仪器操作上已有所改进,其良好的检测精度和仪器稳定性使其具有较大的市场竞争力,显示了国产 ICP 及其它大型检测仪器良好的发展前景。

参考文献

- [1] Yamamoto T, Arai Y, Seki T, et al. RoHS/ELV Directives—Measurement of Heavy Metals Using ICP-MS[C]. Tokyo: Agilent Technologies, 2006
- [2] 汪禄祥,黎其万,陈锦玉,等. 微波消解 ICP-AES 测定云南松花粉中多种生命元素[J]. 现代科学仪器, 2007, 4: 102-105
- [3] 薛海燕. 微波消解 ICP-AES 法测定聚丙烯材料中铅、镉、铬和汞[J]. 现代仪器, 2011, 6(17): 83-84
- [4] 杜翠娟. ICP-AES 法测定塑料中镉含量的不确定度评定[J]. 分析测试技术与仪器, 2011, 17(1): 51-55
- [5] 王海燕. ICP-AES 的工作原理与维护保养[J]. 试验设备与测试分析仪器, 2010, 28(4): 60-63
- [6] 李金英,徐书荣. ICP-MS 仪器的过去、现在和未来[J]. 现代科学仪器, 2011, 5: 29-34

(上接第 94 页)

现性。由于有机溶剂含甲醇、乙醇、异丙醇,故首先考虑用醇类有机溶剂作内标物,选择正丁醇,因其沸点较甲醇、乙醇、异丙醇高,较 N,N-二甲基甲酰胺低,在程序升温的过程中与各组分溶剂峰能达到基线分离,峰形较好。

3.4 结论

根据《中国药典》2010 年版二部附录 VIII P 及 ICH 的规定,甲醇、N,N-二甲基甲酰胺为第二类溶剂,乙醇、异丙醇为第三类溶剂,需严格控制。本研究采用毛细管柱,程序升温方式对 4 种有机溶剂的

分离良好,操作简便,且方法的精密度、检测限、回收率等均符合要求,故本法适用于 VND 中残留溶剂的检测。检测 VND 中有机溶剂的残留,对于 VND 的质量控制和使用安全有着十分重要的意义。

参考文献

- [1] 陈倩倩,汪黎,尚增甫,等. 香兰素衍生物 VND3207 对 a 粒子辐射诱发人成纤维细胞基因组 DNA 损伤的防护研究[J]. 科技导报, 2010, 28(4): 31-36
- [2] 国家药典委员会编. 中国药典·二部[S], 北京:中国医药科技出版社, 2010, 附录:61
- [3] 周海均. 药品注册的国际技术要求·质量部分[M], 北京:人民卫生出版社, 2001