

# 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

## 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), 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。

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<sup>[1~4]</sup>。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, 笔者使用上海新仪公司 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。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器

MDS 系列温压双控密闭微波消解/萃取仪, ECH-II 型微机控温加热板 (上海 SINEO 公司)

### 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

用粉碎机、切割机等设备将样品切碎成粒径不超过 2mm 的粉末样或颗粒、碎屑样。

### 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, Cr<sup>6+</sup> 最好先微波消解-碱溶再使用紫外-可见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。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≤0.500g，具体用量取决于样品中有机物含量的高低。故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≤0.200g。

3.1.2 消解试剂的选择

因 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 HNO<sub>3</sub> 与不同试剂的组合。经多次实验摸索最终确定：绝大多数塑料（如：PE、PVC、PP、PS）能用 HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系消解完全，但尼龙及 ABS 类也可使用 HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系消解可收到良好的效果；金属部件均可使用王水或 HNO<sub>3</sub>（1+1）消解完全；电子元件等种类消解时，可在 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF/HClO<sub>4</sub> 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。若选用升温的模式，通常最高温度设置在 200℃~210℃即可消化完全。

3.1.4 其他方法比照与回收试验

根据刘崇华等<sup>[5]</sup>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

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/正己烷和甲苯/正丙醇。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℃~120℃，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] 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
- [4] 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
- [5] 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]·分析试验室，2005，24(2)：66～68.