

# 蒸汽发生-原子荧光法测定电子电气产品中的 Cr(VI)

闫军<sup>1</sup> 高峰<sup>1</sup> 刘霖欣<sup>2</sup>

(1.北京出入境检验检疫局技术中心 北京 100026)

(2.北京吉天仪器有限公司 北京 100016)

**摘要** 应用蒸汽发生-原子荧光光谱法测定 Cr(VI), 本方法较好的解决 Cr(III) 与 Cr(VI) 分离技术的关键问题。满足实际样品测定电子电器中 Cr(VI) 的要求。

**关键词** 蒸汽发生原子荧光法 Cr(VI) 电子电气产品

为针对欧洲在 2005 年 8 月 13 日, 正式出台的有欧盟《电子垃圾处理法》, 所包含的产品覆盖彩电、空调、IT 等 10 大类近 20 万种。2002 年欧盟就颁布《关于报废电子电器设备指令》(WEEE) 和《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》(RoHS) 两项指令。WEEE 要求生产商(包括进口商和经销商)在 2005 年 8 月 13 日以后, 负责回收、处理进入欧盟市场的废弃的电气和电子产品, 并在 2005 年 8 月 13 日后投放市场的电气和电子产品上加贴回收标识。RoHS 要求 2006 年 7 月 1 日以后投放欧盟市场的电气和电子产品不得含有铅、汞、镉、铬、多溴联苯和多溴联苯醚等 6 种有害物质进行。为有效的应对欧盟即将推行的电子电气设备中限制使用某些有毒有害物质指令(RoHS)相关指令及更好的把住电子电气设备进出口国门关, 我实验室已经开展真对此项指令的检测工作。但在测定电子电气产品中 Cr(VI) 存在较多的问题, 如用紫外可见分光光度法测定电子电气产品中 Cr(VI), 有颜色等干扰的问题。为此, 本文研究蒸汽发生原子荧光法测定电子电气产品中 Cr(VI)。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

仪器: AFS-930 原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司)。

试剂: 1) 硝酸; 碳酸钾; 氢氧化钾; 氯化镁; 重铬酸钾铬酸铅等均为分析纯。2) 消解液: 溶解  $28.0 \pm 0.05\text{g}/\text{L KOH}$  和  $39.0 \pm 0.05\text{g}/\text{L K}_2\text{CO}_3$  于 1L 去离子水中, 在  $20 \sim 25^\circ\text{C}$  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。3) 重铬酸钾储备液: 溶解 141.4g 干燥( $105^\circ\text{C}$ )的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  于 1L 去离子水中, ( $1\text{mL} = 50\mu\text{g Cr}$ )。4) 重铬酸钾标准液: 取 10mL 储备液稀释到 100mL。浓度为  $5\mu\text{g}/\text{mL Cr}$ 。5) 重铬

酸钾加标液( $1000\text{mg}/\text{L}$ ): 溶解 2.829g 干燥( $105^\circ\text{C}$ )的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  于 1L 去离子水中, 在  $20 \sim 25^\circ\text{C}$  密闭保存, 可使用 6 个月。6) 重铬酸钾基体加标液( $100\text{mg}/\text{L}$ ): 取 100mL 加标液稀到 100mL 得到。

### 1.2 样品处理

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 Cr(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, 置入清洁的消解容器中, 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  $400\text{mg}/\text{mL MgCl}_2$  避免可能的氧化还原反应。如聚合物飘浮在消解液表面, 可加入 1~2 滴润湿剂(如 Triton X)。加消解液后, 在消解容器上加盖。4) 在  $90 \sim 95^\circ\text{C}$  下搅动至少 60min。5) 搅拌下缓慢冷却到室温, (大孔滤纸预过滤后) 用  $0.45\mu\text{m}$  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  $\text{HNO}_3$ , 调至  $\text{pH} = 4.5 \pm 0.5$ 。停止搅拌后, 转移定容到 100mL, 混匀待测。

### 1.3 分析条件

光源: Cr 高强度空心阴极灯; 灯电流: 100mA; 检测波长 357.8nm; PMT 负高压: 430V; 炉温:  $1000^\circ\text{C}$ ; Ar 载气流速:  $300\text{mL}/\text{min}$ , 屏蔽气流速:  $1100\text{mL}/\text{min}$ , 还原剂:  $2\% \text{KBH}_4$ , 载流:  $20\% \text{HNO}_3$ 。

### 1.4 测量

取 2mL 溶液, 以  $5\text{mol}/\text{L HNO}_3$  调 pH 值到 2, 过阳离子交换柱, 并以  $0.01\text{mol}/\text{L HNO}_3$  各 0.8mL 淋洗柱子 3 次, 合并溶液, 定容到 5mL 后, VGAFS 测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相对标准偏差(RSD)

标准 15 次测定 Cr(VI) 标准的相对标准偏差结果如下:

表1 测定 Cr(VI)标准的相对标准偏差结果

标准	1503.9	1595.5	1565.3	1570.8	1525.5	1537.2	1561.4	1596.4
	1574.1	1616.1	1624.5	1610.5	1569.6	1598.5	1598.9	
平均值	1583.0		SD 32.2187		RSD 2.03%			

2.2 检出限及标准曲线

2.2.1 标准曲线各点相应浓度值:0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/mL(见图1,表2)。

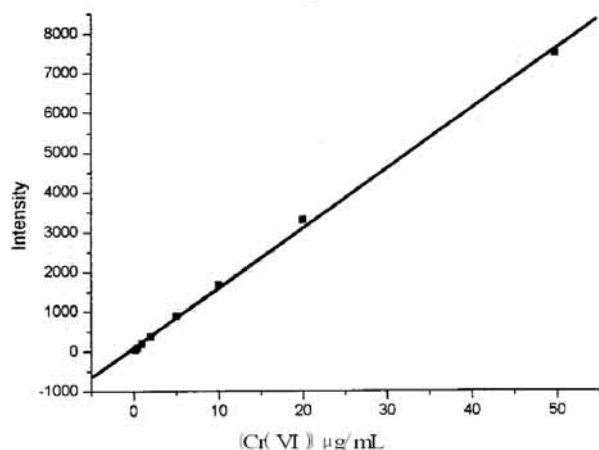


图1 Cr(VI)标准曲线图

表2 各点相应浓度值

S	A	线性范围(μg/mL)
S1	49 9663	0.2
S2	94 9013	0.5
S3	198 8013	1.0
S4	368 3637	2.0
S5	880 1263	5.0
S6	1678 2660	10.0
S7	3297 7810	20.0
S8	7485 7490	50.0
r	0.9991	
a	150 2293	0.2~50
b	80 9571	

2.2.2 空白 If 测定值(见表3)

表3 空白测定值

各点相应浓度值 If	-2.8	4.7	0.7	-0.8	-5.9	0.0	3.0	-2.7	-0.7	-8.2
SD	3.2347		DL	0.0646ng/L						

2.3 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 RofS 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 KBH<sub>4</sub> 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,用阳离子交换柱来完成该步骤(见图2)。

在线测量数据(见表4)。

用水配制以下4份标准溶液,调至适当 pH 值,

以一定 pH 值的空白溶液作为载流(S/C),该路流经阳离子交换柱(C);另一路进 HNO<sub>3</sub> 溶夜(A);第三路进的 KBH<sub>4</sub> 溶液,检测时间 20s。

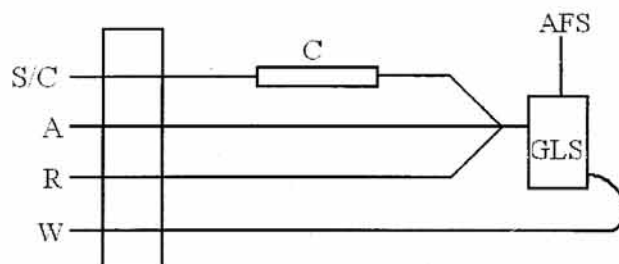


图2 在线离子交换测量流路

表4 Cr(VI)测量中的干扰情况

配制浓度(μg/mL)	VGAFS 测得	Cr(VI)回收率
[Cr <sup>3+</sup> ] [Cr(VI)] [Cu <sup>2+</sup> ]	Cr(VI)值(μg/mL)	(%)
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 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 标样测量

2mL 的 20μg/mL 标样在适当的 pH 值下过柱后,用 HNO<sub>3</sub> 稀释到 10mL 后的测量结果(见表5)。

表5 标样测量结果及回收率

	实测值(μg/mL)		Cr(VI)回收率(%)	
	ICP-AES	VGAFS	ICP-AES	VGAFS
Cr(VI)	3.85	4.00	96	100
Cr(VI)+Cr(III)	3.59	3.70	90	93

5 实际样品酸消解测量

0.2g 样品中加入 0.2mL 的 Cr(VI)标(1000μg/mL),HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>(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6)。

表6 实际样品酸消解测量结果及回收率

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

从表 6 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 85% 以上, 与 ICP - AES 的结果也较为吻合。说明该方法是可行的。但是可以看到如果在一定量的铜存在的情况下对本实验还是有干扰的。

取 0.2g 左右电线, 加入不同的 Cr 标, 消解赶酸后定容于 5mL, 取 2mL 过柱, 并稀释到 10mL, VGAFS 测量结果(见表 7)。

表 7 VGAFS 测量及回收率

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

## 6 碱浸取测量结果

取 2.8g KOH 和 3.9g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶于 100mL 去离子水

中, 配成 100mL 溶液, 取 5mL 上述溶液加入标液 0.1mL, 90℃ 下放置 1h, 以 5mol/L HNO<sub>3</sub> 调 pH 值到 2, 过阳离子交换柱, 并以 0.01mol/L HNO<sub>3</sub> 各 1mL 淋洗柱子 3 次, 合并溶液, 定容到 10mL 后, VGAFS 测量, 结果与 AICP-AES 法对照(见表 8)。

表 8 VGAFS 与 ICP - AES 的比较

编号	加入标准液浓度(μg/mL)		VGAFS 测得值(μg/mL)	ICP-AES 测得值(μg/mL)
	Cr(VI)	Cr(III)		
1	100	0	1.97	2.20
2	100	0	1.94	2.36
3	0	100	0	0.112
4	0	100	0	0.088
5	100	100	1.95	2.06
6	100	100	1.79	2.26

从表 8 结果可得, VGAFS 与 ICP-AES 的两种不同仪器分析测定结果基本吻合令人满意。

## The study of detecting chromium(VI) in electronic & electric products using AFS

Yan Jun<sup>1</sup> Gao Feng<sup>1</sup> Liu Jixin<sup>2</sup>

(1. The technical center of BeiJing Entry - Exit Inspection and Quarantine 100026)

(2. Beijing Titan Instrument Co., Ltd. Beijing 100016)

**Abstract** The purpose of the study in this paper was detecting Chromium(VI) in Electronic & Electric Products using Atomic Fluorescence Spectrum(AFS), as well as improving the separating technique of eliminating of(III) from Chromium(VI). In practical analysis followed the method, asatisfied result has matched the requirement.

**Key Words** Atomic fluorescence spectrum(AFS) chromium(VI) Electron and electric products

(下接第 47 页)

由表 5 看出, 波长 400nm 时检测限最高, 为 15.00μg/g(干重), 480nm 检测限最低, 为 3.88μg/g(干重)。在最大吸收波长 454nm 的检测限为 4.13μg/g(干重), 此时的检测限高于 480nm 检测限。在本方法中选择 454nm 为检测波长, 是由于 454nm 处的灵敏度(92.95)高于 480nm 处的灵敏度(81.913)。

综上所述, 本测定方法的精密度、准确度和灵敏

度均能满足甘薯中 β-胡萝卜素的含量研究, 为甘薯品种选育、品质改良和栽培措施的改进提供测定方法依据。

### 参考文献

- 1 谢一芝, 邱瑞镡, 戴起伟等. 国外农学-杂粮作物, 1998, 18(4):43
- 2 Buten GW(张修全译). 类胡萝卜素的抗氧化剂的作用, 国外医学分子生物学分册, 1990, 12(1):42
- 3 吴增茹, 金同铭等. 华北农学报, 1998, 13(3):141~144
- 4 汪正范编著. 色谱定性与定量, 北京: 化学工业出版社, 2000. 10

## Determination of β-carotene content in different sweet potato cultivars by RP-HPLC

Fan Guanghua Ning Tanyuan Gu Shubo Liang Taibo Shi Churyu

(Agronomy college of Shandong Agriculture University, Taian, 271018)

**Abstract** Using reversed phase liquid chromatography, β-carotene contents of 6 different sweet potato cultivars were determined. Took powder of sweet Potato and circungyated to dry, dissolve by n-hexane, then determined by HPLC by using symmetry<sup>®</sup>C18 column(5μm 3.9 × 150mm)with a mobile phase of methanol-ethyl acetate and photodiode detector. The results showed that the accuracy RSD were 2.56%, 1.5% and 0.3% for high, middle and low content, with a detection limit of 4.3μg/g and recovery percentage of 103.0%, 96.5% and 100.9%, respectively. Compared other three wavelength near the maximum absorption wavelength, the sensibility of 454nm was the highest.

**Key words** Sweet potato β-carotene content Reversed-phase high performance liquid chromatography