

X 射线荧光光谱法同时测定电子电气产品中 限制使用物质铅、汞、铬、镉和溴

宋武元¹, 郑建国¹, 肖 前¹, 周明辉¹, 刘志红², 刘 丽²

1. 广东出入境检验检疫局, 广东 广州 510623
2. 深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518045

摘 要 提出了用 X 射线荧光光谱法同时测定电子电气设备中限制使用物质铅、汞、铬、镉和溴的一种新的测试方法。研究了金属材料基体、聚合物基体和不同电子产品等基体对待测元素的影响, 研究了元素间谱线重叠所产生的光谱干扰, 考察了样品大小不同和样品厚度不同对待测元素测试结果的影响, 并选用 Rh 线的康普顿射线作内标来校正这些非光谱干扰的影响。选用自制的参考物质制作工作曲线, 各待测元素的浓度范围从最低测定下限 100 到 1 500 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均获得非常好的线性关系。选用有证标准物质 BCR-681, 并设置 100 s 测量时间来计算铅、汞、铬、镉和溴的最低检出限, 其检出限分别为 Pb L_{β} 0.64 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg L_{α} 0.51 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cr K_{α} 0.78 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd K_{α} 1.10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 Br K_{α} 0.27 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以 BCR-681 作为实际样品进行测试, 其结果与标准推荐值非常吻合。

主题词 X 射线荧光光谱; 有毒有害元素; 电子电气产品

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)12-2350-04

引 言

根据 waste electrical and electronic equipment (WEEE) 指令^[1], 自 2005 年 8 月 13 日起, 欧盟市场上流通的电子电气设备的生产商必须在法律意义上承担起支付自己报废产品回收费用的责任; 根据 restriction of the use of certain hazardous substances (RoHS) 指令^[2], 自 2006 年 7 月 1 日起, 所有在欧盟市场上出售的电子电气设备必须限制使用铅、汞、镉、六价铬等重金属, 以及聚溴二苯醚 (PBDE) 和聚溴联苯 (PBB) 等阻燃剂。这两项指令的实施将给我国对欧电子电气产品出口造成重大影响, 根据指令要求, 目前急需一种快速、准确测试电子电气产品中限制使用有害物质铅、汞、铬、镉和溴的方法。这些元素传统的测试方法有原子吸收光谱法^[3], 电感耦合等离子体原子发射光谱法^[4-7] 和 X 射线荧光光谱法^[8-10], 但前 2 种方法都需用酸或碱等化学试剂对样品进行前处理, 实验手续非常繁琐, 而且电子电气类产品在酸或碱的条件下也很难完全溶解, 测试结果的准确性就很难得到保证。本方法提出用 X 射线荧光光谱法同时测定电子电气产品中限制使用物质铅、汞、铬、镉和溴, 是一种快速、样品非破坏性的测试方法。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

荷兰帕纳科公司 MAGIX PRO 系列 PW2440 型顺序式波长色散 X 射线荧光光谱仪, 端窗铑靶, 最大功率 4.0 kW, 薄铍窗 (75 μm), 超尖锐端窗铑靶 X 射线光管; PW2450VRC 自动样品取样器。

测量条件: 由于本法测定的元素含量较低, 为了得到高的计数率以及好的测量精度, 对各元素测量 X 光管的能量均采用 3.0 kW, 并适当延长测量时间。背景测量时间与谱线测量时间相同。测量条件见表 1。

1.2 样品的拆分和制备

电子电气产品种类繁多, 每一品种又可分许多类零件或配件作为测试样品, 如聚合物类、金属材料类、玻璃制品、电子装置元器件等。聚合物类、金属材料类和玻璃配件基本上都是均匀同质性样品, 可以直接制样并进行无损检测。如果样品比较大的话, 可以通过切割将样品制成 $\varnothing 30$ mm 的测试样, 如果样品比较小的话, 小样品可以汇聚到带薄膜的塑料杯里作为测试样, 玻璃样品可以通过研磨机研磨成 200 目以上的粉末样, 再用压片机制成片状玻璃试样。对于电子装

收稿日期: 2005-08-26, 修订日期: 2005-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20205003)和广东省重点引导攻关基金项目(2004B10301033)资助

作者简介: 宋武元, 1965 年生, 广东出入境检验检疫局研究员

置元器件类样品,如印刷电路板、配线材料等,先用切割机将样品切割成小样,再用液氮低温冷却样品,经研磨机研磨

成 200 目的粉末样,最后制成 $\varnothing 40$ mm 的片状试样,供 X 射线荧光光谱仪测试。

Table 1 Measurement condition for analytical elements

Element	Line	Crystal	Voltage/Current(kV/mA)	Collimator/ μm	Detector	Filter	$2\theta/^\circ$
Cd	K_α	LiF220	60/50	300	SC	Cu300	21.671 8
Pb	L_β	LiF200	60/50	700	SC	None	33.953 6
Hg	L_α	LiF200	50/60	300	SC	None	35.918 6
Br	K_α	LiF200	50/60	300	SC	None	29.955 2
Cr	K_α	LiF220	60/50	300	FL	None	62.346 4

1.3 校准样品的制备和标准曲线的制作

校准样品应与待分析样品具有相似的类型,即在结构、矿物组成、粒度和化学组成上要相似,而且校准样品中各元素应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。本文选用了聚合物材料(PE)和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作基体物质,分析元素 Cr, Cd,

Hg, Pb 用各自的氧化物,Br 用十溴联苯醚按表 2 的浓度范围各配制一套校准样品,其含量范围完全覆盖电子电气产品中限制使用物质 EU RoHS 的限量范围如表 3,并用这 2 套校准样品制作标准工作曲线,其中 Cd 和 Br 的标准工作曲线如图 1。

Table 2 Element concentration of in-house reference materials

Number	Cr/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cd/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Hg/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Pb/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Br/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Blank	0	0	0	0	0
STD-1	50	50	50	50	50
STD-2	100	100	100	100	100
STD-3	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000
STD-4	1 500	1 500	1 500	1 500	1 500

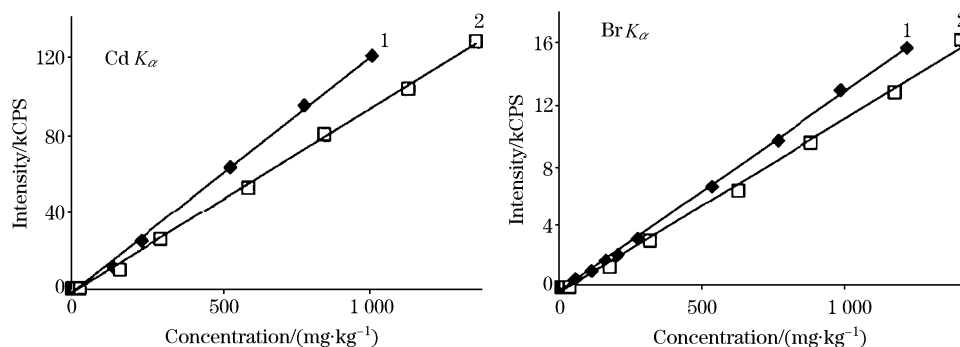


Fig. 1 Calibration curves for Cd and Br in polyester or $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ matrix

1: Polyester; 2: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ matrix

Table 3 Screening limits in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for different elements in various matrices

Element	Polymer materials/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Metallic materials/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Electronics/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RoHS limits/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Cd	$50 < X < 150$	$50 < X < 150$	$DL^a < X < 250$	100
Pb	$700 < X < 1\ 300$	$700 < X < 1\ 300$	$500 < X < 1\ 500$	1 000
Hg	$700 < X < 1\ 300$	$700 < X < 1\ 300$	$500 < X < 1\ 500$	1 000
Br	$300 < X$		$250 < X$	1 000
Cr	$700 < X < 1\ 300$	$700 < X < 1\ 300$	$500 < X < 1\ 500$	1 000

^a DL is the element detection limit

2 结果与讨论

2.1 基体效应及谱线重叠干扰校正

基体效应是 X 荧光分析中普遍存在的问题,是元素分析

的主要误差来源。因此,如何消除或校正基体效应,始终是 X 荧光分析领域中的重要研究课题。对于痕量元素 Pb, Cd, Cr, Hg, Br, 采用经验系数法和康普顿散射内标法校正基体效应。帕纳科公司 SuperQ 软件所用的综合数学校正公式为

$$c_i = D_i - \sum L_{im} \cdot Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^n \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} \cdot c_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \gamma_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k) \quad (1)$$

式中： c_i 为校准样品中分析元素 i 的含量（在未知样品分析中为基体校正后分析元素 i 的含量）； D_i 为分析元素 i 的校准曲线的截距； L_{im} 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数； Z_m 为谱线重叠干扰元素； E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率； R_i 为分析元素 i 的计数率（或与内标的强度比值）； Z_j 、 Z_k 为共存元素的含量或计数率； n 为共存元素的数目； α 、 β 、 δ 、 γ 为校正基体效应的因子； i 为分析元素； j 和 k 为共存元素。

谱线重叠干扰的校正，使用多个校准样品，由方程(1)通过线性回归求得。电子电气产品拆出来的聚合物材料、金属材料 and 电子元件等样品中各分析元素的干扰谱线见表 4。

Table 4 Interfering elements for analytical line

Element	Analytical line	Interfering elements
Cd	K_α	Br, Pb, Sn, Sb
Pb	L_β	Br
Hg	L_α	Br, Pb, Ca, Fe
Br	K_α	Fe, Pb
Cr	K_α	Cl

2.2 样品的形状和厚度的影响

为了获得有效测量结果，待测样应有一定的厚度和质量，否则如果样品太小或太薄，其测量结果将有偏差。这种情况下，应该把若干小样品放在带薄膜的塑料杯中测试（如小的螺丝钉）。相似地，太薄的样品应该叠在一起使其有足够的厚度，以便达到测试需要的最小厚度。通常所有的样品必须完全在 X 射线的测量范围内，对于聚合物类的样品和一些轻金属如铝，镁，钛，厚度至少为 5 mm；对于液体样品，至少要 15 mm 厚；对于其他的合金样品，至少要 1 mm 厚。

2.3 检出限的计算

选用有证标准物质 BCR-681 (Trace elements in polyethylene, european commission, community bureau of reference—BCR, Brussels)，并设置 100 和 600 s 测量时间来计算铅、汞、铬、镉和溴的检出限，X 射线荧光光谱仪检出限计算公式为

$$LLD = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{R_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中： s 为工作曲线的灵敏度； R_b 为背景强度 (Counts)； t_b 为测定时间 (s)。各元素的检榭限见表 5。

2.4 方法的精密度和准确度

选择有证标准物质 BCR-681 作为实际样品，按表 1 的测量条件连续测试 11 次，将所得的结果进行统计，计算各元素的平均值和 RSD，并将各元素的测试结果与标准推荐值进行比较，其结果与标准推荐值非常吻合。见表 6。

Table 5 Detection limits calculated from the BCR-681 (measurement time 100 and 600 s respectively)

Element	Analytical line	DL(100 s) /(mg · kg ⁻¹)	DL(600 s) /(mg · kg ⁻¹)
Cd	K_α	1.10	0.45
Pb	L_β	0.64	0.26
Hg	L_α	0.51	0.21
Br	K_α	0.27	0.11
Cr	K_α	0.78	0.32

Table 6 Comparison of the measured values and the certified values for BCR-681

Element	Measured value /(mg · kg ⁻¹)	Certified value /(mg · kg ⁻¹)	RSD/%
Cd	21.8	21.7 ± 0.6	4.3
Pb	13.7	13.8 ± 0.7	2.9
Hg	4.61	4.50 ± 0.15	2.7
Br	4.01	3.93 ± 0.15	1.8
Cr	17.5	17.7 ± 0.6	1.9

3 结 论

用 X 射线荧光光谱同时测定电子电气设备中限制使用物质铅、汞、铬、镉和溴是一种新的测试方法。样品处理无需用酸或碱溶样，测试方法简单、高效和成本低，特别适合电子电气产品样品量比较大，分析项目较多的测试任务。

依据 RoHS 解释，实验结果中，如果定量筛选对于所有元素给出的结果都低于表 3 中列出的最低检测限，那么所测试的样品是满足 RoHS 要求的。如果定量筛选对于任一元素给出的结果都高于表 3 中列出的最高检测限，那么所测试的样品不满足 RoHS 要求。如果定量筛选对于任一元素给出的结果都在表 3 中列出的中间范围内，依据 RoHS，样品就要进行其他测试方法的确认。

参 考 文 献

- [1] European Parliament and Council Directive 2002/96/EC of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Official Journal L 37, 13/2/2003 P. 0024-0038.
- [2] European Parliament and Council Directive 2002/95/EC of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS). Official Journal L 37, 13/2/2003 P. 0019-0023.
- [3] MA Ge, ZHANG Jing-yan(马 戈, 张景彦). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(4): 627.
- [4] SONG Wu-yuan, HUA Bin, HU Xiao-yun(宋武元, 华 斌, 胡小云). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(1): 85.
- [5] PIAO Zhe-xiu, YANG Jin-fu, ZENG Xian-jin, et al(朴哲秀, 杨金夫, 曾宪津, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1995, 15(4): 65.
- [6] SONG Wu-yuan, ZHONG Pei-yu, LIANG Jing, et al(宋武元, 钟沛余, 梁 静, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(7): 861.
- [7] ZHANG Gui-guang, HUANG Feng, SUN Xiao-gang(张桂广, 黄 奋, 孙晓刚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 71.
- [8] Belarra M A, Belategui I, Lavilla I, et al. Talanta, 1998, 46: 1265.
- [9] Hemmerlin M, Mermet J M, Bertucci M, et al. Spectrochim. Acta, B, 1997, 52: 421.
- [10] Shinichi Chiba, Akiko Hokura, Izumi Nakai, Manabu Mizuhira, et al. Advances in X-Ray Chemical Analysis, 2004, 35: 1165.

Simultaneous Determination of Cr, Cd, Br, Pb, and Hg of Regulated Substances in Electrotechnical Products by XRF Spectrometry

SONG Wu-yuan¹, ZHENG Jian-guo¹, XIAO Qian¹, ZHOU Ming-hui¹, LIU Zhi-hong², LIU Li²

1. Guangdong Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China
2. Shenzhen Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China

Abstract The objective of the present research was to develop a nondestructive technique for the analysis of heavy elements of regulated substances in electrotechnical products using an XRF spectrometer. Reference samples were prepared with in-house reference materials containing the elements Cr, Cd, Br, Pb, and Hg, and calibration curves of all elements exhibited a good linearity from 100 to 1 500 mg · kg⁻¹. Thus, the calibration curve method was effective in the determination of heavy elements in electrotechnical products. The minimum detection limits (MDLs) calculated with reference material (BCR-681) ranged from 0.27 (Br) to 1.10 mg · kg⁻¹(Cd). The interference from background and spectra overlap was discussed. The matrix effect was corrected by experience coefficients, using scattered radiation as an internal standard. The accuracy of the method was evaluated by the analysis of certified reference material of BCR-681. The results are in agreement with certified values with a precision of less than 5.0%.

Keywords X-ray fluorescence analysis; Toxic heavy element; Electrotechnical products

(Received Aug. 26, 2005; accepted Dec. 6, 2005)