

## ABS 塑料中镉的同位素稀释质谱法研究

逯海<sup>1,2</sup>, 马联第<sup>1</sup>, 韦超<sup>1</sup>, 周涛<sup>1</sup>, 王军<sup>1</sup>,

周原晶<sup>1</sup>, 赵墨田<sup>1</sup>, 李金英<sup>3</sup>

(1. 中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所, 北京 100013;

2. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413;

3. 中国核工业集团公司, 北京 100822)

## Certification of Cadmium in ABS by Isotope Dilution Mass Spectrometry

LU Hai<sup>1,2</sup>, MA Lian-di<sup>1</sup>, WEI Chao<sup>1</sup>, ZHOU tao<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>,

ZHOU Yuan-jing<sup>1</sup>, ZHAO Mo-tian<sup>1</sup>, LI Jin-ying<sup>3</sup>

(1. *National Institute of Metrology, Division of Chemical Metrology and Analytical Chemistry, Beijing 100013, China;*

2. *China Institute of Atomic Energy, Division of Radioactive Chemistry, Beijing 102413, China ;*

3. *China National Nuclear Corporation, Beijing 100822, China*)

**Abstract :** China, Japan and Korea have set up a co-certification system for the certification of CRMs. Under that framework we attended the 1st co-certification work of mercury, chromium, lead and cadmium in ABS for Japanese CRMs. We used isotope dilution mass spectrometry (IDMS) as the certification method. This paper introduced the whole work including determination of <sup>114</sup>Cd spike, samples treatment, memory influence, determination of the whole abundances of spike, uncertainty and the discussion of the results of China, Japan and Korea.

**Key words :** IDMS; ABS; Cd; memory influence; uncertainty

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-92-04

2003 年欧洲议会通过了《电子电器产品中有毒有害产品的限量使用标准》(Restriction of Hazardous Substances, 简称 ROHS)<sup>[1-2]</sup>, 该标准已于 2006 年 7 月 1 日生效。ROHS 指令明确限定电子电器产品包括计算机等数码产品生产材料及家用电器, 如冰箱、微波炉、电视等生产原材料中镉、汞、铬、铅、钨的含量。自指令生效之日起, 任何进入欧盟市场的电子电器必须达到指令的要求, 否则将被排斥在市场之外。

日本, 中国, 韩国迅速形成共同应对机制。2003 年中、日、韩三国发起亚洲有证标准物质(Asian Collaboration on Certified Reference Materials(ACRM)) 联合研发计划, 期望实现强-强联合和优势互补, 为亚洲经济和科技发展奠定技术基础, 最终实现亚洲共同发展、共同繁荣的目标。2005 年 10 月在东京第四次工作组会议上决定首次联合为日本的 ABS 塑料中汞、镉、铬、铅、钨定值。该工作已于 2006 年 7 月份完成, 并于 2006 年 8 月在大连召开的第五次工作组会议上公布。

考虑到标准物质研制的严谨性和严肃性, 采用了国际权威的定值方法 - 同位素稀释质谱法<sup>[3]</sup>

(isotope dilution mass spectrometry, IDMS)。IDMS 是一种准确的化学成分定量分析方法,具有公认的最高计量特性,被誉为当前化学测量五个绝对测量方法之首。该方法广泛应用于核科学<sup>[4]</sup>和同位素地球化学<sup>[5]</sup>等领域。随着质谱仪器性能的提高, IDMS 在生物学<sup>[6-7]</sup>、临床医学<sup>[8]</sup>和环境科学<sup>[9-10]</sup>方面也都得到了广泛的应用。

本工作系统介绍了同位素稀释质谱法为 ABS 中镉定值的全过程,是为日本 ABS 标准物质中镉、铬、铅、镉定值工作的一部分。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和装置

微波溶样系统: MILESTONE ETHOS D 型; 电子天平: 感量十万分之一; Mill-Q 超纯水制备系统: Element 型, 配备 Elix 自来水处理系统; 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS): 具有六极杆碰撞反应池, 9 个 Farady, 1 个 Daly 和 4 个 Ion counting; 质量分析器为 90° 扇形磁场; 四极杆电感耦合等离子体质谱仪: Agilent 7500ce 型, 具有八极杆碰撞反应池。

### 1.2 主要材料与试剂

本次实验均使用高纯试剂, 二次蒸馏水。硝酸: 由 B 级高纯酸重新蒸馏制备; 天然镉标准物质: GBW(E)080124, 99.5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 国家标准物质研究中心提供;  $^{114}\text{Cd}$  浓缩同位素: 氧化物, 纯度 99.99%, 中国原子能科学研究院提供。

### 1.3 分析过程

**1.3.1 仪器系统偏差的测定** 空间电荷效应和质量歧视是影响电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测量同位素比准确度的主要因素。采用外标法计算 ICP-MS 的校正系数。即对已知同位素比的标准溶液进行测量, 求出仪器的校正因子  $K$ , 然后对样品的测量值进行校正。校正因子  $K$  为:  $K = R_{\text{真}}/R_{\text{测}}$ 。

由于自然环境中镉的同位素分馏效应很小,  $K$  值的测量采用天然镉溶液, 其标准值由国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 公布的最新的原子量计算得到。

**1.3.2 浓缩同位素中镉同位素全丰度比的测量** 由稀释法公式可知, 必须准确知道浓缩同位素和样品中镉的全部丰度比。为此, 首先用 MC-ICP-MS 测量了二者的全丰度比。浓缩同位素  $^{114}\text{Cd}$  和 ABS 样品的全丰度比测量结果示于表 1。

表 1 浓缩同位素  $^{114}\text{Cd}$  的全丰度比测量结果

Table 1 The measurement results of the isotopic abundance ratios for the spike  $^{114}\text{Cd}$

比值	$^{106}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{108}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{110}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{113}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{116}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$
结果	0.012 266	0.015 164	0.294 04	0.351 84	0.808 15	13.099 10	0.985 96

**1.3.3 最佳稀释比计算** 浓缩同位素的标定和样品中镉的测定均根据下面公式计算, 配制混合样品的最佳稀释比。

$$R_{b,114/112} = \sqrt{R_{z,114/112} \times R_{y,114/112}}$$

式中:  $R_{b,114/112}$  为混合样品中同位素丰度比  $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ ;  $R_{z,114/112}$  为天然样品中同位素丰度比  $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ ;  $R_{y,114/112}$  为稀释剂的同位素丰度比  $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ 。

按照 1.3.2 测量的浓缩同位素和 ABS 样品中镉的同位素丰度比  $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$  可以计算出最佳的稀释比为  $R_{\text{最佳}} = 3.949$ 。

**1.3.4  $^{114}\text{Cd}$  稀释剂的标定**  $^{114}\text{Cd}$  稀释剂标定时, 首先将天然镉金属单质由高精度天平准确称重, 浓硝酸溶解后稀释到一定浓度 (酸度 2% 左右), 配制成天然镉标准溶液。然后, 按 1.3.3 计算的最佳稀释比配制浓缩同位素溶液和天然镉标准溶液的混合溶液。丰度比的测量由 MC-ICP-MS 完成。

### 1.3.5 样品处理

**1.3.5.1 样品与稀释剂的称量与微波消解** 样品和稀释剂的称量均用十万分之一的电子天平在恒温恒湿的超净环境中完成。样品和稀释剂混合后,加入 8 mL 高纯浓硝酸,放置过夜后按照设定程序消解。

**1.3.5.2 消解溶液的处理** 考察基体情况,发现消解液中钠、钾等基体元素含量很低,可以认为对测量没有干扰。同量异位素干扰是同位素丰度比测量最重要的影响因素,用 Q-ICP-MS 考察 ABS 样品中 Gd、Tb、Ta、Dy、Ho、Re、Er、Os 等元素的情况,发现其含量均在  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以下水平,故其复合离子对镉的同量异位素干扰可以忽略。基于以上情况,没有对消解溶液中的镉进行分离、富集。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓缩同位素标定和样品中镉含量计算

用浓缩同位素的标定和样品中种镉的测量结果处理,均采用 IDMS 公式计算获得。浓缩同位素  $^{114}\text{Cd}$  的标定过程及计算结果示于表 2。

表 2  $^{114}\text{Cd}$  稀释剂的标定结果

Table 2 Certificate results of the spike  $^{114}\text{Cd}$  concentration / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

样品编号	测量结果/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测量次数	相对标准偏差/%
Spike 1	11.876	6	0.088
Spike 2	4.425	6	0.106

注: spike 1 为 high level ABS 中镉的测量而配制; spike 2 为 low level ABS 中镉的测量而配制。

两浓度梯度 ABS 塑料样品 (High level ABS : 约  $100\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; Low level ABS : 约  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 经上述过程处理后,根据公式即可得到 ABS 中镉的含量。High level ABS 和 Low level ABS 的测量结果示于表 3。

表 3 High level/ low level ABS 中镉测量结果 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 3 Measurement results of the Cd concentration in ABC / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

样品	测量结果/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测量次数	相对标准偏差/%
High level	92.31	6	0.046
Low level	9.364	6	0.44

### 2.2 测量结果的不确定度评定及最终结果表达

充分考虑同位素稀释质谱法测量结果的总不确定度来源<sup>[3]</sup>,通过对测量过程、步骤的充分分析,本测量结果的不确定度来源示于表 4。

表 4 ABS 中镉测量结果的不确定度计算来源分析

Table 4 Uncertainty count of the measurement result in ABC

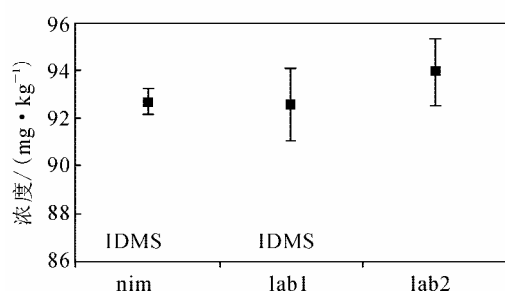
来源	量值	K	扩展不确定度	
天然镉成分标准物质浓度的不确定度	0.007 96		H118	L118
多次 $^{114}\text{Cd}$ 浓度测定的相对标准偏差	H118 0.088			
	L118 0.11	2	0.22	0.89
多次样品测量的标准偏差	H118 0.046			
	L118 0.44			
配制混合样品的称重误差	0.000 05			

按照我国标准物质研制的通用要求,两个 ABS 样品的标准值如下所示:

High Level ( $92.31 \pm 0.20$ )  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $K=2$ ); Low Level, ( $9.364 \pm 0.083$ )  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $K=2$ ).

### 2.3 中日韩三国定值结果及讨论

中、日、韩三国计量院的定值结果经统计后如图1, 图2所示。



注: nim - 中国计量科学研究院

图1 High Level 样品定值结果  
Fig.1 Results of High Level ABS

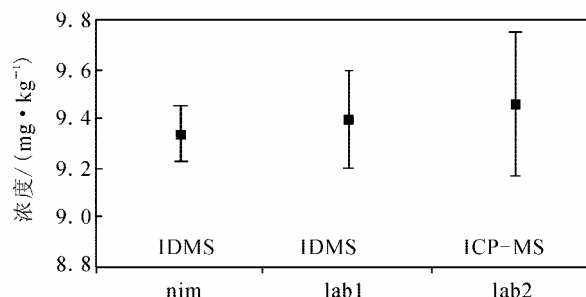


图2 Low Level 样品定值结果  
Fig.2 Results of Low Level ABS

图1、图2表明, 三国定值结果相关性良好, 其中, 中国计量科学院采用同位素稀释质谱法给出的结果在平均值附近。此次三国联合定值工作达到了测量结果的相关性, 为将来进一步开展工作奠定了技术基础。

### 3 结论

在中、日、韩联合定值活动中, 中国计量科学院采用同位素稀释质谱法为日本的ABS样品中的镉定值。在稀释剂丰度与浓度标定、样品消解、混合溶液测量诸方面经精心设计, 严谨测试, 获得了较好的测量结果。统计表明, 三个实验室的结果相关性良好。

#### 参考文献:

- [3] The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2002/95/EC.
- [4] The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2005/618/EC.
- [5] 赵墨田, 曹永明, 陈刚, 等. 无机质谱概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 刘永福, 傅淑纯, 朱道宏. 原子能科学技术, 1992, 26(5): 36-40.
- [7] 杜安道, 孙德忠, 赵敦敏, 等. 岩矿测试, 2002, 21(2): 100-104.
- [8] ABRAM S A, GRIFFIN I J, HAWTHORNE K M, et al. J Bone Miner Res, 2005, 20(6): 945-953.
- [9] 王军, 赵墨田. 质谱学报, 1995, 16(2): 10.
- [10] LI B, SUN Y L, YIN M. J Anal At Spec, 1999, 14: 1 843-1 848.
- [11] BEARY E S, PAULSEN P J, JASSIE L B, et al. Analytical Chemistry, 1997, 69(4): 758-766.
- [12] 陈树榆, 孙海, 余明华. 分析试验室, 2002, 21(1): 16-19.