

# 印刷电路板中重金属含量的分析方法

陈皓<sup>1,2</sup>, 王嘉莹<sup>1,2</sup>, 陈玲<sup>1,2</sup>, 赵建夫<sup>1,2</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 以印刷电路板(PCB)中重金属含量准确分析为目的, 研究了样品制备、消解温度控制、消解试剂等因素对金属元素提取效率的影响, 得到针对 PCB 样品的微波消解预处理-电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析检测技术. 研究选取 PCB 中含量大、毒性高的 As, Mn, Cr, Ni, Zn, Pb, Cu 等 7 种金属为目标元素, 优化后的 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF(体积比为 7:2:4)混合试剂微波消解技术能有效分解电路板基体, 溶解待测物, 分析结果准确, 重现性较好. 利用该方法对不同电器 PCB 进行分析, 结果表明电路板中重金属元素含量高、差异大, 其中 Cu 和 Pb 的质量分数分别高达 27.1~441.0, 0.2~29.0 g·kg<sup>-1</sup>.

**关键词:** 印刷电路板; 微波消解; 预处理; 重金属含量分析  
**中图分类号:** X830.2 **文献标识码:** A

## Analysis Method of Heavy Metals in Printed Circuit Boards

CHEN Hao<sup>1,2</sup>, WANG Jiaying<sup>1,2</sup>, CHEN Ling<sup>1,2</sup>, ZHAO Jianfu<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** A method based on the coupling of microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy determination was developed for heavy metals in printed circuit board (PCB). Detailed optimizations of sample preparation, digestion temperature setup and digestion reagents usage were enabled to obtain the maximum extraction efficiency of metals from PCB samples. The recommended multi-reagent microwave digestion technology, in which the volumes of HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF were 7 ml, 2 ml and 4 ml respectively, could decompose PCB matrix efficiently and dissolve heavy metals into solvent very well. By using the

optimized method, the analysis results of practical PCB samples were accurate and reproducible. And the results show that the contents of heavy metals in different PCB samples are quite discrepant and the amounts of Cu and Pb are even up to 27.1~441 g·kg<sup>-1</sup> and 0.2~29 g·kg<sup>-1</sup>.

**Key words:** printed circuit board; microwave digestion; sample pretreatment; heavy metals analysis

随着电子电器产品更新换代速度的加快, 作为产品主要构成部分的印刷电路板(printed circuit board, PCB)的废弃量与日俱增<sup>[1]</sup>. 废弃 PCB 中所含金属总质量分数高达 30% 以上(其中, Cu 为 10%~40%, Pb 为 1%~5%, Ni 为 1%~3%)<sup>[2-3]</sup>. 不同性质、不同功能电子电器产品的电路板中金属种类及含量有很大差异. 目前对于废弃 PCB 重金属的研究大多集中在对其资源化、处置场所周边环境的影响以及电路板中贵金属的回收工艺流程等<sup>[4-6]</sup>方面, 缺少明确针对 PCB 中重金属物质定性、定量的测定方法. 建立 PCB 中重金属种类及含量的快速高效的定性、定量分析方法对电路板中金属物质的处理处置及资源化具有重要意义.

PCB 主要由绝缘的基板材料和导电的电路组成, 成分繁杂、材料特殊且均匀性不一致. PCB 中基板材料具有高耐热性、高韧性、高阻燃性、强耐腐蚀性等特点, 因此如何快速有效地将金属从 PCB 样品中溶解出来是整个分析过程的重点与难点<sup>[7]</sup>. 在样品预处理技术中, 微波消解因其速度快、效率高、污染少、试剂用量少、避免微量元素挥发损失等特点提高了分析的准确性, 近年来广泛应用于固体样品的前处理<sup>[8-9]</sup>. 本研究以 PCB 为实验对象, 选择 PCB 中较为常见、含量大、毒性高的 As, Mn, Cr, Ni, Zn, Pb,



消解效率的影响不大.由此说明,消解过程在 200 °C 高温下维持 30 min 已足以让电路板基体溶解,使得待测元素溶出.

### 2.3 消解试剂的选择与优化

消解试剂的种类及用量显著影响消解效率<sup>[11]</sup>.选择消解试剂主要考虑样品的性质、试剂的性质以及试剂与样品之间的作用等因素.构成 PCB 基板材料主要有环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯或以上 3 种的混合树脂,这些材料具有一定的耐水、耐酸碱腐蚀的能力从而致使 PCB 样品较其他样品更难完全消解.选择合适的试剂对 PCB 样品进行处理使之充分溶解、金属元素充分转移到液相是消解环节中要解决的最重要问题.本研究采用多种试剂混合消解,具有强酸性和强氧化性的 HNO<sub>3</sub>、具有强氧化性的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、具有强腐蚀性可以帮助破坏树脂结构的 HBF<sub>4</sub> 和 HF 都作为主要的考察对象,HClO<sub>4</sub> 则用于消解后的赶酸阶段.在消解过程中,选用优级纯试剂减少消解过程可能引入的污染并同时同时进行空白试

验以消除试剂引入的误差.每种方法均做 3 个平行试验,最终结果为扣除空白后平行样品的平均值.表 2 为 7 种消解方法所使用的消解试剂的种类及用量,不同试剂消解相同 PCB 样品得到的各金属元素的质量分数见图 1,图 1a~1c 分别表示不同金属在 7 种消解试剂条件下的检出情况,图 1d 表示 7 种消解方法检出的 7 种重金属物质总质量分数的比较.各金属元素的提取效率比较见表 3.

表 2 不同方法中消解试剂种类和用量

Tab. 2 Digestion reagent and contents for different methods

方法	消解用试剂/ml				消解后用的 HClO <sub>4</sub> /滴
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HF	HBF <sub>4</sub>	
1	7	1	2		2~3
2	7	2	2		2~3
3	7	3	2		2~3
4	7	2	3		2~3
5	7	2		3	2~3
6	7	2		4	2~3
7	7	2		5	2~3

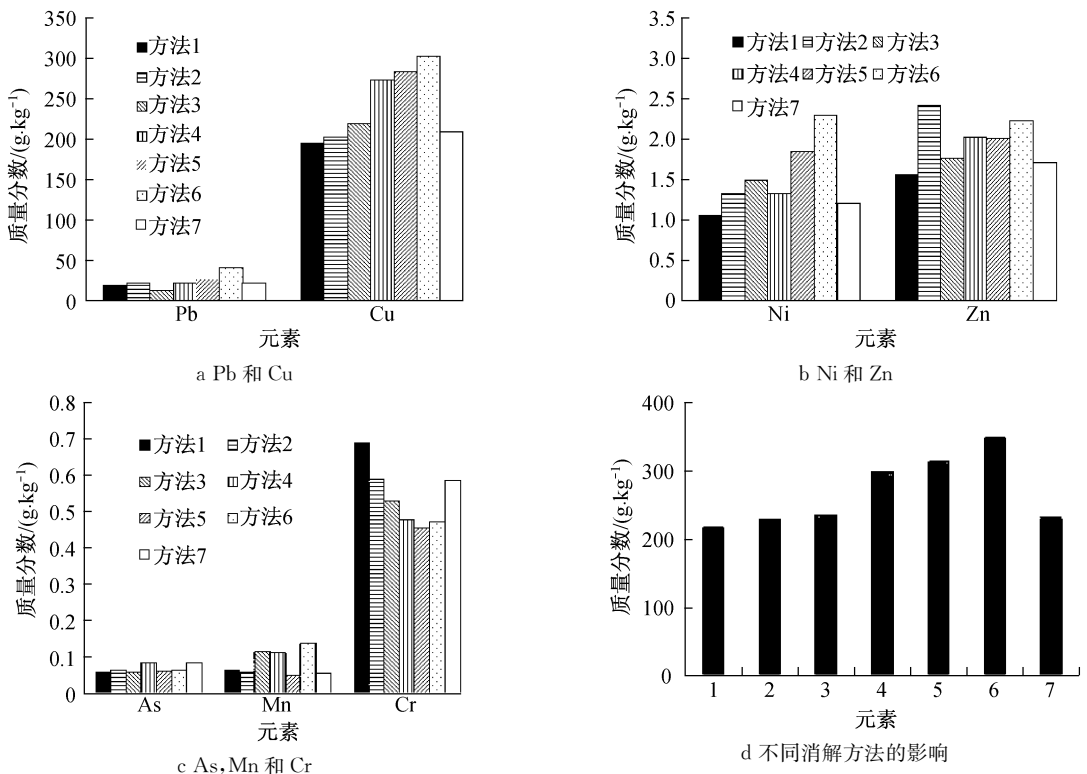


图 1 不同消解试剂对结果的影响

Fig.1 The effect of different digestion methods on the results

7 种消解方法均有极少量不溶灰分残留,考虑到强酸消解无法溶出的金属已属于稳定态物质,很难转化为对环境有害的成分,因此这些灰分不影响环境中残留的重金属危害评价<sup>[12]</sup>.从图 1 可以看出该 PCB 样品中不同金属的质量分数差异很大,其中

As,Mn,Cr 的质量分数较低,而 Cu 则高达 100 g · kg<sup>-1</sup> 以上,这种数量级上的差异也给样品分析带来了一定难度.目前市场上没有 PCB 金属含量标准样品,较难直接判断方法的准确性.考虑到 PCB 样品复杂,金属元素溶出效率是影响方法准确性的最主

要因素,因此将金属元素的提取效率作为方法选择的首要评价依据.同一样品根据元素分组以该组中元素最高质量分数为参照值计算出各方法得到的金属元素提取效率,结果见表 3.7 种方法的消解效率差异较大,方法 3 检测出的 As 最高;方法 1 所得 Cr 最高,但对 Ni, Zn, Pb, Cu 的提取效率都最低;方法 2 中 Zn 最高;方法 6 消解所得的 Mn, Ni, Pb 和 Cu 最多, Zn 质量分数和方法 2 接近,同时消解所得金属总质量分数最高.综合来看,适量的  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  以及 HF 的使用可以有效帮助 PCB 样品的分解.方法 6 即  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HF 的体积比为 7:2:4 对各种金属都有较高的提取效率,最终确定为 PCB 样品消解的优化方法.

表 3 不同消解方法对 PCB 中重金属元素提取效率比较  
Tab. 3 Comparison of extraction efficiencies of different methods

方法	As	Mn	Cr	Ni	Zn	Pb	Cu
1	0.70	0.47	1.00	0.46	0.65	0.47	0.64
2	0.76	0.43	0.85	0.58	1.00	0.53	0.67
3	0.71	0.83	0.77	0.65	0.73	0.32	0.72
4	1.00	0.8	0.69	0.58	0.84	0.54	0.9
5	0.74	0.35	0.66	0.81	0.83	0.64	0.94
6	0.76	1.00	0.68	1.00	0.92	1.00	1.00
7	1.00	0.4	0.85	0.53	0.71	0.52	0.69

注:按元素分组,表中数据是以该组中最高质量分数为参照值计算出各方法得到的金属元素提取效率.

## 2.4 方法精密度

为考察整个预处理(方法 6)分析方法的精密度以保证分析结果的连续稳定有效,选择某一特定电路板样品进行方法精密度考察,表 4 为该电路板经过 7 次分析得到数据的统计结果.

从表 4 可见,各元素质量分数结果的重现性较好, Zn 和 Cr 的相对标准偏差(RSD)值控制在 6% 以内, As 和 Ni 的 RSD 值控制在 10% 以内, Mn, Pb 和 Cu 相对较高但也在可接受范围内.由于电路板样品分析目前无规范可循,参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)对分析结果允许偏差的要求

进行分析质量控制,质控样品 7 个元素的偏差均符合规范中各自质量分数范围内的精密度要求.但与土壤、沉积物、植物样品等环境样品的实际分析结果相比,电路板分析的精密度仍相对较低.电路板基本组成有机基体和金属元素在密度上差异较大,各金属元素在电路板中也呈不均匀分布.因此虽然经过粉碎和反复四分法后才进行取样,样品仍有可能不够均匀,从而导致了部分元素分析结果的重现性不够理想.考虑到电路板的特殊性,在实际样品消解过程中分批次内和批次间进行了质量控制.每个样品都设置了批次内的平行样测定,同时固定某特定电路板样品作为质控样进行批次间的平行样测定,以保证分析结果的准确可靠.

表 4 质控样品的分析结果

元素	质量分数/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	相对标准偏差/%
As	44.5±3.2	7.21
Mn	7.42±1.58	14.60
Cr	108.0±6.1	5.67
Ni	52.7±3.3	6.30
Zn	142.0±3.2	2.27
Pb	1.23×10 <sup>4</sup> ±2.04×10 <sup>3</sup>	16.50
Cu	1.26×10 <sup>5</sup> ±1.89×10 <sup>4</sup>	15.00

## 2.5 方法应用

采集 8 种不同电器的电路板,样品来源涉及空调、电视机、电脑和手机等常用家庭电器,其中边角料是指电路板在生产过程中的废弃部分.利用优化后的方法对电路板中重金属物质进行测定,结果见表 5.由表 5 可见,不同电路板中金属物质质量分数差别较大,其中 Ni, Pb, Cr 和 Cu 的差异可分别高达 294, 124, 47 和 16 倍.不同电路板的设计及制作要求不同,电路结构组成不同,金属元素的质量分数也自然不同.总体来看,电路板中 Cu 和 Pb 的质量分数相当高,有较高的回收价值;Cr 和 As 也普遍存在于电路板中,但质量分数较低,不适于回收利用,但毒性较高,必须进行合理处置以免对生态环境造成危害.

表 5 不同电路板中典型重金属元素的质量分数

样品类型	As	Mn	Cr	Ni	Zn	Pb	Cu
空调 1	17.50	6.32	98.70	36.20	27.30	2.96×10 <sup>4</sup>	6.91×10 <sup>4</sup>
空调 2	30.80	6.98	89.60	61.50	57.40	1.64×10 <sup>4</sup>	2.71×10 <sup>4</sup>
空调 3	17.30	—	35.40	18.60	22.90	1.20×10 <sup>3</sup>	3.74×10 <sup>4</sup>
电视机 1	35.30	16.40	174.00	367.30	202.00	1.77×10 <sup>4</sup>	4.62×10 <sup>4</sup>
电视机 2	24.60	2.79	36.40	56.60	104.0	7.50×10 <sup>3</sup>	1.61×10 <sup>5</sup>
电视机 3	29.20	23.90	4.90	18.90	114.00	1.81×10 <sup>4</sup>	1.06×10 <sup>5</sup>
电脑边角料	20.70	11.60	125.00	59.80	101.00	2.37×10 <sup>2</sup>	4.41×10 <sup>5</sup>
手机边角料	28.60	16.80	189.00	5.29×10 <sup>3</sup>	120.00	2.91×10 <sup>4</sup>	2.88×10 <sup>5</sup>

### 3 结论

(1) 制备和取样过程对分析结果准确性影响很大,制备后的样品需小于 50 目,分析取样应采用多次四分法以保证分析样品的均匀性.

(2) 研究推荐的微波消解升温程序为:10 min 升温至 165 °C,5 min 升至 200 °C,在 200 °C 维持 30 min. PCB 称样量约为 0.2 g 时,消解试剂 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF 用量分别为 7, 2 和 4 ml,可以达到较好的分解样品、溶解金属的消解效果. 该方法具有较好的重现性,可广泛用于各种电器产品 PCB 及电路板加工废弃边角料中典型金属元素的快速识别和准确测定.

(3) 采用优化后的方法对实际样品进行分析,表明 PCB 样品中普遍含有较高质量分数的 Cu 和 Pb,具有较高的回收价值;同时还有 Cr 和 As 等,质量分数虽然较低,但在 PCB 的处理中仍需严密关注.

#### 参考文献:

- [1] Veit H M, Diehl T R, Salami A P, et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap [J]. *Waste Management*, 2005, 25(1): 67.
- [2] La Dou J. Printed circuit board industry [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2006, 209(3): 211.
- [3] Xiu F R, Zhang F S. Recovery of copper and lead from waste printed circuit boards by supercritical water oxidation combined with electro kinetic process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/3):1002.
- [4] Huo X, Peng L, Xu X J, et al. Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China [J]. *Environmental Health Perspect*, 2007, 115(7):1113.
- [5] Wong CSC, Wu SC, Nurdan S, et al. Trace metal contamination of sediment an E-waste processing village in China [J]. *Environment Pollution*, 2007, 145(2):434.
- [6] Berkhout F, Hertin J. De-materialising and re-materialising: digital technologies and the environment [J]. *Futures*, 2004, 36(8): 903.
- [7] 陈玲, 鄒洪文. 现代环境分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008.  
CHEN Ling, GAO Hongwen. *Modern environmental analysis technology*[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [8] 周勇义, 谷学新, 范国强, 等. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. *冶金分析*, 2004, 24(2): 30.  
ZHOU Yongyi, GU Xuexin, FAN Guoqiang, et al. Application of microwave digestion in analytical chemistry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2004, 24(2): 30.
- [9] Sandroni V, Smith CMM, Donovan A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis [J]. *Talanta*, 2003, 60(4):715.
- [10] Todoli J L, Mermet J M. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS [J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(3): 239.
- [11] 陈玲, 赵建夫. 环境监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.  
CHEN Ling, ZHAO Jianfu. *Environmental monitoring*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [12] 何瑶. 上海市表层土壤/沉积物中重金属元素分布特征及现状评价[D]. 上海: 同济大学, 2009.  
HE Yao. *The distribution characteristics and assessment of heavy metals in surface soil and sediment in Shanghai*[D]. Shanghai: Tongji University, 2009.