

印刷电路板清洁度检测方法研究

丁昊冬, 胡荣宗, 黄维雄, 董 瑞, 刘志铭

(厦门大学化学系分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 对离子色谱法检测印刷电路板清洁度的 IPC (电子电路互连和包装标准) 方法做出了进一步改进, 提出了水浴加热联合氮吹样品的前处理方法, 有效的去除了异丙醇对测量的干扰, 而且对样品进行了浓缩; 对样品中的有机酸进行了有效的分离和检测。结果表明, 该前处理方法干扰小, 可以使检测结果更准确, 检测限为 3 ng/mL (以 Cl^- 计)。

关键词: 电子技术; 印刷电路板清洁度; 离子色谱; 氮吹

中图分类号: TN707 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2006) 03-0030-03

Test Method Study on Printed Circuit Board Cleanness

DING Hao-dong, HU Rong-zong, HUANG Wei-xiong, DONG Rui, LIU Zhi-ming

(Key Laboratory of Analytical Sciences of the Education Ministry, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The IPC's test method on cleanness of printed circuit board were improved. Water bath -heater combined with nitrogen-blow was proposed as a disposal method of sample. Interference of isopropanol on measure was removed effectively, and the sample was concentrated. Weak organic acids in the sample were separated effectively and examined successfully. The results show that this disposal method could make the result more exact, and its interference is small. The detection limit is 3 ng/mL (Cl^-).

Key words: electronic technology; cleanness of printed circuit board; ion chromatogram; nitrogen-blow

印刷电路板中的某些无机阴阳离子的含量水平对电路板的质量有很大的影响。例如 Cl^- , 它来源于焊接的残留, 电路板中 Cl^- 含量过高, 会造成电化学腐蚀, 同时可能导致漏电。 Br^- 则来源于焊接残留和标记的墨水残留, 含量过高则可能造成腐蚀。印刷电路板弱有机酸含量过高会影响成品的可靠性。

近年来, 为了提供检测印刷电路板中这些有害离子的方法, IPC 对印刷线路板和集成电路板的清洁度检测方法进行了标准化^[1], 该方法用异丙醇作萃取剂, 把 PCB 上的待测离子萃取下来再用离子色谱进行检测, 但 IPC 并没有对离子色谱检测的详细过程给予说明, 文献中也未见对该方法的研究报导。

在实际样品的检测中发现以异丙醇溶液作溶剂的离子色谱图基线不稳定, 干扰大, 检测限高。为了使得检测更准确, 更灵敏, 笔者提出改进方法, 去除被测样品中的异丙醇, 试验结果表明, 改进后的方法可

以使样品的离子色谱分析谱图的基线平滑, 噪音小, 从而使检测更准确、更灵敏。同时该方法可作为浓缩富集的简便方法, 省去了前富集步骤和装置。笔者还对弱有机酸的分离与检测进行研究, 确定了分离几种弱有机酸合适的色谱条件。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

仪器: DIONEX company ICS—1500 离子色谱系统。

试剂: 异丙醇 HPLC/spectro (USA)。

标准样品 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、由国家标准物质研究中心提供。
 CH_3COONa (AR)、 HCOONa (AR)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (AR)。

水: 超纯水。

1.2 方法的改进

本方法对 IPC 方法作了如下改进:

收稿日期: 2005-11-07 通讯作者: 胡荣宗

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20527005)

作者简介: 胡荣宗 (1945—), 男, 福建厦门人, 教授, 主要从事电化学分析和离子色谱的分析检测研究。Tel: (0592)2184358; E-mail: RZHu@jingxian.xmu.edu.cn; 丁昊冬 (1981—), 男, 河北宣化人, 研究生, 从事离子色谱分析检测方面的研究。Tel: (0592)2184358; E-mail: dhdong1106@126.com。

(1) IPC 法对异丙醇萃取液进行离子色谱检测的前处理没有提及。本方法提出采用水浴加热联合氮吹去除异丙醇的前处理方法。

(2) IPC 法没有提及对低浓度样品的浓缩富集方法, 本方法提出用氮吹去除异丙醇后, 将被测液定容到原样品体积的分数, 作为浓缩富集样品的简便方法。

(3) IPC 法没有提及样品中有机酸根离子的分离检测方法。本方法研究了采用 IonPac AS14 色谱柱分离检测样品中弱有机酸根离子的色谱条件。

1.3 标准溶液的配制

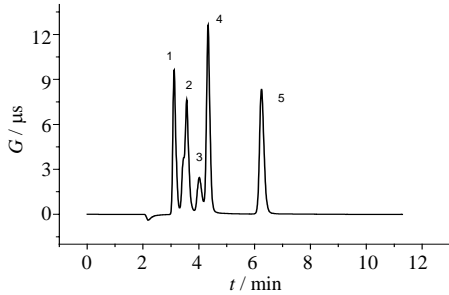
用超纯水作溶剂, 配制浓度最高的 1 号溶液各离子浓度为 F^- (5 mg/L)、 Cl^- (10 mg/L)、 Br^- (25 mg/L)、甲酸根(10 mg/L)、乙酸根(40 mg/L)、丙酸根(40 mg/L); 然后把 1 号溶液依次稀释 2, 4, 6, 8 倍, 这样可得到编号为 1~5 号 5 个浓度的系列标准溶液。

再用 75% 的异丙醇作溶剂, 按照同样的方法配制编号为 1'~5' 号标准溶液。

2 结果与讨论

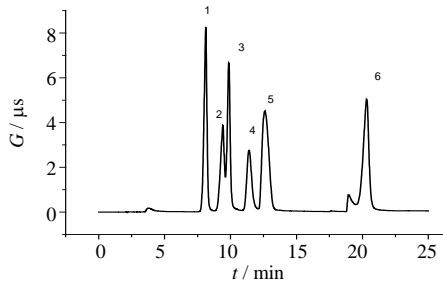
2.1 弱有机酸的分离和检测

本实验采用 IonPac AS14 色谱柱。原有的离子色谱条件: 淋洗液 3.5 mol/L Na_2CO_3 +1.0 mol/L $NaHCO_3$ 溶液, 流速 1.2 mL/min, 用该色谱条件分离检测 1 号溶液, 图谱如图 1(a), 由于甲酸根和乙酸根的谱峰重叠, 不利于定量。



1: F^- (5 mg/L); 2: CH_3COO^- 和 $HCOO^-$ 峰重叠在一起; 3: $CH_3CH_2COO^-$ (40 mg/L); 4: Cl^- (10 mg/L); 5: Br^- (25 mg/L)

(a) 色谱条件 淋洗液: 3.5 mol/L Na_2CO_3 +1.0 mol/L $NaHCO_3$; 流速: 1.2 mL/min



1: F^- (5 mg/L); 2: CH_3COO^- (40 mg/L); 3: $HCOO^-$ (10 mg/L); 4: $CH_3CH_2COO^-$ (40 mg/L); 5: Cl^- (10 mg/L); 6: Br^- (25 mg/L)

(b) 色谱条件 淋洗液: 0.5 mol/L Na_2CO_3 +0.5 mol/L $NaHCO_3$; 流速: 0.8 mL/min

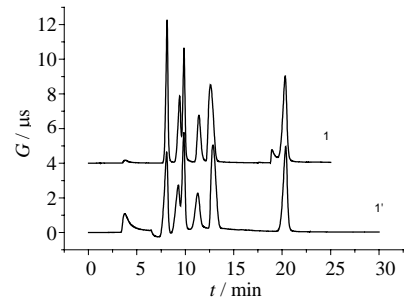
图 1 溶液 1 号离子色谱图[有机酸被分离前(a)后(b)]
Fig.1 Ion chromatogram diagram of solution 1 (a: before the WOA is separated; b: after the WOA is separated)

通过多次实验选择了合适的色谱条件: 淋洗液 0.5 mol/L Na_2CO_3 +0.5 mol/L $NaHCO_3$ 溶液, 流速为 0.5 mL/min, 用新选定的色谱条件分离检测 1 号溶液色谱图如图 1(b), 从图中可以看出在新定的色谱条件下, 甲酸根和乙酸根较好的分离, 便于定量。

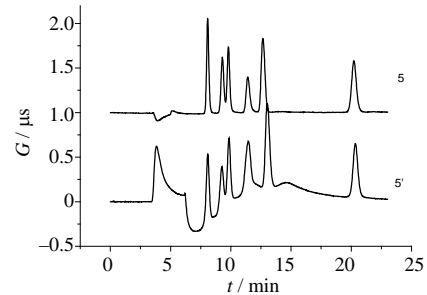
2.2 去除异丙醇的必要性

为了分析异丙醇溶剂对离子色谱样品分离与检测的影响, 对用水和 75% 异丙醇溶液为溶剂的两个系列标准样品的离子色谱图进行比较。

图 2(a)为水作溶剂的 1 号标准样和异丙醇溶液作溶剂的 1'号标准样的离子色谱图比较, (b)为水作溶剂的 5 号标准样和异丙醇溶液作溶剂 5'号标准样离子色谱图对照。可以看出, 异丙醇的存在对谱图是有一定干扰的, 而且随着浓度的降低, 干扰越来越严重, 基线漂移大, 无法判断峰高进行定量。在实际样品检测中, 浓度一般比较低, 如果不去除萃取液中的异丙醇, 将会给定量分析带来困难甚至无法定量, 所以异丙醇的去除是必要的。



(a)



(b)

图 2 高浓度 (a) 和低浓度 (b) 下异丙醇的干扰
Fig.2 Interference of isopropanol under high (a) and low (b) concentration

图 3 表明以 75% 的异丙醇为溶剂的 5' 号标准样去

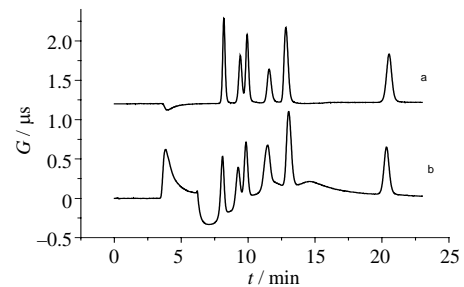


图 3 处理后的异丙醇标样效果检验

Fig.3 Sample in the isopropanol is tested after disposal
除异丙醇后的效果。b 曲线是 75% 异丙醇作溶剂的标

准样品图谱, a 曲线为这个标样经过水浴加热联合氮吹除异丙醇后, 再用超纯水定容到原来的体积后的谱图, 可以看出, 经过处理后的样品谱图, 基线比处理前平滑, 利于峰高的判断从而进行定量。

2.3 去除异丙醇后的回收率

为了检验该前处理方法的可靠性, 有必要检验方法的回收率。把 1'—5' 号标准样用水浴加热联合氮吹处理后, 定容到原来的体积的离子色谱与 1—5 号标样对比, 可以得到回收率。表 1 给出 5' 号液按此方法得到的回收率。

表 1 低浓度下 6 种离子的回收率
Tab.1 Recovery of the six ions

离子	F ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	甲酸根	乙酸根	丙酸根
回收率/%	94	95	118	99	93	89

可见低浓度下该方法可得到较高的回收率。精确计算各浓度下的回收率, Cl⁻, Br⁻, F⁻ 的回收率都达到 95% 以上, 有机酸根甲酸根、乙酸根、丙酸根的回收率达到 85% 以上。

2.4 浓缩富集方法与效果

由于萃取液中的离子浓度通常比较低, 为了提高检测的灵敏度, 有必要对萃取液进行浓缩处理。以往的方法是在分离柱之前增加富集柱^[2]。笔者提出的前处理方法可以达到较好的浓缩富集的效果。即将萃取液经水浴加热联合氮吹去除异丙醇后, 再超纯水定容至原样品体积分数, 即为浓缩富集的倍数。例如:

将低浓度的 5' 号标样进行水浴加热联合氮吹处理, 然后定容到原来体积的 1/5, 用离子色谱检测是否被浓缩了 5 倍。表 2 给出了处理前和处理后的浓度数据。

可以看出各种离子的基本达到浓缩要求, 所以, 用水浴加热联合氮吹的方法是可以用来做样品前处理方法的。同时可以把富集装置省去, 简化了浓缩富集的过程。

表 2 浓缩效果的检验
Tab.2 Effects of the concentrations

5' 号液	处理前浓度/(mg·L ⁻¹)	处理后浓度/(mg·L ⁻¹)	浓缩倍数
F ⁻	0.625	3.063	4.9
Cl ⁻	1.250	6.270	5.0
Br ⁻	3.125	15.01	4.8
甲酸根	1.250	5.870	4.7
乙酸根	5.000	25.18	5.0
丙酸根	5.000	23.49	4.7

3 实际样品的检测

3.1 工作曲线的绘制

将 1'—5' 号标液经过上述前处理后, 用离子色谱检测, 绘制工作曲线。表 3 给出了 6 种离子的工作曲

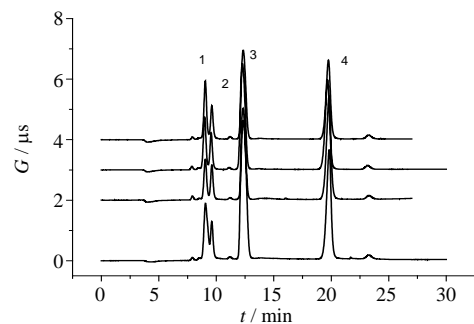
线线性方程和相关系数。

表 3 六种离子的工作曲线

Tab.3 Linear equations and correlation coefficients of the six ions

离子种类	工作曲线方程	相关系数
F ⁻	{y} = 1 587.4{x} + 143.07	0.998 5
Cl ⁻	{y} = 498.05{x} + 228.84	0.995 2
Br ⁻	{y} = 186.76{x} + 54.59	0.999 5
甲酸根	{y} = 721.66{x} - 30.38	0.999 9
乙酸根	{y} = 84.503{x} + 216.79	0.990 7
丙酸根	{y} = 56.144{x} + 177.91	0.994 2

实际样品为某公司提供的 5 块正方形印刷电路板 (3 cm×3 cm), 图 4 给出了 5 个样品经过上述的处理方法后的离子色谱图, 重现性比较好, 分离效果显著。扣除空白后, 可以根据工作曲线进行定量。表 4 给出了 5 块板的定量结果, 表中数据为折算成每平方厘米所含有的离子质量。检测限为 3 ng/mL。



1: CH₃CH₂COO⁻; 2: HCOO⁻; 3: Cl⁻; 4: Br⁻

图 4 实际样品的重现性

Fig.4 Reproducibilities of the actual samples

表 4 实际样品检测结果 (μg/cm²)

Tab.4 Test results of actual samples

离子种类	PCB1	PCB2	PCB3	PCB4	PCB5
乙酸根	7.20	7.25	8.10	8.56	4.54
甲酸根	0.85	0.87	0.90	0.79	0.80
Cl ⁻	2.14	3.02	4.68	2.41	2.05
Br ⁻	6.71	8.65	10.48	7.54	9.87

4 结论

(1) 水浴加热联合氮吹样品的前处理方法, 能有效去除异丙醇对测量的干扰, 同时也是一种有效, 简便的富集浓缩的方法。可以提高印刷电路板清洁度检测的灵敏度和准确度。

(2) 采用淋洗液 0.5 mol/L Na₂CO₃+0.5 mol/L NaHCO₃ 溶液, 流速为 0.8 mL/min 的色谱条件, 是 IonPac AS14 色谱柱有效分离检测甲酸、乙酸、丙酸的色谱条件。

参考文献:

- [1] The institute for interconnecting and packaging electronic circuit 2215 sanders, northbrook [EB/OL]. IL60062www.ipc.org IPC-TM-650 test methods 2.3.28.
- [2] 胡静, 曹顺安. 分析有机酸与无机阴离子的梯度离子色谱法 [J]. 分析测试学报, 2003, 22(4): 83-85.

(编辑: 尚木)