

# 均质材料定义与RoHS化学测试

**Intertek Testing Services Shenzhen Ltd.**

# 议程

- RoHS指令概述
- TAC定义的均质材料及其实例
- 均质样品的定义
- RoHS限用物质现有的参考测试方法

# RoHS指令概述

- 电子电气设备中限制使用某些特定有害物质指令 **2002/95/EC**.
- **2003年2月13日**公布于官方杂志(**OJ L37, 13.2.2003, p.19**).
- 减少由电子电气设备的有害物质造成的环境 and 健康危害。
- 对**WEEE**指令的补充并与此同时执行。
- **2004年8月13日**转化为各成员国法令。
- **2006年7月1日**起生效。

# RoHS指令的范围

- 适用于**2006年7月1日**新投放市场的电子电气设备。
- **8类WEEE产品**（除**WEEE**附录中的**第8和第9类**：**医疗设备**和**监控设备**）
- 包括家用灯泡和照明设备。
- 不包括：
  - 用于修理**2006年7月1日**之前投放市场的**EEE**的零部件。
  - **2006年7月1日**投放市场的**EEE**的再利用**EEE**。
  - 涉及军事和/或国家安全用途的**EEE**。

# RoHS and WEEE Scope – Categories

## RoHS和WEEE的范围—种类

1. 大型家电  
例如：冰箱，洗衣机，风扇等
2. 小型家电  
例如：烤面包机，咖啡壶，熨斗等
3. 信息技术和通讯设备  
例如：电脑，打印机，电话等
4. 消费性设备  
例如：电视，录音机，DVD播放器等
5. 照明设备  
**WEEE: 非家用日光灯**  
**RoHS:** 家用灯泡和照明设备
6. 电子电气工具  
例如：钻孔机，锁线装订机等
7. 玩具，休闲和运动设备  
例如：电动火车玩具，四驱车相关套件，游戏机等
8. **医疗设备**  
**用于诊断和监测疾病，伤痛和残疾（不属于RoHS）**
9. **监控设备**  
**例如：烟雾探测器，重量测量设备等（不属于RoHS）**
10. 自动售货机  
例如：用于销售热饮，固态产品的自动售货机

# RoHS指令的要求—概述

2006年7月1日起，新投放市场的电子电气设备不得含有以下受限的有害物质。

- 重金属：
  - Lead (Pb), 铅(Pb)
  - Cadmium (Cd), 镉(Cd)
  - Mercury (Hg), 汞(Hg)
  - Chromium (VI) ( $\text{Cr}^{6+}$ ), 六价铬( $\text{Cr}^{6+}$ )
- 某些溴化阻燃剂：
  - Polybrominated biphenyls (PBB's); 多溴联苯(PBB's)
  - $\text{C}_{12}\text{H}_{10-x}\text{Br}_x$  ( $x=1$  to  $10$ )
  - Polybrominated diphenyl ethers (PBDE's). 多溴二苯醚(PBDE's)
  - $\text{C}_{12}\text{H}_{10-x}\text{Br}_x\text{O}$  ( $x=1$  to  $10$ )



# RoHS指令的要求—概述

- 欧盟技术发展委员会(TAC) 已经制定基于均质材料重量的最大浓度值
- 这个定义已经于2005年8月18日在官方杂志上公布。—2005/618/EC
- 镉  
0.01 % (100 ppm)
- 铅, 汞, 六价铬, 多溴联苯, 多溴二苯醚(PBDEs)  
0.1 % (1000 ppm)

# TAC提议的定义

TAC提议的关键定义:

均质材料:

无法用物理的方法拆分成其他不同材料的

均质:

由单一的成分构成的

如单一的塑胶，金属，玻璃等

物理性拆分

原则上能够用机械的方法拆分的材料

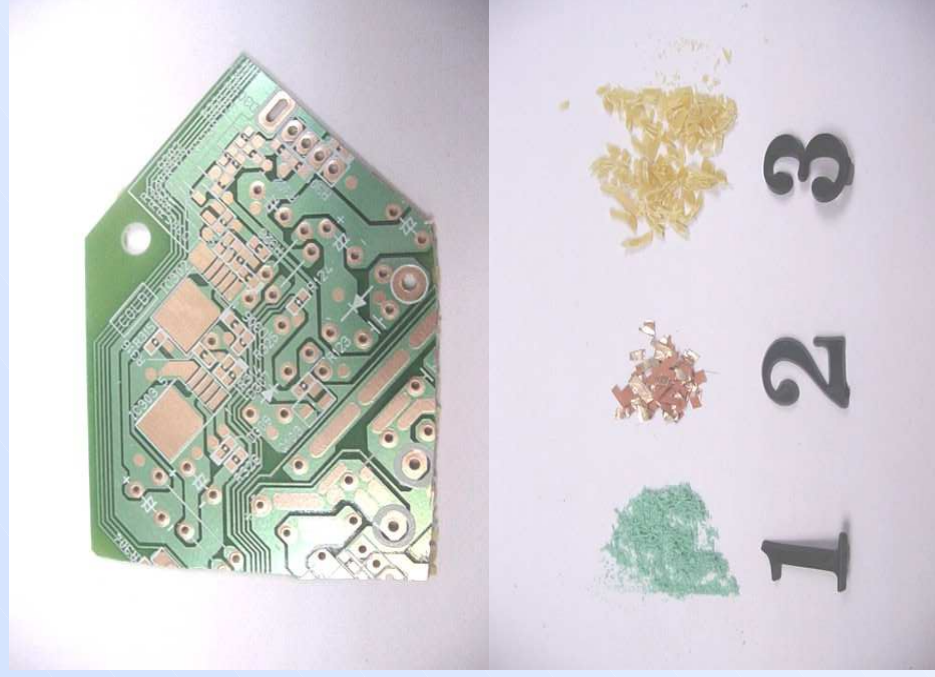
例如：旋开，切割，压碎，碾磨和研磨等



# TAC的例子

1. 塑料盖：  
仅一种塑料材料，没有涂层或其他种类的材料附着或被包含在内。  
均质材料
2. 电缆：  
由非金属绝缘材料环包着的金属电线。  
由于每种不同的材料能够被物理性拆分，因此每种分离出来的不同材料可以分别当作均质材料。
3. 半导体包装：  
塑胶模块材料，铅架构上的镀锡电镀层，铅架构的合金，焊线等。  
每一种材料均可当作均质材料

# 电子部件拆分实例



## 拆分案例 1：印刷电路板

1. 环氧树脂板上的表面涂层（绿色，白色和光油）
2. 环氧树脂板上的印刷电路铜片
3. 不包括涂层及铜片在内的环氧树脂板

# 电子部件拆分实例

## 拆分案例 2: 电解电容

- a. 黑色塑胶片连同白色印刷。(外套管)
- b. 银色金属 (内套管)
- c. 半透明纸
- d. 暗银色金属片
- e. 黑色塑胶
- f. 银色金属 (导线)



# 电子部件拆分实例

## 拆分案例 3: 电阻器

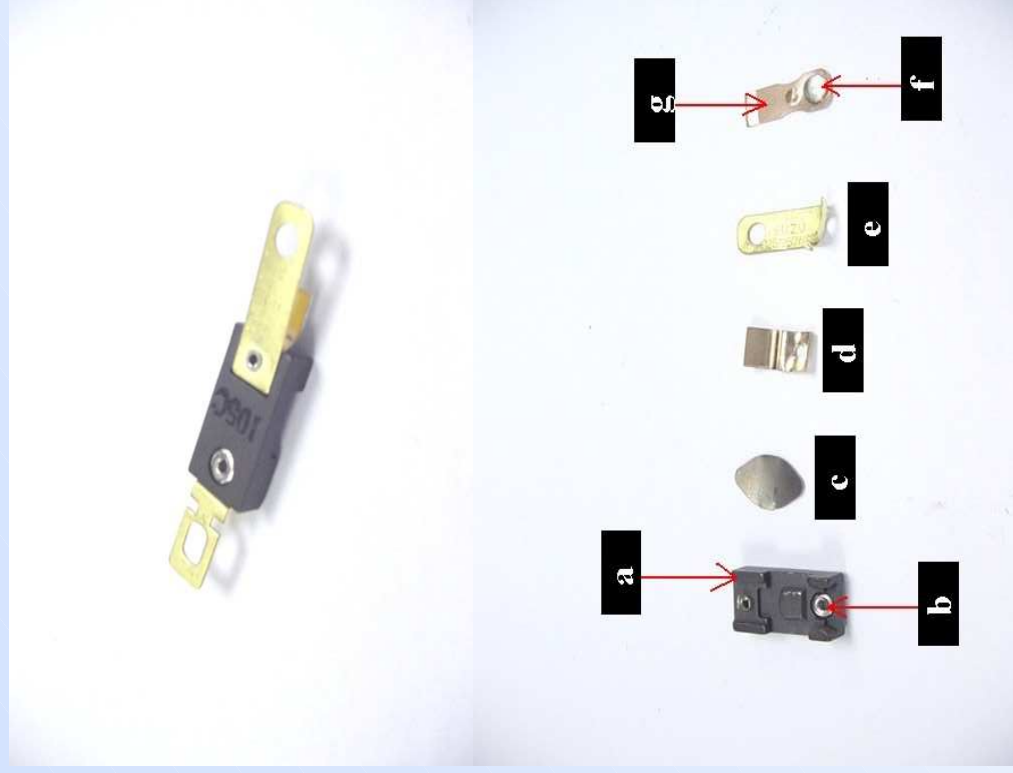
- a. 陶瓷上的涂层（粉红，金，黄，红，棕色）
- b. 除却涂层后的陶瓷（主体）
- c. 银色金属（盖帽）
- d. 银色金属（导线）



# 电子部件拆分实例

## 拆分案例 4: 开关

- a. 黑色塑胶
- b. 银色金属 (扣件)
- c. 亮银色/暗棕色金属片
- d. 铜银色金属
- e. 金色金属
- f. 银色金属
- g. 亮铜金属



# 电子部件拆分实例



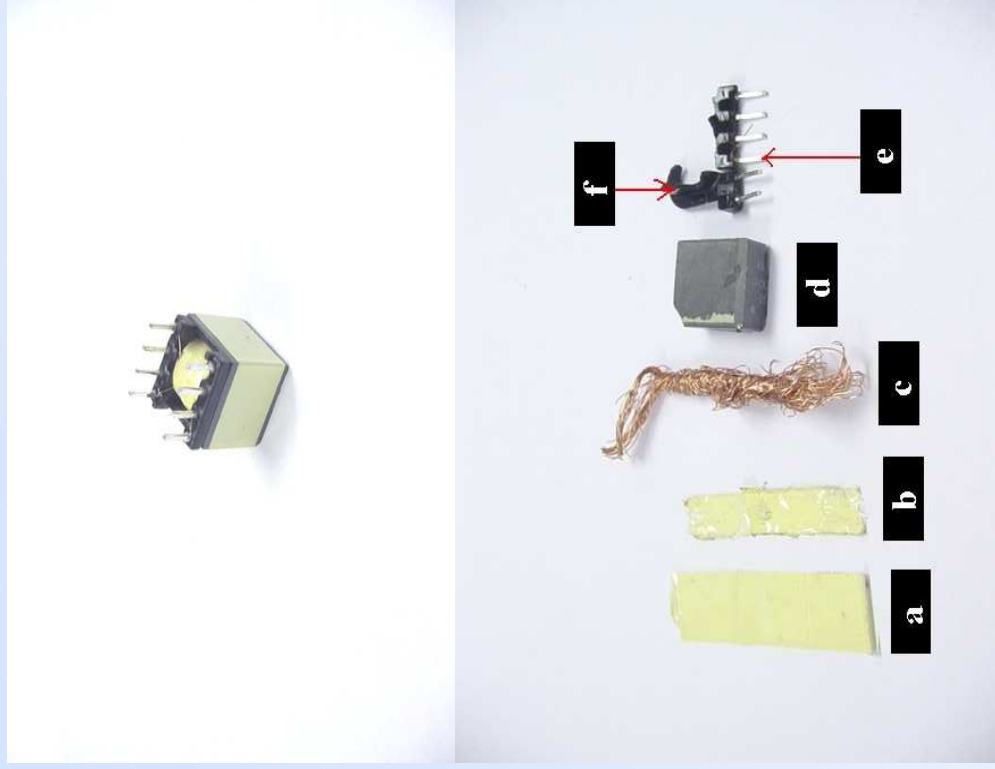
## 拆分案例 6: 连接器

- a. 银色金属
- b. 棕色塑胶
- c. 银色金属 (扣件)
- d. 银色金属 (端子)
- e. 银色金属 (导线)

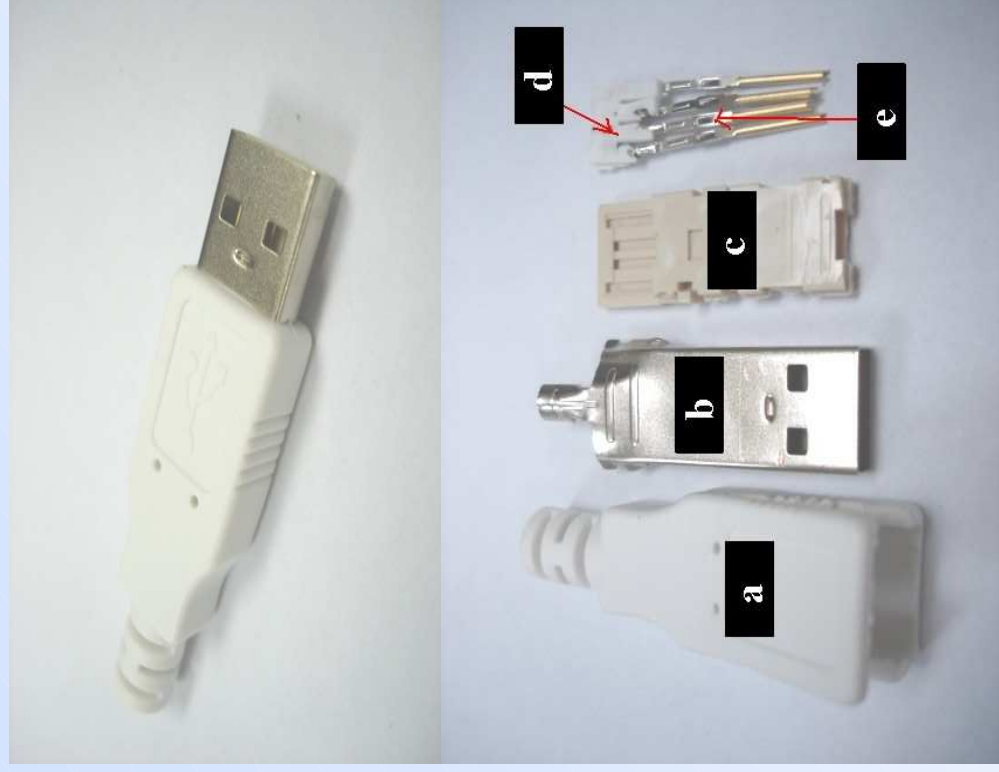
# 电子部件拆分实例

## 拆分案例 7：变压器

- a. 7mm黄色胶带
- b. 5mm黄色胶带
- c. 铜金属线
- d. 黑色磁铁
- e. 银色金属（导线）
- f. 黑色塑胶



# 电子部件拆分实例



## 拆分案例 8: USB接口

- a. 白色塑胶
- b. 银色金属
- c. 浅褐色塑胶
- d. 雪白色塑胶
- e. 金色/银色金属 (钉)



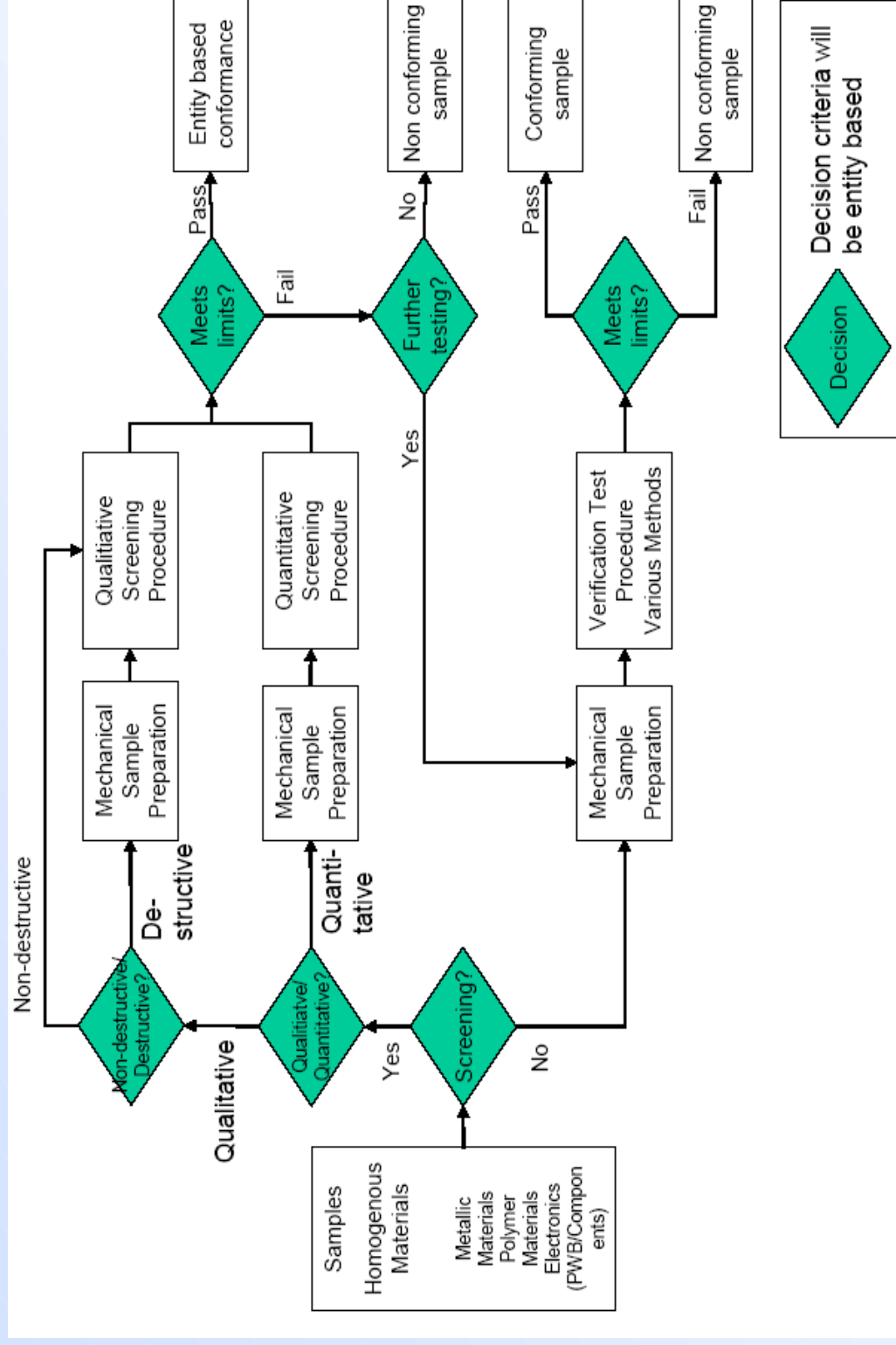
# 国际电工委员会（IEC） 测试电子产品的实践指引

## 测试结果（应用于从产品分离出来的材料）的 解释

当产品的材料分离和经过特定的方法测试，测试结果必须谨慎地被解释，从而判断检测结果能够符合**RoHS**规定的受限物质在均质材料状态下的浓度。

# 国际电工委员会 (IEC)

## IEC TC 111工作组3 确定的电工产品中管控物质水平的程序



# 国际电工委员会 (IEC)

## 测试电子产品的实践指引

- 从产品分离出来的材料，有可能是由多种均质材料构成的混合物，而这些均质材料的百分比是未知的。
- **PCB**上的电阻器被磨成粉末进行分析就是混合测试的例子。

# 国际电工委员会 (IEC)

## 测试电子产品的实践指引

对于从产品分离出而进行混测的材料，其用数字表示的检测结果不可能可靠地反映出是否符合受限物质的符合性标准。

以下3个例子可以进一步说明：

# 国际电工委员会（IEC）

## 测试电子产品的实践指引

假设混合物样品**A**的检测结果：没有检测到受限物质

- 注意以下解释：

虽然用选定的检测方法没有检测到受限物质，在检测的合成物样品**A**中可能有不符合的均质材料存在，但由于其重量不足导致检测的结果低于检测下限值而无法被检测到。这种情况一般存在于重量很小的均质材料例如涂层。

综上所述，不能确定样品**A**是否符合**RoHS**要求。

# 国际电工委员会 (IEC)

## 测试电子产品的实践指引

假设混合样品**B**的检测结果：**250 PPM 铅 (Pb)**

- 注意以下解释：

虽然一种限用物质**Pb**检测后有一个数字结果，该结果不能反映在原有均质材料中含有的**Pb**浓度，除非原有的均质材料在检测样品**B**中的重量百分比是已知的，并且确定是**Pb**的单一来源。综上所述，

不能确定**RoHS** 符合性要求的**1000PPM**是否适用于样品**B**。

# 国际电工委员会 (IEC)

## 测试电子产品的实践指引

假设混合样品C的检测结果: **1500 PPM 铅 (Pb)**

- 注意以下解释:

虽然一种限用物质**Pb**的检测结果是超标的, 但有可能**Pb**来源于法规中豁免的使用范围。因此没有对测试的混合物质进一步跟踪研究, 无法确定符合性要求是否超标。

# CECED RoHS指南列出的例子

**CECED**是欧洲家庭用具制造业的欧洲委员会。直属成员有**Electrolux**伊莱克斯, **Philips**飞利浦, **SEB**, **Siemens**西门子和**Whirlpool**.

在**CECED RoHS**指南中, 列出了一些亟待禁止使用的例子 (标注日期为**2005年1月7日**)



# CECED RoHS指南列出的例子

- 焊料中的铅
- **PVC**和其他塑胶料中的铅。以电缆为例，要求电缆当中的每一个材料中铅的含量不超过**1000ppm**。
- 电镀层和涂层不同于底材，而且可以由多个不同的材料组成，因此每个不同的材料层必须分开考虑。
- 综上所述，触点、电镀成分、经过涂抹或油漆加工的成分均不能认为是均质材料。

# 均质材料的定义

- 去年，英国贸易工业处委托一间顾问公司 ERA Technology 完成了一项研究，着眼于寻找合适的符合RoHS的方法。
- ERA 收到了许多对在由欧盟发布的咨询文件中“均质物质”定义进行的评价：认为这个定义是不清楚的，需要进一步的解释。大多数的制造商和分销商都很关心：
- 对这个定义有清晰的理解
- 欧盟各成员对该问题有同样理解
- 制造商与执行机构应用相同的规则诠释定义

## 元件与产品中的均质样品是否能够保持其完整性？

- 在实际中，“均质材料”并不总是指相同的组成成分。
- 如果不同的材料不能通过机械手段拆分，那么他将被按照非单一组成，均质混合样品测试。
- 重量的局限性也导致需要进行混合取样。
- 一些电子电气元件可能含有几种成分，但是不能通过手工、工具或简单的物理与机械方法拆分。（例如）

# RoHS有害物质的检测方法

用于分析重金属 (Pb, Cd, Hg) 的仪器

- 感应耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)
- 感应耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)
- 燃烧原子吸收光谱仪 (FAAS)
- 石墨炉原子吸收光谱仪 (GFAAS)

适当的测试方法

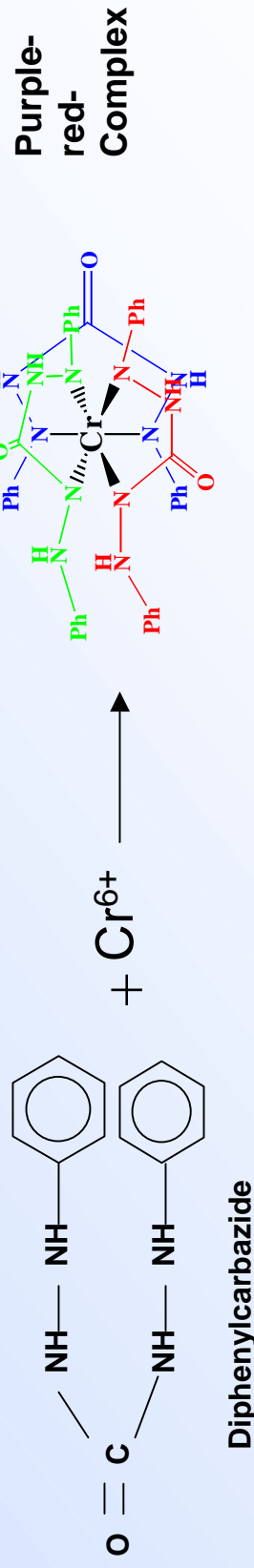
- 测试物质必须在完全溶解为液体状态
- 所测物质的重金属要能够定量分析（百万分之一（PPM）或者更低）

# RoHS测试参考方法与仪器

## 分析六价铬的仪器

- 紫外-可见分光光度仪  
适当的测试方法

从测试样品中消化/萃取出六价铬，而且不影响其他氧化状态的铬（例如三价铬）



二苯卡巴肼有选择性地将六价铬反应成紫红色的铬和物，但不会与三价铬反应。这是由紫外-可见分光光度仪540纳米的吸光率协助操作的。

# RoHS测试参考方法与仪器

## 分析有机物的仪器(PBBs and PBDEs)

- 气质联用仪 (GC-MS)
- 高效液相色谱仪 (HPLC-DAD)

## 适当的测试方法

- 相关特殊的有机混合物萃取或溶解为有机溶液状态。
- 通过**GC-MS, HPLC-DAD** 进行定性、定量分析。

## 国际电工委员会 (IEC) 电子电气设备中受限物质标准的决策程序

- 检测方法包括
- 通过机械方法进行样品制备，包括：切、研磨等。
- **XRF** 扫描
- 通过GC/MS确定聚合物材料中PBB 与PBDE的含量。
- 通过HPLC/UV确定聚合物材料中PBB 与PBDE的含量。
- 测定金属材料中无色与有色的铬化处理涂层中六价铬 (Cr VI)。

## 国际电工委员会 (IEC) 电子电气设备中受限物质标准的决策程序

- 比色发测定六价铬的含量 (Cr VI)
- 通过**CV-AAS, AFS** 与 **ICP-AES/MS** 测试在聚合物、金属材料与电子装置与组件中汞的含量。
- 通过**ICP-AES, ICP-MS** 与 **AAS**测试在聚合物材料中镉的含量
- 通过**ICP-AES, ICP-MS** 与 **AAS**测试在金属材料中铅的含量
- 通过**ICP-AES, ICP-MS** 与 **AAS**测试电子装置与组件中铅与镉的含量



国际电工委员会 (IEC) 电子电气设备中受限物质标准的决策程序

章节	物质	材料	样品前处理	使用仪器
7	PBB and PBDE	聚合物原料	用合适的有机溶剂进行萃取	<u>Gas chromatography with mass spectrometer (GC-MS)</u>
8		聚合物原料	用合适的有机溶剂进行萃取	<u>High pressure liquid chromatography with ultraviolet detection (HPLC/DAD)</u>
9	Chromium (VI) Cr (VI) 六价铬	金属样品	斑点测试或沸水煮五分钟然后与二苯卡巴肼反应显紫色	<u>Ultraviolet visible spectrophotometer (UV-VIS)</u>
10		聚合物材料与电子元件	用碱消化液提取一个小时，然后与二苯卡巴肼反应显紫色	

国际电工委员会 (IEC) 电子电气设备中受限物质标准的决策程序

章节	物质	材料	样品前处理	使用仪器
11	Mercury (Hg) 汞	聚合物金属与 电子元件	用浓硝酸、盐酸和四氟硼酸 消解	<a href="#">Atomic absorption spectrometer (AAS)</a> , <a href="#">Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)</a> or <a href="#">mass spectrometry (ICP-MS)</a>
12	Lead (Pb) and Cadmium (Cd) 铅与镉	聚合物原料	用浓硝酸、盐酸、硫酸或氢 氟酸等消解	
13		金属样品		
14		电子元件		

# General information of instruments for RoHS testing

儀器	可分析元素	方法	局限
原子吸收光譜儀 (AAS)	Pb, Cd, Hg	被分析的原料首先要溶解	溶液状态分析
感應耦合等離子體光譜儀 (ICP)	Pb, Cd, Hg	被分析的原料首先要溶解	溶液状态分析
紫外 - 可見分光光度儀	Cr (VI)	被分析的原料首先要溶解	六价铬要在溶液中
氣質聯用儀 (GC-MS)	PBBs and PBDEs	复杂的多步骤程序	
高效液相色谱 (HPLC)	PBBs and PBDEs	以液体形式	
X射线荧光仪 手持与台式	Pb, Cd, Hg, Cr, Br	表面分析，是非破坏性的。	广泛的应用作为可信赖的低成本的方法，但最近研究表明須合併化學分析，才獲得良好效果。

Abstract from ERA report 2004-0134

# THANK YOU!