

夏普(株)的RoHS分析方法指导方针[Ver.2.2]

I. 概论

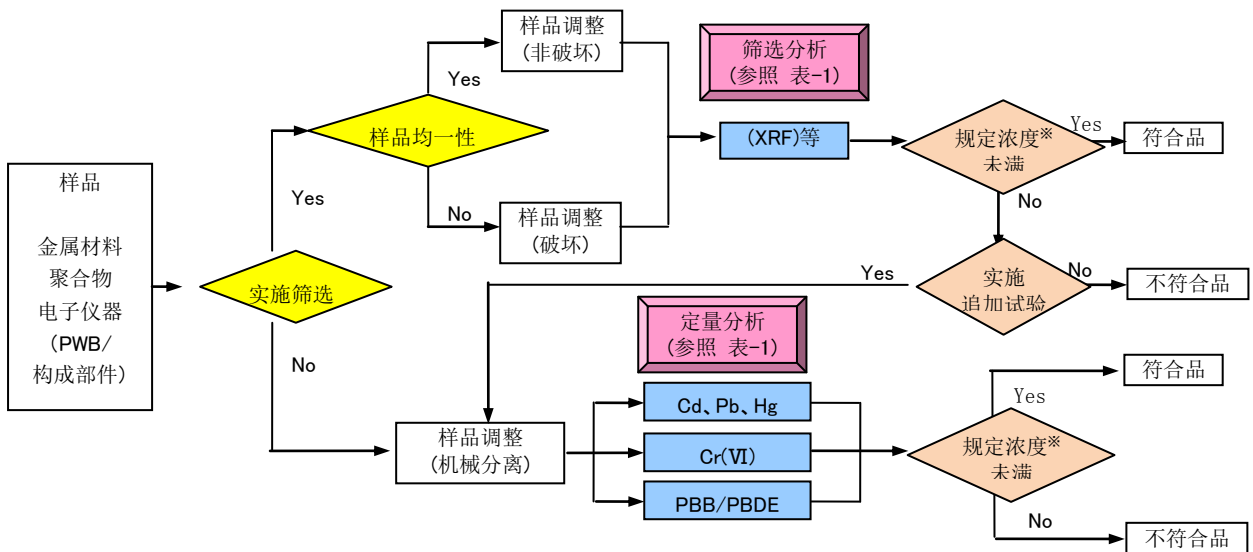
(1) RoHS 分析的推进方法

基础的 RoHS 分析的推进方法如图-1 所示流程图。通过表-1 中表示的荧光 X 线分析装置 (XRF) 等 (\*) 进行筛选分析, 或通过 ICP-OES 等进行定量分析判定适当与否。但是, 当筛选分析的结果符合表-2、表-3 的灰色地带时, 用追加的定量分析的结果进行判定。如果不论是否符合灰色地带均不进行追加实验的时候, 该样品视为不合格产品。

应用表-1 以外的分析方法时, 将可以证实该方法的可靠性的资料也一并提交给末页记载的垂询方、事务局。

另外, 由在元器件事业本部等的采购交易方指定分析方法时, 准许应用该分析方法。

\*:包括用 XRF 进行 1 次筛选后, 用 Pyro/GC-MS 等进行 PBB, PBDE 的 2 次筛选。



※规定浓度: Cd 100ppm、Pb(树脂) 300ppm、其他 1000ppm、包装材重金属合计为 100ppm

图-1 试验方法流程图(依据 IEC62321[Ed.1])

(2) 应用分析方法

表-1. 分析方法[Ver.2.1.1]概观(依据 IEC62321[Ed1])

阶段	测试物质	塑料类	金属·陶瓷类	电子部件类
样品前处理	机械手法(均质材料分离)(IEC62321 5条)	直接测定、切断、粉碎·切削·研磨等	直接测定、切断、粉碎·切削·研磨等	切断·粉碎·切削·研磨等
	化学手法	微波加热分解、酸加热分解、高温分解、灰化、萃取溶媒	微波加热分解、酸加热分解	微波加热分解、酸加热分解、高温分解、萃取溶媒
筛选/定性分析	5物质(Hg, Pb, Cd, Br, Cr)	荧光 X 线分析装置(XRF)(IEC62321 6条)		
	PBB, PBDE(※1)	IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS		IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS
定量分析 (简写说明请参照最后一页)	Hg	CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES、ICP-MS(同7条)		
	Pb/Cd	ICP-OES、ICP-MS、AAS(同10条)	ICP-OES、ICP-MS、AAS(同9条)	ICP-OES、ICP-MS、AAS(同10条)
	PBB/PBDE	GC-MS(同附件 A)	对象外	GC-MS(同附件 A)
	CrVI	碱加热分解/发色法(同附件 C)	萃取热水/发色法(同附件 B)(※2)	碱加热分解/发色法(同附件 C)

※1: PBB、PBDE 用 XRF 进行一次筛选后, 有可能用 IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS 进行 2 次筛选。

※2: 可应用温水 (80°C) 萃取/发色法。另外, 不允许用抽查法判定是否符合。

## II. 定性·定量分析

### (1) 通过荧光 X 线分析装置 (XRF) 进行筛选·定性分析

将样品通过 XRF 筛选的测定结果, 测定值为  $N \pm 3\sigma$  [单位: ppm] 时, 将  $3\sigma$  的值应用到表-2 的判定式中, N 的值为 BL 的话符合, 为 OL 的话不符合, 为 X 的话判定为灰色地带。

另外, 虽然以表-2 的判定式为基础, 但是由于根据分析机关、分析装置、样品、测定条件等不同, 可以进行比表-2 的判定式更高精度的分析, 可能更加缩小灰色地带, 此时准许判定式的特例。此时, 将可以证实精度的资料作为附件, 向末尾记载的垂询方、事务局申请。

另外, 对电镀样品通过 XRF 进行筛选的时候必须应用薄膜 FP 法。

表-2. 通过荧光 X 线 (XRF) 筛选的判定式(引用自 IEC62321[Ed1]Annex D)

元素	塑料类	金属、陶瓷类	电子部件类
Cd	$BL \leq (70 - 3\sigma) < X < (130 + 3\sigma) \leq OL$		$LOD < X < (150 + 3\sigma) \leq OL$
Pb	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X < (1300 + 3\sigma) \leq OL$		$BL \leq (500 - 3\sigma) < X < (1500 + 3\sigma) \leq OL$
Hg			
Br	$BL \leq (300 - 3\sigma) < X$	—	$BL \leq (250 - 3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$		$BL \leq (500 - 3\sigma) < X$

X:判定的灰色地带、BL:Below Limit(标准以下)、OL:Over Limit(标准以上)、LOD:Limit of detection (查出下限)

Br 和 Cr, 用荧光 X 线不能锁定 PBB、PBDE、六价铬, 所以不能判定OL(标准以上)。

### (2) PBB、PBDE 的 2 次筛选、定性分析[依据 IEC62321Ed.2 Part6 案]

用 XRF 筛选无法判定 PBB、PBDE 的存在。XRF 样品中 Br 的测定值为灰色地带时, 作为 2 次筛选, 可能用 IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS 进行 PBB、PBDE 的筛选。用这些分析装置测定的结果, 将测定值 N[单位: ppm]带入表-3 的判定式, N 值若为 BL 则符合, 此外判定为灰色地带。灰色地带的样品用定量分析判断符合品和不符合品。

另外, 虽然以表-3 判定式为基础, 但是根据分析机关、分析装置、样品、测量条件等有可能进行比表-3 判定式更高精度的分析, 因此有可能缩小灰色地带, 此时准许判定式的特例。此时, 将可以证实精度的资料作为附件, 向末尾记载的垂询方、事务局申请。

表-3.PBB, PBDE2 次筛选的判定式

	塑料类	金属、陶瓷类	电子部件类
PBB, PBDE	$BL \leq 500 < X$	—	$BL \leq 500 < X$

X:判定的灰色地带, BL: Below Limit (标准以下)

PBB, PBDE 的灰色地带判定值 (500ppm) 依据 IEC62321 Ed2 案。

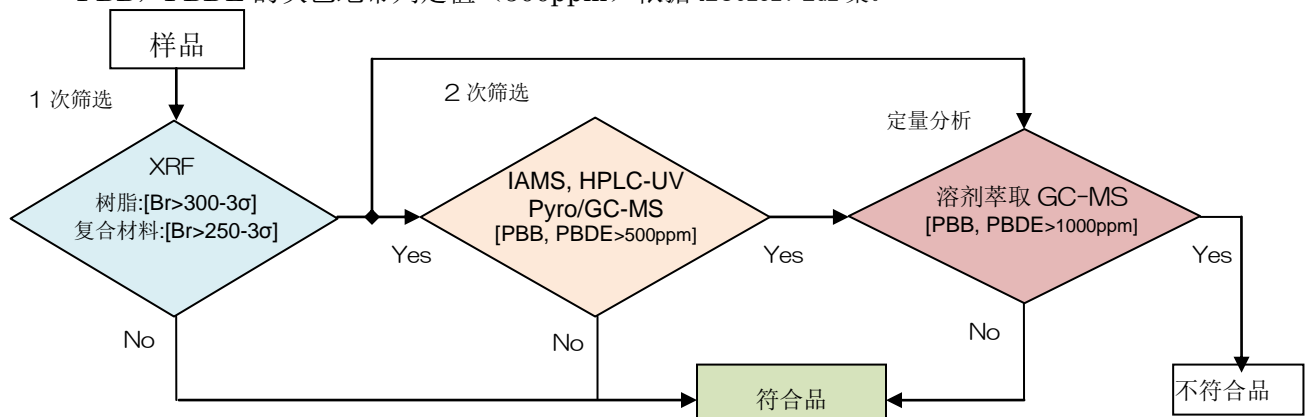


图-2 PBB, PBDE 2 次筛选试验方法流程图

(3) 铅、镉的定量分析【依据 IEC62321 第 8 条~第 10 条】

由于电镀等的表面处理品和其他均质材料的分析方法不同，因此加以区别分析。

(3) -A【电镀等表面处理品】

①一般的电镀等表面处理品

仅选择样品的表面处理部分进行研磨、溶解等，作为均质材料取出，称量后，用以分析样品对应的通过密封式（微波加热分解）或开放式（酸分解）溶解的液体。

样品溶液用原子吸光分析（无框架原子吸光分析也可）或 ICP 发光分光分析（ICP 质量分析也可）定量。根据样品材质，参考表-4 选定使用的酸。

表-4. 各样品材质推荐的酸

样品材质	酸
铁、铜、铝、焊锡	王水、硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢
金、白金、钯、陶瓷	王水
树脂	硫酸、过氧化氢、硝酸、盐酸
玻璃	硝酸、氢氟酸
银	硝酸
其他	各种酸

②电镀膜厚未 $0.1\mu\text{m}$ 且表面积未 $10\text{mm}^2$

作为社内标准可以使用(3)-B 的分析方法

针对电镀部分为微小面积且超薄膜的样品，只对电镀部分进行选择溶解后再进行 ppm 等级的分析，需要大量的样品供应等，在经济上和技术上存在相当多的困难。对这种样品，EU 委员会在 RoHS 执行辅导文献（※3）中也准许例外措施。

※3：RoHS Enforcement Guidance Document(2006 年 5 月发行第 1 版)

③电镀部分为微小面积且超薄膜的样品中不可应用上述的①②任意一种分析方法的时候，

可以分析电镀浴中的对象物质浓度。

电镀浴的管理浓度是 RoHS 允许浓度的 1/100（镉 1ppm 以下，铅 10ppm 以下）。

(3) -B【焊锡、树脂、涂料、油墨、颜料等均质材料】

- 称量样品后，用以分析样品对应的通过密封式（微波加热分解）或开放式（酸分解）溶解的液体。
- 样品溶液用原子吸光分析（无框架原子吸光分析也可）或 ICP 发光分光分析（ICP 质量分析也可）进行定量。根据材质，参考表-4 选择使用的酸。

(4) 汞的定量分析【依据 IEC62321 第 7 条】

- 称量样品后，用以分析样品对应的通过密封式（微波加热分解）或开放式（酸分解）进行溶解的液体。另外，当留有不能完全溶解的样品残渣的时候，用 XRF 等确认残渣中是否有汞。
- 样品溶液使用还原汽化原子吸光分析装置或还原汽化 ICP 发光分光分析装置（也可 ICP 质量分析装置、冷蒸汽原子吸光光度法）进行定量。

(5) 六价铬(CrVI)化合物的定量分析【依据 IEC62321 Annex B、C】

由于铬酸盐处理的部材和其他的材料分析方法不同，因此要加以区别分析。

(5) -A 【金属上经过铬酸盐处理的部材】 【依据 IEC62321 Annex B】

『沸水（或温水）萃取—二苯卡巴肼吸光光度法』

- 样品的表面积提取 50 cm<sup>2</sup> (20~30 cm<sup>2</sup>)，浸入 100℃ (80℃) 的沸水 (温水)，过 10 分钟后萃取。
- 萃取后，除去样品，在萃取液中加入水，调节至 50ml (30ml)，供以分析。
- 样品溶液使用二苯卡巴肼吸光光度法或离子色谱分析法只对六价铬(CrVI)进行选择性的定量。
- 从上述萃取量和样品表面积计算出六价铬(CrVI)萃取量 μg/cm<sup>2</sup>。

IEC62321 中规定了沸水萃取法，但是由于沸水很容易造成烫伤等危险，因此限于本社测定（含交易方），也可应用以往本社的分析方法[Ver1.2]记载的温水萃取法。

不过，温水萃取法的 CrVI 萃取效率为 50%。

表-5 比较了两个方法的萃取条件等。

表-5. 比较沸水萃取法和温水萃取法的条件等(※4)

项目	沸水萃取法	温水萃取法
萃取水温 (°C)	100	80
萃取时间 (分)	10±0.5	10±0.5
样机表面积 (cm <sup>2</sup> ) (※4)	50±5	25±5
萃取水量 (ml)	50	30
萃取效率 (%)	100	50

※4: 上述实验法中，测试结果得到(Cr6+)μg/cm<sup>2</sup>。为了判定是否符合 RoHS，需要求出膜厚、膜比重、萃取效率等，计算出膜中浓度，但铬酸盐膜具有复杂的多核错体构造，膜厚、膜比重等随着温度和湿度变化而变化，所以换算成膜中浓度非常难。因此在 IEC62321 中 0.02μg/cm<sup>2</sup> 也只限于判定 Cr6+ 存在与否的判断标准，没有明确是否符合 RoHS 标准(1000ppm)的判断。

方便起见，假定膜厚 0.25μm，膜比重 4，萃取效率 100%，可以估算出 0.02μg/cm<sup>2</sup> 的膜中 Cr6+ 浓度为 200ppm，所以这个指导方针中沸水萃取法中测定的结果为 0.1μg/cm<sup>2</sup> (温水萃取法的时候，萃取效率假定为 50%，则为 0.05μg/cm<sup>2</sup>)，以此作为是否符合 RoHS 的判定标准。

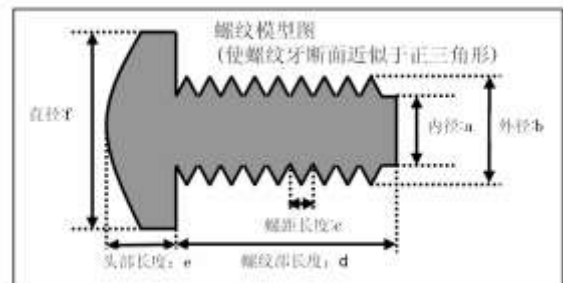
※5: 螺丝的表面积参考 IEC62321 Annex B 中记载的表面积计算公式，或这一页的模式图和近似式得出的表面积计算公式等进行计算。

(近似式) 如果螺钉螺纹部分的截面接近正三角形，则表面积按照下式计算，近似值将比实际表面积大。

螺纹的全表面积 = ① 螺纹头部底部表面积 + ② 螺纹牙部表面积

$$\textcircled{1} \text{ 螺纹头部底部表面积} = \pi \times f \times e + 2 \times \pi \times \left(\frac{f}{2}\right)^2$$

$$\textcircled{2} \text{ 螺纹牙部表面积} = \pi \times \left\{ \left(\frac{b}{2}\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 \right\} \times \frac{d}{c} \times 2 \times \frac{2}{\sqrt{3}}$$



(5) -B 【树脂、涂料、油墨、颜料等均质部材，及电子部件】【依据 IEC62321 Annex C】  
『碱萃取一二苯卡巴肼吸光光度法』

- 粉碎，将通过筛子（ $250\mu\text{m}$ ）的作为样品，称量后通过碱/温水萃取。
- 萃取后，除去样品，将用稀硝酸调整为  $\text{pH}7.5\pm 0.5$  的萃取液作为样品溶液。
- 通过二苯卡巴肼吸光光度法只将溶液样品中的六价铬(CrVI)浓度定量。
- 将定量结果换算成均质部材中的六价铬(CrVI)含有量  $\mu\text{g}/\text{样品重量 g}$ 。
- 另外，将萃取液用 ICP 测定，也可用确认总铬浓度在标准值以下的方法。

由于树脂的六价铬(CrVI)的萃取效率存在显著差别，能否使用各种树脂材料划分的萃取法如下表-6 所示。

表-6.能否使用树脂和碱萃取法

树脂材料	能否使用
PVC、ABS	可
EVAC、PE	不可
其他	实验性地求出萃取效率并修正

(6) 树脂中 PBB、PBDE 的 2 次筛选和定量分析【依据 IEC62321 Ed.2 Part6 案】

对在 1 次筛选的分析结果中判定为灰色地带的样品，最好进行定量分析。  
也可以在定量分析之前，进行 2 次筛选，从分析结果判定为灰色地带后，再进行定量分析。  
PBB、PBDE 的 2 次筛选分析可以使用 Pyro/GC-MS、IAMS, HPLC-UV。

2 次筛选中使用的样品调整（根据装置不同而不同）

- Pyro/GC-MS、IAMS:
  - 样品粉碎成直径  $500\mu\text{m}$  以下后，用以分析。
- HPLC-UV:
  - 样品粉碎成直径  $500\mu\text{m}$  以下后，用适合溶解样品的甲苯、四氢化呋喃等有机溶剂萃取。
  - 萃取使用索格利特萃取法等，使样品溶解或膨润来萃取出 PBB、PBDE。
  - 萃取液使用氧化硅胶等提纯，用以分析。

用 2 次筛选判定灰色地带遵循下式。

$$500\text{ppm} < \text{PBB, PBDE 的分析结果}$$

定量分析使用的样品调整及分析

- 样品粉碎为直径  $500\mu\text{m}$  以下后，用适合溶解样品的甲苯、四氢化呋喃等有机溶剂萃取。
- 萃取使用索格利特萃取法等，使样品溶解或膨润来萃取出 PBB、PBDE。
- 萃取液使用氧化硅胶等提纯，用以分析。
- 样品溶液使用四极杆 GC-MS（气相色谱仪质量分析）装置，或磁场型高分辨率分析装置（GC-HRMS）进行定量。

《垂询方：事務局》

环境安全本部・绿色产品规划推进部

伊納 [inoh.ippei@sharp.co.jp](mailto:inoh.ippei@sharp.co.jp)

tel : 8-611-6544

相原 [aihara.shiroh@sharp.co.jp](mailto:aihara.shiroh@sharp.co.jp)

tel : 8-611-4764

—以上—

简写说明

ICP-OES : 电感耦合等离子体发光分光分析

AAS : 原子吸光分析

ICP-MS : 电感耦合等离子体质量分析

UV-Vis : 紫外可视吸光分析

CV-AAS : 还原气化原子吸光分析

GC-MS : 气相色谱仪质量分析

CV-AFS : 还原汽化原子荧光分析

Pyro/GC-MS:热抽提/GC-MS

IAMS: 离子附着质量分析

HPLC-UV: 高速液体色谱仪-紫外可视吸光分析