

电子产品环保法规和检测方法

The Regulations of Environmental Protection in Electrotechnical Products and its Determination Procedures

石亮政

(广东省电子电器产品监督检验所, 广州 510400)

Shi Liang-zheng

(Guangdong Electronic & Electrical Products Inspection and Supervision Institute, Guangzhou 510400)

摘要: 本文根据 ISO9001、ISO14001 及 OHSAS18001 标准, 为企业进行质量、环境及职业安全健康管理体系统整合并实现一体化管理提出了实施模式。

关键词: 质量管理; 环境管理; 职业安全健康管理; 一体化管理体系

中图分类号: TB114.2

文献标识码: A

文章编号: 1003-0107(2006)06-0054-03

Abstract: According to ISO9001, ISO14001 and OHSAS18001, an implementation model of integrated management system in enterprises is established to integrate the quality, environment and occupational health and safety management systems into one system.

Key words: Quality management; Environment management; Occupational health & safety management; Integrated management system

CLC number: TB114.2

Document code: A

Article ID: 1003-0107(2006)06-0054-03

1. 前言

近几十年来, 人们在享受全球电子电气工业发展所带来的种种快捷舒适的生活的同时, 也越来越多的注意到大量使用电子电器产品所带来的对环境的影响。许多国家已经采取制定和实施法律规范等措施来解决由于大量使用电子产品所带来的废旧物品处理、材料和能耗等问题, 其中电子产品材料中一些特定使用的物质, 如铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬(Cr⁶⁺)以及阻燃性溴化物(如PBB和PBDE等), 将在现行的和正在审议的法律法规中被

禁止使用。著名的法律法规有欧盟 RoHS 指令和我国今年发布的《电子信息产品污染控制管理办法》。随着这些法律法规的颁布和实施, 我国电子电器产品生产企业将面临前所未有的环保挑战, 在未来不到一年的时间, 很可能面临生死存亡的考验。那么, 广大电子产品生产企业应如何采取措施, 应对这些挑战呢? 本文将从法律法规和相关产品检测等方面作详细介绍。

2. 国内外相关法律法规

2003年1月23日, 欧盟颁布

了著名的 RoHS 指令, 即《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质指令》(the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment)。该指令规定, 从2006年7月1日开始, 进入欧盟市场的电子电气设备产品中所含有的6种有害物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯PBB和多溴二苯醚PBDE)不得超出规定的限值, 即在任何均质材料(Homogeneous Material)中镉的含量不得超过重量百分比0.01%, 铅、汞、六价铬、

表 4-3 两个样品提取方法(索氏提取和聚合物溶解法)对多溴二苯醚重复进样分析结果

聚合物提取结果

Sums	replicate 1	replicate 2	replicate 3	replicate 4	replicate 5	s.d.
HexaBDEs	9.1%	9.5%	8.9%	8.7%	9.1%	0.3%
HeptaBDEs	53.3%	52.5%	51.7%	53.1%	53.1%	0.7%
OctaBDEs	29.5%	29.5%	30.7%	29.5%	29.8%	0.5%
NonaBDEs	8.0%	8.4%	8.6%	8.7%	8.1%	0.3%

聚合物溶解法提取结果

Sums	replicate 1	replicate 2	replicate 3	s.d.
HexaBDEs	9.9%	10.0%	9.7%	0.2%
HeptaBDEs	55.3%	56.2%	55.9%	0.5%
OctaBDEs	34.8%	33.8%	34.4%	0.5%

s.d. 代表标准偏差(standard deviation)

没有检测到tri-DEs, tetraBDEs, pentaBDEs, 或decaBDE。

Agilent Technologies.p.8.

[6] Huber, S. and K. Ballschmiter, Characterisation of five technical mixtures of brominated flame retardants. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2001. 371(6): p. 882-890.

[7] Zhang, Q., et al., Rapid Communications in Mass Spectrometry, in preparation.

多溴联苯 PBB 和多溴二苯醚 PBDE 的含量不得超过重量比 0.1%。RoHS 指令所规范的电子电气设备共有 8 大类 123 种, 电子产品包含在第 4 类(用户设备: 音响影像设备)中。从保护环境和人类健康的目的出发, 同时考虑科学和技术发展的因素, 如果六种有害物质的去除或者其替代品在科技上不现实, 或者替代品对环境、健康和消费者安全造成的负面影响大于它的益处时, RoHS 指令规定这些物质可以使用, 并在附件中列出了豁免条款。

在国内, 国家信息产业部联合发展与改革委员会、商务部、海关总署、工商总局、质检总局和环保总局颁布了《电子信息产品污染控制管理办法》(以下简称《管理办法》)。《管理办法》的核心内容有四项: (1) 电子信息产品的设计与生产要采用环保和便于再生利用的方案; (2) 电子信息产品进入市场需要标注其所含有的有害物质或元素的名称与含量, 标注环保使用期限、是否可以回收利用; (3) 进入电子信息产品污染控制重点管理目录的产品将被禁止或限制使用铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬(Cr6+)以及阻燃性溴化物(如 PBB 和 PBDE 等等六种有害物质或元素; (4) 电子信息产品中的有害物质或元素的控制纳入 3C 管理。

有人可能会认为《管理办法》和欧盟 RoHS 指令是相同的, 其实这两个法规还是有不同之处的, 表 2-1 对它们的异同之处作了详细对比。

3. 有害物质的检测

为保证电子产品符合环保法律法规的要求, 必须对电子产品所使用的任何均质材料进行检测分析。为了从源头上控制有害物质的使用, 生产商一般会要求上游供应商提供的原材料或元器件符合环保法律法规要求的证明。但是产品供应链上任一环节出现问题都可能导

致最终的整机产品不合格。因此, 电子产品的最终供应商除了建立自己的环保供应系统外, 还需对购入的各种材料和元器件进行有害物质检验, 确保产品的环保性。我们知道, 一个典型的电子产品是由数十甚至上万个的单独的零部件如集成电路(IC)、分立元件(电阻、电容、二极管等)、电线、电缆、印刷线路板、连接器、紧固件、传感器等组成, 而每件零部件由一种或数种均质材料组成。因此, 一台电子产品所含有的均质材料即使不上千种, 也会有上百种, 如果这些均质材料逐一进行检测的话, 由于检测费用、时间和样品制备的限制, 这是企业难以承受的。

为了解决这难题, 建议把测试重点放在选择产品的“高危”区域, 这样可在合理的期限和成本预算中完成测试。表 3-1 给出了电子产品中可能含有的有害物质的材料或元件。

关于六种有害物质含量(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯 PBB 和

多溴二苯醚 PBDE) 的检测方法, 目前国内外尚无统一的检测标准, 本文结合文献报道和笔者的检测实践, 在表 3-2 中列出了目前普遍使用的分析方法。

对电子产品中有害物质含量进行分析时, 除了 X 射线分析法(EDX)以外, 都需要对样品必须进行预处理, 使其液化才能进行分析。预处理时, 必须注意如下原则: 多元素要均匀的溶解在同一溶液中; 不得使样品中的元素挥发或沉淀, 从而造成样品损失; 不得溶入其它物质, 造成污染; 被测溶液应长期稳定; 要考虑试剂对被测样品的干扰。

3.1 检测前的预处理方法

根据表 3-2 列举的预处理方法, 下面逐一进行介绍:

3.1.1 微波消解法(适用于聚合材料)

固体样品不可超过 0.50g, 油性或含油性物质的样品不可超过

表 2-1 《管理办法》和欧盟 RoHS 指令对比

项目	不同之处	相同之处
中国《管理办法》	1. 无需转换, 可以直接实施; 2. 对象为电子信息产品 3. 2007 年 3 月 1 日开始实施 4. 实施时需要标准和“目录”支撑 5. 实施“3C”强制性认证	1. 都是法律性文件 2. 主要目的是为实现有害物质的控制 3. 禁止和限制使用有害物质都是铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯 PBB 和多溴二苯醚 PBDE
欧盟 RoHS 指令	1. 指令无直接约束力, 需转换为各成员国法律才可以实施 2. 对象为交流电不超过 1000V、直流电不超过 1500V 的电子电气设备 3. 实施时间为 2006 年 7 月 1 日 4. 强制性认证, 还需要自我声明	

表 3-1 电子产品中可能含有的有害物质的材料或元件

材料	所含有害物质	功能
塑料的外壳、紧固件、夹具、螺丝等	铅、镉	塑料添加剂、塑料着色剂
	PBB、PBDE	阻燃剂
玻璃和陶瓷	铅	玻璃添加剂
金属的外壳、紧固件、夹具、螺丝等	六价铬	镀层
电缆、电线	铅、镉	塑料添加剂、稳定剂
印刷线路板	铅	焊料、末道漆
电子元件	铅	末道漆、焊料
墨水	铅、镉、六价铬	添加剂
开关、继电器	汞	开关/继电器的组成
电灯泡	汞	日光灯中使用
装饰牌、按钮等	汞	塑料添加剂、固化剂

0.25g。将准确称量好的样品放置于微波消解瓶中，加入 9 ± 0.1 mL 硝酸，2 mL 30%过氧化氢，对于玻璃、陶瓷等含硅质较多的材料，需要补加适量的氢氟酸： SiO_2 含量超过70%，可能需要加入超过3 mL 氢氟酸； SiO_2 含量低于10%，则只需加入0~0.5 mL 氢氟酸即可。

盖上消解瓶盖并拧紧，将之置于微波消解装置中，设定程序进行微波消解：以5.5 min 升温至 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ，并在 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 恒温9.5 min。待消解罐完全冷却至室温后，打开消解罐（在通风厨中进行），将消解液转移到100 mL 容量瓶中，用水冲洗消解瓶内胆及盖（3~4次），并将洗涤液并入50 mL 容量瓶中，用水定容。如使用了氢氟酸，则需加入适量的硼酸与氟配位，以此来保护石英等离子炬。如有溶液不澄清透明，或有沉淀产生，过滤，保留滤液待测（滤渣可通过适当的手段如EDX 再进行检测，以确定是否有目标元素及其丢失的量）。

3.1.2 凯氏瓶法（适用于聚合材料）

称取0.2g 样品放于已清洗好的干燥的凯氏瓶中，分别加入4 mL 硫酸、1 mL 硝酸和1 mL 过氧化氢，在专用的电热套上加热20 min（约 300°C ）。当凯氏瓶内的样品溶液变黑均匀炭化后（没有固体颗粒），将凯氏瓶从加热装置中取下，冷却，加入2 mL 硝酸和1 mL 过氧化氢（过氧化氢需滴加，以免反应过于剧烈），进一步加热15 min（约 350°C ）。重复此步骤，直到凯氏瓶中的样品溶液变为

淡黄色澄清透明后，停止加热。自然冷却到室温后，并将溶液转移到20 mL 容量瓶中，并用水定容。

3.1.3 干灰化法（适用于聚合材料）

称取0.2g 样品放在石英坩埚中，用适量硫酸浸润样品，在电热板上加热（溶解）至硫酸冒白烟，继续加热一直到白烟变淡。将石英坩埚放入马弗炉中， 450°C 进行灰化（升温时间为2 h，恒温时间为5 h）。灰化后，在石英坩埚中加入少量硝酸，在电热板上加热，至灰化物溶解，定容至20 mL。

3.1.4 常规酸消解法（适用于金属材料）

称取样品0.5~1.0g 到烧杯中，加入3 mL 水、3 mL 硝酸，盖上表面皿，等待反应平息。如果样品尚有残留，将烧杯放置于电热板上加热反应，可补加1~2 mL 硝酸，直到样品完全溶解。硝酸不能溶解的金属或合金，可补加5~10 mL 盐酸。如仍有样品残留，可加热直到样品溶解为止。冷却，将溶液转移到100 mL 容量瓶中，用水冲洗烧杯及表面皿内侧，将冲洗液并入容量瓶中，用水定容。

3.1.5 溶剂萃取

称取0.5~5.0g 样品，放入纤维素套管中，然后将其放至安装好的索氏提取装置中，加入1.5倍虹吸管体积的1:1的丙酮和正己烷到接收瓶中，抽提24 h，每秒流速1~2滴（约升温至 60°C ）。将提取液浓

缩至5 mL，加浓硫酸（6.6）5 mL，振荡，用离心机（5.5）3000 r/min 离心15 min，取出甲苯提取液，再用5 mL 甲苯分两次洗涤浓硫酸层，净化后用甲苯定容。

沸水提取、碱式提取和有机溶剂溶解等方法较为简单，在此不作介绍。

3.2 有害物质的检测

对样品做完前处理，获得检测溶液后，须选择适当的检测仪器进行检测。下面对各种有害物质的检测方法进行介绍。

3.2.1 铅、汞、镉的检测方法

目前主要的电子产品中重金属（铅、汞、镉）含量的检测方法有两种：

3.2.1.1 吸收光谱(AA)法

该方法又可分为火焰原子吸收光谱(FLAAS)和石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)。火焰原子吸收法测定微量金属元素已有很长的发展历史，该方法的主要原理是各种元素的原子能够吸收其特定波长的光能，而吸收的能量值与该光路中该元素的数目成正比，用特定波长的光照射这些原子，测量该波长的光被吸收的程度，用标准溶液制成校正曲线，根据被吸收光的光量求出被测元素的含量；石墨炉原子吸收光谱是在火焰原子吸收光谱的基础上发展起来的一种测定金属元素方法，它是利用加热石墨管产生的热量将被测元素原子化，该方法弥补了火焰原

表3-2 电子产品中有害物质检测方法

测试项目	检测标准	预处理方法	仪器设备	快速检测法
镉及其化合物	EPA3050B EPA3052 EN1122:2001.91 EPA6010B	微波消解法 凯氏瓶法 干灰化法 常规酸消解法	AA、 ICP-AES ICP-MS	EDX
六价铬及其化合物	EPA3060A、EPA7196ISO 3613	沸水提取、碱式提取	UV	EDX作为总铬检测
铅及其化合物	EPA3050B/EPA3052/EPA6010B	微波消解法/常规酸消解法	AA/ICP-AES/ICP-MS	EDX
汞及其化合物	EPA3050B/EPA3052/EPA6010B	微波消解法/常规酸消解法	AA/ICP-AES/ICP-MS	EDX
聚溴联苯(PBB)	EPA 8270c/EPA8275A/EPA3540C	溶剂萃取、有机溶剂溶解	GCMS	EDX作为总溴检测/FTIR
聚溴二苯醚(PBDE)	EPA 8270c/EPA8275A/EPA3540C	溶剂萃取、有机溶剂溶解	GCMS	EDX作为总溴检测/FTIR

子吸收光谱不能测定的原子化温度高、难原子化的金属元素的缺陷,对原子化温度高的元素予以准确测定,但该方法也存在着不足,即对于原子化温度低的元素,其测定准确度较火焰原子吸收要低。

3.2.1.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法

该方法是以电感耦合等离子炬为激发光源、原子化装置或离子源的一类新型光谱分析方法。ICP-AES具有温度高(6000-10000K,几乎所有元素都能气化、电离、激发),化学干扰少,火焰稳定,快速灵敏,操作简单等优点,是目前发射光谱法中较有竞争力的一种方法,同时它也存在光谱干扰和酸干扰等缺点。

3.2.2 多溴联苯和多溴二苯醚的检测方法-气相色谱质谱分析(GCMS)法

该方法将多组份混合物样品经过毛细管柱分离,得到各个单一组分,由于各组份分子质量大小不同,流出毛细管柱的时间就不同,因此各组份沿时间顺序随同载气进入离子源,被电离成碎片(离子),这些不同质量数的带电离子在电场

或磁场中的运动不同,经质量分析器和检测器检测,可给出单一组分的质谱图,根据对所得质谱图进行计算机检索和谱图解析的结果,便可以对这些单一组分进行定性、定量分析,其优点在于定性和定量检测能力强,不破坏分子结构,而且可以同时多组份分析,且具有较快的响应速度。

3.2.3 六价格的检测方法-紫外可见光光度分析(UV)法

这是基于物质分子的紫外-可见吸收光谱而建立的一种定性、定量分析方法。

4. 结论

由于环保法律法规的实施,电子产品生产企业除了要对电子产品的性能、安全和电磁兼容等项目进行检测外,还需要对产品所使用材料中的有害物质含量进行检测,这无疑增加了企业的检测费用和时间成本。但是,如果电子产品生产企业及早做好准备,建立起严格的环保材料供应链,同时有针对性选检测对象,则可以降低检测成本,缩短检测时间,顺利跨过环保问题这一道坎。◆

参考文献:

- [1] RoHS 指令, 欧盟议会和欧盟理事会 2002/95/EC
- [2] 电子信息产品污染控制管理办法[S]. 国家信息产业部等7部委
- [3] RoHS&WEEE 工作信息简报(第二期), 全国电工电子产品与环境标准化工作组
- [4] IEC 62321 Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electrotechnical Products, IEC 国际电工委员会
- [5] EPA 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
- [6] EN1122:2001, Plastics-Determination of cadmium-Wet decomposition method.
- [7] EPA 6010B, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
- [5] EPA 3050B Rev.2:1996, Acid digestion of sediments, sludges, and soils.
- [8] EPA 8275A:1996, Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using Thermal Extraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TE/GC/MS).
- [9] EPA 8270c:1996, Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry.
- [10] ISO 3613:2000 (E), "Chromate Conversion Coatings on Zinc, Cadmium, Aluminum-Zinc Alloys and Zinc-Aluminum Alloys---Test Methods"

《电子信息产品污染控制管理办法》问答

问:《管理办法》中没有类似于欧盟 RoHS 指令一样的任何关于豁免的条款,以及要求豁免的方法,这是为什么?

答:欧盟 RoHS 指令首先将所有直流电 1500 伏特以下、交流电 1000 伏特以下的电子电气产品全部放入约束的范围,然后就其中所谓“技术尚不成熟、经济上不可行”的产品进行“豁免”,欧盟的“豁免”不是无限期的;但《管理办法》对有毒有害物质的控制采用了“目录管理”的模式,与欧盟 RoHS 指令采用的方法不同,《管理办法》设置了一个“电子信息产品污染控制重点管理目录”,这个目录一开始是空的,随着时间的推移,那些“技术上已经成熟、经济上尚可行”的实现了有毒有害物质替代的或者符合了限量标准的产品将被放入目录,不放入目录就意味着暂时被“豁免”。因此,《管理办法》不需要、也没有必要设置关于豁免内容的条款。

信息产业部