

RoHS限用物質檢測實務

塑膠中心 張家彰

張家彰 Cliff Chang

- 現任PIDC驗證部專案工程師
 - RoHS分析技術開發
 - 協助PIDC驗證部取得CNLA重金屬分析認證
- 學歷
 - 英國新堡大學 生物科技碩士
 - 台灣大學 化學工程學士
- 專長
 - 微量化學分析
 - 生物性環境復育



課程大綱

- 重金屬(鉛、鎘、汞、六價鉻)分析方法
- 溴系耐燃劑(PBBs & PBDEs)分析方法
- 限用物質分析流程
- 限用物質分析實例

重金屬分析方法

Analysis Techniques of Specific Heavy Metals

Target Analytes

- 鉛金屬及其化合物
- 鎘金屬及其化合物
- 汞金屬及其化合物
- 六價鉻化合物

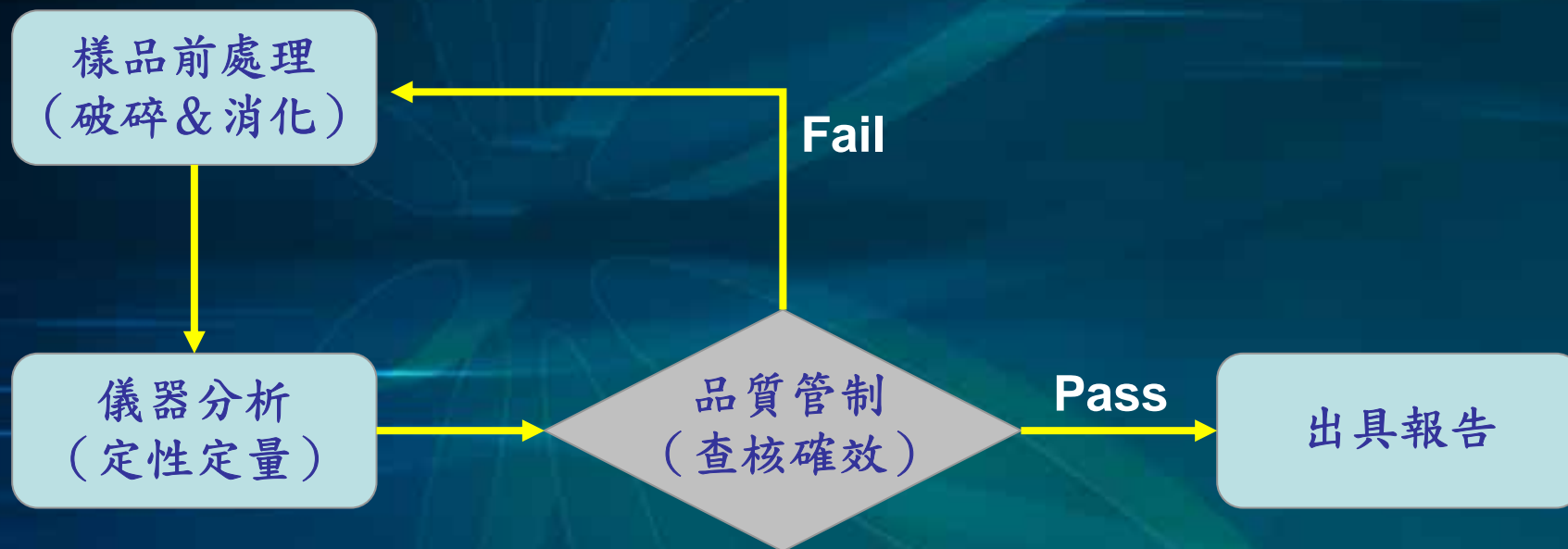
Where Is Heavy Metals?

- 部品：鉛錫、PCB、PCB元件、開關、電極、半導體、電子陶瓷
- 助劑：催化劑、安定劑、硬化劑、潤滑劑、氧化劑、防腐劑、殺菌劑
- 顏料：色母、油漆、塗料、染料、油墨
- 電池、蓄電池、電鍍液、防鏽液
- 電鍍層、表面塗層

Regulations & Methods

- Pb, Cd, Hg
 - US EPA Method 3050B, 3052, 6010C...
 - EN 1122
 - NIEA, CNS Methods
- Cr⁶⁺
 - US EPA Method 3060A, 7196A
- Currently, only ONE method is specially designed for analysis of heavy metals in plastics.

Simplified Analysis Flowchart



Different Analysis Procedures

- 鉛、鎘、汞

- 樣品處理：強酸消化(全數破壞基質並轉為液體)。

- 儀器分析：放射／吸收光譜儀(ICP、AA)。

- 六價鉻

- 樣品處理：強鹼萃取(僅溶出金屬離子)。

- 儀器分析：紫外線／可見光光譜儀(UV/VIS)。

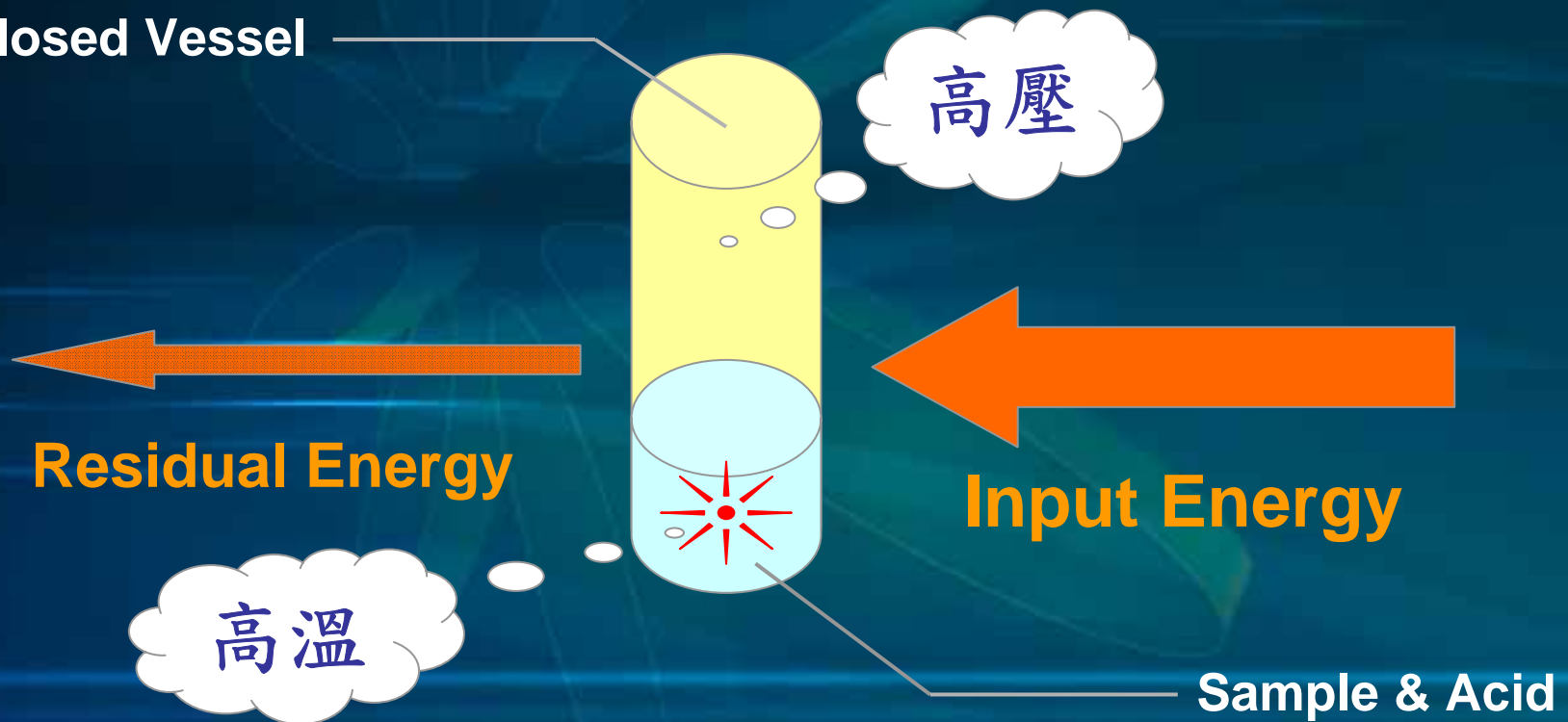
Pb, Cd, Hg – Sample Pretreatment

- 微波消化(Microwave-assisted Acid digestion)
 - 經由微波加熱的輔助，以強酸在高溫、高壓的密閉環境中，快速分解樣品中的有機物質。
 - 必須嚴格監控溫度與壓力。
 - US EPA Method 3052。

Sample Pretreatment

- 微波消化基本原理

Closed Vessel



Pb, Cd, Hg – Sample Pretreatment

- 微波消化的優點
 - 操作快速。
 - 不需大量強酸。
 - 加熱性均勻。
 - 減少操作人員暴露於強酸蒸氣中的機會。

Pb, Cd, Hg – Quantitative Analysis

- ICP-OES (感應耦合電漿原子發射光譜儀)
 - 以光的放出量來測量氣相原子的濃度。
 - 多元素同時分析能力、分析速度快。
 - 線性範圍寬，但部分元素之偵測靈敏度較低。
- AA (原子吸收光譜儀)
 - 以光的吸收量來測量氣相原子的濃度。
 - 一次僅能分析一種元素(需選擇光源)。
 - 靈敏度與選擇性高。

Pb, Cd, Hg – Quantitative Analysis

- 以不同濃度的標準溶液建立檢量線 (Calibration Line)。
- 依序分析方法空白與樣品檢液。
- 根據檢量線計算樣品檢液中金屬離子濃度。

Cr⁶⁺ – Sample Pretreatment

- 鹼液萃取(Alkaline Extraction)
 - 分析六價鉻專用方法，需嚴格控制pH值。
 - 樣品以NaOH / Na₂CO₃溶液配合磷酸鹽緩衝液在90°C、pH11.5以上進行萃取。
 - 萃取液以二苯基二胺脲呈色後進行定量分析。
 - US EPA Method 3060A。

Cr⁶⁺ – Quantitative Analysis

- UV-VIS (紫外線/可見光 分光光度計)
 - 在波長540nm處，以光吸收度進行六價鉻定量分析。
 - 建立檢量線、分析方法空白與樣品萃取液、計算樣品中六價鉻濃度。

Quality Control

- 為何需要進行品質管制(QC)？
 - 提供精密而正確的分析結果是分析實驗室的責任。
 - 分析程序中可能因為藥品、儀器、樣品、方法或人為因素而引入各種誤差，造成錯誤的分析結果(金屬離子回收率偏差)。
 - 唯有經過QC程序才能確認分析結果是正確且可被接受的。

Quality Control

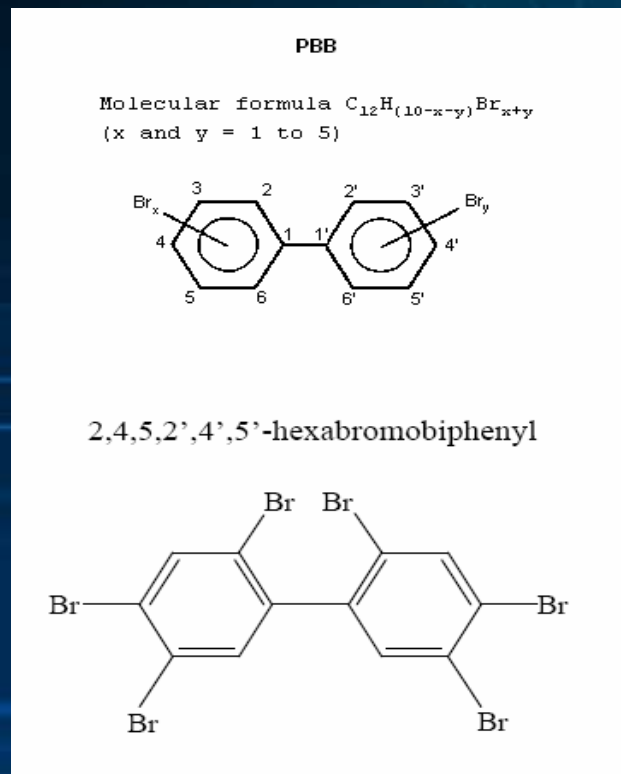
- 常見的QC方法
 - 方法空白(Method blank)
 - 檢量線確認(Calibration verification)
 - 檢量線回歸係數($R^2 > 0.995$)
 - 檢量線範圍(Calibration range)
 - 回收率分析(Spiking / Surrogate analysis)
 - 相對差異百分比(Relative percent difference)
 - 消化後添加分析(Post-digestion spiking)
 - 偵測極限(Method detection limit, MDL)

溴耐燃劑分析技術探討

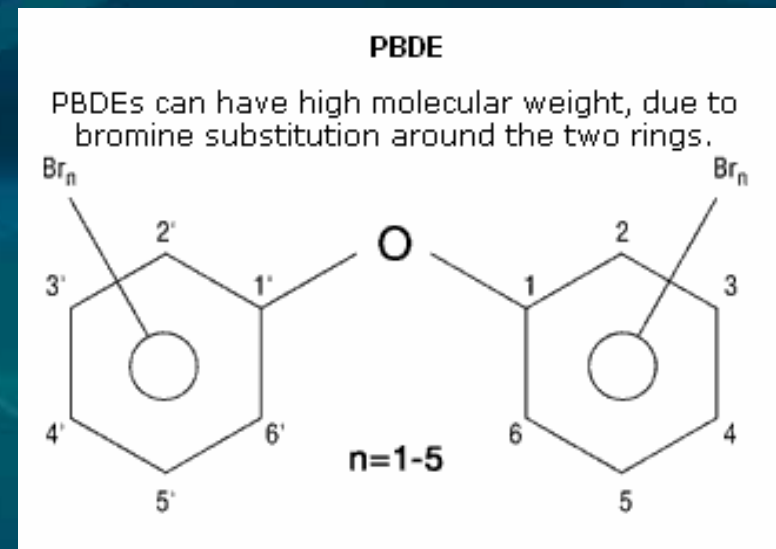
Analysis Techniques of Specific Brominated Flame Retardants

PBBs & PBDEs

- 多溴聯苯(PBBs)



- 多溴聯苯醚(PBDEs)



PBBs & PBDEs

- 常被用作難燃劑的PBBs與PBDEs
 - Penta-BB/BDE(五溴聯苯／聯苯醚)
 - Octa-BB/BDE (八溴聯苯／聯苯醚)
 - Deca-BB/BDE (十溴聯苯／聯苯醚)
 - 除了十溴聯苯醚以外，其他的PBBs與PBDEs在臺灣已有多多年未被使用。
 - 中國大陸地區&回收料中仍可能含有多種PBBs與PBDEs。

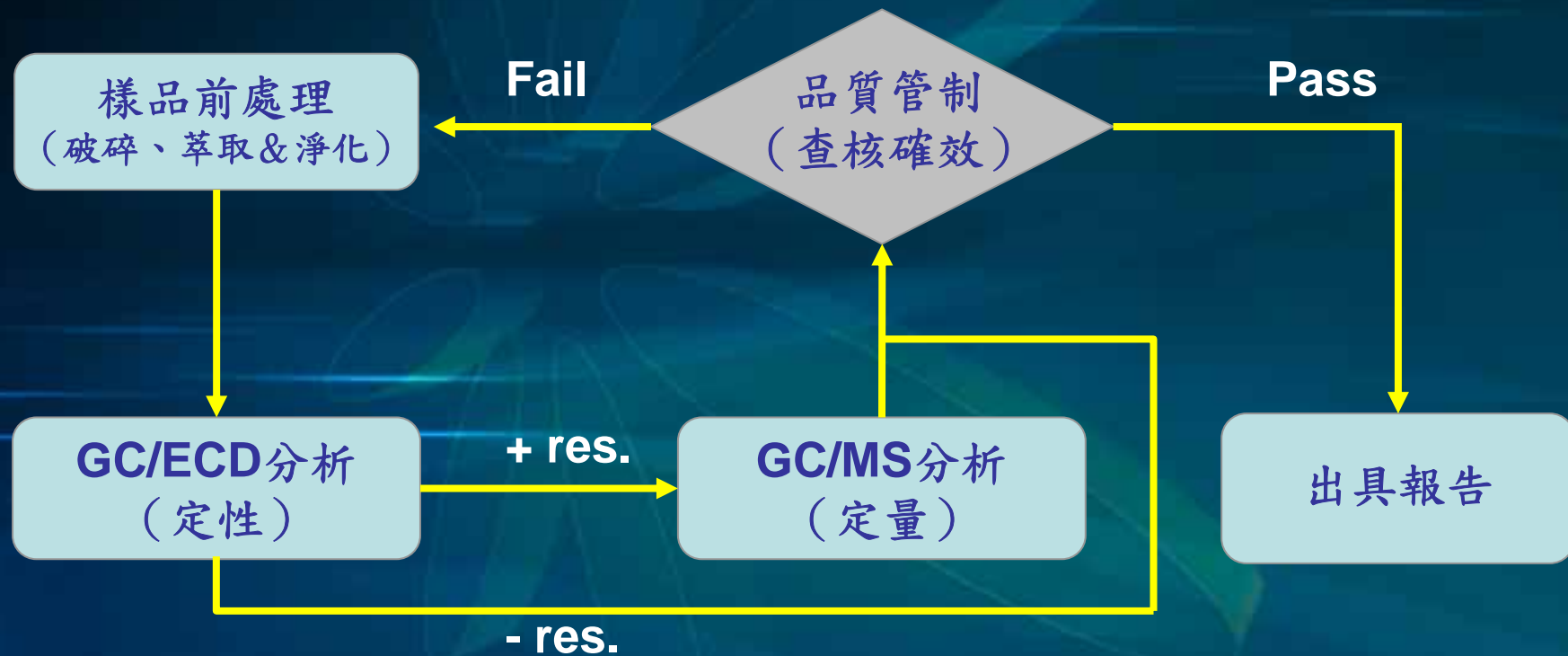
PBBs & PBDEs

- 為何PBBs與PBDEs難以分析？
 - PBBs與PBDEs均由209種同源物組成(亦即各有209種化合物可被稱為PBB或PBDE)。
 - 高分子量(最高960)，儀器需具備偵測高分子量的能力。
 - 高沸點，儀器難以氣化分析。
 - 容易熱裂解或遭受光分解。

Regulations & Methods

- Currently, **NO** test method is specified for PBBs & PBDEs analysis!
- US EPA Method 8082A, 8270C as reference
- US EPA is now drafting a new method (Method 1614) specially for PBDEs analysis.

Simplified Analysis Flowchart

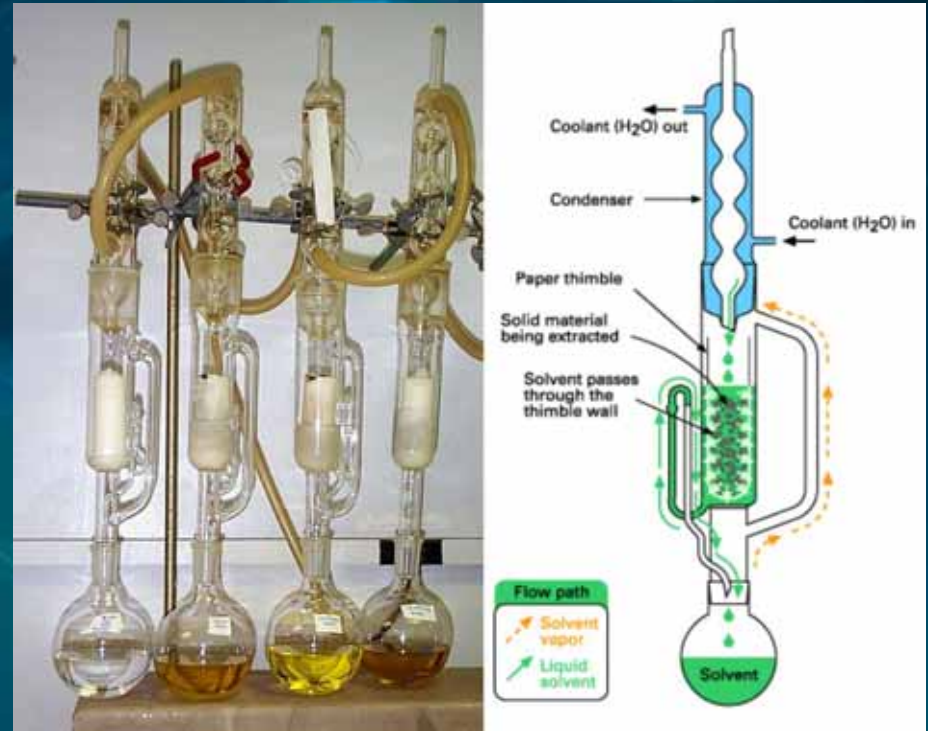


Analysis Procedure

- 樣品前處理
 - 索氏萃取(S Soxhlet Extraction)或微波萃取(Microwave Extraction)。
 - 萃取液淨化(Cleanup)。
- 儀器分析
 - GC/ECD and/or GC/MS。

Sample Pretreatment

- 索氏萃取
 - 萃取的基準方法 (Benchmark method)。
 - 成本便宜。
 - 速度緩慢。
 - 需要大量溶劑，並可能需要濃縮。
 - US EPA Method 3540



Sample Pretreatment

- 微波萃取

- 以微波加熱方式，在密閉環境下快速而均勻的進行溶劑萃取。
- 僅需少量溶劑，但能使用的溶劑有限。
- 成本較索氏萃取高。
- US EPA Method 3546。

Sample Pretreatment

- 可能使用之溶劑
 - 甲苯
 - 正己烷
 - 丙酮
 - 二氯甲烷
- 可以不同比例混合調配萃取溶劑。
- 使用微波萃取則需注意溶劑是否能被微波有效加熱。

Qualitative Analysis

- 樣品萃取液注入氣相層析儀(GC)中，將各種化合物分離。
- 經分離的化合物，先以電子捕捉偵測器(ECD)過濾是否有鹵素化合物存在。
- 若ECD中出現鹵素化合物反應，再以質譜儀(MS)確認該化合物是否為PBBs或PBDEs。

Quantitative Analysis

- 以不同濃度的標準溶液配合內部標準溶液建立檢量線。
- 分析方法空白與樣品檢液(均含有內部標準溶液)。
- 根據檢量線計算樣品中所含PBBs與PBDEs含量。
- 實際上，以內部標準溶液進行定量，其程序與方法十分複雜，但較精準。

Quality Control

- 常見的QC方法
 - GC的QC手法不但繁多而且相當複雜，有興趣者可參考US EPA Method 8000，或環檢所「層析方法總則」。
 - 方法空白。
 - 檢量線(校正、範圍、回歸係數...)。
 - 回收率分析。
 - 需訂立方法偵測極限。

PIDC分析流程解説

Analysis Procedure in PIDC

Our Mission

- 正確分析受測物件中鉛、鎘、汞、六價鉻、PBBs、PBDEs或其他指定限用物質之含量。
- 判定受測物件之限用物質含量是否符合客戶或相關法規之要求。

Essential Procedures

- 接受分析委託並收件。
- 實驗室分析。
 - 擬定分析計畫。
 - 依分析計畫拆解、取樣並破碎受測物件。
 - 依分析計畫進行樣品前處理與儀器分析。
 - 品質管制。
- 結果計算與審核。
- 出具報告。

客戶要求

法規條文

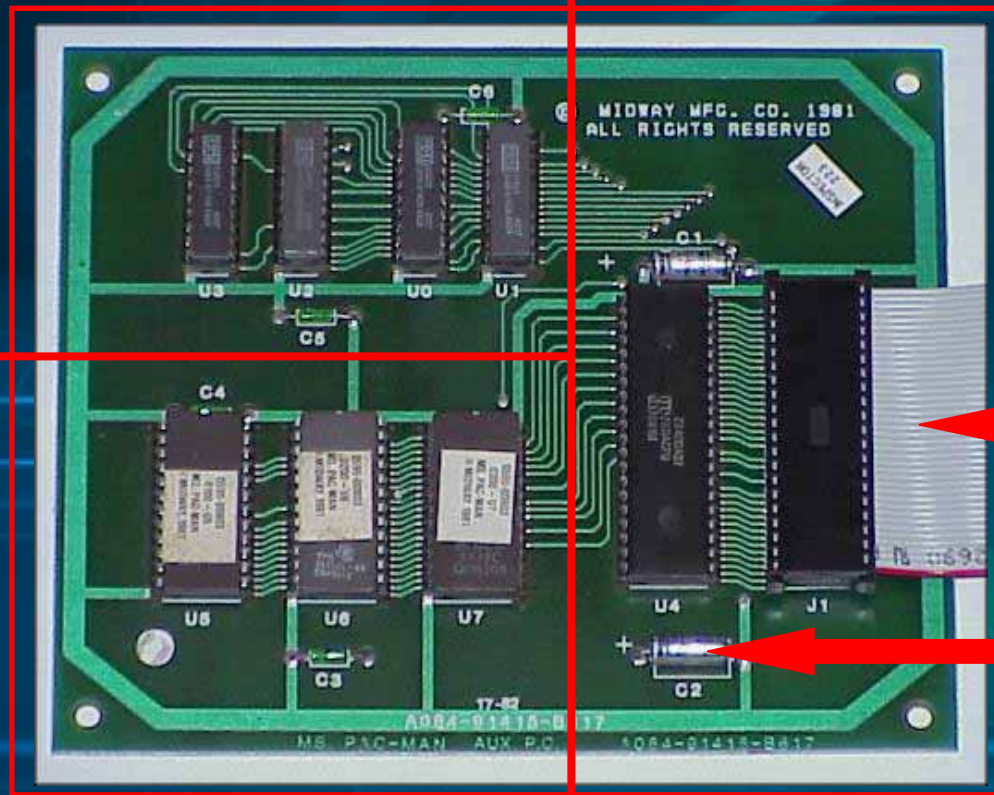
分析計畫
(SOP)

品質管制

實驗室能力

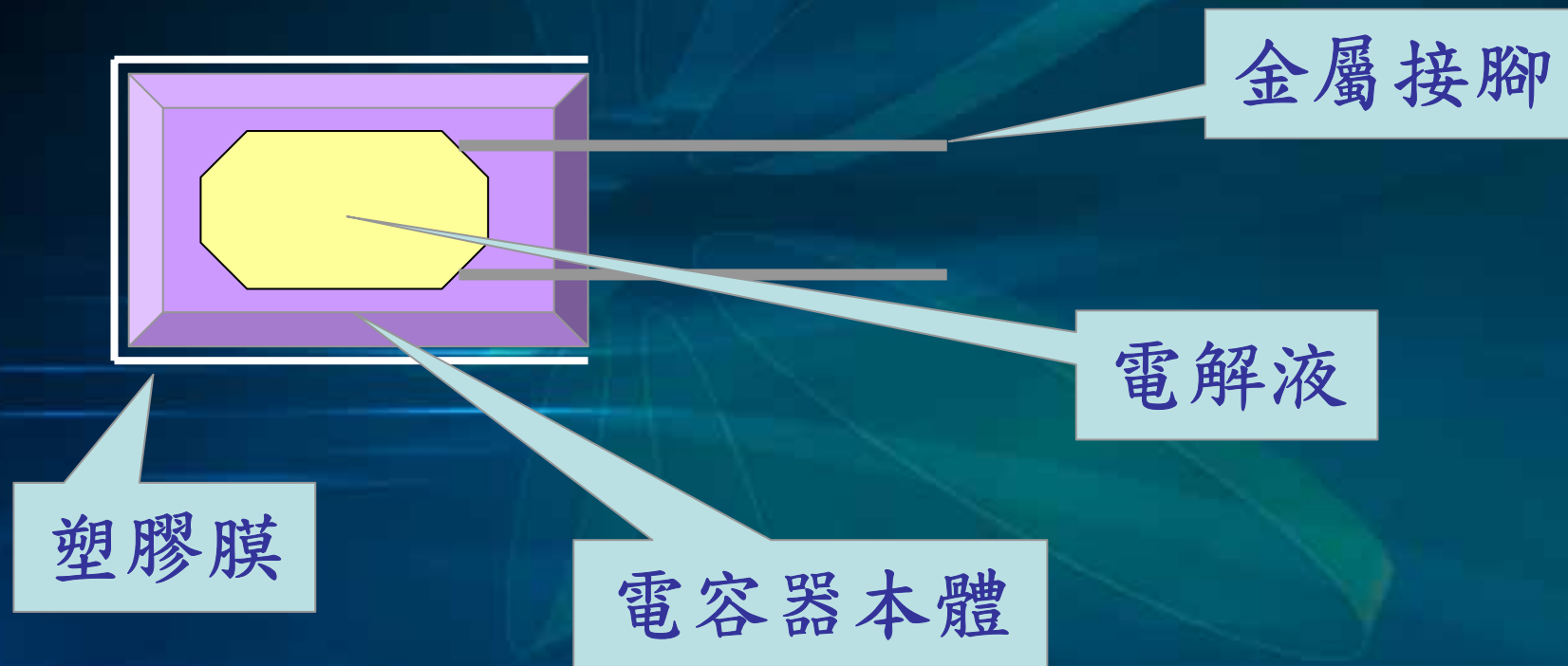
Sampling

- 根據客戶或法規的要求，取樣方式也可能不同



Sampling

- 依循RoHS指令的取樣方法



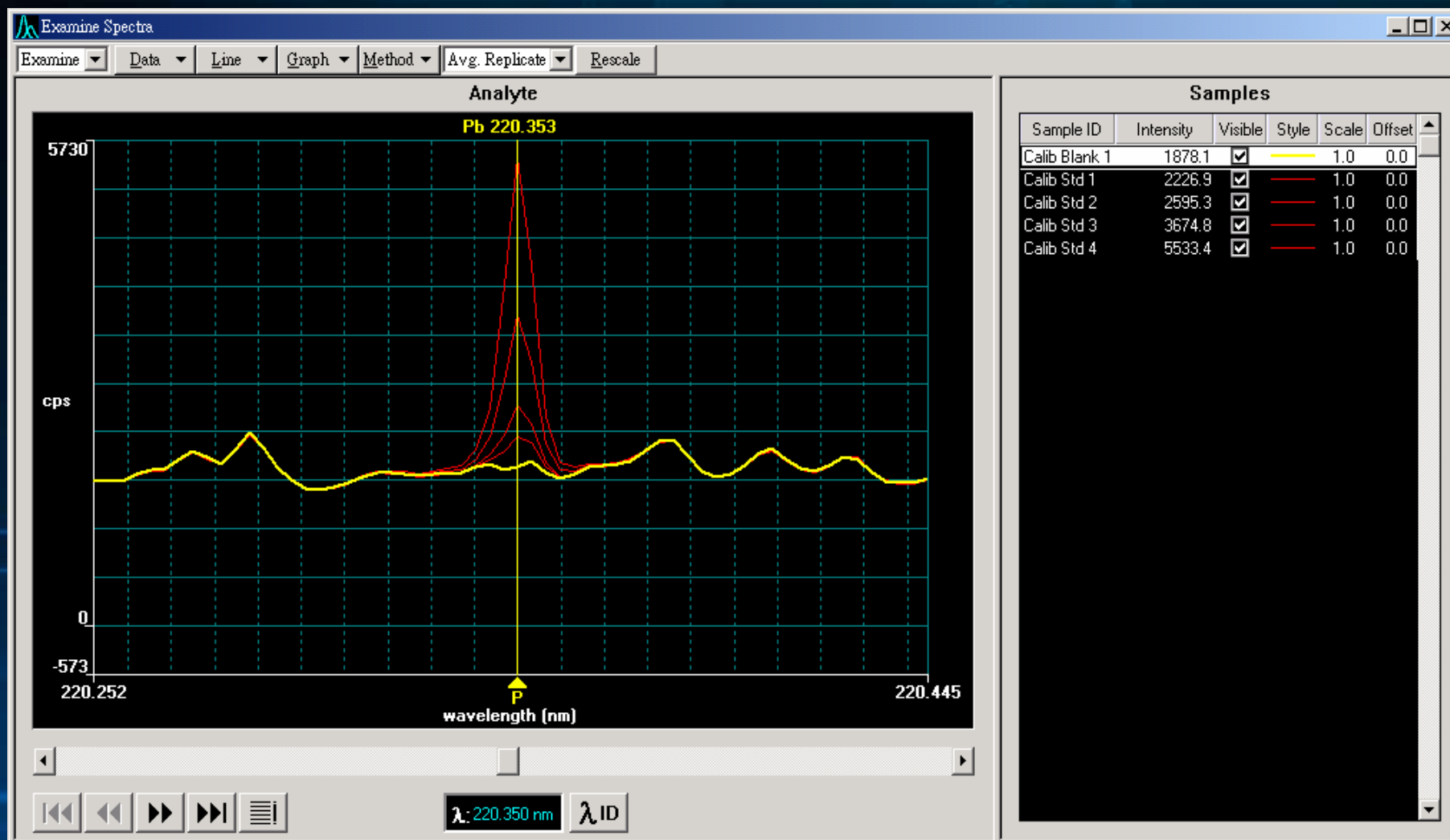
Uniqueness of PIDC

- ICP-OES搭配連續流動式氫化物生成裝置 (FIAS)，可有效提升汞與砷的偵測靈敏度 (MDL of Hg=1ppb & As=2ppb in house)。
- 全自動控制程序與溫度的六價鉻萃取步驟。
- 以ECD與MS嚴密分析溴系難燃劑。
- 遵循法規的品質管制程序。

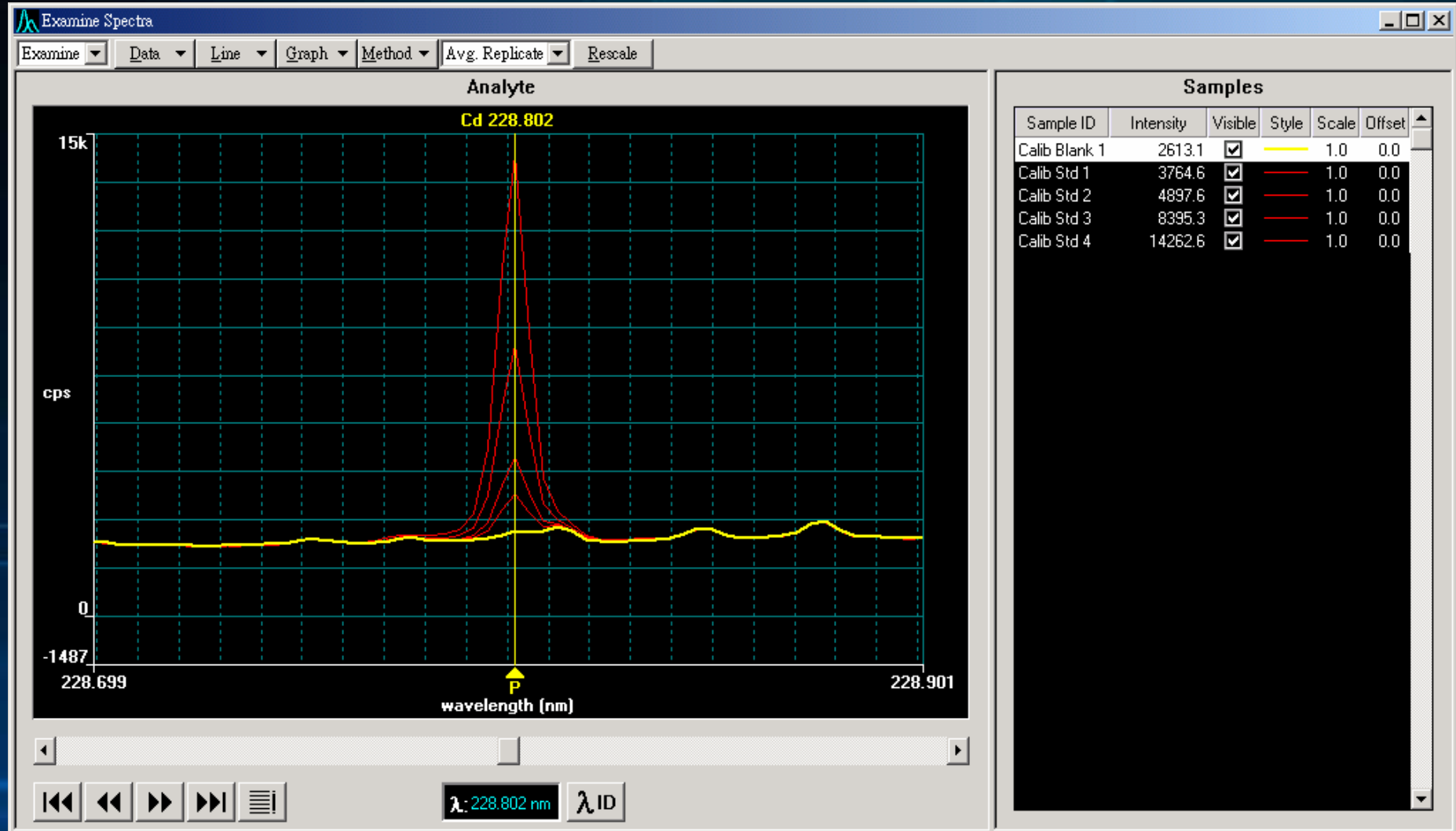
實際分析案例探討

Case Study

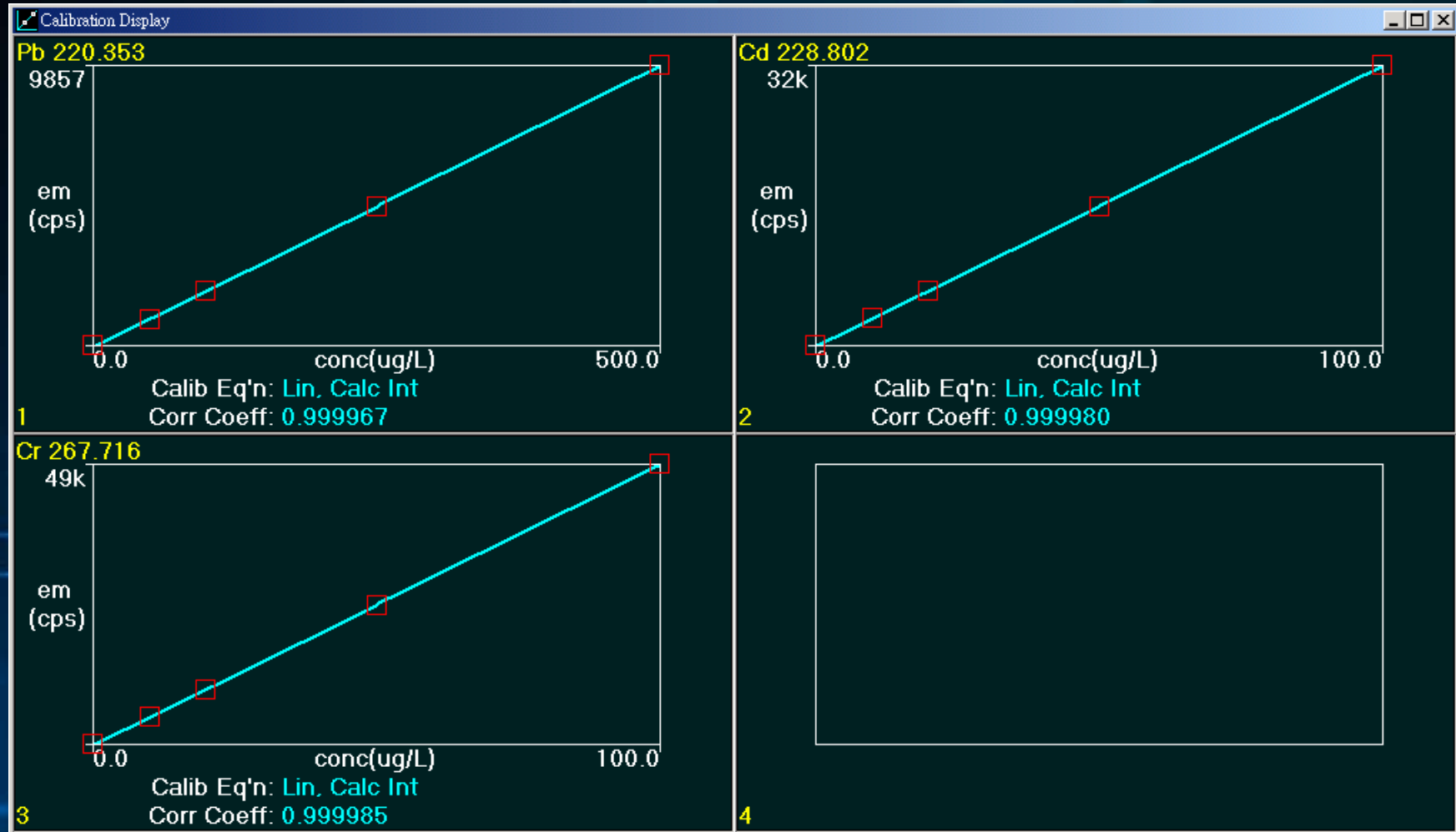
Pb



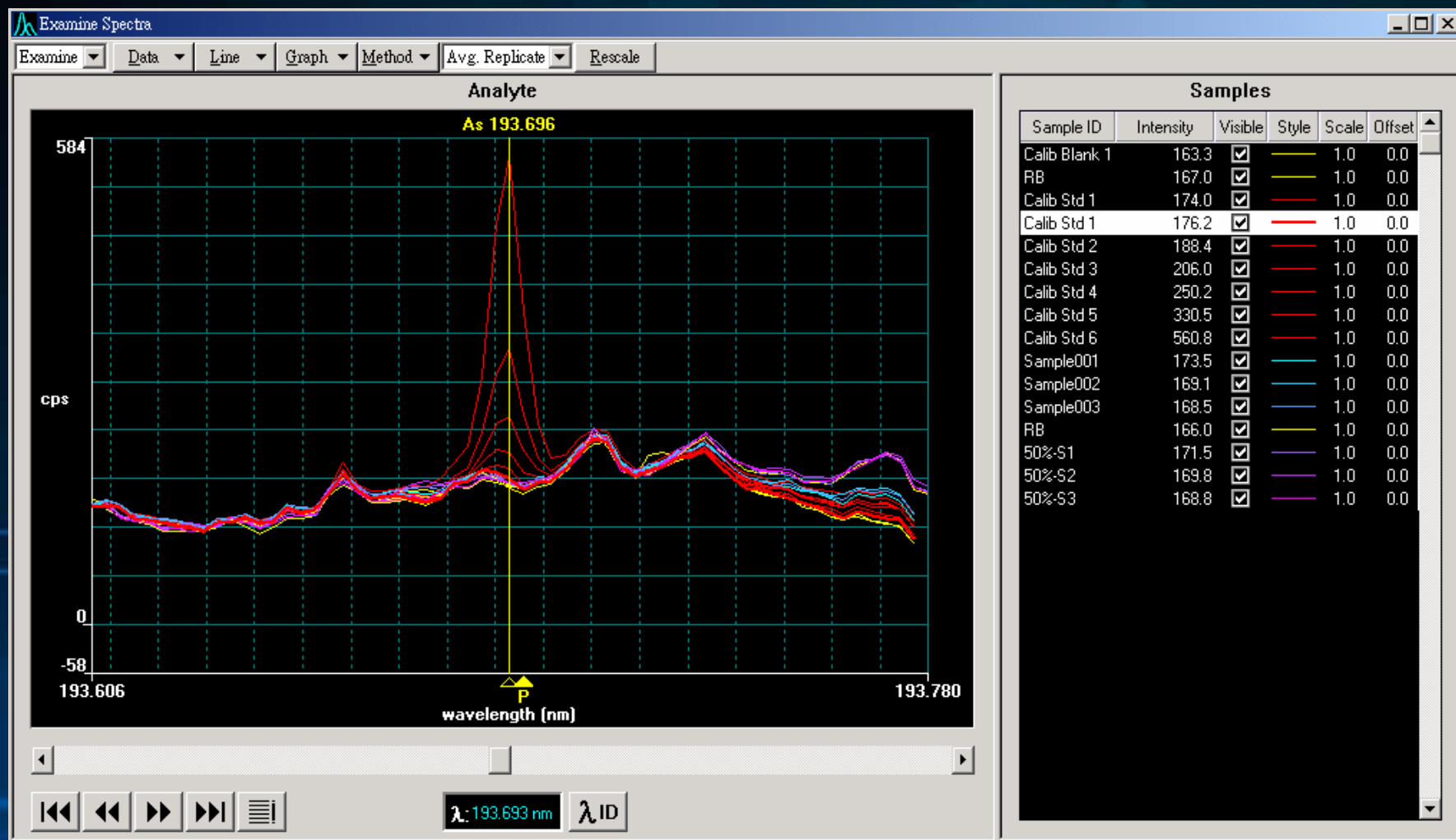
Cd



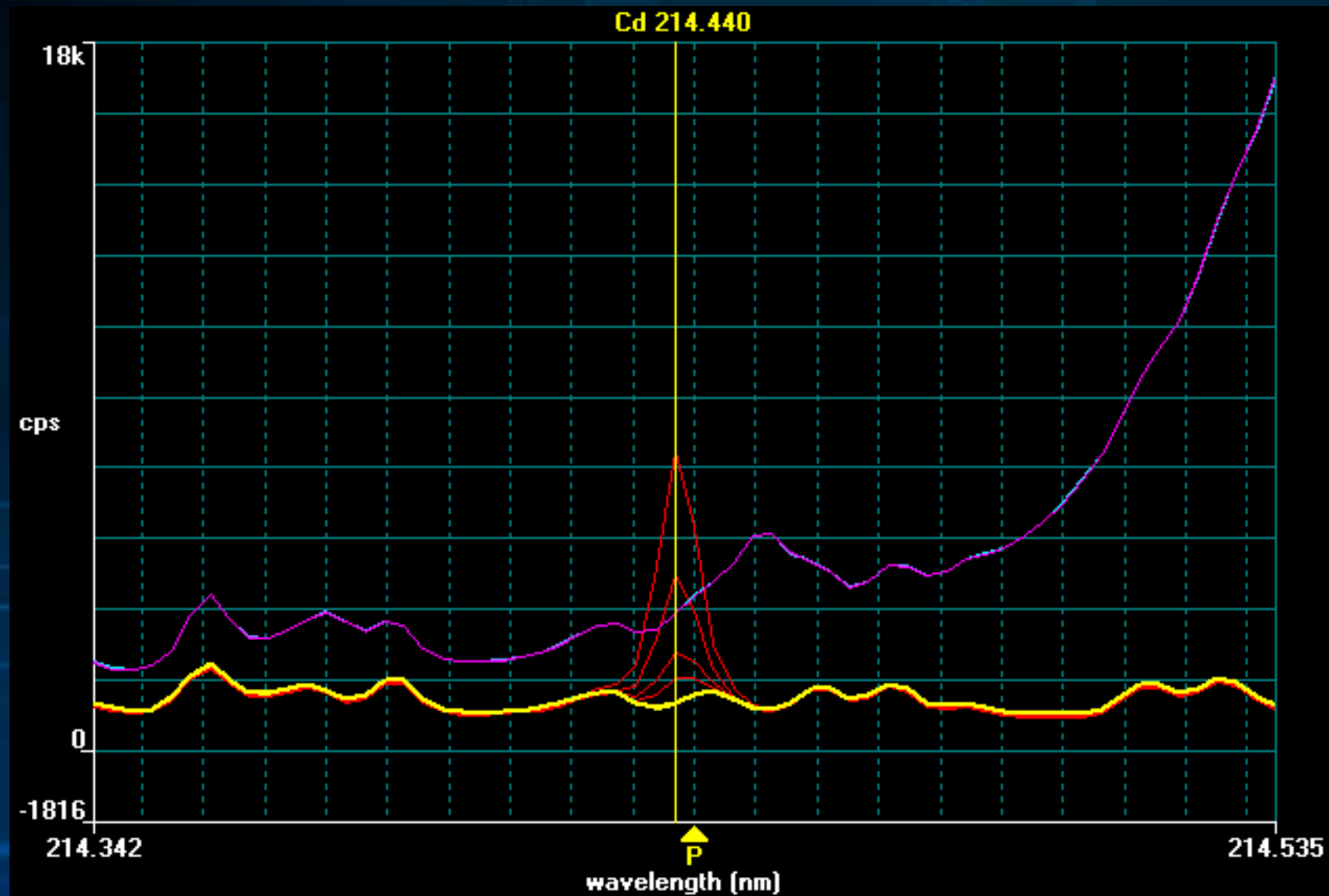
Calibration Line



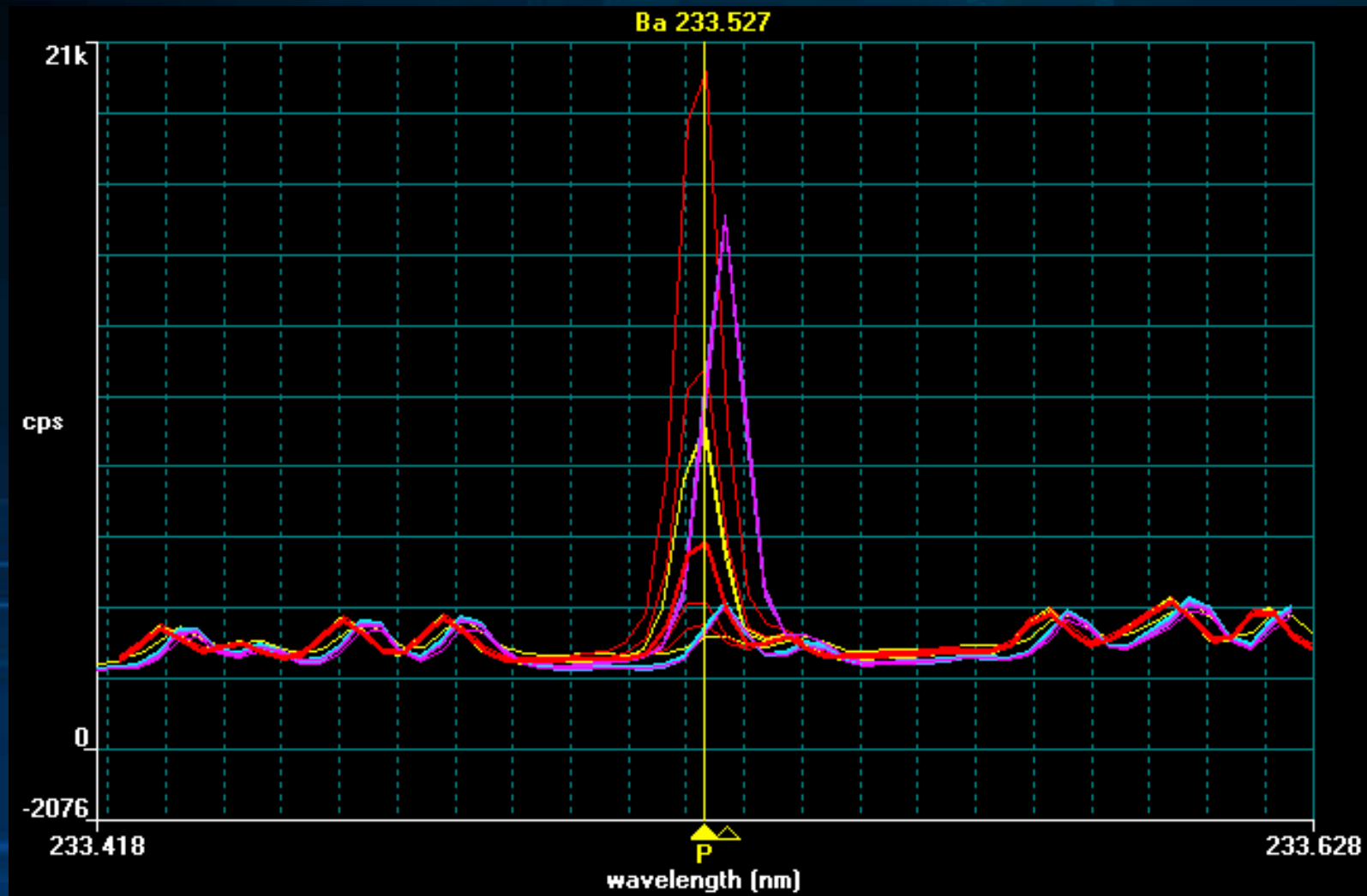
As - Low Sensitivity



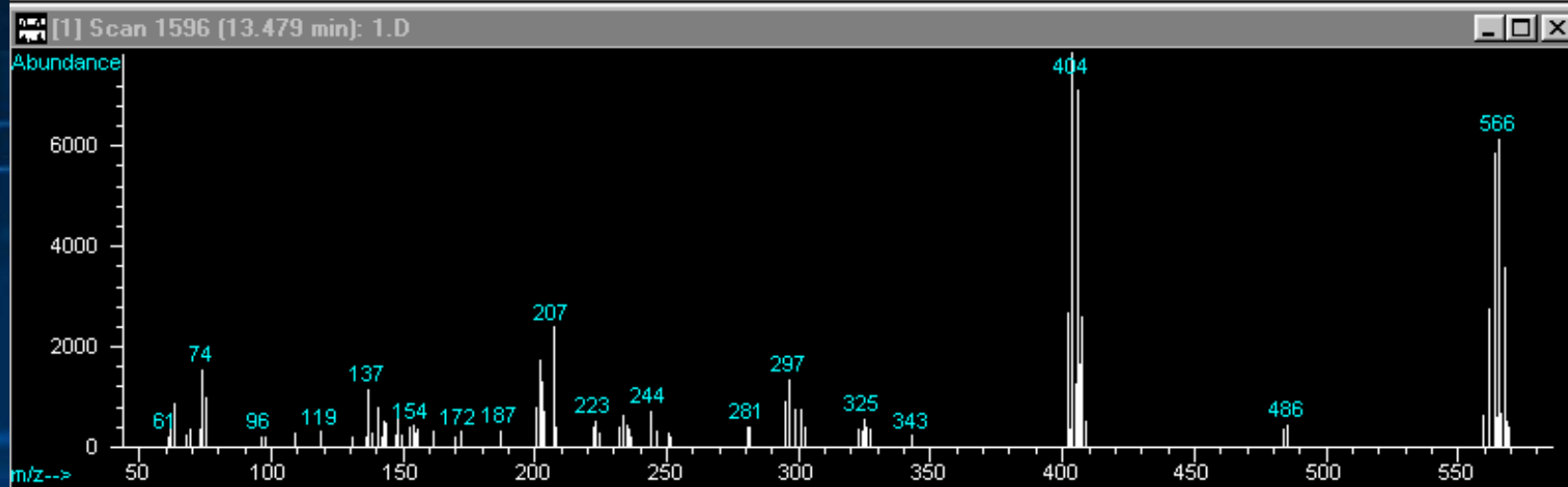
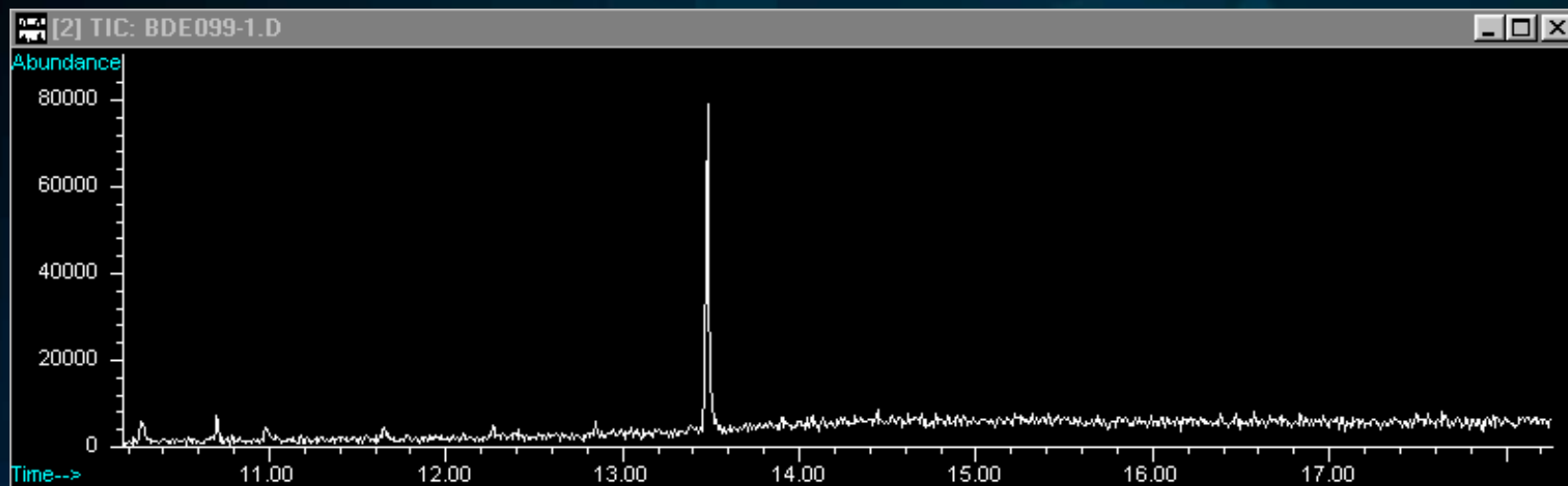
Matrix Interference 1



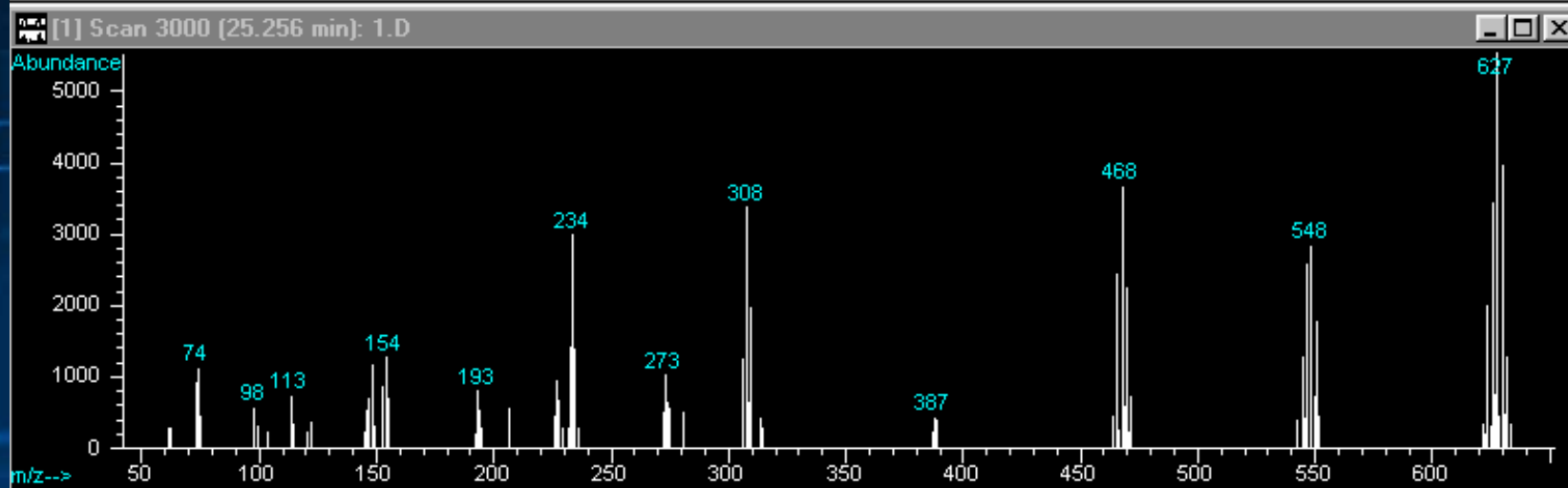
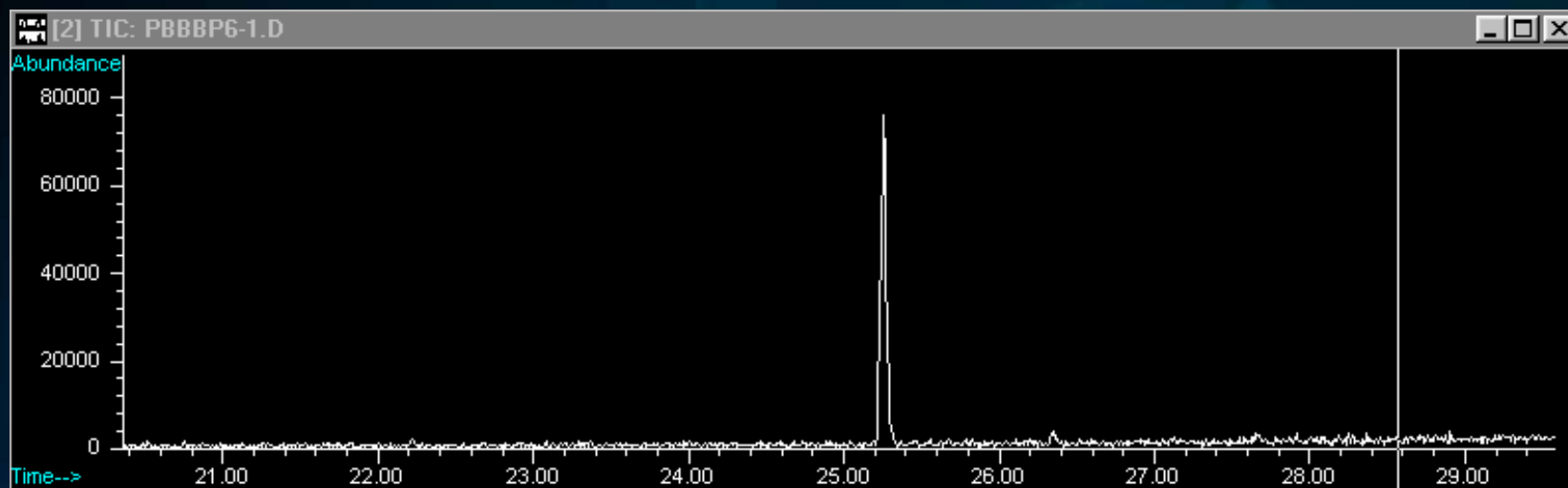
Matrix Interference 2



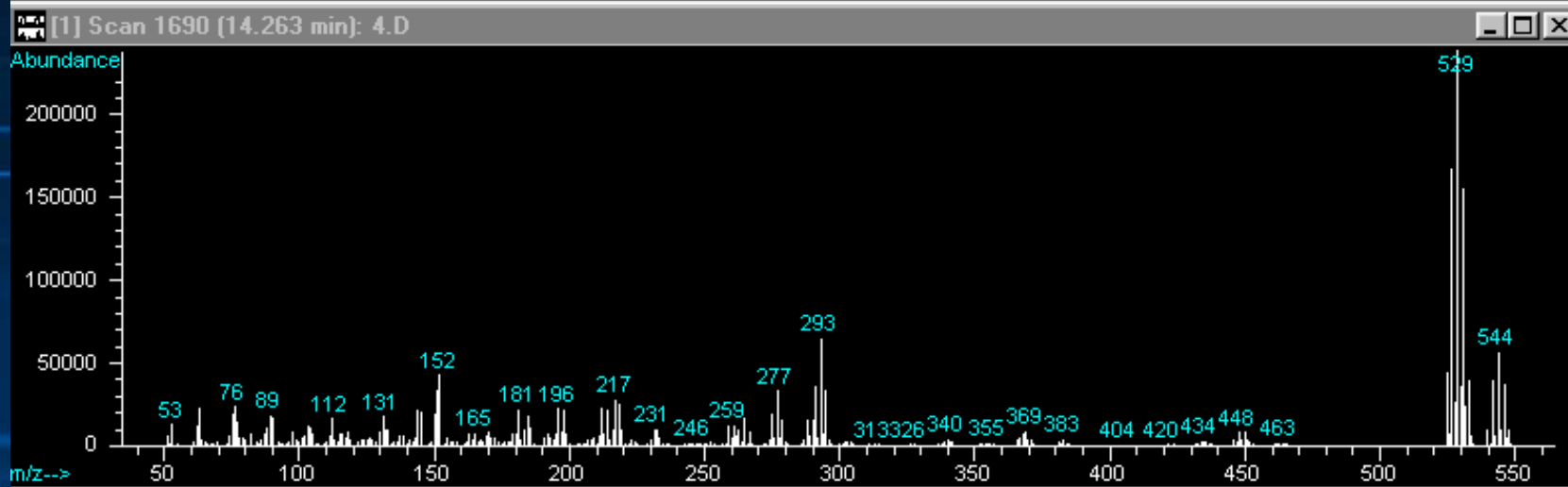
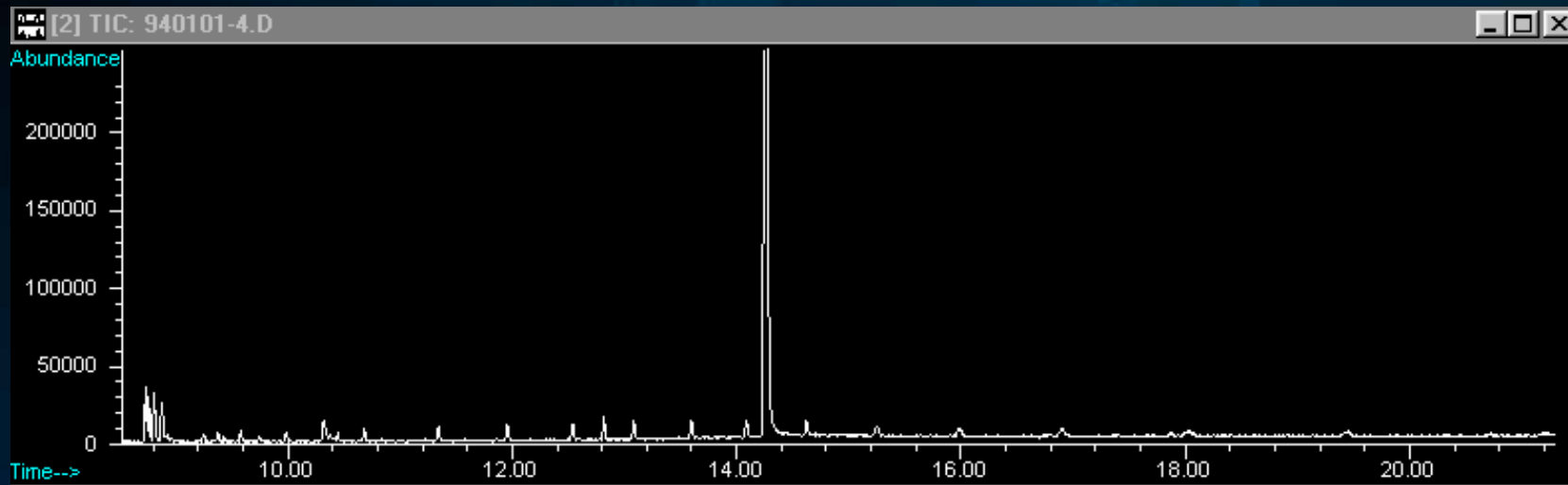
PBDE-099



BFR (BP-6)



TBBPA Found in Sample



謝謝您的參與！

Thanks for you participation !!