

欧盟 RoHS 指令及其应对措施

彭坚 (广州电器科学研究院环境技术研究中心, 广州市 510300)

摘要: 简述有害物质镉、铅、六价铬等的存在形式, 随后提出对其预处理方法、检测方法与应对措施。

关键词: RoHS 指令; 存在形式; 检测方法

1 背景

在过去的半个世纪, 全球每年增加七百万吨至二亿五千万吨的化学产物, 在欧洲市场上有超过五万种不同的化学品类。欧盟市场五万种化学品, 其中有 9 种化学品的危险性已经得到确认, 超过 25 种化学品的评估也接近完成。我们迫切的任务是如何处置已知的或者怀疑损害人类和环境的化学物质, 确定预防和制止的原则。

大多数有害物质在环境中没有分解, 而是富集在生命体的各种组织机体中, 影响了各种生物的繁殖, 使动物和人类的内分泌系统产生紊乱。PBDE 和其它的含溴阻燃剂目前被广泛使用在纺织品、家具和消费品中的塑料中 (例如车辆、家电、电子产品等), 它的危害已经被很多国家研究证实。研究表明高浓度的 PBDE (多溴二苯醚) 存在于人类的血液中, 富集在妇女的乳汁中以及水生物的组织中, 影响了生物体的肝脏、甲状腺激素的分泌、繁殖等。

某些微量元素在一定浓度内是人体必需的微量元素, 但金属进入人体内的量超过人体能耐受的限度后, 即可造成严重的生理损害, 引发多种疾病。重金属侵入人的机体后, 会逐渐在体内聚集, 并转化成毒性更强的金属有机化合物, 使人体出现不同程度的中毒症状。其毒性大小与金属种类、理化特性、浓度、存在的价态及形态有关。

2 RoHS 指令

欧盟第 2002/95/EC 号 RoHS 指令《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》要求, 自 2006 年 7 月 1 日起, 禁止在欧盟市场销售含有铅、汞、镉、六价铬、多溴二苯醚 (PBDE) 和多溴联苯 (PBB) 六种有害物质的电子电气设备。所指的产品适用于八类产品, 分别为:

- (1) 大型家用电器, 如冰箱、洗衣机、微波炉等;
- (2) 小型家用电器, 如吸尘器、熨斗、钟表等;
- (3) 信息技术和远程通讯设备, 如电脑、复印

机、打印机等;

- (4) 用户设备, 如电视机等;
- (5) 照明设备, 如荧光灯等;
- (6) 电气和电子工具, 如电锯、缝纫机等;
- (7) 玩具、休闲和运动设备;
- (8) 自动售货机。

欧盟 RoHS 指令规定了具体实施阶段的时间表, 见表 1。

表 1 具体实施阶段的时间表

实施目标	时间
官方公报发布	2003/2/13
指令转换成员国国家法规(18个月)	2004/8/13
分类收集目标	2005/8/13
生产者责任(30个月)	2005/8/13
限制使用有害物质	2006/7/1
新的强制性目标	2008/12/31

3 相关物质存在形式

六种有害物质主要存在形式如下:

- 水银: 水银温控器、传感器、继电器;
- 铅: 铅焊料、CRT 玻璃、灯泡;
- 镉: 镉开关、弹簧、连接器、外壳和 PCB;
- 铬(六价): 铬(六价)金属防腐蚀涂层;
- 多聚溴联苯: PBB 阻燃剂, PCB、连接器、塑料外壳;
- 多溴二苯醚: PBDE 阻燃剂, PCB、连接器、塑料外壳。

具体存在形式如表 2。

表 2 6 种有害物质具体存在的形式

物质名称	化学式	主要存在形式
镉	Cd	连结物质表面处理覆盖层
镉合金	Cd-	低熔点焊料、保险丝等
氧化镉	CdO	颜料、碱性电池、催化剂
氯化镉	CdCl ₂	电镀品、PVC 的稳定剂
硝酸镉	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	
硫化镉	CdS	颜料、涂料、墨水、半导体光电感应器

物质名称	化学式	主要存在形式
硫酸镉	CdSO ₄	Ni - Cd 电池
硬脂酸镉	Cd(C ₁₇ H ₃₅ O ₂) ₂	PVC 的稳定剂
其它镉化合物		
铅金属	Pb	
铅锡合金	Pb - Sn	焊料、铜焊料
氧化铅(II)	PbO	颜料、固体润滑剂、橡胶(硫化)促进剂
氧化铅(IV)	PbO ₂	铅酸电池、颜料、固体润滑剂
三氧化二铅	Pb ₂ O ₃	
四氧化三铅(IV)	Pb ₃ O ₄	铅酸电池、颜料、玻璃、涂层
氮化铅	PbN ₆	
氟化铅(II)	PbF ₂	特殊光学玻璃、颜料
氯化铅(IV)	PbCl ₂	
氯化铅(IV)	PbCl ₄	
碘化铅(II)	PbI ₂	青铜、印染、相片
硫化铅(II)	PbS	红外线感应器(半导体元器件)
氰化铅(II)	Pb(CN) ₂	防锈颜料
氟硼酸铅	Pb(BF ₄) ₂	电镀槽、防腐表面覆盖层
氟酸铅	PbSiF ₆	电镀槽、铅精炼
硝酸铅	Pb(NO ₃) ₂	光学玻璃
碳酸铅	PbCO ₃	
碱式碳酸铅	(PbCO ₃) ₂ Pb(OH) ₂	颜料、PVC 热稳定剂
高氯酸铅	Pb(ClO ₄) ₂	
硫酸铅	PbSO ₄	颜料、橡胶混炼剂、PVC 稳定剂、电池
过氧硫酸铅	Pb ₄ SO ₇	颜料
磷酸铅(II)	Pb ₃ (PO ₄) ₂	塑料稳定剂
硫氰酸铅	Pb(SCN) ₂	染料、打火石
三水合醋酸铅(II)	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	
醋酸铅(II)	Pb(CH ₃ COO) ₂	
醋酸铅(IV)	Pb(CH ₃ COO) ₄	
油酸铅	Pb[CH ₂ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COO] ₂	润滑剂、催干剂等
硬脂酸铅	Pb(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂	润滑剂、PVC 稳定剂
偏硼酸铅(II)	Pb(BO ₂) ₂ ·H ₂ O	油漆催干剂
偏硅酸铅	PbSiO ₃	陶瓷
锑酸铅	Pb(SbO ₄) ₂	颜料、玻璃染色剂
砷酸铅	Pb ₃ HAsO ₄	
亚砷酸铅	Pb(AsO ₂) ₂	杀虫剂
铬酸铅(铬黄)	PbCrO ₄	颜料、涂料、油墨
钼酸铅	PbMoO ₄	颜料
铅酸钙	Ca ₂ PbO ₄	氧化剂
四甲基铅	Pb(CH ₃) ₄	
四乙基铅	Pb(C ₂ H ₅) ₄	

物质名称	化学式	主要存在形式
其它铅化合物及合金		
水银	Hg	电极、汞灯
汞合金(汞齐)	Hg -	
氧化汞(I)	Hg ₂ O	
氧化汞(II)	HgO	汞电池、防腐剂
氯化汞(I)	Hg ₂ Cl ₂	电极、颜料
氯化汞(II)	HgCl ₂	金属蚀刻剂、电池、防腐剂
硝酸汞(II)	Hg(NO ₃) ₂	粘结剂、催化剂
硫酸汞(II)	Hg ₂ SO ₄	电池
醋酸汞(II)	Hg(CH ₃ COO) ₂	
雷酸汞(II)	Hg(ONC) ₂	
甲基汞盐	CH ₃ HgX, X = Cl, Br, I, OH 等, 下同	
乙基汞盐	C ₂ H ₅ HgX	杀真菌剂
丙基汞盐	C ₃ H ₇ HgX	
苯基汞盐	C ₆ H ₅ HgX	防腐剂、消毒剂
甲氧基乙基汞盐	CH ₃ OC ₂ H ₄ Hg	消毒剂、杀真菌剂
二烷基汞	R ₂ Hg, (R = C _n H _{2n+1})	
二苯基汞	(C ₆ H ₅) ₂ Hg	
其它汞化合物		
氧化铬(VI)	CrO ₃	颜料、催化剂、电镀、制革
铬酸锂	Li ₂ CrO ₄	防腐蚀剂
铬酸钠	Na ₂ CrO ₄	防锈剂、制革
铬酸钾	K ₂ CrO ₄	颜料、油墨、制革
氯铬酸钾	K(CrO ₃ Cl)	
铬酸铵	(NH ₄) ₂ CrO ₄	相片、催化剂
铬酸铜	CuCrO ₄	金属腐蚀剂
铬酸镁	MgCrO ₄	防锈剂、表面处理层
铬酸钙	CaCrO ₄	颜料、油墨、制革
铬酸锶	SrCrO ₄	颜料、防锈剂
铬酸钡	BaCrO ₄	颜料、防腐蚀剂、陶瓷釉
铬黄	PbCrO ₄	颜料、油墨、涂料
重铬酸钠	Na ₂ Cr ₂ O ₇	颜料、相片、制革、防腐蚀剂
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	颜料、相片、制革、电池、电镀
重铬酸铵	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	颜料、相片、催化剂
重铬酸钙	CaCr ₂ O ₇	催化剂、防腐蚀剂
重铬酸锌	ZnCr ₂ O ₇	颜料
其它六价铬化合物		
PBDE, PBB	C ₁₂ H ₁₀ - xBrxO X = 1 - 10	阻燃剂、(广泛使用在塑料、皮革、橡胶等。)