

Oznaczanie substancji zabronionych w materiałach dla potrzeb normy RoHS metodą fluorescencji rentgenowskiej

Norma RoHS

W celu zmniejszenia ilości szkodliwych substancji przenikających do środowiska w krajach Unii Europejskiej wprowadzono w 2006 roku dyrektywę¹, ograniczającą zawartość szeregu substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Rozporządzenie o ograniczeniu użycia substancji niebezpiecznych, określane skrótem RoHS (ang. Restrictions on Hazardous Substances), wyznacza maksymalne dopuszczalne zawartości materiałów szkodliwych: ołowiu, rtęci, kadmu, sześciowartościowego chromu, polibromowego difenyłu (PBB) i polibromowego eteru fenyloвого (PBDE). Dyrektywa RoHS dotyczy urządzeń nowych, wprowadzanych na rynek, odrębne ustawa reguluje zasady zbiórki i utylizacji zużytych produktów elektrycznych i elektronicznych (dyrektywa WEEE – ang. Waste of Electrical and Electronic Equipment).

W ogólności ograniczeniom RoHS podlegają wszystkie produkty, dla których normalnego działania niezbędny jest przepływ prądu elektrycznego, i które należą do jednej z poniższych grup:

1. wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego,
2. małogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego,
3. urządzenia IT i telekomunikacyjne,
4. urządzenia konsumenckie,
5. urządzenia oświetleniowe,
6. narzędzia elektryczne i elektroniczne, z wyjątkiem wielkogabarytowych, stacjonarnych urządzeń przemysłowych,
7. zabawki, sprzęt rekreacyjny i sportowy,
8. automaty.

Od ograniczeń zawartych w dyrektywie RoHS zwolnione mogą być te produkty, w których nie ma możliwości zastąpienia lub zmniejszenia stężenia regulowanego pierwiastka (substancji) bez utraty jego pożądanых cech użytkowych. Długa lista wyjątków jest stale aktualizowana i obejmuje przykładowo takie artykuły i elementy jak lampy fluorescencyjne, sodowe i halogenowe (Hg), złącza stykowe i stopy lutownicze (Pb), szkło monitorów kineskopowych (Pb), szkło optyczne (Pb i Cd), powłoki antykorozyjne na niektórych specjalistycznych produktach (Cr). Z dyrektywy RoHS wyłączonych jest w całości kilka grup produktów, np. wymienne części urządzeń wprowadzonych do obrotu przed 2006 rokiem, maszyny służące do produkcji, sprzęt wojskowy, medyczny, kontrolno-pomiarowy, baterie. Stwierdzenie czy dany sprzęt podlega ograniczeniom RoHS nie zawsze jest łatwe – kryterium decydującym jest czy

¹ Dyrektywa nr 2002/95/EC z 27 stycznia 2003 roku, wprowadzona w życie w większości krajów UE 1.07. 2006 roku, jej zapisy obowiązują w Polsce od 27.03.2007 roku (Dz.U. nr 69, poz. 457). Szczegółowe informacje dotyczące uregulowań prawnych w tej kwestii znaleźć można na stronie internetowej Ministerstwa Gospodarki - www.mg.gov.pl.

elementy elektryczne lub elektroniczne stanowią o użyteczności danego produktu. Pluszowa zabawka z wbudowaną elektroniczną pozytywką nie podlega dyrektywie RoHS – jeśli pozytywka przestanie działać produkt zachowuje swoje podstawowe funkcje, sterowany pilotem model samochodu podlega RoHS – bez działających układów elektrycznych i elektronicznych zabawka taka traci swoje podstawowe funkcje.

Produkty spełniające dyrektywę RoHS mogą być oznaczane przez producenta odpowiednim znakiem (tekst *RoHS Compliant* lub podobnie), choć nie ma takiego wymogu ustawowego.

Substancje regulowane dyrektywą RoHS

Maksymalne stężenia regulowanych substancji dotyczą wszystkich jednorodnych części produktu. Przez termin jednorodny rozumie się taki materiał, którego nie można mechanicznie rozdzielić. Obudowa odkurzacza wykonana z tworzywa sztucznego to materiał jednorodny, kabel elektryczny da się rozdzielić na składniki (druć, izolacja) i ograniczenie RoHS stosują się do każdego składnika oddzielnie. W tabeli 1 umieszczono wartości dopuszczalnych stężeń.

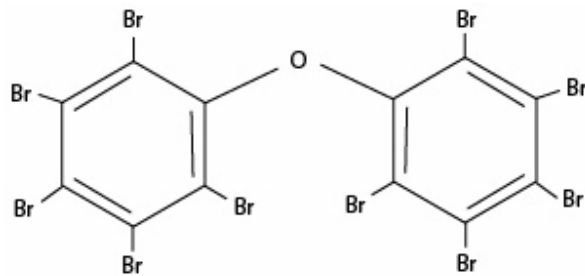
Tabela 1.

Wartości dopuszczalnych stężeń dla substancji regulowanych dyrektywą RoHS.

| substancja | dopuszczalne stężenie | |
|---------------------------|-----------------------|------------|
| Hg, Pb, Cr(VI), PBB, PBDE | 1000 ppm | 0,1% wag. |
| Cd | 100 ppm | 0,01% wag. |

PBB i PBDE stosowane są jako przeciwpalne dodatki do tworzyw sztucznych. Przy zawartości od 10 do 30% skutecznie ograniczają palność tworzyw, nie wpływając w istotny sposób na ich cechy użytkowe. W stosowanych dodatkach uniepalniających pierścienie fenylove mogą mieć stopień podstawienia od 4 do 10 atomów bromu na cząsteczkę difenyłu. Limit 0.1% stosuje się do wszystkich związków tej grupy liczonych razem. Ponieważ PBBi PBDE są stosowane zawsze z dodatkiem Sb_2O_3 (często w stosunku wagowym 3:1), który poprawia ich działanie supresyjne, to w toku analizy techniką XRF na obecność tych związków można posłużyć się następującym schematem:

- brak bromu w badanej próbce materiału – nie ma niedozwolonych związków należących do grupy PBB i PBDE,
- brom jest obecny ale nie wykryto antymonu – wniosek j.w.,
- stwierdzono obecność bromu i antymonu – materiał może zawierać substancje niedozwolone, ale ponieważ dodatek Sb_2O_3 stosuje się również w przypadku innych bromowanych związków uniepalniających, to wymaga to potwierdzenia innymi technikami analitycznymi (GC/MS, HPLC/UV).



eter bis(pentabromofenyłowy)

Chrom(VI) w urządzeniach objętych normą RoHS występuje najczęściej w powłokach antykorozyjnych, może również wchodzić w skład pigmentów (np. żółty PbCrO_4) oraz zielonym szkłem. Pasywacja metali chromem(VI) nosi nazwę chromianowania (nie mylić z chromowaniem) i jest stosowana dla zabezpieczania powierzchni cynku, aluminium, miedzi, stali nierdzewnej oraz dla poprawy przyczepności lakierów do metalu. W zależności od grubości warstwy wyroby metalowe pasywane chromem(VI) przybierają połysk niebieski ($\sim 0.025 \mu\text{m}$), żółty opalizujący, oliwkowy lub czarny ($>1.5 \mu\text{m}$). Charakterystyczny wygląd chromianowanych śrub, podkładek, wkrętów, metalowych elementów konstrukcyjnych, anten czy wtyczek ułatwia ich selekcję do badań z tak złożonych produktów jak telewizory czy komputery.

W badaniach na zgodność z normą RoHS prowadzonych z użyciem spektrometru XRF nie można odróżnić Cr(VI) od Cr(III), który również stosuje się w zabezpieczeniach antykorozyjnych, a także Cr(0), który jest składnikiem wielu stopów, np. stali nierdzewnej (12-18% Cr) oraz jest stosowany do tworzenia powłok dekoracyjnych. Potwierdzenie obecności oraz pomiar stężenia Cr(VI) w badanym elemencie może być wykonane w toku dalszych analiz z użyciem spektrometrii UV/VIS, po przeprowadzeniu jonów Cr(VI) w barwny kompleks (np. w reakcji z difenylkarbazydem).

Wymagane wiadomości

Znajomość podstaw techniki fluorescencji rentgenowskiej - źródła promieniowania, rozkład widmowy lampy rentgenowskiej, procesy zachodzące pod wpływem oddziaływania promieniowania X z materią, linie K i L, stosowane detektory, budowa spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z rozpraszaniem energii (ED-XRF) i spektrometru dyspersji długości fali (WD-XRF).

Wykonanie ćwiczenia

1. Oznaczenie jakościowe i ilościowe pierwiastków w roztworze.

Otrzymany roztwór o nieznanym składzie poddać analizie z użyciem spektrometru ED-XRF stosując warunki wzbudzenia dla pierwiastków o niskich, średnich i dużych masach. Na podstawie zarejestrowanych widm określić skład soli. Korzystając z dostarczonych preparatów przygotować serię trzech roztworów wzorcowych. Po przygotowaniu pierwszego roztworu należy wykonać pomiar XRF i porównać intensywność wybranego maksimum dla metalu obecnego w roztworze badanym z intensywnością tego piksu w przygotowanym roztworze wzorcowym. Kolejne roztwory służące do wykonania krzywej kalibracyjnej powinny mieć takie stężenia, aby

stężenie próbki badanej mieściło się pomiędzy stężeniami przygotowywanych roztworów wzorcowych. Wyniki analiz należy wpisać do arkusza kalkulacyjnego programu Microsoft Excel i wyliczyć z jego pomocą stężenie badanego roztworu. Uwaga, obliczenia wykonujemy i dyskutujemy w trakcie ćwiczeń laboratoryjnych.

2. Identyfikacja pierwiastków objętych normą RoHS w próbkach pobranych z elementów urządzeń elektrycznych i elektronicznych.

W podzespołach dostarczonych przez prowadzącego ćwiczenie (obwody drukowane - karty grafiki, płyty główne, obudowy urządzeń – klawiatura komputerowa, telefon) lub próbkach przyniesionych przez studentów zidentyfikować komponenty do analizy. Za pomocą narzędzi oddzielić je od podzespołu, oczyścić od wtrętów innych materiałów i przygotować do umieszczenia w komorze pomiarowej aparatu. Wykonać pomiar dobierając warunki wzbudzenia dla pierwiastków regulowanych normą RoHS.