

Окончание. Начало в № 4 `2009

Святослав ЮРЬЕВ

Технологии, экология, здоровье

Подтверждение соответствия нормам директивы RoHS

Производители продукции, поставляемой на рынок, где действует директива RoHS, должны к прочей документации прилагать подтверждение (декларацию) того, что продукция соответствует требованиям этой директивы. Если в процессе производства используются материалы, приобретаемые от независимых поставщиков, то декларация составляется на основании соответствующих деклараций по всей цепочке поставщиков материалов, комплектующих и т. д. В некоторых случаях компании обращаются в независимые центры сертификации, заключение которых признается на рынке ЕС.

Порой производитель может быть заинтересован в проведении собственной инструментальной аттестации. Поскольку эта процедура связана с необходимостью выполнения химического анализа, для многих производителей она является принципиально новой. В RoHS рекомендаций по этому поводу нет. В этой связи полезен опыт известной американской сертификационной организации Underwriters Laboratories Inc. [13].

Важным требованием, предъявляемым к тестируемому материалу, является его однородность. Выделение однородных материалов для тестирования обычно проводится в процессе деконструкции (разборки-расчленения) изделий. Этому процессу можно избежать, если тестирование материалов производить на нижнем уровне цепочки поставок (например, на уровне полимерных компаундов).

Испытания по выявлению и оценке содержания материалов, попадающих под директиву RoHS, могут быть осуществлены методами разрушающего или неразрушающего контроля.

Основная проблема при оценке характеристик материалов — отсутствие стандартных методов тестирования. В особенности это относится к твердым материалам, которые обычно используются в электрическом и электронном оборудовании.

Во многих случаях широко используемые методы разрушающих испытаний — это модификации процедур тестирования твердых отходов (грунт, шлам и т. д.) американского агентства по защите окружающей среды (US EPA). Некоторые европейские стандарты, включая EN и ISO, применяются для тех же целей.

Неразрушающее тестирование реализуется с адаптацией методов рентгеновской флюо-

ресцентной спектроскопии (XRF), которая обычно используется для исследования металлов, нефтехимических продуктов, прежде всего, как средство контроля качества.

Аналитические (традиционные/деструктивные) испытания

Как было уже упомянуто, большинство современных методов испытаний имеют в своей основе процедуры, разработанные EPA (Environmental Protection Agency — Управление по охране окружающей среды США). Эти методы, как правило, включают дигестию с использованием нагревательной плиты или дигестию в кислоте при воздействии СВЧ-нагрева или экстракцию (из органического раствора в установке Сокслета или из щелочного раствора). После подготовительного этапа применяется одна из известных методик измерений, например, спектрометрия в индуктивно наведенной плазме (ICP), или спектрометрия в ультрафиолетовом/видимом свете (UV/VIS), или газовая хроматография/масс-спектрометрия (GC/MS).

В то время как испытательные организации в своих отчетах по проведенным испытаниям ссылаются на тестовые процедуры US-EPA или других аналогичных организаций, большая часть испытаний по проверке соответствия материалов требованиям RoHS производится в лабораторных условиях с использованием собственных методик, разработанных на основе упомянутых испытательных процедур. Это, в частности, имеет место в случаях использования методов на соответствие испытываемых образцов требованиям RoHS, которые изначально не были предназначены для исследований твердых материалов, применяемых в электрическом или электронном оборудовании (пластмасса, металл, стекло и т. д.).

Деструктивные методы исследований (анализа), как правило, включают дигестию или экстрагирование на этапе подготовки образца, за которым следует этап инструментальных измерений.

На этапе подготовки образца к измерениям выполняется от 70 до 80% общего объема работы, и, вероятно, этот этап является наиболее критичной фазой обеспечения правильных и точных результатов анализа. Результаты измерений могут быть настолько достоверны, насколько тщательно выполнен подготовительный этап, независимо от чувствительности измерительного оборудования. Деструктивные методы измерений, в общем, считают-

ся наиболее правильными, точными и более чувствительными. В то же время они наиболее трудоемки и требуют больше рабочего времени по сравнению с методами неразрушающего контроля, например XRF.

Контроль с использованием XRF (неразрушающий)

В отличие от традиционных аналитических методов, XRF требует более простой процедуры подготовки образца для тестирования, или вообще в этой процедуре нет необходимости, при общем времени получения результатов порядка 10 минут, которые могут быть зарегистрированы при нестандартных алгоритмах калибровки. Этот быстрый и некорректный подход является наилучшим отражением реального состава материала, который подвергается тестированию. Для проведения наиболее корректных и точных измерений необходимо использовать соответствующие методы подготовки образца для измерений, а также калибровочные образцы.

Кроме того, XRF является средством элементного анализа. По существу, можно этим методом получить требуемые параметры тяжелых металлов (свинец, кадмий, ртуть и хром), но невозможно проводить измерения относительно гексавалентного хрома. К тому же, XRF не позволяет выявлять или дифференцировать компаунды с полибромированными бифенилами (PBВ) и полибромированными дифенил эфирами (PBDE) из других замедлителей горения, содержащих бром, которые не попадают под ограничения RoHS. (XRF может только дать общее содержание брома.)

Оценка соответствия применяемых в изделиях материалов требованиям директивы RoHS с разборкой готовых изделий

Директива RoHS налагает ограничения на величину концентрации определенных веществ, которая измеряется на уровне однородного материала. Определение понятия «однородный материал» было приведено в первой части статьи. В Underwriters Laboratories (UL) это определение трактуется как состоящее из двух частей.

Первая часть относится к случаю, когда материал не может быть механически выделен из изделия (например, отрезанием или выворачиванием винтов или откручиванием гаек).

Вторая часть относится к случаю, когда материал имеет однородный состав (например, деталь из полимера или стали, никаких композитов).

Существует множество примеров сложных изделий (вроде телевизора), которые экономически нецелесообразно или вообще невозможно изготовить из однородных материалов. Однако если речь идет о проводах и кабелях, то предполагается, что большая часть продукции, если не вся продукция в целом, может быть протестирована на однородном уровне.

Приведем пример деконструкции (разделения материалов) применительно к комплексу кабеля электропитания:

- Сначала удаляется (отделяется) внешняя изоляция; эта операция дает первый однородный материал. Изолированная скрученная центральная медная жила — второй однородный материал. К этой же категории относится и изоляция на изолированном центральном (заземляющем) проводнике.
- Сетевая вилка состоит из трех однородных материалов: корпус, плоские контакты и заземляющий круглый контакт.
- Приборная часть разъема содержит еще два однородных материала: корпус и медный лепестковый вывод (разъем — гнездо).

Неоднородные конструкции

С уверенностью можно сказать, что не все материалы будут однородными после окончания процедуры механического разделения (демонтажа, разборки, расчленения-вычленения). Типичный случай — материалы с наружным покрытием. В тех случаях, когда механический демонтаж не обеспечивает получения однородного материала, необходимо производить прямые измерения для определения состава композитного материала или потребовать от изготовителя детали предоставить образцы однородных материалов, из которых она изготовлена.

Тестирование сложных по составу материалов — источник ошибок, независимо от того, каким методом — деструктивным или не деструктивным — проводятся испытания. Смешение различных по структуре материалов (например, металл и пластик) считается особо сложным случаем при выборе наиболее подходящей среды для дигестии/экстрагирования, которая наиболее подходит для данных типов материалов. Аналогично, вопросы учета влияния помех и калибровок возникают при использовании XRF для анализа композитов со сложными составами.

Образцы для испытаний

На результаты, получаемые аналитическим и XRF методами, влияют разнообразные факторы. Один из источников потенциальной ошибки — это способ приготовления образца для анализа. Если исследования проводятся на образце достаточного размера (по массе и объему), то материал предпочтительно выбирать из различных участков детали и затем эти фрагменты объединить в один образец для тестирования. Этот подход позволя-

ет исключить локальные «горячие точки», в которых из-за плохого смешения при изготовлении или как результат других производственных процессов выявляемые вещества могут концентрироваться в количестве, превышающем ожидаемое. Наличие такой «горячей точки» может привести к получению отрицательного результата по оценке соответствия всего изделия требованиям директивы RoHS, что не может рассматриваться как репрезентативный результат по отношению ко всему материалу в целом.

Как следствие недостаточной площади материала образца для тестирования и особенностей его подготовки, результаты, получаемые после действительно неразрушающего анализа (без уменьшения размера частей материала перемалыванием или мелким дроблением), в большей своей части могут быть ошибочными с точки зрения точности из-за неоднородности образца.

Подготовка образца и измерений

Для получения достоверных результатов необходима разработка метода подготовки образца, которая обеспечивает повторяемые (воспроизводимые) результаты при использовании признанных методов исследований (с оценкой правильности достоверности результатов). Процедура оценки достоверности результатов требует использования сертифицированных эталонов материалов (CRMs) для обеспечения возможности получения нужной точности, корректности и чувствительности для выбранной процедуры анализа. К сожалению, эталонов, необходимых для проведения испытаний материалов на соответствие требованиям директивы RoHS, для всех материалов не существует. Поэтому эталонные образцы, изготовленные самостоятельно, могут восполнить эту потребность.

Как правило, наиболее доступны эталоны тяжелых металлов для исследований сплавов металлов или пластмасс, но остается проблема с эталонными материалами для определения содержания гексавалентного хрома, PBB и PBDE.

Одним из важных аспектов приготовления образцов для исследований при обеспечении однородности, эффективного отделения и возможности дигестии является уменьшение размеров частиц испытуемого материала, например посредством криогенного перемалывания.

Приготовление образцов для аналитических исследований, методы исследований

Полимеры и относящиеся к ним материалы

Применяемые в UL аналитические процедуры тестирования [13] включают дигестию с использованием кислоты с последующим инструментальным анализом (ICP) присутствия тяжелых металлов и экстрагированием составляющих из органического раство-

ра, за которым следуют GC/MS-измерения для выявления содержания в компаундах материалов PBB и PBDE.

Для приготовления образцов из полимеров, используемых при анализе на наличие тяжелых металлов, были разработаны два метода, в основе которых лежат применяемые в американском EPA процедуры оценки наличия в грунтах твердых отходов.

Первый метод (EPA 3050B) фактически представляет собой дигестию с использованием концентрированной кислоты и нагревательной плиты для приготовления тестовых образцов для спектрометрии (на основе атомного поглощения (AA) и на основе ICP). Этот метод — один из наиболее востребованных в США и Азии, когда речь идет о глобальных инициативах по переработке отходов и по ограничению применения вредных веществ. Поскольку дигестия проводится не в замкнутом объеме, теоретически этот метод не годится для определения наличия ртути. Хотя метод 3050B не является полной процедурой дигестии, предыдущие исследования в UL показали, что он эффективен для определения наличия свинца и кадмия в поливинилхлоридных материалах. Однако при применении этой методики для определения наличия свинца и кадмия в полиолефиновых материалах оказалось, что эффективность извлечения этих компонентов весьма мала.

Второй способ приготовления образцов для определения наличия тяжелых металлов основан на методе дигестии с использованием концентрированной кислоты и СВЧ-излучения (метод EPA 3052).

В отличие от метода 3050B, этот подход ориентирован на общую методику дигестии. Было установлено, что он более пригоден для определения наличия общего содержания тяжелых металлов в широком диапазоне полимерных материалов. После дигестии полное содержание свинца, хрома и ртути может быть определено с помощью ICP- и AA-спектрометрии.

Одним из опубликованных, широкодоступных и действительно эффективных методов анализа состава пластмасс на соответствие требованиям директивы RoHS является европейский стандарт EN-1122 (“Plastics-Determination of cadmium-Wet decomposition method” — метод декомпозиции пластмассы для определения содержания кадмия), который, однако, утрачивает свои преимущества перед многоэлементным подходом, подобном тому, что лежит в основе метода EPA 3050. Кроме того, лабораторные исследования в UL убедительно показали большую эффективность извлечения нужных веществ при использовании EPA 2053 по сравнению с методом EN-1122.

Определение содержания гексавалентного хрома основано на методе EPA 3060 в сочетании с дигестией в щелочи с последующим анализом, в котором используется UV-VIS или IC колориметрическое детектирование.

Подобно результатам, получаемым при использовании метода EPA 3050B, лабораторные исследования приготовленных в лаборатории образцов обеспечили высокую эффективность выделения нужных веществ из поливинилхлоридных материалов, но осталась проблема — выделение гексавалентного хрома из полиолефинов.

Полный анализ содержания PBB и PBDE обычно осуществляется методом экстракции из органического раствора и GC/MS-измерений. Наиболее часто используется экстрагирование типа Сокслета, при этом время экстрагирования составляет до 16 часов. Но было установлено [13], что эффективное экстрагирование из исследуемых образцов, полученных криогенным перемалыванием, может быть осуществлено в течение двух часов, если в качестве экстракционного раствора применить толуол. Такой способ экстракции был использован в межлабораторных исследованиях, проведенных BAM в 2004 г.

Металлы и сплавы металлов

Методы определения наличия тяжелых металлов в полимерных материалах (например, метод EPA 3052) могут быть использованы и для анализа металлов и металлических сплавов.

Альтернативным методом анализа содержания тяжелых металлов, в основе которого лежит метод EPA E350, является сочетание процедуры получения образцов для исследования посредством дигестии с использованием нагревательной плиты и последующей АА- и ICP-спектрометрии. При этом применяются образцы большего размера, что обеспечивает более низкий порог обнаружения. Однако этот метод не может быть использован для определения наличия ртути.

Для определения концентрации гексавалентного хрома наиболее часто используют метод щелочного гидролиза/экстрагирования, основанный на методе EPA 360A, и метод экстрагирования в кипящей воде ISO 3613 с последующей UV-VIS или IC колориметрией. Предварительные исследования в UL показали, что метод ISO (время экстракции — 1,5 часа) дает лучший результат по обнаружению и оценке содержания гексавалентного хрома, который находится в защитных покрытиях, наносимых на основу из металла или металлических сплавов, по сравнению с подходом EPA.

Анализ содержания PBB и PBDE в металлах или металлических сплавах обычно не производится, поскольку нет необходимости их использовать в негорючих по своей природе материалах.

Керамика, стекло и силикаты

Методы, используемые для определения содержания тяжелых металлов в полимерных материалах, (например, метод EPA 3052) можно применять и для анализа керамики, стекла и силикатов. Для осуществления полной

дигестии стекла используется плавиковая (фтористоводородная) кислота.

Метод EPA 3060, используемый для определения содержания гексавалентного хрома, применяется и для этих материалов. Как и в случае исследования металлов и металлических сплавов, в которых, как правило, общее содержание PBB и PBDE не определяется, отсутствует необходимость их использования в этих негорючих по своей природе материалах.

Спектроскопия с использованием рентгеновского излучения

Спектроскопия с использованием рентгеновского излучения относится к не деструктивным (неразрушающим) методам анализа и служит для идентификации элементов. Основа этой технологии анализа — воздействие на материал коротковолнового излучения для того, чтобы вызвать вторичное характеристическое (рентгеновское) излучение исследуемого образца, которое затем разделяется на индивидуальные компоненты (по длине волны или по величине энергии, в зависимости от типа используемого оборудования).

Измерения и оценка достоверности результатов измерений

Одной из проблем при проведении аналитических исследований является то, что трудно правильно интерпретировать их результаты, которые к тому же должны сопровождаться указанием пределов применимости методов, то есть предельных границ измеряемых величин, и величины концентрации, которая должна быть принята как окончательный результат измерений.

В качестве предельной величины концентрации, которая может быть измерена, принимается минимальное количество вещества, которое может быть идентифицировано при наличии «фона» или «шума». При предельно малой концентрации выявляемого вещества исследователь должен быть полностью уверен в том, что это вещество присутствует, но результаты измерения концентрации в этом случае не являются достаточно точными для того, чтобы быть признанными достоверными.

Инструментальный предел (IDL) обнаружения вещества (известный как нижняя граница измерений) характеризует способность измерительного оборудования выделять малые уровни содержания вещества при наличии шума в чистом или стандартном растворе.

Предел обнаружения метода (MDL) — это минимальная концентрация вещества, которая может быть обнаружена при наличии шума при исследованиях реального образца, содержащего это вещество.

Достоверный предел измерений представляет собой величину практической концентрации, при превышении которой измеренная величина статистически является точной. Эта величина, как правило, больше MDL в 5–10 раз.

Многие лаборатории используют IDL в качестве минимального уровня измеряемой концентрации для определенного метода исследований. Это привлекательно для дилетантов. Но IDL может вводить в заблуждение, поскольку не принимаются во внимание ни особенности приготовления образца для тестирования, ни сама матрица этого образца. Метод MDL, будучи более точным, в большей степени обеспечивает достоверность измерений.

Ожидаемые результаты

Компания, которая предъявляет однородные материалы для тестирования, должна в итоге получить отчет о выполненных исследованиях от лаборатории, которая проводит испытания каждого представленного материала. В этом отчете должна быть указана реальная концентрация вещества (веществ), выявленного в ходе испытаний, если обнаружено его присутствие в достаточном количестве. Для материалов, концентрация которых ниже MDL, в отчете должно быть указано, что результат измерений ниже этого уровня с указанием величины MDL — уровня концентрации.

Большинство лабораторий не предъявляют документа, подтверждающего соответствие результатов исследований требованиям директивы RoHS, но они предоставляют данные о реальной концентрации определенного вещества. Впоследствии производитель будет использовать эти данные для того, чтобы составить документ, подтверждающий соответствие требованиям директивы RoHS. Ни один из законов, ограничивающих использование определенных веществ, не требует тестирования продукции, при этом предполагается, что результат собственной сертификации, проведенной производителем, являются достоверными.

Многочисленные проблемы, возникающие при исследованиях материалов на соответствие директиве RoHS, ориентированных на получение достоверных результатов, стимулировали создание в ASTM и МЭК комитетов, задача которых — разработка стандартных методов исследований. Цель группы F40 организации ASTM «Декларируемые вещества в материалах» помочь производителям решать проблемы, связанные с требованиями на ограничение применения определенных веществ. Эта группа ориентирована на разработку технических стандартов для выявления наличия и измерения концентрации определенных веществ в нижнем звене производственной цепочки — у поставщиков материалов.

МЭК образовала рабочую группу WG-3 (при комитете TC-111), которая опубликовала проект комитета «Процедуры для определения допустимых уровней содержания веществ в электротехнической продукции». В этом проекте описывается и аналитический метод, и применение XRF. Проект каса-

ется уровня производственной цепочки, то есть изготовителя комплексного оборудования (ОЕМ).

Несмотря на то, что исследования гомогенных материалов для выявления опасных веществ не предписываются ни одним из существующих законов, эти испытания важны для компаний, которые стремятся использовать процедуру тестирования для понимания существующих в настоящее время разнообразных возможностей. И аналитические методы тестирования, и техника XRF обладают как достоинствами, так и недостатками. Производитель должен это понимать для того, чтобы выбрать вариант тестирования, который наиболее полно соответствует его нуждам.

Разработчики XRF-оборудования также работают сейчас над адаптацией метода для анализа полимерных материалов, включая создание дополнительных эталонных материалов на основе полимеров, что может увеличить достоверность результатов использования этой технологии испытаний и изменить возможности, от мониторинга до реального анализа.

Получение достоверных результатов инструментальной проверки соответствия продукции требованиям директивы RoHS — сложный процесс, в ходе которого необходимо принимать во внимание и критически оценивать разнообразные факторы. Как показано в [13], и при наличии необходимого аналитического оборудования в результате исследований можно получить противоречивые или статистически недостоверные результаты. Можно обнаружить информацию о разнообразных измерительных средствах и калибрах для проверки соответствия разных материалов требованиям RoHS (например, [14–17]), но при практической работе необходимо принимать во внимание и рассмотренные в [13] факторы.

Ситуация должна существенно упроститься при появлении соответствующих международных или национальных стандартов.

Заключение

Технологический прогресс, стимулирующий развитие производства, постоянно ведет к созданию новых материалов и новой продукции. Заменяемое оборудование и продукция превращаются в отходы, объем которых растет из года в год. Мир превращается в глобальную свалку. Возникают проблемы хранения и переработки этих отходов, связанные с вредным влиянием этих процессов на окружающую среду и здоровье всего живого на Земле.

В мире нарастает озабоченность последствиями технологической эволюции, и в разных странах четвертое десятилетие идут поиски путей минимизации вредного влияния развития производства на базе новых технологий на экологию. В Европе приняты меры по ограничению влияния вредных веществ, сформулированные в директиве RoHS и законе REACH. Идет работа над совершенствованием и расширением зоны действия этих документов.

Аналогичные процессы проходят в США, Японии, Китае и других развитых странах.

Выполнение требований по защите окружающей среды требует от компаний дополнительных расходов на новые области деятельности, направленных на разработку новых материалов, технологических процессов, на поиски эффективных способов переработки отходов и их вторичного использования. Сюда же относится и решение вопросов, связанных документальным подтверждением соответствия продукции требованиям ограничительных документов. Одной из важных проблем в этой связи является корректное аппаратное подтверждение выполнения ограничений на содержание вредных веществ. Эта проблема в настоящее время рассматривается международными организациями, разрабатываемыми стандартами.

Компании многих стран признали RoHS и REACH, ведутся работы по поиску возможных путей повышения эффективности мер, направленных на защиту окружающей сре-

ды и здоровья людей. Участие в этом процессе становится необходимой составляющей репутации компаний и открывает им дополнительные возможности в конкурентной борьбе на мировом рынке. ■

Литература

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Restriction_of_Hazardous_Substances_Directive
2. <http://ru.wikipedia.org/wiki>
3. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 // Official Journal of the European Union. L 37. 13.2.2003.
4. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 // Official Journal of the European Union. L 37. 13.2.2003.
5. www.pbfree.ru
6. Директивы RoHS и WEEE: www.interself.ru
7. Встреча ассоциации IPC в Брюсселе, посвященная расширению директивы RoHS: www.ipc.org/news_1275.htm, www.ipc.org/ipcbrussels
8. IPC/LEDEC International Conference on Lead-Free Electronics: www.ipc.org/default.aspx
9. Extending EU Regulations with REACH // Electronic News. 24.4.2007: <http://www.edn.com/article/CA6435971.html>
10. http://echa.europa.eu/doc/080409_REACH_ECHA_FAQ_2.1.pdf
11. HP Environment: Material Use in Product Design: www.hp.com/globalsitizenship/environment/productdesign/materialuse.html
12. The LEED-HC Proposal: the next cable issue? // Wire Journal International. 2008. March.
13. Dubel K. M., McLeod S.C. Determining Compliance to the RoHS Directive for Wire & Cable Products // Wire & Cable Technology International. 2006. March.
14. Директива RoHS/WEEE об утилизации отходов электрического и электронного оборудования: www.innovsys.com
15. SII NanoTechnology Inc: www.sii.com
16. RoHS Compliance Screening with Handled XRF. Thermo SCIENTIFIC: www.thermo.com
17. RoHS Calibration Standards. PANalytical Co: www.pananalytical.com