

RoHS分析方法指导方针

Version 3.0

2019年3月

夏普株式会社

目录

修订履历 3

序言 4

 1. 目的 4

 2. 适用范围 5

 3. 参照规格 5

 4. 用语和简称的说明 6

 5. 分析数据的条件 9

 6. 不需分析数据时 9

 7. 指导方针的构成 10

[1] 选定 RoHS 分析方法 12

 1. 何谓 RoHS 分析 12

 2. RoHS 分析的种类 12

 3. RoHS 分析的准备 12

 4. RoHS 分析 12

 5. 夏普自订标准 13

[2] 筛选分析 14

 1. 何谓筛选分析 14

 2. 筛选分析的手法 14

 3. 筛选分析的程序 17

[3] 精密分析 27

 1. 何谓精密分析 27

 2. 精密分析的手法 27

 3. 精密分析的程序 27

 4. 实施精密分析 28

[4] 分析数据的处理 42

附件 I 43

附件 II 44

附件 III 46

附件 IV 47

修订履历

Version	发布	备注
1.1	2006年7月	依照下述准则、发布基於分析均质材料的指导方针。 <ul style="list-style-type: none"> • 英国发布的RoHS Enforcement Guidance Document Version 1 • 欧洲委员会发布的Frequently Asked Questions on RoHS & WEEE
1.2	2006年11月	重新检讨从铬酸盐薄膜中融化出来的六价铬的抽取条件、并设定暂定容许值的管理标准。
2.0	2009年03月	与IEC 62321 Ed. 1.0: 2008整合。
2.1	2010年11月	PBB、PBDE的筛选／从定性分析法将FT-IR削除。
2.2	2012年04月	针对PBB、PBDE的分析内容、追加二次筛选法、及统一标记。
3.0	2019年03月	追加DEHP、DBP、BBP、DIBP的筛选分析法及判断含有标准。 布局(Layout)规划与变更结构。 更改本指导方针的标题 <ul style="list-style-type: none"> • 修改前：夏普(株)的RoHS分析方法指导方针 • 修改后：RoHS分析方法指导方针
		(以下空白)

序言

1. 目的

夏普在供应商的合作下管理产品中含有的化学物质、以减轻产品的环境负担、并遵守世界各地的化学物质法规。特别是为了响应禁止和限制包含在欧盟RoHS指令等产品中的法规、从2003年10月起、在「绿色采购指南」中、针对新的部品零件、我们要求提交规格书中需要有含有化学物质的信息、具体资料为「含有化学物质报告书」和「分析数据」两种。

【凭证的提交与保管】

(绿色采购指南第7.0版 6.1「环境管理评估」1)「① 化学物质管理」第4项)

根据夏普的要求、提交不含RoHS指令对象物质的证明文件(「分析数据」等)以及保管证明文件的原始文件。

基本上、证明不含RoHS指令对象物质的文件都需要附上「分析数据」。「分析数据」中、针对各部品零件、都需要记载测试部位、RoHS对象物质的实测数据、以及测量机构。除「分析数据」之外、能够确认符合夏普标准值的客观性资料、也能认同为证明文件。

- 由第三方分析机构发行的分析报告书。
- 金属材料、如符合JIS等RoHS官方标准、则视为证明文件。
- 由多种均质材料组成的零件・组件等、得到夏普的事业本部、据点承认时、也可将每中均质材料的「分析数据」汇总成一览表形态的资料代为使用。但是、原来的「分析数据」请按照夏普要求的提交方式来管理。
- 明确使用同一构成材料制作的零部件、即使零件代码不同、各厂商代表的零部件的「分析数据」亦可替代使用。
- 请提交从试验日起、未满一年的「分析数据」。
- 关于保管「分析数据」、请定期保管1年以内的最新版本。

作为制作「分析数据」的指标、我们在2006年7月发布了第一版汇总分析各均质材料中RoHS限制对象6种物质(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬(CrVI)、多溴联苯(PBB)、多溴二苯醚(PBDE)的「夏普(株)的RoHS分析方法指导方针」。

欧盟RoHS指令于2015年6月修订、并于2019年7月22日之后、将限制使用四种邻苯二甲酸酯“双(邻苯二甲酸2-乙基己酯)(DEHP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)”。在此次修订之后、我们将发布「RoHS分析方法指导方针3.0版」、作为此次包括邻苯二甲酸酯的分析方法的指标。

此指导方针是依照IEC62321「测试电气电子机器产品内有害物质程序的国际标准」为准、但是有一部分设定为「夏普自订标准」。关于「夏普自订标准」、请参照标示为[1] 5. 夏普自订标准及「夏普自订标准」的项目。

当贵公司、或是请第三方机构进行分析时、烦请活用此指导方针。

2. 适用范围

(1) 对象部品

此指导方针的对象部材、指以下夏普采购・购买的全部部材。

- 1) 直接材料： 直接组装到夏普产品的部品及原材料
- 2) 完成品： 夏普所采购、供货到客户端的完成品
- 3) 半成品： 组装到夏普产品的半成品
- 4) 包装材料： 捆包夏普产品的包装材料
- 5) 间接材料： 制造工站中所使用的药品・气体等补助材料
- 6) 其他： 设备以及其消耗部材等

尚且、关于4)的包装材料、确实会在夏普据点等废弃掉、且确实对象物质不会转移・混入到部品、材料的包装材料除外。

(2) 对象化学物质

此指导方针的对象化学物质、如下表、欧洲委员会委任指令(EU)2015/863¹所制定的10物质(以下RoHS对象物质)。在之后的说明中、各化学物质都用简称来标示。

表 1 RoHS 对象物质

化学物质名称	简称
铅	Pb
水银 (汞)	Hg
镉	Cd
六价铬	CrVI
溴联苯	PBB
多溴二苯醚	PBDE
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯	DEHP
邻苯二甲酸苄酯	BBP
邻苯二甲酸二丁酯	DBP
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP

3. 参照规格

此指导方针的参照规格、请依照RoHS对象物质的公定分析法 IEC62321²。

¹ 取代制定 RoHS 指令(2011/65/EU)的限制物质 Annex II 的指令

² 所谓 IEC62321 为电气电子机器产品内的规制物质的含有量测定程序的国际规格。
(Determination of certain substances in electrotechnical products)

4. 用语和简称的说明

此指导方针所使用的用语与简称如下。

用语和简称	说明
(EU)2015/863	修订EU RoHS指令(2011/65/EU) Annex II所記載限制物质的指令 追加DEHP、BBP、DBP、DIDP到RoHS指令(2011/65/EU)的6种限制物質Pb、Hg、Cd、CrVI、PBB、PBDE中
2011/65 /EU	欧盟的RoHS指令 Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical Equipment 2011年6月8日欧洲议会/理事会指令关于限制在电子设备中使用特定有害物质的指令
AAS	原子吸收光谱法：Atomic Absorption Spectroscopy 一种分析方法、通过将样品溶液喷射到乙炔燃烧火焰上、从样品溶液中的雾化元素雾化的特定波长的吸光度中识别元素的类型和数量
AES	原子发射光谱法：Atomic Emission Spectroscopy 一种分析方法、其中将样品溶液喷涂在高温气体或离子上、并且从样品溶液中的雾化元素发光的特定波长的光强度中识别元素的类型和数量
BFR	溴化阻燃剂：Brominated Flame Retardants 是一种一群含溴的有机化合物的通称、这些有机化合物可作为阻燃剂使用、可抑制树脂的燃烧（聚合物、高分子）
CV-AAS	冷蒸气原子吸收光谱法：Cold Vapor-Atomic Absorption Spectroscopy 不采用用于汞分析的火焰的原子吸收光谱法 用AAS还原氯化锡样品溶液中汞离子来鉴别金属汞蒸气的分析方法
CV-ICP-OES	冷蒸气感应耦合电浆光谱仪： Cold Vapor-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy 不采用用于汞分析的火焰的原子吸收光谱法 用ICP-OES鉴定样品溶液中氯化锡中汞离子还原金属汞的分析方法
FLAAS	无火焰原子吸收光谱法：Flameless Atomic Absorption Spectroscopy 由AAS来识别、將樣品溶液置於石墨槽中並通過電加熱霧化元素的類型和數量的分析方法
GC-MS	气相色谱法-质谱法联用：Gas Chromatography Mass Spectrometry 通过「质谱仪」(MS) 确定用「气相色谱仪」(GC) ” 分离物质的类型和数量的分析方法 GC：已气化物质利用根据不同物质在内部涂有吸附剂的细管经过时间不同的现象、来分离物质的方法和设备 MS：通过用GC分离的物质分解成原子/分子的离子、并对其进行定量来确定物质的类型和量的分析方法和设备

用语和简称	说明
HPLC-UV	<p>高效液相色谱法-紫外可见光吸收光谱： High Performance Liquid Chromatograph – UV Spectroscopy</p> <p>用「紫外可见光吸收光谱法」分析「高效液相色谱法」所分离物质的种类与量的分析法</p> <p>LC：当溶液中的物质通过专注于吸附剂的色谱柱时、物质会利用通过时间的相异现象来分离物质的方法及其装置</p> <p>UV：通过LC所分离的物质所吸收的特定波长的吸光度、来辨识物质种类与量的分析法及设备。</p>
IAMS	<p>离子附着质谱法：Ion attached Mass Spectrometry</p> <p>通过树脂样品加热挥发分离出来的物质、让它附着锂离子後、用质谱仪来辨识物质的种类与量的分析法。</p>
ICP	<p>电感耦合等离子体：Inductively Coupled Plasma</p> <p>作为激发和发射分析样品元素的能源、主要通过向氩气施加高频电流产生等离子体是一种通过随时间变化的磁场电磁感应产生电流作为能量来源的等离子体源</p>
ICP-MS	<p>感应耦合电浆质谱分析仪：Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</p> <p>一种分析方法、用于通过质谱仪将样品溶液喷射到ICP来识别电离元素的类型和数量</p>
ICP-OES	<p>ICP光放射光谱：Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</p> <p>一种分析方法、其中将样品溶液喷射在由ICP产生的氩等离子体上、样品溶液中的元素被激发发光、由元素原有的波长的光强度来识别元素种类与量的分析法</p>
IEC62321	<p>测试电气电子机器产品内有害物质程序的国际标准</p> <p>Determination of certain substances in electrotechnical products</p> <p>为了确认产品RoHS指令的符合性、从样品的调整到分析、都有详细制定分析成讯的整合标准</p>
JIS	日本工业标准：Japan Industry Standard
MS	<p>质谱法：Mass Spectrometry</p> <p>一种将物质分解成分子・原子程度的离子、由离子的质量与分布来识别物质种类与量的分析方法。</p>
PWB	<p>电路板：Printed Wiring Board (别称：Print Circuit Board)</p> <p>有安装电子零件的电路板、或是未安装的电路板</p>
Pyro-GC-MS	<p>热解气相色谱-质谱法：</p> <p>Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry</p> <p>根据加热树样本所挥发出分离的物质再用GC来分离後、用MS来识别物质种类与量的分析法</p>
UV	<p>紫外-可见分子吸收光谱法：Ultra violet Visible Spectroscopy</p> <p>以紫外线-可见光区域电磁波连续光谱作为光源照射样品、研究物质分子对光吸收的相对强度的方法</p>

用語和简称	説明
XRF	X射線荧光光谱儀：X-Ray Fluorescent analysis 用于从X射线照射的元素所发射的元素特有的荧光X射线强度中识别样品中元素的类型和浓度的分析方法
開放系酸分解	加热将样品(聚合物・金属)与酸一起放入的容器、溶解样品的方法
塑化剂	将之添加到树脂(聚合物、高分子)内、使树脂能够柔软的物质
還元気化	通过添加还原剂(氯化锡)雾化样品溶液中的汞离子的方法
含有化学物質 報告書	夏普所定义、需报告采购品的环境负荷物质等含有状况的文件 (旧称：环境负荷物质含有状况报告书)
吸光光度分析	从着色物质浓度和溶液中的吸光度分析目标物质浓度的方法
均質材料	均质材料：Homogeneous Material 材料分离到已经无法通过机械作用进一步分离的水平
绿色采购 指导方针	夏普在采购资材时、所制定的评估标准
铬酸盐	将镀锌钢材等浸渍在六价铬溶液中以钝化金属表面并提高防锈性能的方法
供应链	存在于由原材料到产品完成整个过程的公司 原材料厂商⇒一次加工厂⇒商二次加工厂⇒零件组装厂商⇒模组组装厂商 ⇒组装完成品厂商⇒销售公司 整个过程
二苯基二氨脲	吸收六价铬与540nm的光源後会生成紫红色的药剂
筛选	将样本分类为“含有/不含有/灰色地带”的法规 针对筛选中无法分类出「含有」或是「灰色地带」的「灰色地带」时、追加再次分析 「含有」/「不含有」/「灰色地带」来判断分类称为第二次筛选
精密分析	包含测试样品的前处理、使用化学方法进行定量分析
索式萃取	由固体样品萃取出物质的一种方法 通过在封闭系统中从固体样品中重复“加热蒸发、冷却冷凝、逐滴萃取”溶剂萃取物质、在溶剂中凝结物质的萃取法
薄膜	膜厚未滿0.1μm的膜
素材 (Bulk)	指非薄膜、所有固体样品
分析数据	证明不含有化学报告书的RoHS对象物质的文件
微波加热分解	铁弗龙制的密闭容器中放进酸与样品(挥发性元素、汞等)、 用微波直接加热溶解样品的方法。密闭容器内因高温高压、可短时间溶解的方法

5. 分析数据的条件

此指导方针中、我们将以下的内容设定为「分析数据」的必要条件。

请在分析数据中包含以下项目。

- 针对RoHS对象物质、根据IEC62321实测的数据^{*}
- 为第三方分析机构的分析报告书、且明记测试机构的名称
- 分析数据的测量日期到提交给夏普需要未滿1年为原则

※ 此指导方针依照IEC62321「测试电气电子机器产品内有害物质程序的国际标准」、另一部份依照「夏普独自标准」来制定。请参照「夏普独自标准」、[1] 5. 夏普独自标准及标示「夏普独自标准」的项目。

6. 不需分析数据时

(1) 有可代替的分析数据时

分析数据之外、如果有以下能够确认符合RoHS（不含RoHS指令所限制的物质）的资料时、不需要提交分析数据。

- 素材制造商的组成表
- 金属材料中、JIS等符合RoHS官方标准的资料

(2) 含有可能性较低的部材

下面所指定的部材、不需要提交分析数据。

- 明确在夏普据点等处理（废弃）、确定不会将对象物质转移・混入到零件、材料的包装材料。
- 在部品的组成、明确不会含有RoHS对象物质的部材³

表 2 明确不太可能含有 RoHS 对象物质的部材

部材	不需要分析的RoHS对象物质
金属封接玻璃	PBB、PBDE、 DEHP、DBP、BBP、DIBP
铬酸盐处理品 (钢板、螺钉、螺母、垫圈等)	
无电解镀镍	
金属、陶瓷部材	

³ 如表 2 所示的部材、确认不会含有 PBB、PBDE、DEHP、DBP、BBP、DIBP 的可能。因此、原则上、不需要分析这些物质。但是、我们可能会要求您根据客户的要求提交分析数据。偶然、确认可能含有铅、汞、镉、六价铬、所以这些项目是需要分析。

7. 指导方针的构成

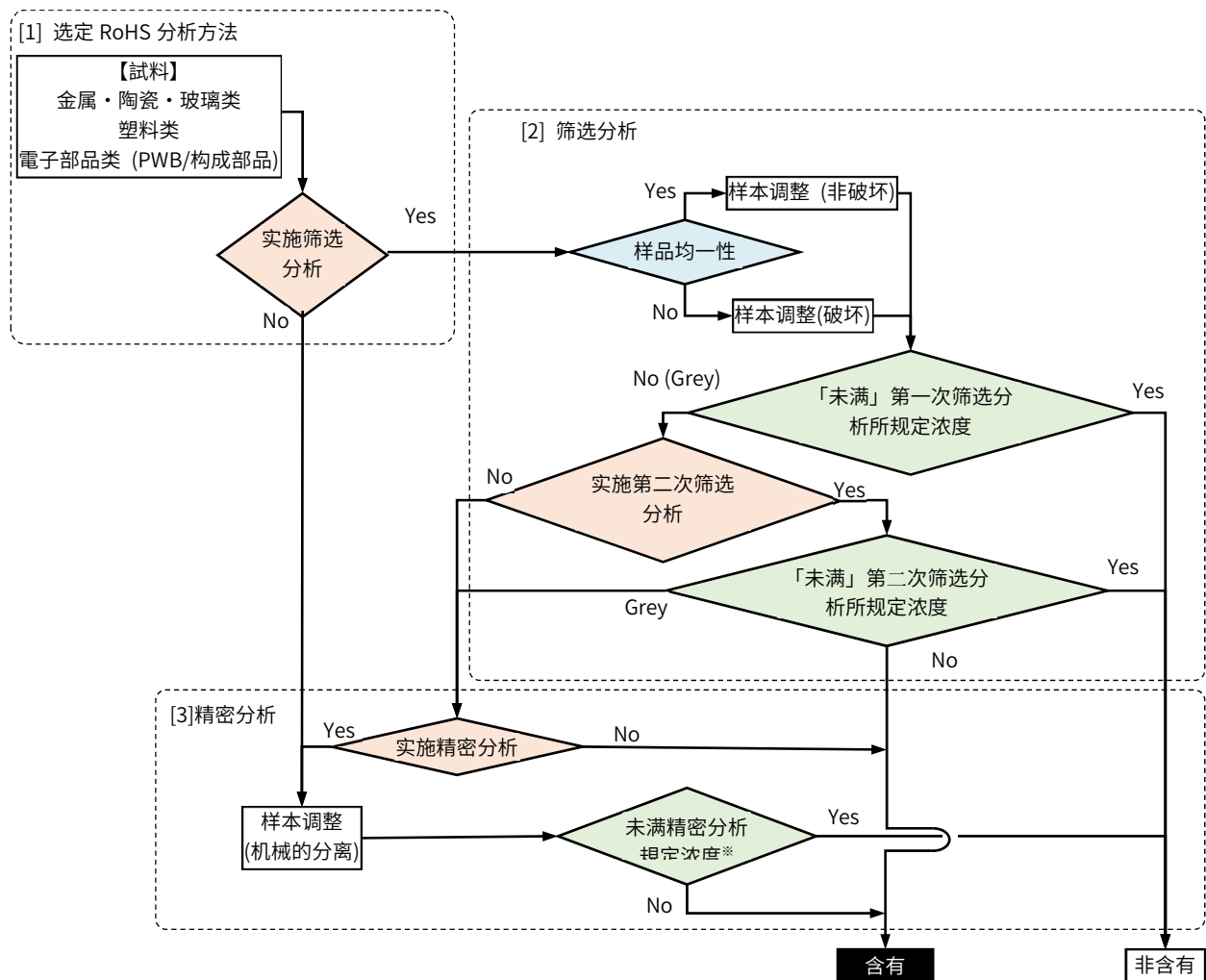
本指导方针的构成如下。我们使用筛选分析、或是定量分析其中一个分析结果来判定是/否含有RoHS对象物质。

表 3 指导方真的构成

章	项目	页数
[1]	选定RoHS分析方法	12
[2]	筛选分析(样本调整·分析·判定)	14
[3]	精密分析(样本调整·分析·判定)	27

(1) 如何进行分析

本指导方针的分析、根据IEC 62321、按照图1「试验方法流程图」所示、判断是否进行以下步骤「[1] 确定RoHS分析方法」、「[2] 筛选分析」、「[3] 精密分析」来进行。



※规定浓度：Cd 100ppm、Pb(树脂) 300ppm、其他1,000ppm、(包装材料与重金属合计100ppm)

图 1 试验方法流程图

(2) 根据部品材料分类

因为分析方法会根据部品的素材有所不同、因此本指导方针内会按照适合各自的方法来说明。特别是筛选分析会如同表4、按照材料的分类、分析方法会有所不同。详细请参照「[2] 筛选分析」。

表 4 筛选分析的材料分类

分类	例
金属・陶瓷・玻璃类	底盘、框架等
塑料类	柜子、电缆护套等
電子部品・其他	PWB、IC、LSI等

(3) 根据RoHS对象物质分类

精密分析如表 5、根据需要分析化学物质的分析方法会有所不同。详细请参照「[3] 精密分析」。

表 5 RoHS 对象物质与分析方法的分类

对象物质	均质材料	准备・调整测试用的样品	分析方法
Pb、Cd	电镀	仅对表面处理过的部分样品进行选择研磨和溶解、取出作为均质材料、称重、并通过对应于样品的酸等来溶解分析。	AAS (原子吸光分析) AES(原子发光分析)
	焊锡、树脂、涂料、墨水、颜料等	将样品称重、并通过对应於样品的酸等来分析溶解的溶液。	
Hg	全部均质材料	将样品称重、并通过对应於样品的酸等来分析溶解的溶液。	CV-AAS 還元気化原子吸光分析 CV-ICP-OES 還元気化ICP発光分光分析
CrVI	金属上的铬酸盐	在已经用铬酸盐处理过并且测试其面积的物品、将之用沸騰水(或是温热水)所萃取的溶液中加入二苯基卡巴肼並分析。	二苯基二氨脲吸光光度分析
	树脂、涂料、墨水、颜料、及電子部品	将粉碎後的物质、用「筛子(250 μ m)」过滤後的样品秤重之後、根据硷/温热水所萃取出的萃取液中加入二苯基卡巴肼後分析。	
PBB、PBDE、DEHP、DBP、BBP、DIBP	树脂	粉碎到小於500 μ m以下之後、利用索式萃取法、分析抽取出来的液体。	GC-MS

[1] 选定RoHS分析方法

1. 何谓RoHS分析

所谓RoHS分析、指RoHS对象物质是否含有法规阈值以上的浓度、依据IEC62321分析来评估・判断。

2. RoHS分析的种类

RoHS分析需要准备样品及分析。分析手法分为「不使用化学手法的筛选分析」与「使用化学手法的精密分析」。在筛选分析中判定为灰色地带时、需要进行精密分析来评估・判断。

3. RoHS分析的准备

在RoHS分析中不管进行筛选分析、或是精密分析时、都需要准备进行(1)分解(均质材料化)、(2)调整样品。

(1) 分解(均质材料化)

将产品、由产品所构成的模块或是模组、构成零件、将这些利用螺丝切割、切断、粉碎、切削、研磨等机械动作来分解到无法再分解的材料「均质材料」。RoHS要求在均质材料单位中不含有。且不要求依照化学的手法⁴来分离・分解。

(2) 样品的调整

将上述(1)中所作成的均质材料、加工成适合分析的形状。

4. RoHS分析

(1) 筛选分析

筛选分析使用容易操作的分析法。依照评估・判断将分析结果区分为「确实含有」、「确实不含有」、无法判断的「灰色地带」。假设分析结果落在灰色地带时、将使用下述的精密分析来评估・判断。

(2) 精密分析

精密分析、一般比化学方法筛选分析更准确的分析方法、包含准备样品、也需要专业知识、技术和技能。因此、主要在於确认在筛选分析中判定为「灰色地带」样品的「含有」、「不含有」。

⁴ 使用酸或溶剂中，溶解度差异的方法

5. 夏普自订标准

筛选分析、精密分析都是根据IEC62321为基准来实施、但是如同表6、夏普另外制定如下7项独自的标准。详细请参照後述各页内容。

夏普自订标准

表 6 夏普自订标准

项目	夏普自订标准的概要	相关页数
(1) 电镀膜厚小於0.1µm且表面积小於10mm ² 时	筛选分析如果有难度时、请实施精密分析	28、33、34
(2) 电镀的地方的面积非常微小写超薄膜时	因为难以直接分析样品、允许分析电镀液中的对象物质 ⁵	28、35
(3) 铬酸盐的判断标准	铬酸盐膜中的CrVI浓度的判断标准如下 <ul style="list-style-type: none"> • 沸腾水抽取法 : 小於0.10 [µg/cm²] • 温热水抽取法 : 小於0.05 [µg/cm²] 	28、36
(4) 树脂中Pb的判断基准	树脂中Pb的判断标准为300ppm。	22
(5) 树脂中PBB、PBDE的筛选	根据下述分析方法、承认树脂中PBB、PBDE的筛选分析 <ul style="list-style-type: none"> • 热分解氣相层析质谱仪: Pyro-GC-MS • 离子附着质量分析: IAMS • 高效液相色谱法: HPLC 	21、25
(6) PBB、PBDE筛选分析出的灰色地带	树脂中的PBB、PBDE的筛选分析出的灰色地带如下 500ppm < 分析结果 ≤ 1,500ppm	23、26
(7) 将微小电子零件研磨成粉末状来分析	难以在均质材料单位中分析的微小电子零件、可以将之研磨成粉末状来分析。	24

⁵ 镀铬和铬酸盐处理的六价铬除外。

[2] 筛选分析

1. 何谓筛选分析

筛选分析使用容易操作、也就是要在短时间内判断的分析方法。一般如同筛选分析的方法的精准度较低、会依照评估・判断将分析结果区分为「确实含有」、「确实不含有」、无法判断的「灰色地带」。假设分析结果落在灰色地带时、将使用下述的精密分析来评估・判断。

2. 筛选分析的手法

筛选分析的手法分为「元素分析」与「有机分析」。「元素分析」、指分析均质材料中RoHS对象化学物质的元素、「有机分析」为分析均质材料中RoHS对象化学物质的有机物质。

(1) 元素分析

1) 对象物质

元素分析主要分析RoHS的对象物质元素Pb、Cd、Hg、CrVI的铬、还有PBB和PBDE的溴。

2) 分析方法

分析方法使用X射线荧光光谱仪（X-Ray Fluorescent: XRF）来分析。

XRF通过用X射线照射样品中的元素、基于释放元素特有的X射（荧光X射线）线强度来计算样品中元素的浓度的分析方法。

分析结果可以得到 $N \pm 3\sigma$ [单位: ppm] ⁶。

样品测量⁷均质材料、元素的检测判断为「 $N > 3\sigma$ 」。

假设「 $N < 3\sigma$ 」的时候、为了要将 3σ 增大、测试时间也需延长⁸、样品尺寸也需要加大。

XRF如同表7「XRF的分析概要」所示、根据均质材料的不同、依照「检量线法」「Fundamental Parameter (FP) 基本参数法」「薄膜FP法」来区分使用。

⁶ 因为 XRF 为计算荧光 X 射线光子的测试方法、会涉及统计标准偏差(离散程度) σ 。因此, 分析结果需要考量到离散程度的标准偏差 σ 。

⁷ 需要切割加工成符合分析的尺寸、但不需要溶解等处理。

⁸ 为了将 3σ 成为 $1/2$, 测试时间需要增加到 4 倍。

表 7 XRF 的分析概要

分析方法	概要	分析对象均质材料
检量线法	通过比较已知浓度的标准样品的荧光X射线强度与样品的X射线强度来取得样品元素浓度的方法	塑料类 陶瓷·玻璃类
FP法	理论上、由萤光X射线来推断元素的种类与浓度的方法	金属
薄膜FP法	一种根据构成薄膜 ⁹ 元素的荧光X射线强度识别薄膜厚度的方法、并且理论上推断出薄膜中包含的元素浓度	薄膜（电镀）

3) 判断

元素分析中的筛选如同表8、依照「确实不含有」、「确实含有」、「灰色地带」三个水平来判断。详情请参照3.项「筛选分析程序」。

表 8 元素分析的判定

RoHS对象物质	筛选分析的元素分析的判定
Pb、Cd、Hg	由元素浓度来判断「确实不含有」、「确实含有」、「灰色地带」3个水平
CrVI	由铬元素的浓度来判断CrVI为「确实不含有」 「确实不含有」以外判断为「灰色地带」
PBB、PBDE*	由溴元素的浓度来判断PBB、PBDE为「确实不含有」 「确实不含有」以外判断为「灰色地带」

- * 注 1) 金属·陶瓷·玻璃在成份上不会含有PBB、PBDE。
2) 这些材料如果在灰色地带时、不需要进行精密分析。

⁹ 本指导方针内所指的薄膜，为小于 0.1mm 厚度的膜。

(2) 有机分析

RoHS对象物质为有机物质时、因金属・陶瓷・玻璃不会含有¹⁰有机物、因此属分析范围之外。进行有机分析时、需要加工分析样品。

1) 对象物质

有机分析的对象物质如表9所示、通过添加到树脂中赋予树脂特定的功能的有机物质。

表 9 RoHS 对象有机物质的功能

对象物质	赋予树脂的功能	通称
PBB、PBDE	阻燃性	阻燃剂
DEHP、BBP、DBP、DIBP	柔软性	塑化剂

2) 分析方法

分析方法使用Pyro-GC-MS、HPLC-UV、IAMS其中一种。

3) 判断

根据有机分析的筛选分类如同表10。

表 10 有机分析的筛选分析的判断

判定	浓度
确实含有	1,500ppm以上
灰色地带	500~1,500ppm
确实不含有	小於500ppm

¹⁰ 金属、陶瓷、玻璃等在经过数百度加热後、有机物质会分解不会存在。

3. 筛选分析的程序

此章则中、针对部品零件的分类 (1) 金属·陶瓷·玻璃类/(2) 塑料类/(3) 电子部品零件、按照筛选的各个流程 1) 分解·均质材料化、2) 样品的调整、3) 分析手法的选择、4) 判断、来详细说明。

如果不清楚要筛选分析的零件部品需要对应(1)、(2)、(3)的那一项目时、请参照(2) 塑料类 内容。

(1) 金属·陶瓷·玻璃类

金属·陶瓷·玻璃类、主要用于机壳、框架。

例：涂料电镀部材、铬酸盐处理的钢、已经有焊接的电路板、电子零件部材等

1) 分解·均质材料化

如同表11、分解到适合分析的程度。

表 11 金属·陶瓷·玻璃类均质材料化的分解水平

材料	分解的水平
A) 涂料·没有电镀 纯质材料	<ul style="list-style-type: none"> 将均质材料加工到特定材料的东西 电线不需要进一步的分离与分解
B) 涂料·已经电镀的材料	<ul style="list-style-type: none"> 用机械方式分解到可以分离的涂料、涂膜 多层涂层情况下、每一层进行分解 电镀为用研磨等、使用机械来进行分离的母材、电镀层每一层都为均质材料
C) 有接受铬酸盐处理的材料	<ul style="list-style-type: none"> 「铬酸盐层」、「镀锌层」、「钢材」分别都为均质材料
D) 已经焊接的东西	<ul style="list-style-type: none"> 「焊锡」、「电路板中所形成的回路」、「电子零件的端电极」每个都为均质材料 电子零件的端电极等都有电镀时、「电镀」、「端电极」各个都为均质材料
E) 其他	<ul style="list-style-type: none"> 部品零件·部材表面的印刷油墨等都请分解到均质材料

2) 样品的调整

将均质材料化的材料、如同表12、在筛选分析之前切割到符合筛选分析的尺寸。

表 12 适合分析样品的厚度·面积

分析的种类	分析方法	样品的加工与前处理		
		素材	厚度	面积
元素分析	XRF	金属	1mm厚度以上	X射线照射领域以上
		金属以外	5mm厚度以上	

3) 筛选分析

(a) 分析手法

關於金属・陶瓷・玻璃类的筛选分析手法、因应零件的种类「薄膜」、素材「BULK」及要测试对象的化学物质、使用表13所示手法来筛选。

表 13 金属・陶瓷・玻璃类的筛选分析手法

材料的区分		薄膜	素材 (Bulk)
本指导方针中的定义		厚度在0.1mm以下的均質材料的膜	非薄膜的固体
测定对象 化学物质	Pb、Hg、Cd、CrVI	XRF的薄膜FP法	XRF检量线法、或是FP法
	PBB、PBDE、 DEHP、BBP、DBP、DIBP	分析范围之外 (因为不含这些物质)	

4) 判断**(a) Pb、Hg、Cd、CrVI**

针对金属・陶瓷・玻璃类中的Pb、Hg、Cd、CrVI的筛选分析的「含有/ 不含有/灰色地带」的判断标准如同表14。判断为「灰色地带」时、请进行精密分析。

XRF分析结果将 $N \pm 3\sigma$ [单位: ppm]的 3σ 值应用于每种RoHS目标物质的判断公式
由N值来判断「含有/ 不含有/ 灰色地带」

表 14 金属・陶瓷・玻璃类中 Pb、Hg、Cd、CrVI 的判断公式

物质	判断公式 (单位: ppm)		
	不含有	灰色地带	含有
Pb、Hg	$N \leq 700 - 3\sigma$	$700 - 3\sigma < N < 1,300 + 3\sigma$	$1,300 + 3\sigma \leq N$
Cd	$N \leq 70 - 3\sigma$	$70 - 3\sigma < N < 130 + 3\sigma$	$130 + 3\sigma \leq N$
CrVI	$N \leq 700 - 3\sigma$	$700 - 3\sigma < N$	无法判断

【判断举例】

假设有陶瓷样品的Pb的XRF分析结果为 $N = 600$ (ppm)、 $3\sigma = 20$ (ppm)。
将不含有判断公式中代入 3σ 後、为 $700 - 3\sigma = 700 - 20 = 680$ (ppm) 。
因为分析结果为 $N = 600$ (ppm) < 680 (ppm) 、所以能判断为「不含有」。

使用XRF分析出Cr的结果超出标准值时、如表15所示、无法判断屬於「CrVI」、「三價铬(CrIII)」、「金属铬」那一个、所以判断为灰色地带、由後述的精密分析来判断。

表 15 Cr 的分析结果与判定

铬及 铬化合物	铬及铬化合物的详细与判定
CrVI	CrVI为铬的氧化数 ¹¹ 为+6的化学化合物的通称。 XRF分析结果、如果铬元素浓度未满足标准值时、CrVI浓度也能判断为未满足标准值。
CrIII	代替CrVI的物质CrIII、铬的氧化数为+3的化学化合物的通称。 XRF无法区别CrIII与CrVI。
金属铬	装饰等硬的电镀铬、属于金属铬。 XRF无法区别金属铬与CrVI。

(b) PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP

属于分析范围之外¹²。

筛选分析中、如果落在灰色地带中时、请实施 [3] 精密分析。

¹¹ 在化合价中加入正负的区分时，即成为酸化数。

¹² 根据 XRF 由陶瓷或玻璃中检查出溴素臭素(Br)时、请追溯到上游的供应链中确认构成材料是否有含无机溴化合物。这使得可以确保分析结果的 Br 不是来自 PBB，PBDE，即不包含 PBB 和 PBDE。

(2) 塑料类

塑料类、用于橱柜、电缆涂层等。

(例：橱柜、机壳、电源线的覆盖材料、标签・贴纸等)

1) 分解・均质材料化

按照材料的分解水平、如表16所示。

表 16 塑料类均质材料化的分解水平

材料	分解水平
a) 有涂层・没有电镀的纯质材料	<ul style="list-style-type: none"> 橱柜、机壳、电源线的覆盖材料等、直接都是属于均质材料 电源线等、是由「导线的覆盖材料」、「汇总每跟导线的覆盖材料」等复数的均质材料来构成的。此时、每个都属于均质材料 电源线附属的插头由不同的材料制成时、请将其定为均质材料
b) 有涂层・有电镀的材料	<ul style="list-style-type: none"> 标签・贴纸等「本身」、「黏合剂」「印刷油墨等的涂料」每一个都属于均质材料 涂层等表面有装饰¹³的材料时、「涂膜等的装饰物」与「本身」每个都为均质材料 装饰物如果有很多层时、各层都为均质材料 包含电源线等、零件表面印刷的油墨等也属于均质材料

2) 样品的调整

如同表17、请分解到适合分析的状态。

表 17 适合分析塑料样品的厚度・面积

分析的种类	分析方法	試料の加工と前処理		
		素材	厚度	面积
元素分析	XRF	塑料	5mm厚度以上	X射线照射領域以上
有机分析	Pyro-GCMS、IAMS	粉碎到直径500μm以下		
	HPLC-UV	粉碎至直径500μm以下后、进行溶剂萃取		

¹³ 包含通过化学镀或蒸气沉淀的金属风格装饰。

3) 筛选分析

(a) 分析手法

塑料类的筛选分析手法如下所示。对于塑料类中的PBB、PBDE、如果在第一次筛选分析判断为灰色地带时、建议再进行第二次筛选分析。

i) 第一次筛选 (XRF)

塑料类的筛选分析、因应零件的种类「薄膜」、「素材BULK」及要测试对象的化学物质、使用表18所示手法来筛选。

表 18 塑料类的筛选分析手法

材料的区分		薄膜	素材 (Bulk)
本指导方针中所定义		厚度在0.1mm以下 均质材料的膜	非薄膜的固体
測定对象 化学物质	Pb、Hg、Cd、CrVI	XRF的薄膜FP法	XRF的检量线法、或是FP法
	PBB、PBDE	判断为灰色地带时 进行第二次筛选分析	
	DEHP、BBP、DBP、DIBP	范围外 (XRF无法分析)	

塑料类的筛选分析手法如下所示。对于塑料类中的PBB、PBDE、如果在第一次筛选分析判断为灰色地带时、建议再进行第二次筛选分析。

ii) 第二次筛选 (Pyro-GC-MS、IAMS或是 HPLC-UV)

夏普自订标准

有以下状况时、请实施第二次筛选。

- 在第一次筛选(XRF)中、判断为含有PBB、PBDE灰色地带的样品
- 没有实施DEHP、BBP、DBP、DIBP第一次筛选的样品

第二次筛选、请如同表19所示、用Pyro-GC-MS、IAMS或是 HPLC-UV来分析、判断含有/ 不含有 / 灰色地带。判断为灰色地带时、请实施精密分析。

表 19 塑料类的第二次筛选的化学物质与分析方法

化学物质	分析方法
PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP	Pyro-GC-MS、IAMS或是 HPLC-UV

4) 判断

塑料类的筛选分析的「含有/ 不含有/ 灰色地带」的判断标准如下。如判断为「灰色地带」时、请进行精密分析。

(a) Pb、Hg、Cd、CrVI

针对塑料类中的Pb、Hg、Cd、CrVI筛选分析的「含有/ 不含有/ 灰色地带」的判断标准如同表20。如判断为「灰色地带」时、请进行精密分析。

表 20 塑料类中的 Pb、Hg、Cd、CrVI 的判断公式

物质	判断公式 (单位: ppm)		
	不含有	灰色地带	含有
Pb	$N \leq 210 - 3\sigma$	$210 - 3\sigma < N < 390 + 3\sigma$	$390 + 3\sigma \leq N$
Hg	$N \leq 700 - 3\sigma$	$700 - 3\sigma < N < 1,300 + 3\sigma$	$1,300 + 3\sigma \leq N$
Cd	$N \leq 70 - 3\sigma$	$70 - 3\sigma < N < 130 + 3\sigma$	$130 + 3\sigma \leq N$
CrVI	$N \leq 700 - 3\sigma$	$700 - 3\sigma < N$	无法判断

关于塑料类中的Pb、夏普如同表21所示、在「含有化学物质报告书」中、将塑料类中的Pb含量判定为300ppm¹⁴、这比RoHS还要严格。请依照此判断标准来实施。

夏普自订标准

表 21 夏普(株)含有化学物质报告书(摘录)

No.	化学物质名/Substances	確認内容(判定基準)/Check point (Criteria)	确认结果/Result
2	铅及其化合物/ Lead and its compound	塑料类中的含量为300ppm以下、其他在1,000ppm以下。 (以下省略) Content in plastics is 300ppm or less. Content in others is 1,000ppm or less. (omitted below)	< Applicable/ Not Applicable >

塑料类中的Hg、Cd、CrVI判断标准、依照(1) 金属・陶瓷・玻璃类为准。

¹⁴ 根据美国加州 Proposition 65 的警告标示诉讼的和解协定。

(b) PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP

针对塑料类中的PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP筛选分析的「含有/ 不含有/ 灰色地带」的判断标准如同表22。

表 22 塑料类中的PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP的判断公式

物质	分析方法	判断公式 (单位: ppm)		
		不含有	灰色地带	含有
PBB、PBDE	元素分析	$N \leq 300 - 3\sigma$	$300 - 3\sigma < N$	无法判断
	有机分析	$N \leq 500$	$500 < N < 1,500$	$1,500 \leq N$
DEHP、BBP、DBP、DIBP	有机分析	$N \leq 500$	$500 < N < 1,500$	$1,500 \leq N$

BB和PBDE每分子含1至10个溴 (Br)。在本指导方针中、当根据XRF第一次筛选 (元素分析) 中、Br小于300ppm时、不存在每个溴分子含有1个溴的PBB或PBDE、所以判断为「不含有」。其他则判断为灰色地带。

PBB、PBDE的元素分析中、判断为「灰色地带」时、建议实施第二次筛选-有机分析。PBB、PBDE的有机分析的判断公式为夏普自订标准。

夏普自订标准

针对塑料类中PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP筛选的分析结果、如落在灰色地带时、请实施[3]精密分析。

(3) 电子零件类

电子零件类指安装在PWB等上的芯片电容器或LSI等较小的微电子零件。

1) 分解・均质材料化

较小的微电子零件类有以下的课题、用均质材料来测试是很困难的。

- 难以从模组或模块的微电子零件上、收集¹⁵所需要均质材料的数量
- 许多电子零件部品¹⁶没有均匀的化学成份、因此很难通过机械方法分离成均质材料

基于以上所述、希望在加工/制造成微电子零件之前、能先将交付的部材按照各均质材料单位来分析。在这种情况下、可以应用上述金属、陶瓷、玻璃、塑料分析方法。

当难以分析所供货的材料时、我们允许将微小的电子零件研磨成粉末来进行分析。但是、分析结果需是构成材料的平均值。因此、有必要基于对组成部分的结构和材料的了解来评估和判断分析结果。

2) 样品的调整

如同表23、分解到适合分析的状态。

表 23 加工到适合分析的电子零件类及事前处理

分析的种类	分析方法	样品的加工与前处理	
元素分析	XRF	加工前所供货部材	适用于金属・陶瓷・玻璃・塑料类的方法
		微小电子零件	粉碎到直径250μm以下的粉末★
有机分析	Pyro-GCMS、IAMS	粉碎到直径500μm以下	
	HPLC-UV	粉碎到直径500μm以下後、进行溶剂萃取	

★ 夏普自订标准

3) 筛选分析

(a) 分析手法

在这里、我们将解释微小电子零件的分析方法。如果可以获得加工前的交付部件等均质材料、请采用金属・陶瓷・玻璃・塑料的方法。

¹⁵ 举例体积为 0.01mm³ 以下的多层陶瓷片式电容器、是由外部(端子)电极、诱电体层、内部电极所构成。筛选分析所需要的量需要数千到数十万个、不符合现实。

¹⁶ IC 或 LSI 等很难用机械式来分解如同晶体管的元素或是接线用金属。

i) 一次筛选 (XRF)

表24 为电子零件类的筛选分析法内容。电子零件类在分析其元素时、将粉末用XRF来进行分析。关于电子零件中的PBB、PBDE如果在第一次筛选分析判断为灰色区域时、建议进行第二次筛选分析。

表 24 电子零件类的第一次筛选分析方法

化学物质	分析方法
Pb、Hg、Cd、CrVI	XRF的标准曲线法
PBB、PBDE、	判断为灰色地带时、进行第二次筛选分析
DEHP、BBP、DBP、DIBP	范围外 (因为无法使用XRF来分析)

ii) 第二次筛选 (Pyro-GC-MS、IAMS或HPLC-UV)

夏普自订标准

符合下面内容时、将实施第二次筛选。

- 进行第一次筛选(用XRF)、PBB、PBDE的含量判定为灰色地带的样本
- 没有实施DEHP、BBP、DBP、DIBP第一次筛选的样本

二次筛选如同表25所示、使用Pyro-GC-MS、IAMS或是HPLC-UV进行、判断「含有/不含有/灰色地带」。判断为灰色地带时、实施精密分析。

表 25 电子零件类的二次筛选的化学物质与分析方法

化学物质	分析方法
PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP	Pyro-GC-MS、IAMS或是HPLC-UV

4) 判断

电子零件类的筛选分析「含有/ 非含有/ 灰色地带」的判断基准如同表26所示。判断为「灰色地带」时、进行精密分析。

此外、电子零件的判断公式根据IEC62321、电子零件的安全系数为50%。

(a) Pb、Hg、Cd、CrVI

表 26 电子零件类中的 Pb、Hg、Cd、CrVI 的判断公式

物质	判断公式 (单位: ppm)		
	不含有	灰色地带	含有
Pb、Hg	$N \leq 500 - 3\sigma$	$500 - 3\sigma < N < 1,500 + 3\sigma$	$1,500 + 3\sigma \leq N$
Cd	$N \leq \text{检测下限}$	$\text{检出下限} < N < 150 + 3\sigma$	$150 + 3\sigma \leq N$
CrVI	$N \leq 500 - 3\sigma$	$500 - 3\sigma < N$	无法判断

已粉碎的电子零件中、没有检查出铅Cd时、即为不含有。

(b) PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP

针对电子零件类中的PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP筛选分析的「含有/ 不含有/ 灰色地带」的判断标准如同表27。

表 27 电子零件类中的PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP的判断公式

物质	分析方法	判断公式 (单位: ppm)		
		不含有	灰色地带	含有
PBB、PBDE	元素分析	$N \leq 250 - 3\sigma$	$250 - 3\sigma < N$	无法判断
	有机分析	$N \leq 500$	$500 < N < 1,500$	$1,500 \leq N$
DEHP、BBP、DBP、DIBP	有机分析	$N \leq 500$	$500 < N < 1,500$	$1,500 \leq N$

夏普自订标准

在PBB、PBDE的元素分析中判断为「灰色地带」时,建议实施有机分析的筛选。PBB、PBDE的有机分析的判断公式依照夏普自订标准来实施。

针对电子零件类中的PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP筛选分析结果,落入灰色地带时,实施[3]精密分析。

[3] 精密分析

1. 何谓精密分析

所谓精密分析、指用于评估和判断未经筛选分析的样品或筛选分析中被判定为“灰色地带”的样品。根据精密分析来评估会有「确实含有」、「确实不包含」两种

2. 精密分析的手法

精密分析的手法与筛选分析相同、如同表28所示、分为「(1) 元素分析」与「(2) 有机分析」。将实施哪种分析、会依照需要测试对象的化学物质而有所不同。

表 28 精密分析的分析方法与对象物质及分析手段的详细内容

分析方法	对象物质(元素)	用於精密分析所要使用的详细分析方法
(1) 元素分析	Pb、Cd、Hg、Cr	AAS、AES、ICP-OES、ICP-MS等
	CrVI	二苯卡巴肼吸收分光光度法 铬酸盐产品与除外产品的样本调整法有所不同
(2) 有机分析	PBB、PBDE、DEHP、 BBP、DBP、DIBP	溶剂萃取GCMS法等

3. 精密分析的程序

称量分解成均质材料的样品的质量以及溶解样品的溶剂和酸的质量、并始终管理分析溶液中的样品浓度。然后根据目标物质通过分析方法进行分析。

4. 实施精密分析

精密分析、由1) 采样、2) 准备分析（样品的分解与调整、称量、酸的选择与称重、样品的溶解等）、3) 实施分析、4) 判断、由此流程来进行。实施方法如同表29所示、根据样品形态与分析方法分成7种、再依照样本材料、分析对象物质、样品形态等、样品的调整方法也会有所不同。

表 29 精密分析的样品材料、对象物质、形态与分析法一览表

样品材料	对象物质	样品形态	分析法	参照页面
金属 陶瓷 玻璃类 塑料类 电子零件	Pb Cd Hg Cr	素材 (Bulk) ¹⁷	素材 (Bulk) 酸溶液的元素分析	(1) Bulk中的无机物质 (Pb、Cd、Hg、Cr)
		一般的电镀等	电镀酸溶液的元素分析	(2) 一般电镀等表面处理品
		膜厚未滿0.1μm未滿且表面面积未滿10mm ²	与素材 (Bulk) 一起溶解到酸溶液中的溶解液的元素分析	(3) 电镀膜厚未滿0.1μm且表面面积未滿10mm ² 时★
		电镀面积非常微小且超薄膜	电镀溶液的元素分析	(4) 电镀的面积微小且膜厚为超薄膜时 ★
金属 (铬酸盐处理)	CrVI	铬酸盐处理	沸水 (或是温水) 萃取 - 二苯卡巴肼吸收光度分析	(5) 铬酸盐处理金属铬酸盐中CrVI的分析 ★
塑料类 电子零件	PBB PBDE DEHP BBP DBP DIBP	素材 (Bulk)	GC-MS	(6) 塑料·电子零件中有有机物质的分析
	CrVI	素材 (Bulk)	萃取碱 - 二苯卡巴肼吸光度分析	(7) 塑料·电子零件中的CrVI分析

★ 夏普自订标准

(1) 素材 (Bulk) 中的无机物质 (Pb、Cd、Hg、Cr)

此项目如同表30为定量分析素材 (Bulk) 材料(金属·陶瓷·玻璃类或是塑料、电子零件)无机物质元素的步骤。

表 30 素材 (Bulk) 材料的分析对象物质与分析方法

样本材料	对象物质	样本形态	分析方法
<ul style="list-style-type: none"> 金属·陶瓷·玻璃类 塑料 电子零件 	Pb、Cd、Hg、Cr	素材 (Bulk)	酸溶液的元素分析

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度。

¹⁷ 此指导方针内所指的素材 (Bulk) 为非薄膜的固体的意思。

而且、金属·陶瓷·玻璃类在生产工站中会实施数百度的热处理、有机物质将不会存在。因此、不需要实施金属·陶瓷·玻璃类中的有机分析。

1) 采样

请采样收集可以代表测量部位的平均样本。

2) 准备分析

(a) 样品的分解与调整

将样品分解成均质材料、并切断·分解成适合称重及溶解的尺寸。

(b) 样品的称重

将切断·分解的均质材料用精密天秤来称重。

(c) 酸的选择与称重

每种样品材料所推荐酸内容如同表31。使用的酸根据样品中的共存元素而不同。详细请参照 IEC62321。称量所选的酸以溶解称重的样品。

表 31 素材 (Bulk) 材料的样品材质与用于溶解的酸

样品材质	酸
铁、铜、铝、焊锡	王水、硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢
金、白金、钯、陶瓷	王水
塑料	硫酸 ¹⁸ 、过氧化氧、硝酸、盐酸
玻璃	硝酸、氢氟酸
银	硝酸
其他	各种酸

(d) 样品的溶解

将称重的样品溶解在每种材料的推荐酸中、并分析该溶液。如表32所示、根据需要分析的对象元素的不同、溶解方法也会改变。

表 32 素材 (Bulk) 材料的测试对象物质与溶解手法

元素	溶解手法
Pb、Cd、Cr	根据样品的密封微波加热分解或开放酸分解来溶解。 本指导方针中推荐使用微波加热分解法。
Hg	水银 (汞) 与其他金属不同、是属于挥发性较高的物质。因此、在样品调整过程中可能会由于热处理蒸发而不见、因此通过微波加热分解法来溶解。

¹⁸铅与硫酸反应生成难溶于水的硫酸铅，因此不适合铅的定量分析。

3) 实施分析

如表33所示、根据分析对象的元素不同、分析方法也会改变。

表 33 素材 (Bulk) 材料的分析对象元素与分析方法

元素	分析方法
Pb、Cd、Cr	<ul style="list-style-type: none"> • 原子吸收光谱法 (AAS) • ICP光放射光谱 (ICP-OES) • 无火焰原子吸收光谱法 (FLAAS) • 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)
Hg	<ul style="list-style-type: none"> • 冷蒸气原子吸收光谱法 (CV-AAS) • 冷蒸气感应耦合电浆光谱仪(CV-ICP-OES) • 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)

4) 判断

如同表34所示、依照含有标准判定含有/不含有

表 34 素材 (Bulk) 材料的分析对象元素与判断分析结果

元素	判断标准
Pb、Hg	1,000 ppm
Cd	100 ppm

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度。因此无法用来判断。

(2) 一般电镀等的表面处理品

此项目中、如同表35、为定量分析一般电镀等表面处理品元素的步骤。

表 35 表面处理品的分析对象物质与分析方法

样品材料	对象物质	样品形态	分析法
<ul style="list-style-type: none"> • 金属 • 陶瓷 • 玻璃类 • 塑料 • 电子零件 	Pb Cd Hg Cr	一般的电镀等	电镀酸溶液的元素分析

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度。因此无法用来判断。

1) 采样

请采样收集可以代表测量部位的平均样本。

2) 准备分析

(a) 样品的分解与调整

仅选择样品的表面处理部份来进行研磨・溶解、将之作为均质材料取出。

(b) 样品称重

将上述取出的均质材料用精密天秤来称重。

(c) 酸的选择与称重

每种样品材料所推荐酸内容如同表36。使用的酸会根据样品中的共存元素而有所不同。详细请参照IEC62321。称量所选的酸以溶解称重的样品。

表 36 表面处理品的材质与使用溶解所用的酸

样品材质	酸
铁、铜、铝、焊锡	王水、硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢
金、铂、钯、陶瓷	王水
塑料	硫酸、过氧化氢、硝酸、盐酸
玻璃	硝酸、氢氟酸
银	硝酸
其他	各种酸

(d) 样品的溶解

将称重的样品溶解在每种材料的推荐酸中、并分析该溶液。如表37所示、根据需要分析的对象元素的不同、溶解方法也会改变。

表 37 表面处理品测定对象物质与溶解的手法

元素	溶解手法
Pb、Cd、Cr	根据样品的密封微波加热分解或开放酸分解来溶解。 本指导方针中推荐使用微波加热分解法。
Hg	水银（汞）与其他金属不同、是属于挥发性较高的物质。因此、在样品调整过程中可能会由于热处理蒸发而不见、因此通过微波加热分解法来溶解。

3) 实施分析

如表38所示、根据分析对象的元素不同、分析方法也会改变。

表 38 表面处理品分析对象元素与分析方法

元素	分析方法
Pb、Cd、Cr	<ul style="list-style-type: none"> • 原子吸收光谱法 (AAS) • ICP光放射光谱 (ICP-OES) • 无火焰原子吸收光谱法 (FLAAS) • 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)
Hg	<ul style="list-style-type: none"> • 冷蒸气原子吸收光谱法 (CV-AAS) • 冷蒸气感应耦合电浆光谱仪(CV-ICP-OES) • 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)

4) 判断

如同表39所示、依照含有标准判定含有/不含有

表 39 表面处理品的分析对象元素与判断标准

元素	判断标准
Pb、Hg	1,000 ppm
Cd	100 ppm

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度。因此无法用来判断。

(3) 电镀膜厚未满足0.1μm且表面面积未满足10mm²时

夏普自订标准

此项目如同表40、为定量分析电镀膜厚未满足0.1μm且表面面积未满足10mm²时元素的步骤

表 40 电镀膜厚未满足 0.1μm 且表面面积未满足 10mm² 的电镀膜的分析对象物质与分析方法

样本材料	对象物质	样本形态	分析法
<ul style="list-style-type: none"> • 金属 · 陶瓷 · 玻璃类 • 塑料 • 电子零件 	Pb、Cd、 Hg、Cr	电镀膜厚未满足0.1μm且 表面面积未满足10mm ²	与素材 (Bulk) 一起溶解在酸中溶液的元素分析法

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度。

作为夏普自订的标准、电镀膜厚未满足0.1μm且表面面积未满足10mm²的条件下分析会有困难、可以适用下述素材 (Bulk) 分析。

夏普自订标准

1) 采样

请采样收集可以代表测量部位的平均样本。

2) 准备分析**(a) 样品的分解与调整**

将样品分解成均质材料、并切断 · 分解成适合称重及溶解的尺寸。

(b) 样品的称重

将切断 · 分解的均质材料用精密天秤来称重。

(c) 酸的选择与称重

每种样品材料所推荐酸内容如同表41。使用的酸根据样品中的共存元素而不同。详细请参照 IEC62321。称量所选的酸以溶解称重的样品。

表 41 电镀膜厚未满足 0.1μm 且表面面积未满足 10mm² 电镀膜的样本材质与用于溶解的酸

样本材质	酸
铁、铜、铝、焊锡	王水、硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢
金、白金、钯、陶瓷	王水
塑料	硫酸 ¹⁹ 、过氧化氧、硝酸、盐酸
玻璃	硝酸、氢氟酸
银	硝酸
其他	各种酸

¹⁹铅与硫酸反应生成难溶于水的硫酸铅，因此不适合铅的定量分析。

(d) 样品的溶解

将称重的样品溶解在每种材料的推荐酸中、并分析该溶液。如表42所示、根据需要分析的对象元素的不同、溶解方法也会改变。

表 42 膜厚未 $0.1\mu\text{m}$ 且表面面积未 10mm^2 的电镀膜的测试对象物质与溶解手法

元素	溶解手法
Pb、Cd、Cr	根据样品的密封微波加热分解或开放酸分解来溶解。 本指导方针中推荐使用微波加热分解法。
Hg	水银（汞）与其他金属不同、是属于挥发性较高的物质。因此、在样品调整过程中可能会由于热处理蒸发而不见、因此通过微波加热分解法来溶解。

3) 实施分析

如表43所示、根据分析对象的元素不同、分析方法也会改变

表 43 膜厚未 $0.1\mu\text{m}$ 且表面面积未 10mm^2 的电镀膜的分析对象元素与分析方法

元素	分析方法
Pb、Cd、Cr	<ul style="list-style-type: none"> 原子吸收光谱法 (AAS) ICP光放射光谱 (ICP-OES) 无火焰原子吸收光谱法 (FLAAS) 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)
Hg	<ul style="list-style-type: none"> 冷蒸气原子吸收光谱法 (CV-AAS) 冷蒸气感应耦合电浆光谱仪(CV-ICP-OES) 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)

4) 判断

如同表44所示、依照含有标准判定含有/不含有

表 44 膜厚未 $0.1\mu\text{m}$ 且表面面积未 10mm^2 的电镀膜的分析对象元素与判定基準

元素	判定基準
Pb、Hg	1,000 ppm
Cd	100 ppm

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度。因此无法用来判断。

夏普自订标准

在IEC62321中并没有制定该判断标准。夏普是根据「欧盟委员会的执行RoHS指导文件」²⁰ 制定上述判断标准。

²⁰ 「RoHS Enforcement Guidance Document (Version 1 issued May 2006)

<https://www.epa.ie/pubs/advice/waste/rohs/RoHS%20Enforcement%20Guidance%20Document%20-%20v%201%20May%2020061.pdf>

(4) 电镀面积微小（非常小）且超薄膜时

夏普自订标准

此项目如同表45所示、为定量分析「(2) 一般电镀等的表面处理品」、「(3) 电镀膜厚未 $0.1\mu\text{m}$ 且表面积未 10mm^2 时」的分析有困难的「电镀面积微小（非常小）且超薄膜时」的元素的步骤。此时、将分析电镀液中、对象物质的浓度。

表 45 电镀面积微小（非常小）且超薄膜时的分析对象物质与分析方法

样品材料	对象物质	样品形态	分析法
<ul style="list-style-type: none"> • 金属・陶瓷・玻璃类 • 塑料 • 电子零件 	Pb、Hg Cd、Cr	电镀面积微小（非常小）且超薄膜	分析电镀液

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度

1) 采样

采集电镀液。

2) 准备分析

将电镀液作为样本。

3) 实施分析

如表46所示、根据分析对象的元素不同、分析方法也会改变。

表 46 电镀面积微小（非常小）且超薄膜时的分析对象元素与分析方法

元素	分析方法
Pb、Cd、Cr	<ul style="list-style-type: none"> • 原子吸收光谱法 (AAS) • ICP光放射光谱 (ICP-OES) • 无火焰原子吸收光谱法 (FLAAS) • 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)
Hg	<ul style="list-style-type: none"> • 冷蒸气原子吸收光谱法 (CV-AAS) • 冷蒸气感应耦合电浆光谱仪(CV-ICP-OES) • 感应耦合电浆质谱分析仪 (ICP-MS)

4) 判断

夏普自订标准

夏普自订标准中、根据表47的「电镀液管理浓度」判断含有/不含有。因此将电镀液管理浓度中RoHS容许浓度设定为1/100。

表 47 电镀面积微小（非常小）且超薄膜时的分析对象元素与判断标准

对象元素	电镀液管理浓度判断标准
Cd	1 ppm
Pb、Hg	10 ppm

注) 在此取得的Cr分析结果为与筛选分析相同的Cr元素的浓度、并不是CrVI的浓度。因此无法用来判断。

(5) 已经完成金属的铬酸盐处理、针对处理後铬酸盐中CrVI的分析

此项目中如同表48所示、为定量分析已经完成金属的铬酸盐处理、针对处理後的铬酸盐中CrVI分析的步骤。

表 48 已经完成金属的铬酸盐处理、针对处理後铬酸盐中 CrVI 的分析方法

样品材料	对象物质	样品形态	分析法
• 金属(铬酸盐处理)	CrVI	铬酸盐处理	沸水(或是温水) 萃取 - 二苯卡巴肼吸收光度分析

1) 采样

将样品表面積²¹可以为50cm² (20~30cm²)来采样。

2) 准备分析

(a) CrVI 的萃取

夏普自订标准

如表49所示、将样品浸泡在100°C 的沸水(或是80°C的热水)、10分钟萃取。

IEC62321中虽然有规定沸水萃取法、但是沸腾水可能造成烫伤的危险性较高、夏普自订标准中、也允许温热水萃取法。但是、温热水萃取法将CrVI的萃取效率设为50%。

表 49 已经完成金属的铬酸盐处理、针对处理後铬酸盐中 CrVI 的萃取法

項目	沸腾水萃取法 (IEC62321)	温热水萃取法	夏普自订标准
萃取水温 (°C)	100	80	
萃取时间 (分)	10 ± 0.5	10 ± 0.5	
样品表面积 (cm ²)	50 ± 5	25 ± 5	
萃取水量 (ml)	50	30	
萃取效率(%)	100	50	

(b) 样品称重

萃取後、将样品去除、在萃取液中加入纯水50ml (30ml)来调整、提供分析。

²¹ 螺丝的表面面积可以根据 IEC62321 所记载的表面面积计算公式、或是该指导方针附件所记载的示意图与类似公式的表面面积计算公式来计算

3) 实施分析

如表50所示、样品溶液使用二苯卡巴肼吸收光谱法选择性地定量分析Cr VI、并从萃取的CrVI量和样品表面积计算CrV萃取量[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

表 50 已经完成金属的铬酸盐处理、针对处理後的铬酸盐中的 CrVI 的分析方法

对象物質	分析方法
CrVI	沸水（或温热水）萃取 - 二苯卡巴肼吸收分光光度法

4) 判断

如表51所示、依照含有标准判断含有/不含有。

表 51 已经完成金属的铬酸盐处理、针对处理後的铬酸盐中的 CrVI 的萃取法与判断标准

萃取法		判断标准
沸水萃取法	IEC62321	0.10 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
温热水萃取法	夏普自订标准	0.05 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

(6) 塑料·电子零件中有机物质的分析

此项目中、如同表52所示、为定量分析塑料·电子零件中有机物质的分析步骤。

表 52 塑料·电子零件中有机物质的分析对象物质与分析法

样品材料	对象物质	样品形态	分析法
<ul style="list-style-type: none"> • 塑料 • 电子零件 	PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP	素材 (Bulk)	GC-MS

1) 采样

请采取平均所有的样品都能代表的测试部位。

2) 准备分析

(a) 样品的分解与调整

将样品分解成均质材料、切断·分解成容易称重或溶解的尺寸。

请将分解的均质材料粉碎比直径500 μ m的球体还要小。

(b) 样品称重

将粉碎的均质材料用精密天秤来称重。

(c) 萃取（抽取出）

关于样品的萃取、执行「选择溶剂及萃取法」、实施萃取。实施萃取之后、将聚合物成份去除。

i) 溶剂的选择与萃取法

选择适合如表53所示的溶剂与替代物。

有关萃取、溶剂、替代物、再沉淀的注意事项、请参阅「附件IV」。

表 53 萃取法与所需溶剂及试剂

萃取法	萃取溶剂	添加替代物	再沉淀溶剂
索式萃取	不良溶剂	要	不要
超音波萃取	良好溶剂	要	不良溶剂

ii) 实施萃取

实施萃取时、请由a)所选定的「索式萃取法」或是「超音波萃取法」来实施。

有关萃取的注意事项、请参照附件IV。

iii) 去除聚合物成份

萃取液通过矽胶等物质将聚合物去除之後分析。

3) 实施分析

如同表54所示、用GCMS来分析萃取液。

表 54 塑料・电子零件中的分析对象物质与分析方法

对象物質	分析方法
PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP	GC-MS

4) 判断

根据表55的含有标准来判断含有/不含有。

表 55 塑料・电子零件中的分析对象物质与判断标准

对象物质	判断标准
PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP	1,000ppm

(7) 塑料·电子零件中CrVI的分析

此项目中、如同表56所示、为定量分析塑料·电子零件中CrVI的步骤。

表 56 塑料·电子零件中 CrVI 的分析方法

样品材料	对象物质	样品形态	分析方法
<ul style="list-style-type: none"> • 塑料 • 电子零件 	CrVI	素材 (Bulk)	萃取碱 - 二苯卡巴胍吸光光度分析

1) 采样

请采取平均所有的样品都能代表的测试部位。

2) 调整样品

将收集的均质材料粉碎後、有通过筛子(250 μ m)的东西为样品。

将之称重後、透过硷/温热水来萃取。

(a) 样品的称重

如同上述2)称重有用筛子筛选过的东西。

(b) 萃取

透过硷/温热水来萃取

由于Cr VI的萃取效率会根据树脂而变化很大、因此表57显示了树脂材料萃取方法的适用性。

表 57 塑料·电子零件中各个材料 CrVI 萃取方法的可否适用

树脂材料	PVC、ABS	EVAC、PE	其他
可否适用	可	不可	通过实验获得萃取效率并进行校正

(c) 调整 pH

萃取後後、将样品去除、用稀硝酸将萃取液的pH调节至7.5 \pm 0.5来制备样品溶液。

3) 分析方法

样品溶液如同表58所示、使用二苯卡巴肼吸收分光光度法、选择仅定量CrVI。

表 58 塑料・电子零件中的 CrVI 分析方法

対象物質	分析方法
CrVI	萃取砒-二苯卡巴肼吸收分光光度法

4) 判断

将定量结果换算为均质材料中的Cr U含量[μg] /样品重量[g]、并将其与表59中所示的判断标准进行比较。

表 59 塑料・电子零件中的 CrVI 判断标准

対象物質	判断标准
CrVI	1,000ppm

[4] 分析数据的处理

请依照该指导方针所分析的数据作为「分析数据」与「含有化学物质报告书」一起附在规格书中。但是、只要夏普判定有含有时、原则上将不采用这些零件。

该指导方针询问处

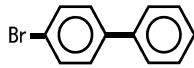
夏普株式会社
品质・环境统辖部 环境推进小组
E-mail: chem.epg@sharp.co.jp

附件 I

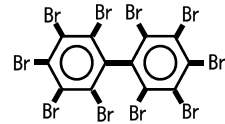
關於PBB、PBDE的筛选判定标准

在PBB与PBDE中、当代表最小溴值的Br=1的Mono BB和Mono BDE和、代表最大溴值的Br=10的Deca BB和Deca BDE、结构式会如同图2所示。

PBB

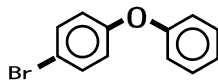


Mono Brominated Biphenyl
Mono BB (Br=1)

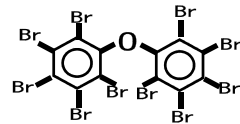


Deca Brominated Biphenyl
Deca BB (Br=10)

PBDE



Mono Brominated Diphenyl Ether
Mono BDE (Br=1)



Deca Brominated Diphenyl Ether
Deca BDE (Br=10)

图 2 Mono BB、Deca BB、Mono BDE、Deca BDE 的结构式

Mono BB、Deca BB、Mono BDE、Deca BDE的分子量与Br数、1个分子中的Br量、及Br的组成比率、如同表60。
Mono BDE具有最低的Br数、Br组成比率为最小的32%。

表 60 MonoBB, DecaBB, MonoBDE, DecaBDE 的分子量与 Br 的组成比

物质	分子量	Br数	1个分子中的Br量	Br组成比
Mono BB	233.1	1	79.9	34%
Deca BB	943.2	10	799.0	85%
Mono BDE	249.1	1	79.9	32%
Deca BDE	959.2	10	799.0	83%

当Br组成比为最小Mono BDE的1,000ppm时、用XRF所测量的Br即为320ppm。因此、当XRF测量Br时、数值未滿300ppm时、即能判断PBB、PBDE未滿标准值。

附件 II

关于由萃取水中的CrVI浓度获得铬酸盐膜中的CrVI浓度一事

1. 铬酸盐膜的特徵

铬酸盐膜因为拥有多核心的复杂结构、我们熟知它会因为周围的温度、将膜厚与比重做改变。

2. 热水萃取法的特徵

热水萃取法、可以由样品表面取得所萃取的CrVI质量。因此测试结果、可以取得每个样品的单面面积CrVI的浓度 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]。

3. 单位变换

是否符合RoHS指令、我们可由均质材料中的CrVI浓度来判断。我们需要将由热水萃取法所求出的每单位面积CrVI的浓度 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]、变换回均质材料中CrVI的浓度。在变换时、我们需要铬酸盐膜的膜厚、比重、但是铬酸盐膜会因为周围的湿度改变其膜厚跟比重、因此要计算是很困难的。

4. IEC62321 的评估标准

1) 检测下限

根据二苯卡巴肼吸收分光光度法检测萃取水²²中的CrVI检测下限浓度为0.02 [mg/kg]。

2) IEC62321的定性评估标准

IEC62321的定性评估标准如同下表61所示。

表 61 IEC62321 的评估标准

根据二苯卡巴肼吸收分光光度法测试VI浓度	定性评估标准
未滿10 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	不含有
0.10 ~ 0.13 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	灰色地带 将样品表面再測量3次、取其平均值後評估。 其平均值如果处在灰色地带时、及视为含有
0.13 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]以上	含有

²² 指「萃取水」中的浓度，不是铬酸盐膜的浓度。

5. 假设计算

假设铬酸盐膜的膜厚为0.25 [μm]、比重为[4.0g/cm³]、

当每单位面积的CrVI浓度为0.10 [μg/cm²]的时候、铬酸盐膜中的CrVI浓度为0.1 [wt%]。

上述、由「膜厚与比重的假想值」、「萃取水中CrVI检测出下限浓度0.02 [mg/kg]」、可以计算「铬酸盐膜中的CrVI浓度近似值0.02 [wt%]」、由此值可以计算出来。概要如下。

i) 分析样品推荐条件

表面面积50[cm²]、萃取水50[mL] (= 0.05[kg]) 。

ii) 检测下限浓度与CrVI量

萃取水50 [mL] (= 0.05[kg]) 中的CrVI检测下限浓度0.02 [mg/kg]的CrVI量为0.001 [mg]。

$$0.02 \text{ [mg/kg]} * 0.05 \text{ [kg]} = 0.001 \text{ [mg]}$$

iii) 每CrVI单位面积的检测下限

上述由i)与ii)得到的每CrVI单位面积 (= 1 [cm²]) 的检测下限为 0.02 [μg/cm²]。

$$0.001 \text{ [mg]} / 50 \text{ [cm}^2\text{]} = 0.02 \text{ [μg/cm}^2\text{]}$$

iv) 铬酸盐膜的物理性质范围

铬酸盐膜因为膜厚与比重会不定、因此膜厚为0.2~0.5 [μm]、比重为2.0~5.0 [g/cm³]。

从此值来假想铬酸盐膜的膜厚为0.25 [μm]、比重为[4.0g/cm³]。

v) 假设计算

使用以下参数来计算。

- 假想值：膜厚0.25 [μm]、比重[4.0g/cm³]
 - 由iii)所求出的每CrVI单位面积的检测下限：0.02 [μg/cm²]
- 与此铬酸盐膜中的CrVI浓度0.02 [wt%] (=200 [ppm]) 可以计算出来。

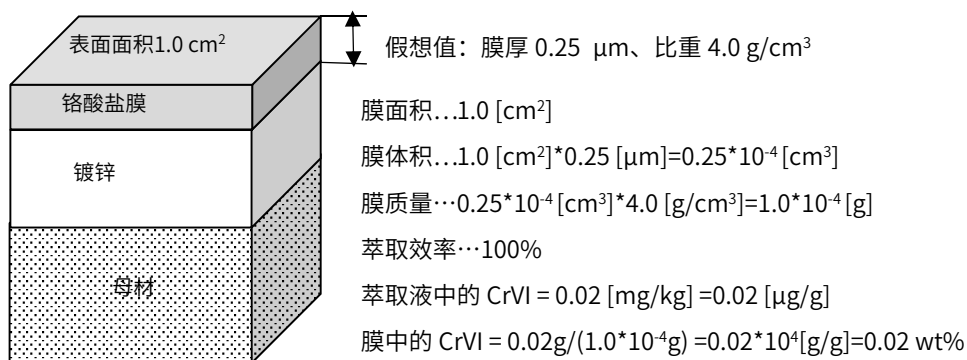


图 3 铬酸盐膜中 CrVI 的计算

vi) RoHS标准中的CrVI单位面积浓度

上述v)、由于检测下限值0.02 [μg/cm²]的铬酸盐膜中的CrVI浓度为0.02wt%

当CrVI浓度为0.1 [wt%]时、可以与铬酸盐膜中的CrVI浓度0.10 [μg/cm²]计算。

附件 III

螺丝表面面积的近似公式

如果螺纹的横截面近似为等边三角形,则表面面积为下面的公式。近似值大于实际表面积。

螺丝的全部表面面积 = ① 螺丝头底部表面积 + ② 螺纹表面积

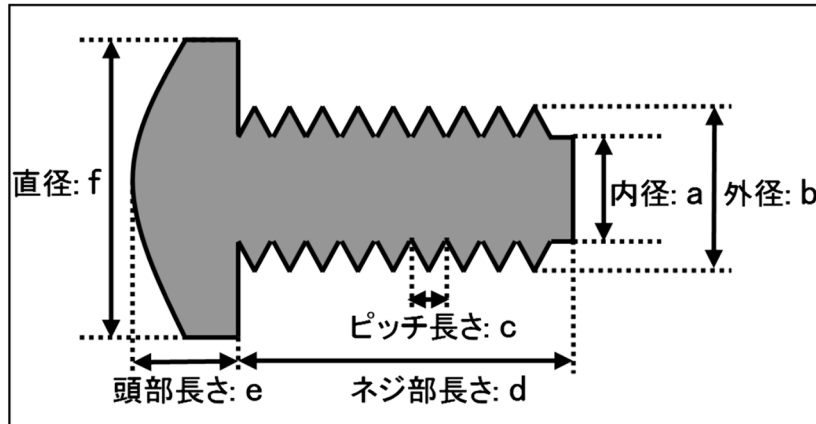


图 4 螺丝示意图 (螺纹的横截面近似为等边三角形)

$$\textcircled{1} \text{ 螺丝头底部表面积} = \pi \times f \times e + 2 \times \pi \times \left(\frac{f}{2}\right)^2$$

$$\textcircled{2} \text{ 螺纹表面积} = \pi \times \left\{ \left(\frac{b}{2}\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 \right\} \times \frac{d}{c} \times 2 \times \frac{2}{\sqrt{3}}$$

附件 IV

关于塑料・电子零件中有机物质的萃取、分析时所需药剂

(1) 萃取PBB、PBDE时、需阻挡紫外线

PBB、PBDE未因为紫外线造成溴的脱离产生「脱溴」。因此、防止紫外线要保护好萃取中的样品、我们需要使用遮光萃取器具、或是将萃取器具用铝箔纸等来遮住、防止在萃取中样品的PBB、PBDE受到紫外线照射。

(2) 关于不良溶剂・良溶剂

如表62所示、分为将对象物质与塑料的主材料高分子溶解的「良溶剂」与、仅溶解对象物质、但是不溶解高分子的「不良溶剂」两种。

表 62 良溶剂与不良溶剂

溶剂	说明	代表例子
良溶剂	会溶解对象物质与高分子双方	四氢呋喃 (THF)、甲苯、丙酮
不良溶剂	会溶解对象物质、可是不溶解高分子	己烷、乙腈、甲醇

(3) 关于替代物

因为萃取目标物质后的聚合物会残留、萃取物中的浓度可能低于实际浓度。因此、将对象物质与类似的物质“Surrogate”秤重后添加到萃取液中。根据提取过程中替代品的浓度变化、校正目标物质的浓度变化。替代物多使用葱 (Anthracene) 等安定的物质。

(4) 关于再沉淀

所谓再沉淀、指由高分子与高分子以外物质溶解在「良溶剂」、再将高分子与高分子以外物质分离的手法。将高分子与高分子以外物质的溶液滴入「不良溶剂」时、高分子会在「不良溶剂」中悬浮・沉淀。此时、高分子以外的物质会与不良溶剂一同溶解。通过不良溶剂的悬浮・沉淀过滤可以分离高分子与高分子以外的物质。

另外、可以通过将不良溶剂滴入到高分子和高分子之外的物质的溶液中来分离聚合物。IEC 62321、通过向已添加邻苯二甲酸酯的PVC的THF溶液中滴加乙腈来沉淀PVC。