



Monthly Bulletin

RHS Division

ISSUE:Dec. 2015

本期精彩导读

技术动态

- REACH法规第14批SVHC候选物质正式公布
- IEC 62321更新进展
- SVHC阈值核算方法指南文件更新
- ECHA再次更新物品SVHC通报数据

产品违规案例

项目热点

知识问答

技术动态

REACH法规第14批SVHC候选物质正式公布

2015年12月17日，欧洲化学品管理局(ECHA)正式公布REACH法规第14批SVHC候选物质，此前评议的7种物质有5种被纳入清单。至此，SVHC候选清单共包括14批168种物质。

序号	物质名称	EC号	CAS号	潜在用途
1	硝基苯	202-716-0	98-95-3	生产其他物质的中间体
2	2,4-二叔丁基-6-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)苯酚(UV-327)	223-383-8	3864-99-1	用作涂层、塑料、橡胶以及化妆品的防紫外线剂
3	2-(2'-羟基-3'-异丁基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑(UV-350)	253-037-1	36437-37-3	用作涂层、塑料、橡胶以及化妆品的防紫外线剂
4	1,3-丙烷磺内酯	214-317-9	1120-71-4	锂离子电池的电解液
5	全氟壬酸及其钠和铵盐	206-801-3	375-95-121049-39-84149-60-4	含氟聚合物加工助剂、润滑油添加剂、灭火器表面活性剂、清洗剂、纺织品防污整理剂、抛光表面活性剂、防水和液晶显示屏

168种SVHC物质清单请见：<http://echa.europa.eu/candidate-list-table>

IEC 62321更新进展

IEC 62321是国际电工委员会(IEC)制定的关于电子电气产品中限用有害物质的测试方法。IEC 62321: 2008是一个‘独立’的标准，其中包括介绍、测试方法、机械制样的概述、以及各种测试方法的条款。2013年5月17日开始将IEC 62321: 2008拆分为一系列标准，同时导入新的测试方法或仪器，详情如下,已更新章节如下:

2013年

IEC 62321-1 简介和概述

IEC 62321-2 样品的拆卸、拆解和机械拆分

IEC 62321-3-1 电子产品中的铅、汞、镉、总铬和总溴的筛选

IEC 62321-3-2 使用C-IC对聚合物和电子产品中的总溴进行筛选

IEC 62321-4 使用CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES和ICP-MS测定聚合物、金属和电子材料中的汞

IEC 62321-5 使用AAS、AFS、ICP-OES和ICP-MS测定聚合物和电子材料中的汞、镉、铅和铬，以及金属中的镉和铅

2015年

IEC 62321-6 使用GC-MS、IAMS和HPLC测定聚合物和电子材料中的多溴联苯和多溴二苯醚

IEC 62321-7-1 通过比色法测定金属无色和有色防腐镀层中六价铬

ECHA再次更新物品SVHC通报数据

欧洲化学品管理局(ECHA)于2015年12月18日发布了最新的SVHC候选物质在物品中的通报和注册数据，这些数据来自于业界向ECHA通报的数据以及物质注册的相关信息。数据显示，针对2014年12月17日前纳入SVHC候选清单的161项SVHC候选物质，截至2015年10月13日，ECHA共收到38项物质的357份通报。位列前八的物质通报数占通报总数的74%，分别为DEHP,HBCDD，硅酸铝耐火陶瓷纤维类，DBP,DIBP,硼酸，偶氮二甲酰胺，四硼酸钠(无水)。

更多通报数据请见：

<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/candidate-list-substances-in-articles-table>

SVHC阈值核算方法指南文件更新

继欧洲法院的判决之后，ECHA于2015年12月17日发布了REACH法规指南文件的快速更新(版本3.0)。

2015年9月10日的欧洲法院对案件C-106/14发布判决后，ECHA日前更新了物品中物质要求的指南文件。此版本为快速更新文件，其中更正指南文件中关于0.1%的阈值与法院裁定书不符合的部分。

SVHC物质0.1%的阈值应基于物品，REACH法规将“物品(Article)”定义为“在制造过程中获得特定形状、外观或设计的物体，这些形状、外观和设计比其化学成分更能决定其功能”。法院判决后，物品应包括复杂物品中任意满足“Article”定义的小物品，此前关于复杂物品中只考虑成品中SVHC含量的方法将不再适用。

更全面的指南文件将于2016年发布，包括常规更新及结构重排的更新。新版本的指南文件中，将根据法院判决对SVHC阈值判定增加实例，帮助读者理解。



产品违规案例

政府通报数据

根据欧盟政府机构发布的非食品消费品预警召回通报情况，2015年12月份被通报产品中超过一半以上其原产地是中国（包括香港、台湾），通报次数最多的主要集中在儿童用品和玩具、电子电气及纺织类产品，通报产品往往存在多种风险，如下表格所示，为通报产品的几个示例，更多通报详情可参考：

<http://ec.europa.eu/consumers/safety/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.search>

类别	产品类别	产品名称	风险类别	通报国家	处罚
R	珠宝	项链	镉含量超标，违反REACH的要求	捷克共和国	产品退出市场
R	玩具	塑料玩具	DEHP含量超标，违反REACH的要求	爱沙尼亚	产品退出市场并召回
R	儿童护理用品	马桶垫	DEHP含量超标，违反REACH的要求	捷克	产品退出市场
R	化妆品	指甲贴	DBP含量超标，违反化妆品的要求	捷克	产品退出市场
R	玩具	手指玩具套装	DEHP含量超标，违反REACH的要求	塞浦路斯	产品退出市场

类别	产品类别	产品名称	风险类别	通报国家	处罚
p	电子电器	熨斗	电击，违反低电压指令，EN 60335	西班牙	产品退出市场
p	电子电器	电扇	电击，割伤，违反低电压指令，EN 60335	塞浦路斯	产品退出市场
p	玩具	塑料玩具	伤害，违反玩具安全指令和EN71-1	爱沙尼亚	产品退出市场并召回
p	灯具	电灯线	电击，失火，违反低电压指令，EN 60598	匈牙利	产品退出市场并召回
p	纺织品	女童套装	伤害，违反EN14682	匈牙利	产品退出市场并召回

根据欧盟政府机构发布的食品接触材料预警召回通报情况，2015年12月份被通报产品中超过一半以上其原产地是中国（包括香港、台湾），被通报的产品风险主要集中在重金属迁移和颜色的迁移等，如下表格所示，为通报产品的几个示例，更多通报详情可参考：

http://ec.europa.eu/food/safety/rasff/portal/index_en.htm

类别	产品类别	产品名称	风险类别	通报国家	处罚
FCM	厨房用品	打蛋机	锰和镍的迁移	意大利	禁止入境
FCM	厨房用品	不锈钢调味瓶	铬和镍的迁移	意大利	禁止入境
FCM	厨房用品	菜板	甲醛的迁移	爱沙尼亚	产品退出市场
FCM	厨房用品	电热水壶	锰的迁移	立陶宛	返回到发货人
FCM	厨房用品	玻璃	镉和铅的迁移	波兰	产品退出市场

热点项目

红磷的测试

背景信息

红磷在电子工业领域用于制备半导体化合物及用作半导体材料掺杂剂，起阻燃作用，红磷阻燃剂是一种紫红或略带棕色的无定形粉末，为有机无卤阻燃剂，具有优良的热稳定性，不挥发性，不产生腐蚀性气体，阻燃效果好，电绝缘性佳等特点。在使用过程中没有毒性危险，添加量少，不溶解，熔点高等优点。

但其在使用中存在如下安全隐患：

红磷易吸潮生产磷酸具有腐蚀性；与树脂兼容性差使生成的材料性能下降；产生 PH_3 气体有剧毒对人体和环境造成危害；颜色深使被阻燃制品染色。

以及对人体和环境的危害：

红磷可通过吸入，食入和皮肤接触等途径进入人体，经常摄入红磷粉尘会引起慢性磷中毒，长期皮肤接触可引起皮炎。

对水生生物有一定毒性，还会引起水体富氧化。

鉴于红磷应用的安全隐患及对人体和环境的危害，越来越多大型企业已经限值或禁止使用红磷。

红磷的测试方法

目前业界对于红磷并无统一的高精度国际影响力测试方法，常见的红磷分析方法有以下三种，不同测试方法各有利弊。

方法	主要设备	测试过程	测试结果	方法优势	方法缺陷
ICP-OES总磷测试法	ICP-OES	通过ICP-OES测试样品中磷元素的总含量	测试结果为磷元素的总含量，方法检出限20ppm。	简单快捷，成本最低	数据为总磷含量，不能分辨出是哪一种分子，检测出来的磷含量可能来自磷酸盐、磷酸酯等其他磷系阻燃剂
PY-GC-MS热裂解	PY-GC-MS	通过PY利用红磷在400-450°C解聚生成P4单体，再由GC/MS定性P4	测试结果为P4定性结果	较为简便，成本较低。	①仅提供定性结果，且定性结果为经热裂解后样品中的P4，无法直接证明红磷存在。 ②因磷酸盐、次磷酸盐、焦磷酸盐、磷酸酯等在PY裂解过程可能反应产生P4，测试结果有假阳性风险。 ③裂解法取样量低，而红磷在样品中为非均匀分布，可能产生漏检。
红磷综合分析法	SEM/EDS、FT-IR、体视/金相显微镜等	光镜初筛，SEM-EDS背散射筛查红磷目标后通过多种设备/方法鉴定、分离后再定量测试	测试结果为红磷含量，检出限500ppm	可解决上述PY裂解法中所述的局限性①②③，直接验证红磷是否存在。	可解决上述PY裂解法中所述的局限性①②③，直接验证红磷是否存在

红磷是什么？

红磷（别名：赤磷），CAS: 7723-14-0,紫红或略带棕色的无定形粉末，有光泽。密度2.34克/立方厘米，加热至416°C升华，但在4300千帕压强下加热至590°C可熔融。难溶于水和 CS_2 ，乙醚、氨等，略溶于无水乙醇，无毒无气味，燃烧时产生白烟，烟有毒。



热点项目

太阳光老化试验

光老化试验的目的和意义

太阳光是以电磁波的形式辐射和传送到地球表面上的。地球表面接受到太阳辐射能量与所处的地理纬度、海拔高度以及时间变化(如年、季节、月、日)有关。

表征太阳辐射强弱的物理量是太阳辐射强度,所谓太阳辐射强度,即垂直于阳光单位黑体表面,在单位时间内吸收的辐射量。在国际上,太阳辐射强度的单位采用瓦/米²(即w/m²)。太阳辐射的热效应可以引起电子电工产品的热老化、氧化、裂缝、化学反应、软化、溶解、升华、粘性降低、蒸发和膨胀等。太阳辐射引起的高温或者局部过热,会导致产品的膨胀或者润滑性能降低,产品的绝缘性能下降,机械失灵,机械应力增大以及活动部件之间的磨损加剧等。

太阳辐射的光化学效应将会导致涂料、油漆、塑料、纤维和橡胶等的变色、失去光泽、粉化和开裂等损坏。

太阳辐射试验的目的是为了确定地面或者较低大气层中使用或者存储的电子电工产品受太阳辐射所引起的热效应、光化学效应以及对产品的机械性能和电性能的影响。太阳辐射的热效应不能用于高温试验来评级,因为太阳辐射作用是在产品内产生温度梯度,而高温试验是产生恒定高温,它们的作用机理不同所得的试验结果也不一样。

人工加速老化光源的选择

实验室光源曝露试验因为可以在一个试验箱中同时模拟大气可见环境中的光、氧、热和降雨等因素,是目前较为常用的一种人工加速老化试验方法,在这些模拟因素中,又以光源最为重要。经验表明,阳光中引起高分子材料破坏的波长主要集中在紫外线及部分可见光。目前使用的人工光源都力图使在此波长区间内的能谱分布曲线与太阳光谱接近,模拟性和加速倍率是选择人工光源的主要依据。经历了约一个世纪的发展,实验室光源已有封闭式碳弧灯、阳光型碳弧灯、荧光紫外灯、氙弧灯、高压汞灯、金属卤素灯等各种光源供选择。国际标准化组织(ISO)中与高分子材料相关的各技术委员会主要推荐使用阳光型碳弧灯、荧光紫外灯、氙弧灯、金属卤素灯四种光源。

2.1 氙弧灯

目前认为,已知的人工光源中氙弧灯的光谱能量分布与阳光中紫外、可见光部分最相似。通过选择合适的滤光片,可以滤去大部分到达地面阳光中存在的短波辐射。氙灯在1000nm~1200nm近红外区存在很强的辐射峰,会产生大量的热。因此,须选择合适的冷却装置带走这部分能量。目前,市面上氙灯老化试验装置有两种冷却方式:水冷式和风冷式。一般来说,水冷式氙灯装置冷却效果要优于风冷式,同时结构也较为复杂,价格也比较昂贵。由于氙灯紫外线部分能量较另两种光源增加较少,在加速倍率方面是最低的。

2.2 荧光紫外灯

从理论上说,300nm~400nm的短波能量是引起老化的主要因素。如果增加这部分能量,就能达到快速试验的效果。荧光紫外灯的光谱分布主要集中在紫外光部分,因此,可以达到较高的加速倍率。然而,荧光紫外灯不仅使自然日光中的紫外线能量增加,同时还有在地球表面测量时自然日光中没有的辐射能量,而这部分能量会引起非自然的破坏。另外荧光光源除了很窄的水银光谱线外,没有高于375nm的能量,这样对较长波长的UV能量敏感的材料就可能不会出现曝晒在自然日光下那样变化。由于这些固有缺陷会导致得出不可靠的结果。因此,荧光紫外灯的模拟性较差。但是,由于它的加速倍率高,通过选择合适型号的灯管可实现对特定材料的快速筛选。

2.3 阳光型碳弧灯

阳光型碳弧灯目前我国应用得较少,但它在日本是广泛使用的光源,大部分JIS标准都采用阳光型碳弧灯。我国许多与日本合资的汽车企业仍推荐使用这种光源。阳光型碳弧灯光谱能量分布也较接近于太阳光,但在370nm-390nm紫外线集中加强,模拟性不及氙灯,加速倍率介于氙灯及紫外灯之间。

2.4 金属卤素灯

金属卤素灯是一种气体放电灯,利用金属卤化物通电可以提供与直射和散射非常相似的光谱能量的分布。该方法具有高效性,通过对多个放射光源一定的放置方式,可以产生单一的照射光源效果。金属卤素灯的光谱分布与地球表面接收到的太阳光非常相似,但由于金属卤素灯规模比较大,主要适用于汽车整车及其零部件及电工电子产品等大型设备的人工光老化加速试验。

知识问答

Q1: 目前加州对于电器类产品是否有RoHS的要求？

加州于2003年9月制定《电子废物再生法》(S.B.20/50)，限制若干类电子设备所用的有害物质，按照规定，《电子废物再生法》将于2007年1月1日起强制生效。与欧盟RoHS相比，欧盟的规例涵盖6种有害物质，即铅、汞、镉、六价铬、聚溴联苯(PBB)及聚溴二苯醚(PBDE)，加州只涉及前四种重金属物质。符合欧盟RoHS指令的电子产品，可于加州发售。得到欧盟批准可获豁免的有害物质，加州亦会认可。另外，加州65对于电子电器产品也有很大的影响，企业需根据相应诉讼案例做好有害物质的管控，降低企业出口风险。

Q2: 什么是卤代烃类？

卤代烃类是指烃分子中的氢原子被卤素(氟、氯、溴、碘)取代后生成的化合物。根据取代卤素的不同，分别称为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃；也可根据分子中卤素原子的多少分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃；也可根据烃基的不同分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香卤代烃等。比如臭氧层破坏物质基本都属于这个类别。

Q3: IC测试出总溴为ND，是否可证明PBBs/PBDEs也为ND？

IC测试卤素(前处理方法参照EN14582)的方法检出限为10ppm；GC-MS测试PBBs、PBDEs(前处理方法参照IEC62321)的方法检出限为5ppm。

方法检出限是指该项目使用某种方法进行检测所能测试到的最小值。即若样品中被测物质含量大于该值，则这一数值将会体现在报告中；相反，若样品中被测物质含量小于该值，将不能被检测到，结果就是ND。

总溴的化学测试结果为ND，即测试结果小于10ppm。假设Br总值为8ppm：PBBs的化学式为 $C_{12}H_{10}-XBrX$ ，PBDEs的化学式为 $C_{12}H_{10}-XBrXO$ 。Br的原子量为79.9。以一溴联苯($C_{12}H_9Br$)、一溴联苯醚($C_{12}H_9BrO$)为例，做一个元素与元素的化合物之间的化学转换，换算结果多溴联苯值为23.3ppm>5ppm；多溴联苯醚值为24.9ppm>5ppm。故用IC测试溴为ND，不能证明PBBs/PBDEs为ND。

Q4: 什么是多环芳烃(PAHs)？

多环芳烃(Polycyclic-aromatic hydrocarbons, PAHs)，由两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的化合物。是石油、煤等燃料及木材、可燃性气体在不完全燃烧或高温处理条件下所产生的一类有害物质，通常存在于石化产品、橡胶、塑料、润滑剂、防锈油、不完全燃烧的有机化合物中。高致癌、致畸。在电子电器制造业中，PAHs通常作为橡胶、塑料添加剂或助剂进入生产环节。

Q5: 哪些产品或材料应重点关注PAHs？

当前PAHs的管控要求主要来自欧盟REACH法规和德国GS认证的相关要求。其中塑料、橡胶、涂料、玩具、石油、轮胎、化工原料等都属于含有多环芳烃的高风险材料，相关企业应当重点关注。

Q6: 我可不可以把UVA-340的灯放在QUV测试室的一面，UVB-313 EL的灯放在另一面？

测试时，QUV紫外老化箱中应该只使用同一类型灯管。把不同的灯管同时放在QUV中会导致照射在样品上的紫外光相互干扰。灯箱中每个背板的灯中反射少量UV，并照射到另一侧的样品上。如果把不同的灯管分别放置在QUV的两侧，你会看到样品上有条纹，而且显示出样品的不同老化程度(通常是斑纹图案)。

知识问答

Q7: 在氙灯试验箱或紫外光加速老化试验机中测试多少小时相当于室外曝晒一年？

答：这是一个简单的问题，但却没有简单的答案。理论上不可能有一个合理的数字用来乘以老化试验箱中曝晒的小时数就可以得到室外曝晒的年数。问题并不在于我们还没有开发出完美的老化试验箱。无论你的老化试验箱多么复杂或多么昂贵，都不可能找到这个神奇的系数。最大的问题是室外曝晒环境所固有的可变性和复杂性。决定试验箱曝晒和室外曝晒关系的变量包括：

1. 曝晒地点的地理纬度（越接近赤道意味着UV越多）。
2. 海拔（海拔越高意味着UV越多）。
3. 当地的地理特征，如有风可干燥测试样品或接近水体产生凝露。
4. 气候每年间的随意变化，可导致在同一地点的老化变化达到2:1。
5. 季节变化（例如：冬天的曝晒可能只有夏天的1/7）。
6. 样品的方向（向南5°对垂直面向北）
7. 样品绝缘性（带绝缘背衬的室外样品要比不绝缘的样品老化快50%）。
8. 试验箱的工作周期（光照时间和潮湿时间）。
9. 试验箱的工作温度（温度越高老化越快）。
10. 测试样品的独特性。
11. 实验室光源的光谱强度分布(SPD)。

很明显，关于加速老化小时数和室外曝晒月数之间转换系数的讨论在理论上没有任何意义。一个是固定的条件，而另一个是变化的。寻求这个转换系数需要迫使数据超越其有效性。

换句话说：老化数据是比较的数据。不过，你仍然可以通过加速老化试验箱得到很好的耐久性数据。但是你必须认识到你所得到的数据是比较的数据，并不是绝对的数据。你能从实验室老化测试中得到的最好结果是，关于一种材料比较另一种材料耐久性相对等级的可靠的显示。

12.4 上海研讨会现场



敬请垂询

上海
Tel: 021-31073110

深圳
Tel: 0755-33683695

技术支持中心
E-mail: reach@cti-cert.com

微信二维码



微博二维码



声明

©2015 CTI, 版权所有。本刊所有内容，除注明同意授权CTI使用的第三方内容外，版权均属CTI所有。非经或者满足任何特定标CTI事先书面授权，禁止引用或引证本刊内的任何信息。对本刊内容或外观的任何未经授权变更、伪造、篡改均属非法，违反者将追究其法律责任。本刊仅限参考使用，并不取代任何法律规定或适用规章；仅为CTI就所涉专题提供的技术性信息，而非对此类专题的详尽表述。所述信息均按原样提供，CTI不承担该等信息准确无误或满足任何特定标准。