

奈米標章產品驗證制度

奈米表面處理防蝕金屬扣件驗證規範

文件編號：TN-018

版次：2.1

制定/修正紀錄

版次	日期	制定/修正摘要	審查/核准
1.0	97.10.03	規範制定	推行審議會 97 年度第 2 次審議通過。
2.0	99.07.01	依驗證規範研究修正小組討論結果修正：格式及用語的一致性。	本次修正不涉及要求水準及方法，由專業執行機構直接修正。
2.1	100.01.09	依據經濟部工業局 100 年 1 月 13 日公告之「經濟部工業局奈米標章產品驗證制度推動要點」，修正相關用語：「奈米標章驗證體制」修正為「奈米標章產品驗證制度」；「奈米性」修正為「奈米尺寸」；「功能性」修正為「奈米功能」。	本次修正不涉及要求水準及方法，由專業執行機構直接修正。

前 言

奈米技術產品為一新興科技產品，21 世紀全球各先進國家均積極研發生產，市場上各類型之奈米產品亦日益增多，為提升奈米技術產品之品質與形象，保障民眾消費權益，進而促成國內奈米產業之健全發展，特由經濟部主導，工業局主管，並委由工業技術研究院推動「奈米標章產品驗證制度」。

奈米技術產品均為新興產品，多無相關之產品及檢測標準可供遵循，故由奈米標章專業執行機構敬邀國內相關學者專家，組成工作小組，起草制定產品規範草案，並予以檢測確認。產品規範草案完成後，經「奈米標章技術評議會」評議同意，送請「奈米標章推行審議會」審議通過後公告，作為奈米標章產品檢測確認及審查之依據。

奈米標章對奈米技術產品之驗證，主要重點包括產品的奈米尺寸、奈米功能及其他要求：(1)奈米尺寸：確認為真正之奈米技術產品，其奈米之粒徑尺度需小於 100 nm，或具有奈米結構者；(2)奈米功能：應較原傳統產品增加新功能，或增強原有功能者。如奈米技術紡織品，可能增加抗菌功能，或增強抗紫外線、保暖、散熱…等功能者；(3)其他要求：包括產品安全仍由主管機關審理。奈米技術產品如係法定管制品者，另需符合相關法規之要求；同時產品耐久性亦需符合產業一般要求。

奈米標章驗證產品規範之制定，主要是針對上述奈米尺寸及奈米功能之品質要求及試驗方法制定之。並為確保產品之品質，依產品規範之試驗方法，將廠商所申請之產品，交由具公信力之檢測機構確認其測試結果符合產品規範之要求。

有鑒於六價鉻是傳統金屬扣件有效的表面防蝕處理劑，但具高環境污染性，已被許多國家禁用。以具環保性之三價鉻取代是目前最普遍的處理方法，但三價鉻處理層有許多奈米級孔隙，無法隔絕氧氣及水氣，造成防蝕性下降。利用奈米封孔劑滲入這些奈米級孔隙中，可在金屬表面形成緻密保護層，有效阻隔氧氣及水氣進入，因此金屬扣件的防蝕功能，可提升至相當或更優於六價鉻處理者。特制定本產品驗證規範。

奈米標章驗證 產品規範	<h1 style="margin: 0;">奈米表面處理防蝕金屬扣件</h1>	編號	TN-018
			
<p>1. 適用範圍</p> <p>本規範適用於經過含奈米原材料或奈米結構之非六價鉻防蝕處理劑表面處理的電鍍鍍鋅或電鍍鍍鋅合金之鋼材扣件防蝕處理，應用於須具防蝕功效之金屬扣件產品。</p> <p>2. 參考資料</p> <ol style="list-style-type: none"> 2.1 CNS 1958：1997 化學試藥(氯化鈉)。 2.2 CNS 4293：2003 感壓性玻璃紙黏膠帶。 2.3 CNS 7670：1981 汽車零件塗膜通則。 2.4 CNS 8886：2002 鹽水噴霧試驗法。 2.5 CNS 10756-1：1994 塗料一般檢驗法 (有關塗料的塗膜形成機能試驗法)。 2.6 CNS 10757：1996 塗料一般檢驗法 (有關塗料之物理、化學抗性之試驗法)。 2.7 CNS 17025：2007 測試與校正實驗室能力一般要求。 2.8 JEOL JEM-2100F FE-TEM 尺度量測標準作業說明書 (2005)。 2.9 ISO 13321：1996 Particle Size Analysis - Photon Correlation Spectroscopy。 2.10 ISO 16700:2004(E) Microbeam Analysis - Scanning Electron Microscopy - Guidelines for Calibrating Image Magnification。 2.11 ISO 3613(E)：2000 鋅、鎘、鋅鋁合金、鋁鋅合金之化成處理膜試驗法 (Chromate Conversion Coatings on Zinc, Cadmium, Aluminum-Zinc Alloys and Zinc-Aluminum Alloys-Test Methods)。 2.12 IEC 62321 Ed. 1 (111/95/CDV) 附錄 B：金屬無色或有色防蝕塗料之六價鉻存在性的檢測法 [62321/2ndCDV© IEC：200X Annex B：Test for the Presence of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Colourless and Coloured Corrosion- Protection Coatings on Metals]。 2.13 IEEE 1680：2006 個人電腦產品環保評估標準 (Standard for Environmental Assessment of Personal Computer Products, Including Laptop & Desktop Computers & Monitors, Section 4)。 <p>3. 用語釋義</p> <ol style="list-style-type: none"> 3.1 電鍍鍍鋅之鋼材扣件：包含螺絲、螺帽等之電鍍鍍鋅的鋼材零件。 			
公布日期 99年07月01日	奈米標章產品驗證制度印行	修正日期 100年01月09日	

3.2 奈米非六價鉻防蝕處理劑：係指含奈米粉體、但不含六價鉻等重金屬成分之防蝕處理劑，供鋼材製品於電鍍鍍鋅、電鍍鍍鋅合金後，或電鍍鍍鋅、電鍍鍍鋅合金等再鈍化後，作表面防蝕處理用。

3.3 三價鉻金屬鈍化劑：係指以三價鉻化合物為主的金屬鈍化劑，供鋼材製品於鍍鋅後作表面防蝕處理用。

3.4 奈米粉體：係指粉體其平均粒徑任一維在 100 nm 以下。

4. 判定基準

表面防蝕處理之金屬扣件須符合下列之要求水準，方可取得奈米標章。

項目	特性	要求水準	備註
奈米尺寸	奈米材料	具奈米尺寸之材料或成品，其平均粒徑任一維在 100 nm 以下。	1. 廠商須提供測試報告或證明。 2. 奈米尺寸之評估，以產品分析結果或以原物料分析結果驗證。
奈米功能	耐蝕性 (白銹，8 級以上)	鍍鋅之鋼材須 120 小時以上。 鍍鋅合金藍白色之鋼材須 300 小時以上。 鍍鋅合金黑色之鋼材須 168 小時以上。	
其他要求	環保性 (不使用六價鉻)	六價鉻小於 500 ppm。	
	百格黏帶密著性	100/100	
	該產品應有之功能特性，符合相關之 CNS 或產業公認之規範標準要求。	須優於或符合該產品原特性之規範標準要求。	

申請者必須提供詳實之測試報告，以顯示：

- (1) 奈米粉體的種類與奈米尺寸。
- (2) 奈米功能：比較含與不含奈米原材料或奈米結構之非六價鉻防蝕處理劑表面處理之電鍍鍍鋅或電鍍鍍鋅合金之鋼材扣件的耐蝕功能。

5. 試驗方法

5.1 取樣

應從產品本身採取相同材質、相同製程所製備之試片或試樣。選取時應注意外觀有無破損或異常、選取產生功能之主要部位（避免邊緣部位）。

5.2 奈米尺寸（詳見附錄 1「表面防蝕金屬扣件之奈米尺寸試驗方法」）。

5.3 耐蝕性（詳見附錄 2「表面防蝕金屬扣件耐蝕功能試驗方法」）：

5.4 環保性（詳見附錄 3「金屬表面無色和有色防腐蝕覆蓋層中六價鉻的測定」）。

5.5 百格黏帶密著性（詳見附錄 4「表面防蝕金屬扣件百格黏帶密著性試驗方法」）。

6. 試驗報告

6.1 報告內容應符合 CNS 17025 [測試與校正實驗室能力一般要求]第 5.10 節之要求。

6.2 對於奈米尺寸、奈米功能及其他要求之試驗報告應包含充分數據資料，必要時附加照片以茲佐證。

7. 標示

符合奈米標章之產品應標示下列附加事項：

- (1) 認可產品名稱。
- (2) 奈米標章及認可之產品功能說明。
- (3) 其他相關法規要求事項。

8. 附則

本規範由工作小組制定，經奈米標章技術評議會評議及奈米標章推行審議會審議核准後發行，修正時亦同。



附錄 1

表面防蝕金屬扣件奈米尺寸試驗方法

1. 奈米尺度檢測方法

本規範所稱非六價鉻防蝕處理劑，其原液中所含無機或有機奈米粉體成分，或者已進行防蝕處理成有機或無機混成硬化膜，經下列不同方法，可量測或鑑定奈米粉體之奈米尺度與其成分組成。這些方法所整合之技術，包括：

- 1.1 原液經過稀釋後、以動態光散射法(Dynamic Light Scattering, DLS)量測待測物奈米尺度之濕式量測分析。
- 1.2 原液經過稀釋後、滴定在 SEM 樣品載台，表面蒸鍍金導電層、以掃描式電子顯微鏡(SEM)量測待測物奈米尺度之乾式量測分析；
- 1.3 原液經過稀釋後、以適當能量之超音波震盪機分散，滴在銅網上製做成 TEM 樣品後，乾燥 24h。以穿透式電子顯微鏡(TEM)量測待測物奈米尺度、一維元素分析(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)與二維元素分析(EDS-Mapping)鑑定材料元素與組成分布之乾式量測分析；
- 1.4 試片或實物上已進行防蝕處理成有機或無機混成硬化膜，經過離子束切割儀(Focused Ion Beam, FIB)製作成斷面 TEM 樣品，以穿透式電子顯微鏡(TEM)量測待測物奈米尺度、一維元素分析(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)與二維元素分析(EDS-Mapping)鑑定材料元素與組成分布之乾式量測分析。
- 1.5 其他如原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)等可直接量測粒子尺度之國際認可的標準方法。

2. 動態光散射法

2.1 參考標準規範

ISO 13321：1996 Particle Size Analysis - Photon Correlation Spectroscopy。

2.2 檢測方法

動態光散射法(Dynamic Light Scattering, DLS)又稱準彈性光散射法(Quasi-Elastic Light Scattering, QELS)為現階段最常用的一種奈米粒徑量測方法之一。其受到廣泛使用的主要原因，不外乎動態光散射法可以快速的提供平均粒徑尺度與粒徑分布的資訊，同時軟硬體設備成本相對不高，且在市面上已有多數商用機型可供選擇，量測範圍從 1 nm 至 5000 nm 不等。

2.3 檢測注意事項

- 2.3.1 本檢測法為濕式量測法，樣本一般準備為濃度 0.01 % ~ 10 % (視各量測儀器而定)的溶液，並放置於 1 cm × 1 cm 的方形檢測槽(vat)內。
- 2.3.2 檢測時須註明浸泡溶液的種類及浸泡溶液的黏度與折射率。
- 2.3.3 測定溫度須控制在 ± 0.3 °C 以內。
- 2.3.4 測試前須使用 0.2 μm 的過濾器過濾後再進行檢測。
- 2.3.5 檢測設備須使用具追溯性的標準粉體樣本先行驗證，以確認檢測設備的準確性。

3. 場發射穿透式電子顯微鏡 (Field Emission Transmission Electron Microscope, FE-TEM)

3.1 參考標準規範

3.1.1 JEOL JEM-2100F FE-TEM 尺度量測標準作業說明書，一版，工研院奈米科技研發中心，民國 94 年。

3.1.2 JEOL JEM-2100F FE-TEM 尺度量測系統評估報告，一版，工研院奈米科技研發中心，民國 94 年。

3.1.3 穿透式電子顯微鏡之尺度量測方法依循工研院奈米科技研發中心所制定之「JEOL JEM-2100F FE-TEM 尺度量測標準作業說明書，一版，民國 94 年」。

3.2 檢測原理

(摘錄自工研院奈米科技研發中心 JEOL JEM-2100F FE-TEM 尺度量測系統評估報告、一版、民國 94 年)

常見的穿透式電子顯微鏡，主要的量測原理乃利用高能量的電子(200 keV)與樣品產生的交互作用作為基礎而獲得樣品的微結構影像，其儀器架構與操作原理如圖 1 所示。在穿透式電子顯微基本成像原理中，低、中倍率(倍率適用範圍為 2500X ~150kX)之 TEM 顯微成像主要是利用穿透式電子束成像，因而形成明視野像(bright field)，此種影像主要源自於振幅對比(amplitude contrast)。而高倍電子顯微影像成像(倍率適用範圍為 200 kX~1.0 MX)是利用穿透電子束與繞射電子束交互干涉而成週期性條紋或是晶格影像。其成像原理是來自於各電子束間的相位差，因此所產生的對比稱之為相位對比(phase contrast)。本設備將利用電荷耦合元件攝影機(Charge Coupled Device Camera)記錄影像，最後再根據影像利用分析軟體作為所欲量測輪廓兩點間之水平距離的量測。

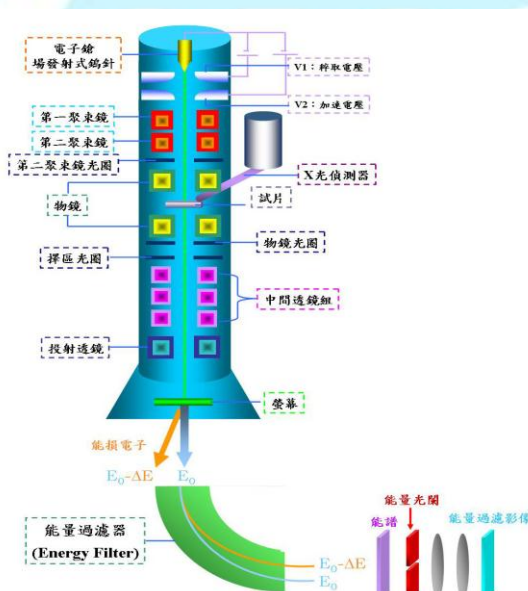


圖 1. 尺寸量測所使用之穿透式電子顯微鏡結構示意圖

3.3 檢測注意事項

3.3.1 待測樣品須先經過樣品前處理，製備成厚度小於 150 nm 之薄片。爾後須放置在 3 mm TEM 用之碳膜銅網(品名：200 Mesh Copper Grids)上，以利於穿透式電子

顯微鏡之觀察。

3.3.2 若因待測樣品導電性不佳，可以將樣品表面鍍金，以增加系統的判讀性。

3.3.3 量測待測樣品之長度量測實驗室環境條件須達到環境溫度： $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 、濕度： $(50 \pm 10) \%$ 。

3.3.4 檢測設備須使用具追溯性的標準樣校驗量測倍率，並提出校驗數據，以確認檢測設備長度量測之準確性。



附錄 2

表面防蝕金屬扣件耐蝕功能試驗方法

1. 耐鹽霧檢測方法

1.1 參考標準

CNS 8886 [鹽水噴霧試驗法]。

1.2 本規範相關之檢測方法細節，摘要如下文

鹽水噴霧試驗法

Methods of Salt Spray Testing

1. 適用範圍

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]所稱經電鍍鍍鋅、塗漆等表面被覆之金屬材料，以及其所載耐蝕性試驗所用之中性鹽水噴霧試驗（Neutral Salt Spray Test，NSS）中的設備、試藥、程序和判定方法。

2. 裝置

鹽水噴霧試驗所須之必要裝置有噴霧室、試驗用含鹽液貯槽、試片支架、噴霧液取樣容器、噴霧必備之溫度調節設備、鹽水補給桶、壓縮氣之供給設備、空氣飽和器、排氣設備等所構成，其功能概依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定。

3. 試片或試樣

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定。其中，一般試片之表面尺度及形狀為 70 mm × 150 mm 或 60 mm × 80 mm 之平板。亦可依實際需要，改變尺度或以實物作為試樣。

4. 試片之製作

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定。其中：

- 4.1 試片的切口，必要時應以在試驗條件下會安定之膠帶、塗料、石蠟被覆材料加以保護。
- 4.2 塗料被覆之試片，在試驗前不可做洗淨或其他之處理，但應除去會影響試驗之附著物。

5. 試驗中試片或實物的放置

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定。其中：

- 5.1 試片的表面，要有動態的自由噴霧，放置於噴霧室的噴嘴要與噴霧流動方向垂直。
- 5.2 從試片滴下的鹽液不得滴到其他試片。

6. 試驗用鹽液為(5.0 ± 0.5) wt % 中性 NaCl 水溶液

其調製方法依 CNS [鹽水噴霧試驗法]第 6.1 節及第 6.2.1 節規定。其中：

- 6.1 使用之鹽為 CNS 1958 規定之氯化鈉化學試藥。
- 6.2 使用之水為溫度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、導電率低於 $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 之去離子水或蒸餾水。
- 6.3 調製方法：以上述規定之鹽與水調製成鹽濃度 $(50 \pm 5)\ \text{g}/\text{L}$ ，再以比重計測定其比重，確認於 25°C 下，比重在 $1.029\sim 1.036$ 範圍內。
- 6.4 中性鹽水噴霧試驗時，試驗用鹽液，噴霧前不可有懸浮物；噴霧採樣之噴霧液，其 pH 值必須控制在 $6.5\sim 7.2$ 範圍內。

7. 供給之空氣

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定。其中，空氣送鹽液至噴嘴，以形成噴霧，須不含油和塵埃，最適合之壓力為 $(0.098 \pm 0.010)\ \text{MPa}$ 。

8. 噴霧室的條件

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定。其中：

- 8.1 溫度：噴霧室內試片支架附近之溫度，須保持在 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。溫度測定的位置，須距離槽壁 100 mm 以上。
- 8.2 試驗用鹽液貯槽的溫度和水位：試驗用鹽液貯槽的溫度，宜保持在 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，其水位宜保持一定。
- 8.3 噴霧：噴霧以自由落下為原則。
- 8.4 噴霧液取樣：取樣之噴霧液的鹽濃度必須為 $(50 \pm 5)\ \text{g}/\text{L}$ ，pH 值必須為 $6.5\sim 7.2$ 。

※參考：使用比重計測定時，於 25°C 下之比重須在 $1.029\sim 1.036$ 範圍內。

9. 試驗時間

試驗應進行到可見到腐蝕發生為止，或至少超過 120 h (電鍍鍍鋅之鋼材)、300 h (電鍍鍍鋅合金藍白色之鋼材)、168 h (電鍍鍍鋅合金黑色之鋼材)

10. 試驗後之試片的收取

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定。其中：

- 10.1 試片須小心自試驗槽取出，取出後立即乾燥 $0.5\sim 1.0\ \text{h}$ 。
- 10.2 若試片表面有附著之氯化鈉，則以 $15\sim 40^\circ\text{C}$ 的水洗淨，立即乾燥之。
- 10.3 ※參考：乾燥用壓縮空氣之力不要超過 $200\ \text{kPa}$ ，且噴嘴須距試片約 300 mm。
- 10.4 腐蝕生成物之清除可採用刷子、超音波震盪、水噴射等之機械方法，或採用數種方法之組合。

11. 判定方法

試驗結果之判定，依 CNS [鹽水噴霧試驗法]所述之面積法，並參考附錄 1 規定之數字分級法判定之。

12. 紀錄

包含下列項目：

- (1) 試驗裝置的名稱、形式和噴霧裝置的方式。
- (2) 試片或實物的形狀、尺度、種類之編號。

- (3) 試驗前後之試片或實物的洗淨方法。
- (4) 試片或實物的數目。
- (5) 試片的製作方法。
- (6) 有無製作人工瑕疵、瑕疵的大小、形狀和製作瑕疵的器具。
- (7) 噴霧室內試片支架附近之溫度。
- (8) 取樣之噴霧液的鹽濃度、pH 值，使用比重計測得 25 °C 下之比重。
- (9) 試驗為斷續進行時，噴霧的時間與中止的時間。
- (10) 試驗中斷時，其理由與中斷的時間。
- (11) 試驗時間。
- (12) 去除腐蝕生成物所用之方法的明細。
- (13) 判定方法與結果表示（包含中間檢查的結果）。
- (14) 必要時所須附的試片或實物的照片。



附錄 1 (規定) 數字分級法

1. 適用範圍

本附錄係摘自 CNS [鹽水噴霧試驗法]附錄 1 所規定之數字分級法。該方法用以判定鹽水噴霧試驗結果之數字分級方法。

2. 結果之比較方法

依 CNS [鹽水噴霧試驗法]規定，試片的有效面積應須 50 cm² 以上。有效表面之腐蝕缺陷的大小和數目，可與 CNS [鹽水噴霧試驗法]附錄 1 之圖 1~12 標準圖對照比較，而取其最接近試片狀況之標準圖數字 (其中，8 級與 9 級之標準圖，摘錄於後)。每個分級數字代表其最大之腐蝕面積率。分級數字 10 表示用肉眼無法辨識出有腐蝕。分級數字 0 表示腐蝕缺陷的最大值。但缺口 (邊緣) 生成物之腐蝕缺陷不在此評定內。若試樣為實物時，其有效面積及腐蝕缺陷面積，得依觀察者目視判斷估計。

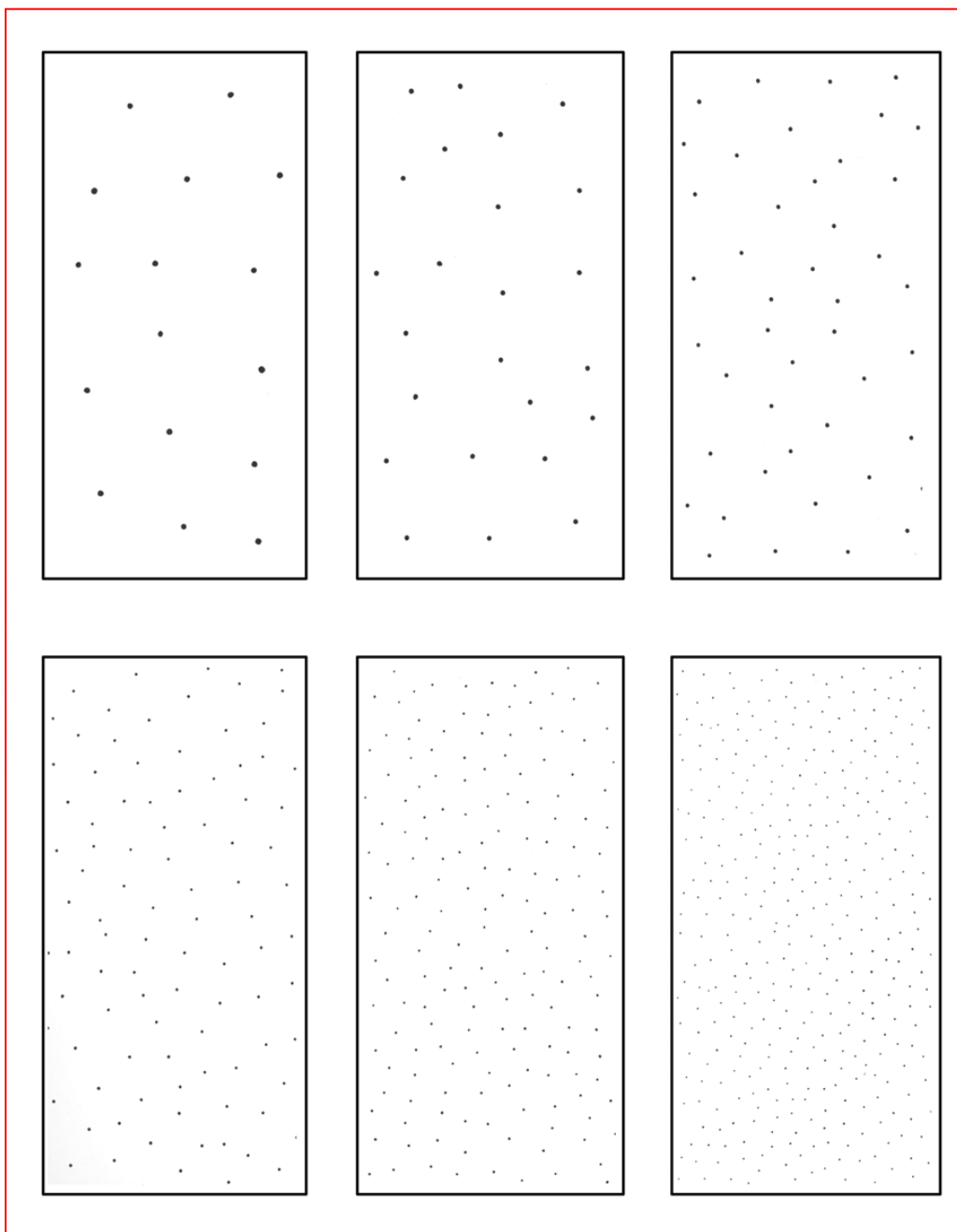
3. 分級數字 (RN) 與腐蝕面積率 (A) 之關係，可以下式計算而得：

$$RN = 3 \times (2 - \log_{10}A)$$

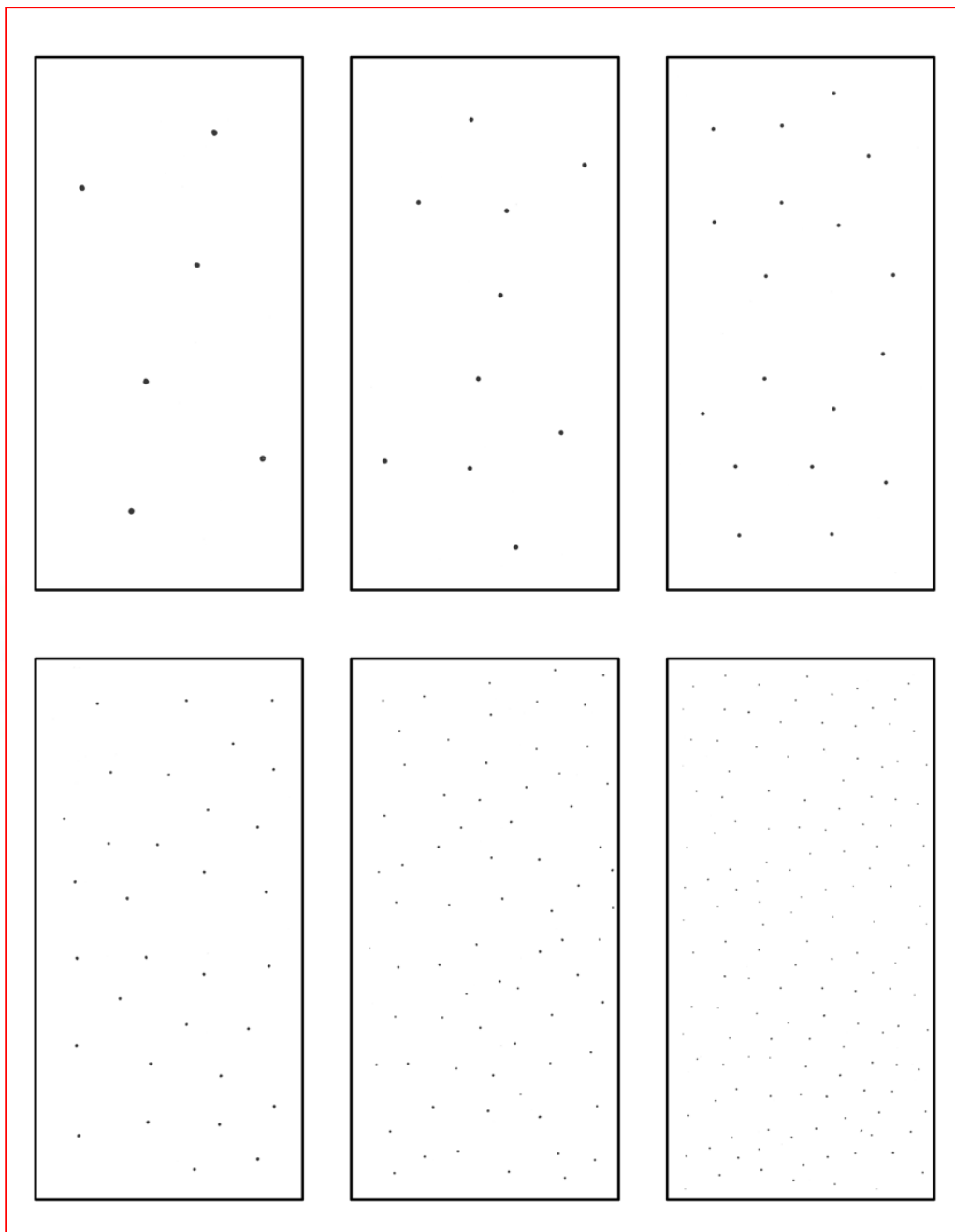
附錄 1 之表 1 腐蝕面積率與分級數字之關係

腐蝕面積率 A (%)	分級數字 (RN)
0.01	10
0.02 < A ≤ 0.05	9.5
0.07 < A ≤ 0.10	9.0
0.10 < A ≤ 0.25	8.0
0.25 < A ≤ 0.50	7.0
0.50 < A ≤ 1.00	6.0
1.0 < A ≤ 2.5	5.0
2.5 < A ≤ 5.0	4.0
5 < A ≤ 10	3.0
10 < A ≤ 25	2.0
25 < A ≤ 50	1.0
50 < A	0

附錄 1 之圖 1 腐蝕等級 8 級之腐蝕表面



附錄 1 之圖 2 腐蝕等級 9 級之腐蝕表面



附錄 3

金屬表面無色和有色防腐蝕覆蓋層中六價鉻的測定

本附錄所列之方法，無論是定性或定量，均涉及六價鉻毒化物的分析檢測，所有含六價鉻之試樣及試劑，均須謹慎處理；其廢棄物亦應妥善處置。例如，可使用維他命 C 或其他還原劑，將六價鉻還原成三價鉻成分再丟棄。

1. 定性檢測方法

1.1 參考標準規範

IEC 62321 Ed. 1 (111/95/CDV) 附錄 B：金屬無色或有色防蝕塗料之六價鉻存在性的檢測法 [62321/2nd CDV© IEC：200X Annex B：Test for the Presence of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Colourless and Coloured Corrosion-Protection Coatings on Metals]。

其中包括兩個步驟：(1)斑點法(Spot test)；(2)水煮法(Boiling-Water-Extraction)。檢測時，樣品首先以步驟(1)斑點法測試。如果六價鉻可檢出，即是"positive"。如果六價鉻不能檢出，或無法辨識時，則再以步驟(2)水煮法進行測試。兩個步驟摘要如下：

1.1.1 斑點法

將含 1,5-Diphenylcarbazide 與磷酸之溶液，滴幾滴在金屬扣件樣品表面；若有六價鉻存在，幾分鐘內，會使試液變紅~紫色。測試結果為"negative"時，表示六價鉻不能檢出；結果為"positive"時，表示含有六價鉻。

1.1.2 水煮法

將斑點法測試為"negative"或無法判定之金屬扣件試樣，置於去離子水中，沸煮 10 分鐘；然後，冷卻之萃取液再與適量之 1,5-Diphenylcarbazide 酸性溶液反應。若有六價鉻存在，整個溶液會呈紅色。

若整個溶液的顏色無法判定時，可再利用分光光度計測定其在 540 nm 波長的吸收度(absorbance)，並與重鉻酸鉀標準液比較。如果樣品吸收度高於重鉻酸鉀標準液時，表示 50 cm²之樣品含有濃度須 0.02 mg/kg 以上之六價鉻，測試結果判定為"positive"；否則為"negative"。然而，0.02 mg/kg 並不表示是水煮法定性測試的極限，也不表示樣品含有六價鉻的濃度為 0.02 mg/kg。

1.2 本規範相關之檢測方法細節，摘要如下文。

金屬無色或有色防蝕塗料之六價鉻存在性的檢測法

Test for the Presence of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Colourless and Coloured Corrosion-Protection Coatings on Metals

1. 適用範圍

本方法為金屬無色或有色防蝕塗料之六價鉻存在性的定性檢測，包括兩個步

驟：(1)斑點法(Spot test)；(2)水煮法(Boiling-Water-Extraction)。檢測時，樣品首先以步驟(1)斑點法測試。如果六價鉻可檢出，即是"positive"。如果六價鉻不能檢出，或無法辨識時，則再以步驟(2)水煮法進行測試。

2. 主要裝置／設備／材料

- 2.1 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- 2.2 比色計：可提供波長 540 nm、測試光程 ≥ 1 cm 之分光光度計。
- 2.3 實驗器具：包括試樣容器在內所有可重覆使用之實驗器具(玻璃、石英、聚乙烯、Teflon 等)，必須先浸泡在實驗室級清潔劑和水中過夜；隔夜後以水清洗，接著浸泡於強酸稀釋水溶液 ($\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:2:9$)(體積比) 4 h；最後以去離子水清洗。只要空白試驗證實清潔度足夠，其他的清洗程序也可行。
- 2.4 精密量筒／吸量管：100 mL 量筒，以及已校正吸量管，均要有足夠的精確度與準確度。
- 2.5 萃取用容器：刻度為 250 mL、石英或硼矽玻璃燒杯。
- 2.6 加熱裝置：可維持萃取溶液沸騰的加熱器。
- 2.7 濾膜(0.45 μm)：最好是纖維素或聚碳酸酯膜。

3. 試劑

- 3.1 1,5-diphenylcarbazide：分析試藥級。
- 3.2 鉻含量 400 mg/kg 的重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)標準液 A：取 0.113 g 分析試藥級的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，用去離子水溶解並稀釋至 100 g，置於加蓋密閉之玻璃容器備用。
- 3.3 鉻含量 1 mg/kg 的重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)標準液 B：量取 0.25 g 重鉻酸鉀標準液 A，用去離子水溶解並稀釋至 100 g，置於加蓋密閉之玻璃容器備用。
- 3.4 丙酮、96 % (體積比)乙醇、75 % (重量比)磷酸溶液：分析試藥級。

4. 試樣前處理

測試試驗前，樣品表面應已處理潔淨。利用適當溶劑，可擦拭清除樣品表面的油污；也可以#800 砂紙輕磨樣品表面的聚合物層。但為了避免損傷含鉻膜層，不宜以鹼性溶液處理；也不得以砂紙磨傷樣品表面的含鉻膜層。試樣前處理操作溫度不得大於 35 $^{\circ}\text{C}$ 。如有更有效的前處理方法，亦可採用。

5. 測試試驗步驟

5.1 斑點法(Spot Test)

- 5.1.1 1,5-diphenylcarbazide 溶液 A 之製備：先取 20 mL 丙酮與 20 mL 乙醇混合，再取 0.4 g 1,5-diphenylcarbazide，溶於該混合液中。接著，再加入 20 mL 磷酸溶液與 20 mL 去離子水混勻備用。該溶液 A 須在 8 h 內使用。
- 5.1.2 針對金屬板試樣，在其表面滴 1~5 滴 1,5-diphenylcarbazide 溶液 A。如果有六價鉻存在，幾分鐘內，溶液會變成紅~紫色。
針對小螺絲之類金屬扣件試樣，可將試樣置於試管之類小容器，再滴入 1~5 滴 1,5-diphenylcarbazide 溶液 A。如果有六價鉻存在，幾分鐘內，溶液

會變成紅～紫色。

5.1.3 試樣經上述試驗步驟，可讓 1,5-diphenylcarbazide 溶液 A 變成紅～紫色者，即屬於"positive"，表示含有六價鉻。

5.1.4 試樣經上述試驗步驟，無法讓 1,5-diphenylcarbazide 溶液 A 變成紅～紫色者，即屬於"negative"或無法判定的情況。碰到這種狀況時，試樣必須再以水煮法進一步證實。

5.2 水煮法(Boiling-Water-Extraction)

5.2.1 上述斑點法製備的溶液 A，此步驟直接可取用。

此步驟亦可調製另一種安定性較高的 1,5-diphenylcarbazide 溶液 B，代替上述斑點法製備的溶液 A。該方法是取 0.5 g 1,5-diphenylcarbazide，先溶於 50 mL 丙酮中。接著，在攪拌中徐徐加入 50 mL 去離子水稀釋。要注意的是：水加得太快時，1,5-diphenylcarbazide 會沉澱析出。該溶液 B 密閉存於棕色玻璃瓶，置冰箱可較長期儲存。該溶液 B 有變色現象時應予以廢棄。

5.2.2 待測試樣應具有 $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$ 的表面積。針對螺絲之類金屬扣件，或表面形狀不規則的試樣，則需使用適當數量的試樣，以達到總面積 $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$ 的需求。

5.2.3 在合適的燒杯內加入 50 mL 去離子水，並加熱至沸騰。接著，投入待測試樣，確定所有試樣皆被淹沒。燒杯蓋上表玻璃，繼續沸煮 $(10 \pm 0.5) \text{ min}$ 。然後，取出試樣，讓燒杯及萃取液冷卻至常溫。如果有因揮發而水減少，則以去離子水補充至 50 mL。如果呈乳液狀或有沉澱，則以濾膜 $(0.45 \mu\text{m})$ 過濾。在該 50 mL 萃取液中加入 75 % (重量比)磷酸溶液 1 mL；混勻後，大約分成兩份。其次，在其中一杯加入 1 mL 的 1,5-diphenylcarbazide 溶液 A 或溶液 B；未加的那一杯即成為"Blank"。如果有六價鉻存在，溶液會變成紅色。

5.2.4 如果溶液顯色仍然無法判斷時，將兩溶液取部分，分別置於比色計光程 1 cm 的測試槽(Absorption cell)。經過 2 分鐘的作用時間，測試其在 540 nm 的吸收度(Absorbance)。三次吸收度測試的平均值，即是該「試樣最終的吸收度值」。

5.2.5 其次，取上述鉻含量 1 mg/kg 的重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)標準液 B 1 mL，用去離子水稀釋至 50 mL。加入 1 mL 的磷酸溶液，混勻後，再加入 2 mL 的 1,5-diphenylcarbazide 溶液 A 或溶液 B。混勻後，再依上述方法測 540 nm 的吸收度；且測試三次求平均。此為「標準溶液最終的吸收度值」。

5.2.6 若試樣最終的吸收度值須在標準溶液最終的吸收度值以上，該試樣判定為"positive"，表示含有六價鉻。否則，為"negative"。

5.2.7 水煮法測試為"positive"者，表示 50 cm^2 之樣品含有濃度不得小於 0.02 mg/kg 之六價鉻。然而，0.02 mg/kg 並不表示是水煮法定性測試的極限，也不表示樣品含有六價鉻的濃度為 0.02 mg/kg。

2. 定量檢測方法

2.1 參考標準規範

ISO 3613(E)：2000 鋅、鎳、鋅鋁合金、鋁鋅合金之鉻酸鹽化成處理膜試驗法。

IEEE 1680：2006 個人電腦產品環保評估標準。

試樣經上述定性試驗步驟，證實可讓 1,5-diphenylcarbazide 溶液變成紅～紫色，即屬於"positive"，表示含有六價鉻。含有六價鉻之試樣，應再以本方法定量。

2.2 本規範相關之檢測方法細節，摘要如下文。

鉻酸鹽化成處理膜中六價鉻含量之測定試驗法

Determination of Hexavalent Chromium Content of Chromate Conversion Coatings

1. 適用範圍

本方法為金屬表面鉻酸鹽化成處理膜中六價鉻含量之定量檢測。特別是針對經上述定性試驗步驟，證實含有六價鉻之試樣，再以本方法定量。

2. 主要裝置／設備／材料

可沿用上述定性試驗敘述者。

3. 試劑：

- 3.1 1,5-diphenylcarbazide 溶液 B：取 0.5 g 1,5-diphenylcarbazide，先溶於 50 mL 丙酮中。接著，在攪拌中徐徐加入 50 mL 去離子水稀釋。要注意的是：水加得太快時，1,5-diphenylcarbazide 會沉澱析出。該溶液 B 密閉存於棕色玻璃瓶，置冰箱可較長期儲存。
- 3.2 硫酸溶液：徐徐將濃硫酸(比重=1.84)注入三倍體積的去離子水中溶勻備用。
- 3.3 重鉻酸鉀($K_2Cr_2O_7$)標準液 C：取重鉻酸鉀含量 4.9 g/L 的水溶液 2 mL，用去離子水稀釋至 1000 mL 備用。
- 3.4 磷酸鹽緩衝液：取 55 g 磷酸二氫鈉一水合物($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)，溶於 100 mL 水中。

4. 試樣前處理

測試試驗前，樣品表面應已處理潔淨。利用適當溶劑，可清除樣品表面的油污。試樣前處理操作溫度不得大於 35 °C。但為了避免損傷含鉻膜層，不宜以鹼性溶液處理。

5. 測試試驗步驟：

5.1 檢量線測定

- 5.1.1 取 250 mL 錐形量瓶 5 只，依序加入 0 mL、10 mL、20 mL、30 mL、40 mL 的重鉻酸鉀($K_2Cr_2O_7$)標準液 C。接著，每只錐形瓶均加入 100 mL 水與 3 mL 硫酸溶液混勻。然後，任取一瓶，加入 3 mL 之 1,5-diphenylcarbazide 溶液 B，混勻 2.0 分鐘後，加入 25 mL 磷酸鹽緩衝液，用水稀釋至 250 mL 的

刻度，混勻備用。其他 4 只錐形瓶，也依相同步驟操作。其中，加 0 mL 重鉻酸鉀標準液 C 者，為檢量線測定的基準點溶液(Compensation solution)。

5.1.2 自上述 5 只錐形量瓶，各取適量溶液，分別置於比色計的測試槽(Absorption cell)，讀取其在比色計 540 nm 的吸收度值(Absorbance)。每個吸收度測定值減去基準點溶液測定值，再對六價鉻含量(單位： $\mu\text{g}/250\text{ mL}$)作圖。由於這些混合液的顏色不安定，比色計的測試須在 25 分鐘內完成。

5.2 樣品及空白測試

5.2.1 待測試樣應具有 50 cm^2 的表面積。針對螺絲之類金屬扣件，或表面形狀不規則的試樣，則需使用適當數量的試樣，以達到總面積(50 ± 5) cm^2 的需求。

5.2.2 在合適的燒杯或錐形瓶容器內加入 50 mL 蒸餾水，並加熱至沸騰。接著，投入待測試樣，確定所有試樣皆被淹沒。燒杯蓋上表玻璃，繼續沸煮正好 5.0 min。然後，取出試樣，讓燒杯及萃取液冷卻至常溫，加入 3 mL 硫酸溶液，均勻混合。接著，將該溶液移入 250 mL 錐形量瓶，用 10~15 mL 蒸餾水，沖洗原容器器壁兩次，讓沖洗液流入該量瓶，然後再加入 3 mL 1,5-diphenylcarbazide 溶液 B。在溶液 B 加入正好 2 分鐘後，加入 25 mL 磷酸鹽緩衝液，用水稀釋至 250 mL 的刻度，混勻備用。

5.2.3 依 5.2.2 步驟，不加任何試樣，可得空白試驗溶液。

5.2.4 自上述待測試樣及空白試驗 250 mL 錐形量瓶，各取適量溶液，分別置於比色計的測試槽(Absorption cell)，讀取其在比色計 540 nm 的吸收度值(Absorbance)。將待測試樣測定值，減去空白試驗測定值，再利用上述已建立之檢量線，比對出待測試樣六價鉻含量(P1)，其單位是 $\mu\text{g}/250\text{ mL}$ 。由於這些混合液的顏色不安定，比色計的測試須在 25 分鐘內完成。

5.2.5 如果試樣六價鉻含量(P1)低於 $10\ \mu\text{g}/250\text{ mL}$ ，則應取 $75\text{ cm}^2\sim 100\text{ cm}^2$ 表面積的試樣重測。

5.2.6 將檢量線比對出的試樣六價鉻含量(C1)，除以試樣面積，即得樣品六價鉻含量(Q1)另一種測試報告的形式，單位是 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

5.2.7 針對具多層膜性質的表面防蝕金屬扣件樣品，由於其表面處理層的難以完整切割性，依 RoHS 規定，應一併視同"均質材(homogeneous materials)"。利用各層材質密度(D_i ，單位是 g/cm^3)，以及電子顯微鏡所測各層平均厚度(E_i ，單位是 μm)，則可計算出試樣六價鉻含量(R1)，是第三種測試報告的形式，單位是 mg/kg 或 ppm)。計算公式是： $R1 = C1 / \sum D_i * E_i$ 。

5.2.8 依本規範，針對具有 50 cm^2 表面積的待測試樣，其六價鉻含量係以 R1 值表示，其單位是 mg/kg 或 ppm。

附錄 4

表面防蝕金屬扣件百格黏帶密著性試驗方法

1. 百格黏帶密著性試驗方法

1.1 參考標準規範

CNS 10757 [塗料一般檢驗法(有關塗料之物理、化學抗性之試驗法)]第 6.2 節方格黏帶法。

1.2 本規範相關之檢測方法細節，摘要如下文。

方格黏帶法

1. 適用範圍

依 CNS 8886 [鹽水噴霧試驗法]所稱經電鍍鍍鋅、鈍化、封孔等表面被覆、表面改質之金屬板材，以及 CNS 10757 [塗料一般檢驗法(有關塗料之物理、化學抗性之試驗法)]第 6.2 節方格黏帶法所載的切割工具、試藥、程序和判定方法。

2. 裝置

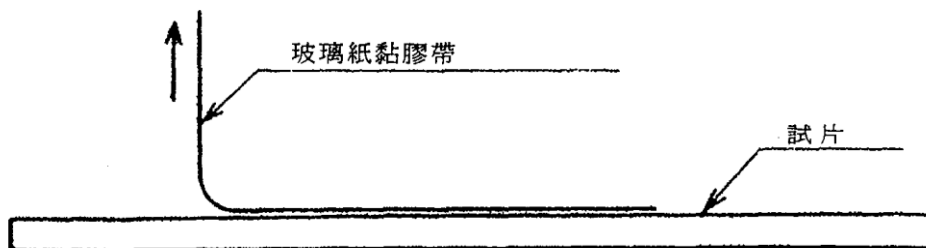
- (1) 切割刀：依 CNS 10756-1 第 3.(2)e 節之規定。
- (2) 導切規(Cuter-guide)：依 CNS 10757 [塗料一般檢驗法(有關塗料之物理、化學抗性之試驗法)] [塗料一般檢驗法(有關塗料之物理、化學抗性之試驗法)]第 6.1.2(2)節規定。
- (3) 黏膠帶：依 CNS 4293 規定之膠帶，寬度 18 mm 或 24 mm，黏著力為 2.94 N/10 mm 以上者。
- (4) 試片基材：平板尺度約在 80 mm × 60 mm 至 150 mm × 70 mm 範圍，厚度為 0.4 mm 至 1.0 mm 的鋼板。
- (5) 橡皮擦：依 CNS 10757 [塗料一般檢驗法(有關塗料之物理、化學抗性之試驗法)]第 6.2.5(5)節規定。

3. 試片之製備

試片基材經過脫脂、酸洗、鹼洗操作後，進行 4 μm~15 μm 厚之電鍍鍍鋅或電鍍鍍鋅合金；接著，再經鈍化與封孔處理而得。

4. 檢測操作

- 4.1 利用導切規與切割刀，將試片中央處切割成 100 個方格。切割時，切割刀必須貫穿鍍層至基材。
- 4.2 將黏膠帶黏貼於方格上，長約 50 mm，並以橡皮擦輕輕擦拭，使膠帶完全黏貼於塗膜上。
- 4.3 膠帶黏貼後約 1~2 分鐘，將膠帶一端保持與塗面垂直，然後瞬間撕開。如下圖。



5. 評定與報告

5.1 觀察試片塗面之方格狀態，依下表評點。

5.2 如屬多層膜，且有剝離現象，應記錄其剝落層。

方格試驗之評定點數表

評定點數	損傷狀態
10	每一條割痕，兩邊平滑且細，割痕之交叉點以及正方形每一方格內無任何可剝落現象。
8	切割之交叉點稍微剝落，正方形每一方格無剝落現象而缺損部份之面積在總正方形面積之 5 % 以內。
6	割痕之兩側與交叉點有剝落，缺損部份之面積為總正方形面積之(5~15) %。
4	切割所引起之剝落寬度較廣，缺損部份之面積為總正方形面積之(15~35) %。
2	由於切割所造成之剝落寬度較評定為 4 點者更廣，缺損部份之面積為總正方形面積之(35~65) %。
0	剝落面積為總正方形面積之 65 % 以上者。