



Halogen free

無鹵素法規與相關檢驗方法

Star Joy Limited

Matthew Cheng

Halogen Free 是什麼？ ？ ？

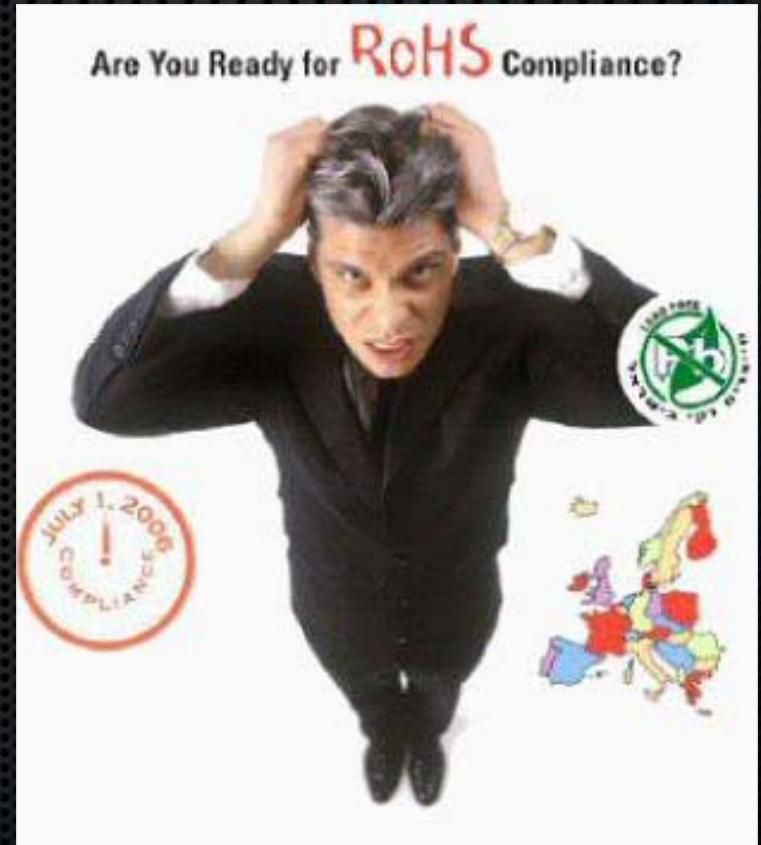
鹵素的簡介與應用

禁用時間表

最新PFOS相關禁用

PFOS分析方法

鹵素分析方法

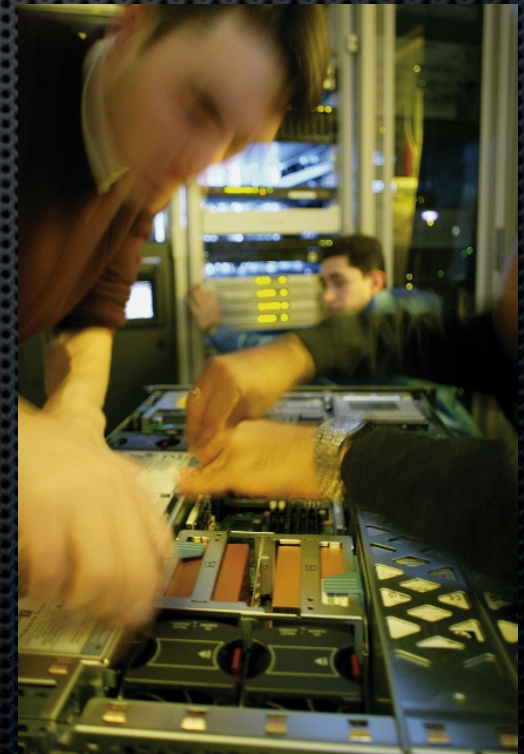


鹵素是啥？？

- ●第VIIA族元素：包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、砹(At)
- ●非金屬，可與許多金屬結合形成鹽類
- ●化學性質活潑：獲取一個電子以達到穩定結構一般是以離子狀態(X-)存在
- ●存在範圍：Cl、F、Br、I
- ●At是人工合成的放射性元素
- ●鹵素中F₂為最強的氧化劑，I-為最強的還原劑

鹵素的應用(1)

- 氟(**Fluorine, F**)
 - 常溫下F為淡黃色的氣體
 - 氫氟酸(HF): 用途: 清除浸蝕、清洗、刻畫標記矽晶片、來清洗鋼鐵及除鏽缺點: 氫氟酸會與鈣離子和鎂離子反應
 - 氟化物: 少量添加於飲水或牙膏中, 可預防蛀牙
 - 氟氯碳化物(CFC、HCFC...等): 冷媒、噴霧罐推進劑
 - 製造塑膠: 聚四氟乙烯(PTFE, Teflon)



鹵素的應用(2)

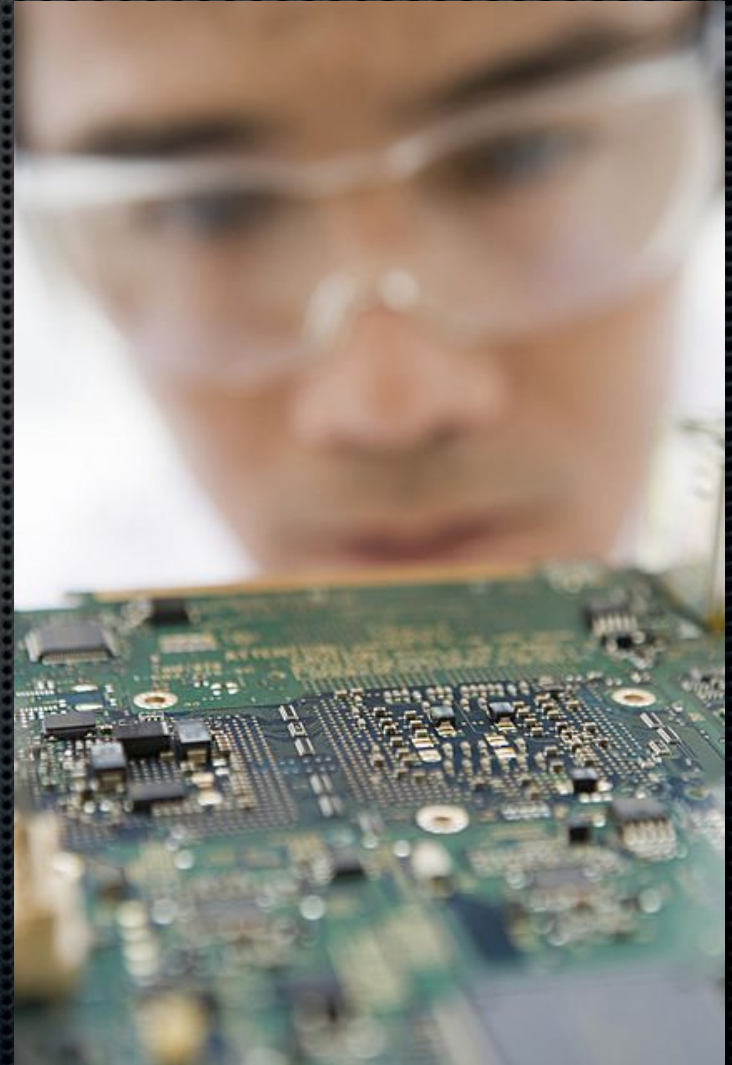
氯(Chlorine, Cl)

- 常溫下Cl為黃綠色的氣體
- 氧化力強，具有殺菌、消毒作用
用途：自來水的殺菌劑、可氧化色素
- 鹽酸(HCl)
- 氯仿：用途：溶劑、作用於中樞神經系統，具麻醉作用
缺點：心、肝、腎有損害
- 氟氯碳化物(CFC、HCFC...等)
- 氯化石蠟(C10-13,SCCP):



鹵素的應用(3)

- 溴(Bromine, Br)
 - 為常溫下唯一液態的非金屬，呈暗紅色
 - 溴化物應用：藥物、染料、煙薰劑、照相材料等
 - 溴化樹脂 (Brominated Resin) :
用途：大部分電路基板所採用的耐燃劑 多溴聯苯醚(PBDEs) 四溴雙酚(TBBP-A)缺點：PBDEs干擾腦部的發育，干擾甲狀腺荷爾蒙或可能致癌



鹵素的應用(4)

• 碘(Iodine, I)

• 常溫下I為紫黑色的固體

• 人體必須元素

⑩ 缺乏碘會引致甲狀腺腫脹

⑩ 過量會導致中毒

• 碘的酒精溶液：作為消毒用



鹵素化合物

鹵素阻燃劑

溴系阻燃劑

多溴聯苯(PBBs)多溴聯苯醚(PBDEs)四溴雙酚-A (TBBP-A)六溴環十二烷(HBCD)其他

氯系阻燃劑

氯化石蠟(C10-13,SCCP)氯化脂環烴四氯鄰苯二甲酸酐(TCP)

其他鹵素化合物

多氯聯苯(PCBs): 潤滑劑、電容器油

多氯化萘(PCNs): 潤滑劑、防腐劑

多氯三聯苯(PCTs): 潤滑劑、防腐劑

阻燃劑的需求

- 印刷電路板多使用環氧樹脂(Epoxy)
 - 優點：耐溶劑性、機械強度、電氣絕緣性質、耐高溫及耐化學性和良好的尺寸安定性加工容易，對金屬與矽晶片有極佳接著性
 - 應用：塗料、電絕緣材料、印刷電路積層板和電子封裝材料、土木和建築材料、接著劑以及航太工業等
 - 缺點：高分子環氧樹脂易燃，可能引起火災，危害人類的生命安全

工業上常用阻燃劑

- 溴系阻燃劑(BFRs): 阻燃效率高為氯系阻燃劑的兩倍相對用量少，對複合材料的力學性能幾乎沒有影響
 - 四溴雙酚-A: TetrabromobisphenolA (TBBP-A)
 - 五溴聯苯醚: Pentabromodiphenylether (Penta-BDE)
 - 八溴聯苯醚: Octabromodiphenylether (Octa-BDE)
 - 十溴聯苯醚: Decabromodiphenylether (Deca-BDE)
 - 六溴環十二烷 (HBCD)
- 氯系阻燃劑(CFRs): 價格便宜，目前仍是大量使用的阻燃劑
- 磷系阻燃劑: 磷(膦)酸酯和含鹵磷酸酯及鹵化磷等用於: 環氧樹脂、酚醛樹脂、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、ABS等

• 無機阻燃劑 氫化鋁 氫氧化鋁 氫氧化鎂 及硼酸鎂等

優點

鹵素阻燃劑

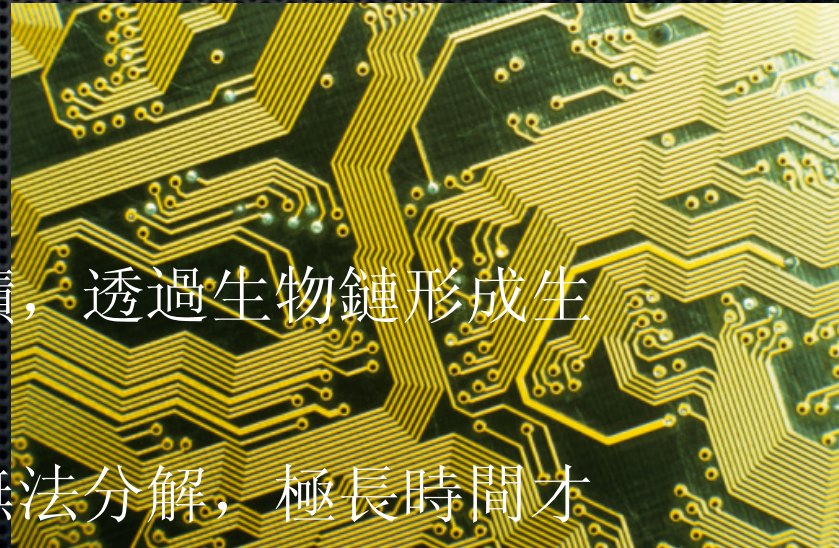
- 添加量少，耐燃效果佳
- 應用範圍廣：印刷電路板、電線絕緣、各種塑料添加劑
- 符合安規的溫升及防火要求(UL-94 V-0)

缺點

- 燃燒時會釋放出「世紀之毒」的戴奧辛(Dioxin)及呋喃(Furan)

戴奧辛(化合物族的統稱):

- ⑩ 環境中極難分解導致環境蓄積，透過生物鏈形成生物累積及生物濃縮
- ⑩ 具有脂溶性，積存於脂肪內無法分解，極長時間才能排出



为什么要无卤化？

- 聚氯乙烯(PVC)
 - 燃烧后→ Dioxin (戴奥辛, 二噁英)
 - 含Phthalates(邻苯二甲酸脂类)、TBT(有机锡与铅化合物)
- 卤化阻燃剂(BFR)
 - 聚溴联苯(PBBs)—持久性,生物积累,毒性, 致癌
 - 聚溴二苯醚(PBDE)—内分泌系统有干扰
 - 燃烧后→ 毒烟/气
 - 环境、珍珠、鲸鱼、母乳
 - 四溴双酚A (TBBPA)



电子垃圾越堆越高



■ 国家环保总局统计表明:

- 每年产生最少111万吨电子垃圾
- 每年最少报废500万台电脑及上千万部手机



環保意識抬頭各國開始禁用相關鹵化物

Intertek



國際大廠規範一覽表 (2)

Ranking	廠商	Timeline for PVC phase-out	Timeline for BFR phase-out	PVC-free and/or BFR-free models
5.6/10	HP	2007只提出替代計劃	2007只提出替代計劃	NO
5.3/10	Acer	2009	2009	NO
4.3/10	TOSHIBA	2009 (NB, PC)	2009 (NB, PC)	同時生產, 但資訊揭露只用日文
4.0/10	SONY	已phase out某些產品, 但仍有許多排外	已phase out某些產品, 但仍有許多排外	BFR : housing, circuit board
3.6/10	LG	2010 End	2010	BFR : mobile phone
3.6/10	Panasonic	NO	NO	NO
2.7/10	Apple	2008 End	2008 End	NO

資料來源：Greenpeace International

“戒毒”时间表

厂商	“戒毒”内容	时间
	新产品禁用BFRs及PVC	2007年
	新产品禁用BFRs及PVC	2007年1月1日
	所有产品禁用BFRs及PVC	2008年1月1日
	所有产品禁用BFRs及PVC	2008年12月31日
	Notebook 禁用BFRs及PVC	2008年12月31日
	所有产品禁用BFRs 及PVC	2008年12月31日
	所有产品禁用BFRs (电子元件除外)及PVC	2008年12月31日
	所有产品禁用BFRs及PVC	BFRs:2010年, PVC:2010年底
	所有产品禁用BFRs及PVC	2011年

无卤化要求限值

IEC(国际电工协会) 61249-2-21:

Apple(069-1857-A)

Sony Ericsson 2/034 01-LXE 108 239 Uen

Maximum chloride = 900 ppm

Maximum bromide = 900 ppm

Total halogens content is less than 1500 ppm

JPCA (日本印制电路协会) JPCA-ES-01-1999 :

Maximum chloride = 900 ppm

Maximum bromide = 900 ppm

Samsung's Specification:

Maximum chloride = 900 ppm

Maximum bromide = 900 ppm

Maximum Antimony = 900 ppm

無鹵素

- Cl單獨含量須小於900ppm
- Br單獨含量須小於900ppm
- Cl + Br 含量須小於1500ppm
- 現有檢測方法 XRF篩檢
- IC 燃燒瓶法



無鹵素--氟不用管制嗎??

- 歐盟最新生效的法規
- PFOS的禁用
- **DIRECTIVE 2006/122/EC**

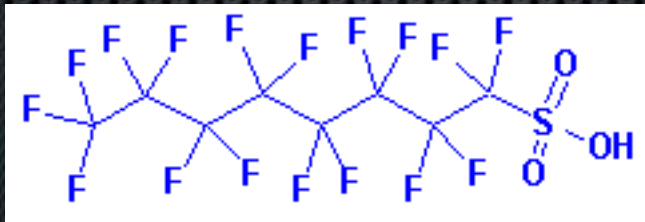


PFOS又是啥??

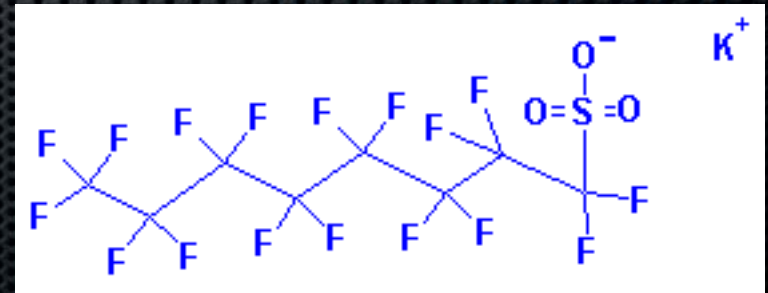
WHEN YOU NEED TO BE SURE



- PFOS是全氟化學品，有良好耐熱性與耐環境破壞性，還可耐水耐油。另一種常見的全氟化學品是全氟辛酸(PFOA)以及其鹽。全氟化學品種聚在活有機體的脂肪組織中，對於人體和野生動物都是有害的。有依據證明接觸包括PFOS和PFOA的全氟化學品可能導致出生嬰兒缺陷，對免疫系統產生不利影響，也會破壞甲狀腺功能，這樣在懷孕期間，會導致許多發育問題。更重要的是，美國環境保護局認為可致癌的PFOS和PFOA以及職業接觸的PFOS都與膀胱癌發生率的增加有關。



PFOS



PFOA

PFOS的應用

FOS的應用

- PFOS相關化學品現在用於不同的產品，主要包含了三個應用領域。
 - 用於表面處理的PFOS相關化學品可保證個人衣服、家庭裝飾、汽車內部的防污、防油和防水性。
 - 用於紙張保護的PFOS相關化學品，作為漿料成形的一部分，可保證紙張和紙板的防油和防水性。
 - 性能化學品種類中的PFOS相關化學品廣泛用於專門工業、商業和消費領域。該種類包括各種作為最終產品被商品化的PFOS鹽。

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS



PFOS禁用開始時間

WHEN YOU NEED TO BE SURE



- 嚴格限制全氟辛烷磺酸(PFOS)的銷售與使用—
DIRECTIVE 2006/122/EC
- 歐盟(EU)將嚴格限制全氟辛烷磺酸(PFOS)的使用，歐洲議會集體投票通過了歐盟危險物質指令(76/769/EEC)的最後修正，該投票在其被納入新化學品法規(REACH)之前舉行。各成員國將有**18個月**的時間將該指令轉為本國的法令(即截至**2008年6月27日**)。REACH法規規定，PFOS是使用前需要經過批准的主要化學品，因為它是眾所周知的持續性有機污染物。

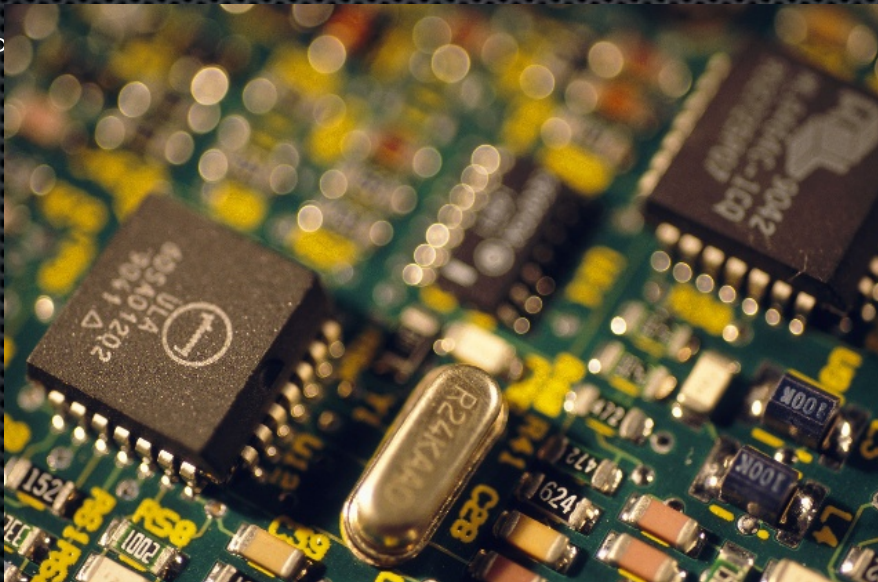
■ PFOS濃度上限值

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS

■ PFOS濃度上限值

- 產品成分配方中，如果含有大於總重**0.005%(50ppm)**的PFOS，不得於歐盟市場上銷售。
- 半成品或零件中含有PFOS的部份，如果PFOS濃度大於此部份總重的**0.1%(1000ppm)**；或者是紡織品或塗層材料上的PFOS濃度大於**1 ug/m²**，則不得於歐盟市場上銷售。



如何分析PFOS

- 500 mg 樣品粉碎
- 超生波萃取60 分鐘
- 離心 10分鐘1500 round/min
- 過濾
- 以液相層析質譜儀分析

分析儀器 LC MS

AccuTOF™ LC Liquid Chromatograph
Time-of-Flight Mass Spectrometer



無鹵素

- Cl單獨含量須小於900ppm
- Br單獨含量須小於900ppm
- Cl + Br 含量須小於1500ppm



如何做無鹵素的分析

JSX 3400R

偵測極限

Cl : 10 ppm

Br : 0.9 ppm



- XRF快速篩選測試一般來說XRF能在不破壞樣品的情形下，準確且快速進行樣品測試(Br/Cr), ICQ or OCQ testing application.

- RoHS 與無鹵同時完成篩檢

- 優點：快速、方便、簡單

- 缺點：尚無標準法規可供Cl分析參照

如何做鹵素的分析

- 離子色譜儀IC是分析鹵素最為直接有效的工具
- 鹵素化學濕式分析(精確分析)利用管狀高溫爐或白金電極進行破壞性消化並以IC（離子層析儀）進行定性與定量分析，可同時監測F, Cl, Br, I•析含量•



標準測試流程

Intertek

IEC61189-2

測試方法

樣品取樣 1cmx1cm 並置於
白金電極

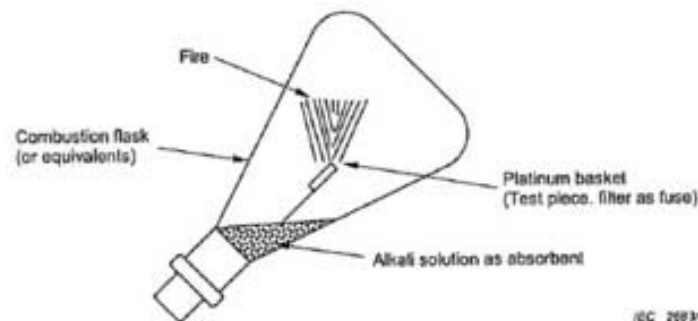
↓
倒入鹼液並充入氧氣

↓
連接電源燃燒

↓
靜置吸收

↓
將吸收液移入定量瓶，並以
去離水定量

↓
以 IC 分析



[圖引自IEC 61189-2 標準]



低含量卤素离子的最佳分析方法—离子色谱法

- En 14582
- 常规阴离子分析的首选方法，
- 检测灵敏度高。ppm-ppb-ppt
- 一次进样多种离子化合物同时测定，
- 分析速度快，
- 选择性好,非离子性物质无保留，
- 形态分析，
- 离子色谱柱稳定性高，使用寿命长，

advanced

Advanced IC
«Top of the line»-
ion chromatography

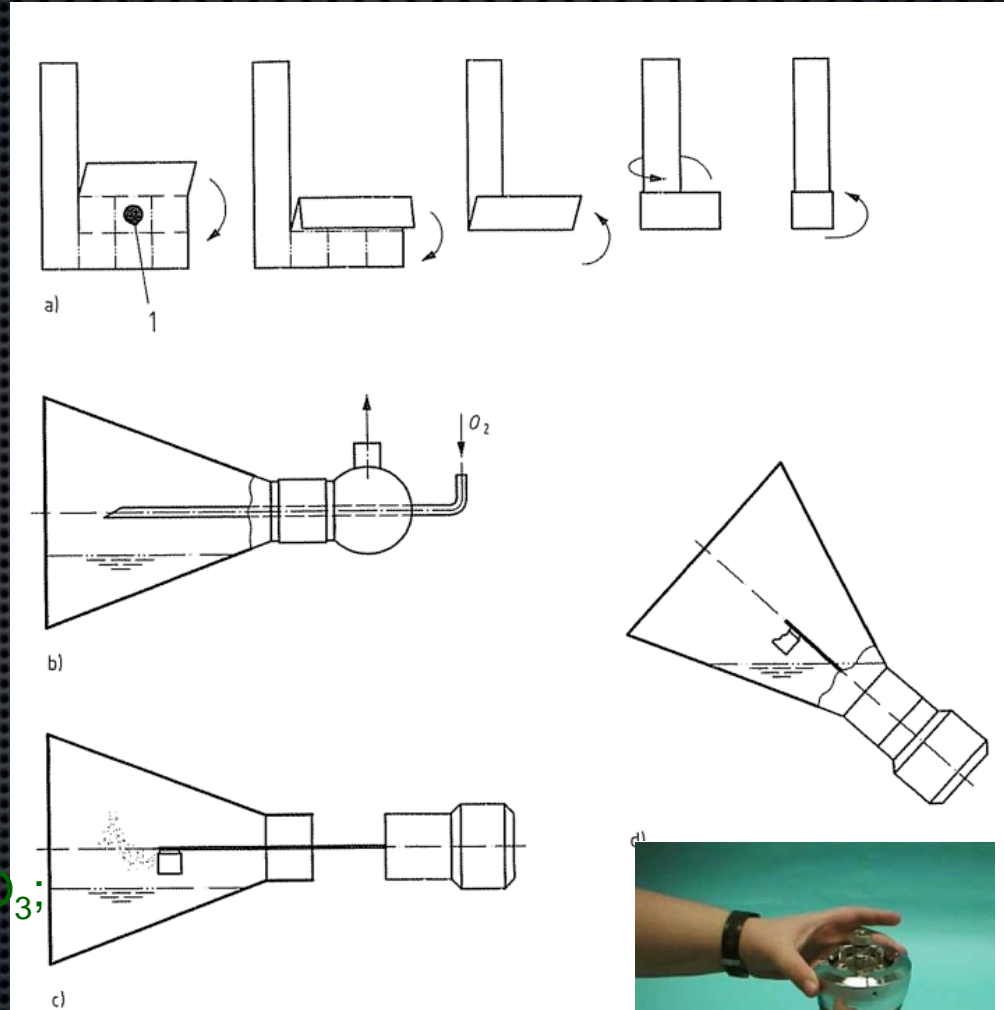
- **precise** from ppm to ppt
from milligram to nanogram
- **flexible** inline-dialysis
-ultra filtration
-neutralization
-matrix elimination
- **easy** 1 mouse click is enough
multilingual dialog
compliant with FDA 21 CFR Part 11
- **economic** low running costs
10 year's warranty on
the «MSM» Suppressor

In a class of its own: the new Advanced IC

Metrohm
ion analysis
Metrohm Ltd.
CH-9101 Herisau/Switzerland
Phone +41 71 353 85 85
Fax +41 71 353 89 01
www.metrohm.com
info@metrohm.com

5 10

无卤化分析中的应用EN 14582

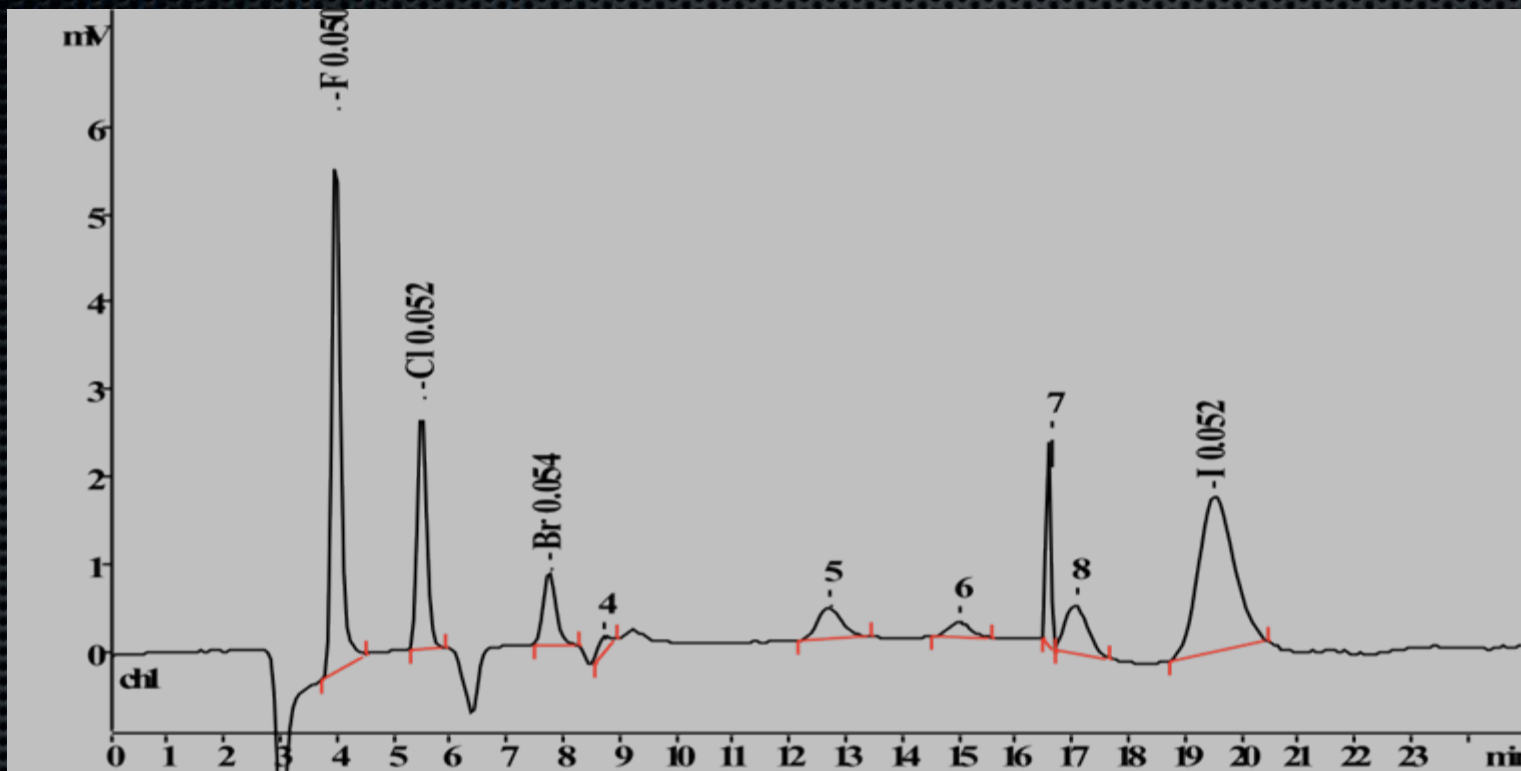


英蓝超滤—同步测定氧弹燃烧吸收液中的F、Cl、Br、I等卤素离子

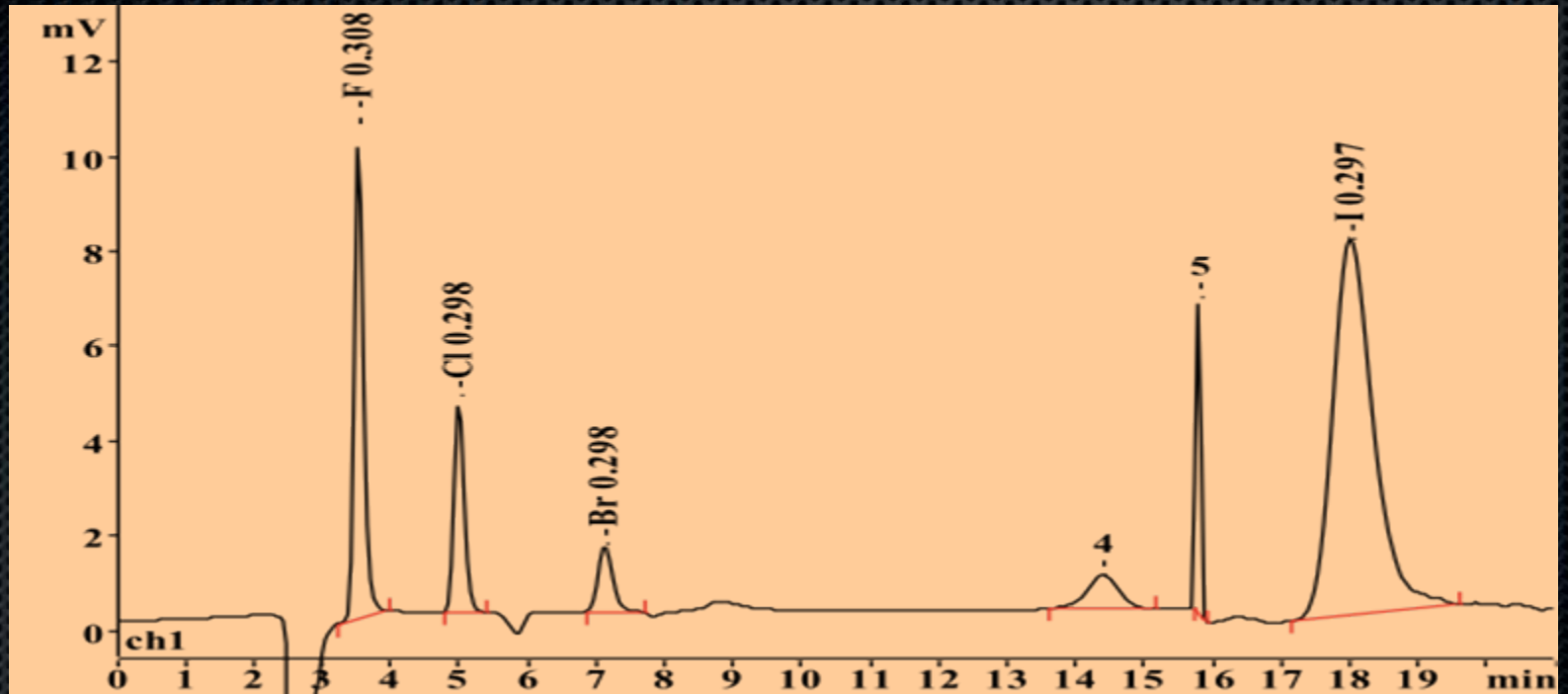
- Column: METROSEP A Supp 4 250;
- Eluent: 1.8mM Na_2CO_3 +1.7mM $NaHCO_3$
- Loop: 20 μ L;
- Flow rate: 1.0mL/min



50ppb F、Cl、Br、I

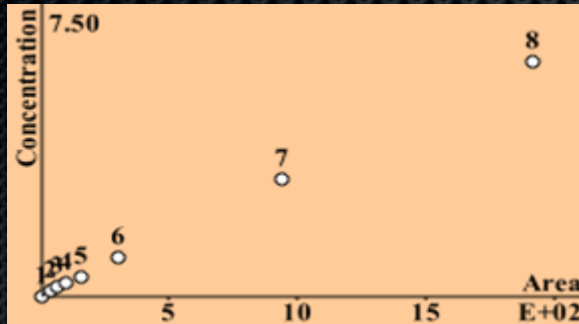


某卤素测试色谱图



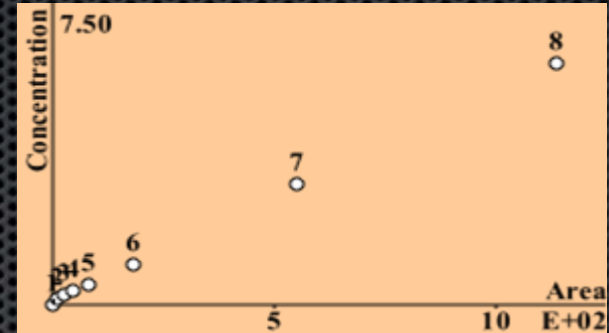
*0.3ppm F、Cl、Br、I
Standard*

F、Cl、Br、I 标准曲线 (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 6.0ppm)

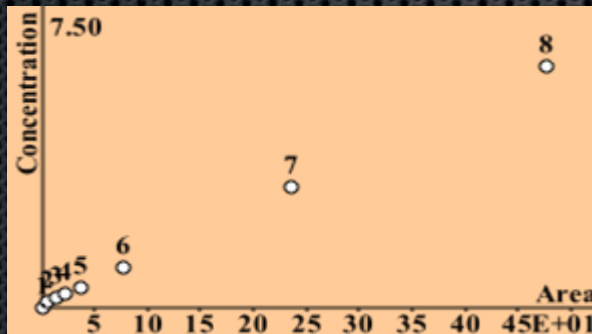


$$Q=0.0628271*A+0.38075;$$

$$r=0.99992$$

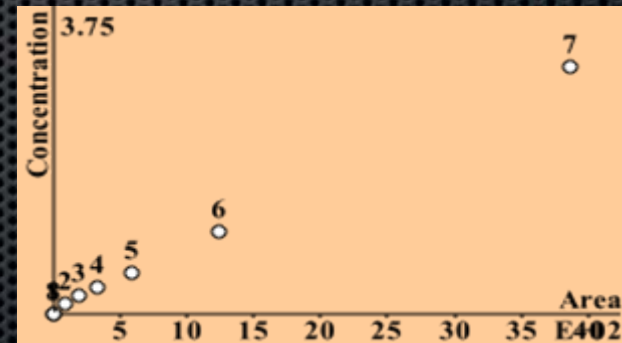


$$Q=0.1049*A+1.01022; r=0.99995$$



$$Q=0.0250839*A+0.676816;$$

$$r=0.99999$$



$$Q=0.0153193*A+0.903591;$$

$$r=0.99997$$

离子色谱分析无卤化样品小结

- 型离子色谱测定氧弹燃烧吸收液中F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻，方法操作简便，重复性好，准确度高；
- F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻的方法检出限MDL分别为2.85、2.52、7.06和17.19；
- 用英蓝超滤代替手动过滤，减少样品预处理步骤，省时省力，大大降低样品预处理成本。
- 優點：可藉由F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻的分析同時達到無鹵素與PFOS管制要求
- 缺點：樣品準備較為複雜、容易產生交叉污染



THANKS