



**Halogen free**

無鹵素法規與相關檢驗方法

**Star Joy Limited**

Matthew Cheng

# Halogen Free 是什麼？ ？ ？

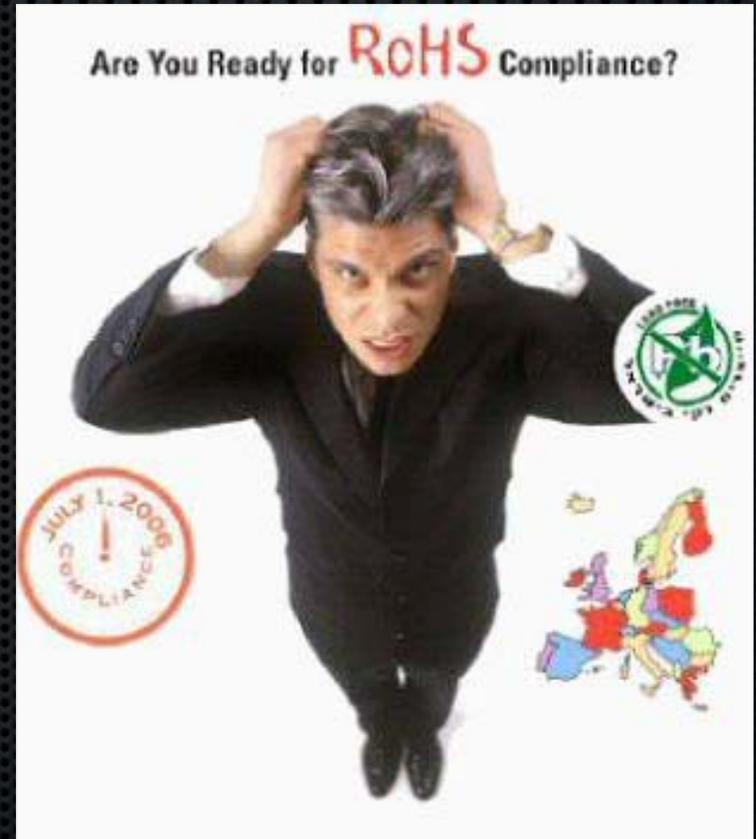
鹵素的簡介與應用

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F<sub>2</sub>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)

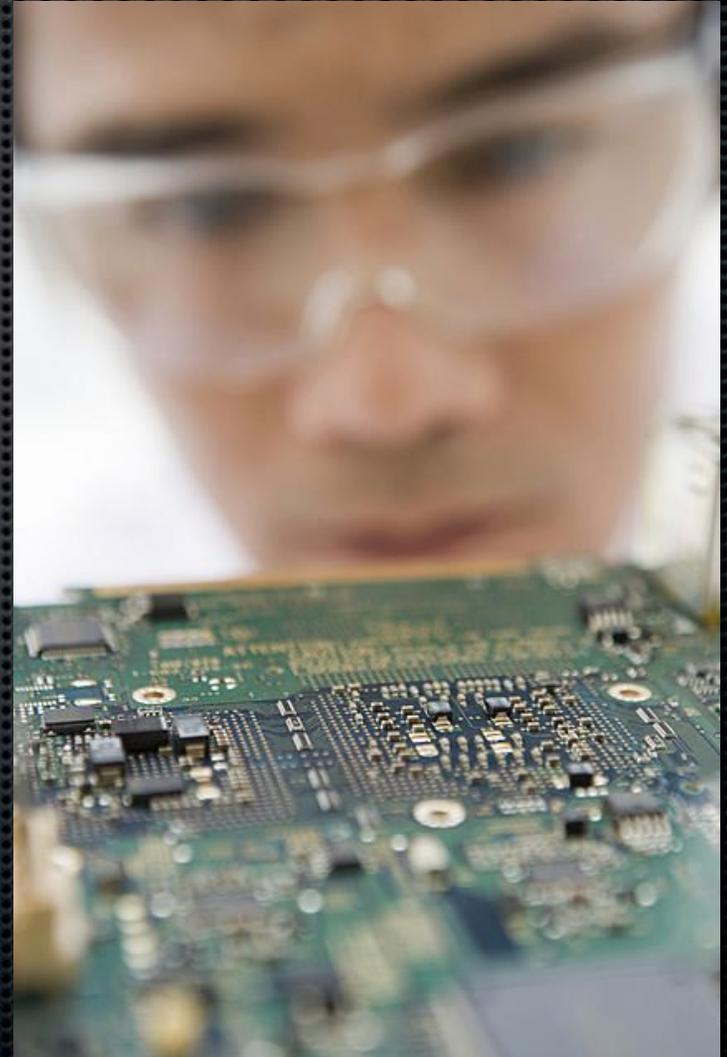
## 氯(Chlorine, Cl)

- 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

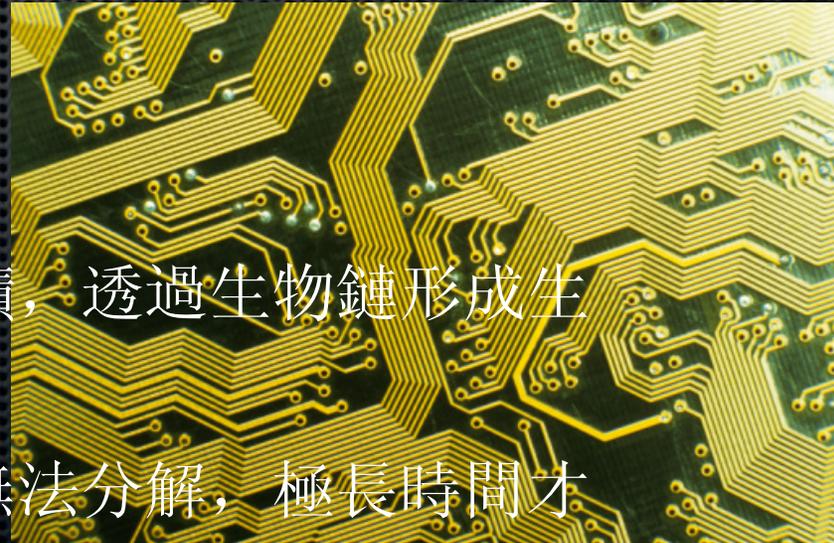
- 添加量少，耐燃效果佳
- 應用範圍廣：印刷電路板、電線絕緣、各種塑料添加劑
- 符合安規的溫升及防火要求(UL-94 V-0)

## 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**

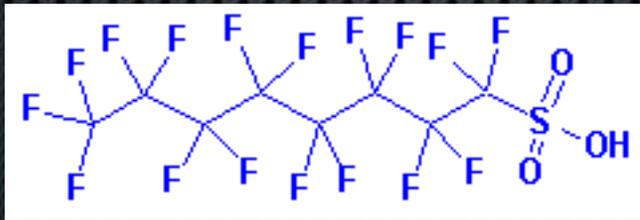


# PFOS又是啥??

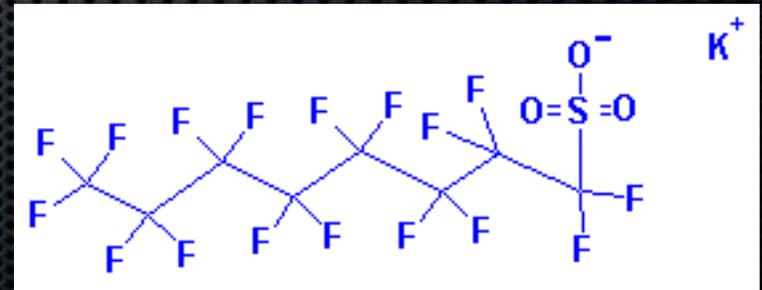
WHEN YOU NEED TO BE SURE



- 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

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS

- 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。



# 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。

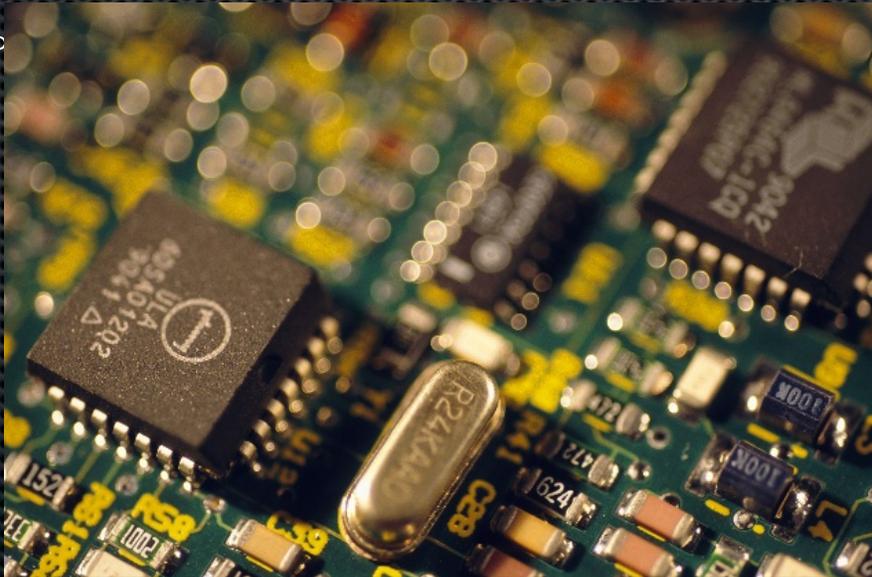
# ■ PFOS濃度上限值

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/m<sup>2</sup>**，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

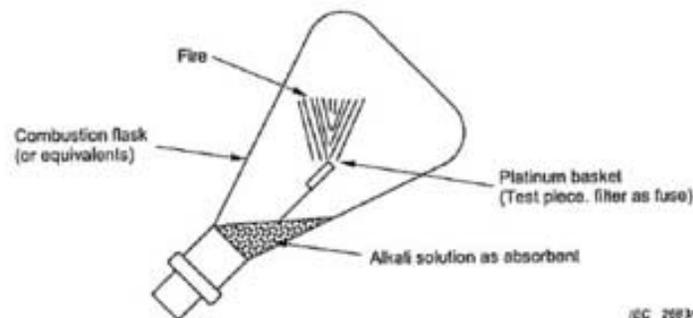
↓  
倒入鹼液並充入氧氣

↓  
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

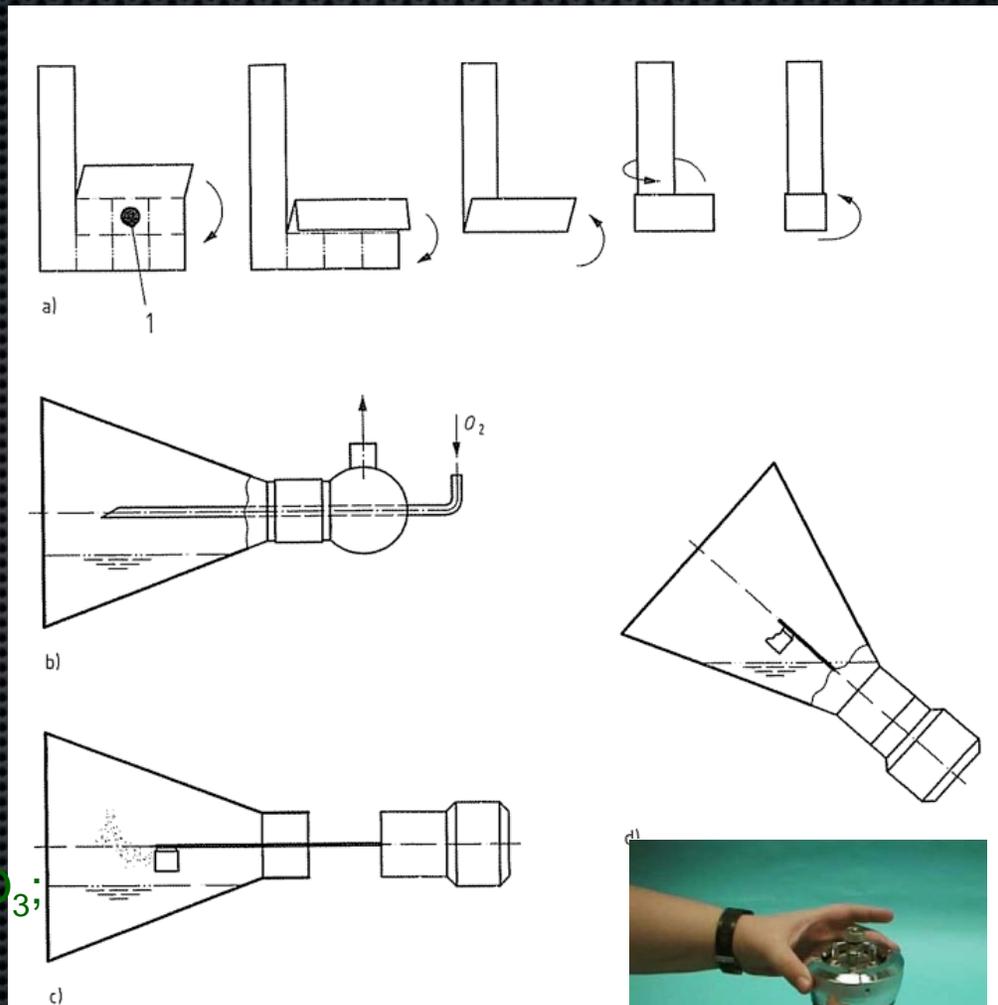
In a class of its own: the new Advanced IC

**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

© Metrohm AG

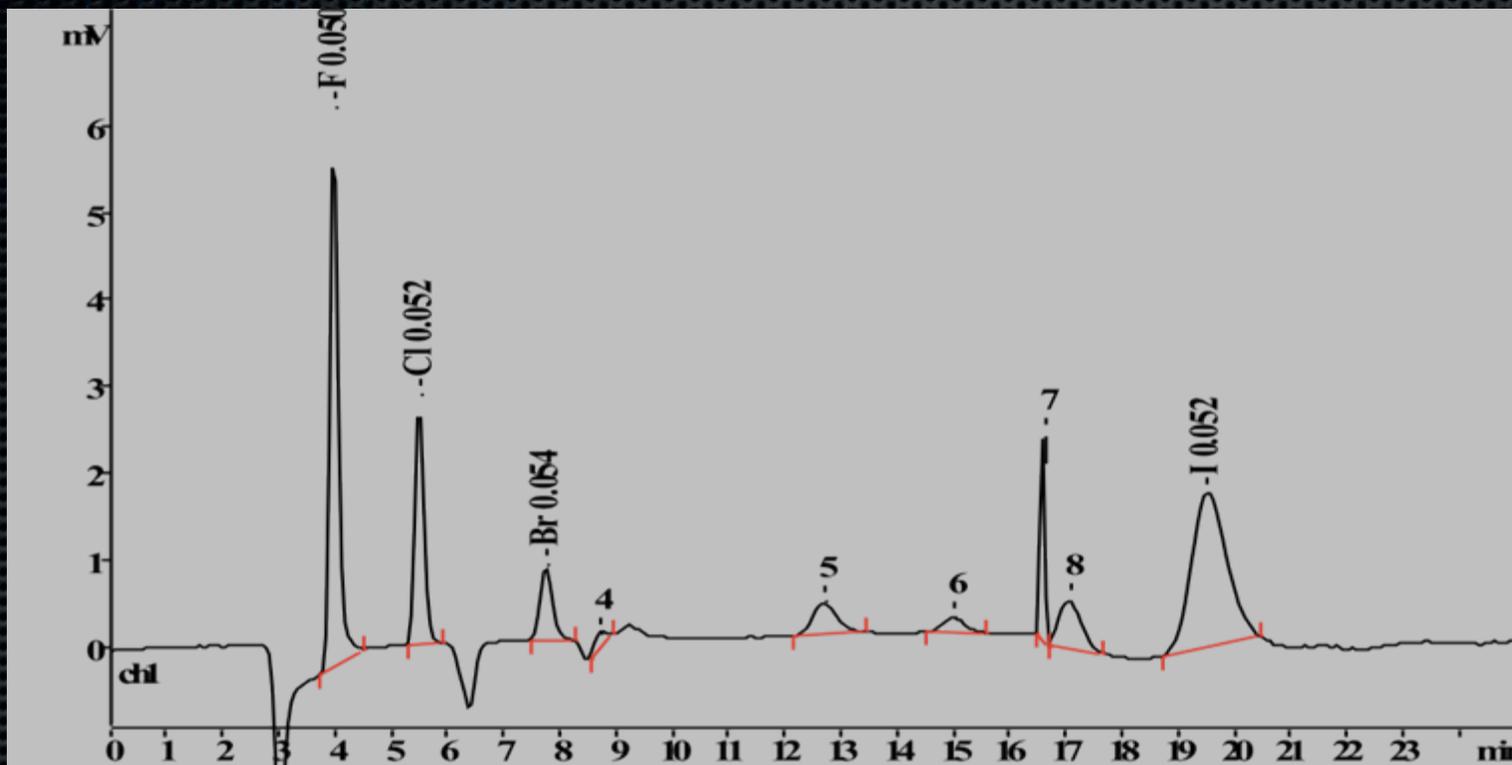
# 无卤化分析中的应用EN 14582



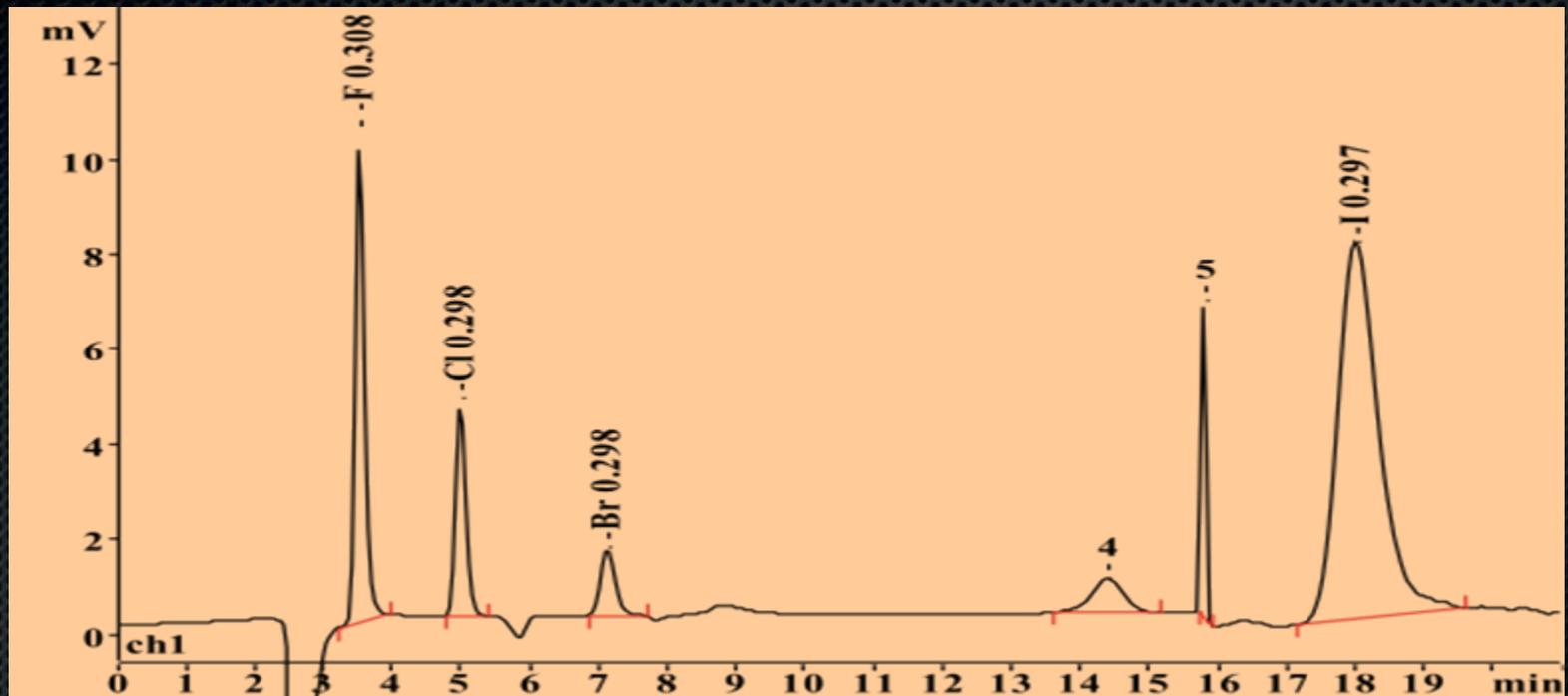
英蓝超滤—同步测定氧弹燃烧吸收液中的F、Cl、Br、I等卤素离子

- Column: METROSEP A Supp 4 250;
- Eluent: 1.8mMNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+1.7mMNaHCO<sub>3</sub>
- Loop: 20 μ L;
- Flow rate: 1.0mL/min

# 50ppb F、Cl、Br、I



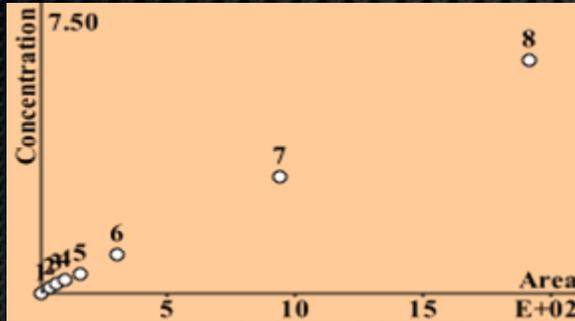
# 某卤素测试色谱图



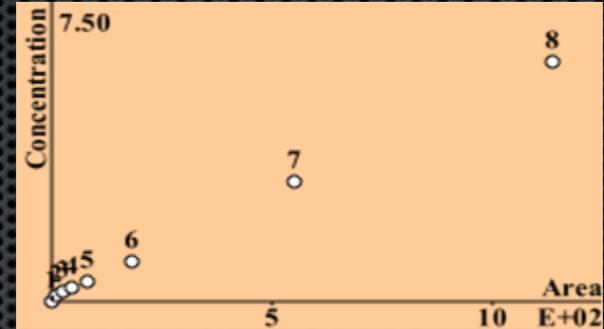
*0.3ppm F、Cl、Br、I  
Standard*

# F、Cl、Br、I 标准曲线

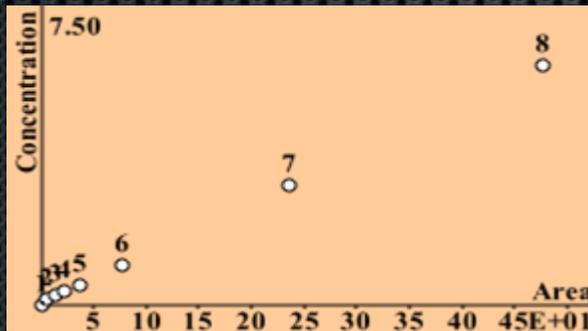
(0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 6.0ppm)



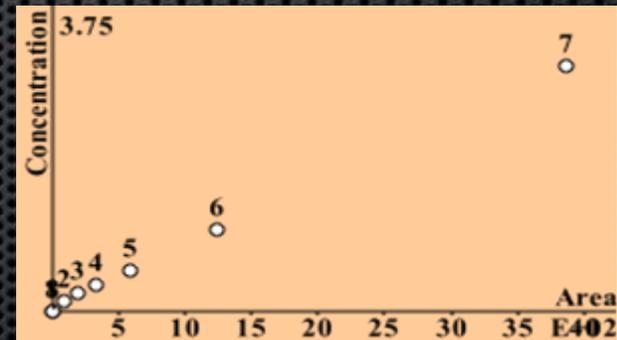
$$Q=0.0628271*A+0.38075;$$
$$r=0.99992$$



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



$$Q=0.0250839*A+0.676816;$$
$$r=0.99999$$



$$Q=0.0153193*A+0.903591;$$
$$r=0.99997$$

# 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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>，方法操作简便，重复性好，准确度高；
- F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>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**