

欧盟无卤指令及卤素测试方案

市场方案中心

服务热线：400-9660-727

联系电话：18665977891/15118125372

更多方案请关注(VXIN)：鸿永精仪



无卤指令产生背景

继无铅制程後，新一波的绿色电子浪潮～无卤素(Halogen-free)将再次席卷全球之电子产业。在即将开始实施的挪威PoHS法令中，已明确规范十八种必须排除的有害物质，第一类群组即为溴系难燃剂，包括六环溴十二烷(HBCDD)与印刷电路板中最常用的四溴丙二酚(TBBPA)等。除了国际间将陆续订定相关法律外，国际大厂包括ASUS、Dell、HP、Apple、Intel、AMD等公司亦声明将自2008年开始导入无卤素材料。

卤素材料是指在周期表中的氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)，主要是在做阻燃的功能，被广泛应用在电子设备及它的副件包括机器盒、印制电路板、缆绳导线、塑料零件及包装材料。电子零组件与材料、电子产品的接著技术、产品外壳(Housing)，PP、ABS、PMMA、PC...、塑胶、色料等。

卤素的危害也是众所周知的，有机卤化合物在人体中可导致癌症，而且其低生物降解率会导致生态系统中的积累，一些挥发性的有机卤化物对臭氧层也有极大的破坏作用，进而对环境和人类健康造成严重影响，因此卤素化合物被列为对人类和环境有害的化学品，禁止或限量使用。

关于卤素的法规

- 蒙特利尔议定书 :蒙特利尔议定书又称作蒙特利尔公约，全名为“蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书（Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer）”，是联合国为了避免工业产品中的氟氯碳化物对地球臭氧层继续造成恶化及损害，承续1985年保护臭氧层维也纳公约的大原则，于1987年9月16日邀请所属26个会员国在加拿大蒙特利尔所签署的环境保护公约。该公约自1989年1月1日起生效
- 斯德哥尔摩公约:2001年5月22日于斯德哥尔摩通过2004年5月17日生效 ,本公约的目标是,铭记《关于环境与发展的里约宣言》之原则15确立的预防原则,保护人类健康和环境免受持久性有机污染物的危害。
- IEC61249-2-21 :针对卤素给出了明确的限量值.
- 2003/11/EC是关于全面禁用两种含溴阻燃剂的。

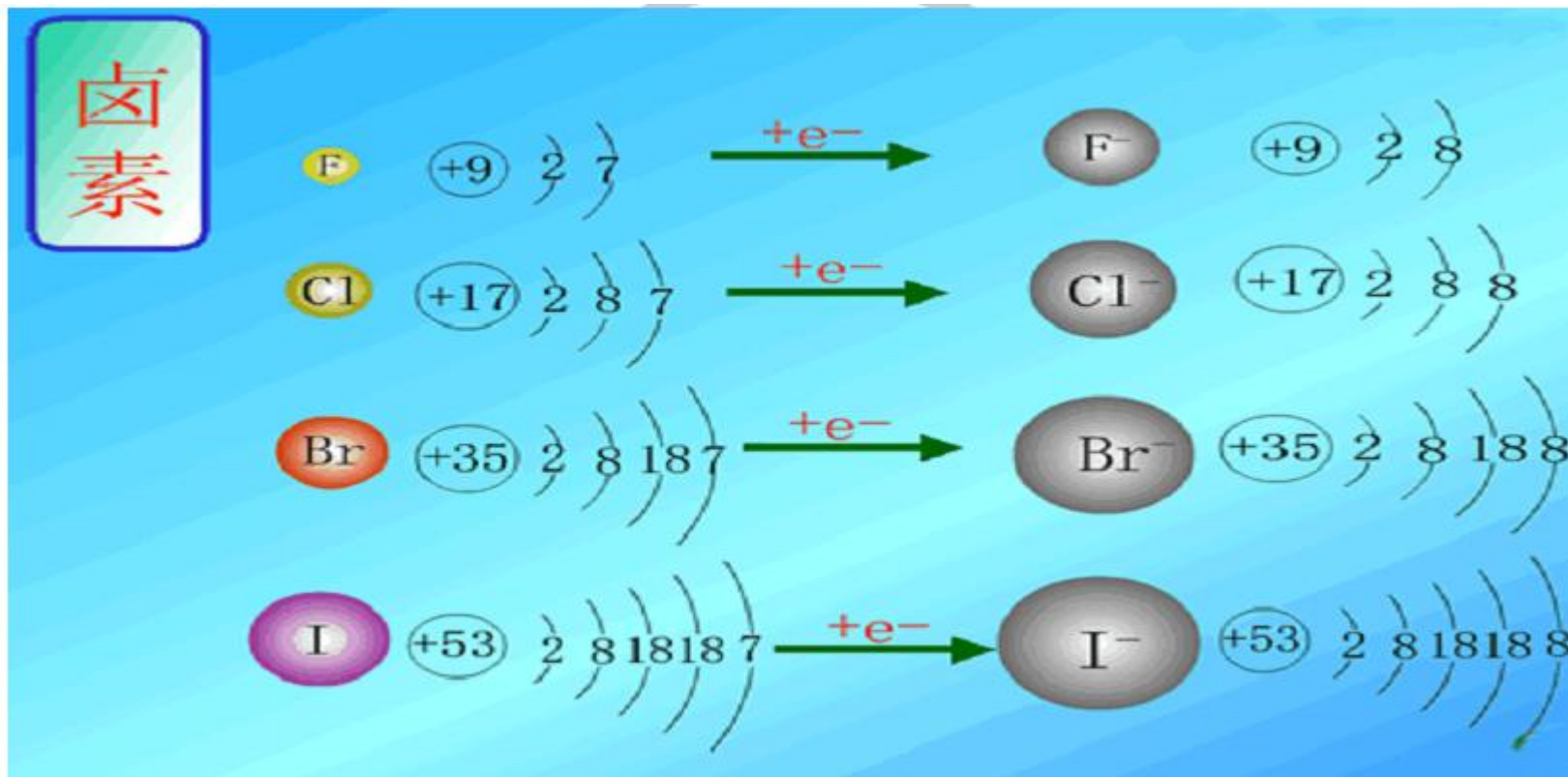
国际如卤素材料的规范

从氟利昂到POPs，从PVC到溴化阻燃剂（BFR），有机卤化物对人体和自然生态环境的危害已是不争的事实。从2006年7月1日起，全面禁用溴类阻燃剂。同时，国际上已有一系列法律法规禁止在电子电器、玩具和皮革制品上使用部分有毒有害的含卤有机溶剂，其中包括在生产加工过程中禁止使用、在最终产品上不得残留、在最终产品上可挥发的含卤有机物不得超过某一限制。

国际组织或大厂如IEC、IPC、JPCA及三星等均已定义其无卤素材料的规格，其中IEC 61249-2-21规范要求溴、氯化物之含量必须低於900 ppm，总卤素含量则必须低於1500 ppm，IPC之无卤素定义与IEC相同；JPCA之规范则定义溴化物与氯化物含量限制均为900 ppm，并未要求总卤素含量。三星规定溴化物与氯化物含量限制各为900 ppm。

什么是卤素

- 卤素元素: 周期系第7(VIIA)族非金属元素.
- 所以人们常说的卤素只是指: 氟、氯、溴、碘。



无卤化法规推进状态

无卤化 法规

欧盟 2002/95/EC

全球 《蒙特利尔议定书》

151个国家和组织 《斯德哥尔摩公约》

IEC 印制板材料的法规 IEC 61249-2-21

欧盟 2003/11/EC

卤族元素分析

氟 (F)

- 淡黄色气体 (F_2), 强腐蚀性, 强氧化剂. 易与其他元素结合产生大量的热能.
- 用途: 制造氢氟酸 (HF), 塑胶 (Teflon, PTFE, PFA, FEP 等). 制造杀虫剂 NaF, 饮水与牙膏中加入以防止牙齿产生病变.

氯 (Cl)

- 绿色气体 (Cl_2), 强氧化剂. 易刺激人体呼吸道粘膜, 严重时可致死.
- 用途: 制造消毒剂和漂白粉.

溴 (Br)

- 红棕色液体, 皮肤接触时会严重伤害.
- 用途: 制造消毒剂和漂白剂, 医学应用之麻醉. 镇定. 冷冻剂. 塑胶的防火物质, 显影剂. 防腐剂及除臭剂.

碘 (I)

- 紫色固体, 生物必须的微量元素.
- 用途: 消毒用的碘酒和钨丝里含有碘化钨.

砹(At)

- 砹为放射性元素: 自然界中极少存在, 存在于铀矿物和钍矿物的放射性衰变产物里。



砹元素因其特殊性很少应用在日常工业产品中

砹元素

电子亲和能: $0 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
第一电离能: $0 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 第二电离能: $0 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 第三电离能: $0 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
单质密度: 0 g/cm^3 单质熔点: 302.0°C 单质沸点: 337.0°C
原子半径: 1.43 埃 离子半径: 埃 共价半径: 1.45 埃
常见化合物:
发现人: 科尔森、麦肯齐、塞格瑞时间: 1940 地点: 美国
名称由来: 希腊文: astatos (不稳定的)。
元素描述: 不稳定的放射性卤素。
元素来源: 自然界存在极微量。性质类似于碘。通常通过用 α 粒子轰击铋原子获得。
元素用途: 因为砹各种同位素的半衰期太短, 所以其化合物没有什么实用价值。

卤素的应用

工业上应用的卤素化合物多为人工合成有机卤化物其优点：

阻燃

易溶解

反应活性高

卤素的应用：

阻燃剂

制冷剂

溶剂

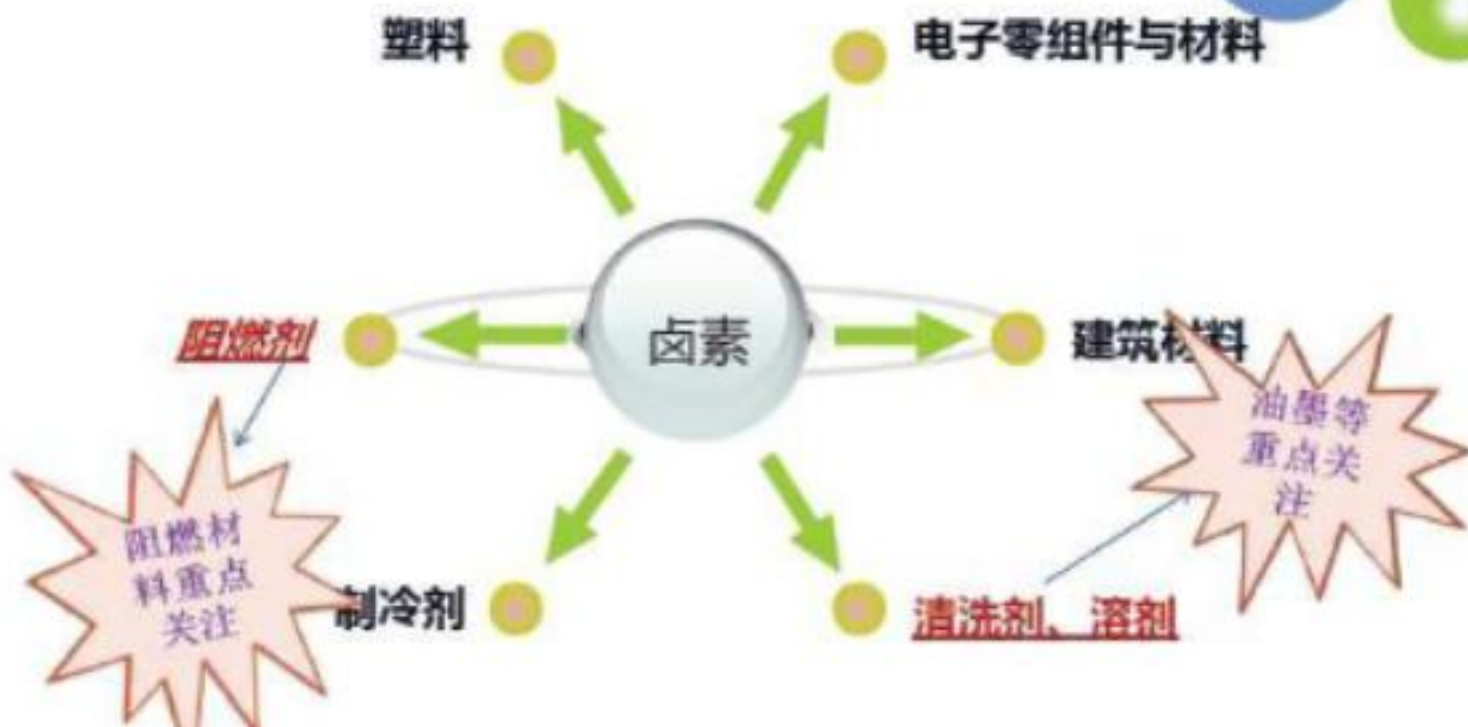
有机化工原料

漂白剂

农药杀虫剂

羊毛脱脂剂

卤素在工业上的应用



卤素的危害

对免疫系统的毒性，对内分泌系统的影响，对生殖和发育的影响，致癌作用，其他的毒性（精神和心理疾患），多数卤化物属于环境荷尔蒙物质。

这类物质多数有毒、亲脂肪、难生物代谢，因此一旦进入生物体内就容易积累，并通过血液在全身各个脏器分布，造成长久且复杂的损害，影响细胞的正常分裂，干扰生物酶的活性，引起多重疾病或生理功能紊乱。

有机卤化物还可能与重金属发生协同作用，提高重金属的生物活性，从而对机体造成更大的毒害。

卤素在哪里

外壳及结构件-塑胶、尼龙、电目及发泡材料的聚合物。

电源及讯号连接器。

化学品、绝缘接着材料、缓冲发泡材料。

插头、插座、连接线材

塑胶色母、色料中

化学油墨，胶纸胶带

PCB板、FPC板

...

因为卤素测广泛存在性，所以在现阶段工业制品中很多材料和产品均含有不等卤素。

卤素主要应用

溴系阻燃剂: PBBs, PBDEs, TBBP-A, HBCDD;

氯系阻燃剂: SCCP, MCCP, 氯化脂环烃, 四氯邻苯二甲酸酐;

其它有机卤素化合物

PCB多氯联苯: 润滑剂, 电容油

PCN多氯萘: 润滑剂, 防腐剂

PCT多氯三苯: 润滑剂, 防腐剂

PVC聚氯乙烯: 塑胶

PCP五氯苯酚: 防腐剂, 防霉杀虫剂

CFC, HCFC, HALON: 发泡剂, 喷雾剂, 制冷剂

阻燃剂的分类和应用

1. 溴化物: PBBs, PBDEs, TBBP-A, HBCDD 良好的表现, 阻燃效率是氯类阻燃剂的2倍以上

2. 氯化物: CP, PCT, PCB 价格低, 应用广

3. 磷化物: 无机磷、磷酸脂、含卤磷酸脂和卤化磷酸用途广泛, 使用于酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚氯乙烯、氯乙烯、ABS...

4. 无机阻燃剂: 氧化锑、氢氧化镁、氢氧化铝和硼酸性...

5. 有机氮系列

目前有两种类型的阻燃剂

添加型: 物理结构, 会影响基材特性, 高加入量, 但是易加工; 如PBBs和PBDEs

反应型: 化学结合, 通过化学反应将阻燃剂和基材结合, 有良好的阻燃表现和低加入量; 如TBBP-A。

无卤素指令限值元素各行业中的应用

电子产品中的应用

工程塑料部件：溴化物和氯化物的阻燃剂，用于ABS/HIPS/PC/PS/PBT等

电缆：溴化物阻燃剂用于电线电缆绝缘材料和聚氯乙烯电线电缆护套和外膜

电子元器件：溴化物阻燃剂用于FR-4环氧树脂、焊接面罩、模具、塑料包装、热表面材料、封装和填充材料

印制电路板：印制电路阻燃剂，FR-4环氧树脂、焊接面罩，电路板工序清洗剂，助焊剂等化工产品，商业工程环氧树脂的氯化钠

连接器：PBT和PA工业树脂中的溴化物阻燃剂

薄膜、粘合剂、带子和聚脂薄膜：树脂中的溴化物阻燃剂，磁性材料中PVC使用

抗振材料：震动和震动缓冲PVC材料

助焊剂：用于改善焊接的烟道的溴和氯

CFC氟氯化碳：发泡剂、清洗剂、干洗或清洗剂的抛射剂和溶剂、喷雾剂、制冷剂

HCFC氢氟氯化碳：塑料发泡剂、抛射剂、制冷剂

HFC氢氟化碳：塑料发泡剂、制冷剂、干洗或清洗剂的抛射剂或溶剂、喷雾剂

CF₂ClBr/C₂F₄Br₂/CBrF₃:灭火剂

塑料，线材等行业

在塑料等聚合物产品中添加卤素（氟，氯，溴，碘）用以提高燃点，其优点是：燃点比普通聚合物材料高，燃点大约在 300℃。燃烧时，会散发出卤化气体（氟，氯，溴，碘），迅速吸收氧气，从而使火熄灭。但其缺点是释放出的氯气浓度高时，引起的能见度下降会导致无法识别逃生路径，同时氯气具有很强的毒性，影响人的呼吸系统，此外，含卤聚合物燃烧释放出的卤素气在与水蒸汽结合时，会生成腐蚀性有害气体（卤化氢），对一些设备及建筑物造成腐蚀。

PBB，PBDE，TBBPA 等溴化阻燃剂是目前使用较多的阻燃剂，主要应用在电子电器行业，包括：电路板、电脑、燃料电池、电视机和打印机等等。

这些含卤阻燃剂材料在燃烧时产生二噁英，且在环境中能存在多年，甚至终身累积于生物体，无法排出。

目前对于无卤化的要求，不同的产品有不同的限量标准：

如无卤化电线电缆其中卤素指标为：所有卤素的值 $\leq 50\text{PPM}$

(根据法规 PREN 14582) ;燃烧后产生卤化氢气体的含量 $< 100\text{PPM}$

(根据法规 EN 5067-2-1) ;燃烧后产生的卤化氢气体溶于水后的 PH 值 ≥ 4.3

(根据法规 EN-5 0267-2-2);产品在密闭容器中燃烧后透过一束光线其透光率 $\geq 60\%$

(根据法规 EN-50268-2)。

为什么需要无卤产品

无卤意味着产品材料中不含有卤素及其组成的任何化合物

使用卤素的危害性

致癌

燃烧时产生二噁英和呋喃

免疫系统毒性、内分泌系统影响、对生殖系统的危害

诱导有机体突变

大部分卤素物质都是环境荷尔蒙物质

无卤产品-在电子电气行业新趋势

无卤产品已经使用了很长一段时间了，并且使用量又继续增长的趋势，行业创新和环境保护法规的影响也会推动其增长；很多国际买家如：DELL、APPLE、HP 等公司早已建立绿通道的供应链政策，并且欧盟RoHS指令限制部分卤素化合物使用在电子电气产品中

管制卤素规定

限制使用氯、溴和总体卤素的含量

- IEC61249-2-21 : 2003

印制板及其他互连结构用材料，第2-21部分包含和非包含E玻璃纤维增强无卤阻燃剂（垂直燃烧试验）环氧树脂覆铜板。

$Cl + Br \leq 1500\text{ppm}$

$Cl \leq 900\text{ppm}$

$Br \leq 900\text{ppm}$

- 日本印刷电路板协会标准JPCA-ES-01-1999

$Cl \leq 900\text{ppm}$

$Br \leq 900\text{ppm}$

- 国际印刷电路协会标准IFC4101B

$Cl \leq 900\text{ppm}$

$Br \leq 900\text{ppm}$

- 国际中大买家公司环境政策标准

$Cl + Br \leq 1500\text{ppm}$

$Cl \leq 900\text{ppm}$

$Br \leq 900\text{ppm}$

其他卤素总量F/I/At目前没有通用标准和规定，不过近几年来一些负责任的国际买家已将F元素纳入环境管控物质，后续应会全面的推广。

无卤素分析检测方案

仪器分析上，能分析卤素浓度最常使用的分析仪器分别为ED-XRF(X光萤光光谱仪)及CIC(离子分析仪)两种。

X-光萤光分析仪 (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)系利用X-光束照射试片以激发试片中的元素，当原子自激发态回到基态时，侦测所释放出来的萤光，经由分光仪分析其能量与强度後，可提供试片中组成元素的种类与含量。

离子色谱法是利用离子交换的原理，使待测定的离子在流动相与固定相间的不同亲和力而得以分离，采用电导检测器测定，根据各成分的保留时间定性，利用色谱峰面积定量的分析方法。检测限可以达到ppb的分析水平。目前根据BS EN14582:2007标准，就是氧弹燃烧利用离子色谱仪分析卤素。

XRF荧光光谱法

优势：

- 1、X射线荧光原理，无损、快速、准确的检测和鉴定材料成分；
- 2、铜材、钢材、锌合金、锡合金等各种合金元素成分分析；
- 3、高分辨率探测器，能够检测到几十ppm的元素含量；
- 4、固体、粉末、液体等样品可直接测试
- 5、几十秒可得出稳定准确的测试数据；
- 6、测试过程简单、输出报告多种格式、查询筛选统计功能齐全。
- 7、FP法的谱图对比分析方法，供应商物料发生变化及时预警功能。



国内最领先的XRF能谱技术生产厂家
产品，主流应用在国内及港台资，国
际大买家供应链体系工厂

型号：XD-8010（鸿永精仪）

IEC62321对XRF的定位及缺点

XRF光谱分析法适用于高分子、金属和陶瓷材料，包括大部分的电子电气类产品

XRF光谱分析法是一种无损分析方法

XRF技术具有快捷、方便两大特点

XRF分析结果有合格、不合格、待定三种

XRF光谱分析法是一种比较分析技术，其性能取决于标样和仪器本身，容易受到基体影响和光谱干涉

XRF光谱分析法光斑照射为样品中的部分（测试点），对于不均匀的样品测试偏差会很大

XRF光谱分析法数据只能是提供参考，用于材料的快速筛选。

样品拆分原则：

按照物理工具进行拆分，到不能在拆分为止。

离子色谱法

优势：

离子色谱法采用化学测试，能够有效全面测试样品中的卤素含量；

国际/国家标准的测试方法，均采用离子色谱法；

此方法测试数据更加真实可靠，可达到第三方公证机构的参数要求；

此方法对于操作人员要求均低于其他化学法测试仪器；

仪器使用过程中相对测试成本低，耗材消耗量小



国内最大最专业的离子色谱仪生产厂家产品，广泛用于电子电气，印制电路板，电镀等行业
型号：CIC-100（鸿永精仪）

CIC-100型离子色谱仪

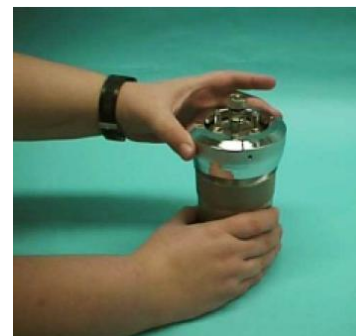
技术优势：

- 一体化主机，LCD液晶屏显示，触摸按键操作，全屏显示参数，参数自动记忆
- 平流泵流速范围宽，耐压高，耐酸碱，耐100%有机溶剂
- 双柱塞微型设计，无需阻尼器，保证稳定、极低的流速脉动
- 独有的红外光电传感技术的气液分离器，具有防误报、漏报等功能
- 全PEEK流路系统，具有全自动报警功能
- 全自动在线气体脱除技术，消除流动相中溶解的气体对分析的干扰
- 高压六通阀，具有信号自动采集和不断流功能
- 连续自动再生膜抑制器，无需外加酸，可连续不间断工作
- 大容量、多种类的阴、阳离子色谱柱实现常规阴、阳离子的快速分析
- 先进的数字式控温电导检测器具有高灵敏度、高稳定性，使检测结果准确可靠
- 具有反控功能的色谱工作软件，全中/英文显示，具有多通道数据采集专利技术

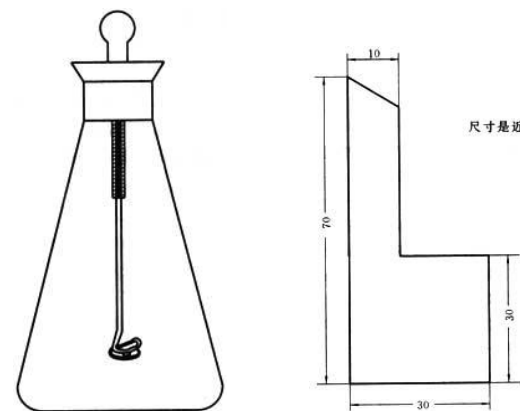
离子色谱仪检测卤素方法

氧瓶燃烧法：

- 1、氧燃烧瓶：500mL碘量瓶，在磨口塞中心部位接一段下端呈螺旋状的铂丝。铂丝直径为1mm左右(见下图)。



- 2、氧瓶燃烧法包样纸形状
(无灰滤纸)



一、样品前处理：

- 1、按预料的卤素量切取0.5 ~ 2.0g试样，把它切成每边小于1mm的小块。
- 2、称取40 ~ 50mg试样，精确至0.1mg。若已知卤素含量较小，则可在同一吸收瓶的同一吸收溶液上连续燃烧几个试样，试样用滤纸包好，夹在螺旋状铂丝中，在氧燃烧瓶中，加入淋洗液（30-50ml）。
- 3、将其放在安全罩内。连接氧气钢瓶，以至少2L/min的流速通氧1min，当燃烧瓶中充满氧气后，点燃包试样的滤纸末端，迅速断开通氧系统，盖上瓶塞，并用手压紧。至火焰熄灭方可将它移出安全罩，瓶内应无黑灰残渣。
- 4、停放10min左右，打开瓶塞，用适量淋洗液冲洗瓶塞和铂丝。



切样



称样



氧瓶燃烧



上机测试

实验室建设意义：

- 1、现代型制造企业中，企业实验室的得整体设计规划直接影响企业自身品牌形象。
- 2、合理的实验室规划设计，将大大提高企业产品的检测效率和提升产品品质。
- 3、符合人体工程学的实验室台面及布局，也更能增加实验室操作人员的工作积极性。



实验室建设原则：

高效
整洁
适用
合理布局
便于管理

鸿永精仪客户实验室实拍

实验室仪器摆放建议

1、关于XRF测试仪

因为XRF仪器中核心部件探测器为原装进口品牌，其中探测头的铍窗厚度仅为 0.3μ 左右的厚度，不能与有磁场、有震动的设备摆放距离过近。

2、离子色谱仪

因为离子色谱仪分析方法为化学的测试法，样品燃烧过程如果不能很好控制气体的排放，将影响操作人员的健康。建议实验室设计通风柜一台。

仪器对环境要求：

所有仪器要求在恒温、常温、不结露（湿度小于75%）的环境下运行。

鴻永精儀能為您做些什么？

鴻永精儀科技成立至今一直專注於行業實驗室整體解決方案提供，為眾多客戶提供過實驗室整體規劃和配套設計，業界擁有良好的口碑和信譽保證。

與國內外知名儀器廠商戰略合作，可為客戶推薦最佳的儀器設備組合，幫助您降低購置成本、提高實驗室檢測效率、提升企業形象。

鴻永精儀科技通過多年發展，積累了很多的行業經驗和人才，有專業的服務團隊和技術人員為您全程指導培訓，及時響應、降低儀器售後維護成本，免除您所有後顧之憂。

我們提供包括實驗室構建、設備操作培訓、前處理配套及耗材的一站式綜合服務，可讓您一勞永逸。

鴻永精儀科技的“資源回收利用”項目，可為有相關舊儀器的客戶提供“以舊換新”，將您的閒置儀器變廢為寶。

鴻圖遠志 永續創新