

電気・電子製品の環境規制に対応する計測技術の動向

竹中 みゆき

1 はじめに

従来から各企業においては、製造工程から排出される各種排水、排気、廃棄物などの環境保全にかかわる問題は法律を遵守すべく自主基準を定め、汚染防止の管理を遂行してきた。これらの環境計測のための技術を製造工程の下流側での計測技術と捉え、現在は設計、調達などの製品の上流側での計測技術が重要性を増し、そのための技術開発が新たな潮流となっている。この大きな変化点は、2006年7月に施行された欧州連合(EU: European Union)による電気電子機器における特定有害物質の使用制限指令(RoHS: restriction for the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment)¹⁾を中心とする世界的な環境規制であり、従来の廃棄物、排出物などの削減対策から、未然防止の観点に基づく地球環境保護の対策が必要となっている。RoHS指令においては、電気電子製品に用いる構成材料中から有害6物質{鉛(Pb)、水銀(Hg)、カドミウム(Cd)、六価クロム(Cr⁶⁺)、ポリ臭化ビフェニル(PBB: 特定臭素系難燃剤の一種)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE: 特定臭素系難燃剤の一種)}の使用が禁止され、これらの有害物質の存在を見極め、製品から排除し代替化を進めるためには、その測定方法や検査方法の構築が不可欠である。

一方、電気電子製品を構成する部品群は数千種以上に及び、また国際調達が広がっている現代社会において、これらすべての部品、材料をいかに効率的にまた精確に管理するかの観点が必要である。このような背景から、国際的にも国際電気標準会議(IEC)において6物質に関する試験法の規格作成が進んでおり²⁾、蛍光X線分析法によるスクリーニングと精密化学分析法の2段階での試験案が検討されている。また、電気電子製品などの最終製品のみならず、国内では日本化学工業協会が活動している「化学製品中の微量有害金属成分の測定方法の標準化」³⁾や米国試験・材料協会F40委員会での「Declarable Substances in Materials」⁴⁾などの原材料側からの試験法においても、同様の蛍光X線分析法と精密化学分析法が検討されており、サプライチェーン全体を通じた有害物質検査方法の構築が進んでいる。

本稿では、RoHS 6物質を中心とした電気電子製品における環境計測技術の新しい潮流に対し、企業の取り組みとしてのいくつかの事例を紹介する。

2 蛍光X線分析法によるスクリーニング

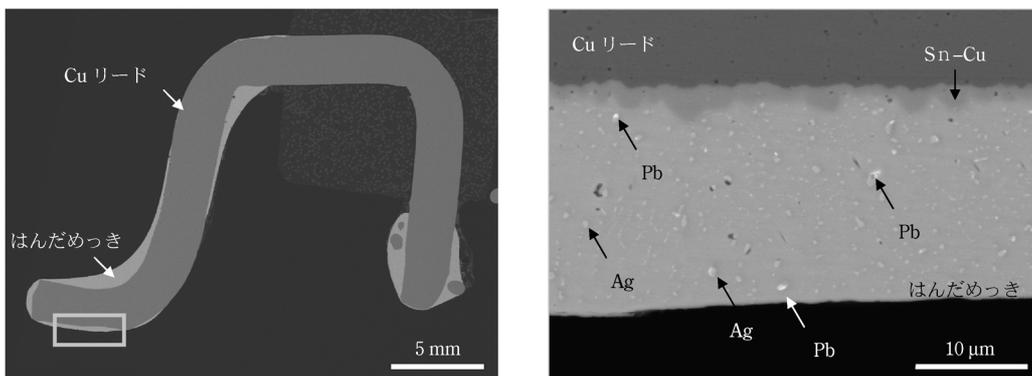
近年の蛍光X線分析法、特にエネルギー分散型蛍光X線装置の感度向上などの技術開発により、飛躍的に電気電子製品の

非破壊での測定が可能となった。スクリーニングとは、あくまでも規制6物質の存在有無を見極める手段ではあるが、例えば企業の調達や品質管理部門などで、一日何百品種の検査を行う場合、この中から明らかに有害物質が存在するもの、しないものを排除できることは、検査作業の効率化の上で非常に有効な手段といえる。最近では、産業技術総合研究所⁵⁾や日本分析化学会⁶⁾から様々なプラスチックの標準物質が頒布されるようになり、蛍光X線分析によるスクリーニングの精度も向上している。一方、金属材料に関してはマトリックスなどの妨害成分の影響を受けて、測定が難しい部材もあるが、精密化学分析との組み合わせにより、スクリーニングが可能となった例を示す。金属材料の中でも、鉛フリーはんだ(SnAgCuなど)は従来の共晶はんだ(SnPb)の代替として使用されており、その品質管理は重要である。特に、半導体部品などの端子めっきなどでは、めっき浴の汚染も含めた工程管理が必要である。図1、2に、Cuリード上にSnAgCuめっき処理を施した電子部品の断面走査型電子顕微鏡(SEM)像と蛍光X線分析のスペクトルを示す⁷⁾。SnAgCuめっきの中にはPbの偏析が確認され、これが蛍光X線のスペクトルでも明確に確認できる。別に、精密化学分析法を用いて酸によるエッチングからSnAgCuめっきとCuリードを剥離し、SnAgCuめっき中のPbとして換算した値を比較すると、蛍光X線分析法と精密化学分析法では誤差25%以内で一致し、スクリーニング法としての有効性が示された。

蛍光X線分析法が可能であるのは、5元素(Pb, Hg, Cd, Cr, Br)の検出であり、規制物質(Cr⁶⁺, PBB, PBDE)の検出としないことに注意が必要であるが、現在国内の電気メーカー各社において有害物質の管理技術の一環として、蛍光X線分析法の導入が進んでおり、スクリーニングの需要は増加している。

3 臭素系難燃剤の二次スクリーニングの動向

蛍光X線分析法でのスクリーニングが進行するに伴い、臭素系難燃剤の迅速な識別測定の開発法が望まれている。前述のように蛍光X線分析法ではPBB, PBDEではなくBrとして検出されるため、その後、一般的にはガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)による精密分析が必要となる。しかし、GC/MSでは試料によってはソックスレー抽出法などによる前処理が必要であり、また複雑なピーク解析などから、測定結果が得られるまでに数日から数週間掛かる場合が多く、製品の品質管理の上で大きな妨げになっている。この問題を解決するために、ナノイオン化ドット質量分析法⁸⁾、ラマン分光法⁹⁾、飛行時間型二次イオン質量分析法¹⁰⁾、熱分解-GC/MS¹¹⁾、イオン



左:はんだめっき (SnAgCu) の断面図, 右:はんだめっき部の拡大写真

図 1 はんだめっき部の断面 SEM 像と各元素の分布

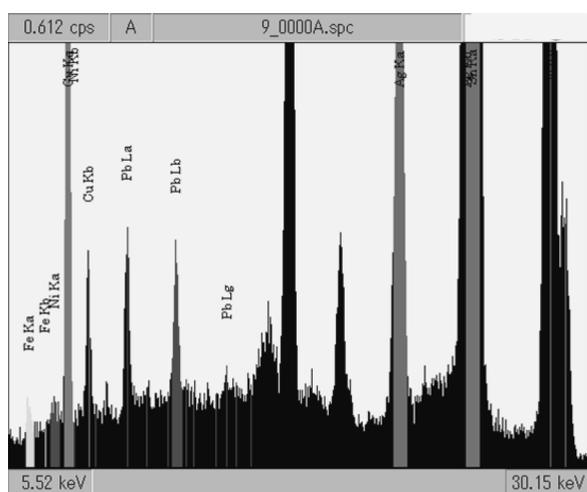


図 2 エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDXRF) により得られたはんだめっき部のピークプロファイル

付着質量分析法 (IAMS)¹²⁾など、現在様々な臭素系難燃材にかかわる二次スクリーニング法が検討されている。一例として、IAMS による臭素系難燃剤の分析例を示す。

IAMS 法とは、リチウムイオンを有機化合物に付着し、その付着物を質量分析部に導入するソフトイオン化の一種であり、有機化合物のピークが単純な形で読み取れることが特徴である。定性分析であれば試料を断片化し、1 mg 程度を採取し、それを SUS 製のホルダーに入れて、IAMS に挿入する操作により、有機化合物の質量スペクトルを得ることができる。IAMS により得られた結果の一例を図 3 に示す。PBDE などの質量スペクトルと RoHS 対象外の臭素系難燃剤である TBBPA などの質量スペクトルが明らかに異なり、これらを 10 分程度で識別できるため、迅速な二次スクリーニング技術としての応用が可能である。

4 SPring-8 によるクロメート皮膜中の六価クロムの存在状態

六価クロムは、時間経過や周囲環境によってその存在状態が変化するため、測定が困難な物質の一つである。現在、六価クロムの公定法としては ISO 3613 が存在するが、この公定法も

皮膜成膜後 1 か月以内という時間的な制約がされており、通常の調達などで購入した製品を追跡することが困難である。六価クロムの定量方法としては、熱水などで六価クロムを抽出し、得られた六価クロムをジフェニルカルバジド法などにより定量する方法が一般的である。しかし、この場合に完全に六価クロムが抽出されているか否かは化学分析からでは判断ができず、物理解析などの他手段を用いて挙動を理解することが必要である。一例として、大型放射光施設 (SPring-8) の XAFS (X 線微細吸収構造) 測定により、熱水抽出前後の六価クロメート皮膜に残存する六価クロム量を調べた。六価クロムは図 4 に示す $1s \rightarrow [3d4p]$ 遷移に起因する強いプレエッジピークが 5990 ~ 5995 フォトンエネルギー部に出現し、三価クロムのピークと分布が異なるため、両者を識別することができる。この原理を利用して、熱水抽出処理を 1 時間施したクロメート皮膜試料を観察したところ、依然六価クロムのピークが確認された¹³⁾。またこれとは別に、希薄なアルカリ溶液 (0.5% LiOH) を用いた抽出後では六価クロムのピークが消失し、熱水よりは六価クロムを効率的に抽出できることが示された。しかし、アルカリ溶液では皮膜下の基板との化学反応により、場合によっては発生した水素などにより、六価クロムが三価クロムに還元される可能性も無視できず、いずれにしても六価クロムを正確に抽出するためには高度な技術が必要とされる。

このような背景から、前述の IEC 規格案では、六価クロムの EU での 1000 ppm という閾値に対し、六価クロムの存在有無を確認する定性試験による判断が検討されている²⁾。六価クロムに関してはクロメート層に存在した場合、一般的に六価クロムの皮膜中での存在量は 10~15% と考えられているため、検出された場合は六価クロムが存在すると判断する方法である。SPring-8 やアルカリ抽出法などの高度な技術から得られる知見とともに、簡便で誰にでも同様の結果が得られる簡易技術も必要であり、今後の環境計測技術はこのような 2 極化による技術の相互作用が必要と考えられる。

5 PBMS の環境計測技術への応用

PBMS とは、performance based measurement system と呼ばれ、欧米を中心に試験法などへの効率的な操作導入を示す概念であり、近年ではこの考え方が各種公定法に導入されつつあ

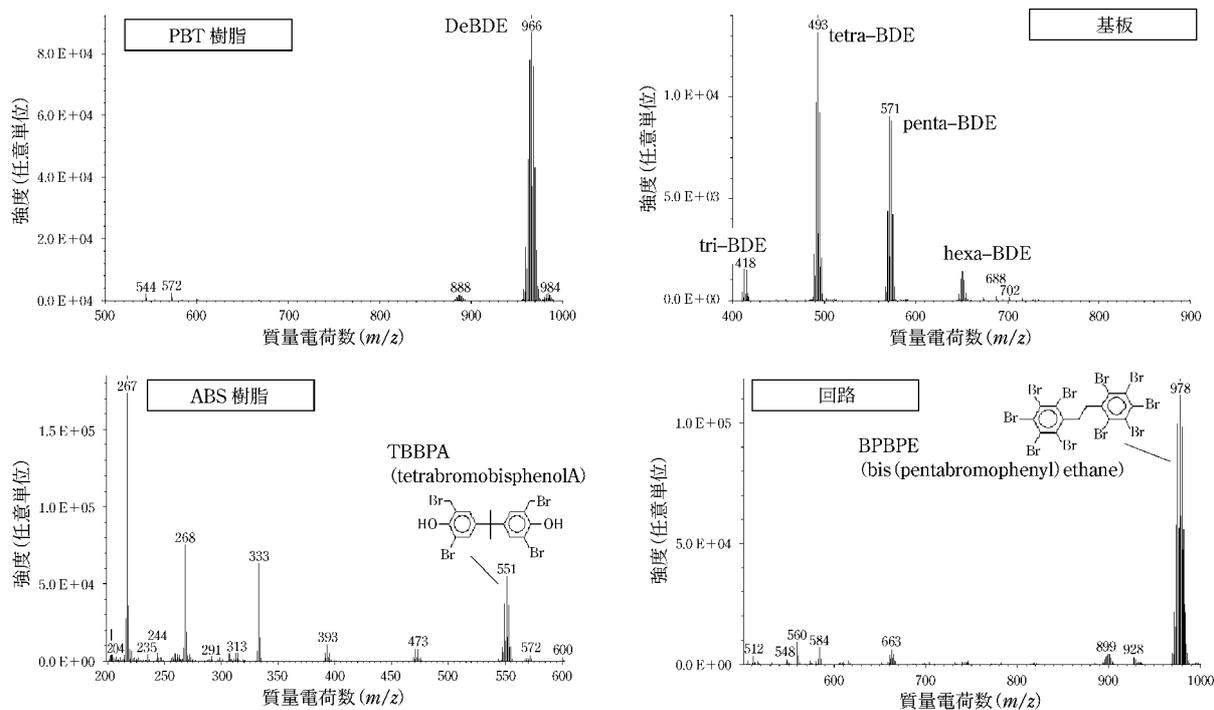
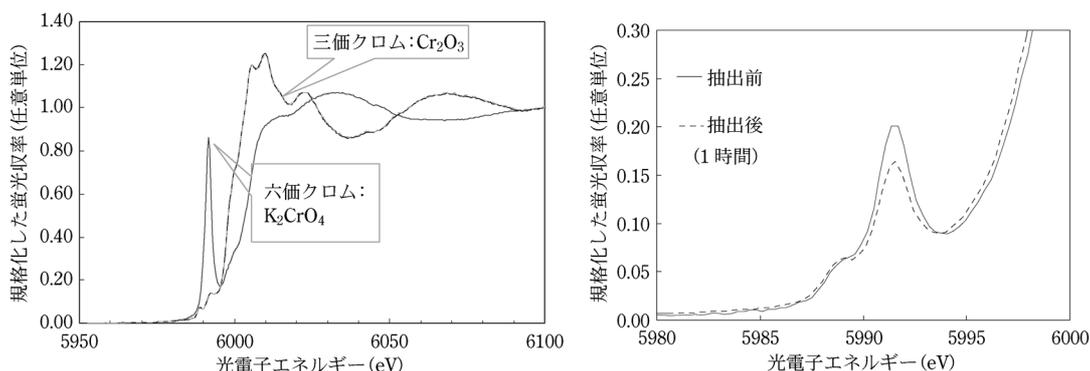


図3 イオン付着質量分析法による各臭素系難燃剤の質量スペクトル



左:標準物質によるXAFSプロファイル, 右:熱水抽出前後のXAFSプロファイル

図4 XAFSによるクロムの状態評価

る。米国 EPA の web などでもこの概念は紹介され¹⁴⁾、汚染浄化などの試験法として PBMS が採用され、コスト的にも時間的にも効率的な測定法が推奨されている。RoHS に関する環境計測技術も、本概念を鑑みると、蛍光 X 線によるスクリーニングや六価クロムの簡易計測技術などが該当し、多品種多試料の分析を効率的に測定する上で、今後このような PBMS の概念は重要な思想となると予想される。

一方、試験法においては、分析値の正確さや測定法の信頼性を維持することも重要であり、それを検証するための高度な技術開発も必要である。このような先端技術と簡易技術の 2 本柱が今後の環境計測技術では重要になっていくと考えられる。特に、日本ではまだ PBMS の概念が浸透しておらず、今後学会を中心とする様々な機会でも、分析技術に関する PBMS の在り方と活用の方向性をぜひ議論していただき、新たな開発が進むことを期待したい。

文献

- 1) Directive 2002/95/EC of European Parliament and of the Council on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, the Official Journal of European Union, L37, 13.2.2003, p. 19.
- 2) IEC 62321 CD. 「Procedures for the Determination of Levels of Six Substances (Lead, Mercury, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, PolyBrominated Biphenyl Ether) in Electrotechnical Products」 (2006).
- 3) 平成 15 年度経済産業省委託事業成果：化学製品中の微量有害成分測定法の標準化, (2004), (日本化学工業協会).
- 4) ASTM International: ASTM STANDARDIZATION NEWS, p. 15 (2006).
- 5) http://www.nmij.jp/kosei/user/docimngs/green_J.pdf
- 6) <http://www.jsac.or.jp/srm/srm.html>
- 7) W. Araki, K. Mizoroki, M. Oki, M. Takenaka: *Anal. Sci.*, **21**, 869 (2005).
- 8) 佐藤浩昭, 清野晃之, 山本 淳, 田尾博明: 日本分析化学会第 55

年会講演要旨集, p. 335 (2006).

- 9) 菊池園子, 川内一晃, 大木貞嗣, 本城久司, 柳下皓男: 第 65 回分析化学討論会講演要旨集, p. 88 (2004).
- 10) 中 慈朗, 平野則子, 黒川博志: 真空 (Shinku), 48, 365 (2005).
- 11) A. Hosaka, C. Watanabe, S. Tsuge: *Anal. Sci.*, 21, 1145 (2005).
- 12) 佐藤友香, 沖 充浩, 竹中みゆき: 第 67 回分析化学討論会講演要旨集, p. 161 (2006).
- 13) 高輝度光科学研究センター: SPring8 年報 2005 年度, p. 132 (2006).
- 14) <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pbms.htm>



竹中みゆき (Miyuki TAKENAKA)

栃東芝研究開発センター (〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町 1)。青山学院大学院博士前期課程修了。理学博士 (名古屋大学)。<現在の研究テーマ>電気製品の環境計測技術の開発。<趣味>パッチワーク。

標準物質頒布のお知らせ

『有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr, Hg)』

JSAC 0601-2, JSAC 0602-2 (チップ状)』

頒布価格: 50 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 29,400 円, その他: 44,100 円。

『有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr) JSAC 0611~0615 (ディスク状)』

頒布価格: ディスク 5 枚入り 1 セット, 本会団体会員: 105,000 円, その他: 157,500 円。

『水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質』

JSAC 0621~0625 (ディスク状)』

頒布価格: ディスク 5 枚入り 1 セット, 本会団体会員: 73,500 円, その他: 110,250 円。

『金属成分分析用土壌認証標準物質』

JSAC 0401 (添加), JSAC 0411 (無添加)』

頒布価格: 50 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 52,500 円, その他: 78,750 円。

『無機成分分析用土壌認証標準物質 (環境省告示 19 号対応) JSAC 0402, JSAC 0403』

頒布価格: 50 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 52,500 円, その他: 78,750 円。

『無機成分分析用河川水認証標準物質』

JSAC 0301-1 (無添加), JSAC 0302 (添加)』

頒布価格: JSAC 0301-1, JSAC 0302 の 1 セット, 本会団体会員: 52,500 円, その他: 78,750 円。

『農薬成分分析用土壌認証標準物質 (シマジン, ディルドリン) JSAC 0441 (シマジン-高濃度), JSAC 0442 (シマジン-低濃度)』

頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 52,500 円, その他: 78,750 円。

『ダイオキシン類分析用フライアッシュ認証標準物質』

JSAC 0501 (高濃度), JSAC 0502 (低濃度)』

頒布価格: 50 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 105,000 円, その他: 157,500 円。

『ダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん認証標準物質』

JSAC 0511, JSAC 0512)』

頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 52,500 円, その他: 78,750 円。

『ダイオキシン類分析用土壌認証標準物質』

JSAC 0421 (低濃度), JSAC 0422 (高濃度)』

頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員:

105,000 円, その他: 157,500 円。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質認証標準物質 JSAC 0431 (低濃度), JSAC 0432 (高濃度)』

頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 105,000 円, その他: 157,500 円。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質認証標準物質 JSAC 0451 (低濃度), JSAC 0452 (高濃度)』

頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本, 本会団体会員: 105,000 円, その他: 157,500 円。

『微量酸素分析用鉄鋼認証標準物質 JSAC 0111』

頒布価格: 瓶入り 1 個, 本会団体会員: 15,750 円, その他: 23,625 円。

『微量金属成分分析用アルミニウム認証標準物質』

JSAC 0121-B(ブロック状), JSAC 0121-C(チップ状)』

頒布価格: 各形状とも本会団体会員: 12,600 円, その他: 18,900 円。

『ウラン・トリウム分析用二酸化ケイ素認証標準物質』

JAC 0011~0013)』

頒布価格: 1 セット, 本会団体会員: 157,500 円, その他: 210,000 円。

『ウラン・トリウム分析用高純度アルミニウム認証標準物質』

JAC 0021~0023)』

頒布価格: 1 セット, 本会団体会員: 157,500 円, その他: 210,000 円。

『栄養成分等分析用粉乳管理試料 JSAC PT0711』

頒布価格: 50 g 瓶入り 1 本, 本会団体会員: 9,450 円, その他: 14,000 円

*詳細は下記申込先までお問い合わせください。また、新規標準物質については本誌お知らせ欄や本会 Web サイト (<http://www.jsac.or.jp/>) をご覧ください。

申込方法 標準物質名 (製品番号も明記), 数量, 申込者氏名, 送付先 (郵便番号, 住所, 所属, 電話番号), 団体会員 (会員番号)・その他の別, 料金, 請求書宛名を明記のうえ, 下記にお申し込みください。なお, 価格は消費税及び送料込みです。

申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 財団法人日本分析化学会社会貢献活動部門事務局 [電話: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572, E-mail: shomu2@jsac.or.jp]