

RoHS 指令 (EU 規制) (1)

1 はじめに

2006年7月に施行された欧州連合の電気電子機器における特定有害物質の使用制限 (RoHS) 指令において、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⁺)、ポリ臭化ジフェニル (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)} の使用が禁止された。これらの有害物質の存在を見極める方法として蛍光 X 線分析法によるスクリーニングが用いられている。蛍光 X 線分析法は固体・粉体・液体を問わず非破壊で分析でき、特殊な操作知識も不要であることから、受入れ・出荷における品質管理として生産現場で広く用いられるようになった。しかし蛍光 X 線分析法は試料の形状・厚さや材質による影響を受けるため、それらを正しく理解した上で分析を行うことが求められる。そのためには測定方法や検査方法の構築が重要となる。これをうけ国際電気標準化会議 (IEC: International Electrotechnical Commission) TC111 WG3 では、有害物質の評価方法に関する国際標準化の策定が行われ、2008年12月に国際規格¹⁾ (IEC 62321) として発効している。本国際規格では測定方法としてまずスクリーニングによる判別を行い、必要に応じて精密分析を行う2段階方式を基本としている。特に本国際規格ではこれまでにない新しい評価方法として、蛍光 X 線分析法によるスクリーニングが述べられている。ここでは、蛍光 X 線分析法による有害物質のスクリーニング検査法における基本知識を国際規格の内容に基づき紹介する。

2 蛍光 X 線分析法によるスクリーニング

2.1 試料調整

試料調整に関しては、本規格内では簡潔に述べるにとどめている。具体的な製品を挙げて説明しているものとしては公開仕様書²⁾ (Publicly Available Specification) があり、サンプリング法と呼ばれている。通常はサンプリング法に基づき試料調整を行った後、国際規格に基づいてスクリーニングを行う方法が取られる。本法では完成された製品に対する効果的なサンプリング方法が述べられている。蛍光 X 線分析法においては X 線の透過力の影響を考慮する必要があり、製品そのままでは有害物質がどの部位に含まれているのか特定することができな

いため、製品を個々の材料・部品に分解することが求められる。

また、分解した材料・部品のすべてを検査することはコスト的、時間的に困難であるため、材料においては製造・加工過程における歴史的な変遷、部品においては構造を理解することで危険部位を抽出し、分析対象を絞って検査を行うことが効果的なサンプリング法となる。

蛍光 X 線分析法では、均質かつ平坦で十分な大きさと厚さのある試料が測定対象として理想であるため、薄い試料は重ねる、細い試料は束ねる、小さい試料は個数を増やすあるいは固めるなどの簡単な試料調整を行うとスクリーニングの信頼性が向上する。

2.2 分析線の選択

RoHS 指令で指定されている有害物質は元素として見ると Pb, Hg, Cd, クロム (Cr), 臭素 (Br) の5元素となる。蛍光 X 線分析法において、特定元素から発生する蛍光 X 線は複数存在し、それぞれ K α 線, K β 線, L α 線, L β 線などと呼ばれている。国際規格では各元素に対して、推奨とする分析線が示されている (表1)。

この分析線の選択は妨害線と関係し、例えばヒ素 (As) と Pb が混入している試料における Pb 分析の場合などでは、PbL α (10.55 keV) に AsK α (10.53 keV) が妨害線として被るために、影響のない PbL β (12.61 keV) を用いて解析を行うことになる。このように分析線の選択においては、あらかじめ定性分析を行い、有害元素の妨害線となるピークの有無を確認する必要がある。

表1 個々の分析対象成分に推奨される蛍光 X 線 (IEC 62321 からの和訳)

分析対象成分	望ましい蛍光 X 線	次いで望ましい蛍光 X 線
カドミウム Cd	K-L _{2,3} (K α) 23.11 keV	—
鉛 Pb	L ₂ -M ₄ (L β ₁) 12.61 keV	L ₃ -M _{4,5} (L α _{1,2}) 10.55 keV
水銀 Hg	L ₃ -M _{4,5} (L α _{1,2}) 9.99 keV	—
クロム Cr	K-L _{2,3} (K α) 5.41 keV	—
臭素 Br	K-L _{2,3} (K α) 11.91 keV	K-M _{2,3} (K β _{1,3}) 13.29 keV

これ以外の選択も十分に性能を発揮する可能性がある

表2 一部の規制対象元素の検出下限値に対するマトリックス組成の効果 (IEC 62321 からの和訳)

分析対象成分	純ポリマー	Sb \geq 2%, Br ゼロのポリマー	Br \geq 2%, Sb ゼロのポリマー
カドミウム Cd	A	~A \rightarrow 2A	\geq 2A
鉛 Pb	B	~2B	\geq 3B

注記1: 純ポリマー中の Cd と Pb の検出下限値 (LOD) がそれぞれ A と B である場合, さらに複雑なマトリックスで予想される LOD は上記の表2に示すとおり A と B の倍数で表される。
 注記2: 上記の表2の情報は指針としてのみ提供されるものであり, 実際の分析対象成分の LOD は採用する機器と分析条件/パラメーターに依存する。

2.3 共存元素の影響

難燃剤などの共存元素が有害元素へ及ぼす影響についても国際規格で示されている (表2)。

数% 以上の共存元素が含まれる試料においては, 有害元素の蛍光 X 線が共存元素による吸収・励起の影響を受け変化する。これにより定量値が本来の含有量と異なる値をとる。共存元素の種類や含有量により, 影響の程度が異なるため注意が必要である。

共存元素補正を用いて分析を行う方法もあるが, 多少の分析知識が必要となる。簡便性を求めるスクリーニングにおいては, 定性分析にて共存元素が検出された場合, この影響を加味して安全係数をかけるなどの工夫をしてもよい。

2.4 スクリーニングの精度

スクリーニングによる最終的な判断は, 試料中の有害元素含有量が管理値を下回っているか (BL: below limit), あるいは上回っているか (OL: over limit) を見極めることである。しかし, 管理値近傍においてはスクリーニングでは判定不能 (inconclusive) となる場合がある。この判定不能領域に関する規定が国際規格で示されており, 本規格のなかでもスクリーニングが及ぼす誤差が定義されたものとして特筆すべき内容である (表3)。

表中では, RoHS 指令における最大許容濃度を基準とした誤差の領域が定義されている。本規格ではスクリーニングが及ぼす誤差の要因として, 試料状態 (形状・調整) や特性 (材質) に起因する項と, 分析装置の性能に起因する項が明確に示されている。試料起因においては, 樹脂材料や金属材料の均質物質では $\pm 30\%$ の誤差を, 電子材料の複合材料では不均質による影響を加味して $\pm 50\%$ の誤差を見込んでいる。試料起因における誤差は, 「X」近傍において市販されているあらゆる装置を用いて実験した平均を表しており, 試料調整や使用する装置, 分析条件により変わる。また, 装置起因においては, ブランク試料の繰り返し測定から求められる精度

表3 各種マトリックス内の規制元素のスクリーニングの許容値 (mg/kg) (IEC 62321 からの和訳)

分析対象成分	ポリマー	金属	複合材料
カドミウム Cd	BL \leq (70-3 σ) <X< (130+3 σ) \leq OL	BL \leq (70-3 σ) <X< (130+3 σ) \leq OL	LOD<X< (150+3 σ) \leq OL
鉛 Pb	BL \leq (700-3 σ) <X< (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (700-3 σ) <X< (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (500-3 σ) <X< (1500+3 σ) \leq OL
水銀 Hg	BL \leq (700-3 σ) <X< (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (700-3 σ) <X< (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (500-3 σ) <X< (1500+3 σ) \leq OL
臭素 Br	BL \leq (300-3 σ) <X	—	BL \leq (250-3 σ) <X
クロム Cr	BL \leq (700-3 σ) <X	BL \leq (700-3 σ) <X	BL \leq (500-3 σ) <X

この例では, 対象物質の一般的な許容値が設定されている。その許容値は, Cd の場合 100 mg/kg, Pb, Hg, Cr の場合 1000 mg/kg である。Br の許容値は, PBB/PBDE の同族体としての許容値 1000 mg/kg を基に, 最も一般的な同族体中の Br の化学量論比から計算されている。このスクリーニング手順では, 「管理基準」は安全係数 30% (複合材料の場合 50%) で設定されている。

「許容値未満」(BL) 又は「許容値超過」(OL) は, それぞれ許容値の 30% (複合材料の場合 50%) 範囲外に設定する。この安全係数の値は多数の専門家と実務に携わっている業界の人々の経験を基に合意されている。

記号「X」はさらに調査が必要な領域を示す。

「3 σ 」は管理基準に対する分析計の繰り返し精度を表し, σ は規制物質の含有量が許容値レベルに近い典型的な試料の標準偏差から決定される。繰り返し精度は, 一般的な信頼水準「2 σ 」95%でなく, 「3 σ 」99.7%で表現する。信頼水準 99.7%にすることで, この方法での「検出漏れミス」の発生を少なくすることができる。

を表しており装置の検出下限値を意味する。

すなわちスクリーニングの信頼性を向上させるためには, この判定不能領域を小さくする必要があり, 装置の性能が大きく影響することを示している。

3 おわりに

国際規格の内容に基づき, 蛍光 X 線分析法によるスクリーニングについて述べてきた。詳細については IEC のホームページからダウンロード購入が可能であるためそちらを参照されたい。

本国際規格を基に, 効率の良いスクリーニング手法を確立される際の参考になれば幸いである。

文献

- 1) IEC 62321 (2008): Electrotechnical products—Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).
- 2) IEC PAS 62596 (2009): Sampling procedure for chemical analysis of Restricted Substances in Electrotechnical products.

〔株〕島津製作所 古川博朗