

RoHS 指令 (EU 規制) (2)

1 はじめに

本稿では、IEC62321 国際規格¹⁾における精密化学分析法に関して紹介する。IEC62321 での精密化学分析法の位置づけは、一次検査として蛍光 X 線分析法 (XRF) により含有判定が困難であった場合に、二次検査として精密化学分析法が推奨されている (スクリーニングを行わず、直接精密化学分析法を実施しても構わない)。対象試料は XRF と同様に高分子材料、金属材料、電子部品に分類される。表 1 に IEC62321 で採用された精密化学分析法に関する試験方法の概要を示す。なお、Cr⁶⁺ や PBB/PBDE は測定法の信頼性に問題があることから、参考文書扱い (Informative Annex) であり、更に審議を進めている段階である。

2 Pb および Cd の試験方法

Pb および Cd の試験方法は対象試料 (高分子材料、金属材料、電子機器) ごとの化学前処理法と測定法が記されている。

2.1 高分子材料中の Pb および Cd の分析方法

高分子材料の前処理方法としては、硫酸灰化法、開放系酸分解法、密閉系酸分解法の 3 方法が挙げられる。硫酸灰化法は、白金^{はか}つぼなどに試料を秤り取り、硫酸を適宜加えて 550°C で灰化処理を行い、マトリックス

である高分子を除去後、硝酸などで適宜希釈して試料溶液を調製する。開放系酸分解法は、硝酸や硫酸などを用いた酸分解であるが、硫酸を用いる場合は、共存物質の影響などにより Pb の損失が生じるため、本法は Cd のみに適用される。また高分子材料中には添加剤として Si や Ti などが含まれる場合も多く、そのためにフッ化水素酸を併用することが多い。密閉系酸分解法は、一般的にはマイクロ波分解装置を用いた分解法であり、硝酸やフッ化水素酸を用いて分解する。いずれの分解法を用いても残さが存在する場合は、残さ中に目的元素である Pb や Cd が存在しないかを、適切な方法を用いて確認する必要がある。溶液化した試料は必要な場合は内標準物質を添加し、原子吸光分析法 (AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES)、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いて Pb および Cd を定量する。

2.2 金属材料中の Pb および Cd の分析方法

金属材料の前処理方法は、基本は硝酸や塩酸を用いた開放系酸分解法である。Si や Ti、あるいは他の難溶性金属やセラミックスなどが含まれる場合は、加圧型酸分解法やアルカリ融解法など、測定者の見識に任せて前処理法を検討することができる。また、金属材料の場合は、高分子材料と比較し、試料溶液中のマトリックス濃度が高くなり分光干渉を生じやすい。そのため、マトリックスマッチング法をはじめとする各種補正法を併用し、AAS, ICP-OES, ICP-MS を用いて Pb および Cd を定量する。

2.3 電子機器中の Pb および Cd の分析方法

電子機器のための前処理法として、王水による抽出法、硝酸、テトラフルオロホウ酸などによる密閉系酸分解法の二つの方法が挙げられる。電子機器とは、一般的にプリント配線板や構成部品などが対象であり、配線材料として Cu や Fe が多く存在するため、分光干渉補正が必要である。溶液化した試料はマトリックスマッチング法をはじめとする各種補正法を併用し、AAS, ICP-AES, ICP-MS を用いて Pb および Cd を定量する。

3 Hg の試験方法

Hg の前処理方法は基本的には Pb および Cd の方法と同様である。但し、Hg は容易に還元され、揮発しやすく、微量定量分析の上では損失となりやすい。そのため、操作中に Hg が揮発しないように還流冷却器などの

表 1 IEC62321 における精密化学分析法の概要

プロセス	化学物質	高分子材料	金属材料	電子機器 (PWB ^{*1} /構成部品)
機械的試料調製		直接測定 粉碎	直接測定 粉碎	粉碎
化学的試料調製		マイクロ波加熱分解 酸分解 乾式灰化 溶媒抽出	マイクロ波加熱分解 酸分解	マイクロ波加熱分解 酸分解 溶媒抽出
測定法	Pb/Cd	ICP-OES, ICP-MS, AAS		
	Hg	CV-AAS, ICP-OES, ICP-MS, AAS		
	(Cr(VI)) ^{*2}	アルカリ分解/比色法	スポットテスト法 熱水抽出法	アルカリ分解/比色法
	(PBB/PBDE) ^{*2}	GC-MS	適用外	GC-MS

*1: Printed wiring board (プリント配線板), *2: 参考文書扱い (Informative Annex)

治具類を用いることが前提となる。また、密閉式酸分解法などにより、PbやCdと同一の溶液からHgを同時に定量することも可能である。測定方法としては、還元気化原子吸光分析法(CV-AAS)、原子蛍光分光法(AFS)、ICP-OES、ICP-MSが推奨されている。またHgはガラス類などへ吸着しやすいため、用いる試薬や器具などへの汚染を抑制することも重要である。

4 Cr⁶⁺の試験方法(参考文書)

Cr⁶⁺の試験方法は、クロメート皮膜を対象とする試験法と樹脂や電子部品などを対象とする試験法の二つが挙げられる。

4.1 クロメート皮膜中のCr⁶⁺の試験法

Cr⁶⁺はクロメート皮膜形成後の時間経過や放置環境によってその存在状態が変化するため、IEC62321ではCr⁶⁺の存在有無を確認する簡易試験法が採用されている。IEC62321でのCr⁶⁺の均質物質の定義はクロメート皮膜層と考えているが、クロメート皮膜層は水分やクロム以外の様々な成分から構成され、正確な密度を算出することは困難である。従って、一般的にCr⁶⁺がクロメート皮膜に存在する量は10~20%であることから、簡易試験で呈色した場合、規制値(1000 ppm)以上で存在すると考えている。現在、クロメート皮膜材料に関しては、マルチスポットテストと熱水抽出法が検討されている。マルチスポットテストとは、ISO3613²⁾に準拠した六価クロム検出用の試験溶液を試料表面に添加し、赤紫色に呈色した場合は六価クロムが存在するため、規制値以上とみなすと考える試験法である。六価クロムと試験溶液が反応した際に生じる赤紫色のクロム-ジフェニルカルバゾン錯体により、六価クロムの存在を確認できる。また、熱水中に対象試料を10分間^{しんせき}浸漬させ、六価クロムを抽出した溶液にマルチスポットテストと同様の六価クロム検出用の試験溶液を添加し、呈色を確認してもよい。六価クロムの試験では、Pb、Cd等の元素とは異なり、濃度換算はされず、あくまでも六価クロム含有の有無のみとして判定されることに注意が必要である。

4.2 高分子材料および電子部品中のCr⁶⁺の試験法

高分子材料および電子部品中のCr⁶⁺に関しては、EPA3060A³⁾に基づくアルカリ抽出法が検討されている。試料をあらかじめ250 μm以下に粉碎し、炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムのアルカリ混合溶液中にて90~95℃で3時間抽出を行い、得られた抽出溶液にジフェニルカルバジド試薬を添加し、吸光度法などを用いてCr⁶⁺の吸光度を測定する。しかし、これまでのIEC/TC111/WG3内での共同実験において、抽出率は樹脂により異なることが判明している。そのため、試験溶液にスパイクを添加した回収率測定も併せて実施する

必要がある。具体的には、適切な濃度のK₂Cr₂O₇あるいはPbCrO₄の溶液を試料溶液に添加し、その後同様のアルカリ抽出処理後、吸光度法にてCr⁶⁺を測定し、添加量から回収率を求める。

5 特定臭素系難燃剤の試験方法(参考文書)

特定臭素系難燃剤の分析は基本的には高分子材料および電子部品が対象となる。しかし、IEC62321では本試験法の適用範囲をPS-HI(耐衝撃性ポリスチレン)、PC+ABS(ポリカーボネートとアクリロニトリルブタジエンスチレンの混合物)およびABS(アクリロニトリルブタジエンスチレン)としている。これまでの共同実験の結果から、この他の種類の樹脂や材料では分析結果の信頼性が得られていないためであり、現在も検討を進めている。

各試料は冷凍粉碎などにより、500 μm程度に微細化する。100 mg程度の試料を円筒濾紙に秤り取り、トルエンなどの適切な溶剤を加え、内標準物質(サロゲート物質)を適宜添加後、ソックスレー抽出法を用いて目的成分を抽出する。特定臭素系難燃剤の各成分の定量は、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)を用いるが、質量分離部は高質量四重極型質量計あるいは磁場型二重収束質量分析計のどちらの方式でもよい。

6 試料のサンプリング方法

IEC規格案では、RoHSの法的定義・解釈には踏み込まないことが前提であるが、分析を行う場合に、対象とする試料のサンプリングは大きな役割を持つことから、IEC/TC111/WG3内にアドホックWGが設立し、サンプリングに関するガイドラインが2009年1月に公開仕様書(PAS: Public Available Specification)⁴⁾として承認された。このガイドライン中では、携帯電話を例とした試料解体法が記されている。また、電気・電子製品に使用される材料や構成部品中の規制物質の存在確率などがまとめられており、すべての材料、部品を対象とするのではなく、製品含有可能性の高い物質を中心に検査することを推奨している。

文 献

- 1) IEC62321 Ed.1(FDIS) Electrotechnical products—Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers), (2008).
- 2) ISO3613 (2001): Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys. Test methods
- 3) United States Environmental Protection Agency (EPA): EPA method 3060A, "Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium", December 1996.
- 4) IEC/PAS 62596 Ed.1 (Electrotechnical products—Guideline for the sampling procedure for the determination of restricted substances), (2009).

[榎東 芝 竹中みゆき]