

WEEE&RoHS指令に対する分析技術

欧州連合(EU)は、2003年2月にWEEE指令(廃電気電子機器指令:Waste Electrical and Electronic Equipment)およびRoHS指令(電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令:Restriction of the use Of certain Hazardous Substances in electrical electronic equipment)を公布した。

これによって2006年7月1日には、特定有害物質を含有する電気電子機器が使用禁止となる。

RoHS指令では、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、水銀(Hg)、六価クロム(Cr(VI))、ポリ臭素化ビフェニール(PBB)およびポリ臭素化ジフェニールエーテル(PBDE)が特定有害物質の対象となっている。各電気電子機器製造企業において、製品に特定有害物質を含有させない生産体制の構築が急がれており、ここではこれらの特定有害物質を調査する分析技術を紹介する。



化学分析手法の紹介

E-1

当社が現在推奨・実施しているWEEE&RoHS指令およびELV指令に対応する分析技術を第1表に示す。また、代表的な分析技術を以下に紹介する。

注2) ELV指令(End-of Life Vehicles 2000/53/EC): 廃自動車EU指令・2003年7月以降の新車について原則として、Cd、Pb、Cr(VI)、Hgの4物質を使用禁止とする。

第1表 WEEE・RoHS & ELV指令に関する分析方法

規制物質	主として樹脂試料を対象とした測定溶液調整方法	測定方法 ()内は定量下限値	ELV指令値
カドミウム	・密閉式マイクロ波加熱分解 (HNO ₃ +H ₂ O ₂) ・規格EN1122 (H ₂ SO ₄ +HNO ₃)による試料溶解	・ICP発光分析法 (5wtppm) ・ICP質量分析法 (1wtppm)	0.01wt%
鉛	・密閉式マイクロ波加熱分解 (HNO ₃ +H ₂ O ₂) ・規格EPA SW 846 Method3050B (HNO ₃ +H ₂ O ₂)による試料溶解	・ICP発光分析法 (50wtppm) ・ICP質量分析法 (1wtppm)	0.1wt%
六価クロム	第1ステップ→全クロムの分析: ・密閉式マイクロ波加熱分解 (HNO ₃ +H ₂ O ₂) ・規格EN1122 (H ₂ SO ₄ +HNO ₃)による試料溶解 第2ステップ(全クロムが検出された場合) ・JIS H 8625「電気垂鉛めっきおよび電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜付属書2」に準拠した熱水抽出 ・環境省告示13号に準拠した蒸留水抽出 ・Volvo規格に準拠した(NaCl+尿素+乳酸)抽出 ・その他(DIN, ZVO, EPAなどの溶出試験規格)	・ICP発光分析法 (10wtppm) ・ICP質量分析法 (1wtppm) ・吸光光度法、イオンクロマトグラフ法など。ただし、測定対象部位は抽出液が接触する部位(表面)のみ	0.1wt%
水銀	・加熱酸化-金アマルガム法 ・密閉式マイクロ波加熱分解 (HNO ₃ +H ₂ O ₂)	・原子吸光光度法 (0.1wtppm) ・ICP発光分析法 (50wtppm) ・ICP質量分析法 (1wtppm)	0.1wt%
PBB・PBDE	第1ステップ→全臭素の分析: ・パイロハイドロリシスによる試料分解 ・フラスコ燃焼法による試料分解 第2ステップ(全臭素が検出された場合) ・ソックスレー抽出法による試料分解	・ICP質量分析法 (10wtppm) ・イオンクロマトグラフ法 (50wtppm) ・高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法	—

注1) 上記分析方法は、2004年7月現在当社で行っている分析方法の一例。定量下限は標準的な数値を示す。

エネルギー分散型蛍光X線分析法(EDX)によるスクリーニング分析方法

各電気電子機器メーカーでは、製品中の特定有害物質の含有有無を迅速に調査するためにEDXを導入している。

EDXは、操作が単純で非破壊かつ短時間で有害元素の定量分析が可能という特色を生かしスクリーニングに用いられている。しかし、現実的には、定量精度の低さが問題となっており以下に示す化学分析手法が不可欠となっている。

樹脂製部品中のカドミウム、鉛、水銀、全クロムの一斉分析方法

BS EN1122[Plastic-Determination of cadmium-Wet decomposition method]に代表される酸分解-ICP質量分析法(またはICP発光分析法)が主流である。しかし、測定溶液作製時に用いる酸の種類や溶解器具によっては誤った定量結果がえられるために注意が必要である。一例を第2表に示す。ここでは分析標準物質BCR681:ポリエチレン樹脂試料を分析試料とし各種分解法を用いて測定した結果を示す。

第2表 酸分解-ICP質量分析法測定結果(BCR681の測定結果)

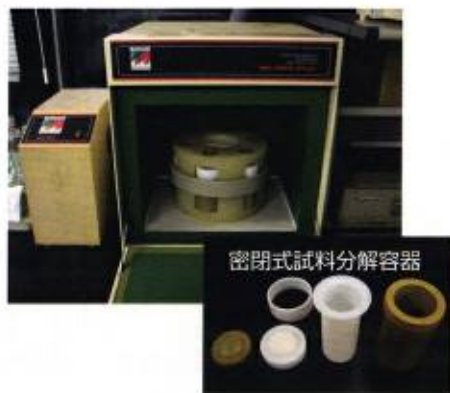
単位/ppm

定量元素	分解法	開放系酸分解法			密閉系マイクロ波加熱分解法	
		H ₂ SO ₄ + HNO ₃	HNO ₃ + H ₂ O ₂	乾式灰化 + HNO ₃	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	HNO ₃ + H ₂ O ₂
カドミウム 標準値:21.7		21.4(O)	20.9(O)	21.0(O)	21.0(O)	21.6(O)
鉛 標準値:13.8		<1(X)	12.9(O)	13.1(O)	<1(X)	13.5(O)
全クロム 標準値:17.7		17.2(O)	16.7(O)	16.2(O)	17.0(O)	17.1(O)
水銀 標準値:4.50		<1(X)	<1(X)	<1(X)	4.0(O)	4.4(O)

備考：表中 (O) は分析可能、(X) は分析不可を示す

鉛は硫酸を用いた試料分解法では難溶解性の硫酸鉛(PbSO₄)の沈殿を生成し定量値は低値を示す。また、低沸点元素(bp:357℃)の水銀は、開放系-酸分解法や乾式灰化法を用いることによって揮散し定量値は低値を示すことが分かる。

そこで当社は、試料溶液調整方法としてカドミウム、鉛、水銀および全クロムの一斉分析法として硝酸・過酸化水素水を用いた密閉式マイクロ波分解法を採用している。分析フローシートおよび密閉式マイクロ波分解装置を第1図に示す。



第1図 分析フローシート(一例)およびマイクロ波加熱分解装置の外観写真

測定法としてはICP質量分析法またはICP発光分析法を用いている。ただし、水銀の測定については、測定溶液中の水銀が装置や容器へ吸着し測定が正確におこなえないため、測定溶液に硫酸および過マンガン酸カリウム溶液を加えて安定化し測定精度向上を図っている¹⁾。

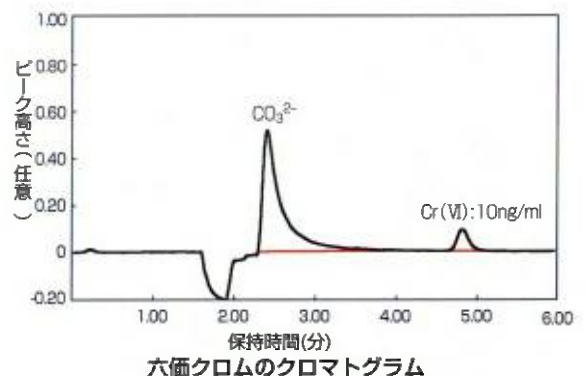
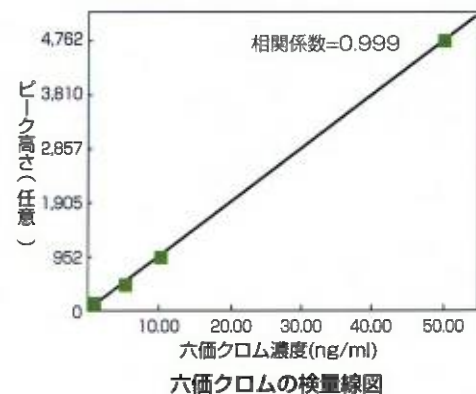
クロメート処理部品中の六価クロムの分析方法

上述の全クロム定量分析結果においてクロムが

検出されなければ、六価クロムは含有していないと証明可能であるが、ステンレス鋼などを構成部材とする製品についてはクロムを含有することは明らかであり、六価クロムに限定する分析方法が必要となっている。

当社では、JIS H 8625-1993「電気亜鉛めっきおよび電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜」や Volvo Corporate Standard 5713.102「クロメート処理表面のCr(VI)定量法」などに準拠した六価クロム定量方法を推奨している。基本的に各六価クロム定量方法は、純水やアルカリ溶液に溶解可能な六価クロムの化学的性質を利用した溶出試験法である。一般的には、溶出した六価クロムを1,5-ジフェニールカルバジド吸光光度法(定量下限:10μg)によって定量分析をおこなうが、当社では微小な試料の六価クロムを検出する方法として測定感度の高いイオンクロマトグラフ法を採用している。

測定例を第2図に示す。このようにイオンクロマトグラフ法(定量下限:1μg)を用いることによって定量下限値を一桁改善し、従来分析できなかった微小試料についても六価クロムの定量分析が可能となった。



第2図 イオンクロマトグラフ法による六価クロムの分析例

1) 経済産業省資料「化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化」

樹脂中のPBBおよびPBDEの分析方法

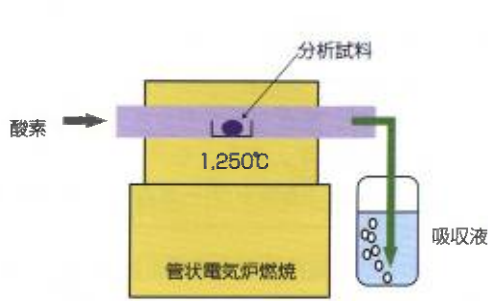
PBBおよびPBDEについては、それぞれ異性体が多数存在することが知られており、各々の異性体を分析するには時間および費用を要することから、当社としては、電気電子機器部品中PBBおよびPBDEの分析方法として、当社は第一ステップとして全臭素の分析方法を推奨している。

はじめに第3図に全臭素分析方法の概略を示す。分析試料を管状電気炉またはフラスコ燃焼容器にはかり取り、酸素気流中で燃焼することによって臭素を臭素イオンとして吸収液に抽出する。次に

抽出液をイオンクロマトグラフ法またはICP質量分析法によって全臭素量を測定し、臭素系難燃剤の含有有無を調査する方法である。

第一ステップで全臭素の存在が確認された場合は、第二ステップとして試料を（高分子材料などは冷凍粉碎などにより試料を微粉碎混合した後）遮光下においてソックスレー抽出や加圧流体抽出法を用いてPBBやPBDEを抽出ークリーンアップなどの工程を経て高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法により構成成分の詳細分析を実施している。第3表²⁾に樹脂製品中のPBBおよびPBDEの測定例を示す。

2) 日立協和エンジニアリング株式会社様ご提供資料



イオンクロマトグラフ装置(DIONEX製 DX-500 EG-40)

第3図 パイロハイドロシス分解ーイオンクロマトグラフ法による全臭素測定概略図

第3表 高分解能GC-MSによるPET樹脂中のPBBおよびPBDEの測定例

Polybromobiphenyl (PBB)

BB#	定量対象成分	検出下限値 μg/g	定量下限値 μg/g	定量結果 μg/g
1	2-MoBB	0.002	0.006	N.D.
2	3-MoBB	0.001	0.003	N.D.
3	4-MoBB	0.001	0.003	N.D.
4	2,2'-DiBB	0.001	0.003	N.D.
7	2,4'-DiBB	0.001	0.003	0.001*
9	2,5'-DiBB	0.001	0.003	0.003*
10	2,6'-DiBB	0.001	0.003	N.D.
15	4,4'-DiBB	0.001	0.003	0.004
18	2,2',5'-TrBB	0.001	0.003	N.D.
26	2,3',5'-TrBB	0.001	0.003	0.008
30	2,4,6'-TrBB	0.001	0.003	N.D.
31	2,4',5'-TrBB	0.001	0.003	N.D.
49	2,2',4,5'-TeBB	0.001	0.003	N.D.
52	2,2',5,5'-TeBB	0.001	0.003	N.D.
53	2,2',5,6'-TeBB	0.001	0.003	N.D.
77	3,3',4,4'-TeBB	0.001	0.003	0.005
80	3,3',5,5'-TeBB	0.001	0.003	0.001*
103	2,2',4,5,6'-PeBB	0.001	0.003	N.D.
153	2,2',4,4',5,5'-HxBB	0.002	0.006	0.042
155	2,2',4,4',6,6'-HxBB	0.002	0.006	N.D.
169	3,3',4,4',5,5'-HxBB	0.002	0.006	N.D.
209	DeBB	0.005	0.015	N.D.

全臭素：59400ppm
PBB：0.06ppm PBDE：6.0ppm
上記の結果より、測定した樹脂製品は、PBBおよびPBDE以外の臭素化合物が添加させていることが判明。

Polybromodiphenyl ether (PBDE)

BDE#	定量対象成分	検出下限値 μg/g	定量下限値 μg/g	定量結果 μg/g
3	4-MoBDE	0.002	0.006	N.D.
7	2,4-DiBDE	0.001	0.003	N.D.
15	4,4'-DiBDE	0.001	0.003	N.D.
17	2,2',4-TrBDE	0.001	0.003	N.D.
28	2,4',4-TrBDE	0.001	0.003	0.001*
47	2,2',4,4'-TeBDE	0.001	0.003	0.001*
49	2,2',4,5'-TeBDE	0.001	0.003	N.D.
66	2,3',4,4'-TeBDE	0.001	0.003	N.D.
71	2,3',4',6'-TeBDE	0.001	0.003	N.D.
77	3,3',4,4'-TeBDE	0.001	0.003	N.D.
85	2,2',3,4,4',-PeBDE	0.001	0.003	N.D.
99	2,2',4,4',5-PeBDE	0.001	0.003	N.D.
100	2,2',4,4',6-PeBDE	0.001	0.003	N.D.
119	2,3',4,4',6-PeBDE	0.001	0.003	N.D.
126	3,3',4,4',5-PeBDE	0.001	0.003	N.D.
138	2,2',3,4,4',5'-HxBDE	0.002	0.006	N.D.
153	2,2',4,4',5,5'-HxBDE	0.002	0.006	N.D.
154	2,2',4,4',5,6'-HxBDE	0.002	0.006	N.D.
156	2,3,3',4,4',5-HxBDE	0.002	0.006	N.D.
183	2,2',3,4,4',5,6-HpBDE	0.002	0.006	N.D.
184	2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	0.002	0.006	N.D.
191	2,3,3',4,4',5,6-HpBDE	0.002	0.006	N.D.
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE	0.003	0.009	0.14
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE	0.003	0.009	0.094
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE	0.03	0.09	N.D.
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	0.03	0.09	0.63
209	DeBDE	0.05	0.15	5.1

* 定量下限値以下の参考値

現在、EUにおいてWEEE&RoHS指令は公布されたが、分析方法や閾値³⁾など不確定要素が多く、EU向けに電気電子機器を上市する企業は対応に苦慮しているのが現状である。

当社としては、今後の欧州委員会の進捗状況を踏まえながら更なる迅速かつ安価な分析方法を開発・提供したいと考えている。

[環境化学事業部評価分析部 乾 道春]

3) 2003年12月に開催されたTAC(技術委員会)では、非公式ながらELV指令と同レベルの閾値とする方向で検討中。