

RoHS 指令対応

カドミウム・鉛・水銀・六価クロム・臭素系難燃剤 (PBB・PBDE) の
分析ガイドライン

Ver. 1.0

日立グル - プ

2004 年 4 月

1 . 目的

欧州連合（EU）では、電気電子機器に対して、2003年2月にRoHS指令（電気電子機器の中の特定有害物質の使用制限指令）が発効され、カドミウム・鉛・水銀・六価クロム・臭素系難燃剤（PBB、PBDE）の6物質に対し、2006年7月1日より、使用が制限された。本ガイドラインで示す分析方法を基本として、調達品などに含まれる6物質の濃度を測定し、RoHS指令への適正対応を図る。

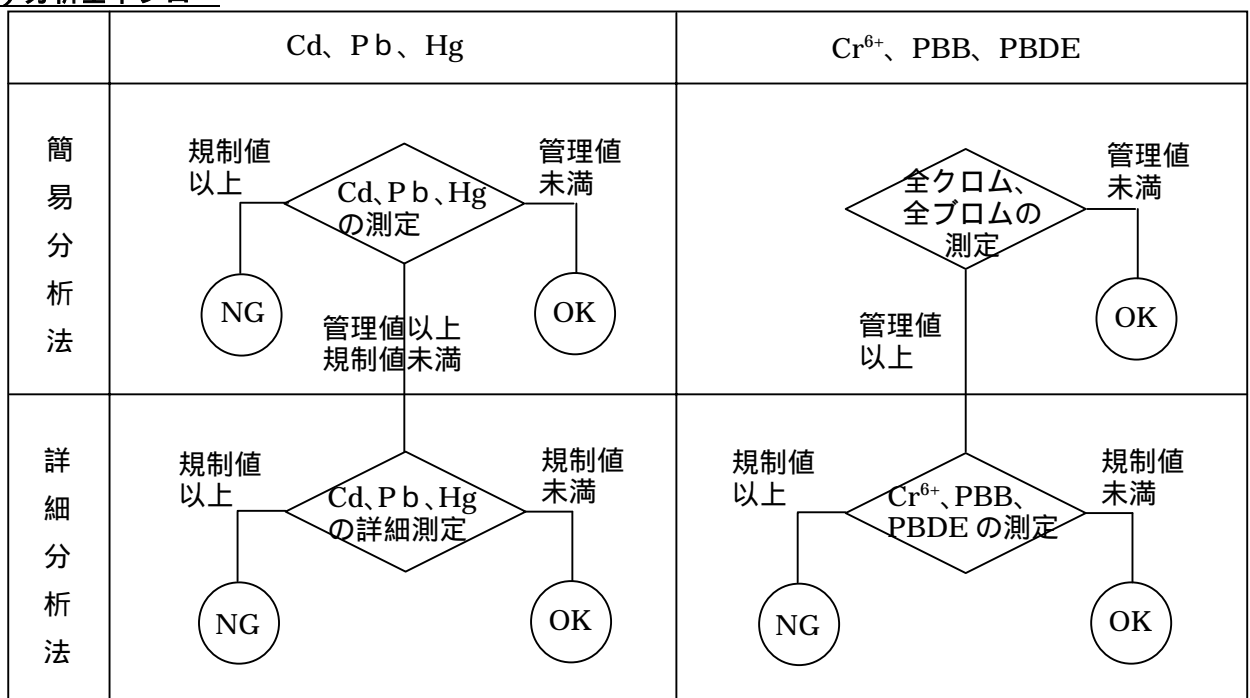
2 . 分析方法と分析基本フロー

分析基本フローは、蛍光 X 線分析法による簡易分析を実施し、簡易分析結果で良否判定不可の場合は、詳細分析を実施する手順とする。分析方法と分析基本フローは、次のとおりである。

(1) 分析方法

物質名	分析方法	
	簡易分析法	詳細分析法
カドミウム(Cd) 鉛(Pb)	<ul style="list-style-type: none"> エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 波長分散型蛍光 X 線分析法 	<ul style="list-style-type: none"> 誘導結合プラズマ発光分光分析法 誘導結合プラズマ質量分析法 原子吸光分析法
水銀(Hg)		
六価クロム(Cr ⁶⁺)	<ul style="list-style-type: none"> エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 (ただし、全クロム量の測定) 波長分散型蛍光 X 線分析法 (ただし、全クロム量の測定) バックテスト法 	<ul style="list-style-type: none"> ジフェニルカルバジド吸光光度法 イオンクロマトグラフ分析法
PBB、PBDE	<ul style="list-style-type: none"> エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 (ただし、全ブロム量の測定) 波長分散型蛍光 X 線分析法 (ただし、全ブロム量の測定) フーリエ変換赤外分光光度法 	<ul style="list-style-type: none"> ガスクロマトグラフ質量分析法

(2) 分析基本フロー



3 . 分析方法

(1) カドミウム、鉛、およびその化合物

(1) - 1 簡易分析 (非破壊で判定できない場合)

簡易分析としては、蛍光X線分析法による判定法がある。測定対象物は非破壊のままで測定しても良いが、合非の判定ができない場合は、下記の前処理 (破壊) 後測定することが望ましい。

(a) 前処理

測定部位を代表する平均的な試料を採取する。採取した試料を切断、粉碎処理した後、四分法¹⁾などによりへだたりのない試料を採取し、分析装置の性能に合わせシート状あるいは粉末で測定する。

1) 四分法： 試料を4等分し、その対角の2つを採取する。

採取した2つを集め、4等分し、その対角の2つを採取する。

、 を所望の量になるまで繰り返す。

(b) 分析方法

半定量分析ソフト (ファンダメンタルパラメータ法) または、検量線を用いて定量分析を実施する。

(c) 分析装置

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDXF) あるいは波長分散型蛍光 X 線装置 (WDXF) を使用する。

(1) - 2 詳細分析

より正確に試料中の含有物質濃度を測定するには、誘導結合プラズマ発光分光分析法、あるいは同等以上の性能がある誘導結合プラズマ質量分析法、原子吸光分析法を使用する。

(a) 前処理

) 樹脂中のカドミウム、鉛、およびその化合物の前処理

前処理としては、測定部位を代表する平均的な試料を採取する。採取した試料を切断、粉碎処理した後、四分法などによりへだたりのない試料を採取し、硫酸、硝酸、塩酸、ふっ化水素酸、過酸化水素、りん酸などの存在下での湿式分解法や、試料に硫酸を加え加熱分解する灰化法、または 特殊ふっ素樹脂製の分解容器に試料と酸を加え、マイクロウェーブを照射して分解するマイクロウェーブ分解法などにより試料溶液を調製する。

ふっ素系樹脂は難分解性で分解温度が高いため、前処理過程で対象物質の昇華飛散等が発生し、精度の確保が難しい。そのため特定分析機関のノウハウとなっているので、ここでは紹介を省略する。

) 金属材料中のカドミウム、鉛、およびその化合物の前処理

前処理としては、測定部位を代表する平均的な試料を採取する。採取した試料を切断、ドリルによる穿孔あるいは旋盤等により切粉等分析に適した大きさ形状に試料を採取し、硫酸、硝酸、塩酸、ふっ化水素酸、りん酸などの酸による湿式分解法、または 酸難溶性金属試料については酸溶解後、残渣をアルカリ融解による分解法あるいは特殊ふっ素樹脂製の分解容器に試料と酸を加え、マイクロウェーブを照射して分解するマイクロウェーブ分解法などにより試料溶液を調製する。

) ガラス、セラミック中のカドミウム、鉛、およびその化合物の前処理

前処理としては、測定部位を代表する平均的な試料を採取する。採取した試料を切断、粉碎処理した後、四分法などによりへだたりのない試料を採取し、硫酸、硝酸、塩酸、ふっ化水素酸、りん酸などの酸分解あるいはアルカリ融解等による湿式分解法、または特殊ふっ素樹脂製の分解容器に試料と酸を加え、マイクロウェーブを照射して分解するマイクロウェーブ分解法などにより試料溶液を調製する。

注意))、)、)において、前処理で硫酸を使用する場合、鉛については硫酸塩の沈殿が析出する為注意のこと

(b) 分析方法

カドミウムおよび鉛濃度の異なる標準溶液により作成した検量線を用いる方法があり、得られた検量線から試料溶液中の各々の物質濃度を測定した後、固体試料中のそれぞれの濃度を算出する。

(c) 分析装置

誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)、あるいは同等以上の性能がある誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)、原子吸光分析装置(AAS、FLAAS)を標準使用とする。

(2) 水銀及びその化合物

(2) - 1 簡易分析

(1) - 1 項に同じ。

(2) - 2 詳細分析

より正確に試料中の含有物質濃度を測定するには、加熱気化または還元気化による原子吸光分析法を用いる。

(a) 前処理

測定部位を代表する平均的な試料を採取する必要がある。採取した試料を切断、粉碎処理した後、四分法などによりへだたりのない試料を採取する。その後、密閉容器内または管状電気炉中で試料を加熱気化させるか、還流冷却機器付き分解フラスコを用い、水銀の揮散を防ぎ、硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム等で試料を分解し溶液化する。また、マイクロウェーブ分解法を用いた前処理法もある。

(b) 分析方法

金アマルガムトラップによる加熱気化原子吸光分析法、または酸により分解、溶液化した場合は、還元気化原子吸光分析法がある。

(c) 分析装置

原子吸光分析装置(AAS、FLAAS)を標準使用とする。

(3) 六価クロム及びその化合物

(3) - 1 簡易分析

簡易分析としては、蛍光 X 線装置を用いることによる全クロムとしての一次評価が、可能であ

る。前処理、分析方法、分析装置は、(1) - 1 項に同じ。

また、水質分析用に用いられる簡易分析製品を用いて六価クロムの簡易測定（パックテスト）も可能である。

《参考》「パックテスト®」²⁾

前処理

測定部位を代表する平均的な試料を採取する必要がある。採取した試料は凍結粉碎機などにより細かく粉碎した後、四分法などによりへだたりのない試料を採取する。例えば熱水抽出などの溶出法に従い水溶液中に六価クロムを溶出させる。

分析方法

ジフェニルカルバジド試薬が封入されたチューブ内に六価クロムの溶出した溶液を吸い込ませ、比色表により六価クロム濃度を判別する。

分析装置

水質分析用に用いられる簡易分析製品、たとえばパックテストなどを使用する。ただし、パックテストを使用した場合、判別できる六価クロム濃度範囲が 0.05 ~ 2ppm（試料溶液中の濃度として）であることに注意する。

2) (株)共立理化学研究所製 簡易水質分析装置「パックテスト®」

(3) - 2 詳細分析

六価クロムを定量測定するには、吸光光度法、イオンクロマトグラフ分析法を用いる。

(a) 前処理

測定部位を代表する平均的な試料を採取する。採取した試料を切断、粉碎処理した後、四分法などによりへだたりのない試料を採取する。その後、たとえば沸騰水で抽出した後、抽出液を分析する。またはアルカリ溶液で分解した後、イオン交換水で希釈定容し、分析する。

(b) 分析方法

ジフェニルカルバジド吸光光度分析法、イオンクロマトグラフ分析法を用いて、選択的に六価クロムを定量する。

(c) 分析装置

吸光光度計、イオンクロマトグラフ分析装置を標準使用とする。

(4) 特定臭素系化合物 PBB、PBDE 類

(4) - 1 簡易分析

簡易分析としては、蛍光 X 線装置を用いることによる全ブロムとしての一次評価が、可能である。前処理、分析方法、分析装置は、(1) - 1 項に同じ。

フ - リエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いた判別法もある。ただし、異性体の識別を可能にするものではなく、あくまで臭素系難燃剤の有無を判別する方法である。FT-IR を用いた場合の検出下限は数%程度であるため ppm レベルの分析には適しておらず、また樹脂の種類によっては適用できないものもあるため、注意を要する。

《参考》フ - リエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による測定

前処理

測定部位を代表する平均的な試料を採取する。採取した試料を切断、粉碎処理した後、四分法などによりへだたりのない試料を採取する。その後、プレス等によりシート化した試料を FT-IR に導入する。

分析方法

PBB、PBDE 濃度の異なる試料により作成した検量線を用いる方法により、得られた検量線から試料中の PBB、PBDE の特徴的な赤外スペクトル強度を測定し濃度を算出する。

分析装置

フ - リエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を使用する。

(4) - 2 詳細分析

より正確に試料中の含有化合物濃度を測定するには、ガスクロマトグラフ質量分析法を用いる。

(a) 前処理

測定部位を代表する平均的な試料を採取する必要がある。また、臭素系化合物分析では光分解防止のため遮光条件下で作業を行う。採取した試料は凍結粉碎機などにより細かく粉碎した後、四分法などによりへだたりのない試料を採取し、トルエン等の有機溶媒によりソックスレー抽出または高速溶媒抽出する。得られた試料溶液に ^{13}C 内標準を適量添加し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置に導入する。

(b) 分析方法

抽出後の試料溶液に安定同位体である ^{13}C 内標準を添加し、得られたピークから目的化合物の有無の判定と、濃度を測定する。

(c) 分析装置

ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) または、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置(HRGC-HRMS)を標準使用とする。

参考

《前処理参照規格の例》

物質	参照規格の例
鉛 (Pb)	EPA SW846 Method 3050B、EPA SW846Method3052
カドミウム (Cd)	BS EN 1122:2001、EPA SW936 Metrod3050B、EPA SW846 Method3052
水銀 (Hg)	環境省告示第 13 号
六価クロム (Cr ⁶⁺)	環境省告示第 13 号、JIS H8625
PBB、PBDE	

株式会社 日立製作所

環境本部

〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

TEL.03-3258-1111 (代表)

<http://greenweb.hitachi.co.jp/>