

EU規制 WEEE, RoHS, ELV 関連の 環境負荷物質(Cd, Pb, Hg, Cr⁶⁺, Br)の分析

愛媛事業所 能美 政男 / 真鍋 秀一朗 / 野網 靖雄

1 はじめに

欧州共同体EUは、現在25カ国より構成され、人口は約4.5億人となり米国の2.8億人を越えている。GDPも約10兆US\$と米国と肩を並べるまでの経済力を保有し、各種の政策の国際的な影響力が大きくなってきている。政策の中でも、欧州共同体設立条約174条（環境政策）で、環境の質の向上、人の健康の保護などのために環境破壊の根源的的正や、環境汚染者負担の原則など厳しい政策が展開されている。

欧州における最近の環境規制法の概要を表1に示す。基本は、WEEE、RoHSなど廃電気電子機器の有害物質使用制限である。電気機器以外にはELVの廃自動車の回収、リサイクルのための規制などがある。

記憶に新しいのは、2001年10月のオランダ税関での日本製ゲーム機のパーツより、オランダ化学物質規制法

(1996.06)の規制値以上のカドニウム(Cd)が検出されて通関が指し止めされたことである。これを契機にしてEU指令として審議中であったWEEE、RoHSなどが日本国内でも注目されることとなった。

有害規制物質の内容、規制値などを表-2に示す。ELVでは2003年に、重金属4種類について規制値を設定している。鉛(Pb)、水銀(Hg)、六価クロム(Cr⁶⁺)は1000ppmまで、カドミウム(Cd)は100ppm迄と使用上限を規制している。しかしRoHSは、いまだ審議中であり重金属4種についてはELVと同一で、臭素系の難燃剤の2種類PBB(ポリ臭素化ジフェニル)とPBDE(ポリ臭素化ジフェニルエテル)が上限1000ppmで規制される予定である。

この事件の対策として、日本のゲーム機メーカーA社などは資材調達基準

これらのEU規制に対応するため、電気電子産業、自動車産業などに材料、部品を供給しているメーカーは自社製品中の有害物質について非含有、規制値以下であることを証明する必要にせまられている。これらの取り組みを、グリーン調達、グリーン購買、グリーンパートナーなどの名称で呼ばれる活動となり、国内においてもこれら規制物質の分析に関するニーズが高まっている。

2 環境負荷物質の分析体系

ELV、RoHSなどの環境負荷物質の検査、含有量分析のシステム例を図1に示す。

検査システムは、非破壊検査の第一段の携帯EDXRF(エネルギー分散型蛍光X線分析計)により税関の通関検査が実施される。ここで規制値以上の検出がなされると、携帯EDXRFでは検出精度が悪いため(相対変動率CVで約30%、たとえば1000±300ppm程度)、やはり非破壊の卓上型EDXRFによる検査が第二段として実施される。卓上型EDXRFの検出精度はCV5~10%前後(たとえば1000±50~100PPM程度)であり、より正確に規制値への適合性が判定される。しかしやはり規制値を超えているようなケースでは、第三段として、破壊検査方式の各種の分析方法で有害物の含有量判定が実施される。

第三段の分析では、Cd、Cr⁶⁺、Hg、Pbなどの金属成分に対しては、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析計)、

としてEU規制値をより極端に厳しい突出した基準を設定し、日本国内の取引先に大きな衝撃を与えた。電気電子関連産業ではA社以外にも独自基準を設定するところがあり、又最近では米国(USA)東北部八州合同法として包装材に関する規制も動き出したが、これら規制値間で足並みがそろっていないなどの問題もある。

表1 欧州の主要廃棄物規制指令の名称

WEEE	廃電気電子機器指令 Waste electrical and electronic equipment 使用済み電気電子機器の無料の回収、リサイクル再使用のシステム構築を目指している。
RoHS	電気電子機器の有害物質使用制限指令 Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment 鉛、カドミウム、水銀、六価クロム、臭素系難燃剤2種(PBB、PBDE)の六物質の使用制限
ELV	廃自動車指令 End of life vehicles 鉛、カドミウム、水銀、六価クロムの四物質の使用制限

表2 有害規制物質の含有量判定の閾値例 単位: µg/g ppm

	成分	ELV	RoHS案(詳細未定)	日本A社規定	日本B社規定
重金属成分	Pb	1000	1000	100	250
	Hg	1000	1000		1000
	Cd	100	100	5	50
	Cr6+	1000	1000		1000
臭素系難燃剤	PBB		1000		1000
	PBDE		1000		1000

備考: 米国東北部8州合同法(CONEG)では、包装材の規制値として(Pb+Hg+Cd+六価Cr)>100ppmを規制している

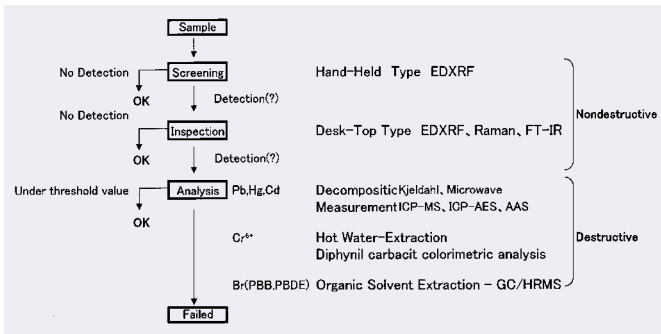


図1 ELV, RoHS等の有害物質の検査システム例

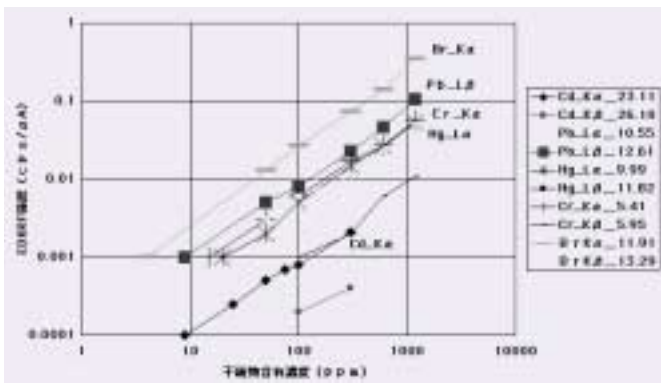


図2 卓上型EDXRFによるPVC樹脂中の有害成分の検量線例

ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計) や還元気化原子吸光法、ET-AAS (電気加熱原子吸光法)、吸光度計などが使用される。Brに対してはIC (イオンクロマト分析計) や、GC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) が使用され、規制有害物質に対する高精度な最終分析値が確定される。

以上の検査方法は、既に製品化された電気電子機器や、自動車に対しての有害物含有濃度の判定方法であり、グリーン調達など製品化前の原材料、部品に対しては、通常第二段階の卓上型EDXRFより検査を開始している。又表2のA社のCdの調達規制に適合させるためには、最初から第三段の高精度な分析が必要なケースもある。

つぎに、具体的な分析方法について述べる。

3 卓上EDXRFによる有害成分の含有量判定法

第一段、第二段ともにEDXRFを使

用しているが、携帯型が1W弱(35KV10μA)のX線管球の励起に対して卓上型は50WのX線管球を使用しているため、分析試料中の不純物の検出精度が向上している。X線で励起された不純物の蛍光X線はいずれもSi半導体検出器で検出し分析をしている。

卓上型EDXRFの検量線例を図2に示す。ELV等の規制値に対しては十分な感度を持っており特段の問題は無い。しかし、検出下限としては1000ppm規制のT(トータル)-Cr, Hg, Pb, Brに対しては100ppm前後、100ppm規制のCdに対しては20ppm前後である。そのため、A社(表2)のCd 5ppmなどの判定にはEDXRFの使用は困難である。

なお、EDXRFでT-Crが1000ppm以上検出された時には、第三段階のクロムの三価、六価の判定分析が必要である。Brも1000ppm以上検出されたときには、IR(赤外分光分析系)、GC-MSなどにより、PBB, PBDEの判定分析が必要となってくる。

4 正確な有害物含有量の分析法

4.1 Cd, Pb, Hg, Cr, Brの精密分析法

有機物中の金属類を定量する場合には、硝酸/硫酸系の混合薬液による湿式酸化分解が一般的の前処理法である¹⁾。しかし、WEEE, RoHSに関連する分

析試料(電気・電子機器部品)はプラスチック類だけでなく金属、セラミックス類など様々な組成で構成されている。そのため上記の薬液では試料の分解が不十分となる場合がしばしば見られる。

不溶解残渣を生じると分析精度に悪影響を及ぼすだけでなく、場合によっては分析対象成分の共沈も懸念されたため、“完全に溶液化する”ことが必要で、特殊試料にも対応可能な各種の分解手法を構築している。

1) Cd, Pb, T-Crの分析

硝酸/硫酸系による湿式酸化分解に加え、弗化水素酸系の特殊薬液を用いた最適な分解条件を検討した。必要に応じて超音波やマイクロ波の照射あるいは加圧処理を施すことにより分解反応を促進させる場合もある。

更に、難分解性試料の場合、過塩素酸のような強酸化剤を添加する手法も開発した。しかしながらこの場合、高濃度の酸を多量に使用するため、分析装置への試料導入時の負荷が大となる。また高濃度の酸は、測定時の感度変化や酸分子イオンによる干渉を引き起こすため、蒸発乾固などを施して酸マトリクスを低減させる必要がある。一方、試料中の主成分については錯体によるマスキングなどで目的元素が安定して測定できるような対策も必要である。

試料溶液中の金属の分析には、ICP-AES, ICP-MSなどを主に使用している。

2) Hgの分析

前述のように、湿式酸化分解には、硝酸、過塩素酸のような強酸化剤を使用するため、有機物分解が進行するに伴い多量の水素イオンを生じる。このような雰囲気においてHgは低温であっても揮発性を有し、処理中に系外へ揮散する恐れがあるため、密閉系での処理を実施している。

溶解液中の水銀濃度の測定には、AAS、ICP-AES、ICP-MSなどを使用している。

）Cr⁶⁺の分析

Crは六価と三価の形態の差異によりその毒性が異なり、六価Crは毒性を有するため分別評価を求められる。しかし湿式酸化分解の際、Crは容易に六価に酸化されてしまうため評価が不能となる。従って、六価Crを定量する場合には、酸化剤を使用した前処理は採用できない。

六価の形態を保持したまま試料を分解することは困難であるため、三価Crは水に解けにくい、六価Crの水に解けやすい性質を利用した中性水による抽出法²⁾を採用している。測定は抽出液に発色指示薬：ジフェニルカルバジドを添加し吸光度計（Spectrophotometer）により定量する。

）T-Brの分析

試料を酸素気流中で燃焼分解し、燃焼ガスを弱アルカリ水溶液でバブリング捕集をする。捕集液中のBrはIC（イオンクロマトグラフ）を用いて定量する方法を採用している。

）有害重金属類の分析例

当社における分析例として、各種の前処理法と組み合わせた、ポリエチレン標準試料の分析結果を表3に示す。金属系の4成分について標準試料の認証基準値に良く一致した分析値を得ている。

表3 各種分析法によるポリエチレン中の重金属の分析結果

成分	認証値 μg/g	密閉系酸分解 ICP-MS		開放系酸分解 ICP-AES		還元冷却/酸分解 還元気化原子吸光法		密閉系酸分解 ET-AAS		酸素気流中燃焼 IC(イオンクロマト)	
		分析結果 μg/g	回収率 %	分析結果 μg/g	回収率 %	分析結果 μg/g	回収率 %	分析結果 μg/g	回収率 %	分析結果 μg/g	回収率 %
Cd	141	145	103	143	101						
Cr	115	122	106	110	96						
Hg	25	26	103			25	100				
Pb	108	109	101					113	105		
Br	808									792	98

標準資料：ポリエチレン(BCR-680)

表4 同族体と異性体数

臭素数	同族体名	異性体数
1	Mono	3
2	Di	12
3	Tri	24
4	Tetra	42
5	Penta	46
6	Hexa	42
7	Hepta	24
8	Octa	12
9	Nona	3
10	Deca	1
合計		209

4.2 臭素系難燃剤の分析

日常生活に欠かすことのできない家電やOA機器、自動車などには、プラスチックなどの有機高分子材料が多用されている。高分子材料の燃えやすい性状の改善のために、難燃剤が使用され、無機系、臭素系、塩素系、リン系等がある。RoHSでは毒性が強い臭素系難燃剤の二種類（PBB、PBDE）について規制をしている³⁾。

PBBおよびPBDEは、図3に化学構造を示しているが、いずれも2つのフェニル基に臭素が1～10個置換された物質である。置換体（以下同族体）には表4に示す異性体が存在し、その総数は209に及んでいるが、難燃剤として使用されるのはPBDEでは5、8、10臭素体を主体としたもの、PBBでは6、8、10臭素体を主としたものである⁴⁾。

樹脂、高分子材料中の難燃剤などの添加物の分析法は図4に示すように、試料の前処理工程とGC-MSによる同

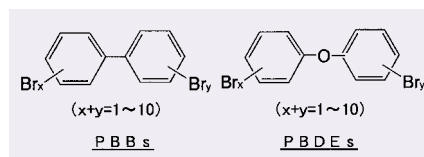


図3 規制臭素化難燃剤の化学構造式

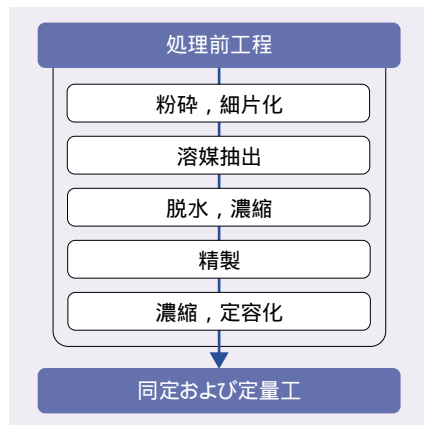


図4 分析法の工程フロー図

定および定量工程からなる。ここでは臭素系難燃剤分析法の一例としてPBDEについて述べる。

）前処理

グリーン調達調査に関わる分析ニーズでは原材料から成型品まで多様な試料が対象となる。微量を測定するため、試料からの抽出、妨害成分の除去（精製）および測定成分の濃縮が不可欠である。対象試料によってその性状や妨害成分が異なるため前処理はいつも同じ方法が適用できるとは限らない。

）同定および定量

各同族体に特有のイオンを選択イオンモニタリング（SIM）法で検出し、同位体比と溶出時間とからPBDEであることを同定したのちクロマトグラムの面積から定量する。臭素数の多い同族体では沸点が高いことから一般的に用いられるカラムよりも高温耐性があるカラムを用いる。

SIMモニターイオンは各同族体ごとに、M⁺ (M+2)⁺ (M+

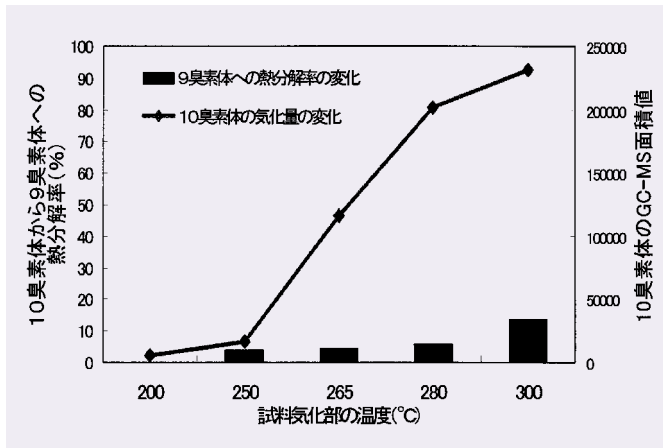


図5 PBDE10臭素体の熱分解挙動および気化挙動

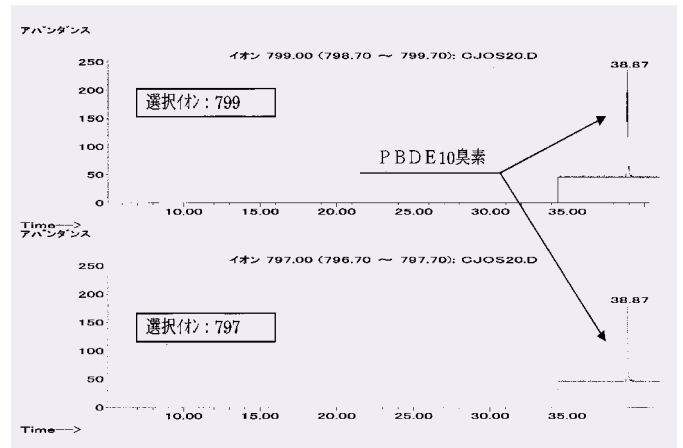


図6 分析例：ポリマーチューブのGC-MS測定クロマトグラム

4)⁺などを使用し、M⁺に対する(M+2)⁺、(M+4)⁺などのピーク強度比が標準物質の±20%以内であること、およびSIMクロマトグラムのピーク溶出時間が標準品と同じであることを同定の判定基準としている。

PBDEは全異性体の標準品が入手できないため、入手できた標準品中の同族体と溶出時間が近接していることで同定の根拠とすることもある。

定量は標準物質を用いた検量線により異性体毎に行う。検量線の作成には同族体毎に1種類以上の異性体を用いている。

光分解性および熱分解性

PBDEには光分解性および熱分解性がある。光分解性は太陽光に長時間曝露するとPBDEが徐々に減少することでも判る。曝露10時間で約20%以上が分解するが、褐色容器などで遮光対策をすれば光分解は十分に防止できることを確認している。

図5はGC-MSの試料気化部の温度における10臭素体の気化の挙動をGC-MS面積値で示し、その時の10臭素体の熱分解挙動を9臭素体への熱分解率の変化で示したものである。280以上では10臭素体の気化は十分であるが、それ以下の温度では気化が著しく少なく微量分析には不利であ

る。また200では熱分解による9臭素体への熱分解は見られないが、それ以上の温度では徐々に分解量が増え、300ではおよそ15%が分解する。

PBDEを十分に気化させ、かつ熱分解による他同族体の生成を少量に抑制するため、試料気化部の温度を280としている。

分析例

実試料においてPBDEが検出された例のGC-MSクロマトグラムを図6に示す。試料は電線被膜などに用いられるポリマーチューブである。前処理ののちGC-MS測定に供したところ数%の10臭素体が検出された。難燃性を付与する目的でポリマー材中に意図的に添加された一例である。

このようにPBB、PBDEなど異性体数が多く幅広い物性をもつ物質を定量するには、適切な前処理および分析条件などの最適化技術が必要である

5 まとめ

家庭用の電気電子機器や、一般自動車など、生産量が多く耐用期間が短命な製品に対しては使用後の廃棄、回収、リサイクルに当たっては有害物質の環境に与える負荷は、人類の生活基盤にかかわる問題であり、今後とも重要な課題になるもの考えられる。

今回取り上げた有害物質は6元素・成分ですが、規制の動きは今後も増大する方向にあり、正確に、迅速に、低コストで対応できるように分析体制を整えてゆきたいと考えている。

文献

- 1) EN1122-2001 : Technical Committee CEN/TC 249 Plastics
- 2) JIS H 8625 電気亜鉛めっき及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜
- 3) 東京都健康安全研究センターホームページ (<http://www.tokyo-eiken.go.jp>)
- 4) 日本難燃剤協会ホームページ (<http://www.008.upp.so-net.ne.jp/frcj/>)



能美 政男
(のうみ まさお)
愛媛事業所



真鍋 秀一朗
(まなべ しゅういちろう)
愛媛事業所



野網 靖雄
(のあみ やすお)
愛媛事業所