



RoHS指令に対応する環境化学分析

高貴 智久

欧州理事会と欧州議会の調停委員会は、2003年2月13日付け欧州官報（OJ L037）で、廃電気電子機器指令（WEEE）および有害物質使用制限に関する指令（RoHS）の2つの指令を正式に発効致しました。電気・電子機器製造メーカーは、このRoHS指令により、電気機器の新製品への鉛、水銀、カドミウム、六価クロムの重金属と、臭化物難燃剤PBBとPBDEの使用を2006年7月1日までに原則として非含有とすることを義務付けられています。そのため、このRoHS指令の6物質が製品に含有されているかどうかを分析することが重要になっています¹⁾。

このRoHS指令6物質のうち、六価クロムの前処理方法は試料表面から溶媒への抽出です。抽出効率が重要な要因となります。そこで、我々は従来より効率のよい方法を検討し、超音波抽出による前処理方法を考案しました。

RoHS指令とは¹⁾

(1) RoHS指令

on the Restriction of the use of certain Hazardous Substancesの略称で、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限にかかわる指令です。電気・電子機器における危険物質の法規定を整備し、生産から処分に至る全ての段階で環境や人の健康に及ぼす危険を最小化することを目的としています。

表1 有害物の用途と閾値

| 規制物質 | 略称 | 最大許容濃度 | 使用用途例 |
|----------------|-------|----------|---------------|
| カドミウム | Cd | 100 ppm | 樹脂不純物 インク等 |
| 鉛 | Pb | 1000 ppm | ハンダ合金 塗料等 |
| 六価クロム | Cr VI | 1000 ppm | メッキ |
| 水銀 | Hg | 1000 ppm | 蛍光灯 |
| ポリ臭素化ジフェニルエーテル | PBDE | 1000 ppm | 難燃剤 |
| ポリ臭素化ビフェニル | PBB | 1000 ppm | 難燃剤 |

(2) 使用制限物質

使用を制限された特定有害物質は、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル（以下PBB）、ポリ臭化ジフェニルエーテル（以下PBDE）の6種類です。

特定有害物質には規制濃度が設けられています。その値は表1のとおり、カドミウムが100ppmとなっています。そして鉛、水銀、六価クロム、PBBおよびPBDEは1000ppmです。

分析方法と分析上の問題点

(1) 分析方法

環境化学分析では、まず前処理により物質を抽出し分析します。表2のとおり、RoHS指令6物質では、測定物質ごとに前処理および分析法が異なり、前処理方法は、湿式分解法、マイクロウェーブ分解法、溶媒抽出法、溶媒溶解法および熱分解法が使用され、分析にはICP発光分光分析法、ICP質量分析法、還元気化原子吸光法、ジフェニルカルバジド吸光光度法およびガスクロマトグラフ質量分析法が用いられます。

表2 分析方法一覧

| 測定物質 | 測定対象物質 | 前処理 | 分析方法 |
|-------|--------|------------------------------------|-----------------------------|
| カドミウム | カドミウム | 湿式分解 または マイクロ ウェーブ 分解法 | ICP発光分光分析装置 またはICP質量分析装置 |
| 鉛 | 鉛 | | 還元気化原子吸光法 |
| 水銀 | 水銀 | | ICP発光分光分析装置 またはICP質量分析装置 |
| 六価クロム | 全クロム | 溶媒 抽出法等 | ジフェニルカルバジド 吸光光度法 |
| | 六価クロム | | |
| PBB | PBB | 溶媒溶解 または 熱分解法 | ガスクロマトグラフ 質量分析法 |
| PBDE | PBDE | | |

(2) 六価クロム分析の問題点と抽出方法の採択

我々が注目した毒性が非常に高い六価クロム分析の問

題点は、前処理時にどれだけ試料から六価クロムを抽出できるかです。

六価クロムの前処理は溶媒抽出法が一般的です。溶媒抽出法とは、純水等の溶媒と試料を試料容器中で混合し、振とうもしくは攪拌を行って、試料表面に残留した六価クロムを溶媒中に溶出させます。

しかし、溶媒抽出法はネジ等の金属材料が試料の場合、水中で振とうや攪拌を行うと、抽出に使用する試料容器が破損する可能性があります。

そこで、我々は酸化反応の起こらない温水中に抽出する方法を検討しました。試料を50℃の温水中に浸漬します。一定時間の後抽出液を分取して、抽出液中の六価クロム濃度をジフェニルカルバジド吸光光度法で分析します。

この方法の場合、問題となるのが抽出効率です。抽出効率とは、試料に存在する目的成分が、抽出媒体に抽出される割合を言います。抽出効率が悪いと、負の誤差が発生します。

実験の結果（表3）、温水抽出で超音波抽出がないときの抽出効率が良くなかったため、更なる検討を行いました。

抽出効率向上

通常考えられるように薬品等を添加して化学的に抽出効率を上げようとする、六価クロム以外のクロムが六価クロムに変化してしまったり、六価クロムが六価クロム以外のクロムに変化してしまう可能性があります。

そこで我々は、検討の結果、温水抽出よりさらに抽出効率の良い方法として、物質の表面に残留した化学物質であれば物理的振動により剥離する効率が高くなると考え、超音波で物理的に振動を与えて試料から測定物質を抽出する方法を考案しました。

(1) 抽出効率

抽出効率は、以下の方法によって求められます。

一度、通常どおり、前処理および分析を行いその分析結果を C_1 とします。次に、前処理が終わった試料をもう一度集め、同じ方法で前処理および分析を行い二度目の分析結果を C_2 としますと抽出効率 K (%)は

$$\{1 - (C_2 / C_1)\} \times 100$$

となります。

また、 K と C_1 から、実際に試料に残留した六価クロムの真値 C_0 は $C_0 = C_1 / (K / 100)$ で求めることができます。

(2) 抽出方法の検討

我々は試料として、亜鉛メッキにクロメート処理されたネジを使用しました。

前処理の比較として、50℃の温水に試料を入れ、30分間超音波洗浄器を使用し抽出した結果と、50℃の温水に浸漬しただけで超音波抽出を行わない前処理の後抽出した実験結果を比較した結果、温水抽出に比べ超音波振動の抽出効率が約20%向上していました。

表3 実験結果

| 前処理条件 50℃温水 浸漬 | 1回目の 抽出液の濃度 C_1 (mg/l) | 2回目の 抽出液の濃度 C_2 (mg/l) | 抽出効率 (%) |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 超音波 抽出あり | 0.53 | 0.15 | 72 |
| 超音波 抽出なし | 0.29 | 0.14 | 52 |

(3) 今後の検討

今後は超音波振動に加えて、抽出液の適正温度、抽出液の水素イオン濃度等の検討実験を行い、より良い抽出効率を求めていく予定です。◆◆

参考文献

1) 日本電子株式会社応用研究センター: 図解よくわかるWEEE&RoHS指令, 日本工業新聞社, p.77, 2004年

筆者紹介

高貴智久: Tomohisa Takanuki. 沖エンジニアリング株式会社