

シャープ(株)の RoHS 分析方法ガイドライン[Ver.2.2]

I. 概論

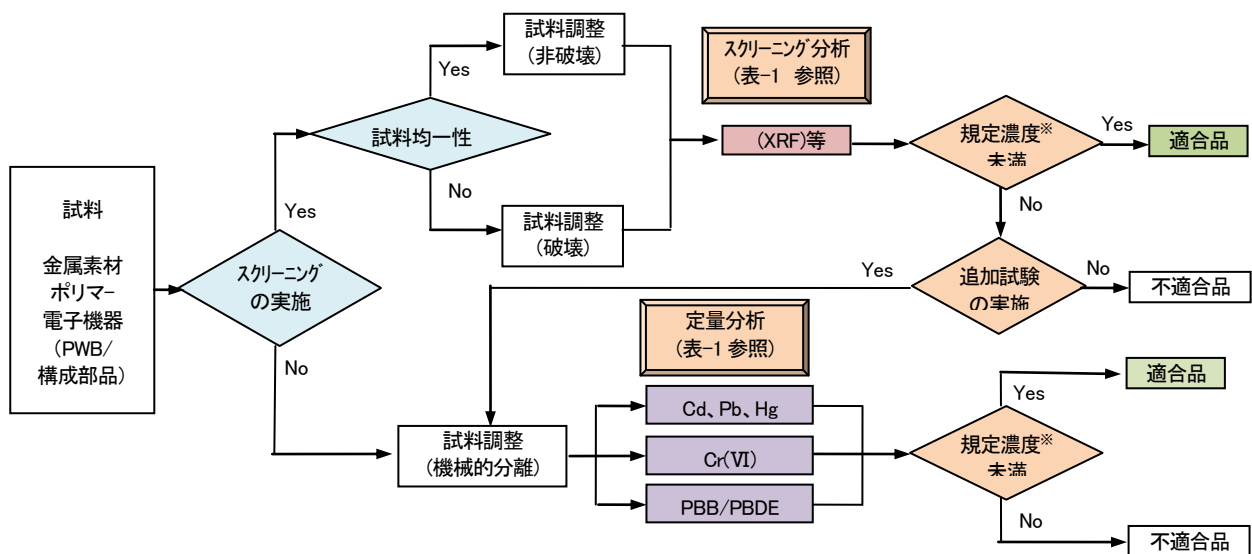
(1) RoHS 分析の進め方

基本的な RoHS 分析の進め方をフローチャートにして図-1 に示す。表-1 に示す蛍光 X 線分析装置(XRF)等(\*)によるスクリーニング分析、又は ICP-OES 等による定量分析のいずれかで適否を判定する事とする。但し、スクリーニング分析の結果が表-2、表-3 のグレーゾーンに該当した場合は、追加の定量分析の結果で判定する。グレーゾーンに該当したにも関わらず追加試験を行わない場合は当該試料を不適合品として扱う。

表-1 以外の分析方法を適用する場合は当該法の信頼性を裏付ける資料も併せて末尾記載の問合せ先・事務局に提出する。

尚、デバイス事本等で納入取引先より分析方法の指定がある場合は、当該分析方法の適用を妨げない。

\*: XRF による 1 次スクリーニング後、Pyro/GC-MS 等による PBB, PBDE の 2 次スクリーニングを含む。



※規定濃度: Cd 100ppm、Pb(樹脂) 300ppm、その他 1000ppm、包装材は重金属合計で 100ppm

図-1 試験方法フローチャート(IEC62321[Ed.1]に準拠)

(2) 適用分析方法

表-1. 分析方法[Ver.2.1.1]の概観(IEC62321[Ed1]に準拠)

段階	測定物質	プラスチック類	金属・セラミック類	電子部品類
試料前処理	機械的手法(均質材料分離)(IEC62321 5 条)	直接測定、切断・粉碎・切削・研磨等	直接測定、切断・粉碎・切削・研磨等	切断・粉碎・切削・研磨等
	化学的手法	マイクロ波加熱分解、酸加熱分解、パイロリシス、灰化、溶媒抽出	マイクロ波加熱分解、酸加熱分解	マイクロ波加熱分解、酸加熱分解、パイロリシス、溶媒抽出
スクリーニング/定性分析	5 物質(Hg, Pb, Cd, Br, Cr)	蛍光 X 線分析装置(XRF)(IEC62321 6 条)		
	PBB, PBDE(※1)	IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS		IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS
定量分析 (略号の説明は最終頁ご参照)	Hg	CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES, ICP-MS(同 7 条)		
	Pb/Cd	ICP-OES, ICP-MS, AAS (同 10 条)	ICP-OES, ICP-MS, AAS(同 9 条)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (同 10 条)
	PBB/PBDE	GC-MS(同付属書 A)	対象外	GC-MS(同付属書 A)
	CrVI	アルカリ加熱分解/発色法(同付属書 C)	熱水抽出/発色法(同付属書 B)(※2)	アルカリ加熱分解/発色法(同付属書 C)

※1: PBB, PBDE は XRF による 1 次スクリーニング後、2 次スクリーニングとして IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS を用いることが可能。

※2: 温水(80°C)抽出/発色法の適用可。尚、スポットテスト法での適合判定は認めない。

## II. 定性・定量分析

### (1) 蛍光X線分析装置(XRF)によるスクリーニング・定性分析

試料を XRF でスクリーニング測定した結果、測定値が  $N \pm 3\sigma$  [単位: ppm] となった場合、 $3\sigma$  の値を表-2 の判定式に当てはめ、N の値が BL なら適合、OL なら不適合、X ならグレーゾーンと判定する。

尚、表-2 の判定式を基本とするが、分析機関、分析装置、試料、測定条件等によっては表-2 の判定式よりも高精度分析が可能のため、グレーゾーンをもっと狭める事が可能な場合は、判定式の特例を可とする。その時は精度を裏付ける資料を添付して末尾記載の問合せ先・事務局まで申請する事。

また、メッキ試料に対して XRF によるスクリーニングを行なう場合は薄膜 FP 法の適用を必須とする。

表-2. 蛍光 X 線(XRF)によるスクリーニングの判定式(IEC62321[Ed1]Annex D から引用)

元素	プラスチック類	金属・セラミック類	電子部品類
Cd	$BL \leq (70 - 3\sigma) < X < (130 + 3\sigma) \leq OL$		$LOD < X < (150 + 3\sigma) \leq OL$
Pb	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X < (1300 + 3\sigma) \leq OL$		$BL \leq (500 - 3\sigma) < X < (1500 + 3\sigma) \leq OL$
Hg			
Br	$BL \leq (300 - 3\sigma) < X$	-	$BL \leq (250 - 3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$		$BL \leq (500 - 3\sigma) < X$

X: 判定のグレーゾーン、BL: Below Limit (基準以下)、OL: Over Limit (基準以上)、LOD: Limit of detection (検出下限)

Br と Cr は、蛍光 X 線では PBB、PBDE、6 価クロムを特定できないため OL (基準以上) の判定は出来ない。

### (2) PBB、PBDE の 2 次スクリーニング・定性分析【IEC62321 Ed.2 Part6 案 に準拠】

XRF によるスクリーニングでは PBB、PBDE の存在は判定できない。XRF による試料中の Br の測定値がグレーゾーンの時、2 次スクリーニングとして IAMS, HPLC-UV, Pyro/GC-MS による PBB、PBDE のスクリーニングを可能とする。これらの分析装置で測定した結果、測定値 N [単位: ppm] を表-3 の判定式に当てはめ、N の値が BL なら適合、それ以外をグレーゾーンと判定する。グレーゾーンの試料は定量分析で適合品と不適合品を判定する。

尚、表-3 の判定式を基本とするが、分析機関、分析装置、試料、測定条件等によっては表-3 の判定式よりも高精度分析が可能のため、グレーゾーンをもっと狭める事が可能な場合は、判定式の特例を可とする。その時は精度を裏付ける資料を添付して末尾記載の問合せ先・事務局まで申請する事。

表-3. PBB, PBDE の 2 次スクリーニングの判定式

	プラスチック類	金属・セラミック類	電子部品類
PBB, PBDE	$BL \leq 500 < X$	-	$BL \leq 500 < X$

X: 判定のグレーゾーン、BL: Below Limit (基準以下)

PBB, PBDE のグレーゾーン判定値(500ppm)は IEC62321 Ed2 案に準拠。

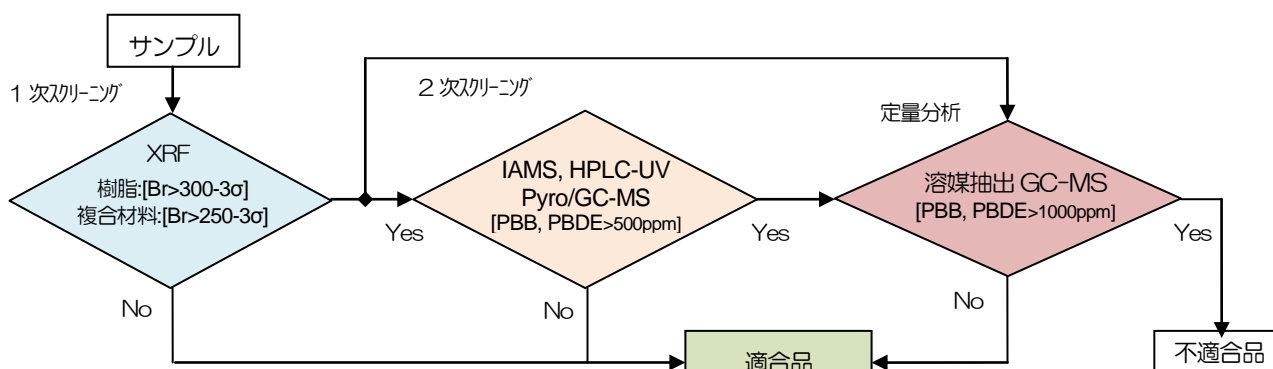


図-2 PBB, PBDE の 2 次スクリーニング試験方法フローチャート

(3) 鉛、カドミウムの定量分析【IEC62321 第 8 条～第 10 条 に準拠】

メッキ等の表面処理品とその他の均質材料では分析方法が異なるため、区別して分析すること。

(3)-A 【メッキ等の表面処理品】

①一般的なメッキ等の表面処理品

試料の表面処理部分のみを選択的に研磨・溶解等を行い均質材料として取り出し、秤量後、試料に応じた密閉系(マイクロ波加熱分解)または開放系(酸分解)で溶解した液を分析に供する。

試料溶液は原子吸光分析(フレイムレス原子吸光分析も可)または ICP 発光分光分析(ICP 質量分析も可)を用いて定量する。試料材質に応じて表-4 を参考に使用する酸を選定する。

表-4. 試料材質別に推奨する酸

試料材質	酸
鉄、銅、アルミニウム、ハンダ	王水、硝酸、塩酸、フッ酸、過酸化水素
金、白金、パラジウム、セラミック	王水
樹脂	硫酸、過酸化水素、硝酸、塩酸
ガラス	硝酸、フッ酸
銀	硝酸
その他	各種酸

②メッキ膜厚 0.1μ m 未満かつ表面積 10mm<sup>2</sup> 未満

社内基準として(3)-B の分析方法を適用可とする。

メッキ箇所が微小面積かつ超薄膜である試料のメッキ部分のみを選択的に溶解して ppm オーダーの分析を行うことは、試料の大量調達等、経済的・技術的にかなり困難である。このような試料については EU 委員会の RoHS 施行ガイダンスドキュメント(※3)も例外措置を認めている。

※3:RoHS Enforcement Guidance Document(2006 年 5 月発行第 1 版)

③メッキ箇所が微小面積かつ超薄膜の試料で上記①②のどちらの分析方法も適用不可の場合

メッキ浴中の対象物質濃度の分析も可とする。

メッキ浴の管理濃度は RoHS 許容濃度の 1/100(カドミウム 1ppm 以下、鉛 10ppm 以下)とする。

(3)-B 【ハンダ、樹脂、塗料、インク、顔料等の均質材料】

- ・ 試料を秤量後、試料に応じた密閉系(マイクロ波加熱分解)または開放系(酸分解)で溶解した液を分析に供する。
- ・ 試料溶液は原子吸光分析(フレイムレス原子吸光分析も可)または ICP 発光分光分析(ICP 質量分析も可)を用いて定量する。材質に応じ、表-4 を参考に使用する酸を選定する。

(4) 水銀の定量分析【IEC62321 第 7 条 に準拠】

- ・ 試料を秤量後、試料に応じた密閉系(マイクロ波加熱分解)または開放系(酸分解)で溶解した液を分析に供する。尚、完全溶解できず試料残渣が残った場合は残渣中に水銀のない事を XRF 等で確認する。
- ・ 試料溶液は還元気化原子吸光分析装置または還元気化 ICP 発光分光分析装置(ICP 質量分析装置、冷蒸気原子吸光光度法も可)を用いて定量する。

(5) 六価クロム(CrVI)化合物の定量分析【IEC62321 Annex B、C に準拠】

クロメート処理部材とその他の材料では分析方法が異なるため、区別して分析すること。

(5)-A 【金属上にクロメート処理された部材】【IEC62321 Annex B 準拠】

『沸騰水(又は温水)抽出-ジフェニルカルバジド吸光光度法』

- ・ 試料を表面積が 50cm<sup>2</sup> (20~30cm<sup>2</sup>) になるように採取し、100°C (80°C) の沸騰水(温水)に浸漬し 10 分間抽出する。
- ・ 抽出後、試料を除去し、抽出液に水を加えて 50ml (30ml) に調整し、分析に供する。
- ・ 試料溶液はジフェニルカルバジド吸光光度法、または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(CrVI)のみを定量する。
- ・ 上記抽出量と試料表面積から、六価クロム(CrVI)抽出量  $\mu$  g/cm<sup>2</sup> を算出する。

IEC62321 は沸騰水抽出法を規定しているが、沸騰水は火傷等の危険性が高いため、自社測定(取引先含む)に限定して、従来の当社分析方法[Ver1.2]記載の温水抽出法の適用も可とする。  
ただし温水抽出法の CrVI の抽出効率を 50% とする。

表-5 に両方法の抽出条件等の比較を示す。

表-5. 沸騰水抽出法と温水抽出法の条件等の比較(※4)

項目	沸騰水抽出法	温水抽出法
抽出水温(°C)	100	80
抽出時間(分)	10±0.5	10±0.5
サンプル表面積(cm <sup>2</sup> )(※4)	50±5	25±5
抽出水量(ml)	50	30
抽出効率(%)	100	50

※4: 上記試験法において、測定結果は(Cr6+)  $\mu$  g/cm<sup>2</sup> で得られる。RoHS 適合性を判定する為には膜厚、膜比重、抽出効率等を求め、膜中濃度を算出する必要があるが、クロメート膜は複雑な多核錯体構造を有しているとされ、膜厚、膜比重等は温湿度で変化する事から膜中濃度への換算は至難とされている。従って IEC62321 でも 0.02  $\mu$  g/cm<sup>2</sup> を Cr6+ 存在有無の判断基準とするに留め、RoHS 基準(1000ppm)への適否判断については明示していない。

便宜的に膜厚 0.25  $\mu$  m、膜比重 4、抽出効率 100% と仮定すると、0.02  $\mu$  g/cm<sup>2</sup> の膜中 Cr6+ 濃度は 200ppm と試算できる事から、このガイドラインでは沸騰水抽出法における測定結果が 0.1  $\mu$  g/cm<sup>2</sup> (温水抽出法の場合は抽出効率を 50% と仮定し 0.05  $\mu$  g/cm<sup>2</sup>) を RoHS 適合性の判定基準とする。

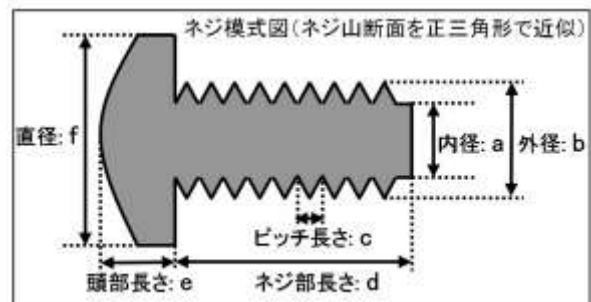
※5: ネジの表面積については、IEC62321 Annex B に記載の表面積算定式、又は次頁の模式図と近似式による表面積算定式、等を参考に計算すること。

(近似式)ネジ山の断面を正三角形で近似すると、表面積は次式となり、近似値は実際の表面積よりも大きくなる。

ネジの全表面積 = ①ネジ頭底部表面積 + ②ネジ山部表面積

$$\text{① ネジ頭底部表面積} = \pi \times f \times e + 2 \times \pi \times \left(\frac{f}{2}\right)^2$$

$$\text{② ネジ山部表面積} = \pi \times \left\{ \left(\frac{b}{2}\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 \right\} \times \frac{d}{c} \times 2 \times \frac{2}{\sqrt{3}}$$



(5)-B 【樹脂、塗料、インク、顔料等の均質材料、及び電子部品】【IEC62321 Annex C 準拠】

『アルカリ抽出-ジフェニルカルバジド吸光光度法』

- ・ 粉碎し、ふるい(250 $\mu$  m)を通過したものを試料とし、秤量後アルカリ/温水によって抽出する。
- ・ 抽出後、試料を除去し、抽出液のpHを希硝酸にて7.5 $\pm$ 0.5に調整したものを試料溶液とする。
- ・ ジフェニルカルバジド吸光光度法により試料溶液中の六価クロム(CrVI)濃度のみを定量する。
- ・ 定量結果を均質材料中の六価クロム(CrVI)含有量 $\mu$  g/試料重量 gに換算する。
- ・ 尚、抽出液をICP測定し、総クロム濃度で基準値以下を確認する方法も可とする。

樹脂により六価クロム(CrVI)抽出効率に大差がある為、樹脂材料別の抽出法適用可否を下記表-6に示す。

表-6. 樹脂とアルカリ抽出法の適用可否

樹脂材料	適用可否
PVC、ABS	可
EVAC、PE	不可
その他	実験的に抽出効率を求めて補正する事

(6) 樹脂中のPBB、PBDEの2次スクリーニングと定量分析【IEC62321 Ed.2 Part6 案に準拠】

1次スクリーニング分析結果でグレーゾーンと判定された試料については定量分析する事が望ましい。定量分析の前に2次スクリーニングを行い、分析結果からグレーゾーンと判定後に定量分析しても構わない。PBB、PBDEの2次スクリーニング分析はPyro/GC-MS、IAMS、HPLC-UVを用いることができる。

2次スクリーニングに用いる試料の調整(装置によって異なる)

- ・ Pyro/GC-MS、IAMS:
  - ・ 試料は直径500 $\mu$  m以下に粉碎後、分析に供する。
- ・ HPLC-UV:
  - ・ 試料は直径500 $\mu$  m以下に粉碎後、トルエン、テトラヒドロフラン等の試料溶解に適した有機溶剤によって抽出する。
  - ・ 抽出はソックスレー抽出法等を用い、試料を溶解または膨潤させてPBB、PBDEを抽出する。
  - ・ 抽出液はシリカゲル等によるクリーンアップを行ない、分析に供する。

2次スクリーニングによるグレーゾーンの判定は次式に従う。

$$500\text{ppm} < \text{PBB, PBDE の分析結果}$$

定量分析に用いる試料の調整及び分析

- ・ 試料は直径500 $\mu$  m以下に粉碎後、トルエン、テトラヒドロフラン等の試料溶解に適した有機溶剤によって抽出する。
- ・ 抽出はソックスレー抽出法等を用い、試料を溶解または膨潤させてPBB、PBDEを抽出する。
- ・ 抽出液はシリカゲル等によるクリーンアップを行ない、分析に供する。
- ・ 試料溶液は四重極型GC-MS(ガスクロマトグラフ-質量分析)装置、または磁場型高分解能質量分析装置(GC-HRMS)を用いて定量する。

《問合せ先:事務局》

シャープ株式会社 環境安全本部 グリーンプロダクト企画推進部

E-mail: chem.epg@sharp.co.jp

-以上-

略号の説明

ICP-OES: 誘導結合プラズマ発光分光分析、

ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析、

CV-AAS: 還元気化原子吸光分析、

CV-AFS: 還元気化原子蛍光分析

IAMS: イオン付着質量分析

AAS: 原子吸光分析

UV-Vis: 紫外可視吸光分析

GC-MS: ガスクロマトグラフ質量分析

Pyro/GC-MS: ハイライザ/GC-MS

HPLC-UV: 高速液体クロマトグラフ-紫外可視吸光分析