

付属書 3 分析方法

1 禁止物質レベル 1 物質の分析方法の概要

禁止物質レベル 1 物質の分析方法(高精度分析方法)の概要についての一例を下表に示す。

ここに示す分析方法は、小倉クラッチとして IEC62321*1 と同等の結果を導き出すものとするが、CE マーキングの適合評価情報のためのデータとして採用する際には IEC62321 への準拠を確認すること。

対象物質	分析方法	備考
PCB(ポリ塩化ビフェニル)	溶解→抽出→HRGCMS・GCM・GC	
PCT(ポリ塩化ターフェニル)	溶解→抽出→GCM	
アスベスト類	粉碎→XRD	
特定有機スズ化合物	溶解→抽出→誘導体化→GCM	
塩化パラフィン	溶解→抽出→カラムクリーンアップ→GCM	
特定有機臭素系難燃剤(PBB,PBDE)	溶解→抽出→HRGCMS	2.7 参照
特定アミンを形成するアゾ染料・顔料	規定の試験。溶解→抽出→誘導体化→GCM	2.4 参照
短鎖型塩化パラフィン(C10-13)	溶解→抽出→HRGCMS	
カドミウムおよびその化合物	分解→ICP-OES(AES) or ICP-MS	2.1 参照
鉛およびその化合物	分解→ICP-OES(AES) or ICP-MS	2.1 参照
六価クロム化合物	溶出試験、分解→ジフェニルカルバジド法、IC	2.3 参照
水銀およびその化合物	燃焼→吸収→還元帰化 AAS	2.2 参照
オゾン層破壊物質	揮散、脱着→捕集 GC・GCMS	
ホルムアルデヒド	揮散、脱着→捕集→抽出 HPLC	2.5 参照

HRGCMS:高分解能カスクロマトグラフー質量分析

GCMS:ガスクロマトグラフー質量分析

ICP-OES:高周波誘導結合プラズマ発光分光分析

ICP-MS: 高周波誘導結合プラズマ質量分析

GC:ガスクロマトグラフ分析

HPLC:高速液体クロマトグラフ法

IC:イオンクロマトグラフ法

XRD:X線回析法

AAS:原子吸光光度法

*1 : IEC 62321(Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances:電気・電子機器 -6 種類の規制物質の濃度定量)原文は、例えば、(財)日本規格協会のホームページ(<http://www.jis.or.jp/>)の「IEC 検索」より入手することができます。

IEC 62321 Ed.1.0:2008(邦訳版)は 2008 年 12 月 11 日に発行。

2 禁止物質レベル1物質の分析方法の概要

禁止物質レベル1に該当する物質についての分析方法を紹介する。

ここでは、鉛・カドミウム・水銀・クロムについてはスクリーニング分析として蛍光X線分析法を、六価クロムについては簡易分析法として温水抽出・ジフェニルカルバジド吸光光度法を紹介する。また、鉛・カドミウム・水銀・六価クロム・アゾ化合物・ホルムアルデヒドなどの高精度分析法についても紹介する。

2.1 鉛・カドミウムおよびその化合物

2.1.1 スクリーニング法

(1) 蛍光X線分析

試料を切断、粉砕などの簡単な前処理を行い、所定の体積、重量の試料を採取し、分析装置に導入することによって、簡易的に鉛およびカドミウムの含有の有無およびオーダー分析をおこなうことができる。樹脂・ゴム・金属・ガラス・セラミックなどの部材の分析に適する。装置に内蔵の半定量分析ソフト(ファンダメンタルパラメーター法)、定量分析ソフト(検量線法)を用いて含有量を測定する。

(2) 分析装置

エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)、波長分散型蛍光X線分析装置(WDX)

2.1.2 高精度分析(含有量を正確に判定)

(1) 前処理法として試料を硝酸・塩素・弗化水素酸・過酸化水素酸などの存在下で湿式分解(加圧分解も含む)、硫酸存在下での灰化分解、酸素プラズマ照射により低温灰化分解を行い、溶液試料を調製する。沈殿物が生じた場合はフッ酸分解、アルカリ熔融分解などによって沈殿物を再溶解し、溶液化し、分析に供する。調製した溶液試料を ICP 発光分光分析装置に導入し、標準溶液によって作成した検量線から、溶液試料中の鉛・カドミウムの濃度を測定し、固体試料中の鉛・カドミウム含有量に換算する。なお、前処理方法として、IEC62321に記載の方法を用いることも可能である。

(2) 分析装置

装置は ICP 発光分光分析装置(ICP-OES(AES))を基本とするが、同等又は同等以上の性能を有する ICP 質量分析装置(ICP-MS)、原子吸光分析装置(AAS)を使用してもかまわない。

2.1.3 無電解ニッケルめっき皮膜中の鉛の分析法

(1) 鉛分析用試料(めっき皮膜)の作製

- 1) 被めっき物として SUS304 板を準備する。
- 2) SUS304 板の重量を測定する。
- 3) 標準条件のニッケルめっき浴中で SUS304 板上にニッケルめっきを行う。
- 4) めっき後の SUS304 板の重量を測定する。
- 5) めっき前後の SUS304 板の重量差からニッケルめっき皮膜重量を計算する。

(2) ニッケルめっき皮膜中の鉛の定量分析方法

- 1) めっき試料(上記(1)-4))の試料のニッケルめっき皮膜を適量の(1+1)硝酸を用いて選択的に加熱溶解する。
- 2) 溶解した液(試験液)中の鉛を原子吸光分析、ICP 発光分光分析法および ICP 質量分析法を用いて分析する。
- 3) 上記(1)-5)の操作においてニッケルめっき皮膜重量を求められない場合は、試験液中のニッケルを原子吸光分析、ICP 発光分光分析法を用いて分析する。なお、ICP 発光分光分析を行う場合は適切な分析条件を設定する必要がある。

2.1.4 スズめっき皮膜中の鉛の高精度分析法

(詳細手順を示した方法は一般的には規定がないが、暫定的な方法として示す)

(1) 本項目の方法が適用できるスズめっきの構成

スズめっき+銅めっき(銅めっきの下地として使われるリン青銅に錫、鉛を含有する場合があるため、エッチング方法によっては下地が溶解して鉛定量値に影響する点に注意が必要)

(2) 方法

スズめっき皮膜中の鉛の分析に際しては、スズめっき下地に含有する鉛を溶解させることなく前処理を行うこと

1) エッチング液の調製(HCL:HNO₃:H₂O=9:1:10、JISZ3910 半田分析法を参照)

2) スズめっきをエッチング(加温、銅下地が見えるまで)

3) エッチングした液を定容し、ICP 発光分光分析によりスズおよび鉛を定量し、スズめっき中の鉛含有率を計算する(鉛含有率=鉛の定量値/(スズめっき主成分の定量値+鉛の定量値))

2.2 水銀およびその化合物

2.2.1 スクリーニング分析

(1) 蛍光X線分析

試料を切断、粉碎などの簡単な前処理を行い、所定の体積、重量の試料を採取し、分析装置に導入することによって、簡易的に水銀の含有の有無およびオーダー分析をおこなうことができる。樹脂・ゴム・金属・ガラス・セラミックなどの部材の分析に適する。装置に内蔵の半定量分析ソフト(ファンダメンタルパラメーター法)、定量分析ソフト(検量線法)を用いて含有量を測定する。

(2) 分析装置

エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)、波長分散型蛍光X線分析装置(WDX)

2.2.2 高精度分析(含有量を正確に判定)

(1) 加圧分解または還流冷却機器付分解フラスコを用いて、水銀の揮散を防ぎ、硫酸または硝酸で試料を分解し、溶液化する。溶液化した試料は還元気化原子吸光分析装置または還元気化 ICP 発光分光分析装置に導入し、標準溶液によって作成した検量線から、溶液試料中の水銀の濃度を測定し、固体試料中の水銀含有量に換算する。なお、前処理方法として、IEC62321 に記載の方法を用いることも可能である。

(2) 分析装置

装置は還元気化 ICP 発光分光分析装置(ICP-OES(AES))および還元気化原子吸光分析装置(AAS)を基本とするが、同等又は同等以上の性能を有する ICP 質量分析装置(ICP-MS)、冷蒸気原子吸光度法(CVAAS)を用いても構わない。

2.3 六価クロム化合物

個体試料中の六価クロム化合物の含有を判断するための分析方法としては X 線回析法や X 線光電子分光分析法などがある。しかし、これらの方法では定量的に含有量を評価することはできない。したがって、以下の蛍光 X 線分析法によってクロムの含有量を一時的に評価し、六価クロムの存在の可能性を確認する。

2.3.1 スクリーニング分析

(1) 蛍光 X 線分析

試料を切断、粉碎などの簡単な前処理を行い、所定の体積、重量の試料を採取し、分析装置に導入することによって、簡易的にクロムの含有の有無およびオーダー分析をおこなうことができる。樹脂・ゴム・金属・ガラス・セラミックなどの部材の分析に適する。ただし、金属表面処理品の六価クロムの分析には適さない。

装置に内蔵の半定量分析ソフト(ファンダメンタルパラメーター法)、定量分析ソフト(検量線法)を用いてクロム含有量を測定する。本法は六価クロム量を測定するものではなく、クロム量を測定するものである。

(2) 分析装置

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDX)、波長分散型蛍光 X 線分析装置(WDX)分析装置

2.3.2 簡易分析法

クロメート処理部材中の六価クロムの管理には本分析方法を用いることを推奨する。

(1) 温水抽出・ジフェニルカルバジド吸光光度法

前処理法として試料を 80℃の温水で 10 分間抽出した後、抽出液を分析に供する。抽出液に六価クロム用分析用バックテスト試薬(協立理化学研究所製)に加え、発色させる。分光光度計(水質分析パック内臓)を用いて波長 540nm の付近の吸光度を測定すると共に、抽出液中の六価クロム濃度を求める。この抽出液中の六価クロム濃度、抽出液量、供試材の表面積、亜鉛めっき量から亜鉛めっき量当たりの六価クロム量に換算する。

(2) 分析装置

(株)島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-mini1240(水質パック内臓)、(株)協立理化学研究所製六価クロム用デジタルパックテスト

2.3.3 高精度分析

(1) めっき、化成処理などの表面処理品への適用：沸騰水抽出・ジフェニルカルバジド吸光光度法

前処理方法として試料を沸騰水で抽出した後、抽出液を分析に供する。試料溶液はジフェニルカルバジド吸光光度法、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。なお、IEC62321 に記載の方法を用いることも可能である。

標準溶液によって作成した検量線から、溶液試料中の六価クロムの濃度を測定し、六価クロム含有量(CR⁶⁺)ug/均質材料質量 g に換算する。なお、下地が亜鉛めっきであるクロメート処理試料に対しては六価クロム含有量(CR⁶⁺)ug/亜鉛めっき量(Zn)g に換算する。また、下地亜鉛めっき以外の表面処理部材で表面処理質量が算出できない試料(例えば、アルミニウムに対して行われるクロメート処理及び金属クロムメッキ等)に対しては、六価クロム含有量(CR⁶⁺)ug/cm² に換算する。

(2) 樹脂・塗料・インキ・顔料などへの適用：アルカリ抽出・ジフェニルカルバジド吸光光度法

粉碎した試料をアルカリ溶液によって加熱、抽出した後、ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いて六価クロムを選択的に定量する。(IEC62321 に記載の方法を用いることも可能である)

(3) クロムなめし加工を行った皮革製品・部品への適用：EN ISO17075 に準拠した方法

EN ISO17075 に記載の方法に基づき、粉碎した試料をリン酸カリウム水溶液によって抽出した後、ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いて六価クロムを選択的に定量する。

(4) 分析装置

吸光光度計、イオンクロマトグラフ分析装置

2.4 特定アミンを形成するアゾ染料・顔料

アゾ化合物を分解してアミンを抽出する方法として LMBG82.02.2: Analysis of commodities-Detection of particular azo dyes used in teztile commodities、LMBG82.02.3: Analysis of commodities-Detection of particular azo dyes used in leather、及び LMBG82.02.4: Analysis of commodities-Detection of particular azo dyes used in bpolyester fibers がある。

具体的には試料を溶媒で抽出、還元剤のチオ硫酸ナトリウムを加え還元分解した後、分解物を溶媒で再度抽出し、抽出液をガスクロマトグラフ/質量分析装置、液体クロマトグラフ/質量分析装置、高速液体クロマトグラフ装置などに導入し分解物の特定アミンを定量する。

上記の試験、分析はアゾ化合物を分解して発生するアミンを確認することからコストと時間がかかるため、カラーベース(C.I.Pigment)を確認し、顔料・染料を扱っているメーカ、団体から情報を入手することを推奨する。

ETAD(Ecological and Toxicological Association of Dyes and Oraganic Pigments Manufacturers)による試験結果では、下記に示すアゾ系顔料・染料はドイツのアミン規制(第 5 次改正政令)において日用品規制に抵触する恐れがないと言われている。したがって、下記のアゾ系顔料・染料の使用においては禁止レベル 1 物質には該当しないと判断する。

C.I.Name	C.I.No.	CAS No.	Regulatory status
Pigment Yellow 12	21090	6358-85-6	A
Pigment Yellow 13	21100	5102-83-0	A
Pigment Yellow 14	21095	5468-75-7	A
Pigment Yellow 14	-	7621-06-9	A
Pigment Yellow 17	21105	4531-49-1	A
Pigment Yellow 55	21096	6358-37-8	A
Pigment Yellow 83	21108	5567-15-7	A
Pigment Yellow 126	21101	90268-23-8	A
Pigment Yellow 127	21102	68610-86-6	A
Pigment Yellow 174	21098	78952-72-4	A
Pigment Yellow 176	21103	90268-24-9	A
Pigment Orange 13	21110	3520-72-7	A
Pigment Orange 16	21160	6505-28-8	A
Pigment Orange 34			
Pigment Orange 35	21115	15793-73-4	A
Pigment Orange 37			

C.I.:Color Index(カラーインデックス)英国で出版されている染料・顔料のカラー索引

Regulatory status=A : Exempted under the 5 th Amendment

2.5 ホルムアルデヒド

材料から放出されるホルムアルデヒド量を測定する方法としてはチャンバー法：EN717-7(Wood based panels; determination of formaldehyde release; formaldehyde emission by the chamber method)(ドイツ化学品禁止規則:0.1ppm の基準値に対応)がある。

また、国内向けについては JIS A1460:2001(建築用ボード類のホルムアルデヒド放散量の試験方法—デシケーター法)(JIS F☆☆☆☆品:0.3mg/L 以下)でのホルムアルデヒドの試験分析法がある。

また、デンマークのホルムアルデヒド規制についてはチャンバー法(0.15mg/m³)と EN120(Wood based panels; determination of formaldehyde content; extracyion method called perforator method ; German version EN120: 1992)で規定されているパーフォレーター法(25mg/100g)がある。

また、米国では ASTM E 1333-96(Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentration in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber)がある。

材料の種類(Plywood ,Particledboard,MDF など)によって試料負荷率及び基準値が異なる。

2.6 包装材の分析

包装を構成する紙・プラスチック・インキなどの包装部材中にはカドミウム・鉛・水銀・六価クロムの 4 元素の合計での含有量が 100ppm 以下でなければならない。

これらの 4 元素の分析は基本的には 2.1・2.2・2.3 で記述した、各元に適した前処理及び分析方法を用いて行うことを標準とする。ただし、六価クロムについては予め、硝酸・硫酸及び過酸化水素水などで分解した溶液について、全クロム量を原子吸光光度法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法などで定量分析し、含有の有無を確認し 2ppm 以下を保証できるものであれば溶出試験による六価クロムの含有分析を省略してもよい。

2.7 樹脂中の PBB・PBDE の分析

(1) 前処理方法

粉碎した後、試料をトルエン・テトラヒドロフランなどの試料溶解に適した有機溶剤を用い、また、ソックスレー抽出法などの適切な抽出を用い、溶解または膨潤させて PBB・PBED を抽出する。抽出液は樹脂分などが含まれるため、これらを除くことを目的に、貧溶媒による再沈と遠心分離、シリカゲルによる吸着などのクリーンアップを行う。

なお、前処理方法として、IEC62321 に記載の方法を用いることも可能である。

(2) 測定方法

調製した抽出液試料を四重極型 GC-MC(ガスクロマトグラフ質量分析)装置に導入し、既知量の標準試料のリテンションタイムとマスタパターン、スペクトル強度を比較し、定性及び定量及び定量分析を行う。

(3) 分析装置

装置は四重極型ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)磁場型高分解能質量分析装置(CG-HRMS)を用いる。また、標準試料は PBB 複合体(複数種類の臭素化ジフェニルの混合物)、PBDE 複合体(複数種類の臭素化ジフェニルエーテルの混合物)、単一化(少なくとも 5 種類の標準試料(4~10 臭化体、10 臭素化ジフェニルエーテルは必須)を用いること。