

RoHS指令などの製品含有化学物質規制と 管理物質の分析方法

Regulation of chemical substances contained in products
such as the RoHS Directive and controlled substances analysis methods



株式会社日立パワーソリューションズ
コンサルティングエンジニアリング本部
本部経営企画センタ 兼
分析・解析ソリューション開発センタ
主任技師

大津 聡

1. はじめに

製品含有化学物質規制は、EUをはじめとして日本、中国、韓国、米国カリフォルニアなど多くの国や地域が導入している（図1）。同時に、製品を製造する側から使用する立場へ向けた情報提供のシステムも整備されてきた。欧州における REACH 規則での情報展開や日本を中心とした JAMP（アーティクルマネジメント推進協議会）の取り組みもこの一環である。また、客観的な評価を行う分析法の整備もきわめて重要であり、継続した検討が行われている。

本報では、欧州 RoHS 指令を中心に、世界の主な製品含有化学物質に対する取り組みをピックアップするとともに、管理物質の分析法の基礎的な情報を取り上げ紹介する。

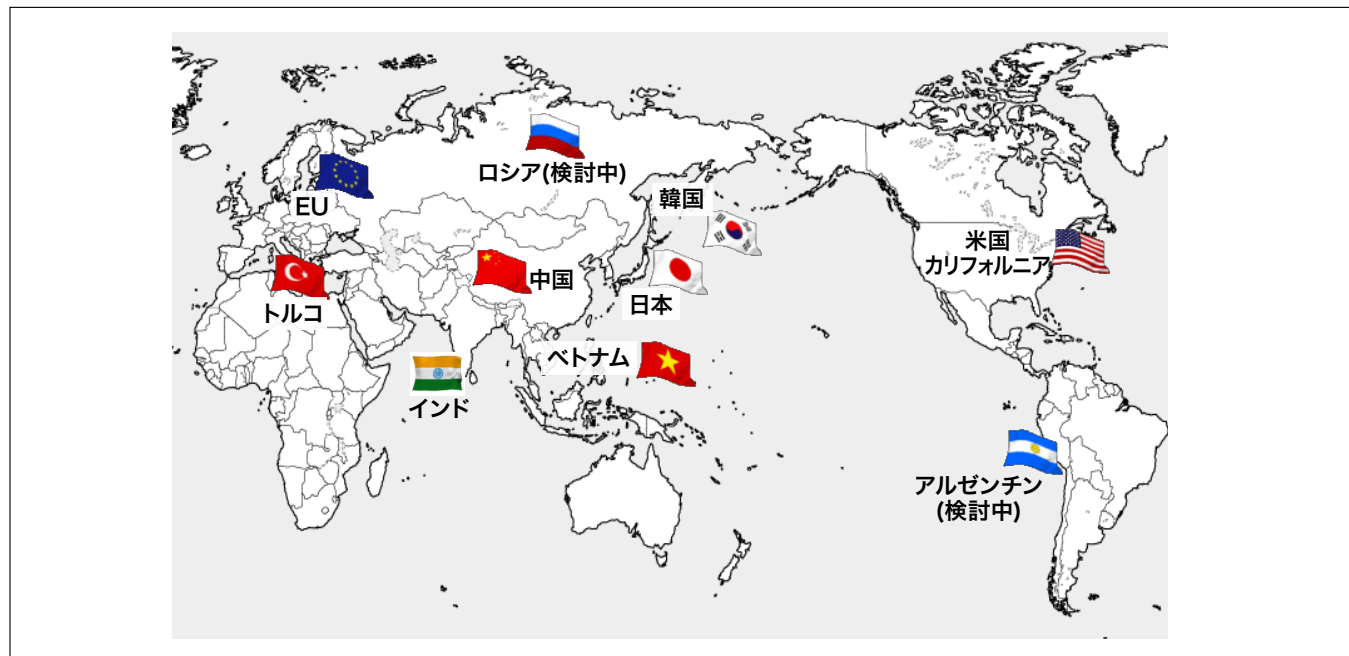


図1 製品含有化学物質規制に取り組む国や地域

2. RoHS指令の発足からRoHS II への移行

RoHS 指令は、2003 年 1 月に 2002/95/EC¹⁾として公布、2006 年 7 月に施行された欧州連合の電気電子機器製品に関する化学物質規制である。この指令は、各企業の製品含有化学物質管理に対して、大きな衝撃を与えると同時に、多くの国や地域に対して影響を与えている。RoHS 指令の目的は、電子・電気機器廃棄物による環境負荷を低減することであり、具体的には、Pb, Cd, Hg, Cr⁶⁺, 特定臭素系難燃剤 2 種 (PBB, PBDE) の 6 物質の製品への使用を制限することから始まった。その最大許容濃度は、Pb, Hg, Cr⁶⁺, PBB, PBDE は、0.1wt%, Cd は、0.01wt% である²⁾。ただし、一部特定用途に関しては、適用を除外する項目があり、定期的に見直しが実施される。

RoHS 指令の改正案は、2011 年 7 月 1 日に EU 官報にて公布、7 月 21 日に施行された。旧 RoHS 指令(2002/95/EC 通称“RoHS1”)は、2013 年 1 月 3 日から改正 RoHS 指令³⁾(2011/65/EU 通称“RoHS2”)に置き換わった。RoHS1 と RoHS2 との主な違いは、次のようになる。

1) 対象範囲

RoHS1 では、対象範囲が、1 ～ 10 のカテゴリーに限定されていたが、RoHS2 では、すべての電気および電子機器 (EEE)、ケーブルおよびスベアパーツへ段階的に拡張するとされている。

2) 新規物質の制限

2015 年 6 月 4 日に制限物質追加に関する官報が公布され⁴⁾、前述の 6 種類の物質に加え、以下 4 種のフタル酸エステル類が制限物質として追加された。

- ・フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)
- ・フタル酸ジブチル (DBP)
- ・フタル酸ブチルベンジル (BBP)
- ・フタル酸ジイソブチル (DIBP)

この官報⁴⁾によれば、「医療機器及び監視用機器などの電気電子機器 (カテゴリー 8, 9) は 2021 年 7 月 22 日から、それ以外の電子電気製品 (カテゴリー 1 ～ 7, 10, 11) は 2019 年 7 月 22 日から適用される。」との記載になっている。

3) 情報伝達

RoHS 指令の対象製品であって指令の要求に適合している場合は、CE マークの製品貼付、適合宣言書、技術文書の作成が必要とされている。

3. RoHS指令以外の製品含有に関わる主な化学物質規制

3.1 日本

資源有効利用促進法は、2006 年 3 月に政令改正、4 月に省令改正が行われた。改正政省令によって、下記 7 品目に欧州 RoHS 指令と同様の 6 物質の含有がある場合は、含有情報の提供が義務付けられた (2006 年 7 月より施行)。

表 1 に含有マーク表示が義務付けられている 7 品目を示す。

表 1 資源有効利用促進法改正政省令により含有マーク表示が義務付けられている 7 品目 (2015 年 5 月現在)

パーソナルコンピュータ
ユニット形エアコンディショナ
テレビ受像機
電気冷蔵庫
電気洗濯機
電子レンジ
衣類乾燥機

J-Moss⁵⁾ は、電気電子機器に含有される化学物質の表示に関する JIS 規格の略称である。資源有効利用促進法の政省令では、現在この J-Moss を引用し、表示の詳細を規定している。

3.2 欧州

3.2.1 REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 規則²⁵⁾

REACH 規則⁶⁾は、2007 年 6 月 1 日に発効した化学物質の総合的な登録、評価、認可、制限の制度である。

①登録

- ・製造者または輸入者は、化学物質を EU 域内で年間 1t 以上製造、または輸入する場合、既存化学物質、新規化学物質に関わらず登録を義務付け。
- ・製品中から意図的に放出される物質は、「物質」「調剤」と同様に登録義務が発生。
- ・登録義務のある者は、EU 域内の製造者・輸入者、もしくは EU 域外の製造者が指名する EU 域内に拠点のある「唯一の代理人」。

②評価

- ・登録一式文書の評価では「登録一式文書の法令適合性の点検」、「試験提案の審査」を実施。
- ・CMR (発がん性、変異原性、生殖毒性があるとされる物質)、PBT (難分解性、生物蓄積性、毒性のある物質) や vPvB (極めて残留性・蓄積性の高い物質) などの高懸念物質や年間 100 t 以上の広範囲かつ拡散的な暴露をもたらす用途などの危険性に分類される。

③認可

- ・高懸念物質を使用または上市する場合、特定された用途ごとに化学品片の許可を得る必要あり。
- ・製造者、輸入者、川下企業は、高懸念物質の代替物質、代替技術の考慮必要。

④制限

- ・人の健康や環境にとって、受け入れられないリスクのある物質の製造、上市および使用は、EU 全域で制限条件を付けたり、必要があれば禁止。

また、REACH 規則には、登録義務と並んで、製品中の含有物質に対しては、届出の義務が発生する。

対象となる物質は、本規則の candidate list (付属書 XIV 掲載候補リスト) 掲載物質 (SVHC: Substances of Very High Concern) であり、当該物質が年間 1 t 以上含有 (0.1 wt%) される成型品の製造・輸入者は、届出が必要。しかし、この場合、すでに登録されている用途で当該物質を使用する場合、届出不要。

3.2.2 ELV (End-of Life Vehicles Directive) 指令⁷⁾

欧州における、使用済み自動車環境に与える負荷を低減するための指令である。対象製品は自動車であり、その部品や材料における、Pb、Hg、Cd、Cr⁶⁺の 4 物質の含有を規制している。制限値は、Cd が 0.01 wt% で、その他は 0.1 wt% である。要求事項の特徴としては、使用済み自動車をそのまま破碎してしまうとリカバリー処理ができなくなり、有害物質の分別もできなくなるため、使用済み自動車を処理する際、まずはコンポーネントをすべて取り外すことを求めている。また、燃料、オイル、ガス、バッテリー、キャタライザーなども使用済み自動車から除くことも定められている。

3.3 中国

中国版 RoHS と呼ばれる「電子情報製品污染制御管理弁法」⁸⁾は、中国国内にて生産、販売、また輸入された電子情報製品 (部品、材料、生産設備等を含む) を対象とし、2007 年 3 月より施行されている。規制される物質は、欧州の RoHS 指令と同様 6 物質であり、規制値も Cd が 0.01 wt%、その他の 5 物質は 0.1 wt% である。また、この法律では、欧州 RoHS のように適用除外を設けていない。規制の方法は、二段階に分かれており、第一ステップは、2007 年の施行とともにスタートしている。

第一ステップは、有害物質の製品含有情報表示を以下のような内容で要求している。

- ・製品中の有毒、有害な物質または元素を表示し、それらの名称、含有量、それが存在する部品およびリサイクルの可否等を明記 (管理弁法 13 条)
- ・環境保護使用期限を表示 (管理弁法 11 条)
- ・製品の包装材上に包装材料の名称を表示 (管理弁法 14 条)

第二ステップは、強制製品認証管理であるが、2015 年 5 月時点では運用に至っていない。実施された場合の主な要求事項は以下の通りである。

- ・電子情報製品污染抑制重点管理目録による管理を実施し、収載される製品に対して " 強制的な製品認証 " 管理を実施 (管理弁法 18, 19 条)

3.4 米国/カリフォルニア州

これまで、米国 / カリフォルニア州は、製品含有化学物質に関わる取り組みとして、プロポジション 65, SB20/SB50, AB2202 などの規制に取り組んできたが、2013 年 8 月 AB1879 の実施規則として Safer Consumer Products 規則 (SCPR)⁹⁾ が承認されており、同年 10 月 1 日に発効されている。

適用範囲は、特例を除きカリフォルニア州内における商品の流通に乗せられる全ての消費者向け製品に適用される。本規則は、以下 4 つのステップでの進捗を予定している。

表2 SCPRの4つのステップ

Step1：化学物質の特定	→ 候補化学物質リスト
Step2：懸念化学物質を含む優先製品の特定制	→ 優先製品リスト
Step3：代替評価	→ 代替手法検討
Step4：規制対応	

欧州REACH規則同様多種の物質が規制されることが想定されており、今後注意が必要である。

4. 製品中の規制化学物質分析

4.1 分析の概要

製品含有化学物質の分析を行う場合、最初に調査の目的を明確にし、必要な操作を選択することが必要となる¹⁰⁾。IEC 62321 part1¹¹⁾では、図2に示すようなフローチャートで、これをガイドしている。自分が取り扱う製品の形状や性状を良く把握し、分析に着手することが大切であると述べている。

なお、RoHS 指令の特徴のひとつとして、化学物質を管理する分母の定義を“Homogenous material means a unit that can not be mechanically disjointed in single materials”と定め、均質物質ごとに規制対象物質の濃度を確認することを原則としている(図3)。

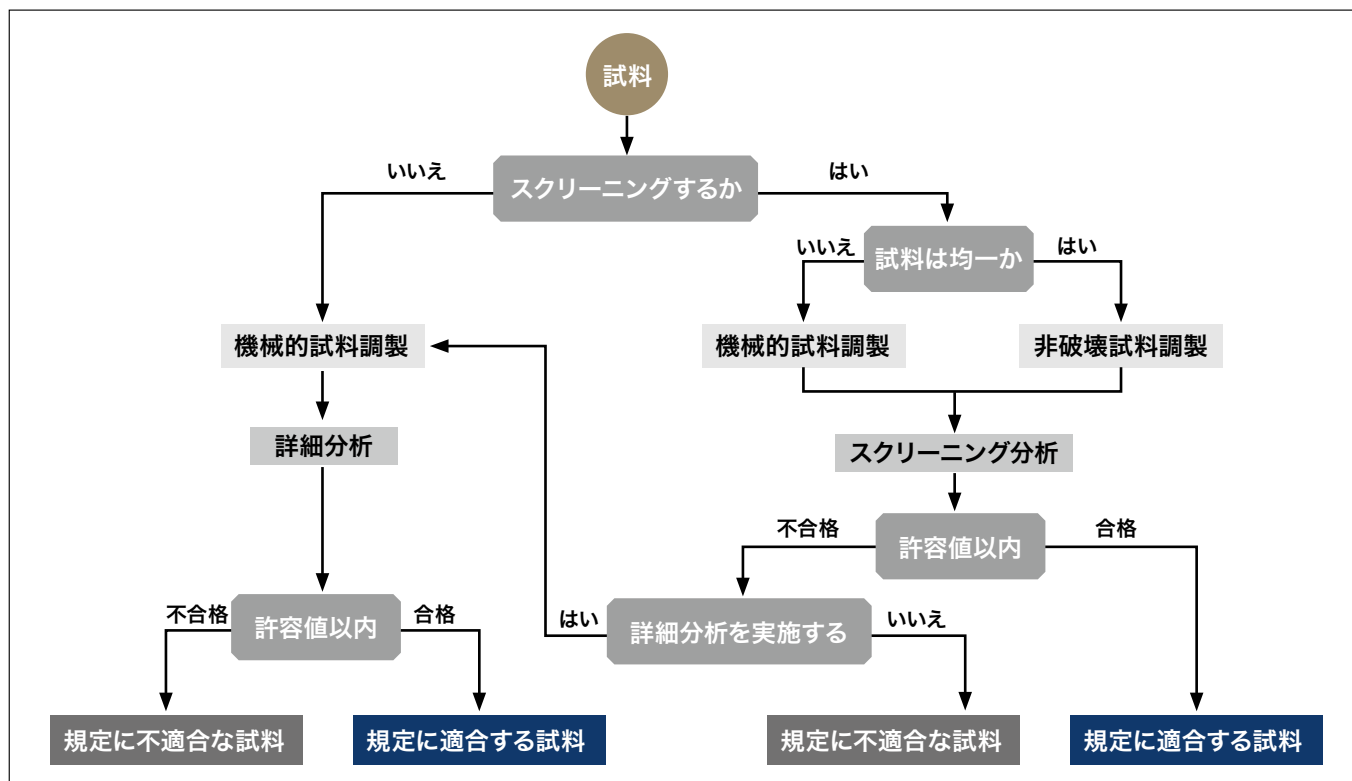


図2 試験方法フローチャート

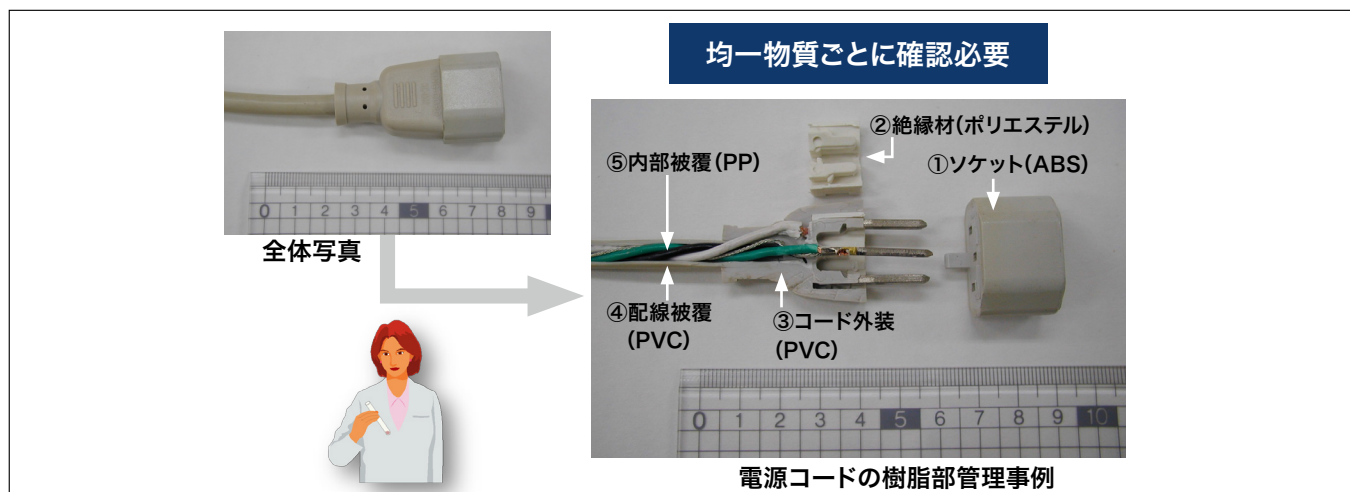


図3 均一物質へサンプルを分けた事例

測定は、表3に示すとおり、スクリーニングと詳細分析に分けられる²⁷⁾。常に効率向上を求められる生産工程の中で、比較的簡易なスクリーニング分析の活用は、重要な意味を持っており、生産性をできるだけ損なうことなく、適切な検査を行うために、有効な手段となり得る。

表3 製品含有化学物質の分析方法¹¹⁾

物質名	スクリーニング分析法	詳細分析法
カドミウム	・蛍光X線分析法 (IS part3-1) 波長分散型蛍光X線分析法 WDXRF エネルギー分散型蛍光X線分析法 EDXRF	・ICP-OES ・ICP-MS ・AAS (IS_part5)
鉛		・ICP-OES ・ICP-MS ・CA-AA ・CV-AFS (IS_part4)
水銀		
六価クロム	・蛍光X線分析法 (WDXRF, EDXRF) ただしTotal Crとして検出 (IS part3-1) Cr ⁶⁺ としての検出不可	・ジフェニルカルバジド 吸光光度法 ・IC (イオンクロマト) (part_7-1、7-2) 現段階では、ISではない。
PBB、PBDE	・蛍光X線分析法 (WDXRF, EDXRF) (IS part3-1) ・燃焼-イオンクロマト法 (IS part3-2) 上記方法いずれもTotal Brとして検出。PBB、PBDEとしての検出は不可	・GC-MS ・高分解能GC-MS (part_6) 現段階では、ISではない。

4.2 サンプルング

サンプルングに関しては、IEC62321 part2¹²⁾などを参考に、より多くの知見を収集したうえで実施する必要がある。収集する情報としては、

- ・製品 / 部品 / アセンブリの組み合わせ状況、均質物質レベルでのサンプルング及び分析の現実性
 - ・規制物質と許容値の把握
 - ・除外項目の有無
 - ・製品構成部品 / アセンブリ / 材料について、基本情報の有無
 - ・製品もしくは類似製品の評価実績
 - ・材料部品における夾雑物の存在情報
 - ・スクリーニング分析の履歴
 - ・構成部品、材料サプライヤーにおけるプロセス管理実績及び懸念される履歴有無
- などがあげられ、これらの情報により、サンプルングの範囲、頻度などを絞り込む必要がある。

4.3 スクリーニング分析

分析を行う場合、装置の感度などに注目しがちであるが、目的により適切な分析方法を選択することが重要である。製品含有化学物質の品質管理では、スクリーニング時に含有の有無を判断できるケースがあり、生産工程における作業量や経費を低減することができる。

スクリーニングにあたっては、表3に示したように、蛍光X線分析法¹³⁾(EDXRF, WDXRF)や燃焼-イオンクロマトグラフ法¹⁴⁾などが有用である。スクリーニングは、試料形状、材質等で分析精度が大きく変動することを考慮し、分析対象試料ごとにばらつきの許容範囲を決め、測定値を管理する必要がある。

また、効率的なスクリーニングを行う場合、サンプルの測定部分の画像を取り込むと同時に蛍光X線分析をスキャンしながら行い、面情報を得る方法がある。図4～11に測定事例を示す。面情報として、多種の化学物質の分布情報が得られるため、画像と照らし合わせることで、規制物質の存在を確認することができる。また、箇所が特定できることから、除外項目か否かの判断も容易になる。これらの情報は、図12に示すような、元素マッピング機能を備えたエネルギー分散型蛍光X線分析装置により得られる。

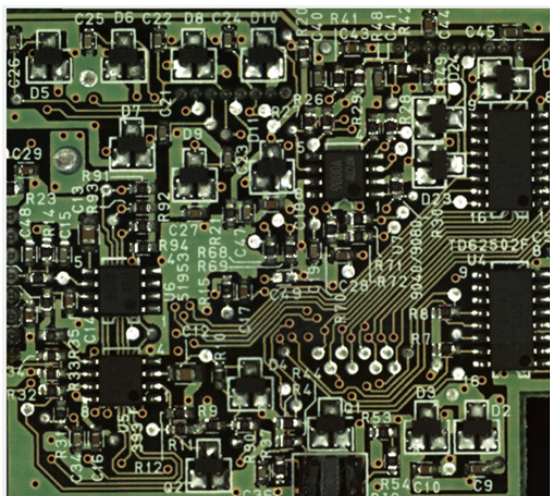


図4 試料画像

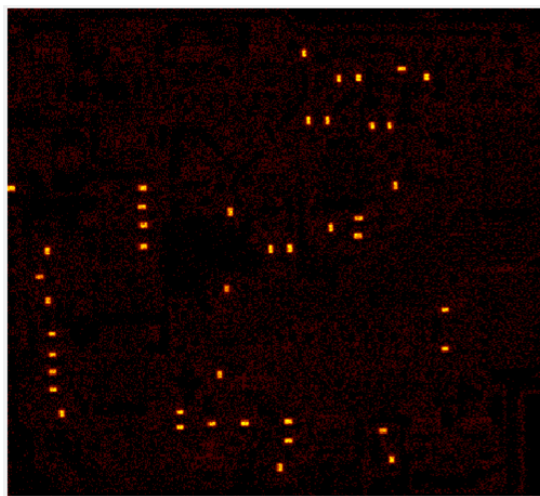


図5 鉛の検出部(元素マッピング)

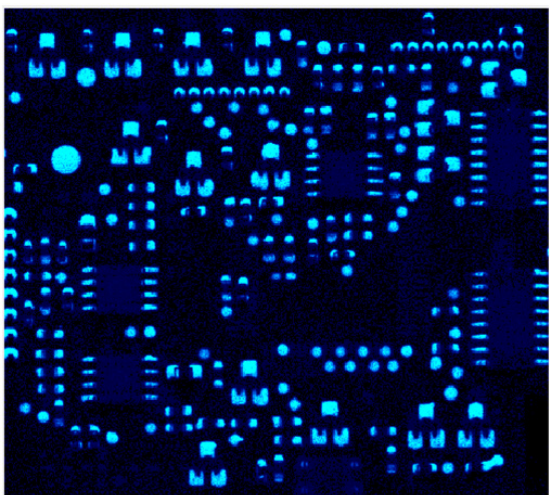


図6 錫の検出部(元素マッピング)

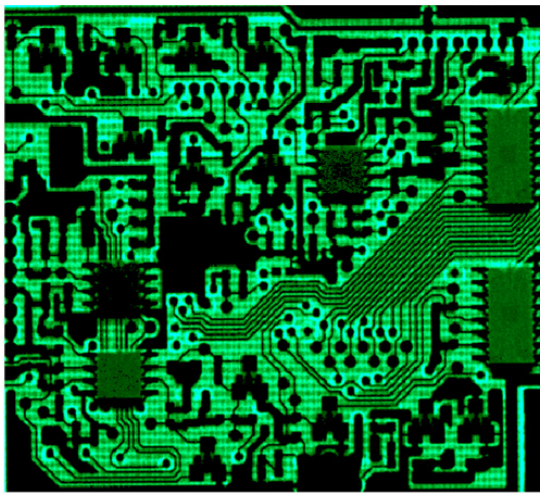


図7 臭素の検出部(元素マッピング)

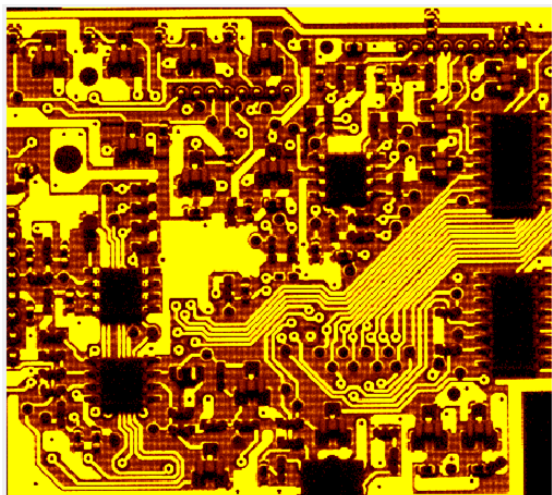


図8 銅の検出部(元素マッピング)

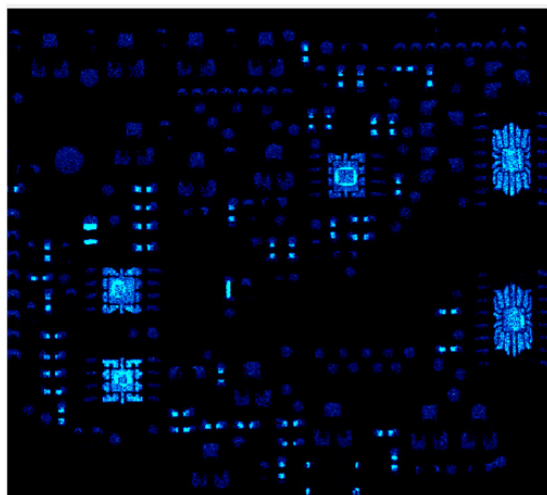


図9 銀の検出部(元素マッピング)

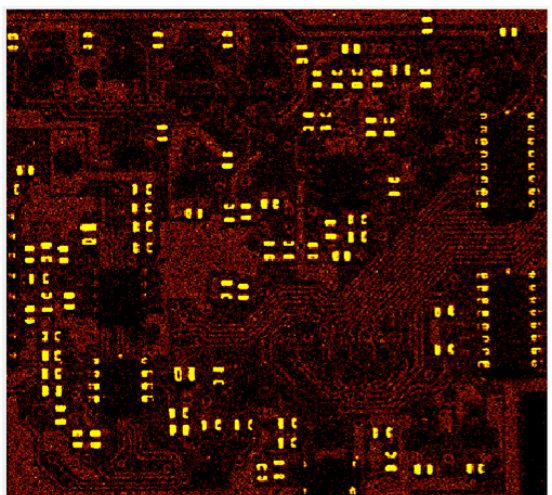


図10 ニッケルの検出部(元素マッピング)

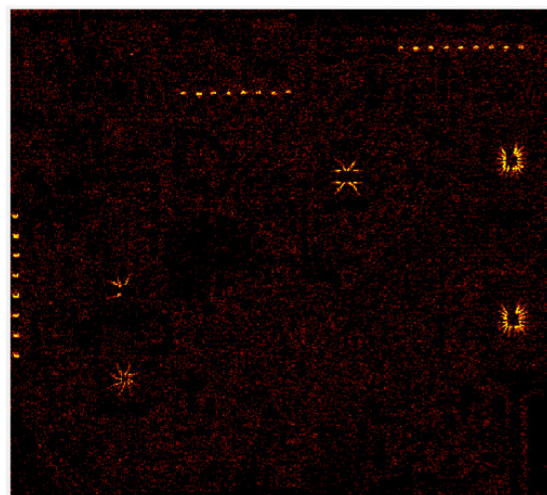


図11 金の検出部(元素マッピング)



図12 元素マッピングが可能な蛍光X線分析装置(日立ハイテクサイエンス社製 EA6000VX)

4.4 詳細分析

詳細分析に関しては、表 4 に示すような機械的な試料調製方法と化学的な試料調製方法が必要となる。

樹脂などの試料調製方法では、液体窒素を使い凍結させた試料を粉碎する方法¹⁵⁾がある。比較的やわらかく微粉碎が難しい試料には、有効である。また、化学的な試料調製方法としては、マイクロ波を利用した分解方法¹⁶⁾を利用するケースが多くなっている。この方法は、密閉された容器にサンプルと酸などの溶媒を加え、専用装置に設置することにより、高温高压環境下での分解処理を可能とするものである。図 13 にマイクロウェーブ分解装置の概観を示す。

表4 製品含有化学物質分析における試料調製方法¹¹⁾

作業 素材種	金 属	ポリマー(合成樹脂等)	電子部品
機械的試料調整	1)直接測定 2)粉碎	1)直接測定 2)粉碎	1)粉碎
化学的試料調整	1)酸分解 2)マイクロ波分解	1)酸分解 2)マイクロ波分解 3)乾式灰化 4)溶媒抽出	1)酸分解 2)マイクロ波分解 3)乾式灰化 4)溶媒抽出

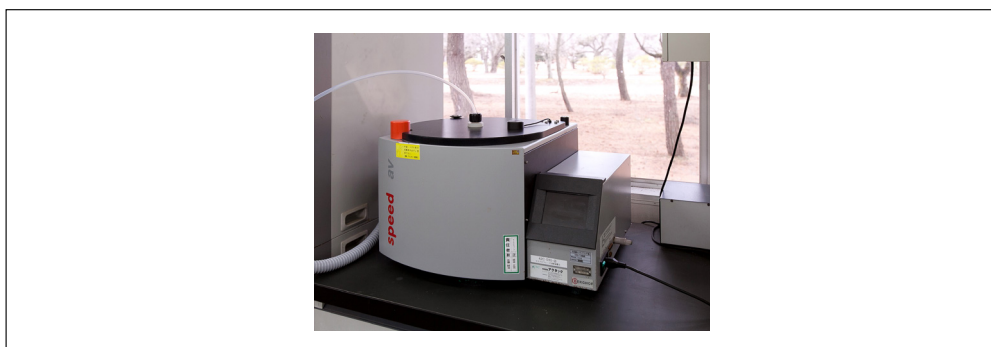


図13 マイクロウェーブ分解装置概観

また、PBB、PBDE のように有機物成分を分析する場合、試料から抽出操作を行う。抽出操作には、ダイオキシン類などの分析でも使用するソックスレイ抽出装置（図 14）や高温高压下で使用可能な高速溶媒抽出装置¹⁷⁾を一般的に使用する。



図14 ソックスレイ抽出装置概観

詳細分析は、表3に示した一般的に用いられる装置を使用して測定される^{18~20)}。比較的容易に測定できると楽観視しがちであるが、現在、各製品のサプライチェーンは、世界中に広がっており、これらの分析に関する装置や手法が完全に浸透するまでには、時間がかかるものと考えられる。IEC62321を規格化するにあたり、複数の国や地域から試験所を選択し、測定値のばらつきをチェックする取り組みがある。分析方法の妥当性を見極める上でも重要であるが、実際の分析を経験する上でも、貴重な機会であり、このような取り組みを継続させることが、技術の浸透を図る意味でも重要と考える。中でも、六価クロムの分析に関しては、再現性の向上を議論する報告^{21, 22)}が存在し、注意を要することがわかる。IEC62321の編集にあたっては六価クロムの分析方法は2015年5月現在で、まだIS(国際標準)化には、至っていない。

5. 今後の展開

今後、製品含有化学物質規制対象となりうる化学物質とその分析方法について次に紹介する²⁶⁾。すでに、2.で述べているが、RoHS指令の追加物質として、フタル酸エステル類4種類が追加された⁴⁾。一般に、フタル酸エステル類は、樹脂、塩化ゴム用の可塑剤や塗料、顔料、接着剤、潤滑剤に対する添加剤として用いられている。おもちゃや食器などに含有するフタル酸エステル類の分析方法としては、溶媒抽出/ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法を使用する方法が多く採用されている。日本では、厚生労働省通知(平成22年9月6日付)「食安発0906第4号の別添」(溶媒浸漬抽出法)、米国では、CPSC-CH-C1001-09(超音波抽出法)、欧州では、EN 14372:2004(ソックスレー抽出法)などが、一般的に使用されている方法である。現在、IEC/TC111WG3で電気電子製品を対象とした、フタル酸エステル類の分析方法が議論されており、十分な検討の後、IEC62321part8として国際規格化される予定である。

しかしながら、製品製造現場で行う管理分析としては、上述の詳細分析は少々手間がかかり、前処理を含めた分析操作には一定の技術力が要求される。また、フタル酸エステル類は、建材などにも多く使用されてきており、不用意な溶媒の保管などにより、抽出溶媒を汚染してしまい、測定結果に対し混乱をまねく恐れがある。製品製造工程や受入現場での品質管理分析などが今後増加することが予測されるが、正しい知見と管理の下、評価を進めることが、より一層求められる。

一方で、サンプルを加熱する専用の炉とGC/MSを直列に繋いだ熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析(Py-GC/MS)などにより比較的簡易にスクリーニング測定する手法も管理分析として取り込まれている^{23, 24)}。製品製造に過剰な負荷をかけることがないスクリーニング分析の確立は重要である。IEC62321part8の中では、詳細分析にあわせ、このようなスクリーニング分析方法に関しても検討が進められている。

今後、注目されている物質としては、化審法の第一種特定化学物質に入ったヘキサブromシクロデカン(HBCD又はHBCDD)や欧州REACH規則で制限物質として規制されている多環芳香族炭化水素(PAH)などがあげられ、今後IEC62321の規格作成を実施しているIEC/TC111WG3でも議論が予定されている。

6. おわりに

化学物質を適切かつ効果的に使用する上で製品含有化学物質の情報提供や各種規制は重要であり、今後も世界中に広がるものと考えられる。

現在、電気電子製品や自動車など、製品のサプライチェーンは、世界中に広がっている。製品含有化学物質の管理やエンドユーザーの安全安心を担保するためには、ステークホルダーに対する情報提供にあわせ、客観的な立場での分析法の確立も重要である。

また、規制物質の代替化後の製品の信頼性評価も今後求められるポイントである。

参考文献

- 1) EU官報, 2002/95/EC RoHS指令, DIRECTIVE on the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment.
- 2) EU官報, 2005/618/EC.
- 3) EU官報, 2011/65/EU.
- 4) EU官報, 2015/863/EU.
- 5) J-Moss, (JIS C 0950:2008)「電気・電子機器の特定の化学物質の含有表示方法 (the marking for presence of the specific chemical substances for electrical and electronic equipment)」.
- 6) REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL (2006.12.18) .
- 7) ELV指令, End-of Life Vehicles Directive
Directive 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 September 2000 on end-of life vehicles.
- 8) (参照) JEITA 環境委員会
<http://home.jeita.or.jp/eps/epsChinaRoHS.html>
- 9) 環境省/ 化学物質国際対応ネットワーク 講演会資料 (2013年5月・東京) .
- 10) 日立グループ, 「RoHS 指令対応カドミウム・鉛・水銀・六価クロム・特定臭素系難燃剤 (PBB・PBDE) の分析ガイドラインVer. 2.0」 (2010年3月) .
- 11) IEC 62321-1/Ed.1 (IS) - Part 1: Introduction and overview.
- 12) IEC 62321-2/Ed.1 (IS) - Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation.
- 13) IEC 62321-3-1/Ed.1 (IS) - Part 3-1: Screening test methods – Screening of electrotechnical products for lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry.
- 14) IEC 62321-3-2/Ed.1 (IS) - Part 3-2: Screening test methods – Screening of total bromine in polymers and electronics by combustion– Ion chromatography (C-IC) .
- 15) 橘熊野, 「凍結粉碎法を用いた粉体試料の調製とその利用」和工技, TECHNORRIDGE, 282 (2009) .
- 16) 「マイクロ波試料分解装置を用いた定量分析について」あいち産業科学技術総合センターニュー, 2014年1月号.
- 17) 伊藤浩平, 小林孝裕, 峯村由紀子, 「ポリ臭素化ビフェニール (PBB) 及びポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) の分析法検討」第13回環境化学討論会 (2004年静岡) .
- 18) IEC 62321-4/Ed.1 (IS) - Part 4, Determination of mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICPOES and ICP-MS.
- 19) IEC 62321-5/Ed.1 (IS) - Part 5, Determination of cadmium, lead, and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICPOES and ICP-MS.
- 20) IEC 62321-6/Ed.1 (FDIS) , Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) .
- 21) 佐々木, 中澤, 田中, 土井, 浦崎, 「東京都立産業技術研究センター研究報告」, 第7号 (2012) .
- 22) 白崎, 和久井, 「表面技術」, Vol.58, No.7 (2007) .
- 23) 浅井, 杉立, 金井, 第16回環境化学討論会予稿集, 103 (2007) .
- 24) 小田桐, 湯沢, 渡辺, 日本分析化学会第59年会 (2010) .
- 25) 大津聡, 「欧州REACH規則概要とその対応」環境と測定技術, Vol.35, No.6 (2008) .
- 26) 日立パワーソリューションズ, 「フタル酸エステル類分析について」.
<http://green.atengineer.com/pr/hitachi-kyowa/20141208001.html>
- 27) 日立パワーソリューションズ, 「RoHS, REACH及びグリーン調達等規制物質」.
http://www.hitachi-power-solutions.com/analysis/analysis_measurement/life/rohs/index.html