

改正RoHS指令の動向と 新規対象物質の分析方法について

日本電子株式会社

MSアプリケーション部 橋本 将宏

発表内容

- 改正RoHS指令について
- 熱脱着/GC/MSと溶媒抽出/GC/MSについて
- JEOLがお勧めする測定方法について
- メンテナンスについて
- まとめ

RoHS指令

RoHS(ローズ)指令は、電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての欧州連合(EU)による指令である。

2003年2月にWEEE指令と共に公布、2006年7月に施行された。

RoHS/WEEE指令

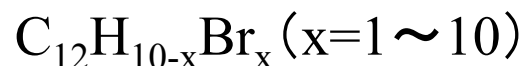
材料中の鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、PBBそしてPBDE の6種類が規制対象(含有制限:0.1wt%=1000ppm)。※現在はカドミウムのみ100ppm

<臭素系難燃剤>

- ・PBDE(ポリ臭素化ジフェニルエーテル)



- ・PBB(ポリ臭素化ビフェニル)



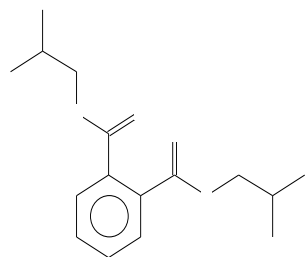
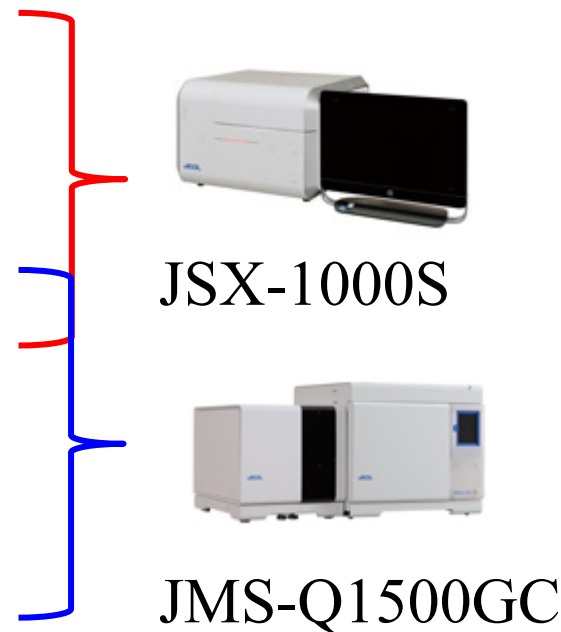
PBDEの例(DecaBDE)

改正RoHS指令 (RoHS2)

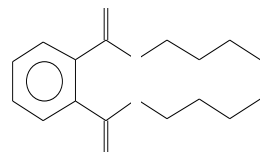
2015年6月に4種類のフタル酸エステル類が追加された。

- 鉛
- 水銀
- カドミウム
- 六価クロム
- ポリ臭化ビフェニル(PBB)
- ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)
- New* ●フタル酸ジイソブチル(DIBP)
- New* ●フタル酸ジブチル(DBP)
- New* ●フタル酸ブチルベンジル(BBP)
- New* ●フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)

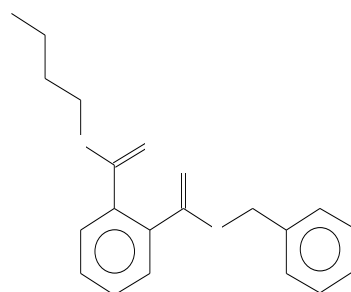
* ●:GC/MSの測定対象化合物



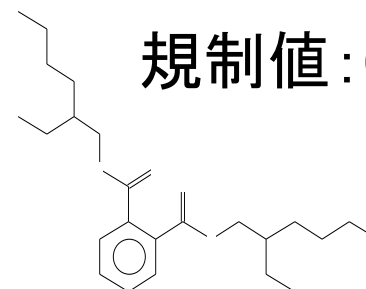
DIBP



DBP



BBP



DEHP

規制値: **0.1%**(w/w)

改正RoHSで追加されたカテゴリー

製品をEU域内に輸出する場合、2019年7月22日(カテゴリー8、9については2021年7月22日)までに、含有制限を順守しなければならない。

カテゴリー

1. 大型家庭用電気製品
2. 小型家庭用電気製品
3. IT及び通信機器
4. 民生用機器
5. 照明装置
6. 電気電子工具
7. 玩具、レジャー、スポーツ用品
- 8. 医療機器**
- 9. 産業用を含む、監視及び制御機器**
10. 自動販売機
- 11. 上記カテゴリーに入らない
その他の電気電子機器**

* カテゴリー8, 9, 11が2014年に追加された項目

フタル酸エステル類の分析法について

- ・PBBやPBDEと異なり、炭素、水素、酸素のみで構成される化合物であるため、蛍光X線でのスクリーニングは不可能。

スクリーニング分析



熱脱着(Py)/GC/MS

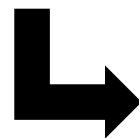
精密定量分析



超音波抽出/GC/MS

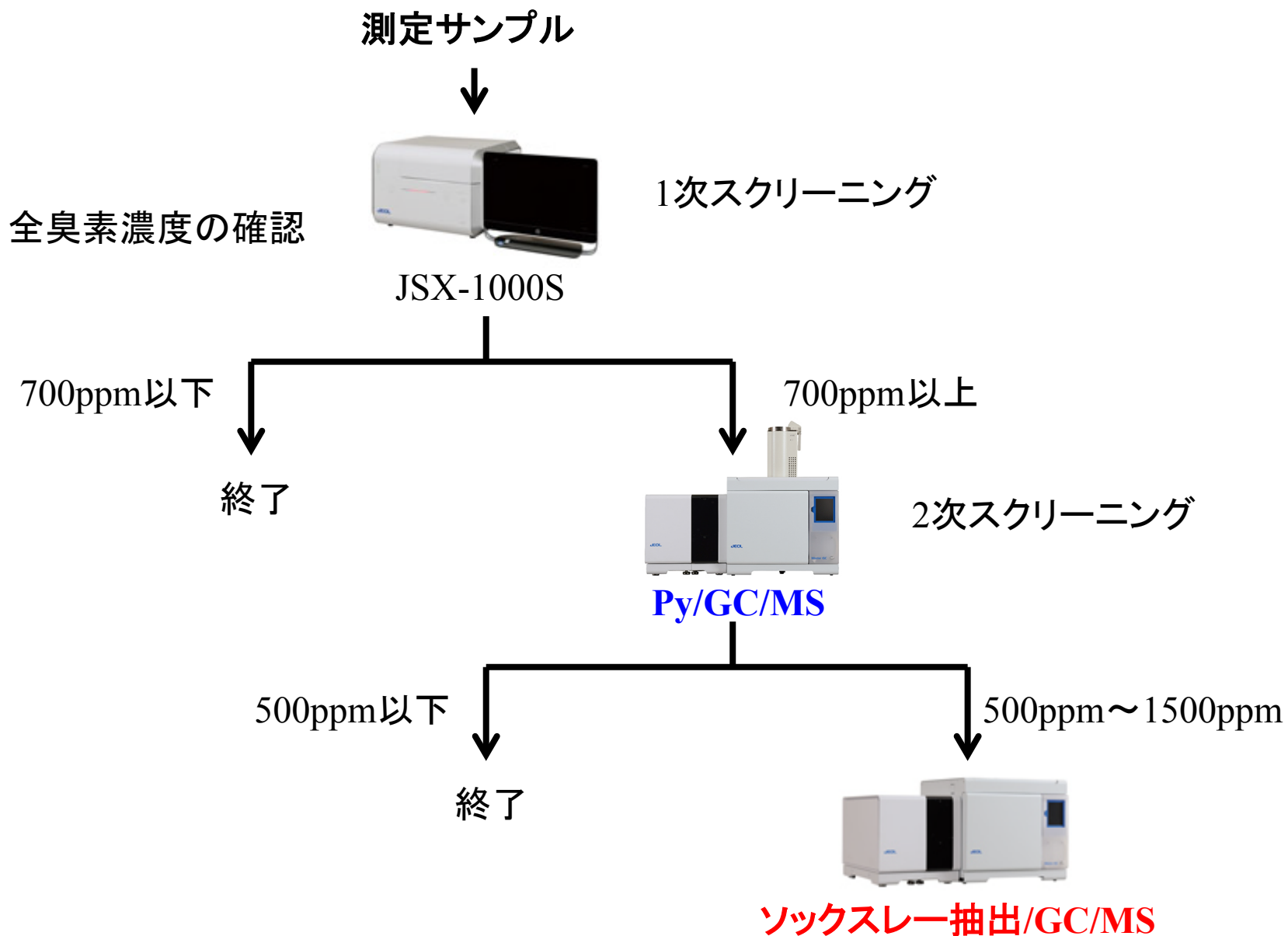
ソックスレー抽出/GC/MS

- ・測定対象試料が広範囲に及ぶ可能性がある。

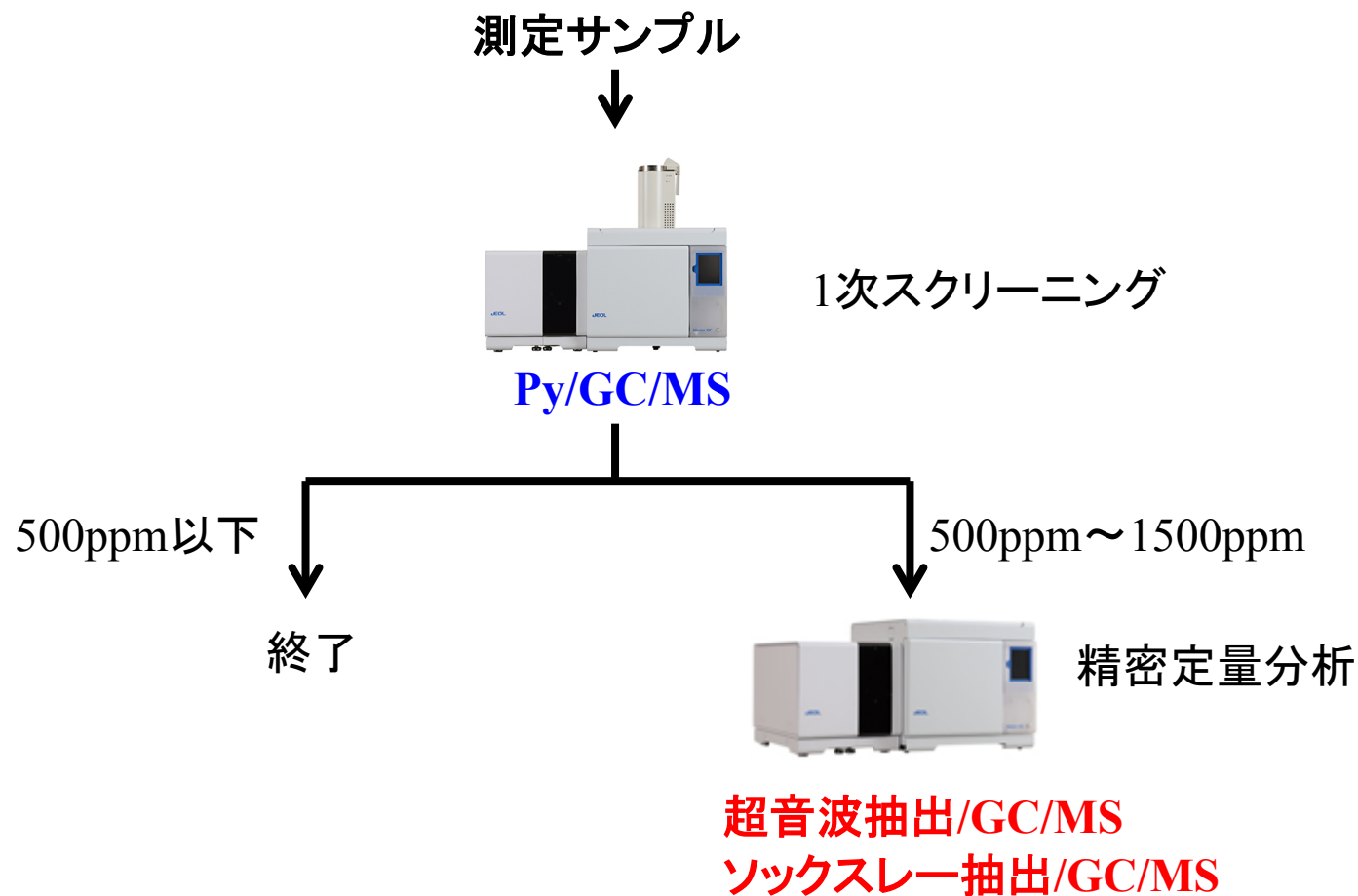


スクリーニング分析が必要。

PBDE・PBB分析の測定の流れ

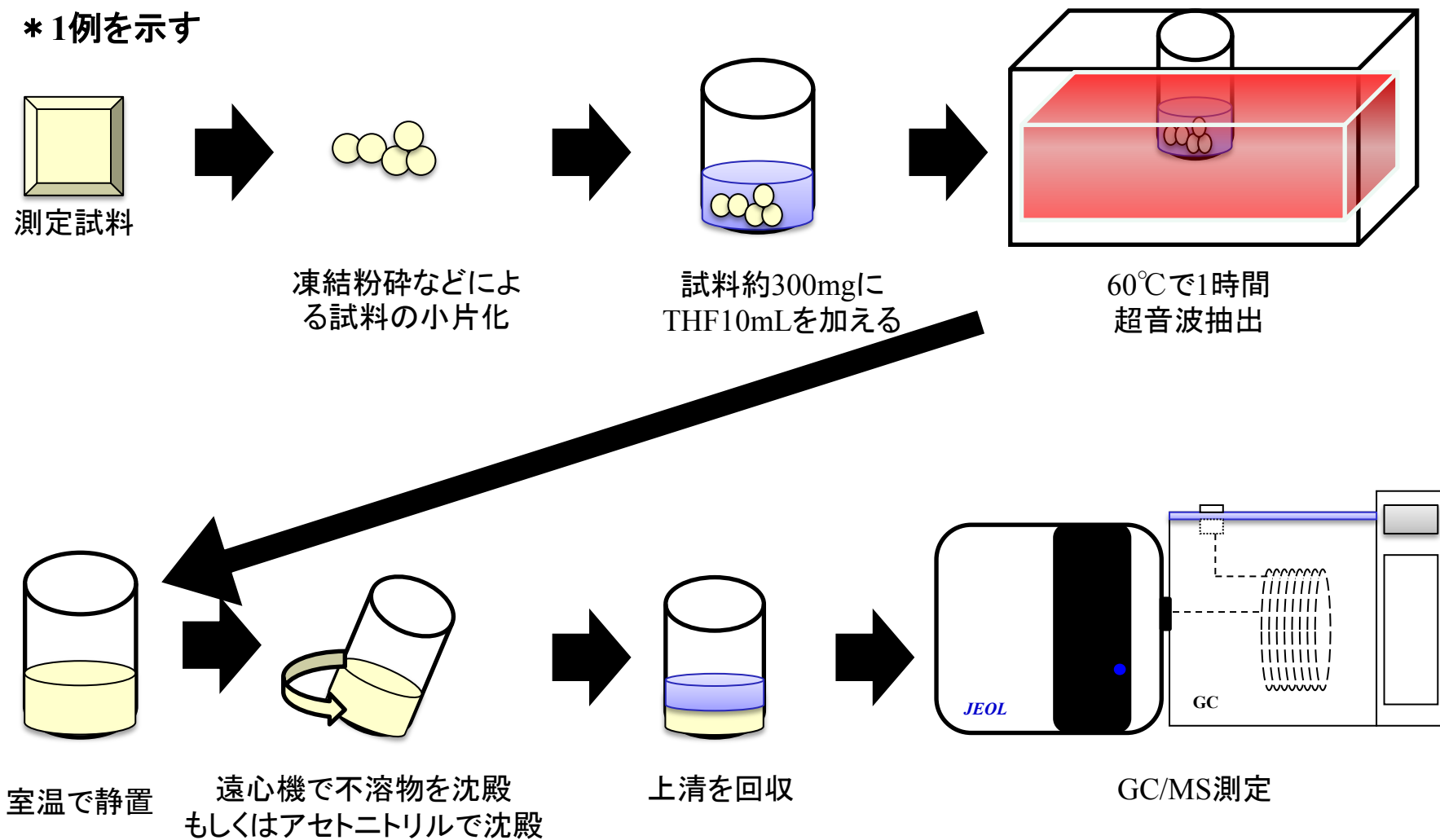


フタル酸エステル類分析の測定の流れ

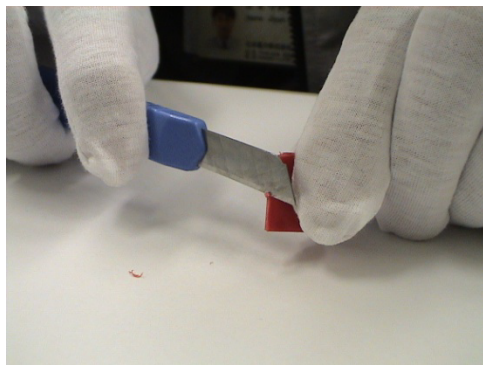


超音波抽出/GC/MSの測定までの流れ

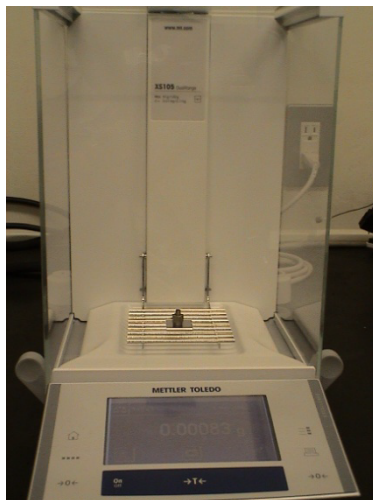
* 1例を示す



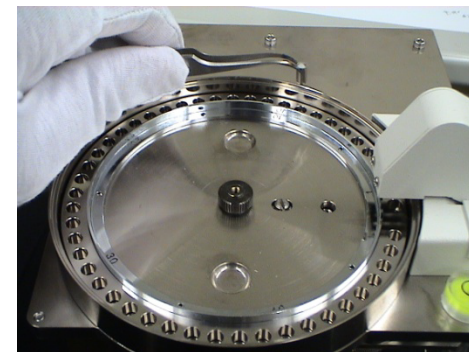
Py/GC/MSの測定までの流れ



試料の小片化
0.5mg程度



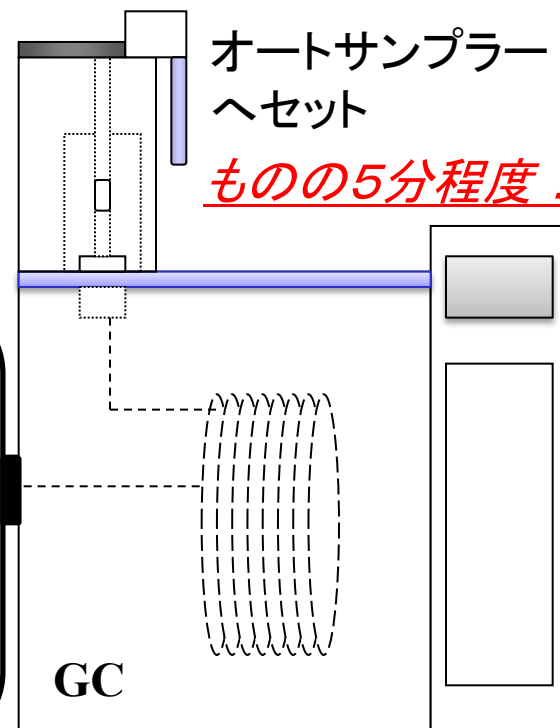
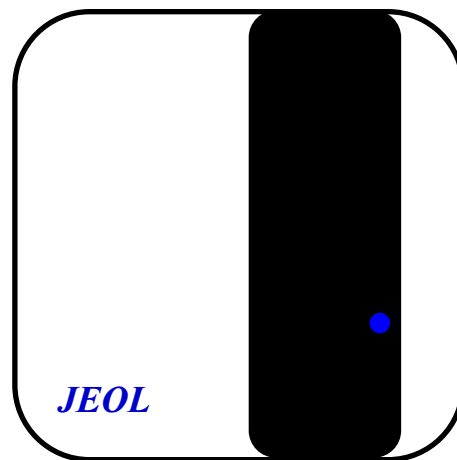
試料量の秤量
($\pm 0.01\text{mg}$ 精度の天秤)



オートサンプラー
へセット
ものの5分程度!



試料カップへ

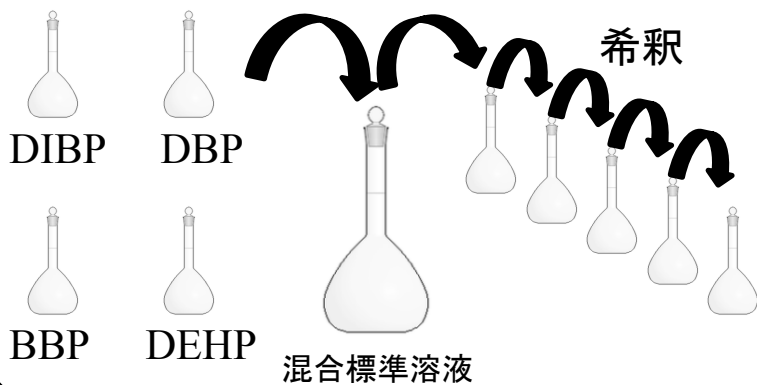


測定時間は約30分

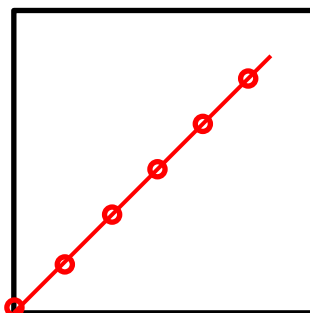
標準試料の調製と測定の流れ

溶媒抽出/GC/MS

①標準溶液の調製



②検量線の作成

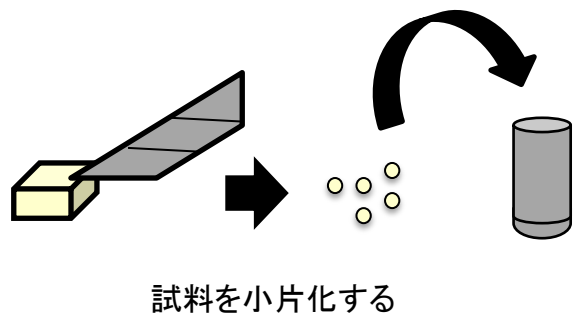


③実試料の定量

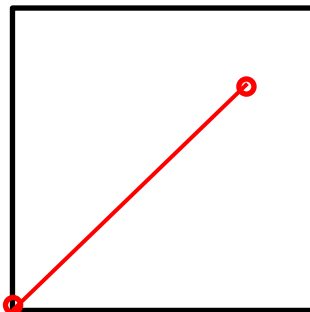


Py/GC/MS

①標準試料の準備



②検量線の作成

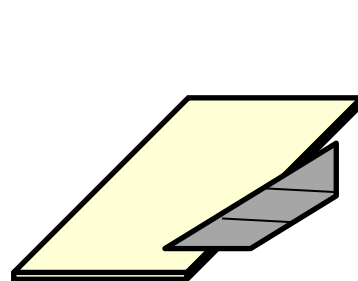
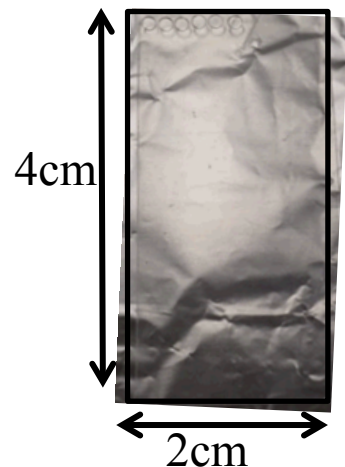


③実試料の定量

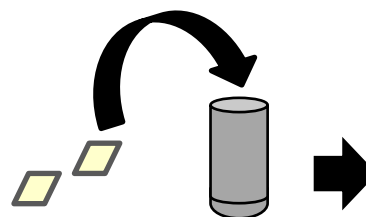


スクリーニング分析で用いる標準試料

●フィルムタイプ

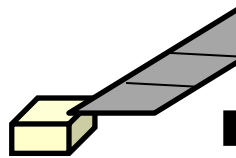
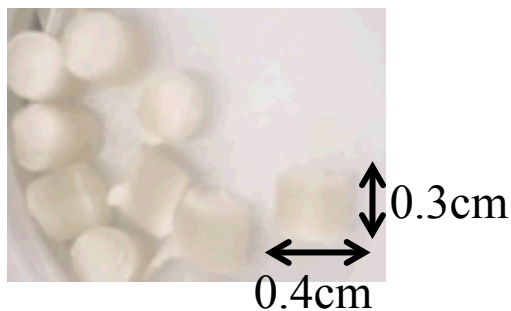


①試料を小片化する

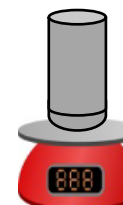
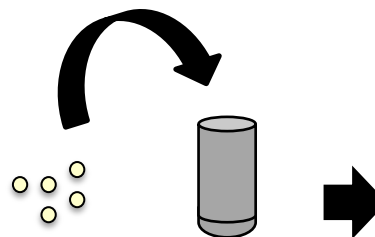


②試料を秤量する

●ペレットタイプ



①試料を小片化する



②試料を秤量する

- 1年保証
- 試料はなくなっていくため、再度購入する必要がある。

標準試料に含まれるフタル酸エステル類

●フィルムタイプ

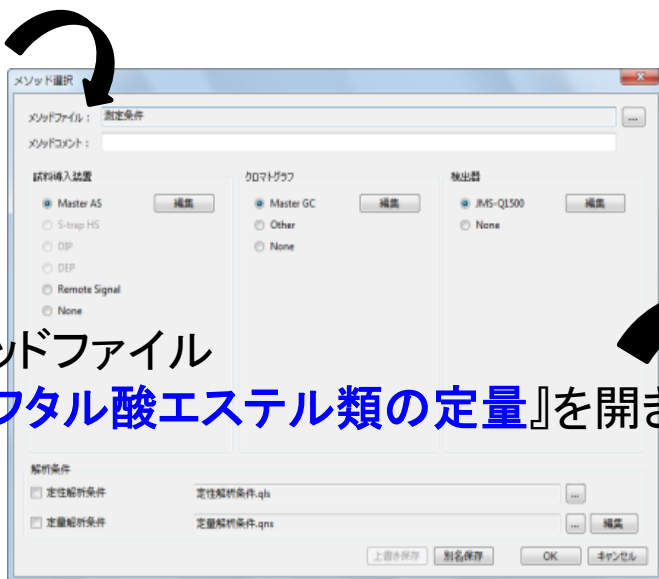
化合物	濃度(ppm)	変動係数(%)
DIBP	1000	20
DBP	1000	20
BBP	1000	20
DEHP	1000	20

●ペレットタイプ

化合物	濃度(ppm)	変動係数(%)
DIBP	901	-
DBP	934(認証値)	6
BBP	897(認証値)	6
DEHP	913(認証値)	6

* 新規対象物質のみを抜粋

JEOLのスクリーニング分析：設定から測定



メソッドファイル

『**フタル酸エステル類の定量**』を開きます。

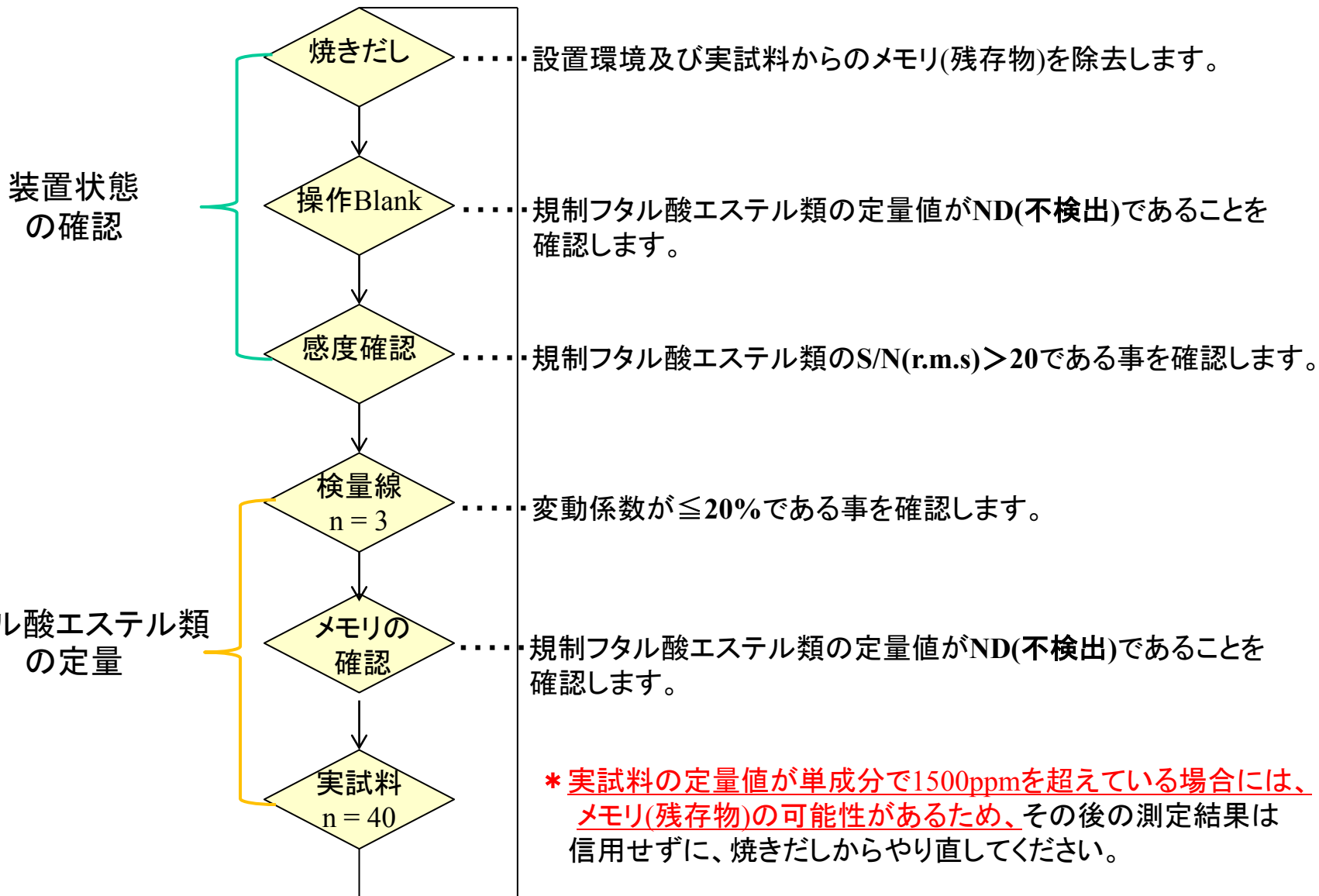


メソッドファイルを読み込むと同時にGCとMSに
測定条件が送られます。



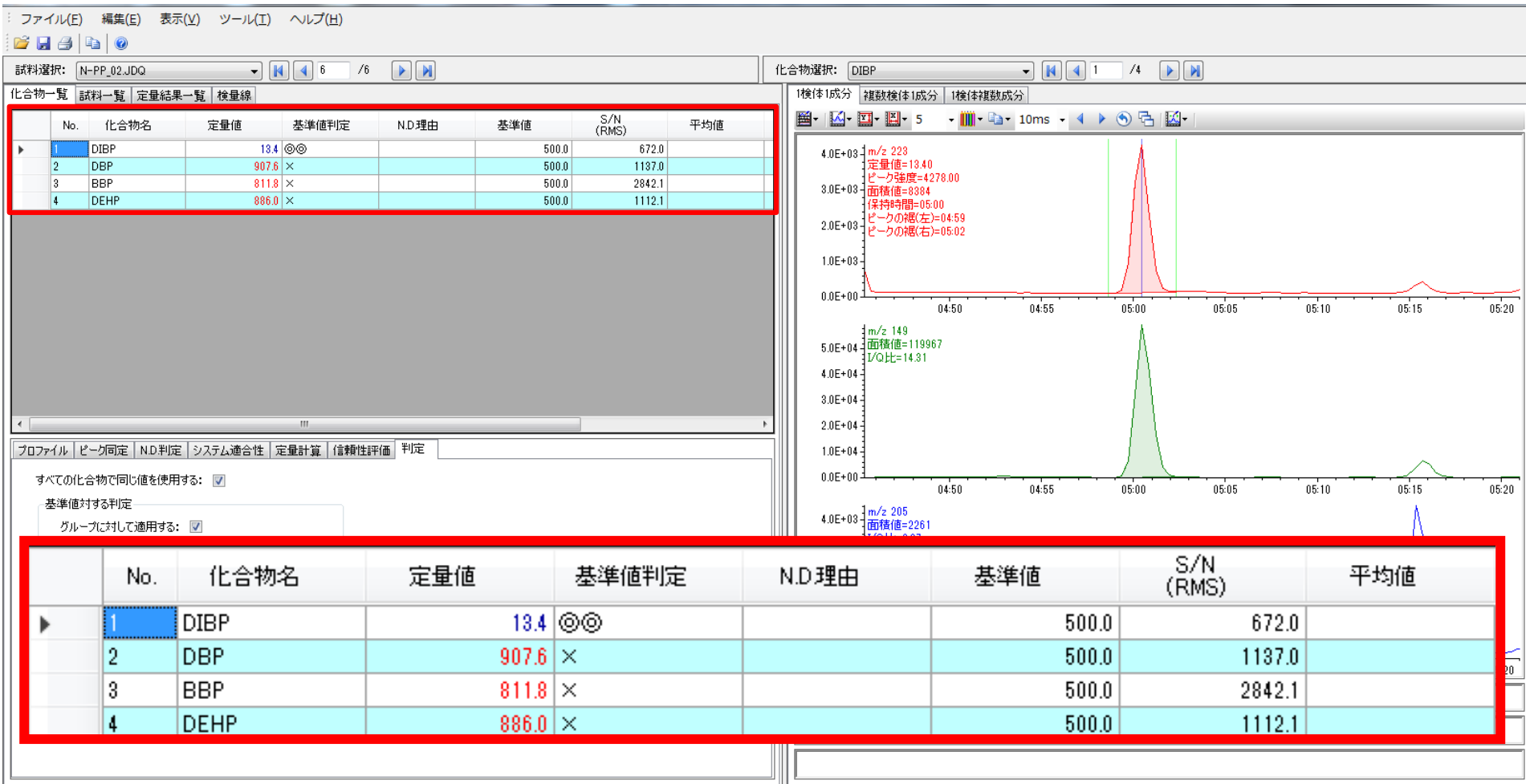
シーケンスファイルを読み込みこんで測定を実施します。

JEOLのスクリーニング分析：測定の流れ



JEOLのスクリーニング分析:測定結果①

定量解析画面



判定結果を一目で確認出来る。

JEOLのスクリーニング分析：測定結果②

報告書

N-PP 02.JDQ

JEOL 日本電子株式会社

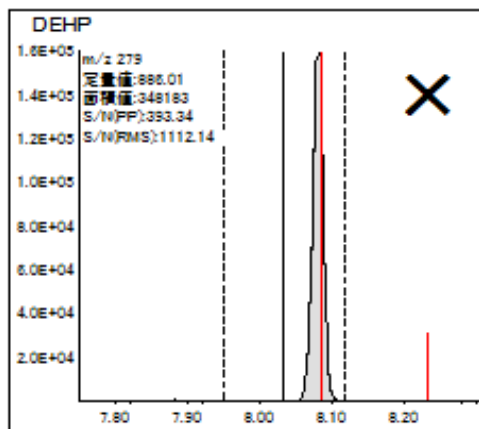
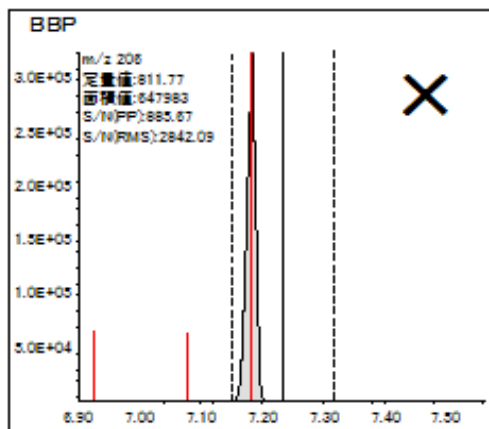
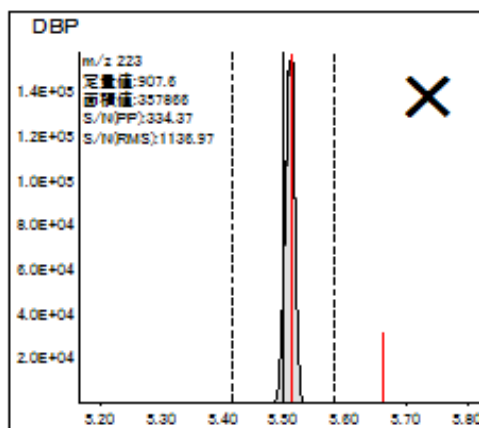
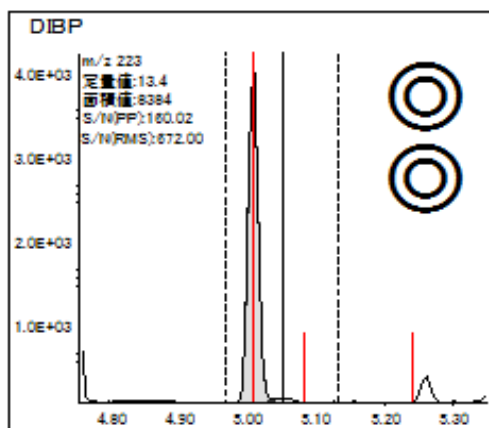
0.45

	定量値 (ppm)	基準値	判定結果	Q-Ion	I-Ion 1
1 DIBP	13.398	500	◎◎	223	149
2 DBP	907.999	500	×	223	149
3 BBP	811.770	500	×	208	91
4 DEHP	888.006	500	×	279	149

化合物毎の定量値、判定結果などを表示

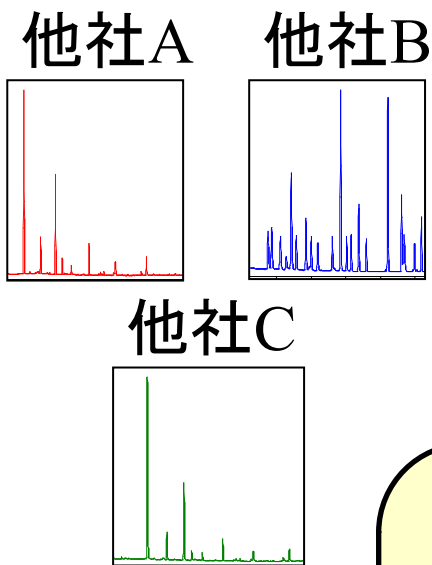
	定量値 (ppm)	基準値	判定結果
1 フタル酸エステル類	2618.77	500	×

合計での定量値、判定結果を表示

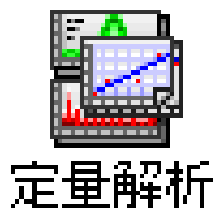


抽出イオンクロマトグラムとその詳細結果を表示

他社の測定データも扱える



NetCDF変換

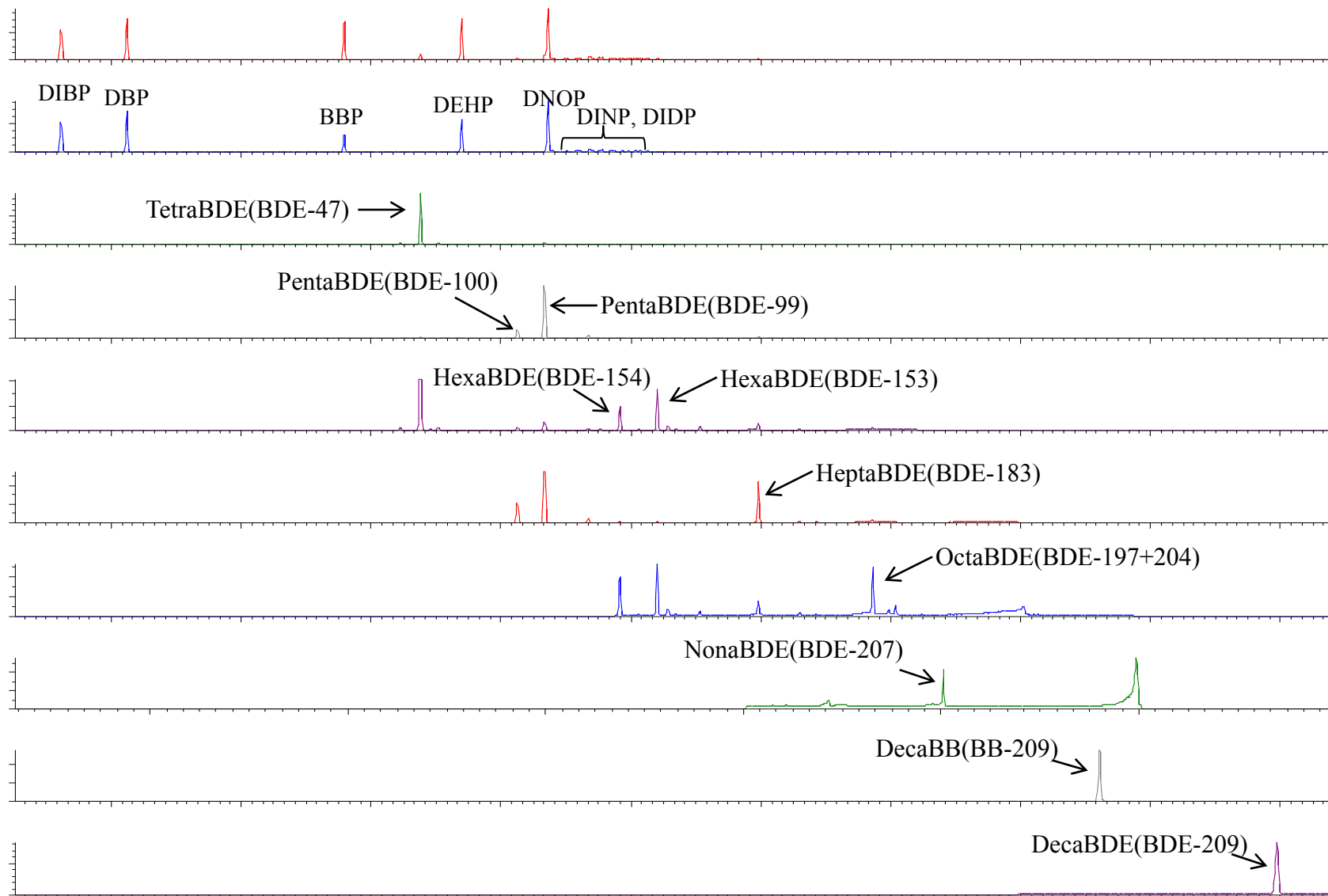


No.	化合物名	定数量	基準値	ND理由	基準値	SN (PK)	平均値
1	DBP	104	◎		100.0	4718	
2	DBP	3073	×		500.0	11078	
3	DBP	1111	×		500.0	28421	
4	DBP	1061	×		500.0	11721	

化合物名	定数量	基準値	ND理由	基準値	SN (PK)	平均値
N-PP-01	104	◎		100.0	4718	
N-PP-02	3073	×		500.0	11078	
N-PP-03	1111	×		500.0	28421	
N-PP-04	1061	×		500.0	11721	

JEOLのソフトを使って解析する事ができる。

臭素系難燃剤との同時分析



メンテナンス

例)



- GCのセプタム交換
- GCのインサートライナーとO-リング交換
- MSのイオン源チャンバーの洗浄



- Pyの熱分解管交換
- Pyのニードル交換
- 金メッキシールの交換
- レンズの洗浄

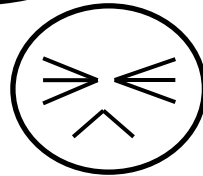


- GCカラム交換
- Splitラインの銅配管の交換

* 定期的なメンテナンスが必要

JEOLがお勧めする保守点検プラン

装置メンテナンスはどうすればいいんだろうか？



保守点検プラン

プランA

100検体/月

プランB

200検体/月

プランC

300検体/月

いくつもの保守点検プランが用意されている。

まとめ

- 新たにフタル酸エステル類が4種類追加された。
- 2019年までに含有制限を順守する必要がある。
- Py/GC/MSによるスクリーニング分析では、
 - 有機溶媒を必要としない。
 - 手間のかかる前処理を必要としない。
 - 臭素系難燃剤も同時に分析できる。
 - 面倒なメンテナンスはJEOLが対応



JEOLのMSPRIMO™とEscrime™を用いる事で、
誰でも簡単に改正RoHS指令の分析が行える。