

富士通グループ 指定有害物質の 含有分析に関する指針

2005年8月1日 (第1.0版)

株式会社富士通研究所 基盤技術研究所

1. 本指針の目的
2. 分析結果の報告書記載事項
3. 推奨する分析方法
 - 3.1 金属中の Pb, Cd, Hg の蛍光 X 線分析
 - 3.2 樹脂等の Pb, Cd, Hg, 全 Cr, 全 Br の蛍光 X 線分析
 - 3.3 金属中の Pb, Cd, Hg の化学分析
 - 3.4 樹脂等の Pb, Cd, Hg の化学分析
 - 3.5 めっき膜の Pb, Cd の化学分析
 - 3.6 クロメート膜の六価クロム分析
 - 3.7 樹脂等の六価クロム分析
 - 3.8 プラスチック中の PBB/PBDE の GC-MS 分析
 - 3.9 梱包材の化学分析

1. 本指針の目的

富士通グループでは、EUのRoHS指令等、電気・電子機器の有害物質規制に関連し、お取引先に対してこれまでに「富士通グループ 指定有害物質の非含有管理に関する指針」を提示しております。

今般、お取引先各位の材料管理のご参考として、また、富士通グループが素材の分析エビデンスを要求した場合の要件を明確化することを目的に、分析方法に関する内容の拡充、見直しを行いました。

なお本指針の提示に際しては、分析の負担増を極力抑制できるよう、同業各社が提示する分析方法や標準化動向等を考慮いたしました。

2. 分析結果の報告書記載事項

分析結果の報告書に原則として記載して頂きたい事項を以下に示します。

a) 分析機関に関する情報

- ・分析機関名 (社印押印のこと)
- ・分析担当者名ならびに責任者名
- ・報告日

b) 分析依頼元に関する情報

- ・依頼者 (会社名、所属名)

c) 分析対象に関する情報

構成素材が複数の場合、以下の事項は各構成素材毎に区切って記載

- ・試料の種別 (金属、樹脂、クロメートなど素材名)
- ・試料の種別毎の分析対象物質

d) 分析方法、装置等に関する情報

- ・分析方法
- ・分析装置名 (メーカー、機種)
- ・分析下限値

e) 分析前処理に関する情報

3. 項「推奨する分析」方法の各項目で「個別報告事項」と記載された事項

f) 濃度等に関する情報

3. 項「推奨する分析」方法の各項目で「個別報告事項」と記載された事項

3. 推奨する分析方法

富士通グループから分析エビデンスの提出要求があった場合、原則として、以下の分析方法に準拠してください。

3.1 金属中の Pb, Cd, Hg の蛍光 X 線分析

a) 適用範囲: 金属材料中の Pb, Cd, Hg

b) 概要: 定性分析によって主成分を把握した後、Pb, Cd, Hg の分析を行う。検出精度を考慮し、真値が下記表 3.1 - 1 に示す許容値を超える可能性があるときは、3.3 項の化学分析を行う(*)。

表 3.1 - 1 最大許容濃度

金属の種類	鉛 (Pb)	カドミウム (Cd)	水銀 (Hg)
鉄合金	0.35wt%	75ppm	1000ppm
アルミニウム合金	0.4 wt%		
銅合金	4.0 wt%		
その他の金属	1000ppm		

c) 分析上の注意: 表面処理、めっき、塗装等が施されている場合、これを剥離し金属を露出させて測定。試料の厚みは、アルミニウム合金ならびにマグネシウム合金は 2.0mm 以上、その他の金属は 0.5mm 以上とする。この厚さに満たない場合は、複数枚重ねる。

d) 分析方法: JIS K0119 に準拠した蛍光 X 線分析装置を使用。ただし、検出限界が Pb, Hg に対しては 100ppm 以下、Cd に対しては 50ppm 以下であること。定性分析によって主成分を把握した後、Pb, Hg, Cd の分析を行う。

e) 個別報告事項:

- ・測定位置の写真
- ・測定条件(管電圧、測定時間、コリメータ径、フィルターの有無、測定雰囲気)
- ・定量方法(FP法か、検量線法か)
- ・定性分析の結果(主成分の報告)、Pb, Cd, Hg の定量値と 値
- ・測定試料の蛍光 X 線スペクトル(全体ならびに、Pb, Cd, Hg のピーク付近の拡大図)

* 対象試料が最大許容濃度に近い量の Pb や Cd を含むと推定される場合、3.3 項の化学分析をお願いします。ただし、下記の条件を全て満たす場合、化学分析は不要です。

- ・最大許容濃度近辺の Pb, Cd を含む濃度既知試料(例えば銅合金の場合、Pb を 4%程度、Cd を 70ppm 程度含む黄銅など)のスペクトルと、当該濃度既知試料の化学分析値を添付できること
- ・上記の濃度既知試料でキャリブレーションした時の対象試料の Pb, Cd が最大許容濃度未満であること

3.2 樹脂等の Pb, Cd, Hg, 全 Cr, 全 Br の蛍光 X 線分析

a) 適用範囲: 樹脂や塗料、インク中の Pb, Cd, Hg, 全 Cr, 全 Br

b) 概要: 定性分析によって主成分を把握した後、フィルターを使用した検量線法によって Pb, Hg, Cd, 全 Cr, 全 Br の分析を行う。検出精度を考慮した時の真値が、Cd で 75ppm、Pb, Hg で 1000ppm を超える可能性があるときは、3.4 項の化学分析を行う。

c) 分析上の注意: めっき、塗装等が施されている樹脂試料は表面層を剥離し下地樹脂を露出させて測定。試料の厚みは 2.0mm 以上とし、この厚さに満たない場合は、複数枚重ねる。

d) 分析方法:

JIS K0119 に準拠した蛍光 X 線分析装置を使用。ただし、検出限界が Pb, Hg, 全 Cr, 全 Br に対しては 100ppm 以下、Cd に対しては 50ppm 以下であること。

検量線は、主成分の元素組成が測定試料と類似しており化学分析で値付けされている濃度既知試料を用いて、作成されていること。ここで、共存元素補正を行う方式の装置の場合は、異なる元素組成の濃度既知試料を用いることができるが、共存元素補正が可能な範囲(補正可能な元素や濃度範囲)を逸脱しないこと。

定性分析によって主成分を把握した後、フィルターを使用した検量線法によって Pb, Hg, Cd, 全 Cr, 全 Br の定量分析を行う。

e) 個別報告事項:

- ・測定位置の写真
- ・測定条件(管電圧、測定時間、コリメータ径、フィルターの有無と種類、測定雰囲気)
- ・補正の有無(形状補正、共存元素補正)
- ・分析対象元素
- ・定性分析の結果(主成分の報告)、Pb, Cd, Hg, 全 Cr, 全 Br の定量値と値
- ・測定試料の蛍光 X 線スペクトル(全体ならびに、Pb, Cd, Hg, Cr, Br のピーク付近の拡大図)
- ・溶剤を含む試料の場合は、当該溶剤の概略総量(塗料、インクなどの場合)

3.3 金属中のPb, Cd, Hgの化学分析

a) 適用範囲: 金属材料中のPb, Cd, Hg

b) 概要: 試料を酸で溶解し、その溶解液を ICP-AES、ICP-MS、AAS のいずれかの方法を用いて、標準溶液にて作成した検量線により定量する。Hg については、CV-AAS も推奨する。

c) 前処理方法:

試料溶解は、以下の方法に準拠し、沈殿物(不溶物)が生じた場合は、何らかの方法により完全溶解することを基本とする。完全溶解が困難な場合は、蛍光X線分析等により沈殿物中に目的成分である Pb, Cd, Hg が含有されないことを確認する。

酸分解法(EPA SW-846 Method 3050B など)

密閉容器内での加圧酸分解法(マイクロウェーブ分解法も含む: EPA3052)など

d) 測定方法: ICP-AES (ICP-OES と略す場合がある) (EN ISO 11885, JIS K0116 など)

ICP-MS (JIS K0130, EN ISO 172941-1 など)

AAS (EN ISO 5961 など)

Hg については、CV-AAS も推奨する。

e) 個別報告事項:

- ・前処理方法 (使用した酸の種類、沈殿物の有無)
- ・沈殿物がある場合は、沈殿物の分析方法と分析結果
- ・単位重量あたりの含有量計算に使用する下記パラメータの実測値
試料採取量、最終調整の溶液量、希釈率、最終溶液における濃度

【測定方法の名称について】

- ・ICP-AES(ICP-OES) : 誘導結合プラズマ 原子発光分光法
- ・ICP-MS : 誘導結合プラズマ 質量分析法
- ・AAS : 原子吸光光度法
- ・CV-AAS : 還元気化原子吸光光度法

3.4 樹脂等のPb, Cd, Hgの化学分析

a)適用範囲: 樹脂や塗料、インク中のPb, Cd, Hg (全Cr量分析への適用可)

b)概要: 試料を酸で溶解し、その溶解液をICP-AES、ICP-MS、AASのいずれかの方法を用いて、標準溶液にて作成した検量線により定量する。Hgについては、CV-AASも推奨する。

c)前処理方法:

試料分解は以下の方法に準拠し、沈殿物(不溶物)が生じた場合は、何らかの方法により完全溶解することを基本とする。完全溶解が困難な場合は、蛍光X線分析等により沈殿物中に目的成分であるPb, Cd, Hgが含有されないことを確認する。

酸分解法(EPA SW-846 Method 3050B など)

湿式分解法(BS EN 1122 など)

密閉容器内での加圧酸分解法(マイクロウェーブ分解法も含む:EPA3052)など

d)測定方法: ICP-AES (ICP-OESと略す場合がある) (EN ISO 11885, JIS K0116 など)

ICP-MS (JIS K0130, EN ISO 172941-1 など)

AAS (EN ISO 5961 など)

Hgについては、CV-AASも推奨する。

e)個別報告事項:

- ・前処理方法 (使用した酸の種類、沈殿物の有無)
- ・沈殿物がある場合は、沈殿物の分析方法と分析結果
- ・単位重量あたりの含有量計算に使用する下記パラメータの実測値
試料採取量、最終調整の溶液量、希釈率、最終溶液における濃度
- ・溶剤を含む試料の場合は、当該溶剤の概略総量 (塗料、インクなどの場合)

【測定方法の名称について】

- ・ICP- AES[ICP-OES] : 誘導結合プラズマ 原子発光分光法
- ・ICP-MS : 誘導結合プラズマ 質量分析法
- ・AAS : 原子吸光光度法
- ・CV-AAS : 還元気化原子吸光光度法

3.5 めっき膜のPb, Cdの化学分析

めっき膜自体の中の微量成分の分析は、難易度が高くまた高額となります。そこで、コスト抑制の観点から、分析用に試作した試験片による分析を推奨いたします。ここで、試験片は、最表面(めっき膜が成長開始する下地部分)が本来の製品と同等であること、めっき設備、液組成、プロセス条件が、製品製造時と同等であることと致します。

- ・実製品による分析の場合は、技術的な妥当性を説明できる根拠の提出をお願いします。
- ・化学分析以外の分析方法(グロー放電質量分析法など)を採用する場合は、個別にご相談ください。

a)適用範囲: めっき膜中のPb, Cd

b)概要: 下記c)の(1)、(2)のいずれかの方法で、めっき膜自体に含まれるPb, Cdの濃度を化学分析する。化学分析の方法は、3.3項の「金属中のPb, Cd, Hgの化学分析」に準じる。

c)試料および濃度の算出:

(1)めっき膜が有る場合と、めっき膜を除去した下地金属との差分による定量

- ・同一試料を分割し、一方はそのまま、もう一方はめっき膜をヤスリ等で剥がして、両者を3.3項に準じて化学分析し、両者の差分からPb, Cdの濃度を求める。

ここで、下地金属の分析値は最大10%程度の誤差(試料の濃度分布を含む)が見込まれる。この誤差が、めっき膜の濃度誤差に換算したときPbで50ppm以下、Cdで10ppm以下を保証できるよう、分析試料提供者は、Pb, Cdの含有量が少なく薄い下地金属を用いなければならない(*)。

* 例えば、1mm厚の鉄板の両面に2μm厚のNi-Pめっきが施されている場合の概算

鉄板:めっきの重量比は約250:1であるから、めっき膜の濃度誤差50ppmは下地鉄板の濃度誤差0.2ppmに相当する。これが分析値の誤差10%に相当するので、下地鉄板のPb濃度は2ppm以下でなければならない。同様にCd濃度は0.4ppm以下となる。

e)-(1)個別報告事項:

- ・分析用サンプルの下地金属
- ・下地金属とめっき膜 各々の厚さ
- ・濃度計算に使用した全実測値 (めっき膜あり、下地金属単独 両者の分析値を記載)
- ・その他3.3項記載の事項

(2)めっき膜のみを溶解して分析

- ・適用できる試料:

めっき膜のみ溶解可能な試料であって、かつ下地金属がPb, Cdならびにめっき膜の主成分を含まないもの(例えば、銅リードフレーム上のSnめっき)

- ・めっき膜のみ溶解後、3.3項に準じて化学分析を行う。この時、めっき膜主成分、ならびに下地金属の主成分の定量分析を行う。下地金属の混入が避けられない場合、下地金属由来の成分の量が、めっき膜由来の成分の1wt%以下であることとする。

めっき膜中のPb, Cdの濃度は、下記の式で算出する。

$$\text{PbまたはCdの濃度} = (\text{PbまたはCdの量}) \div (\text{総検出量から下地金属成分を除いた量})$$

e)-(2)個別報告事項:

- ・分析用サンプルの下地金属
- ・濃度計算に使用した全実値、ならびに下地金属の溶出量
- ・その他3.3項記載の事項

3.6 クロメート膜の六価クロム分析

- a) 適用範囲: 金属表面に形成されたクロメート膜および陽極酸化膜中の六価クロム
- b) 概要: 表面処理膜中の六価クロム濃度を正しく定量する技術が確立されていないことから、指定の方法により得られた六価クロム溶出の有無を以って、含有判断を行う。
- c) 前処理方法 (六価クロムの抽出):
JIS H8625 附属書 2 に準拠した熱水抽出(環境庁告示 13 号準拠は不可とする)
試料: 原則として表面積 50 cm² の試験片を作製して用いる。ただし、表面積 10 cm² 以上で検出限界 0.01 μg/cm² を保証できる場合は、実製品による測定も可とする。
- d) 定量方法:
抽出液中の六価クロムを分別定量できる方法であれば、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ィ、鉄共沈分離 - ICP-AES 法のいずれによる測定でも可(EPA 7199A, EPA 7196A, JIS K0400-65-20 など)。
- e) 個別報告事項:
・単位表面積あたりの溶出量計算式を以下に示す。式の()内に実測数値を記入のこと。
溶出量(μg/cm²) = 総溶出量(μg) / 試料クロメート膜の面積(cm²)
総溶出量(μg) = 測定実測濃度(ppm) × 最終調整の溶液量(ml) × 希釈率(倍)

3.7 樹脂等の六価クロム分析

- a) 適用範囲: 樹脂や塗料、インク、ならびに梱包材中の六価クロム
(塗装については塗料での分析を実施する)
- b) 概要: 試料中の六価クロムの状態を変えずに試料を全溶解可能な分析技術が確立されていないことから、規定の方法により得られた六価クロム溶出の有無を以って、含有判断を行う。
なお、3.2項の樹脂検量線法による蛍光X線分析において、全 Cr 量が 500ppm 以下の場合(溶剤を含む場合は乾燥重量換算で)、当該分析結果を以て本六価クロム分析を省略して良い。
- c) 前処理方法 (六価クロムの抽出):
EPA 3060A に準拠したアルカリ抽出で行う。ここで、液状試料は、剥離可能な板に塗布後乾燥し、実使用に即した状態を試料とする。試料は凍結粉碎などにより 1mm 以下に粉碎し、抽出操作に必要な 2.5 g を確保する。
- d) 定量方法:
抽出液中の六価クロムを分別定量できる方法であれば、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ィ、鉄共沈分離 - ICP-AES 法のいずれによる測定でも可(EPA 7199A, EPA 7196A, JIS K0400-65-20 など)。
- e) 個別報告事項:
・単位重量あたりの溶出量計算式を以下に示す。式の()内に実測数値を記入のこと。
溶出量(μg/g) = 総溶出量(μg) / 試料採取量(g)
総溶出量(μg) = 測定実測濃度(ppm) × 最終調整の溶液量(ml) × 希釈率(倍)

* 吸光光度法の場合、他の共存物質により定量妨害を受ける場合がある。これにより、分析値の算出が困難な場合は、イオンクロマトグラフィー等の方法で分析する。

3.8 プラスチック中の PBB/PBDE の GC-MS 分析

a) 適用範囲: プラスチック中のポリ臭素化ビフェニル(PBB) ならびにポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE)

b) 概要: 抽出液を四重極型 GC-MS で分析し、リテンションタイムとマスパターンを標準試料のそれと比較して PBB/PBDE の有無を判定する(*). なお、3.2項に示す樹脂検量線法による蛍光 X 線分析によって全臭素量が 500ppm 未満であることが確認された場合は、当該分析結果を以て本 GC-MS 分析を省略して良い。

* 四重極型 GC - MS で PBB/PBDE が検出された場合、検出感度に鑑みて合計量が 1000ppm を超過すると推定される場合は、その旨を記載することで定量分析は不要である。

c) 分析方法:

JIS K0123 準拠の GC - MS (ガスクロマトグラフ質量分析) 法。ここで、JIS K0123 7.2項 (2) に示されるライブラリー検索による同定を行う。

d) 標準試料のデータライブラリ:

PBB, PBDE の各々について、標準試料のリテンションタイムならびにマススペクトルが取得されていること。標準試料としては下記のものを使用できる。

A) PBB 複合体(複数種類の臭素化ビフェニルの混合物)、PBDE 複合体(同様)

B) 単一物質、各々、少なくとも 5 種類の標準試料(4 ~ 10 臭素化体)、10Br-DE は必須

e) 前処理方法(PBB / PBDE の抽出およびクリーンアップ):

分析試料は凍結粉碎等により粒径 1mm 以下の粉末とする。

上記樹脂粉末(0.1g 以上)をテトラヒドロフラン (THF) 等の有機溶剤で溶解ないし膨潤させて、PBB / PBDE を抽出する。試料の溶解ないし膨潤が困難な場合は、THF などによるソックスレー抽出 (8 時間以上) を行う。

上記抽出液は樹脂等を含むことから、樹脂分等の除去を目的に、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。

f) 個別報告事項:

- ・データライブラリに登録されている標準試料の種別(複合体、単一物質)と数
- ・抽出操作における試料の状態(溶解/膨潤の別)、ソックスレー抽出の場合は溶剤名を記載
- ・分析試料および標準試料の全イオンクロマトグラム(または相当する量)のリテンションタイムの比較(標準試料のピークにはその試料の化合物名を記載)
- ・標準試料とリテンションタイムが一致する分画成分がある場合、当該一致成分および標準試料のマススペクトル

本項は、IEC 等による標準化の動向や分析費用に配慮し、四重極型 GC - MS を前提に作成したものです。高分解型 MS 等のより検出感度の高い分析手法を用いた場合は、報告事項等ご相談ください。

3.9 梱包材の化学分析

a) 適用範囲: ダンボール、テープ、木枠、プラスチックケースなどの梱包材に含有される Pb, Cd, Hg, 六価クロム。印刷部については、印刷前のインクの状態での分析する。

b) 概要: EU の包装材および包装廃棄物に関する指令(94/62/EC 他)に準拠し、梱包材試料から検出される Pb, Cd, Hg, 六価クロムの総量が 100ppm 以下であることを確認する。
なお、本元素分析の結果が下記の範囲の場合は、別途 3.7 項に示す「樹脂等の六価クロム分析」を実施する(*)。

* 樹脂等の六価クロム分析が必要な場合:

Pb, Cd, Hg の総量 < 100ppm で Pb, Cd, Hg, Cr の総量 > 100ppm

c) 前処理方法:

試料分解は、以下の方法に準拠し、沈殿物(不溶物)が生じた場合は、何らかの方法により完全溶解することを基本とする。完全溶解が困難な場合は、蛍光X線分析等により沈殿物中に目的成分である Pb, Cd, Hg および全 Cr が含有されないことを証明する。

酸分解法(EPA SW-846 Method 3050B など)

湿式分解法(BS EN 1122 など)

密閉容器内での加圧酸分解法(マイクロウェーブ分解法も含む:EPA3052)など

試料について: 非印刷部を採取する。印刷が施されている場合は原則として、別途、各印刷インクの分析を行う。

d) 測定方法: 下記の何れかの方法で、Pb, Cd, Hg ならびに全 Cr 量を測定する。

ICP-AES (ICP-OES と略す場合がある) (EN ISO 11885, JIS K0116 など)

ICP-MS (JIS K0130, EN ISO 172941-1 など)

AAS (EN ISO 5961 など)

* Hg については、CV-AAS も推奨する。

e) 個別報告事項:

- ・前処理方法 (使用した酸の種類、沈殿物の有無)
- ・沈殿物がある場合は、沈殿物の分析方法と分析結果
- ・単位重量あたりの含有量計算に使用する下記パラメータの実測値
試料採取量、最終調整の溶液量、希釈率、最終溶液における濃度
- ・六価クロム分析を行った場合は、3.7 項に示す事項

印刷が施されている場合は、別途、各印刷インクの分析エビデンスを要求させて頂く場合があります。

以上