

1级禁止物质的分析方法

1.1 级禁止物质的分析方法的概要

下表表示关于1级禁止物质分析方法（高精度分析方法）概要的一例。

对象物质	分析方法	备考
PCB（聚氯联苯）	溶解→抽出→HRGCMS、GCMS、GC	
PCT（聚氯三联苯）	溶解→抽出→GCMS	
石棉类	粉碎→XRD	
特定有机锡化合物	溶解→抽出→衍生物化→GCMS	
氯化石蜡	溶解→抽出→Column cleanup→GCMS	
特定溴系难燃剂 (PBB, PBDE)	溶解→抽出→HRGCMS	
形成特定胺的偶氮染料, 颜料	规定的试验。溶解→抽出→衍生物化→GCMS	参照2. IV
短链型氯化石蜡 (C10-13)	溶解→抽出→HRGCMS	
镉及其化合物	分解→ICP-OES (AES) or ICP-MS	参照2. I
铅及其化合物	分解→ICP-OES (AES) or ICP-MS	参照2. I
六价铬化合物	溶出试验, 分解→二苯卡巴肼 (Dipenylcarbazide) 法、IC	参照2. III
水银及其化合物	燃烧→吸收→還元気化AAS	参照2. II
臭氧层破坏物质	揮散、脱着→捕集GC、GCMS	
甲醛	揮散、脱着→捕集→抽出HPLC	参照2. V

HRGCMS: 高分解能气体色谱分析法、质谱分析

GCMS: 气体色谱分析法、质谱分析

ICP-OES: 高频电感耦合等离子发射光谱分析

ICP-MS: 高频电感耦合等离子质谱分析

GC: 气体色谱分析

HPLC: 高速液体色谱分析法

IC: 离子色谱分析法

XRD: X射线衍射法

AAS: 原子吸收光度法

2.1 级禁止物质的分析方法的详细

现在介绍对符合1级禁止物质的分析方法。

在此对铅，镉，水银，铬，作为筛别分析介绍荧光X射线分析，对六价铬，作为简易分析法（Panasonic法）介绍温水抽出一二苯卡巴肼吸光光度法。又，对铅，镉，水银，六价铬，偶氮化合物，甲醛等的高精度分析方法也加以介绍。

I. 铅，镉及其化合物

(1) 筛别分析

荧光X射线分析

通过把试料进行切断，粉碎等简单的前处理，采取所定的体积，重量的试料，导入分析装置，可以简易地进行铅及镉的有无含有及含有程度的分析。适于树脂，橡胶，金属，玻璃，陶瓷等的构件的分析。

利用装置内装的半定量分析软件（基础参数法），定量分析软件（检量线法）测定含有量。

分析装置

能量分散型荧光X射线分析装置(EDX)，波长分散型荧光X射线分析装置(WDX)

(2) 高精度分析（正确判定含有量）

作为前处理，进行把试料在硝酸，盐酸，氢氟酸，过氧化氢酸等的存在下的湿式分解（包含加压分解），在硫酸存在下的灰化分解，利用氧等离子照射的低温灰化分解，调制溶液试料。产生沉淀物时通过氟酸分解，碱熔融分解等把沉淀物再溶解，溶液化，以供分析。把调制成的溶液试料导入ICP发射光谱分析装置，由利用标准溶液所制定的检量线，测定溶液试料中的铅，镉的浓度，换算为固体试料中的铅，镉含有量。另外，作为预处理方法，也可以采用IEC62321中记载的方法。

分析装置

装置以ICP发射光谱分析装置（ICP-OES（AES））为基本，但亦可使用具有同等或同等以上性能的ICP质谱分析装置（ICP-MS），原子吸光分析装置（AAS）。

(3) 无电解镀镍皮膜里的铅的分析法

1) 铅分析用试料（镀膜）的制造

- i) 作为被镀物准备 SUS304 板（适当大小的薄板）。
- ii) 测定 SUS304 板的重量。
- iii) 在标准条件的镀镍液里镀镍于 SUS304 板上。
- iv) 测定镀镍后的 SUS304 板的重量。
- v) 由电镀前后的 SUS304 板的重量差计算镀镍皮膜重量。

2) 镀镍皮膜中的铅的定量分析方法

- i) 将覆镀试料（上述 1) iv) 的试料）的镀镍皮膜用适量的 (1 + 1) 硝酸选择地加热溶解。
- ii) 将溶解了的液体（试验液）里的铅用原子吸光分析法，ICP 发射光谱分析法及 ICP 质谱分析法来分析。
- iii) 不能由 1) v) 的操作求得镀镍皮膜重量时，将试验液中的镍用原子吸光分析法或 ICP 发射光谱分析法分析。另外，进行 ICP 发射光谱分析时需要设定最优分析条件。

(4) 镀锡皮膜中的铅的高精度分析方法

（没有一般性规定给出详细步骤的方法，但给出暂定的方法）

1) 可以适用本项目的的方法的镀锡的构成

镀锡 + 镀铜（用于镀铜基底的磷青铜中可能含有锡、铅，因此，根据腐蚀方法，有时需要注意基底溶解对铅定量值的影响）

2) 方法

在对镀锡皮膜中的铅进行分析时，应进行预处理，以免镀锡基底中所含的铅溶解。

- i) 腐蚀液的制备（参考 HCL : HNO₃ : H₂O = 9 : 1 : 10、JIS Z3910 焊锡分析法）
- ii) 腐蚀锡镀层（加温，直到能看见铜基底）
- iii) 对腐蚀后的液体定容，用 ICP 发光分光分析对锡及铅定量，计算镀锡中的含铅率。
(铅含有率 = 铅的定量值 / (镀锡主成分的定量值 + 铅的定量值))

II. 水银及其化合物

(1) 筛别分析

荧光 X 射线分析

通过把试料进行切断，粉碎等简单的前处理，采取所定的体积，重量的试料，导入分析装置，可以简易地进行水银的有无含有及含有程度的分析。适于树脂，橡胶，金属，玻璃，陶瓷等的构件的分析。

利用装置内装的半定量分析软件（基础参数法），定量分析软件（检量线法）测定含有量。

<分析装置>

能量分散型荧光 X 射线分析装置 (EDX)，波长分散型荧光 X 射线分析装置 (WDX)

(2) 高精度分析（正确判定含有量）

使用加压分解或带回流冷却机器分解烧瓶，防止水银的挥散，以硫酸或硝酸把试料分解，溶液化。溶液化了的试料导入还原气化原子吸光分析装置或还原气化 ICP 发射光谱分析装置，由利用标准溶液所制定的检量线，测定溶液试料中的水银的浓度，换算为固体试料中的水银含有量。另外，作为预处理方法，也可以采用 IEC62321 中记载的方法。

<分析装置>

装置以还原气 ICP 发射光谱分析装置 (ICP-OES (AES)) 以及还原气原子吸收分析装置 (AAS) 为基本, 但亦可使用具有同等或同等以上性能的 ICP 质谱分析装置 (ICP-MS), 冷蒸汽原子吸收光度法 (CVAAS)。

III. 六价铬化合物

作为判定固体试料中的六价铬的含有的分析法有 X 射线衍射法和 X 射线光电子光谱分析法等。不过, 这些方法不能够定量地评价含有量。因此, 利用以下的荧光 X 射线分析法初步评价铬的含有量, 确认六价铬的存在的可能性。

(1) 筛别分析

荧光 X 射线分析

通过把试料进行切断, 粉碎等简单的前处理, 采取所定的体积, 重量的试料, 导入分析装置, 可以简易地进行铬的有无含有及含有程度的分析。适于树脂, 橡胶, 金属, 玻璃, 陶瓷等的构件的分析。但是, 不适用于金属表面处理品的六价铬的分析。

利用装置内装的半定量分析软件 (基础参数法), 定量分析软件 (检量线法) 测定含有量。本法并非测定六价铬量, 而是测定铬量者。

<分析装置>

能量分散型荧光 X 射线分析装置 (EDX), 波长分散型荧光 X 射线分析装置 (WDX)

(2) 简易分析法 (铬酸盐处理部件材料里的六价铬的管理, 用本分析方法另外, 不认可采用 IEC62321 中记载的点滴试验法。)

温水抽出一二苯卡巴肼吸光光度法

作为前处理将试料以 80°C 的温水抽出 10 分钟后, 将抽出液供分析。在抽出液上加上六价铬分析用试验包试剂 (共立理化学研究所制), 使之发色。用分光光度计 (内装水质分析包) 测定波长 540nm 附近的吸光度的同时, 求抽出液里的六价铬浓度。由此抽出液里的六价铬浓度, 抽出液量, 供试材料的表面积, 镀锌量来换算单位镀锌量里的六价铬量。

<分析装置>

岛津制作所制紫外线可视分光光度计 UV-mini 1240 (内装水质包), 共立理化学研究所制六价铬用数字试验包

(3) 高精度分析

沸水抽出一二苯卡巴肼吸光光度法 (适用于电镀, 化成处理等的表面处理品)

作为前处理以沸水抽出试料后, 以抽出液供分析。或以碱溶液抽出后, 用离子交换水稀释定容, 以供分析。试料溶液用二苯卡巴肼吸收测量光度法, 离子色谱分析法选择地把六价铬定量。另外, 也可以采用 IEC62321 中记载的方法。

根据用标准溶液制作的检量线, 测量溶液试料中六价铬的浓度, 并换算为六价铬含量 (Cr^{6+}) $\mu\text{g}/$ 均质材料质量 g。另外, 对铬酸盐处理试料, 换算为六价铬含量 (Cr^{6+}) $\mu\text{g}/$

镀锌量 (Zn)g。另外, 对于底层为镀锌的铬酸盐处理试料, 换算为六价铬含有量 (Cr^{6+}) $\mu\text{g}/\text{镀锌量 (Zn)g}$ 。此外, 对于底层为镀锌以外的表面处理部件材料而表面处理质量无法进行计算试料 (譬如, 相对于铝进行的铬酸盐处理及金属镀铬等), 换算为六价铬含有量 (Cr^{6+}) $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

碱抽出一二苯卡巴肼吸光光度法 (适用于树脂, 涂料, 油墨, 颜料等)

将粉碎了的试料用碱溶液加热, 抽出之后, 用二苯卡巴肼吸光光度法将六价铬选择地定量 (也可以采用IEC62321的方法中记载的方法)。

<分析装置>

光吸收光度计, 离子色谱分析装置

IV. 形成特定胺的偶氮染料, 颜料

作为分解偶氮化合物抽出胺的方法有LMBG 82.02.2: Analysis of commodities-Detection of particular azo dyes used in textile commodities, LMBG 82.02.3: Analysis of commodities-Detection of particular azo dyes used in leather 及 LMBG 82.02.4: Analysis of commodities-Detection of particular azo dyes used in polyester fibers。

具体地说是把试料以溶媒抽出, 加上还原剂的硫代硫酸钠来还原分解后, 再以溶媒抽出分解物, 把抽出液导入于气体色谱 / 质谱分析装置, 液体色谱 / 质谱分析装置, 高速液体色谱装置等来把分解物的特定胺定量。

上述的试验, 分析由于是分解偶氮化合物来确认所产生的胺, 所以需要费用和时间, 因此我们推荐用确认颜色基底 (Color base) (C. I. Pigment), 由经营颜料, 染料的制造厂商, 团体取得信息的方法。

根据 ETAD(Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers) 的试验结果, 据说下面所示的偶氮系颜料, 染料在德国的胺限制 (第 5 次改正法令) 上没有抵触日用品规则的危险。因此, 对于使用下列偶氮系颜料, 染料, 我们判断为不属于 1 级禁止物质。

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	21115	15793-73-4	A
Pigment Orange 35			
Pigment Orange 37			

C. I.: Color Index (颜色索引) 为在英国出版的染料, 颜料的颜色索引

Regulatory Status = A: Exempted under the 5th Amendment

V. 甲醛

作为测定由材料放出的甲醛量的方法有箱法 (Chamber Method): EN717-1 (Wood based panels; determination of formaldehyde release; formaldehyde emission by the chamber method) (德国化学品禁止规则: 应对0.1 ppm的基准值)。

还有,对日本国内有JIS A1460: 2001 (建筑用板类德甲醛防散量德试验方法—干燥器 (Desiccator) 法) (JIS F☆☆☆☆品: 0.3 mg/L以下) 的甲醛的试验分析法。

另外, 关于丹麦的福尔马林限制, 有箱法 (0.15 mg/m^3) 与由EN 120 (Wood based panels; determination of formaldehyde content; extraction method called perforator method; German version EN 120: 1992) 所规定的穿孔机法 (Perforator Method) (25 mg/100 g)。

此外, 美国有ASTM E 1333-96 (Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentration in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber)。根据材料的种类(Plywood、Particleboard、MDF等), 试料负荷率以及基准值不同。

VI. 包装材的分析

构成包装的纸, 塑料, 油墨等的包装构件中, 镉, 铅, 水银, 六价铬的四种元素的共计含有量必须为 100 ppm 以下。

这四种元素的分析,基本上以用适于I, II, III所记述的各元素的前处理及分析方法来处理为标准。

但对六价铬则预先对于以硝酸，硫酸及过氧化氢水等分解了的溶液，对全铬量以原子光吸收光度法，ICP 发射光谱分析法，ICP 质谱分析法等来定量分析，确认含有之有无，如果可以保证属于 2 ppm 以下者，可省略利用溶出试验的六价铬含有分析。

VII. 树脂里的 PBB, PBDE 的分析

<前处理方法>

粉碎之后，将试料用甲苯，四氢呋喃等适于溶解试料的有机溶剂，或用索格利特提取法等适当的提取法，溶解或使之膨润，抽出 PBB, PBDE。由于抽出液含树脂分等，以除去这些成分为目的，进行利用贫溶媒的再沉与离心分离，利用硅胶的吸附等的清除工作。另外，作为预处理方法，也可以采用 IEC62321 中记载的方法。

<测定方法>

将调整了的抽出液导入四重极型 GC-MS（气体色谱质谱分析）装置，与既知量的标准试料的保持时间和质谱模式，波谱强度比较，进行定性，定量及定量分析。

<分析装置>

装置用四重极型气体色谱质谱分析装置 (GC-MS) 磁场型高分解能质谱分析装置 (GC-HRMS)。又，标准试料用 PBB 复合体（复数种类的溴化联苯的混合物），PBDE 复合体（复数种类的溴化联苯醚的混合物），单一物质，至少五种类的标准试料（4~10 溴化体，10 溴化联苯醚为必需）。

*1: IEC62321 (英文)，譬如，可由 (财) 日本规格协会主页的“IEC 检索”来获取。此外，IEC62321 (日文翻译版) 预定于 2009 年 6 月发行。 URL: <http://www.jsa.or.jp/>

修改处

修订处	修订内容
2. I. 2)、II. 2)、VII	随着 IEC62321 的发行，删除“第一次原案”的表达
2. I. (4) 2)	有关镀锡中的铅含有率，追加补充说明 “铅含有率=铅的定量值/(镀锡主成分的定量值+铅的定量值)”
2. III. (2)	随着 IEC62321 的发行，删除“第一次原案”的表达
2. III. (3)	在高精度分析中，参照 IEC62321，追加如下内容： “另外，也可以采用 IEC62321 中记载的方法。”
2. III. (3)	有关底层镀锌以外的表面处理部件材料，追加如下内容： “此外，对于底层为镀锌以外的表面处理部件材料而表面处理质量无法进行计算试料（譬如，相对于铝进行的铬酸盐处理及金属镀铬等），换算为六价铬含有量（Cr ⁶⁺ ）μg/cm ² 。”
2. III. (3)	删除以前作为高精度分析方法参照的 JIS 的方法的记载 “将 JIS/H/8625（六价铬残余量测定）作为参考分析法。”
2. III. (3)	删除以前作为高精度分析方法参照的 EPA 的方法的记载 “EPA3060A 法” · 作为高精度分析方法，追加 IEC 的方法 “也可以采用 IEC62321 的方法中记载的方法”
2 V	伴随参照加利福尼亚州“与产生甲醛的三合板相关的限制”，作为甲醛的测量方法，参照 ASTM E 1333-96