

平成23年度

# 宮城県産業技術総合センター研究報告

The Annual Research Report of Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

No.9(2011)

---

---

## 目次

1. 材料分析及びトラブル解析技術の高度化 ..... 1

## 材料分析及びトラブル解析技術の高度化

千葉亮司・對崎岩夫  
材料開発・分析技術部

RoHS指令により使用が制限されている物質(Cd, Pb, Hg, 六価クロム, 臭素系難燃剤)の定量分析の要望に応えるサービスを提供することを目的として, 簡易分析法と詳細分析法による規制物質の定量分析について検討した。簡易分析法では蛍光X線分析装置による検量線法での樹脂中の規制物質の定量分析を, 詳細分析法では水銀分析計による水銀分析と誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)による分析をそれぞれ対象とし, 定量分析法及び試料前処理法の検討と分析精度・検出限界の確認を行った。これらの検討により, 新たに蛍光X線分析装置による樹脂試料のRoHS対応分析と水銀分析計による水銀の詳細分析を実施することができるようになった。

キーワード: RoHS, 規制物質, 蛍光X線分析, ICP, 水銀分析計, 酸素フラスコ燃焼法

### 1. 緒言

RoHS指令の施行により, 製造業等がEU向けに供給する製品や使用する部材等には, カドミウム(Cd), 鉛(Pb), 水銀(Hg), 六価クロム(Cr(VI)), 臭素系難燃剤(PBB, PBDE)(以下, 「規制物質」とする。)の使用が制限された。これに伴い, 県内製造業者においても規制物質使用有無の確認を求められる機会が増えることとなり, 宮城県産業技術総合センターへも多くの相談が寄せられた。しかし, 平成21年度において, 当センターが対応できる規制物質の定量分析は, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)によるCd, Pb, Cr(Crは全クロムとして)の分析に限られていた。一方, 規制物質を迅速にスクリーニング可能な蛍光X線分析装置は設備されていたが, 同装置に適当な標準物質を保有しておらず, 規制物質の検出限界や定量精度のような基礎データが不足していたことなどから, 定量分析への対応はできていなかった。

本研究では, 規制物質の定量分析サービスメニューの充実と質的向上を目的として, 簡易分析法と詳細分析法による規制物質の定量分析法についての検討を行った。簡易分析法では, 蛍光X線分析装置による定量分析値の信頼性向上を図るために, 樹脂中に含まれる規制物質の検出限界と分析精度の確認を行った。詳細分析法では, 新たに導入した水銀分析計と樹脂標準物質により, 定量分析における検出限界の確認を行うとともに, 製品等に含まれるCdやPbをICP-OES等の詳細分析装置により定量分析する際の試料前処理法について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 蛍光X線分析装置による規制物質の定量分析精度と検出限界

蛍光X線分析装置は, X線により元素分析を行う装置で, 規制物質を元素レベルで検出することが可能である。しかし, これまで当センターでは検量線法による測定を実施していなかったため, 分析値の不確かさ(精度)や装置の分析感度(検出限界)が不明確であったことから, 規制物質のスクリーニング手段としては採用していなかった。

本項では, 蛍光X線分析による規制物質スクリーニングの信頼性・実用性を向上させるために, 定量分析における検出限界と定量精度の確認を行った。

エネルギー分散型蛍光X線分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー, SEA6000VX)を使用し, 検量線法による規制物質の定量分析について検討した。規制物質のうち六価クロムは全Cr, 臭素系難燃剤は全Brとして測定することとし, Cd, Pb, Hg, Cr, Brを分析対象とした。

検出限界は, 各元素を100mg/kg含むポリエチレン(PE)標準試料(厚さ2mm, ディスク形状)の測定値から次の式を用いて算出した。

$$\text{検出限界} = 3 \times \frac{C}{I_{NET}} \times \sqrt{\frac{I_{BG}}{T}}$$

$C$  : 元素濃度[mg/kg]  
 $I_{NET}$  : ROIのネット強度[cps]  
 $I_{BG}$  : ROIのバックグラウンド強度[cps]  
 $T$  : 測定時間[sec.]

定量精度の確認には、認証標準物質等(樹脂ペレット形状)を用いた。対象元素をそれぞれ0mg/kg, 100mg/kg, 1000mg/kg (Cdは0mg/kgと100mg/kgのみ)含む3種のPE標準試料で作成した検量線により認証標準物質等( IRMM BCR680/681 , NMIJ CRM-8102a/8103a, アクリル樹脂)に含まれる対象元素を測定し、試料厚さの影響の検討と認証値との比較を行った。この際、安定した測定値を得るために、ペレット状である標準試料を1.5mm前後の厚さにプレス加工し、プレスした面を測定面とした。

表1に検量線の作成と試料の分析に使用した測定条件を、表2に各元素の分析に用いた分析線を示す。

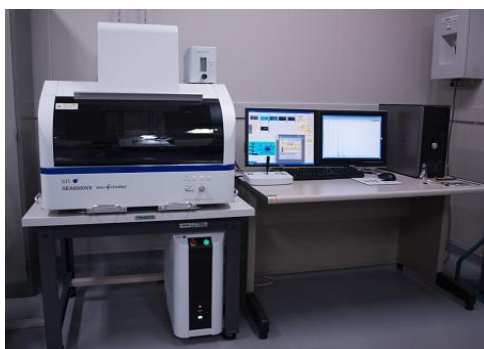


図1 蛍光 X 線分析装置

表 1 測定条件

測定元素	Pb / Hg / Br	Cd	Cr
コリメータ	1.2mm × 1.2mm		
励起電圧	50kV	50kV	15kV
管電流	1000 μ A		
フィルタ	Pb	ユニ	Cr
WD	5mm		
ピーキングタイム	1.0 μ sec.		

表 2 測定に使用した分析線

元素	Cd	Pb	Hg	Cr	Br
分析線	K α	L α	L α	K α	K β
エネルギー [keV]	23.1	10.54	9.98	5.41	13.28

## 2.2 水銀分析計による水銀分析

固体試料中の規制物質をICP-OESを用いて測定する場合、酸を用いた分解処理により溶液化する必要がある。しかし、開放系での酸分解処理では水銀が揮散することで回収率が低下するため、当センターにおいては固体試料中の水銀の詳細分析への対応ができない状況であった。本項では、試料をそのまま装置に導入することで分解処理の影響を受けない加熱気化法による水銀分析を行った。

平成21年度に新たに導入した水銀分析計(日本インスツルメンツ, MA-2)を用いて、加熱気化法による水銀の定量分析を行い、検出限界および定量下限を確認した。検量線は、濃度1mg/kgのHg標準溶液を用いて、試料量を0 μ l, 100 μ l, 200 μ l としたときの測定値から作成し、検出限界と定量下限は、blank(試料量0 μ l, 専用容器のみ)を5回測定したときの標準偏差 σ と検量線から、検出限界を3 σ, 定量下限を10 σ とし算出した。



図 2 水銀分析計

## 2.3 ICP-OES分析のための迅速前処理法の検討

ICP-OES分析の前処理を迅速に行う方法として、酸素フラスコ燃焼法による試料分解について検討した。実験は、CdとPbを含む認証標準物質(ABS樹脂)を試料とし、容積500mlの燃焼フラスコを使用して行った。文献<sup>1)</sup>を参考にし、ろ紙に包んだ試料を酸素雰囲気中の燃焼フラスコ中で燃焼させ、生成ガスをフラスコ内の吸収液(硝酸溶液)に吸収させた。この吸収液中のCdとPbをICP-OESを用いて定量分析し、標準物質の認証値と比較した。



図 3 燃焼フラスコによる試料の燃焼



図4 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES)

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 蛍光X線分析装置による規制物質の定量分析精度と検出限界

表3に、標準試料の測定値から算出した検出限界と定量下限値を示す。ここでの測定条件では、定量下限がCd 17.4mg/kg, Pb 2.6mg/kg, Hg 2.6mg/kg, Cr 3.2mg/kg, Br 28.1mg/kg, となった。このことから、適切な条件設定により Pb, Hg, Crで数mg/kg程度, Cd, Brで数十mg/kg程度以上の規制物質の含有の有無を判断するのに十分な測定を行うことができることが示された。

表4に厚さの異なる同濃度の試料中のPbの分析値を示す。樹脂試料の場合、Pbなどの元素は数mm程度の深さからも検出されるため、検出される信号強度は厚さの影響を受ける。しかし、測定結果によるとPbの定量分析値はほぼ一定の値となった。検量線法の分析条件として試料厚さは指定しないため、Pb以外の測定データから厚さの補正が行われていると考えられ、樹脂試料については厚さが異なる場合にも同一の検量線での測定が可能であることが確認された。

表5に、検量線法による各試料の定量分析結果を示す。検量線を作成した0~1000mg/kgの範囲において、どの元素も認証値からのずれが概ね10%以内だった。また、Cdについては検量線が0~100mg/kgであるが、200mg/kg程度までの分析結果でも同様の精度が得られた。適切な検量線を用いることで、樹脂中の規制物質の定量分析を有効に行うことができることが示された。BCR680とBCR681でPbの分析値の認証値からずれが大きいが、これはヒ素(As)を含む試料であるためと考えられる。Asを含む試料の場合、今回の分析条件でPbの分析に用いている分析線(L $\alpha$ 線:10.54keV)とAsのK $\alpha$ 線(10.53keV)が重なるため、Asの信号も含めてPbの測定値となり、Pbの測定値が大きくなる。これを避けるためには、Pbの分析線としてL $\beta$ 線(12.62eV)を用いた検量線を作成するなどの方法をとる必要がある。

表3 蛍光X線分析装置の検出限界と定量下限 (mg/kg)

元素	Cd	Pb	Hg	Cr	Br
検出限界	5.2	0.8	0.8	1.0	8.5
定量下限	17.4	2.6	2.6	3.2	28.1

測定時間:300sec.,

表4 厚さの異なる同濃度試料中のPb分析値

測定 No.	試料厚さ [mm]	Pb 分析値 [mg/kg]
1	0.80	151.4
2	1.40	154.0
3	2.55	156.2

BCR680, 1.2mm×1.2mm, 50kV ユニフィルタ, 200sec.

表5 認証標準物質等の定量分析結果

(mg/kg)

試料		Cd	Pb	Hg	Br	Cr
BCR680 (IRMM)	認証値	140	108	25	808	115
	分析値	134	160	23	899	119
BCR681 (IRMM)	認証値	22	14	5	98	18
	分析値	21	19	6	106	18
CRM-8103a (NMIJ)	認証値	107	1084	-	-	270
	分析値	103	1163	-	-	299
CRM-8102a (NMIJ)	認証値	11	109	-	-	28
	分析値	10	111	-	-	37
アクリル樹脂	参照値	193	496	-	-	253
	分析値	212	470	-	-	232

測定時間:100sec.

規制物質の定量分析において、蛍光X線分析装置による方法は、規制物質の有無を判別するスクリーニング用途に用いられることが多い。定量値が管理値付近の場合はICP-OESなどによる詳細分析での確認を行うことになる。ここで得られた検出限界値と分析精度はそのような用途には十分に対応可能なものであり、蛍光X線分析装置を用いた規制物質のスクリーニング分析を有効に行うことができることが示された。ただし、分析条件や検量線の設定によっては、不正確な分析結果となることもあるため、分析に当たっては、適切な分析条件と適切な検量線を設定し、分析結果の妥当性の判断を的確に行う必要がある。

### 3.2 水銀分析計による水銀分析

表6に水銀分析計の検出限界と定量下限について検討した結果を示す。ここでの測定条件においては、定量下限は1ngと見積もられた。試料量を100mgとすると、0.01mg/kgが定量下限である。

この測定法では、試料を装置にそのまま設置し、前処理を行うことなく測定することができる。Hg量測定範囲は最大1000ng、設置可能な最大試料重量は500mgである。樹脂試料の場合、10mg程度の量を正確に量り取ることは可能であることから、定量上限は1000ng/10mg=100mg/kg程度と計算される。

以上により、水銀分析計を用いることにより、樹脂試料中のHgを0.01～100mg/kgのダイナミックレンジで定量分析できることが確認できた。

表 6 水銀分析計の検出限界と定量下限

検出限界	0.3ng
定量下限	1ng

### 3.3 ICP-OES分析のための迅速前処理法の検討

表7に、酸素フラスコ燃焼法を用いた試料処理によるCdとPbの定量分析結果を示す。Cd、Pbともに認証値より小さい分析値となったが、概ね認証値とのずれが10%以内の定量分析値を得ることができ、規制物質の定量分析に適用できる可能性が示された。

固体試料をICP-OESで分析する場合の通常の前処理では、加熱した酸により数時間かけて分解処理を行うため、時間が掛かり危険も伴う。それに対し、酸素フラスコ燃焼法では、燃焼可能な試料であれば10分程度で前処理を行うことができる。この方法を使用することにより、樹脂中有害元素の分析を精度を維持したまま効率的に行うことができる。

表 7 酸素フラスコ燃焼法を用いた試料処理による定量分析値

試料		(mg/kg)	
		Cd	Pb
NMIJ/CRM-8102a	認証値	11	109
	分析値	10	102
NMIJ/CRM-8103a	認証値	107	1084
	分析値	101	998

## 4. 結言

規制物質の定量分析サービスの提供を目的として、簡易分析法と詳細分析法による規制物質の定量分析について検討を行い、以下の結果を得た。

(1) 蛍光X線分析装置を用いた検量線法による樹脂中の規制物質の検出限界と分析精度を確認し、適切な分析条件と適切な検量線を用いることで、樹脂中の規制物質のスクリーニングに十分対応可能と思われる定量分析を行うことができた。

(2) 水銀分析計の定量下限を確認することで、樹脂試料中の0.01～100mg/kg程度のHgの定量分析を行うことができるようになった。

(3) 酸素フラスコ燃焼法により処理した樹脂試料中の規制物質をICP-OESにより計測し、短時間で簡単に試料の前処理を行うことができる同法が、ICP-OES分析の前処理の方法として使用できることを確認した。

これらの結果より、Jmoss (JIS-C0950) に記載される規制物質の分析に関し、新たに以下の項目への対応が可能になった。

- ・樹脂中の規制物質のスクリーニングを目的とした、蛍光X線分析装置を用いた検量線法によるCd、Pb、Hg、Cr、Brの定量分析
- ・水銀分析計によるHgの定量分析
- ・ICP-OES分析における簡便・迅速な試料前処理

## 参考文献

- 1) 神奈川県産業技術センター研究報告 No.14/2008

---

平成23年度

宮城県産業技術総合センター研究報告 No.9(2011)

平成24年8月発行

発行所

宮城県産業技術総合センター

〒981-3206

宮城県仙台市泉区明通二丁目2番地

TEL 022-(377)-8700

FAX 022-(377)-8712

---