

高分子製品中の有害物質のスクリーニング

Screening of Toxic Substances in Polymer Products

浅澤 英夫* 塚本 崇紘*

Hideo Asazawa Akihiro Tsukamoto

(2007年7月17日 受理)

キーワード：環境負荷物質，RoHS，WEEE，ELV，包装廃棄物指令，有害金属，蛍光 X 線，FP 法，検量線

1. はじめに

近年，EU での環境負荷物質規制 (RoHS，WEEE，ELV，包装廃棄物指令) の動向を受け，これら環境負荷物質に関する生産管理の重要性が認識されるとともに，各社製品中のそれら環境負荷物質含有の有無や含有量に関する分析の必要性が高まってきている．その一環として，当所においても日用雑貨をはじめ機械電気製品パーツなどの高分子製品に含まれる有害金属濃度が，規制内であるかを簡便且つ迅速に確認する分析方法が求められてきた．

高分子材料中の有害金属の定量分析には，原子吸光分析法や高周波プラズマ発光 (ICP) 分析法が高感度で信頼性の高い定量分析法として知られているが，酸分解などによる試料の溶液化といった煩雑な前処理が必要であり，熟練を要するとともに迅速性の面で難点がある．

そこで，注目されているのがエネルギー分散型蛍光 X 線分析法である．これは，試料の前処理をほとんど行う必要がなく，簡便かつ迅速に簡易定性定量を行うことができるため，当研究所においても，この機器による依頼試験および機器貸与が急増している．これら測定法の特性の比較を表 1 にまとめた．

このエネルギー分散型蛍光 X 線分析法は，有害金属の分析能力として EU での有害金属規制濃度レベルに対応できる検出感度を有しているとされている．しかし，これらの規制に対応するための検査として使用

するには，濃度既知の規制物質を含有する標準試料を使用し，定量性や検出限界などを検定することによって，その信頼性を確認しておくことが重要である．ここでは，その検討結果について報告する．

2. 実験方法

(1) 標準試料の調製

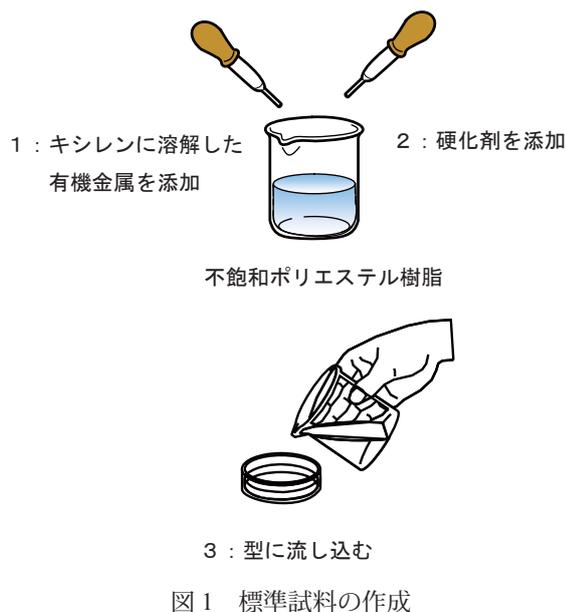
標準試料の市販品は存在するが，実験室レベルでの標準試料調製の可能性を併せて検討するために自作することにした．

標準試料調製法としては，高分子材料中に金属粉末または金属塩を加えて，熱プレスする方法があるが，金属を均一に混合することが難しい．また，高分子材料を有機溶媒に溶解し，その有機溶媒に溶解する有機金属を使用する方法が考えられるが，溶媒除去に長時間を要するだけでなく，気泡発生の問題が伴う．そのため，これらの問題が少ないとされる中野らの方法¹⁾を採用した．この方法は，液体状である未硬化の不飽和ポリエステルに有機金属を有機溶媒に溶解させたも

表 1 測定法の特性の比較

分析手法		定量性	簡便性
ICP		◎	× 溶液化 (酸分解等)
原子吸光		◎	× 溶液化 (酸分解等)
蛍光 X 線	検量線法	○	△
	簡易定性定量法	×	◎

* 化学環境部 繊維応用系



のを混合して硬化剤で固め、標準試料を作製するものである。

高分子材料は、市販の不飽和ポリエステル樹脂および硬化剤を用いた。また、鉛、クロム、カドミウム、水銀の有機金属としては、テトラフェニル鉛、トリス(2,4-ペンタンジオナト)クロム(Ⅲ)、酢酸カドミウム二水和物、酢酸水銀(Ⅱ)を用いた。なお、環境負荷物質であるクロム(Ⅵ)を適用すべきではあるが、一般的なエネルギー分散型蛍光X線分析法ではクロムの価数を分別することはできない。したがって、クロムに関しては有機溶媒への溶解性の面から、クロム(Ⅲ)を構成元素分とするトリス(2,4-ペンタンジオナト)クロム(Ⅲ)を使用した。

以上の有機金属を使用し、金属元素として約1000 mg/Lを含むようにキシレンに溶解し、標準試料作成における添加混合用の基準有機金属溶液とした。ただし、酢酸カドミウム二水和物はキシレンに難溶性のため、先にエチルアルコールに溶解の後、キシレンに加えた。

標準試料作成の概略を図1に示す。金属濃度が0～200 μg/gの範囲内で5段階の濃度配分となるよう、混合用の基準有機金属溶液を不飽和ポリエステルに添加し、よく攪拌後、さらに硬化剤を加えて室温で硬化させた。図2に調製した標準試料を示す。

(2) 標準試料の検定

調製した標準試料が目的の濃度に調整できているかを確認するために、硫酸、硝酸、過酸化水素によるケルダール湿式分解処理をし、ICP分析装置(島津製作所製ICPS-1000)により有害金属含有量の分析を行った。図3に適用した湿式分解法の概要を示す。



図2 調製標準試料

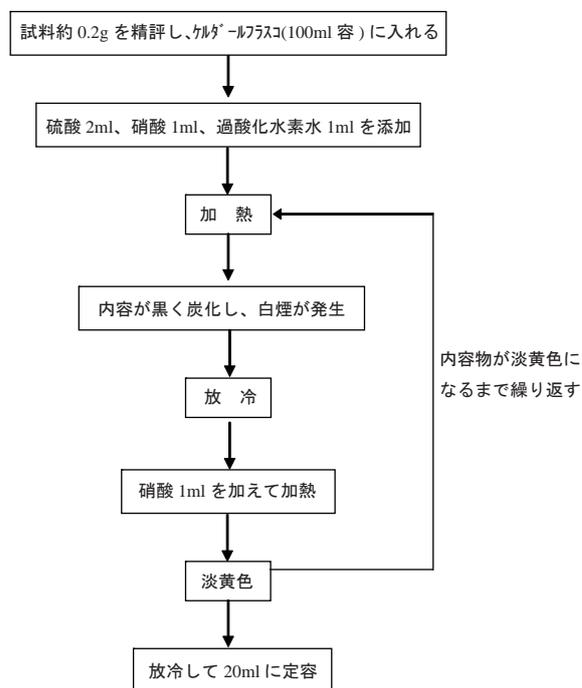


図3 湿式分解法の概要

(3) 蛍光X線分析

調製した標準試料を用いて蛍光X線分析を行った。蛍光X線分析装置は、島津製作所製エネルギー分散型蛍光X線分析装置EDX-800を用い、EDX-800操作法の『検量線を用いた定量分析』ソフトにより分析した。

それぞれの有害金属を精度よく分析するために、各有害金属が検出されるエネルギー領域の蛍光X線強度のバックグラウンドを下げる目的で一次フィルターを使用している。鉛、水銀についてはNiフィルター、カドミウムについてはMoフィルターを使用した。

検量線作成の測定積分時間は、それぞれの有害金属の分析チャンネルについて300秒で、強度計算はフィッティング法による。

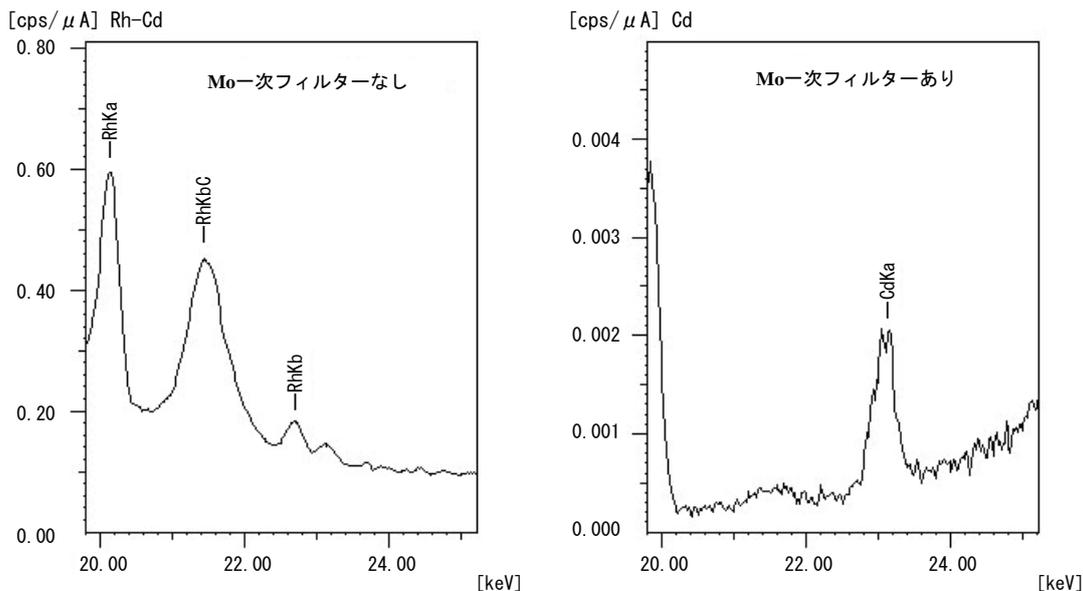


図4 一次フィルターの効果

図4にCdを分析する場合の一次フィルターの有無による分析感度の違いを示す。照射するX線中にRhの特性X線を含むために、Cdの蛍光X線ピークが妨害されて見えなくなっている(図4の左)。Moの一次フィルターを使用することで、Rhの特性X線を減らして、Cdのピークが見えてくる(図4の右)。なお、この分析試料のCd濃度は、75 μg/gである。

3. 結果と考察

(1) 配合計算値とICP分析値との関係

配合計算値(配合比率による計算値)とICP分析値との関係を図5に示す。それぞれの有害金属について配合計算値とICP分析値に良い一致がみられ、以下の検討を加える上で適切な標準試料であることを確認した。

ただし、カドミウムの高濃度域では、予想と乖離しているが、これは酢酸カドミウム二水和物が溶媒として使用したキシレンに難溶であることが原因と考えられ、今後、溶解性を考慮した有機金属の選択によって対処できると考えられる。

(2) ICP分析値と蛍光X線分析値との関係

ICP分析値と蛍光X線分析値との相関を図6に示した。なお、水銀については、配合計算値と蛍光X線分析値との相関を示した。いずれの金属に関しても、蛍光X線分析値はICP分析値もしくは配合計算値と良好な相関を示している。

検出限界濃度の算出には、測定のパラツキを考慮した統計的な取扱いをする必要がある。しかし、定量下

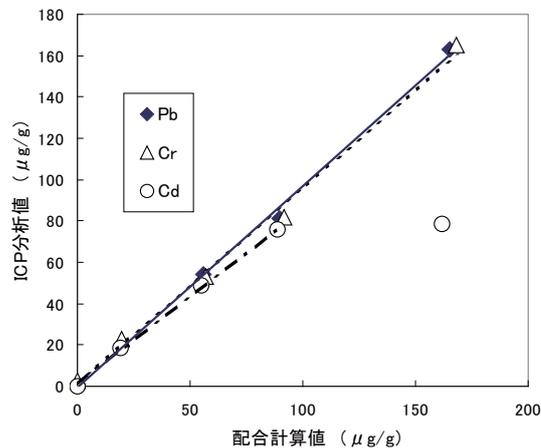


図5 配合計算値とICP分析値の関係

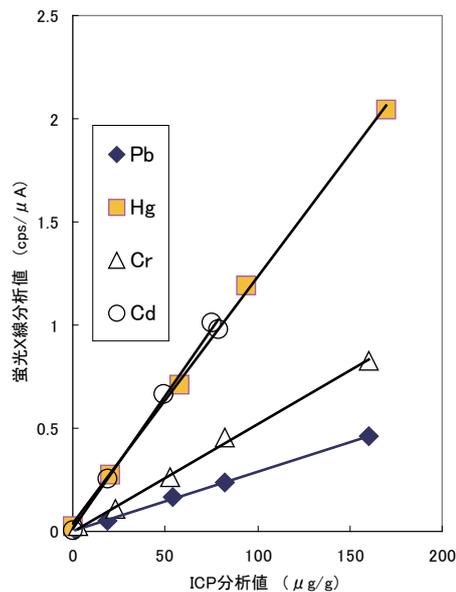


図6 ICP分析値と蛍光X線分析値の関係 (水銀は配合計算値)

限の概略は、図6の検量線から、安全を見積もってみても4元素とも50 $\mu\text{g/g}$ の検出は可能と判断できる。これは、『検量線を用いた定量分析法』の結果であるが、一般的な『簡易定性定量法』によっても、4元素とも50 $\mu\text{g/g}$ 以上で検出できることが確認された。図7にクロムを例に蛍光X線分析での各濃度のピーク値とベースラインの関係を示す。

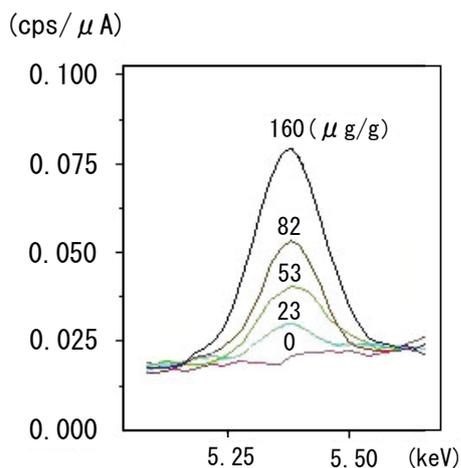


図7 簡易定性定量法によるCrの測定例

4. まとめ

不飽和ポリエステルに有機金属を有機溶媒に溶解させたものを混合して硬化剤で固める中野らの方法により、高濃度領域のカドミウム標準試料を除いては、気泡の発生もなく、含有金属が均一に混合された標準試料を作製することができた。

また4元素ともに50 $\mu\text{g/g}$ が検出可能であり、この蛍光X線を使用しているスクリーニングが可能であることを確認した。

本検討ではポリエステル樹脂を適用したが、他の一般高分子材料にも本検討結果を当てはめて応用、考察できる。しかし、厳密には、それぞれの高分子材料ごとに同様の検討が必要であり、たとえば蛍光X線分析で検出される塩素を含む塩化ビニル樹脂など、試料のマトリックスが変化するような樹脂などについては、特に注意が必要と考える。

参考文献

- 1) K.Nakano and T. Nakamura: X-ray spectrum., **32** (2003) p.452.