

蛍光X線分析による有害物質のスクリーニング

キーワード：蛍光X線、有害金属、検量線、RoHS、WEEE、ELV、包装廃棄物指令

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）の影響により、これらの管理の重要性が認識され、有害金属分析の要望が高まってきている。このため、高分子製品等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いる。

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）分析法が高感度の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開放が急増している。

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。ここでは高分子材料に有害金属（Pb、Cd、Cr、Hg）を含む標準試料を作製することにし、これらの課題に対処することを目的として検討を行った結果について解説する。

標準試料作製

ポリエステル樹脂（以下、PET）と塩化ビニル樹脂（以下、PVC）の二種類の樹脂について作製法を検討した。まずPETについては不飽和ポリエステル樹脂溶液に有機金属を溶解させた有機溶媒を混合してから硬化剤で固める方法で、各金属が均一に混合した試料を作製できることを確認した。

混合した有機金属としては、テトラフェニル鉛、トリス（2,4-ペンタンジオナト）クロム（）、酢酸カドミウム二水和物、酢酸水銀（）を適用した。一般的にエネルギー分散型蛍光X線分析では、クロムの価数を分別できないため、価クロムを適用した。これらの有機金属をキシレンに溶解し、各金属を約1000mg/L含む溶液を調製した。ただし、酢酸カドミウム二水和物は、キシレンに溶解しないため、先にエチルアルコールに溶解の後、キシレンに混合させた。金属濃度が0～200μg/gの範囲内で5段階の標準試料を調製した。

一方、PVCについては、PVCペーストと有機金属のキシレン溶液を混合の後、加熱して硬化する方法を採用した。この方法が最も測定値のバラツキが少なく、均一に混合されていることを標準試料の検定で確認した。ただし有機金属については、鉛、クロムについては上記の薬品を用い、カドミウムとしてはカドミウムシクロヘキサンプチレート、水銀としては酢酸水銀（）を適用した。

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-MS分析装置により有害金属含有量の分析を行った。

この分析値と配合計算値の間にはよい一致が認められ、採用した試料作製法が的確であることを確認した。

検量線の確認

上記で作製した標準試料を用いて、蛍光X線分析値とICP-MS分析値との関係を図1にまとめた。

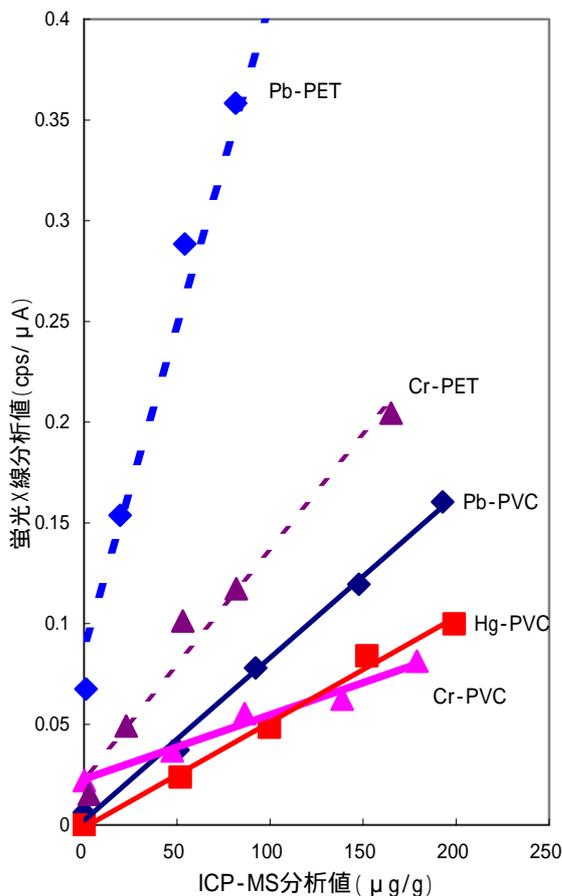


図1 PETとPVC中の各種金属の検量線 (ただしHgは配合計算値)

いずれの金属についても、蛍光X線分析値はICP-MS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、測定のパラッキを考慮した統計的な取扱いをする必要がある。しかし、定量下限の概略は、図1の検量線から、安全を見積もってみても4元素とも50 μg/gの検出は可能と判断できた。これは、『検量線を用いた定量分析法』の結果であるが、通常よく用いる一般的な『簡易定性定量

法』によっても、4元素とも50 μg/g以上で検出できることが確認された。

また、このグラフから分かるように、同じ金属濃度であってもPETとPVCでは蛍光X線分析値(cps/μA)が相違し、PVCの方が低値を示す。これはPVC試料中にはPETと異なる蛍光X線の妨害元素として塩素が存在するためである。すなわち各有害金属から発生した蛍光X線が塩素により散乱されてしまい、検出器に到達する蛍光X線量が少なくなっている。

このように同じ有害金属を測定するつもりでも試料中に他の元素が存在することにより、その蛍光X線分析値は異なってくる。そのために各試料ごとに検量線を作製する必要がある。

一次フィルター

一般的に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フィルターを使用する。図2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線が埋もれてしまい見えなくなっている(図2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2の右)。なお、この分析試料のCd濃度は、75 μg/gである。

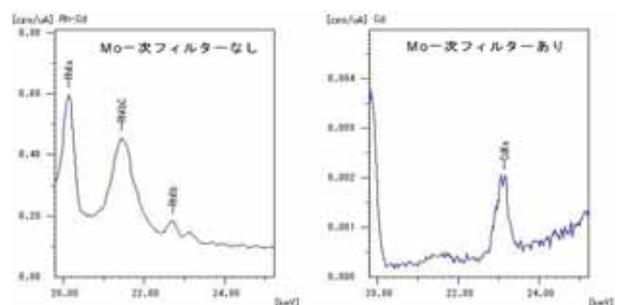


図2 一次フィルターの効果