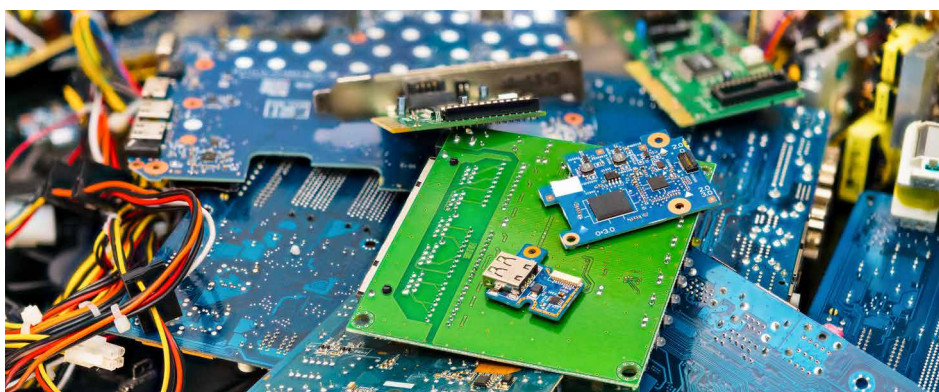


Agilent 5800 ICP-OES による RoHS 指令試験の強化

プラスチック材料中の Cd、Cr、Pb、Hg を含む多元素の
正確な測定



著者

Aimie Zou and Shuping Li,
Agilent Technologies, Inc.

概要

電気・電子機器廃棄物（WEEE）の量は、世界で最も急速に増加している廃棄物の 1 つです。2024 年には、世界で 6,200 万トン超が発生しました。¹ しかし、この廃棄物のうち、適切にリサイクルされるのはごく一部であり、環境汚染や貴重な材料の損失の原因となっています。この問題に対処して、電気・電子機器（EEE）の安全性を向上させるため、EU は 2003 年に特定有害物質使用制限（RoHS）指令を初めて導入しました。² 鉛、水銀、カドミウム、6 価クロム、特定の難燃剤など、特定の有害物質の使用を制限することにより、RoHS は消費者と環境の両方にとって、製品がより安全であることを保証するのに役に立っています。³ EEE の設計、種類、生産が進化するにつれて、メーカー、輸入業者、販売業者にとって、RoHS 規制を確実に遵守することがますます困難になっています。ポリエチレン（PE）、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）などのプラスチックは、その独自の特性と優れたコスト効率から、EEE によく使用されています。⁴ メーカーは、規制物質を検出して定量するために、高度な分析技法を使用してこれらの材料を厳密に試験し、指令により規定された厳格な規制値への準拠を保証する必要があります。これらの技法の中でも、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）は、RoHS 規制に準拠したプラスチック中の元素分析に最も効果的なツールの 1 つです。⁵

このアプリケーションノートでは、Agilent 5800 VDV（パーティカルデュアルビュー）ICP-OES を使用したプラスチックの多元素分析のための RoHS 準拠の試験メソッドについて説明します。この手法には、PE 認証標準物質（CRM）および EEE に使用される 2 種類の実際のプラスチック材料のサンプル前処理、装置パラメータ、性能評価に関する詳細な手順が含まれています。ヒ素（As）、カドミウム（Cd）、クロム（Cr）、鉛（Pb）、水銀（Hg）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）、硫黄（S）、亜鉛（Zn）の定量結果を示しています。このデータセットは、高いレベルの効率と精度で RoHS 指令を達成するために、メーカーをサポートするメソッドとして適していることを示しています。

実験方法

装置

プラスチックの元素分析には、Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用しました。装置には、SeaSpray ガラス製同軸ネブライザ、ダブルパスサイクロニクスプレーチャンバ、内径 1.8 mm 石英インジェクタ付き Easy-fit セミデマンタブルトーチを搭載しました。サンプル導入には、Agilent SPS 4 オートサンプリングを使用しました。装置とメソッドは、分析データの処理にも使用した Agilent ICP Expert ソフトウェアバージョン 7.7 (Pro バージョン) を用いて制御および最適化しました。

複雑なサンプルマトリックスの長時間分析には、堅牢で安定したプラズマが必要になります。5800 VDV ICP-OES は、ルーチン分析で高レベルの性能を達成するために、垂直プラズマ構成、27 MHz で動作するソリッドステート RF（SSRF）ジェネレータ、および冷却コーンインタフェース（CCI）を使用しています。CCI は、プラズマの冷却されたテールを偏向させ、通常この領域で形成される干渉を回避して、アキシアルモードでの微量元素の測定を可能にします。

装置の条件を、表 1 に従って最適化しました。1 サンプルのトータル分析時間は、インテリジェントリンスを使用して適用した 3 ～ 60 秒のリンス時間に応じて、68 ～ 125 秒の間で変化しました。プラズマ中の発光シグナルのイオン化抑制または増加を補正するために、内部標準（IS）溶液をオンラインで添加しました。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES およびメソッドのパラメータ

パラメータ	設定値
ネブライザガス流量（L/min）	0.65
ポンプスピード（rpm）	12
読み取り時間（秒）	10
取り込み時間（秒）	15
安定化時間（秒）	10
リンス時間（秒）	3 ～ 60
繰り返し回数	3
RF パワー（kW）	1.3
補助ガス流量（L/min）	1.0
プラズマガス流量（L/min）	12
サンプルポンプチューブ	白/白
排液ポンプチューブ	青/青
内部標準ポンプチューブ	オレンジ/緑
インテリジェントリンス	Quick（洗浄 低）

試薬および標準

高純度の濃硝酸（HNO₃、69 %）と塩酸（HCl、30 %）は、関東化学（日本）から購入しました。脱イオン（DI）水は、Milli-Q 純水装置（Merck Millipore、ドイツ）を使用しました。検量線用標準液は、As、Cd、Cr、Hg、Pb、Zn を含む Agilent 多元素標準液 2A と、S、Sn、Sb の単元素標準液で調製しました。表 2 に、各分析対象元素に使用した検量線濃度範囲を示します。

表 2. 各分析対象元素の検量線標準液の濃度範囲

分析対象元素	検量線濃度（mg/L）
As、Cd、Pb、Cr、Sb	0、0.05、0.1、0.5、1
Hg	0、0.01、0.02、0.05、0.1
Zn	0、1、5、10、50、100
S、Sn	0、0.05、0.1、0.5、1、5

装置の安定性をモニタリングするために、標準溶液 3 に相当する、継続キャリブレーション確認（CCV）溶液を別に調製して、10 サンプルごとに分析しました。5 mg/L のイットリウムを含む IS 溶液を、Agilent 1000 ppm 標準液から調製して、システムにオンラインで導入しました。

CRM、サンプル、サンプル前処理

ICP-OES メソッドの性能を検証するために、標準物質計測研究所（IRMM）から購入した、欧州標準物質 ERM-EC681 低密度ポリエチレン（LDPE）を使用しました。実際の家庭用電化製品（サンプル A）と電気自動車（サンプル B）用に製造された 2 種類の試験サンプルが、アジレントのラボに提供されました。試験サンプルからすべての金属部品を取り除いた後、分解できるように小片に切断しました。

マイクロウェーブ分解は、プラスチックのような複雑な材料を完全に分解する可能性が最も高い、柔軟で強力なツールです。本研究では、MARS 6 マイクロウェーブ試料前処理装置（CEM Corporation、米国）を使用しました。最初に、250 ± 0.1 mg のサンプルまたは CRM を、iPrep 容器（CEM）に計量しました。次に、固体を 10 mL の王水（7.5 mL HCl + 2.5 mL HNO₃）と混合して、シングルステージ加熱プログラムを適用しました（表 3）。分解物を脱イオン水で 50 mL に希釈して、粒子が含まれていない透明な溶液を作成しました。

表 3. MARS 6 システムを使用したマイクロウェーブ分解手順

ステージ	温度 (°C)	ランプ時間 (分)	ホールド時間 (分)	圧力 (psi)	出力 (W)
1	250	25	35	800	900 ~ 1050

結果と考察

インテリジェントリンス

5800 ICP-OES のインテリジェントリンス機能を使用することにより、ラボはサンプル測定効率と精度の両方を向上させることができます。分析でのインテリジェントリンスの利点は以下のとおりです。

- 適応リンス時間：インテリジェントリンスでは、サンプル中の各分析対象元素を洗浄するのに必要な実際の時間に基づいて、リンス時間を調整します。リンス時間を調整するというのは、分析対象元素の濃度が低いサンプルではリンス時間を短くし、分析対象元素の濃度が高いサンプルではリンス時間を長くすることを意味します。
- 強度のモニタリング：洗浄時に、指定した分析対象元素の波長の強度をソフトウェアにより継続的にモニタリングします。これらの強度がユーザーの指定した閾値に到達すると自動的に洗浄を終了し、過剰に洗浄することなく完全なクリーニングを保証します。
- スループットの向上：インテリジェントリンスは、不要なリンス時間を最小限に抑えることにより、サンプルスループットを大幅に向上させ、より多くのサンプルをより短時間で処理できるようにします。

- メソッド設定の簡略化：必要なリンス時間を予測する必要はありません。システムが自動的に洗浄サイクルを調整するため、設定プロセスがより簡単で効率的になります。
- 運用コストの削減：リンス時間が短いほど、試薬やアルゴンの消費量が少なくなり、長期的な運用コストの削減につながります。

ICP Expert ソフトウェアは、インテリジェントリンス用に、Quick（洗浄低）、Moderate（洗浄中）、Thorough（洗浄高）の3種類の洗浄閾値を定義しています。測定前の洗浄の 10 × 1 秒測定値の標準偏差（SD）にそれぞれ、50、25、5 の係数を乗算した値を、ソフトウェアの3つの設定の閾値として使用しました。その後、ソフトウェアは、選択した分析対象元素の波長の強度をモニタリングし、これらの強度が選択した設定に対してユーザーが指定した閾値に到達すると、自動的に洗浄を終了しました。そのため、本研究では、リンス時間をブランクサンプルの3秒から、サンプル A と B の 60 秒まで変化させました。このアプローチにより、7 時間の長期安定性試験において 20 ~ 30 % の時間短縮が可能になり、分析中に使用するガスやユーティリティの消費量も削減できました。適応リンスメソッドは、各サンプルの特定のニーズに合わせた効果的、効率的、正確な洗浄を保証します。

メソッドの直線性

選択した波長における各分析対象元素の検量線の直線性とメソッドの感度の性能を表 4 に示します。1 に近い相関係数（R）値が示すように、それぞれの測定範囲内にあるすべての分析対象元素で優れた直線性を達成しました。図 1 に、重要な RoHS 元素 Cd、Cr、Pb、Hg の検量線を示します。

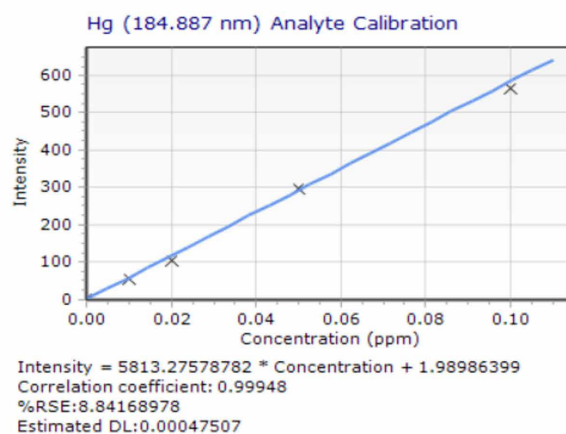
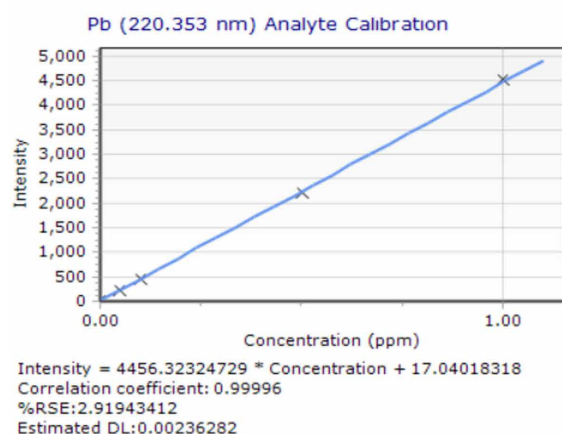
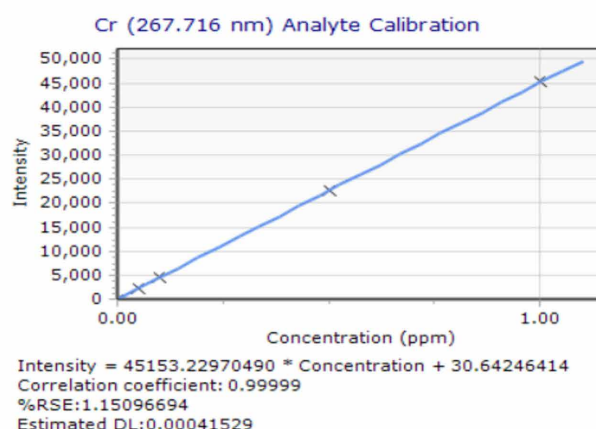
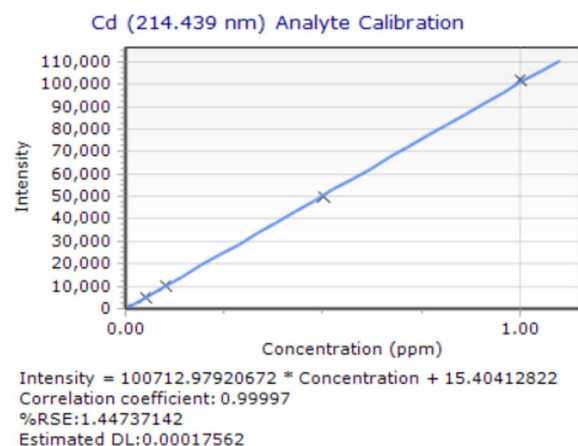


図 1. Cd、Cr、Pb、Hg の検量線

メソッドの感度

メソッドの感度は、LOD、LOQ、MDL を用いて評価しましたが、その結果を表 4 に示します。LOD と LOQ はそれぞれ、ブランクの 11 回の繰り返し分析の 3 シグマ (3σ) と 10 シグマ (10σ) に基づいて計算しました。4 種類の重要な RoHS 規制元素 Cd、Cr、Pb、Hg について、5800 ICP-OES はそれぞれ、0.19、0.30、3.30、1.23 $\mu\text{g/L}$ (ppb) の LOD を達成しており、装置の感度が高いことが実証されました。

希釈係数を含む、サンプル前処理プロセス全体を考慮した MDL は、メソッドの感度を評価するためのもう 1 つの重要な指標です。MDL は、サンプル前処理手順や希釈係数によって変化する可能性があります。

本研究では、LOQ (10σ) に希釈係数 200 を乗算した値を MDL としました。すべての分析対象元素で優れた MDL が達成されており、RoHS 閾値の 1/100 においても、必須元素の RoHS 3 (EU 2015/863) の要件を容易に満たすことができました。⁷

表 4. 検量線の直線性とメソッドの感度のまとめ

分析対象元素と波長 (nm)	相関係数 (R)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	MDL (mg/kg)	RoHS 要件 ⁷ (mg/L)
As 188.980	0.99992	2.37	7.92	1.58	-
Cd 214.439	0.99997	0.19	0.65	0.13	100
Cr 267.716	0.99999	0.30	1.01	0.20	1000*
Hg 184.887	0.99948	1.23	4.09	0.82	1000
Pb 220.353	0.99996	3.30	11.00	2.20	1000
S 181.972	0.99993	9.43	31.40	3.82	-
Sb 217.582	0.99985	4.70	15.70	6.28	-
Sn 189.925	0.99999	1.38	4.61	0.92	-
Zn 213.857	0.99994	0.26	0.87	0.17	-

* 6 価クロムに基づく値

CRM 分析 – メソッドの精度

CRM (ERM-EC681、ポリエチレン) の複製分解物を調製して、分析しました。各分析対象元素に対して計算した平均濃度と回収率を表 5 に示します。ERM-EC 681 中のすべての認証分析対象元素の測定濃度は、許容範囲内に良好に収まっており、各認証元素について 97 ～ 106 % の範

囲の優れた回収率を示しました。これらの結果により、5800 VDV ICP-OES メソッドが、EEE の生産に一般的に使用される CRM プラスチック材料中の重金属 Cd、Cr、Pb、Hg を含む複数元素の分析において、優れた精度を達成していることが確認されました。

表 5. Agilent 5800 VDV ICP-OES を用いた、CRM (ERM-EC 681、ポリエチレン) 測定の分析結果

分析対象元素と波長 (nm)	CRM (ERM-EC 681、ポリエチレン)			
	認証値 (mg/kg)	許容範囲 (mg/kg)	平均測定値 (mg/kg)	回収率 (%)
As 188.980	17	15.8 ～ 18.2	17.1	101
Cd 214.439	146	141 ～ 151	150	103
Cr 267.716	45.1	43.2 ～ 47.0	45.9	102
Hg 184.887	9.9	9.1 ～ 10.7	10.5	106
Pb 220.353	69.7	67.2 ～ 72.2	68.4	98
S 181.972	640	540 ～ 740	627	98
Sb 217.582	86	79 ～ 93	91.4	106
Sn 189.925	99	93 ～ 105	103	104
Zn 213.857	1170	1130 ～ 1210	1134	97

サンプル分析 - 添加回収率と精度

サンプルマトリックスでの添加回収率試験は、特に適切な CRM が利用できない場合、サンプル前処理と分析メソッドの信頼性を評価する効果的な方法です。本研究では、CRM の分析に加えて、5800 VDV ICP-OES を使用して 2 種類の実際のサンプル (A と B) を分析しました。分析対象元素の測定濃度と添加回収率の結果を表 6 に示します。すべての分析対象元素の添加回収率は 94 ～ 108 % 以内でしたが、サンプル A の Sn の添加回収率は 88 % でした。この回収率が低いのは、サンプル A 中の Sn の測定濃度が高かったためであると考えられます。ただし、CRM 中の Sn の回収率は 104 % であり、メソッドの精度は保証されていました。

添加回収率の測定値の %RSD (n = 3) を使用して、メソッドの精度を評価しました。表 6 に示すように、添加回収率の RSD はサンプル A と B の両方で、9 種類の分析対象元素すべてについて ≤ 2.3 % でした。このメソッドバリデーションデータにより、これらの材料におけるマイクロウェーブ分解サンプル前処理手順の有効性が確認されました。また、この結果は、複雑なプラスチックマトリックスの分析における 5800 VDV ICP-OES メソッドの優れた再現性と信頼性も実証しています。

表 6. Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用した、2 種類のプラスチック材料で得られた実際のサンプルの分析結果

分析対象元素と波長 (nm)	添加濃度 (mg/kg)	サンプル A				サンプル B			
		測定濃度 (mg/kg)	添加後のサンプル A の測定濃度 (mg/kg)	添加回収率 (%)	添加回収率の RSD (%)	測定濃度 (mg/kg)	添加後のサンプル B の測定濃度 (mg/kg)	添加回収率 (%)	添加回収率の RSD (%)
As 188.980	40	<MDL	43.2	108	2.2	<MDL	42	105	1.4
Cd 214.439	40	<MDL	42	105	1.3	<MDL	40	100	0.8
Cr 267.716	40	4	46	105	1.7	4	44	100	0.6
Hg 184.887	7	<MDL	6.52	93	2.3	<MDL	6.89	98	1.4
Pb 220.353	40	8	50	105	1.2	12	50	95	0.4
S 181.972	40	24	66	105	0.4	74	116	105	1.0
Sb 217.582	40	<MDL	40	100	0.7	<MDL	42	105	1.6
Sn 189.925	200	582	758	88	1.4	60	262	101	0.4
Zn 206.200*	2.5	5.3	7.66	94	2.2	5.36	7.8	98	2.1

* Zn の濃度単位は %

長期安定性の評価

5800 VDV ICP-OES の長期安定性を、CCV と IS の回収率に基づいて評価しました。CCV は、再検量なしで 7 時間にわたり、添加していない 10 サンプル（試験サンプル A と B を含む）ごとに測定しました。全 16 回の CCV 測定におけるすべての分析対象元素の回収率と回収率精度 (%RSD) を計算し、安定性のプロットとして示しました。図 2 に示すように、各分析対象元素の回収率は 100 ±10 % であり、すべての波長の %RSD は 1.4 % 未満でした。これらの結果は、7 時間を超える連続マトリックス分析シーケンスにおいて、装置が安定していることを実証しています。

5800 VDV ICP-OES の長期安定性を評価するために、IS 回収率もモニタリングしました。5 mg/L のイットリウムを連続的に装置に導入して、その回収率を ICP Expert ソフトウェアで自動的に取り込みました。図 3 は、CRM と実際のサンプルのバッチ分析における IS 回収率が 100 ±7 % 以内であり、IS 回収率の一般的な許容範囲である 100 ±20 % 以内であることを示しています。この結果は、装置の優れた堅牢性とマトリックス耐性によるものです。

これらの安定性試験により、ルーチン試験ラボで一般的に使用される複雑なサンプルマトリックスの長時間の分析に対して、メソッドが適合していることが確認されました。

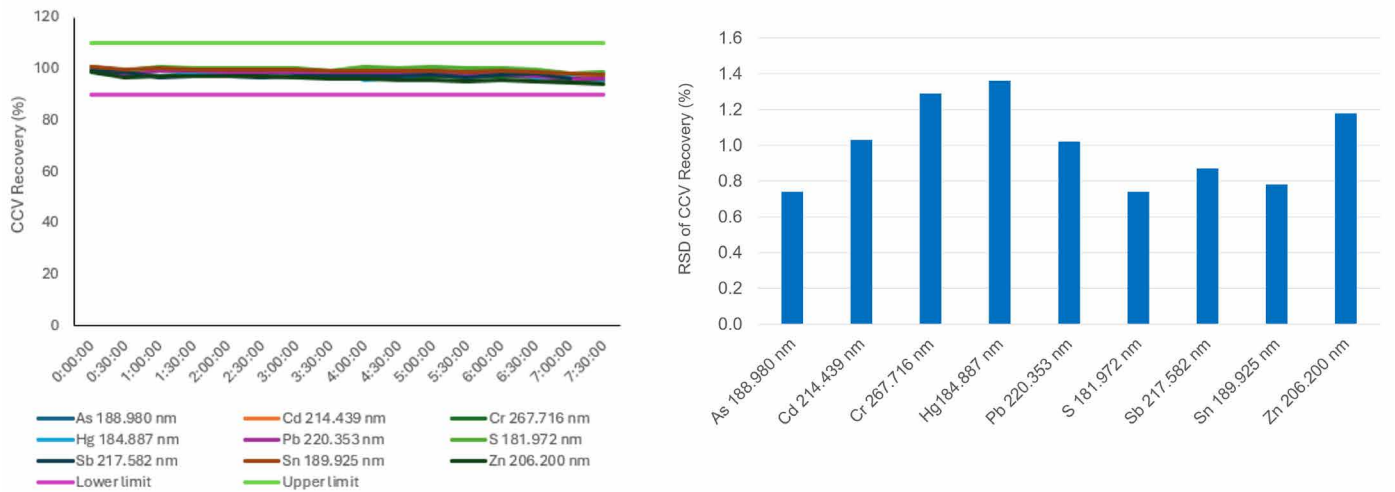


図 2. Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用した、実際の EEE 試験サンプル A と B の 7 時間連続測定における CCV 回収率（左）と回収率 %RSD（右）

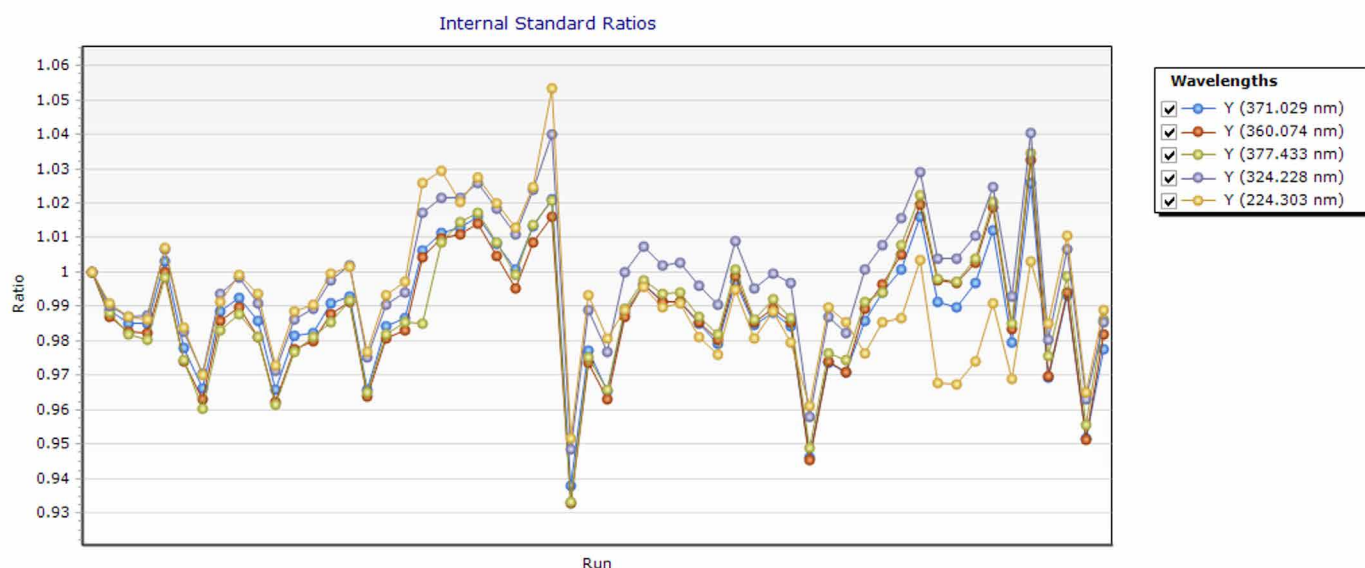


図 3. Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用した、CRM および実際の EEE サンプルのバッチ分析全体における IS の安定性

結論

Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用して、電気・電子機器（EEE）に一般的に使用されるプラスチック中の RoHS 指定の元素 Cd、Cr、Pb、Hg を含む 9 元素を定量分析しました。サンプルには、プラスチックベースの CRM（ERM-EC 681、ポリエチレン）と、家庭用電化製品や電気自動車に使用される 2 種類の実際のプラスチックマトリックスが含まれていました。単段階のマイクロウェーブ分解サンプル前処理手順により、これらの丈夫な熱可塑性材料の完全な分解が実施できるため、ICP-OES による正確な分析が容易になりました。

5800 ICP-OES は、優れた感度、精度、安定性を実証しており、RoHS または同等の試験規格に準拠する必要がある EEE メーカーにとって、信頼できるソリューションとなりました。Agilent ICP Expert Pro のインテリジェントリンス機能により、ユーザーが定義した閾値に基づいてリンス時間を自動的に調整して操作を効率化できたため、時間とリソースが節約され、分析全体のコストが削減されました。本研究は、5800 ICP-OES の正確で一貫性のある分析結果を提供する能力を明確にすることにより、厳密で信頼性の高い RoHS 指令試験に対する業界のニーズをサポートします。

参考文献

1. Baldé, C.P., et al. International Telecommunication Union (ITU) and United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), *Global E-waste Monitor 2024*, Geneva/Bonn. api.globalewaste.org/publications/file/297/Global-E-waste-Monitor-2024.pdf#page=2.34
2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast), <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f573bd1a-c206-11ef-91ed-01aa75ed71a1> (accessed March 2025)
3. Commission Delegated Directive (EU) 2023/1437 of 4 May 2023 amending, for the purposes of adapting to scientific and technical progress, Annex IV to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards an exemption for mercury in melt pressure transducers for capillary rheometers under certain conditions, <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/5fef0cbd-1f84-11ee-ab23-01aa75ed71a1/language-en> (accessed March 2025)
4. Ramona M. G., Madalina E. G., et al. Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials, *Recycling*, **2019**, 4, 32
5. Nham, T.T. Monitoring Heavy Metals by ICP-OES for Compliance with RoHS and WEEE Directives, Agilent Publication, *IO-040*, November 1, 2010
6. Intelligent Rinse for ICP-OES, Agilent Publication, *5991-8456EN*
7. RoHS 3 (EU Directive 2015/863), <https://www.rohsguide.com/rohs3.htm> (accessed March 2025)

アジレント部品番号

G8020-68005	1.8 mm 石英インジェクタ付きフルデマンタブル Easy Fit トーチ、Agilent 5000 シリーズ ICP-OES 用
G8010-60256	ダブルバースプレーチャンバ、ボールジョイントソケットおよび UniFit ドレイン アウトレット付きガラス製サイクロニック設計、Agilent 5000 シリーズ ICP-OES 用
G8010-60255	SeaSpray ガラス製同軸ネブライザ、Agilent 5000 シリーズ ICP-OES 用
3710034400	ペリスタルティックポンプチューブ、PVC、白/白、12 本
3710034600	ペリスタルティックポンプチューブ、PVC、青/青、12 本
3710068300	ペリスタルティックポンプチューブ、PVC、オレンジ/緑、12 本
1610132400	内部標準/イオン化緩衝液のオンライン添加用 Y-ピースコネクタ
8500- 6940	多元素標準液-2A
5190-8530	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、S 用
5190-8243	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Sn 用
5190-8245	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Sb 用
5190-8256	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Y 用

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ
0120-477-111
email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

DE-005076
アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, March 18, 2025
5994-8252JAJP