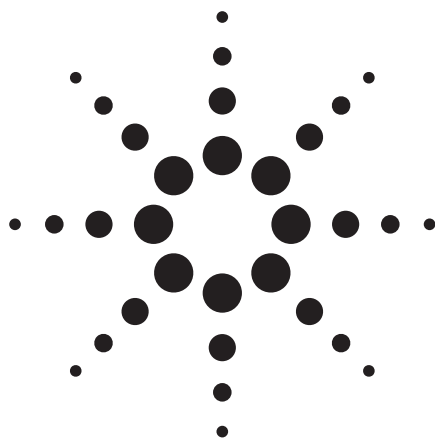




RoHS/ELV 指令のための ICP-MS による重金属の測定 アプリケーションノート

環境

著者

日本環境株式会社 中央研究所

山本太一 荒井有希 関友博

要旨

2006 年 7 月から始まる EU の規制に向けて、日本環境では PBBs/PBDEs 等を含めた RoHS/ELV 規制 6 項目の分析を行っている。カドミウム、鉛、総クロム(規制対象は六価クロム)及び水銀などの重金属類の分析については、効率がよく精度の高いマイクロウェーブ分解による前処理と、最先端の測定方法である ICP-MS 法を導入した一括処理により、精度の向上と分析コストの低減の両立を実現している。

本アプリケーションノートでは、Agilent 7500c ICP-MS を使用し分析した経験をもとに、以下の 3 点を中心に報告する。

- ① ICP-MS での測定方法とそのバリデーションの結果
- ② 測定事例(測定に際し注意を要する高濃度マトリックス中の微量元素分析の実際と、蛍光 X 線分析では誤測定されることがある難燃性プラスチック中の鉛の測定)
- ③ ICP-MS の導入メリット

はじめに

EU では RoHS 指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substances, Directive 2002/95/EC)が 2006 年 7 月から施行される。これは、電子・電気製品中の有害化学物質の使用を制限し、使用者の健康を確保すると共に廃棄時

の環境汚染を防止することを目的としている。これに先んじて、自動車部品を対象とした ELV 指令(End of Life Vehicles, Directive 2000/53/EC)が施行されている。中国では中国版 RoHS 指令が、日本においても日本版 RoHS 指令が EU での RoHS 指令に合わせて施行される。日本版は、経済産業省が中心となって準備を進めている。RoHS/ELV 指令で規制される化合物及び閾値を表 1 に示す。RoHS 指令では、カドミウム、鉛、水銀、六価クロムの重金属 4 項目の他に、臭素を含むある種の有機化合物も対象となる。すなわち臭素系難燃剤のひとつであるビスフェニル骨格に臭素を 1~10 個持ったポリ臭化ビスフェニル類(PBBs)及びジフェニルエーテル骨格に臭素を 1~10 個持ったポリ臭化ジフェニルエーテル類(PBDEs)が規制の対象となる。一方、ELV 指令では上記の重金属のみを規制対象としている。製品の製造工程を考えると、特に樹脂材料では、規制対象物質が工程中に混入する可能性が高く、より細かい管理が要求されている。しかし現在のところ、樹脂材料における不純物金属分析の公定法は BSEN1122:2001「プラスチック-カドミウムの定量-湿式分解法」(以下 EN1122) [1] のみであり、現在 IEC に設置された委員会 TC111 Working Group3 において、RoHS 指令に対応した測定方法の標準化が進められている。

表1. RoHS/ELV 指令の規制項目と閾値

規制対象物質	RoHS 指令	ELV 指令
Cd	100	100
Pb	1000	1000
Hg	1000	1000
Cr ⁶⁺	1000	1000
PBBs	1000	—
PBDEs	1000	—

単位: mg/kg



Agilent Technologies

表2. 日本環境が実施する分析方法と定量下限値

対象項目	定量下限値	分析方法	
	mg/kg	前処理方法	定量方法
Cd	1	US EPA SW846 Method 3052 準拠 マイクロウェーブによる酸分解法	ICP-MS 法
Pb	10		
Hg	1		
Cr	1		
Cr ⁶⁺	10	US EPA SW846 Method 3060A 準拠 温アルカリ抽出法	US EPA SW846 Method 7196A 準拠 ジフェニルカルバジド吸光光度法
PBBs	10	溶媒抽出法	GC/MS 法
PBDEs	10	溶媒抽出法	GC/MS 法

測定方法

日本環境で実施している分析法とその定量下限値を表 2 に示す。規制対象となっている六価クロムの公定法は、EPA3060A/7196A のほか JIS H 8625、ISO3856/5、DIN53314 などある。しかしいずれの方法でも幅広い種類の材料に対するバリデーションが充分でない。このために、まず総クロム濃度を測定し、規制値を超えた場合に六価クロムを測定することが多い。また EN1122 は鉛の測定に適さないという問題があるため、日本環境では US EPA SW846 Method 3052 (以下EPA3052) [2] をベースに測定を実施している。この試験法により、カドミウム、鉛、水銀、総クロムの同時前処理が可能となる。EPA3052 では、まず密閉可能なテフロン容器に試料を一定量分取後、硝酸とフッ酸などの混酸を用いて高周波加熱(マイクロウェーブ、以下 MW)により分解する。

カドミウム、鉛、クロムは ICP-MS により分析する。水銀についても、メモリー効果や容器への吸着および揮散に注意すれば ICP-MS による定量が可能となる。表 3 に定量分析に使用する測定対象元素および内標準元素の質量数電荷比(m/z)をまとめた。

測定機器としてオクタポールリアクションシステムを有する Agilent 7500c ICP-MS を使用した。標準物質は SPEX 製の混合標準液を使用し、内標準液は同様に SPEX 製の標準液を各濃度 0.5mg/L に調製して用いた。

なお日本環境では RoHS/ELV 指令に対応する公定法が存在しない PBBs/PBDEs についても、溶媒抽出ー GC-MS 法により測定を実施している。詳細はウェブサイト [3] を参考にされたい。

表3. 測定に使用する質量数の例

測定元素	m/z	内標準	m/z
Cr	52	Ga	69
	53*		71*
	—	Y	89
Cd	106	Y	89
	111*	In	115*
	112	Te	125
Hg	200	Tl	205*
	202*	—	—
Pb	207	Tl	205*
	208*	—	—

※ 主に定量に使用する質量数

測定方法に対するバリデーション

(1) 標準物質による分析精度の確認

ヨーロッパ共同体標準局(BCR)が供給しているポリエチレン製の標準物質 BCR-680 (カドミウムの認証値 140.8 mg/kg) を分析し、再現性の確認を行った(n=6)。前処理は EN1122 と EPA3052 を、定量方法に ICP-MS を使用した。異常値の検定(Grubbs の方法、危険率 5%)を実施し棄却される試料がないことを確認したのちに、両法の平均値に差があるかを有意水準 5%で検定した。EN1122 の平均値は 143.2mg/kg (CV 3.2%、回収率 101%)、EPA3052 の平均値は 138.0mg/kg (CV 2.4%、回収率 98%)となり、両法に有意差は見られなかった。

(2) 技能試験の結果

オランダの Institute for Interlaboratory Studies (iis) が主催する 2004 年技能試験 (IIS04P02)「プラスチック中のカドミウム及び鉛分析」に参加した。これは現在実施されている ISO/IEC ガイド 43 に基づく唯一の国際的な技能試験である。報告書 [4] によると世界 20 ヶ国から 56 の分析機関が参加し、今回は特に日本や、香港、中国などアジアからの参加が目立った。EN1122 は 32 機関が、EPA3052 は、2 機関が採用した。ただし、その他に 11 の機関で MW を使用した分解方法を採用していたので、全体では 13 の機関が前処理に MW を使用したことになる。定量方法別では ICP-MS 法を用いた機関は 3 機関のみで、原子吸光光度法は 17 機関、最も多かったのが ICP-AES で 33 機関あった。

試料は 3 種類で、#0454 および #0455 はカドミウム、#0456 は鉛が測定対象となり、いずれも塩化ビニル (PVC) 製の成型品であった。#0454 と #0456 は規制値を 10 倍以上超えるような高濃度試料で、#0455 は規制値前後の中濃度試料が提供された。日本環境の結果は EN1122 および EPA3052 共に図 1 のヒストグラムに示すように平均値に近く、Z スコアを計算したところ ± 1 以下となり良好な結果が得られた。

測定事例

(1) 高マトリックス試料を測定する上での注意

RoHS/ELV 指令で対象となる材料は、樹脂以外に金属やセラミックスなどの無機材料も多い。また樹脂材料でも金属フィラーなどの無機成分を添加剤として多量に含む製品もある。樹脂のような有機成分は酸などにより分解できるが、無機成分の場合は溶液中に高濃度に溶解してしまう。どんな分析機器でもこのような高マトリックス中の微量元素を測定することは困難であるために、溶媒抽出法やイオン交換法などの前処理法が提案されている。しかし、前処理の操作が煩雑であり汚染の可能性も高いため日本環境では基本的に ICP-MS で直接定量している。この ICP-MS を使うときに注意する点について述べる。

まずは、測定対象元素近傍に存在する同位体イオンによるスペクトル干渉が問題になる。クロムの測定において、水素をコリジョン/リアクションガスとして使用する場合、共存する亜鉛の同位体が ZnH となって内標準のガリウムを妨害することがある。また塩素の酸化物イオン ClO ($m/z=53$) もクロム Cr ($m/z=53$) のスペクトルに干渉する。

カドミウムの場合は、モリブデンの酸化物イオンによるスペクトル干渉の可能性があり、また銀やスズを多量に含む試料の場合はこれらの同位体による正の干渉を起す。内標準にインジウム ($m/z=115$) を使用する場合はスズの同位体の重なりにより、見かけ以上に内標準の信号が高くなる。すなわち負の干渉が生じる。ただカドミウムは同位体の種類が多いので、干渉を受けない同位体を選択できる。実際

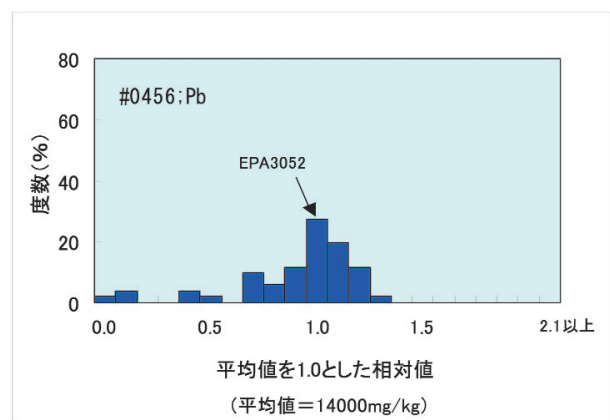
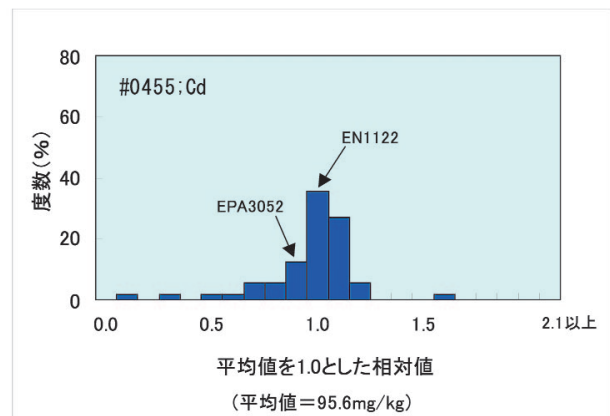
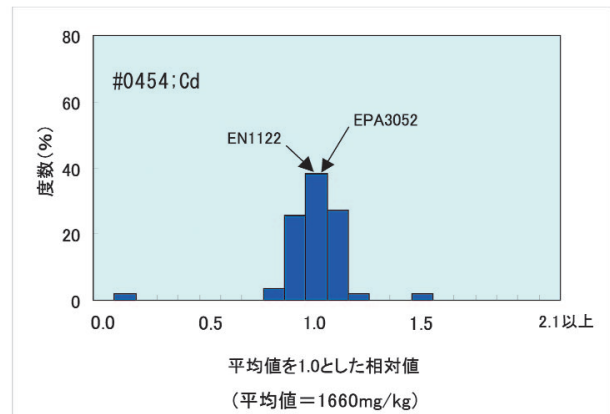


図1. 上から#0454、#0455、#0456 のヒストグラムと弊社の結果(矢印で示す)

には、銀が妨害する場合は $m/z=111$ 、 112 や 114 を、スズが妨害する場合は $m/z=106$ 、 108 や 110 など少なくとも 2 つ以上の質量数電荷比を選択する。そしてその同位体存在比が天然の存在比に合致するかを確認して定量する。($m/z=106$ や 108 は存在比が小さいために感度も低いことに注意を要する。) またタングステンの酸化物は、ほとんどの水銀スペクトルに干渉する。

非スペクトル干渉としてあげられる物理干渉は、混酸を使用した分解液や酸濃度が標準溶液と大きく異なる場合に生じる。内標準に用いる元素や選択する質量数電荷比にはそれほど注意を必要としない。高濃度のマトリックスによるイオン化干渉が認められる場合には特に注意を要する。こうした物理干渉に対して標準添加法は効果的な補正ができる。内標準を適用する場合には、イオン化ポテンシャルの値が近くかつ質量電荷比の近い元素を内標準元素に選ぶ必要がある。ただし EPA が推奨している内標準が不適当な場合もある。

なお装置側の対策として、プラズマ温度をできるだけ高くするようにチューニングをする。RoHS/ELV 指令の対象となる製品には、通常的环境中には存在しない特殊な元素を多量に含むことがある。材料組成が不明なときは半定量測定による妨害物質の確認や、段階的に希釈した試料を測定することで希釈直線性を確認しマトリックスの影響を受けていないことを判別する必要もある。

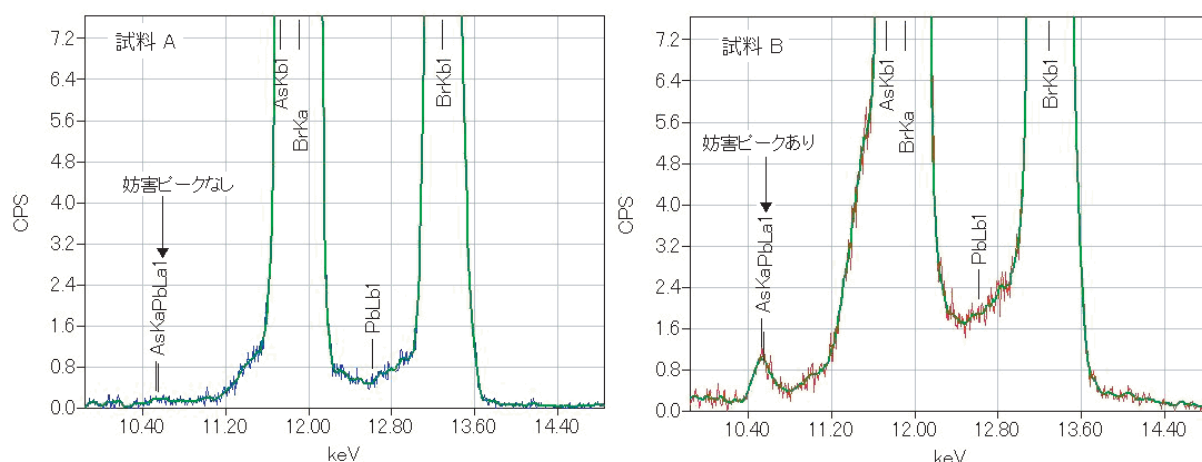


図2. 臭素系難燃性プラスチックの EDXRF 測定チャートの例

(2) 難燃性プラスチック中の鉛測定事例

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDXRF) は、短時間・低コストの分析を実現できる。よって部品点数が数百から数万におよぶ電気・電子機器や自動車産業では、スクリーニング測定の為に広く導入されている。従来%オーダーの EDXRF の感度は、技術向上により理想的な測定条件においては数 ppm まで測定できるほどの高感度を実現している。しかし非破壊の測定であるため妨害ピークの影響により、その適用範囲には限界がある。

図 2 に難燃性プラスチックに含まれる鉛を EDXRF により測定した例を示す。臭素の大きなピークから試料 A、B とともに臭素系難燃剤が添加されていることが推察される。ICP-MS の結果は両試料ともに 10mg/kg 未満となっているが、EDXRF による結果は試料 A が 10mg/kg 未満、試料 B が 70mg/kg となった。表 4 にある通り EDXRF では、鉛の $L_{\alpha 1}$ はヒ素の K_{α} と、鉛の $L_{\beta 1}$ および $L_{\beta 2}$ は臭素の K_{α} および $K_{\beta 1}$ の近傍にピークが存在する。したがってヒ素と臭素が共存する試料において鉛を定量することは困難となる。臭素は一般的に臭素系難燃剤として添加されるが、ヒ素は意図

的に添加されることはない。しかし臭素系難燃剤の助剤として併用される三酸化アンチモン (SbO_3) には不純物としてヒ素が含まれる事がある。確認の為に、試料 B を、ICP-MS で定量したところ約 50ppm のヒ素を検出した。このように ICP-MS は重金属 4 項目に限らず、ヒ素も水素化せずに低濃度の測定が可能で、様々な状況に対処し得る応用力を備えた機器だと言える。

表4. 定量用スペクトルと妨害スペクトルの例

測定元素	スペクトル	keV
Pb	L_{α}	10.552
	$L_{\beta 1}$	12.614
	$L_{\beta 2}$	12.623
As	K_{α}	10.532
	K_{β}	11.727
Br	K_{α}	11.909
	$K_{\beta 1}$	13.292

ICP-MS の導入メリット

ICP-MS は RoHS/ELV 指令の対象である水銀が測定できることに加え、上述したように ICP-MS 以外の機器では水素化の必要な元素も同時に測定できるということがメリットの一つとなっている。アンチモンやヒ素は RoHS/ELV の直接の規制対象に含まれないが、これらの元素は EIA (米国電子連合会) やグリーン調達調査共通化協議会 (JGPSSI) などを中心に日米欧で基準化している JIG (ジョイント・インダストリー・ガイドライン) [5] において、ベリリウムやセレンなどと共に管理項目に含まれている。また単に規制対象元素を測定するだけでなく、不純物などの含有元素を低濃度まで測定することで、材料の性質をより理解することが出来る。

もう一つの特長はその感度にある。RoHS/ELV 指令では閾値が 100ppm または 1000ppm であり、その少なくとも 1/100 まで測定できれば上乗せ基準を導入しているセットメーカーの閾値をも満足することが出来る。ICP-MS は原子吸光法や ICP-AES の少なくとも 10~100 倍の感度を持つため、要求される下限値を満足するために必要な試料量は、1/10~1/100 でよい。必要な試料が少ないということは、完全分解にかかる時間を短縮できるだけでなく、電子部品などのように試料が非常に小さいものや、貴金属などの非常に貴重な材料でも分析することができることを意味する。さらに、使用する酸の量や廃液の量も相対的に少なくなりクリーンな分析方法とも言える。

また精度の面では、妨害物が多いマトリックスにおいて複数の質量数を同時にモニターすることで同位体比を考慮しながらその影響を最小限に抑えて定量することができる。また一次標準測定法である同位体希釈法を用いることで、前処理での回収率の補正などを実施するさらに精度の良い方法への拡張性を持っている。

まとめ

RoHS/ELV 指令の測定に関しては、その結果が国内外の取引に使用されるため、信頼性の高い第三者による測定が望まれる。また、測定を実施する機関は技能試験への積極的な参加や試験所認定の取得なども必要であろう。日本環境は以前より ISO9001 を取得し、その管理の元に測定を実施している。また ICP-MS を定量法として採用した EN1122 によるカドミウムの測定についても、財団法人 日本適合性認定協会 (JAB) より試験所認定 (ISO/IEC17025) を取得している。今後 IEC TC111 においても ICP-MS による測定が記載される予定で、これらのことから ICP-MS は RoHS/ELV 指令の有害化学物質測定に有効な分析機器であると考えられる。

参考資料

- 1 : BSEN1122 : 2001 Plastics-Determination of cadmium-Wet decomposition method
(日本規格協会 <http://www.jsa.or.jp/> 邦訳版タイトル : プラスチックーカドミウムの定量ー湿式分解法)
- 2 : US EPA SW-846 Method 3052
<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3052.pdf>
- 3 : 日本環境株式会社 EU 規制物質 (WEEE & RoHS) 対応
<http://www.n-kankyo.com/gyomu/eu.html>
- 4 : Results of Proficiency Test Cadmium and Lead in Plastics October 2004, Institute for Interlaboratory Studies (iis) (IIS04P02), Netherlands
- 5 : 社団法人 電子情報技術産業協会 グリーン調達調査共通化ガイドライン (JEITA JGPSSI)
http://210.254.215.73/jeita_eps/green/greenTOP.html

著者へのお問い合わせ

日本環境株式会社 中央研究所
〒236-0003
神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13
Tel: 045-780-3831
Fax: 045-780-3849
URL: <http://www.n-kankyo.com>

www.agilent.com/chem

さらに詳しい情報

当社の製品およびサービスの詳細についてはウェブサイト
(www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

お問い合わせは： 0120-477-111
横河アナリティカルシステムズ株式会社
〒192-0033 東京都八王子市高倉町 9-1

Agilentは、この文書に含まれる誤りあるいは本資料の提供、履行、使用に関連して生じた付随的または間接的な損害について責任を負いません。

ここに記載されている情報、内容および仕様は予告なしに変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2005

Printed in the USA
August 5, 2005
5989-3574.JAJP



Agilent Technologies