

## ICP-MS による RoHS 指令対応元素の分析

村山正樹\*, 増山和晃\*\*

Analysis of RoHS elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

Masaki MURAYAMA and Kazuaki MASUYAMA

### 1. はじめに

RoHS 指令 (Restriction of the use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment : 電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令) などにより, ある種の有害物質について, 製品に含むことのできる量が厳密に制限されてきている. このため, 製品中の物質濃度を適切に分析する技術が求められており, 各地の公設試としても対応を進めている. 分析技術の研究の面からは, プラスチック等の分解・抽出が難しい材料中の重金属元素の分析について, 特に取り組みが盛んである<sup>1,2)</sup>.

当研究所では, 平成 20 年度に「有害物質 (RoHS 等) 分析セミナー」を開催し, 講演会とともに分析の実演を行った. 本技術ノートでは, その中でポリエチレン標準試料を分解して硝酸態溶液とし, 高周波誘導結合プラズマ-質量分析装置 (ICP-MS) にて測定した, RoHS 指令対応元素 (Cr, Cd, Hg, Pb) の分析結果について報告する.

### 2. 実験方法

#### 2. 1 標準溶液および試料調製

検量線を引くための既知濃度の標準溶液は, 多元素混合系で調製した. 混合標準溶液は, Cr, Cd, Hg, Pb について全て 1000ppm の標準溶液を混合し, Cr, Hg, Pb については, 0, 1, 5, 10, 20, 100 ppb, Cd についてはそれぞれこれらの 2 倍の濃度 (0, 2, 10, 20, 40, 200 ppb) となるように超純水で希釈した. 酸濃度は, 0.20mol/L となるように

\* 電子・機械研究課

\*\* 材料技術研究課

硝酸で調整した.

分析対象には, ポリエチレン標準試料である BCR-680 および BCR-681 を用いた. ペレット状であるこれらの試料を凍結粉碎機で微粉化し, 0.100g をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製圧力容器に採取した. 実際の秤量では, 0.100g との比率をファクターとして用いることで補正した. 次に濃硝酸 20mL を加え, 密封してマイクロ波照射 (20 分連続照射, 30 分放冷, 20 分連続照射でトータル 40 分) することで試料を分解・液化した. 十分に放冷後, 全量を超純水で 100mL にメスアップし, そこから 5mL を分取して超純水で 50mL に 10 倍希釈した.

#### 2. 2 ICP-MS による分析

ICP-MS 装置は, ヒューレットパッカード製 HP4500 を使用した. 質量数 (厳密には  $m/z$  比) は, 各々 Cr: 53, Cd: 111, Hg: 202, Pb: 208 を用いた. 各質量数について, それぞれ 10 秒間測定したときのカウント数を信号強度とし, 3 回の測定により平均値と相対標準偏差 (RSD) を求めた.

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 検量線

混合標準溶液の濃度と信号強度 (平均値) より作成した各元素の検量線およびその式, 相関係数 ( $R^2$ ) を図 1 に, 各濃度の混合標準溶液におけるそれぞれの元素の信号強度の RSD を表 1 に示す.

全ての元素について, 低濃度から高濃度まで直線性が良く, 相関係数もほぼ 1.00 であった. このことから, これらの RoHS 指令対応元素において, ICP-MS を用いて分析することで 0~100ppb (Cd

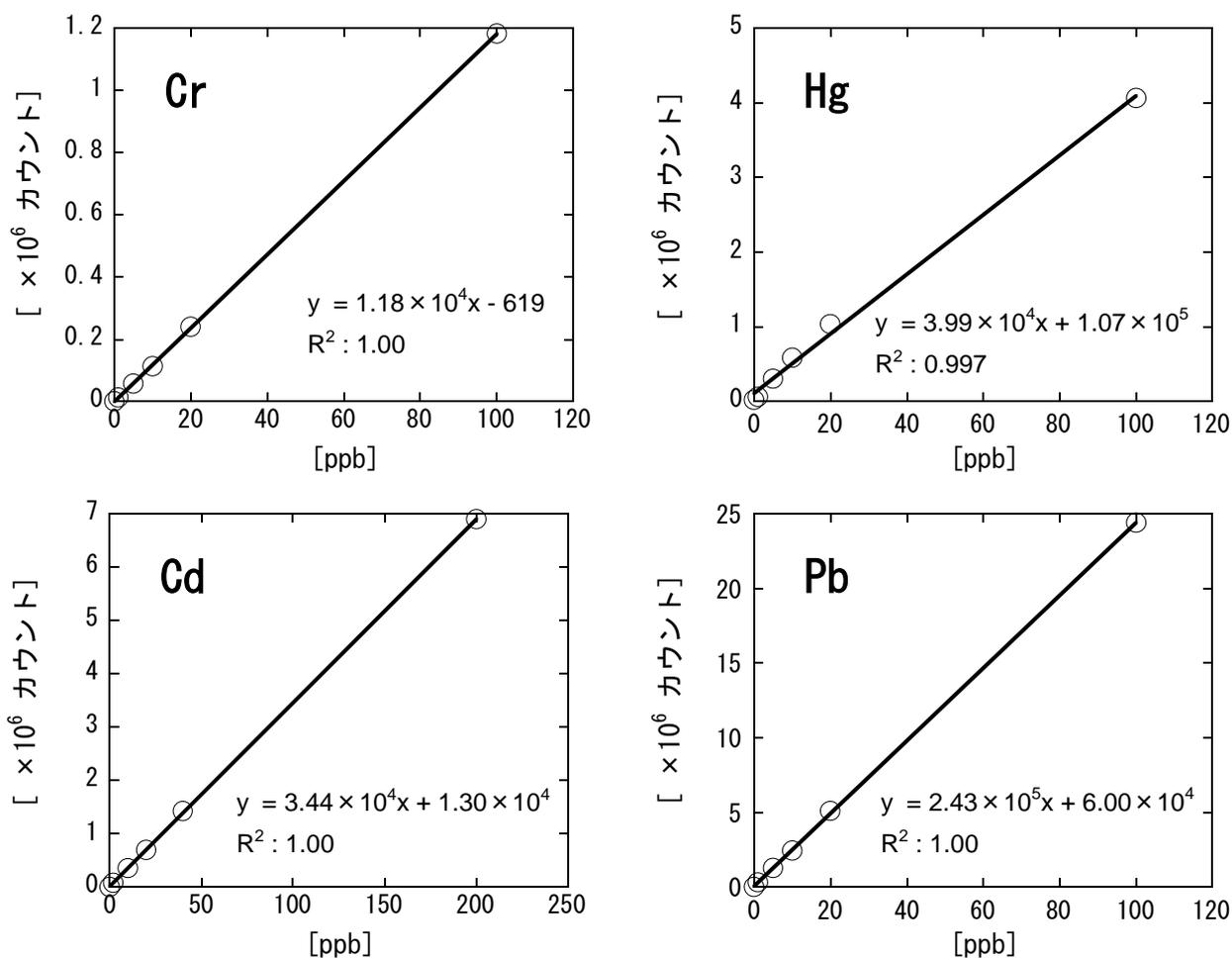


図 1 各元素の検量線

表 1 標準溶液の濃度と相対標準偏差(RSD).

濃度 [ppb]	RSD [%]			濃度 [ppb]	RSD [%]
	Cr	Hg	Pb		Cd
0	2.47	0.24	0.28	0	0.34
1	6.46	4.34	6.62	2	3.37
5	1.46	1.32	0.35	10	0.81
10	2.51	1.62	1.68	20	1.90
20	3.43	2.26	2.62	40	1.83
100	1.28	1.62	0.28	200	0.78

は 0~200ppb) という濃度範囲で正確に定量可能であることが示された. 検量線の傾きは質量数の大きい重元素の方が大きいことから, 測定した 4 元素の間では, 重元素の方が感度が高くなる傾向が認められた. ただし, Hg に関しては質量数で

規格化した感度係数(検量線の傾き)は小さく, また検量線の相関係数も他の元素に比べ低かった. しかしながら, 表 1 にみられるように混合標準溶液中の Hg の信号強度の RSD は他の元素に比べて特に大きいわけではない. また混合標準溶液

は 4 元素を混合後に希釈して濃度調整をしていることから、混合標準溶液中において Hg の濃度のみが他の元素に比べばらつきが大きいとは考えられない。100ppb という標準溶液の濃度が高過ぎて検量線が飽和している可能性も考えられたが、100ppb を棄却して 20ppb 以下の標準溶液から作成した Hg の検量線においても、相関係数の値は  $R^2 = 0.996$  と改善せず依然として直線性が低かった。ただし、この場合の検量線の傾きは  $5.13 \times 10^4$  と図 1 の Hg 検量線のそれより大きく、感度係数は改善した。以上のように、Hg の検量線においてばらつきが大きいことは、相対的に感度が低いことと関係している可能性がある。

### 3. 2 検出限界と定量限界

検出限界とは、対象物質が確実に検出できる最低の濃度を言い、シグナル対ノイズ(S/N)比に基づく方法と、ブランクレスポンスの標準偏差に基づく方法とがある<sup>3)</sup>。

原子吸光や ICP-AES 等においては、前者の方法がよく用いられ、ブランクの  $3\sigma$  の信号を与える濃度を検出限界とする<sup>4)</sup>。しかし、本研究におけるブランクの信号は小さく、その標準偏差の 3 倍を検量線の式に当てはめると、切片が負(-619)となる Cd 以外はマイナスの値となった。ブランクとサンプルの標準偏差が異なる場合、この方法を使うのは危険である<sup>5)</sup>ため、ここでは後者の方法で検出限界を算出した。ブランクレスポンスの標準偏差を  $\sigma_B$  とすると、

$$\text{検出限界} = 3.3 \sigma_B / a \quad (1)$$

ここで、 $a$  は検量線の傾きである。この方法で求めた検出限界を表 2 左に示す。

表 2 検出限界と定量限界

	検出限界 [ppb]	定量限界 [ppb]
Cr	0.11	0.32
Cd	0.21	0.64
Hg	1.7	5.1
Pb	0.20	0.59

定量限界とは、定量性が確認できる最低限度の濃度である<sup>3)</sup>。検出限界と同様の考え方からブ

ランクレスポンスの標準偏差  $\sigma_B$  を用い、

$$\text{定量限界} = 10 \sigma_B / a \quad (2)$$

の式で求めた定量限界を表 2 右に示す。

表 2 の検出限界・定量限界は、標準溶液のばらつきを反映して Hg が大きな値になっている。しかし、それ以外の元素の定量限界は 1ppb 未満であり、ICP-MS による分析には十分な精度があると言える。

### 3. 3 認証値および規制値との比較

検出限界・定量限界は、分析の精度を確保する上で重要な指標である。これらの指標に加え、RoHS 指令においてはその規制値を超えるか超えないかの判定が必要であり、規制値前後の分析精度も求められる。しかし表 3 に示すように、標準試料の濃度(認証値)は 4~150ppm の範囲にあるのに対し、規制値は Cr(正確には 6 価クロム)、Hg、Pb に対しては 1000ppm と高い。

Cd に対しては規制値が 100ppm であるのに対し、標準試料 BCR-680 はこの値を超える一方で、BCR-681 はこの値未満になる。そこで、Cd に対する標準試料の分析値と認証値、RoHS 指令の規制値を図 2 にプロットした。試料は、秤量-粉碎-分解の調製を別々に複数回行って分析した値の平均値をとり、標準偏差の 3 倍 ( $3\sigma$ ) をエラーバーで表した。ここで、当然であるが分析値は元のポリエチレン樹脂中の濃度に直してある。図 2 のように、標準試料 BCR-680 および 681 とともに、分析値は認証値より若干低い値を示した。このことは、マイクロ波分解における溶け残りの影響の可能性もある。しかし、高濃度試料である BCR-680 に対しては、ばらつきを考慮しても 100ppm の規制値を超えていることは明らかであり、RoHS 指令における規制値を超える試料であ

表 3 RoHS 指令の規制値と標準試料の認証値

	RoHS 指令 規制値	標準試料認証値	
		BCR-680	BCR-681
Cr(VI)	1000	114.6	17.7
Cd	100	140.8	21.7
Hg	1000	25.3	4.5
Pb	1000	107.6	13.8

単位は全て ppm

るとの同定はできている。

次に、図 3 に Hg についての同様の解析を示す。高濃度試料に対してはばらつきが非常に大きかった。また低濃度試料に対しては検出限界以下であった（結果示さず）。

Hg は揮発しやすい元素であり、マイクロ波照射時の密封が完全ではない場合や取り出し時に揮発する可能性がある。分解時の溶け残りだけでなく、このような揮発等の影響により、試料間での大きな濃度差につながったと考えられる。

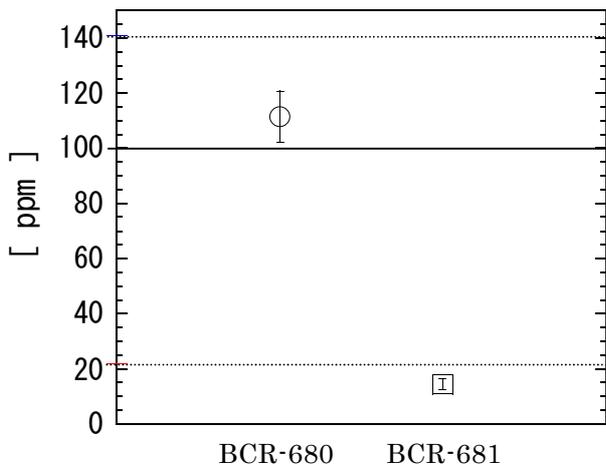


図 2 Cd の標準試料分析値と認証値(点線). 実線は RoHS 指令の規制値(100ppm)

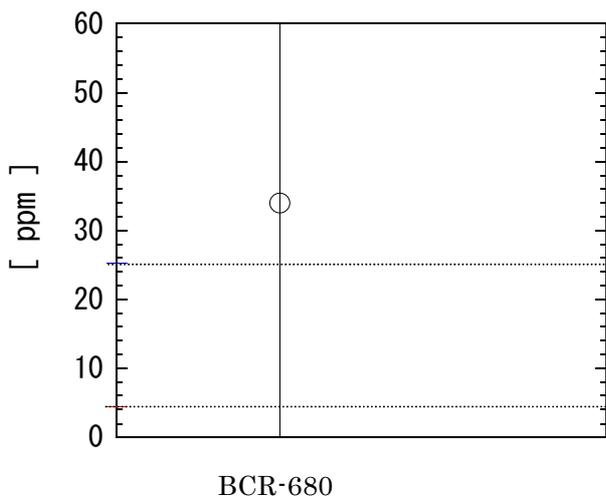


図 3 Hg の標準試料分析値と認証値(点線).

RoHS 指令における Hg の分析では、還元気化原子吸光法を用いる手段等が存在する。上述のように Hg の定量限界は他の元素に比べて大きく、相対的に ICP-MS での分析にはあまり適さない元素であると考えられる。このため Hg に対しては ICP-MS 以外での分析が望まれる。

Pb においても、分析の平均値は認証値に近いがばらつきは大きかった（図 4）。Pb も単体としての融点は比較的低いものの沸点は 1700℃ を超えることから、マイクロ波による湿式分解時の温度上昇によって揮発するとは考えられない。このばらつきの原因は現時点では不明であるが、上述のように感度が高いことも要因になっている可能性がある。

しかし、このばらつきを考慮しても、高濃度試料 BCR-680 における含有量が 1000ppm 未満であることは有意に言えることから、この試料が RoHS 指令に適応しているとの同定はできている。

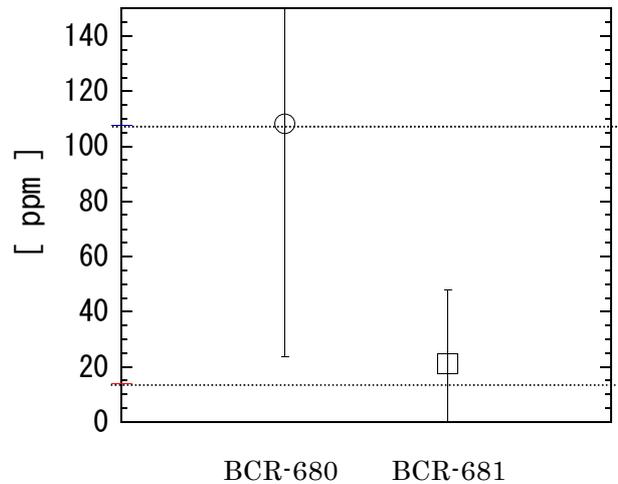


図 4 Pb の標準試料分析値と認証値(点線).

最後に、Cr についてであるが、RoHS 指令では Cr の規制は 6 価クロムに対する濃度で 1000ppm と定められている。メッキ試料などでは温和な条件で 6 価クロムのみを表面から抽出し、ジフェニルカルバジド法により分析する手法がとられる。しかし、ICP-MS では試料溶液の調製により、複数の元素をほぼ同時に分析することが可能である。そのため、樹脂試料を分解した溶液中の全ク

ロム分析を行うことにより、高濃度に Cr を含むかどうかのスクリーニングが可能である。

Cr の分析値を図 5 に示す。高濃度、低濃度試料双方に対し、ばらつきは認められるがほぼ認証値に近い濃度値が得られた。粉碎後の樹脂試料の分解に際し若干の溶け残りがみられるが、Cr は正確に測定されたと言える。Cr は試料を完全分解しなくても、抽出されやすい元素であると示される。

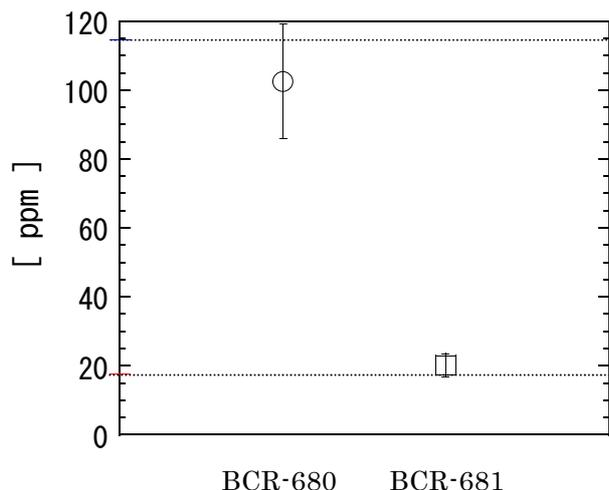


図 5 Cr の標準試料分析値と認証値(点線)。

#### 4. おわりに

ICP-MS を用いることで、RoHS 指令対応元素のうち、Hg 以外は有効に分析できることを示した。

分析における変動要因には、日内、日間変動の他に分析者による差も認められる。最近の分析は、分析機器による機器分析がほとんどであり、誰が分析しても正確な値が出るのが理想である。しかし、ICP-MS のように、分析機器の高度化により低濃度の試料も分析できるようになった一方で、実際の分析において試料調製や分析条件等に留意

すべき項目も増え、正確な分析のためには細心の注意が必要である。

今回の分析セミナーは、駆け足での実演であり、また 2 名による分析値をまとめて解析したため分析者間変動も入っていると考えられる。

後日、著者の 1 人(増山)が高濃度試料 BCR-680 の Cr について再分析したところ、 $114.5 \pm 14.0$  ppm の値を得た。これはセミナー当日の値である  $102.6 \pm 16.6$  ppm より変動が小さく、また認証値 (114.6 ppm) に近かった。

工業研究所においては、今後もより高精度な分析を目指していく。

#### 謝辞

予備実験および当日の実演において、鈴鹿高専ならびに三重大学大学院からのインターンシップ生に協力いただいた。ここに記して感謝いたしたい。

#### 参考文献

- 1) 曾根原浩幸ほか：“樹脂中有害金属元素分析における分解方法の検討”。長野県精密工業試験報, 15, p55-57 (2002)
- 2) 南 秀明ほか：“硫酸・硝酸開放系湿式分解／誘導結合プラズマ発光分析法によるポリエチレン樹脂中のカドミウム、クロム及び鉛の定量”。BUNSEKI KAGAKU, 54(11), p1107-1111 (2005)
- 3) 丹羽誠：“これならわかる化学のための統計手法”。化学同人, p101-105 (2008)
- 4) 平井昭司：“現場で役立つ化学分析の基礎”。オーム社, p160-161 (2007)
- 5) 尾関徹：“検出限界と定量限界”。ぶんせき, p56-61 (2001)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)