

# プラスチック中有害成分分析用標準物質の開発

## Development of Reference Materials for the Determination of Hazardous Elements in Plastics

宮城知代子 MIYAGI Chiyoko JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 倉敷事業所営業・技術グループ 主査(係長)  
西山登久雄 NISHIYAMA Tokuo JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 倉敷事業所営業・技術グループ 係長

### 要旨

プラスチック中有害成分の定量分析用標準物質を開発した。ポリエチレンを基材とし添加元素は、EU 指令対象成分を含む Cd, Pb, Hg, Cr, Br, As, Cl, および, S を無機化合物の形態で配合した。試料の作製には押出成型法を採用し、配合物の加熱・混合を繰り返し含有成分の均質化を図った。これによりチップ状サンプルとディスク状サンプルとを成型加工し、それぞれ化学分析用および蛍光 X 線分析用の標準物質に供した。

### Abstract:

Reference materials for the determination of hazardous elements in plastics were developed. Added elements to polyethylene resin were Cd, Pb, Hg, Cr, Br, As, Cl, and S considering the EU directive. Specimens were prepared by extruding mixture of plastic materials and inorganic compounds of the hazardous elements, and homogenized by the repetition of heating, mixture and extrusion. Granular and disk type samples are produced for chemical analysis and X-ray fluorescence analysis, respectively.

## 1. はじめに

近年、環境や生態系への影響を配慮し有害物質の使用を制限する各種規制が広まっている。たとえば、欧州の電気・電子産業分野では、WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) 指令や RoHS (Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) 指令<sup>1-6)</sup>があり、Pb, Hg, Cd, Cr<sup>6+</sup>、臭素系難燃剤のポリ臭化ジフェニル (PBB) とポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) の 6 物質について、その使用が規制される。また、国内においても 2006 年 7 月 1 日には、資源有効利用促進法改正政省令が施行され、指定される電気・電子機器を対象に RoHS 指令と同様の 6 物質の含有表示が義務付けられる<sup>7)</sup>。このため、さまざまな材料中の有害物質の定量が必要となっている。

一方、これら有害物質の定量は、蛍光 X 線分析法による簡易分析と化学分析による精密分析が一般的である<sup>8-12)</sup>が、いずれの分析方法においても、分析値や分析方法の信頼性を確保するには標準物質の使用が不可欠である。しかしながら、WEEE/RoHS 指令が公布された 2003 年時点ではプラスチックを基材とした有害物質を含有する認証標準物質は少なく、EU の標準物質頒布機関である IRMM

(Institute for Reference Materials and Measurements) から Cd 分析用で 4 水準 (VDA 001 ~ 004) と As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S 分析用で 2 水準 (ERM-EC680, 681) の標準物質がそれぞれ市販されているのみであった。その後、国内においても、同様な標準物質の必要性が高まり、2004 年および 2005 年には (社)日本分析化学会や (独)産業技術総合研究所が認証標準物質を開発するとともに、分析会社からも独自の標準物質が製造・販売されたが<sup>13)</sup>、規制の濃度範囲を十分にカバーしていない、シングル  $\mu\text{g/g}$  の低濃度の試料がないなどの問題もあり、標準物質の整備が求められている。

JFE テクノリサーチは従来より鉄合金および非鉄合金の分析用標準物質を作製・販売している。鉄鋼関連については、(社)日本鉄鋼連盟の委託を受け、1992 年より日本鉄鋼認証標準物質 (JSS) の販売を行っている。今回、さらに品揃えの一環として、プラスチック中の有害成分分析に供する標準物質を開発したので、その開発内容について紹介する。

## 2. 標準物質の作製方法および分析方法

### 2.1 標準物質の種類および作製方法

本報告では、マトリックスとするプラスチック樹脂にポ

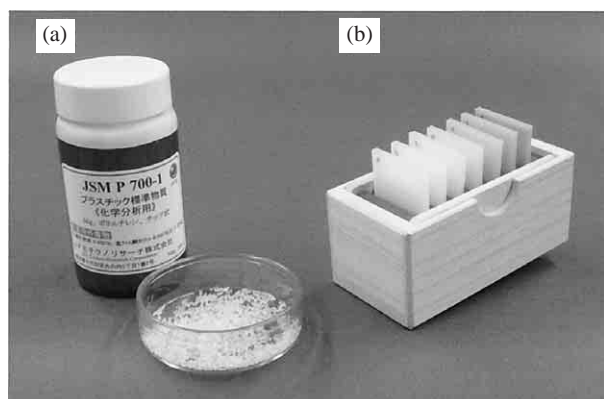


Photo 1 Developed plastic reference materials for (a) chemical analysis and (b) X-ray fluorescence analysis

リエチレンを使用し、化学分析用チップ状標準物質、および、蛍光X線分析用ディスク状標準物質を開発した。

プラスチック標準物質の作製方法は、押出成型法および液状樹脂-均一成型法が知られている<sup>14)</sup>。前者の押出成型法は、プラスチック樹脂のペレットと目的成分を含有する粉末試薬とを混合し、加熱して得られた混練物を押し出し側でチップ状に切断して標準物質とする方法である。この方法は量産可能で製造できる樹脂の種類が多い。一方、後者の液状樹脂-均一成型法は、液状のプラスチック樹脂に目的成分を含有する溶液化した試薬を添加して重合させる方法であり、均質な試料作製が容易な利点があるが、量産は難しい<sup>15)</sup>。

本報での作製方法は、上に述べた方法のうち、量産が可能な押出成型法を採用した。含有成分の均質化には混合押出操作の繰り返しが効果的であることが知られており<sup>14)</sup>、本報告では製品の均一性を確認しながら混合押出を繰り返し行った。化学分析用標準物質は、酸分解されやすいように、直径1.2 mm、長さ3 mm程度とし、単重約3 mgの細粒に仕上げ、1瓶50 g詰めとした。蛍光X線分析用の標準物質は、押出成型法により作製した化学分析用と同サイズのチップをさらにホットプレスにより30 mm角の板状(厚み3 mm)に成型加工し、濃度の異なる7種類を1セットとした。製品荷姿をPhoto 1に示す。

## 2.2 添加成分および含有率

標準物質に含有される有害成分は、RoHS指令の対象金属元素であるCd, Pb, Hg, Cr, Brと、さらに、As, Cl, Sである。これら元素を含んだ添加物は、物理的および化学的安定性を考慮し、毒性の少ない無機化合物を選択した。なお、Cr<sup>6+</sup>化合物はいずれの化合物でも化学的に不安定であり容易にCr<sup>3+</sup>に還元される。Crは規制対象がCr<sup>6+</sup>であるが、この理由からCrの標準値は酸化数で区別しない全Cr量とした。同様にBrは規制対象成分がPBBおよびPBDEの化合物形態であるが、Brの無機化合物を添加して全Br量とした。

化学分析用の標準物質は低濃度と高濃度の2水準とした。Cd, Pb, Hg, Cr, Asについては、低濃度は約5 μg/gとし、高濃度は約100 μg/gとした。Br, Cl, Sについてはこれらの5倍程度の濃度水準とした。低濃度試料は、その含有量を分析方法の定量下限に近い水準にすることで、定量下限付近の分析値や分析方法の信頼性確保への寄与を目的とした。一方、蛍光X線分析用の標準物質の含有量は、Cd, Pb, Hg, Cr, Asは1 μg/g未満～約1000 μg/gの7水準とした。Brは、電気・電子機器に臭素系難燃剤を添加している場合には高濃度であることから、0.001%未満～約0.5%とした。

## 2.3 標準値決定の分析方法

供試材の標準物質の標準値決定には、いずれも化学分析法を採用し、独立した5試験所で実施した。以下に分析方法の概要を説明する。

試料の秤量は、測定成分の種類および含有量に応じて正確に0.1～3 gとした。Cd, Pb, Cr, As定量の際には試料を硫酸/硝酸の混酸などで分解後、高周波誘導プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)、同質量分析法(ICP-MS)、または、原子吸光分析法(AAS)で分析した。酸分解は、開放系またはマイクロウェーブ分解装置を使用した密閉系で実施した。なお、Pb定量の際には酸分解時に硫酸を使用すると難溶解性の硫酸鉛が沈殿し、定量値が低値を示すため硫酸を含まない酸を用いて分解を行った<sup>10)</sup>。Hgは他の成分に比べて揮散しやすいので密閉系で分解可能な還流冷却器付き分解容器またはマイクロウェーブ分解装置にて酸分解後、還元気化原子吸光分析法により定量した。Br, Cl, Sは、試料を管状炉およびポンプで燃焼させ燃焼ガスを吸収液に捕集し、捕集液中のBr<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>をイオンクロマトグラフ分析法(IC)にて定量した。

## 3. 作製した標準物質の標準値決定

標準値は5試験所における独立2回、併行2回の化学分析の結果より算出した。標準値の算出前には異常値を識別して、その数値を除外する必要があるためにCochranおよびGrubbsの検定<sup>16)</sup>を施したが、1%外れ値がないため全試験所の分析値を使用して解析した。なお、測定値のトレーサビリティは、EUのIRMM製の認証標準物質ERM-EC680およびERM-EC681を併行分析することにより確保した。

化学分析用の標準物質の各試験所分析値、標準値、不確かさおよび空間再現標準偏差( $\sigma$ )をTable 1に示す。不確かさは標準値のばらつきであり、JIS Q 0035:1997<sup>17)</sup>に基づき平均値の95%信頼限界で示し、 $t \times SD/\sqrt{n}$ により算出した。(t: スチューデント分布の統計値, SD: 空間再現標準偏差, n: 試験所数) また、空間再現標準偏差は、異なる

Table 1 Certified values, uncertainty and standard deviation of added elements in developed plastic reference materials for chemical analysis

Reference materials number			Elements								
			Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Hg ( $\mu\text{g/g}$ )	Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	As ( $\mu\text{g/g}$ )	Br* (mass%)	Cl* (mass%)	S* (mass%)	
JSM P 700-1	Lab.1	day 1	4.82	5.53	5.68	5.32	9.62	—	—	—	
		day 2	4.82	5.14	5.54	4.40	9.57	—	—	—	
	Lab.2	day 1	5.19	5.52	5.04	4.46	9.43	0.001	0.005	0.007	
		day 2	6.00	5.36	5.33	4.62	9.63	0.002	0.006	0.005	
	Lab.3	day 1	4.79	5.22	5.31	4.76	8.57	—	0.003	0.006	
		day 2	4.92	5.18	5.10	4.86	7.92	—	0.003	0.006	
	Lab.4	day 1	5.11	4.56	5.21	5.77	8.79	0.003	0.003	0.005	
		day 2	5.17	4.93	5.10	5.07	9.61	0.003	0.004	0.005	
	Lab.5	day 1	4.56	4.21	—	4.52	9.50	—	—	—	
		day 2	4.63	4.57	—	4.78	8.71	—	—	—	
	Certified value (Average)			5.0	5.0	5.3	4.9	9.1	0.002	0.004	0.006
	Uncertainty			0.6	0.6	0.4	0.6	0.9	—	—	—
	SD**			0.4	0.5	0.3	0.5	0.7	0.001 0	0.001 3	0.001 0
JSM P 701-1	Lab.1	day 1	111.0	119.0	119.5	110.5	186.4	—	—	—	
		day 2	112.3	118.2	121.5	115.4	188.6	—	—	—	
	Lab.2	day 1	115.2	115.8	113.0	115.5	191.9	0.049	0.064	0.054	
		day 2	115.7	116.3	113.5	113.7	196.3	0.054	0.060	0.048	
	Lab.3	day 1	113.1	108.2	100.1	114.8	181.5	—	0.058	0.044	
		day 2	113.0	109.9	104.4	116.2	178.2	—	0.058	0.045	
	Lab.4	day 1	114.8	109.6	108.8	115.2	182.8	0.057	0.062	0.038	
		day 2	114.4	105.7	112.1	117.1	173.4	0.059	0.063	0.037	
	Lab.5	day 1	111.2	105.1	—	115.7	199.6	—	—	—	
		day 2	114.6	105.4	—	114.0	194.6	—	—	—	
	Certified value (Average)			113.5	111.3	111.6	114.8	187.3	0.05	0.06	0.04
	Uncertainty			2.4	7.5	12.6	3.8	11.7	—	—	—
	SD**			1.9	6.0	7.9	3.1	9.4	0.006	0.003	0.007

\* The values for Br, Cl, and S are non-certified.

\*\* Reproducibility standard deviation between different laboratories.

試験室間における分析結果の分布のばらつきの尺度であり、JIS Z 8402-3:1999<sup>18)</sup>により算出した。

化学分析用の標準物質のCd, Pb, Hg, Cr, Asは室間再現標準偏差が、JSM P 700-1では $1\mu\text{g/g}$ 未満であり、JSM P 701-1では $10\mu\text{g/g}$ 未満と低値のため、各試験所の分析値の平均値を標準値とした。Br, Cl, Sは分析試験所数が2または3ヶ所と少なく、室間再現標準偏差が大きいため参考値として表示した。

一方、蛍光X線分析用の標準物質の標準値、不確かさ、および、室間再現標準偏差をTable 2に示す。Cd, Pb, Hg, Cr, Asは標準値とし、Brは試験所数が少ないため参考値とした。

#### 4. 蛍光X線分析用標準物質の評価

本報で作製した蛍光X線分析用の標準物質を評価するために、まず蛍光X線分析法により各成分の検量線を作成し、次に市販の標準物質を分析して分析値と標準値を比較する

こととした。

使用した装置は、Rigaku ZSX Primus II型波長分散型の蛍光X線分析装置とし、その測定条件をTable 3に示す。分析線には、Cd, Hg, Cr, Brについては相対強度の高い $K\alpha$ 線または $L\alpha$ 線を使用した。PbとAsの場合には、Pbの $L\alpha$ 線とAsの $K\alpha$ 線が重なるためにPbは $L\beta$ 線を、Asは $K\beta$ 線を使用した。蛍光X線分析強度はプラスチックの材質や形状および厚さの影響を受けるため、これらの影響を散乱線内標準補正<sup>11)</sup>で低減した。なお、散乱線内標準補正とは、分析対象成分の分析線とコンプトン散乱線またはバックグラウンドとの強度比による補正であり、散乱線強度が分析線強度と同様にプラスチックの材質や形状および厚さに影響を受けることを利用している。

Fig. 1に作成した検量線の一例を示す。いずれの成分についても相関係数が $0.9986\sim 0.9999$ と極めて良い結果を得た。この検量線を用いて市販標準物質を分析した結果をTable 4に示す。分析値と標準値は良く一致しており、本標準物質の有用性が確認できた。なお、Crの分析値は標準

Table 2 Certified values, uncertainty and standard deviation of added elements in developed plastic reference materials for X-ray fluorescence analysis

Reference materials number		Elements						
		Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Hg ( $\mu\text{g/g}$ )	Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	As ( $\mu\text{g/g}$ )	Br* (mass%)	
JSM P 710-1	a	Non-certified value	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0.001
	b	Certified value	5	5	5	5	9	0.002
		Uncertainty	1	1	1	1	1	—
		SD**	0.4	0.5	0.3	0.5	0.7	—
		Certified value	50	50	51	52	86	0.035
	c	Uncertainty	2	1	2	1	6	—
		SD**	3.9	1.5	2.9	2.4	13.3	—
		Certified value	114	111	112	115	187	0.05
	d	Uncertainty	3	8	13	4	12	—
		SD**	1.9	6.0	7.9	3.1	9.4	—
		Certified value	264	270	254	265	478	0.15
	e	Uncertainty	4	9	7	6	30	—
		SD**	8.2	19.3	15.4	12.5	65.6	—
		Certified value	522	532	546	515	907	0.27
	f	Uncertainty	7	8	10	11	55	—
		SD**	14.2	17.5	18.2	22.8	122.9	—
		Certified value	$1.11 \times 10^3$	$1.12 \times 10^3$	$1.09 \times 10^3$	$1.10 \times 10^3$	$1.95 \times 10^3$	0.62
	g	Uncertainty	$0.01 \times 10^3$	$0.03 \times 10^3$	$0.04 \times 10^3$	$0.03 \times 10^3$	$0.12 \times 10^3$	—
		SD**	20	49	75	47	260	—

\* The values for Br are non-certified.

\*\* Reproducibility standard deviation between different laboratories.

Table 3 Measurement condition of X-ray fluorescence analysis

Instrument	ZSX Primus II					
	Cd	Pb	Hg	Cr	As	Br
Elements	K $\alpha$	L $\beta_1$	L $\alpha$	K $\alpha$	K $\beta_1$	K $\alpha$
Spectrum						
X-ray tube	Rh target					
Tube voltage (kV)	50	50	50	50	50	50
Tube current (mA)	48	48	48	48	48	48
Crystal	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (220)	LiF (200)
Detector	Scintillation counter					
Primary filter	Zr	Cu	Cu	Ti	Cu	Cu
Counting time (s)	100	40	40	40	100	40
Back ground	50 $\times$ 2	20 $\times$ 2	20 $\times$ 2	20	50	20
Atmosphere	Vacuum					

値に対して2割程度の差があるが、蛍光X線分析法は簡易分析法に位置づけられていることから、十分な正確さである。

## 5. おわりに

JFE テクノリサーチで販売している WEEE/RoHS 指令および国内規制に対応したプラスチック中の有害成分分析用

標準物質の開発について紹介した。

開発した標準物質は化学分析および蛍光X線分析に供した。化学分析用の本標準物質は、試料の溶解操作を含めた分析方法の妥当性確認に使用し、蛍光X線分析用は検量線の作成および分析装置の校正に使用することで、分析値や分析方法の信頼性を確保できる。なお、蛍光X線分析用の標準物質で検量線を作成して、現行規制に対して十分な正確さで有害成分を定量できることを確認した。

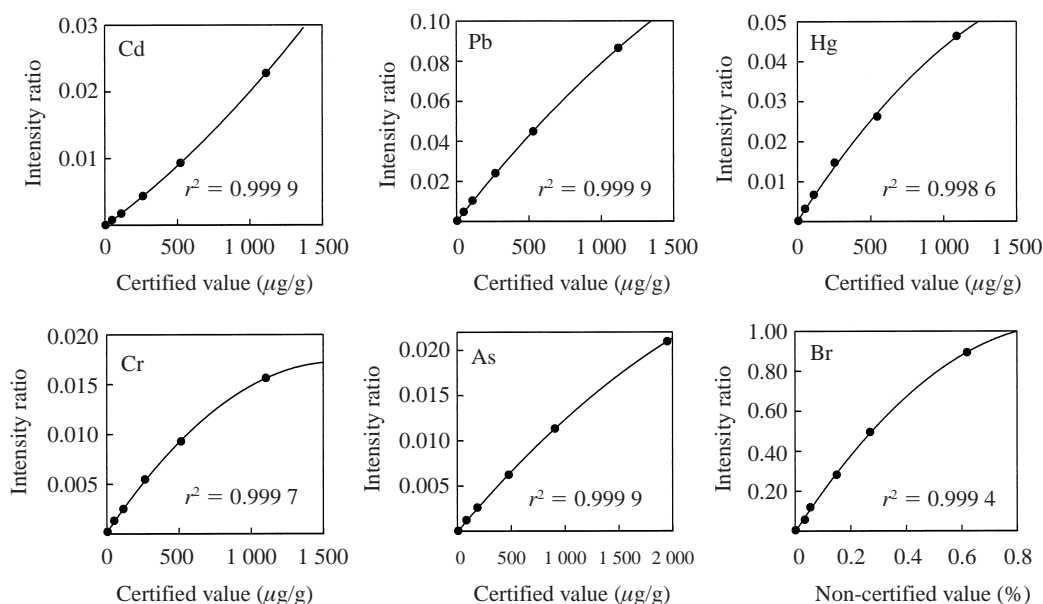


Fig.1 Calibration curves for X-ray fluorescence analysis

Table 4 Analytical results of certified reference materials based on the working curve that uses JSM P 710-1

Elements	Cd ( $\mu\text{g/g}$ )		Pb ( $\mu\text{g/g}$ )		Hg ( $\mu\text{g/g}$ )		Cr ( $\mu\text{g/g}$ )		Br (mass%)	
	Certified value	Analytical value	Certified value	Analytical value	Certified value	Analytical value	Certified value	Analytical value	Certified value	Analytical value
ERM-EC680	140.8	137	107.6	106	25.3	26	114.6	136	0.080 8	0.087
ERM-EC681	21.7	20	13.8	13	4.50	4.9	17.7	21	0.009 8	0.008
JSAC 0611	< 1	< 1	< 1	< 1	—	—	< 1	< 1	—	—
JSAC 0612	4.5	6	26.1	27	—	—	25.5	17	—	—
JSAC 0613	10.0	11	54.6	57	—	—	52.0	37	—	—
JSAC 0614	23.8	28	106.8	112	—	—	98.6	73	—	—
JSAC 0615	43.4	49	202.2	216	—	—	212.8	177	—	—

今後も多種多様な標準物質を開発することで、分析データの信頼性向上に貢献していきたい。

参考文献

- 1) Directive 2002/96/EC. 2003.
- 2) Directive 2002/95/EC. 2003.
- 3) 中村啓子. X線分析の進歩 36. 2005, p. 1-15.
- 4) 中村和史, 野田崎隆雄. ぶんせき. 2005, p. 177-183.
- 5) 日本電子(株) 応用研究センター. 図解よくわかる WEEE & RoHS 指令 — 欧州環境規制でモノ作りがかわる. 日刊工業新聞社, 2004, p. 256.
- 6) WEEE & RoHS 研究会. 図解よくわかる WEEE & RoHS 指令とグリーン調達 — 欧州環境規制で取引先が選別される. 日刊工業新聞社, 2005, p. 222.
- 7) JIS C 0950. 電気・電子機器の特定化学物質の含有表示方法. 2005.
- 8) 能美政男, 真鍋秀一郎, 野網靖雄. 環境と測定技術. vol. 32, no. 6, 2005, p. 10-14.
- 9) 林田昭司. ぶんせき. 2005, p. 185-186.
- 10) 南秀明, 西内滋典, 門野純一郎, 中原武利. 分析化学. vol. 54, no. 11, 2005, p. 1107-1111.
- 11) 山田康治朗, 森山孝雄, 井上央. X線分析の進歩 35. 2004, p. 51-61.
- 12) 越智寛友, 南竹里子, 渡邊信次. X線分析の進歩 36. 2005, p. 213-224.

- 13) 中野和彦, 中村利廣. ぶんせき. 2005, p. 685-690.
- 14) 中野和彦, 中村利廣. リガクジャーナル. vol. 36, no. 2, 2005, p. 16-19.
- 15) (社)日本分析化学会. 有害金属成分化学分析用プラスチック標準物質および有害金属成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質開発成果報告書. 2004.
- 16) JIS Z 8402-2. 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) — 第2部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的な方法. 1999.
- 17) JIS Q 0035. 標準物質の認証一般的及び統計学的原則. 1997.
- 18) JIS Z 8402-3. 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) — 第3部: 標準測定方法の中間精度. 1999.



宮城知代子



西山登久雄