

EU 規制に対応した環境負荷物質の分析技術

Analytical Technology of Environmentally Hazardous Substances Responding to EU Regulations

岩瀬 和哉 IWASE Kazuya JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 千葉事業所分析グループ長
川越三千男 KAWAGOE Michio JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 知多事業所分析グループ長
平野 聖吉 HIRANO Masao JFE (EDXRF) を用い、環境負荷物質の濃度既知のプラスチックや金属試料を測定して検出限界値を求め、EDXRF がスクリーニング分析の手法として有効であることを示した。化学的手法による重金属類の精密分析は、ICP 発光分光分析法を中心とした機器分析法で実施している。高分解能質量分析計を用いる臭素系難燃剤 (PBBs (ポリ臭化ビフェニル類), PBDEs (ポリ臭化ジフェニルエーテル類)) の分析において、抽出方法および測定条件の最適化により、迅速で高感度な分析方法を確立した。

Abstract:

Environmentally hazardous substances in products are regulated mainly by EU directives and the analytical technique is key to the verification of them. In this paper, analysis techniques of environmentally hazardous substances in JFE Techno-Research are introduced. The plastics and metals with the reference values of these hazardous substances were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF) to decide the detection limits of EDXRF. And EDXRF was proved to be effective as a screening technique. Precise analysis of heavy metals is carried out using instrumental analytical methods mainly of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Rapid and high sensitive analysis of brominated flame retardants, such as polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry has been established by optimizing an extraction method and measurement conditions.

1. はじめに

グローバル化が進んだ経済システムのもと、大量生産、大量消費される工業製品はわれわれの生活を豊かにしてきた。その一方で、生産活動や消費活動で排出される CO₂ などによる地球温暖化や、廃棄物などによる環境破壊など、深刻な環境問題が顕在化している。それらの反省から、持続可能な社会を目指した循環型経済社会作りのための取り組みが、世界規模で模索されている。とりわけ工業製品のリサイクルは、天然資源の有効活用と廃棄物発生量抑制という観点から大変重要である。リサイクルを有効に進め、かつ、廃棄物による地球環境の汚染を抑止するためには、工業製品に含まれている環境負荷物質を管理することが重要であり、このような環境配慮の観点からの法整備やさま

ざまな取り組みが全世界で進められている。

特に、ヨーロッパ連合 (EU) では、世界の環境政策をリードする法規制が進められている。電気・電子機器のリサイクルを義務付けた WEEE 指令 (Waste Electric and Electronic Equipment directive: 廃電気・電子指令)、電気・電子機器への Pb, Cd, Hg, 六価クロム、臭素系難燃剤 (PBBs (ポリ臭化ビフェニル類), PBDEs (ポリ臭化ジ

害物質使用規制) への Pb, Cd, Hg, 六価クロムの使用 (End-of-Life Vehicle directive: 廃自動車) 以上の化学物質の製造・輸入に対して課税する Reach (Registration, Evaluation and Restriction of Chemicals)

Chemicals: 新化学品規制, 現在審議中) などがその代表である。これらは世界各国へも大きな影響をもたらし, 米国カリフォルニア州や中国, 韓国でも RoHS 指令に類似した規制する動きが進められている。

日本では, 家電リサイクル法 (特定家庭用機器再商品化法), 資源有効利用促進法などの法整備がなされてきた。また, 2005 年 12 月には J-Moss (JIS C 0950「電気・電子機器の特定の化学物質の含有表示方法 (The marking for presence of the specific chemical substances for electrical

EDXRF による一次スクリーニングが行われる場合がある。携帯型 EDXRF は分析精度が十分でないため、ここで基準値以上検出されると二次スクリーニングとしてより精度の良い、以下で紹介する卓上型 EDXRF が用いられる。

各企業における RoHS 指令、ELV 指令対応やグリーン調達関連の環境負荷物質分析においては、電気・電子機器製品や自動車などひとつの製品を考えた場合、測定の対象となる構成部品の種類が膨大な数になるため、そのすべてを正確に測定することは、経済性・生産性・迅速性を考慮すると得策ではない。そこで、まず EDXRF によるスクリーニングを行い、環境負荷物質の含有が疑われるものについて精密分析を実施するという手順で行われることが多い。このような環境負荷物質の分析においては、材料の環境負荷物質の含有量が、各規制または各企業の基準値以下であることを確認することが求められる。JFE テクノリサーチ千葉事業所および京浜事業所では、これらの要望に応えるため、環境負荷物質の測定に対応した EDXRF 装置を導入し、測定条件の最適化や、装置性能調査などの技術的な検討を実施してきた。以下に、千葉事業所に導入した装置の紹介および技術的な検討結果について述べる。

多量に含有する場合や、試料の形状、厚さによってピーク

3.2 装置の特徴

千葉事業所に導入した装置は、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製蛍光 X 線分析装置 SEA-2220A である。装置の構成を Fig. 1 に示す。プラスチックのように主成分が軽元素の場合、入射 X 線が散乱され大きなバックグラウンドが形成されるために検出感が悪くなる。本装置では散乱 X 線によるバックグラウンドを低減させ、目的元素のピークを際立たせる目的で X 線管と試料の間に一次フィルタと呼ばれる金属薄膜フィルタを 3 種類 (Cd 用, Pb 用, Cr 用) 備えている。

一次フィルタの効果を示した例を Fig. 2 に示す。一次フィルタを使用しない場合、プラスチックに見られる散乱 X 線が強く現れ、目的元素のピーク / バックグラウンド (P/B) 比が悪くなる。一次フィルタを使用すると目的元素周辺のバックグラウンドが大幅に減少し、目的元素のピークが際立ち、 P/B 比が改善していることが確認できる。また、EDXRF では、ポリ塩化ビニル (PVC) のように Cl を

Table 3 Lower limit of detection of environmental hazardous substances (X-ray fluorescence analysis)

さまざまな濃度既知の試料を測定し、(1)式を用いて本装置の検出限界を求めた。本測定で採用した条件を **Table 2** に、求めた検出限界を **Table 3** に、X線スペクトルの一例を **Fig. 3** に示す。一次フィルタを使用して測定するとプラスチックの場合、厚さ 2 mm の試料での検出限界は 10 $\mu\text{g/g}$ 以下となり、十分な感度が得られている。また、

各種金属でも測定時間を十分取ることにより、しきい値の 1/10 から 1/20 以下の感度が得られた。しかし、**Fig. 3** 試料 (D) にみられるようにマトリックスが Sn などの重金属では、一次フィルタを用いない方が Pb の検出感度は良くなる場合がある。このように検出限界は、試料の形状や厚さ並びに X 線の照射面積によって大きく左右されるとも

に、マトリックスによっては、一次フィルタを使用しない方が良い場合がある。プラスチックなどの高分子材料はX線の侵入深さが数ミリメートルから十数ミリメートルに及ぶため、厚さによって検出感度が異なる。一方、金属の場合はX線の侵入深さは数マイクロメートルから十数マイクロメートル程度であるため、X線の照射面積が十分（本装置の場合、 $\phi 10$ mm）得られるバルク試料であれば、検出限界は測定時間によってほぼ決まる。つまり検出限界を1/2にしようとするならば測定時間を4倍にする必要がある。実際の依頼試料では材質や形状がさまざまであるため、十分な感度が得られるように考慮して測定時間を設定している。

3.4 測定例

EDXRFによる定量は、含有量既知の標準物質で装置校正をする検量線法と、理論計算で求めるファンダメンタルパラメーター法（FP法）がある。Fig. 4に、検量線法による各種プラスチックの測定例を示す。

碲

により迅速かつ高精度な分析が求められてきている。

PBBs, PBDEs の分析には、非常に多種類の有機化合物を高感度かつ高分解能に分析することが可能である高分解能質量分析計 (HRGC-HRMS) を用いて実施している。多種類の異性体を持つ PBBs, PBDEs のうち、八臭素化ジフェニルエーテル (OcBDE) ~ 十臭素化ジフェニルエーテル (DeBDE) の高臭素化体は、熱・光分解反応が著しい上、高質量数であるため HRGC-HRMS の感度も得られにくいなど、この分析には非常に困難な側面もあり、高度な技術が必要とする。

JFE テクノリサーチでは、これまで長年培ってきたダイオキシン類⁵⁾ や PVC, 農薬, 環境ホルモンなどの環境分析における高度な前処理技術およびクロマトグラフィーを中心とした測定技術を活用し、有機臭素系難燃剤の抽出方法や分析条件の最適化を行ってきた。以下に、開発した分析方法と測定例を解説する。

5.2 分析方法

5.2.1 分析フロー

サンプルの種類・形態は、ダンボールなどの紙類、ペレット状・粉状・ペースト状・成型体の樹脂と、さまざまである。代表的な分析方法のフローを **Fig. 6** に示す。また、

