

アナリティカルレポート

レーザー誘起プラズマ発光分光分析法による
プラスチック中の鉛の定量安田 剛大¹, 葛谷 幹夫^{®1}Determination of Trace Lead in Plastics by Laser-Induced
Plasma SpectroscopyTakahiro YASUDA¹ and Mikio KUZUYA¹¹ Department of Electronics and Information Engineering, College of Engineering, Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

(Received 24 January 2005, Accepted 12 May 2005)

A quantitative analysis of trace lead in plastics was carried out with laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). A Q-switched Nd:YAG laser (pulse energy, 90 mJ; pulse width, 10 ns; repetition rate, 10 Hz) was focused on plastic samples in an argon atmosphere, and the emission characteristics of the laser-induced plasma were investigated by changing the argon pressure from atmospheric pressure to 1 Torr. The experimental result showed that the emission intensity of the analysis line (Pb I 405.78 nm) was maximized at a pressure of around 10 Torr. The determination of trace lead in the standard plastic samples (polyethylene and polyvinyl chloride) was carried out in argon at 10 Torr. In the analysis of polyvinyl chloride, time-resolved spectroscopy was used to reduce the effect of the spectral interference with the matrix as well as the background. Linear calibration curves were obtained with detection limits of several tens ppm. The LIPS method was applied to industrial samples.

Keywords : laser-induced plasma spectroscopy; Nd:YAG laser; trace lead; plastic sample; argon gas.

1 緒 言

近年、環境汚染、特に産業廃棄物による土壌、大気、水系の汚染は深刻な問題となっている。このため、環境規制も厳しくなっており、EUを中心としたヨーロッパではRoHS (restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) 指令により、2006年7月以降、電気・電子機器における特定有害6物質（鉛、水銀、カドミウム、6価クロム、ポリ臭化ビフェニル、ポリ臭化ジフェニルエーテル）の使用が規制される¹⁾。

現在、環境規制と対応する分析法は、対象汚染物質・媒体によって使い分けられている。例えば、RoHS対象物質

は誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法や原子吸光分析法が公定法として用いられている。しかし、これらの分析法は試料の溶液化等の前処理に時間と労力を必要とし、精度の高い分析には高度の技術と装置の維持管理が要求される。このため、最近、試料を前処理せずそのまま分析できる蛍光X線分析法が注目されている。蛍光X線分析法は、ICP発光分析法に比べて感度面で劣るものの、迅速性、簡便性に優れ、電気電子製品の有害元素をチェックするためのスクリーニング分析法として利用されつつある。

レーザー誘起プラズマ発光分光分析法 (laser-induced plasma spectroscopy, LIPS) は、高出力パルスレーザーを試料に集光照射した際に生成されるプラズマを分光分析して、試料の元素分析を行う方法である^{2)~4)}。LIPSは、①試料を前処理せず直接分析が可能、②固体、液体、気体を問わず、どのような形状の試料にも適用できる、③局

¹ 中部大学工学部電子情報工学科: 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

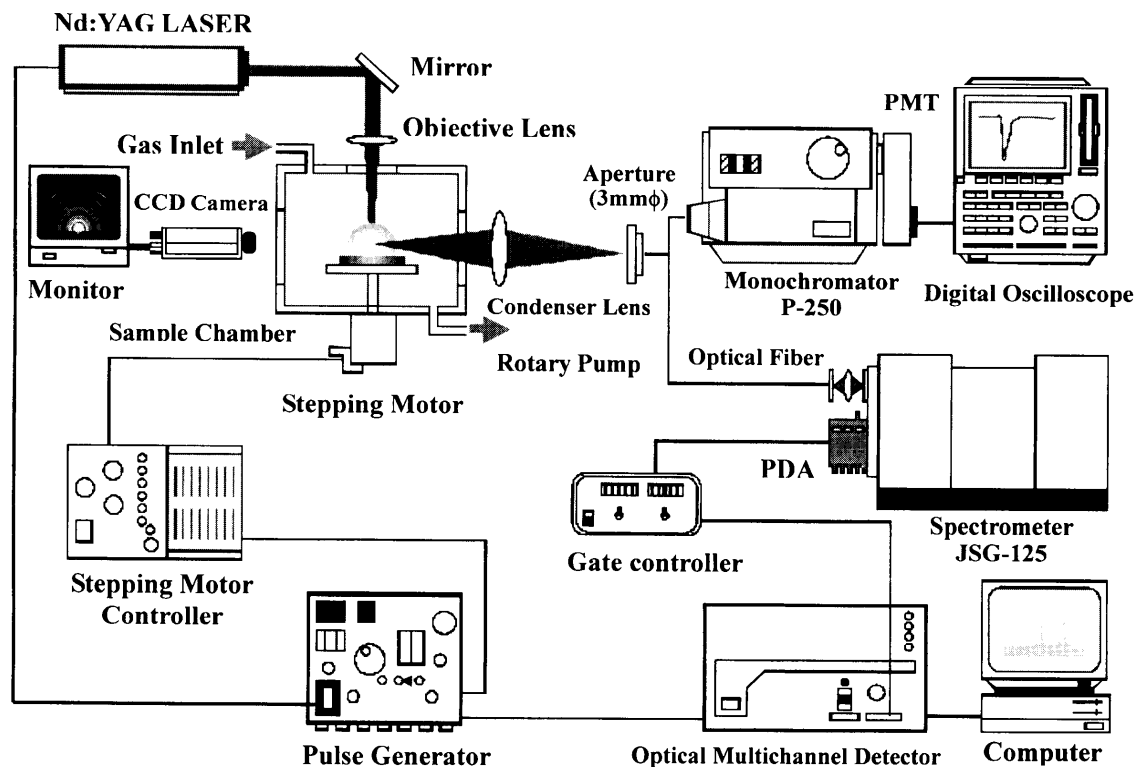


Fig. 1 Schematic diagram of the laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) system

Table 1 Apparatus and operating conditions

Q-switched Nd:YAG laser	
HY-400 (Lumonics); energy: 90 mJ/pulse, pulse width: 10 ns, repetition rate: 10 Hz; wavelength: 1064 nm	
Spectrometer	
JSG-125 (JEOL); modified Czerny-Turner; focal length: 1.25 m; grating: 1200 grooves/mm; reciprocal dispersion: 0.62 nm/mm	
Photodiode array detection system	
DARSS system (Tracor Northern); detector: TN-6144, 1024 elements (element size, 25 $\mu\text{m} \times 2.5 \text{ mm}$) with microchannel plate image intensifier (18 mm dia.); spectral range: 11 nm; controller: OMD-V (Seki Technotron), 14 bit A/D	
Monochromator	
P-250 (NIKON); parabolic mirror; focal length: 250 mm; grating: 1200 grooves/mm; reciprocal dispersion: 3 nm/mm; detector: PMT R306 (Hamamatsu photonics)	

所分析（直径数 μm ～数百 μm ）が可能で、それゆえ極微量の試料も分析できる、④ 操作が簡単で、分析所要時間も短い、などの特徴を有する。このため、LIPS は環境計測分野において、極めて有用な分析手法として期待できる。著者らは、これまでに高性能 LIPS システムを開発するとともに、定量分析に最適な分析条件等について明らかにしてきた^{5)～12)}。現在、開発した LIPS システムを用いて、RoHS 対象物質の定量分析を試みている。

ところで、RoHS 対象物質の一つである鉛は、プラスチックの安定剤及び軟化や切削性改善などのために使われている。プラスチックは電気電子製品に広く使用されており、そのリサイクルの点からも迅速かつ簡便な分析が求められている。

本論文では、LIPS によるプラスチック中の鉛の定量分析結果について報告する。具体的には、プラスチックとしてポリエチレン及びポリ塩化ビニルを用い、その標準試料を分析して鉛の検量線を作成した後、実試料の家電用プラグ中の鉛を分析した。

2 実験

2.1 装置と方法

実験には、著者の研究室で開発した LIPS システムを用いた。本システムの構成を Fig. 1 に、その仕様を Table 1 に示す。レーザーは Nd:YAG レーザーを Q スイッチモードで動作させ、焦点距離 50 mm の対物レンズで試料上に集光照射する。レーザー生成プラズマは集光レンズ（焦点距離：50 mm）により光ファイバー入射面に置かれたアパーチャー上に 1:1 で結像される。アパーチャーの穴径は 3 mm で、その中心を試料上方 2.5 mm にセットした。光ファイバーの出力は二分岐となっており、2 台の分光器に接続される。一つの分光器（JEOL JSG-125）は光検出器にフォトダイオードアレイ（PDA）を使用し、発光スペク

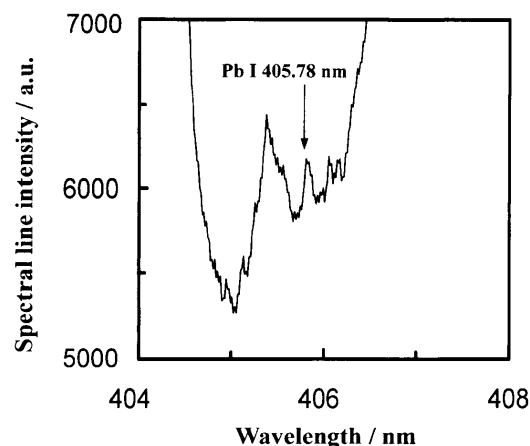


Fig. 2 Emission spectrum of the Pb I 405.78 nm line in argon at 10 Torr

The sample is polyethylene BCR-680 (Pb content 107.6 ppm).

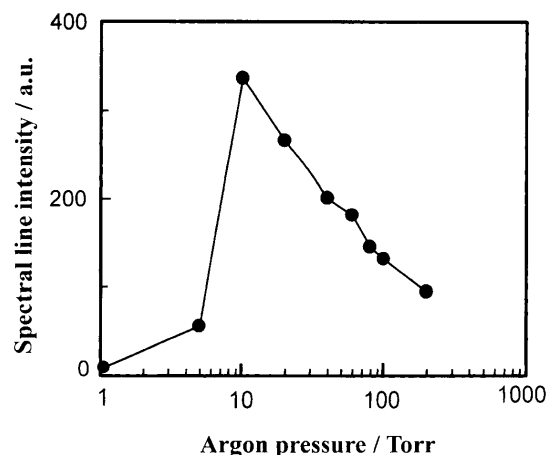


Fig. 3 Effect of argon pressure on the emission intensity of Pb I 405.78 nm line

トル及びその強度を測定する。なお、PDAの前面にはゲート機能付きイメージ・インテンシファイアがついており、スペクトルの時間分解測定が可能である。もう一つの分光器 (NIKON P-250) は光検出器に光電子増倍管 (PMT) を使用した。PMTの出力はデジタルオシロスコープに送られ、スペクトル線強度の時間変化及び時間分解測定用ゲートパルスの設定を行う。なお、レーザー発振と各周辺装置の動作タイミングは、著者の研究室で製作したパルスジェネレーターにより制御する。

試料室は大きさ $8\text{ cm} \times 8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ の真空容器で、上部にレーザー入射用ガラス窓 ($20\text{ mm}\phi$)、4側面にはプラズマ観測や発光スペクトル測定用のガラス窓 ($40\text{ mm}\phi$) が設けてある。試料室にはガス導入・排気システムが接続されており、各種雰囲気条件で分析が可能である。今回の実験では、雰囲気ガスにスペクトル線強度の増感効果の大きいアルゴンを使用した。なお、試料ステージはステップモーターにより回転でき、レーザーショットごとに新しい試料表面を分析できる。

2.2 試料

標準試料として、以下の3種類を使用した。ポリエチレン標準試料には、ヨーロッパ委員会 (European Commission) の標準試料 BCR-680 (Pb: 107.6 ppm), BCR-681 (Pb: 13.7 ppm) と多摩分析センターの標準試料 ACPE シリーズの Pb0310050 (Pb: 5.0 ppm), Pb0310107 (Pb: 10.7 ppm), Pb0310308 (Pb: 30.8 ppm), Pb0310674 (Pb: 67.4 ppm), Pb0311275 (Pb: 127.5 ppm) を用いた。また、ポリ塩化ビニル標準試料には、多摩分析センターの標準試料 PVC シリーズの PVC31 (Pb: 28 ppm), PVC32 (Pb: 53 ppm), PVC33 (Pb: 110 ppm), PVC34 (Pb:

290 ppm), PVC35 (Pb: 530 ppm), PVC36 (Pb: 1120 ppm) を用いた。なお、実試料にはオーディオ用映像プラグを用いた。

3 実験結果

LIPSでは、スペクトル線強度は雰囲気ガスの圧力に著しく依存する。そこで、まず、アルゴンガス圧力を大気圧から 1 Torr まで変化させ、最大のスペクトル線強度が得られる圧力について調べた。試料には BCR-680 (Pb: 107.6 ppm) を用い、鉛の分析用スペクトル線は Pb I 405.78 nm を用いた。Fig. 2 に観測された鉛のスペクトルを、Fig. 3 にスペクトル線強度と圧力の関係を示す。アルゴンガス圧力を減圧していくと、200 Torr 付近から鉛のスペクトル線が明瞭に観測され、更に減圧していくとスペクトル線強度は 10 Torr 付近まで上昇し、その後減少していくことが分かる。そこで、以下の分析はアルゴンガス圧力を 10 Torr に設定して行った。

まず、ポリエチレン試料中の鉛の分析を行った。Fig. 4 は、ヨーロッパ標準試料 BCR シリーズ及び多摩分析センターの標準試料 ACPE シリーズを分析して得られた鉛の検量線である。分析結果は 10 回の測定の平均で、▲は BCR シリーズ、●は ACPE シリーズである。スペクトル線強度は元素の濃度に比例して増加し、検量線は原点を通る直線 (相関係数 $r = 0.998$) となった。この結果から、LIPS 法によるポリエチレン中の鉛の定量分析が可能なが分かる。なお、この分析において、ACPE シリーズの試料 Pb0310050 (Pb: 5.0 ppm) は明瞭な鉛のスペクトル線が観測できず、検量線作成に使用できなかった。したがって、本分析法によるポリエチレン中の鉛の検出下限は約 10 ppm 程度と推定される。

次に、ポリ塩化ビニル中の鉛の分析を行った。Fig. 5(a)

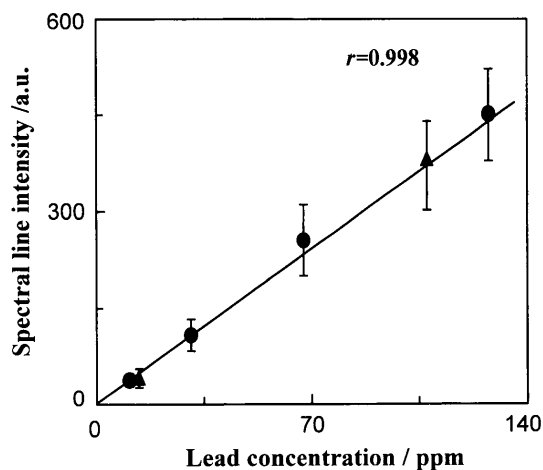


Fig. 4 Calibration curve for the analysis of lead (Pb I 405.78 nm) in polyethylene samples (BCR and ACPE) in argon at 10 Torr

▲: BCR; ●: ACPE

に観測された鉛のスペクトルを示すが、ポリエチレンの場合 (Fig. 2) と異なり、Pb I 405.78 nm の近傍に母体による妨害線が観測され、鉛のスペクトル線強度の正確な測定が困難となる。そこで、時間分解測光法を用いて妨害線の影響について調べた。その結果、レーザー照射後 0.4 μ s 以降の発光プラズマを測定することにより、Fig. 5(b) に示すように、発光初期のバックグラウンド及び妨害線の影響が著しく減少でき、鉛のスペクトル線が明瞭に観測できることが分かった。

Fig. 6 は、スペクトル線測定に時間分解測光法 (遅延時間 = 0.4 μ s) を用いて、多摩分析センターのポリ塩化ビニル標準試料 PVC シリーズを分析して得られた鉛の検量線である。スペクトル線強度と元素濃度の間に比例関係 (相関係数 $r = 0.995$) が成立し、ポリ塩化ビニル中の鉛の定量分析が可能なが分かる。なお、この場合 PVC31 (Pb: 26 ppm) の鉛のスペクトル線強度は極めて弱く、再現性も悪いため、検量線作成に使用できなかった。これより、ポリ塩化ビニル中の鉛の検出下限は数十 ppm 程度と推定される。

なお、ポリ塩化ビニル中の鉛の検出下限がポリエチレンの場合に比べて悪くなっている。この原因は、母体による鉛のスペクトル線 (Pb I 405.78 nm) の発光効率の違いによるもので、同じ鉛の含有量でもポリ塩化ビニルはポリエチレンに比べて、鉛のスペクトル線強度が小さいためである。

最後に、実試料への適用例として、オーディオ用の映像プラグ (PVC 系) を分析し、鉛の含有量を調べた。プラグは Fig. 7 に示すように、試料ステージにそのままセットして分析した。時間分解測光法 (遅延時間 = 0.4 μ s) を

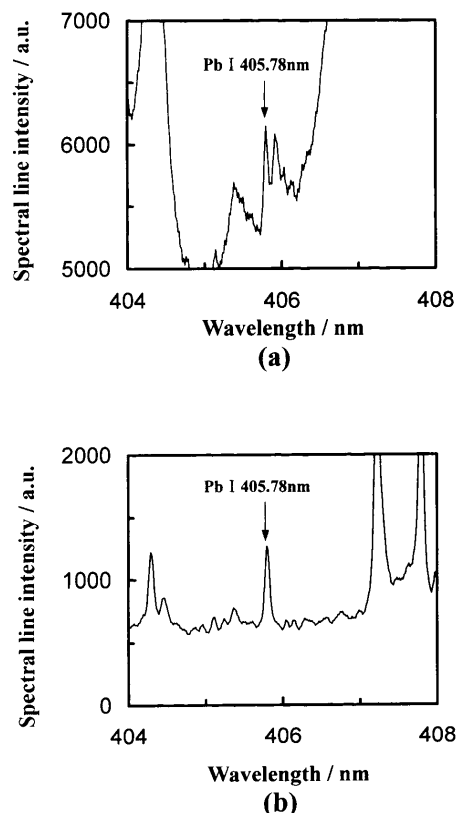


Fig. 5 Emission spectra of the Pb I 405.78 nm line observed with delay times of (a) 0 μ s and (b) 0.4 μ s after the impact of the laser pulse in argon at 10 Torr. The sample is polyvinyl chloride PVC-36 (Pb content 1120 ppm).

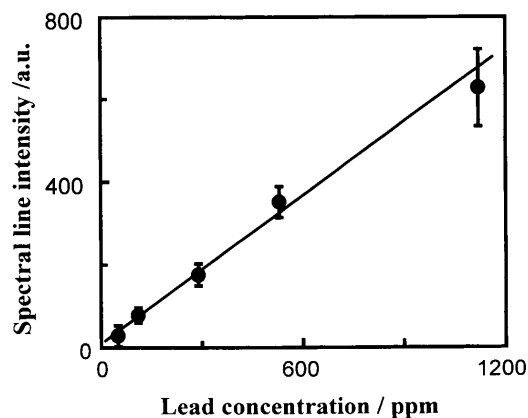


Fig. 6 Calibration curve for the analysis of lead (Pb I 405.78 nm) in polyvinyl chloride samples (PVC) obtained with a delay time of 0.4 μ s in argon at 10 Torr

用いて得られた鉛のスペクトル (Pb I 405.78 nm) を Fig. 8(a) に示す。スペクトル線強度を測定し、PVC 標準試料の分析値と比較した結果、プラグ中の鉛の含有量として約 1.5% の値が得られた。この分析結果は、ICP 発光分

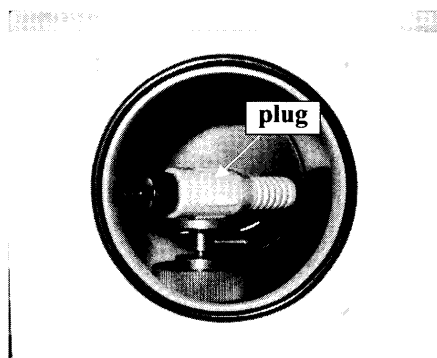


Fig. 7 Photograph of audio plug set in the sample chamber

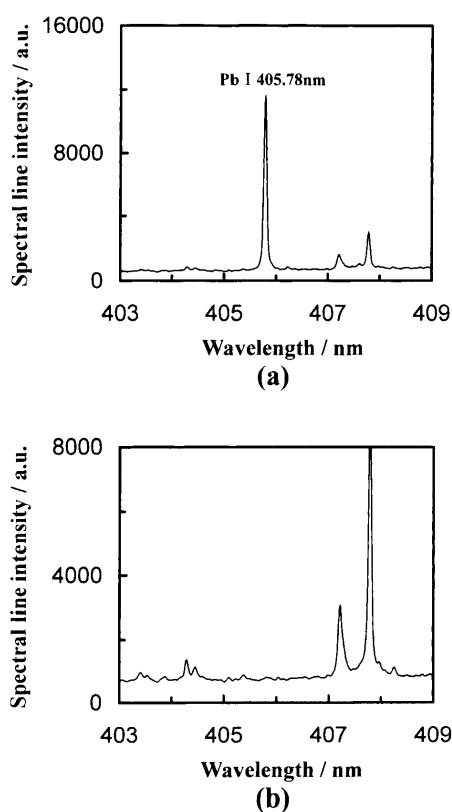


Fig. 8 Emission spectra of the Pb I 405.78 nm line observed for (a) old plug and (b) new plug

The delay time is 0.4 μ s and argon pressure is 10 Torr.

析法による分析値（鉛の含有量 1.02%）に比べて、約 0.5% 大きい値となっている。この原因として、LIPS 法では母体のプラスチック材質の違いによって発光効率に変化

するため、標準試料と実試料の母体材質の違いが考えられる。したがって、LIPS 法では、実試料と同じ材質の標準試料を用いるか、又は材質の違いによる発光強度の補正をする必要がある。この点については、今後各種プラスチック材質の標準試料を用いて分析するとともに、材質の違いによる補正法等を検討していく予定である。なお、本プラグは数年以上前に購入したものであるが、比較のために、最近（平成 16 年 6 月）購入した同種類のオーディオプラグを分析した。その結果、Fig. 8(b) に示すように、このプラグからは鉛が検出されなかった。したがって、このプラグは RoHS 指令対策済みの製品と推定できる。

今回の実試料分析においては、試料のセットと雰囲気 Ar ガスの導入に 10 数秒を要するのみで、後はレーザーを試料に照射すれば、ほぼリアルタイムで分析できる。このように、LIPS 法は極めて迅速かつ簡便な分析法で、RoHS 指令規制対象物質のスクリーニング分析法としての応用が期待できる。今後は、鉛以外の有害元素を分析し、本分析法の有用性を明らかにしていく予定である。

文 献

- 1) DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL: *Official Journal of the European Union*, **46**, L37/19 (2003).
- 2) K. Laqua: "Analytical Laser Spectroscopy", Edited by N. Omenetto, p. 47 (1979), (J. Wiley & Sons, New York).
- 3) L. Moenke-Blankenburg (Ed.): "Laser Microanalysis", (1989), (J. Wiley & Sons, New York).
- 4) D. A. Cremers, L. J. Radziemski: "Laser-Induced Plasmas and Applications", Edited by L. J. Radziemski, R. W. Solarz, D. A. Cremers, p. 351 (1989), (Marcel Dekker, New York).
- 5) M. Kuzuya, O. Mikami: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1568 (1990).
- 6) M. Kuzuya, O. Mikami: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**, 493 (1992).
- 7) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, O. Mikami: *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1659 (1993).
- 8) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Sakanashi, T. Takemoto, O. Mikami: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **43**, 80 (1994).
- 9) M. Kuzuya, J. Tanabe, K. Suzuki: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **46**, 293 (1997).
- 10) M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama: *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 957 (2003).
- 11) M. Kuzuya, H. Aranami: *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 1423 (2000).
- 12) M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama: *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 957 (2003).