

報 文

RoHS 指令対応重金属分析用 ABS 樹脂ペレット
認証標準物質の開発大畑 昌輝^{®1}, 倉橋 正保¹, 日置 昭治¹

RoHS 指令対応重金属分析用 ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体) 樹脂ペレット (NMIJ CRM 8102-a, 8103-a, 8112-a 及び 8113-a) 認証標準物質を開発した。作製した ABS 樹脂ペレット候補標準物質について、溶液化するための試料分解法及び重金属 (Cd, Cr, Hg, Pb) 分析法を検討し、一次標準測定法である同位体希釈質量分析法を中心とした複数の分析手法を開発した。開発した複数の分析手法から得られた重金属の定量値が各分析手法から見積もられた不確かさの範囲内でよく一致したことから、本研究で開発した複数の分析手法は互いに独立した信頼性の高い分析手法であることが確認された。本 ABS 樹脂ペレット認証標準物質は、一次標準測定法を中心とした信頼性が確認された複数の分析手法で値付けが行われたもので、SI (国際単位系) へのトレーサビリティがあり、国際整合性を有するものである。

1 はじめに

2006 年 7 月から欧州において RoHS 指令 (EU Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 電気・電子機器中の特定有害物質の使用禁止令) が施行された¹⁾。この指令の施行によって欧州市場向けに輸出される電気・電子機器に含まれる鉛, 水銀, カドミウム, 六価クロム, 特定臭素系難燃剤 (2 種類) の含有量は一定量以下 (Cd が 100 mg kg⁻¹ 以下, その他の物質は 1000 mg kg⁻¹ 以下) に規制されることになった。したがって, 欧州市場向けに製品を輸出する各企業にとっては, 当該規制対象物質に関する設計・製造段階からの厳格な管理が必須となった。また, 円滑なりサイクルの推進の観点から見ても, 製品中に含有するこれらの物質の濃度の正確な把握・管理は必要不可欠である。微量含有物質を正確に定量するためには, 標準化された分析手法とともに, 計測機器を校正し分析値の信頼性を担保するための国際整合性を満たす標準物質が必要である。

一方, 電気・電子機器にはプラスチック部品が多く使われており, また, 当該規制対象物質は着色や難燃化の目的でプラスチック中に意図的に混入されてきたのでリサイクル過程で混入してくることもある。したがって, 各企業が規制対象化学物質を管理する上でプラスチック中に対象物質を微量に含有させた形態の標準物質が必要となる。しか

し 2005 年 2 月までは, 国家標準レベルでこのニーズに対応する標準物質は ERM-EC680 及び EC681 (重金属分析用ポリエチレン樹脂ペレット標準物質, 化学分析用)^{2)~5)}, 及び VDA 001~004 (Cd 分析用ポリエチレン樹脂ペレット標準物質, 化学分析用)⁶⁾のみであった。2005 年 3 月以来, 産業技術総合研究所計量標準総合センター (AIST/NMIJ) では, 当該規制対象物質についてのプラスチック認証標準物質を開発してきた。

本研究では, ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体) 樹脂ペレット標準物質の開発に当たり, 溶液化するための試料前処理法及び重金属 (Cd, Cr, Hg, Pb) 分析法を検討し, 一次標準測定法である同位体希釈質量分析法を中心とした複数の分析手法を確立した。本論文では特に試料分解法及び分析法についての詳細を報告する。

2 実 験

2-1 試 薬

ABS 樹脂ペレット候補標準物質の作製の際に原料 ABS 樹脂ペレットに添加した金属塩粉末は, CdO (99.5%, ~1 µm, Aldrich 製), HgS (99%, 和光純薬製), PbCrO₄ (>90%, 和光純薬製) 及びアセチルアセトナト Cr (97%, Acros 製) であった。これらの金属塩粉末は, 本 ABS 樹脂ペレット標準物質が毒劇物にならないようにするために選択された。

試料分解に用いた酸は, 70% 硝酸 (電子工業用, 関東化学製), 60% 硝酸 (試薬特級, 和光純薬製), 95% 硫酸 (試薬特級, 和光純薬製), 60% 過塩素酸 (試薬特級, 和

¹ 独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室: 305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 3-9

Table 1 Chemicals added and nominal concentrations for elements in ABS resin pellet CRMs

ABS resin pellet CRMs	Elements	Nominal concentration/ mg kg ⁻¹	Chemicals
NMIJ CRM 8102-a	Cd	10	
	Cr	25	
	Pb	100	CdO
NMIJ CRM 8103-a	Cd	100	PbCrO ₄
	Cr	250	
	Pb	1000	
NMIJ CRM 8112-a	Cd	10	
	Cr	100	
	Hg	100	CdO
	Pb	100	PbCrO ₄
NMIJ CRM 8113-a	Cd	100	HgS
	Cr	1000	Cr-acetylacetonate
	Hg	1000	
	Pb	1000	

光純薬製), 30% 過酸化水素 (試薬特級, 和光純薬製) 及び 48% フッ化水素酸 (Ultrapur-100, 関東化学製) であった. Cd, Cr, Hg 及び Pb 標準液は, NMIJ 製の一次標準液 (1000 mg kg⁻¹, 合成標準不確かさ 0.05%) を用いた. 内標準用の元素標準液 (Sc, Co, Rh, Pt, Tl, Bi) は関東化学製の 1000 mg L⁻¹ の標準液を用いた. 同位体希釈質量分析の際に必要な濃縮同位体 (スパイク) の溶液については, ¹¹¹Cd (金属板), ⁵³Cr (金属粉末), ²⁰¹Hg (HgO 粉末) 及び ²⁰⁶Pb (PbCO₃ 粉末) 濃縮同位体 (オークリッジ国立研究所, U.S.A.) を適切な酸を用いて溶解して調製した. Pb については標準液と試料中の Pb の同位体存在度が異なることが懸念される. 本研究では試料中の Pb 同位体存在度の決定及び誘導結合プラズマ四重極型質量分析 (ICP-QMS) 装置において観測される Pb の質量差別効果の補正に, Pb 同位体標準物質 (NIST SRM 981: 金属ワイヤー, NIST, U.S.A.) から調製した標準液を用いた. Cd, Cr 及び Hg については, 予備試験をしたところ, 標準液と試料中の元素の測定同位体比が測定精度の範囲内でよく一致していたので, NMIJ 製の一次標準液を希釈調製した標準液にて質量差別効果の補正を行った.

2.2 ABS 樹脂ペレット候補標準物質の作製

まず ABS 樹脂ペレット候補標準物質を作製した. Table 1 に原料の ABS 樹脂ペレット (スタイラック ABS220, 旭化成) に添加した金属塩粉末とその調製濃度を示す (スタイラック ABS220 には Cd, Cr, Hg, Pb はほとんど含まれていないことを確認済み). これら金属塩粉末をスタイラック ABS220 ペレットと混合 (ドライブレンド) した後, 混練機を用いて 200°C で混練し, ペレット (第一段) を作製した. ペレット全体を攪拌・混合後, 混練機で再ペレット化 (第二段) した. 更に再ペレット化 (第三段) する

ことで, 高濃度重金属分析用 ABS 樹脂ペレットを作製した. これをスタイラック ABS220 で希釈し, 上記と同様の混練・ペレット化を 3 回繰り返して, 低濃度重金属分析用 ABS 樹脂ペレットを作製した. 単軸混練機あるいは二軸混練機を用いて, 流動性や「やけ」と呼ばれる変質の具合を見ながら, 試行錯誤を行って混練温度条件を最適化した. 予備試験の結果, 実際には第二段の混練・ペレット化までに ABS 樹脂ペレット中の重金属のおおむねの均質化は達成されていたが, 確実な均質化を目的として第三段までの混練・ペレット化を行った. また, 本 ABS 樹脂ペレット作製法は, ERM-EC680 及び EC681 にも類似している⁴⁾.

2.3 装置

Table 2 及び 3 に本研究で用いた ICP-QMS 装置 (Agilent 7500cs, Agilent Technologies 製) 及び誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES 装置, Optima 4300DV, PerkinElmer 製) の操作条件を示す. ICP-QMS 装置は一次標準測定法である同位体希釈質量分析法を行う上では必須となる. ICP-OES 装置は ICP-QMS 装置とは原理の異なる元素分析装置として採用した. 試料分解に用いたマイクロ波加熱湿式分解装置は, Millestone 製の ETHOS PLUS 又は ETHOS 1 である. 乾式灰化の際には電気炉 (常用使用最高温度 800°C, 藤原製作所) を用いた.

3 結果と考察

3.1 ABS 樹脂ペレットの乾燥条件についての検討

ABS 樹脂ペレットの乾燥及び吸湿に関する検討を行った. Fig. 1 にその検討結果を示す. ABS 樹脂ペレット (高濃度重金属分析用) 約 0.5 g を 80°C で 1 時間乾燥し, シリカゲルデシケーター中で 1 時間放冷した後秤量すると, 乾燥前に比べて約 0.1% の質量減少が見られた. この後

Table 2 Typical operating condition of ICP-QMS instrument (Agilent 7500cs) for the determination of Cd, Cr, Hg and Pb

ICP torch :	Shielded	
RF power :	1600 W	
Plasma gas :	15.0 L min ⁻¹	
Auxiliary gas :	1.00 L min ⁻¹	
Carrier gas :	0.80 L min ⁻¹	
Makeup gas :	0.50 L min ⁻¹	
Nebulizer :	PFA-100	
Uptake rate :	180 μL min ⁻¹	
Spray chamber :	Scotto type (sustained at 2°C)	
	For isotope dilution analysis	For standard addition analysis
First extraction lens voltage :	+6 V	+6 V
Second extraction lens voltage :	-200 V	-200 V
Acquisition mode :	Isotope ration measurement (peak hopping)	Spectrum (peak hopping)
Dwell time :	1 ms	1 ms
Number of sweeps :	1000 times	100 times
Points per mass :	3 points	3 points
Repetition :	10 times	5 times
Measured isotopes (<i>m/z</i>): for analytes :	52 and 53 for Cr, 111 and 112 for Cd, 201 and 202 for Hg, 206 and 208 for Pb	50, 52 and 53 for Cr, 110, 111, 112, 113, 114 and 116 for Cd, 199, 200, 201 and 202 for Hg, 206, 207 and 208 for Pb
Measured isotopes (<i>m/z</i>) for internal standard elements :		45 for Sc, 59 for Co, 103 for Rh, 195 for Pt, and 209 for Bi
Collision gass flow rate :	He : 3.0 mL min ⁻¹ , H ₂ : 1.0 mL min ⁻¹	He : 3.0 mL min ⁻¹ , H ₂ : 1.0 mL min ⁻¹

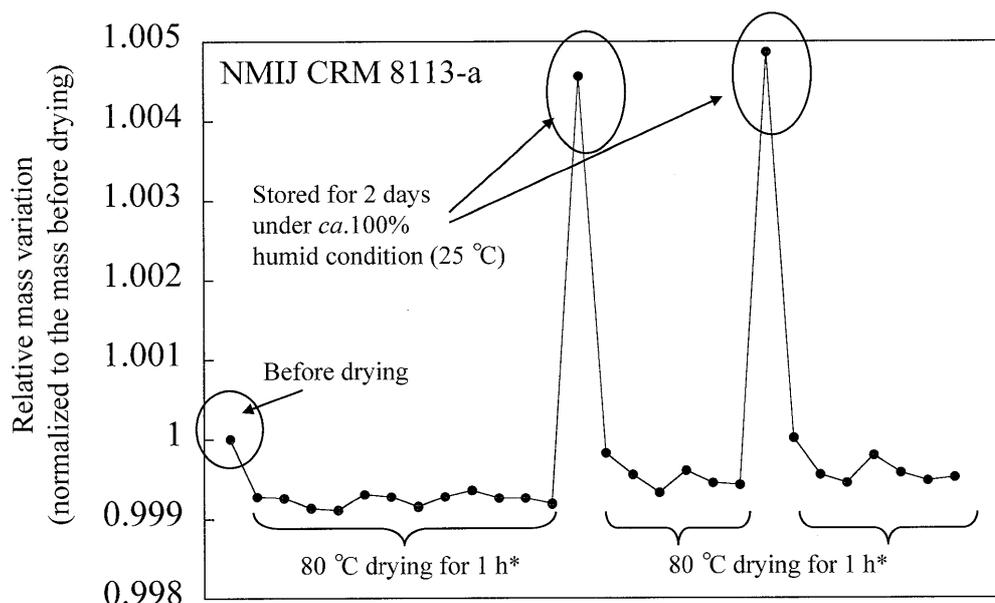
Table 3 Typical operating condition of ICP-OES instrument (Optima 4300DV) for the determination of Cd, Cr, Hg and Pb

RF power :	1300 W
Plasma gas :	15.0 L min ⁻¹
Auxiliary gas :	0.20 L min ⁻¹
Carrier gas :	0.60 L min ⁻¹
Nebulizer :	Glass concentric
Uptake rate :	1 mL min ⁻¹
Spray chamber :	Cyclone type
Integration time :	Automatic (1-10 s)
Points per line :	3 points
Repetition :	5 times
Background correction :	Side background correction
Analytical wavelength (nm):	267.716, 205.560, 283.563, 284.325 and 206.158 for Cr 228.802, 214.440 and 226.502 for Cd 253.652, 194.168 and 184.886 for Hg 220.353, 216.999 and 261.418 for Pb
Measured wavelength (nm) for Internal standard elements :	357.253 for Sc 190.801 for Tl 223.061 for Bi

80°C で1時間の乾燥・放冷を繰り返しても質量は一定値のままであった ($\pm 0.02\%$ の範囲内). これを湿度ほぼ100%の環境 (約25°C) に約2日間放置すると, 0.5~0.6%の吸湿が観測された. これを80°C で1時間乾燥すると約0.5%の減少があり, 更に80°C で1時間乾燥すると0.1%の減少があり先の一定値と同じ水準になった. 以上の観測結果は, 低濃度重金属分析用 ABS 樹脂ペレットでも類似であった. 想定してはいないが, 万一湿度ほぼ100%の環境 (約25°C) に放置されたとしても80°C で1時間乾燥の後に残存水分は約0.1%に過ぎないことから, 80°C で1時間乾燥 (シリカゲルデシケータ中で1時間放冷) してから用いることにした.

3.2 試料分解法の検討

試料中の微量元素の精密な定量分析を行う際には, 試料を完全分解する必要がある. 回収率, 外部からの汚染, 迅速な分解等の観点から, マイクロ波加熱湿式酸分解法は有利な分解法であるので, 本プラスチック認証標準物質の開発において採用した. また, マイクロ波加熱湿式酸分解法とは原理の異なる試料分解法の確立を目指して, 乾式灰化-湿式分解法を採用した. そのほかにホットプレートを用いた開放系湿式酸分解法を検討したが, 硫酸を用いた場合には ABS 樹脂の完全分解が容易に達成できた. しかし, 時間がかかる点, 外部からの汚染が懸念される点, 0.5 g 程度の試料に対して10~20 mLの硫酸を用いるので Pb



*Drying condition: 80 °C drying for 1 h followed by cooling for 1 h in a silicagel desiccator

Fig. 1 Relative mass variation of ABS resin pellet CRM (NMIJ CRM 8113-a) under both the dry (80°C) condition and the humid (ca. 100%) one

Table 4 (a) Microwave heating program

	Temperature/°C	Time/min
Step 1	20 → 80	3
Step 2	80 → 50	2
Step 3	50 → 150	5
Step 4	150 → 200	5
Step 5	200 → 220	5
Step 6	220	35
Step 7	Cooling	20

Table 4 (b) Microwave drying program (ETOS PLUS with evaporation system)

	Microwave incident power/W	Time/min
Step 1	400	35
Step 2	0 (Cooling)	15

の沈殿が懸念される点等の問題があったので、採用しなかった。加圧酸分解法は、時間がかかる点、マイクロ波加熱湿式酸分解法でも同じ効果が期待できる点等を考慮して採用しなかった。

3・2・1 マイクロ波加熱湿式酸分解法 マイクロ波加熱湿式酸分解法におけるマイクロ波加熱プログラムをTable 4 (a) に、マイクロ波乾燥プログラムをTable 4 (b) に示す。ABS樹脂ペレット約0.1 gを用いて、完全分解を達成するための酸の種類及び量を検討した結果をTable 5 に示す。Table 5 に示した酸の組み合わせによる分解性能は、使用するマイクロ波加熱分解装置の仕様、分解容器の状態等によって多少異なることが考えられるが、本研究で

用いたマイクロ波分解装置の場合には観察結果の再現性は良かった。

Table 5 に示したように、硫酸・硝酸の混酸を用いると、本ABS樹脂ペレット認証標準物質 (0.1 g) は1回のマイクロ波加熱プログラム [Table 4 (a)] で完全分解が達成された。硫酸を用いることからPbの沈殿生成が懸念されたので、万一沈殿を生成したとしても問題の生じにくい同位体希釈質量分析法と組み合わせた。実際には分解後の溶液は数日経っても沈殿の生成は確認されなかった。本分解法は均質性の評価の際の試料前処理法として、ICP-QMS装置による検量線・内標準法と組み合わせて用いた。

70% 硝酸を用いても完全分解が達成されたが、分解容器数を10本から5本に減らす必要があった。また、本分解法を分解時の標準添加法に応用する場合には、約1 gの元素標準液を添加する必要があるため、70% 硝酸が希釈されてしまい完全に分解できないことがあったが、試料量を0.05 gに減らしたところ常に完全分解が達成された。

本ABS樹脂認証標準物質を硝酸・過塩素酸を用いて分解を試みた際に、1回のマイクロ波加熱プログラムでは完全分解が達成されなかったため、溶媒のみを除去する目的でマイクロ波乾燥 [Table 4 (b)] を追加した。Fig. 2 にマイクロ波加熱-マイクロ波乾燥湿式酸分解法のフロー図を示す。この分解法では、マイクロ波乾燥の最中は開放系分解になるのでHgには適用できない。また、Crの回収率も低かったが、過塩素酸を用いているのでマイクロ波乾燥の過程でCrが塩化クロミルとなって損失したと考えら

Table 5 Examined acids and their performances on microwave acid digestion procedure (ETHOS PLUS and ETHOS 1, Milestone) with respect to 0.1 g ABS resin pellet CRMs

Acids (amount)	Performance	Comments
95% H ₂ SO ₄ (4 mL)	×	Black solution with high viscosity was obtained.
95% H ₂ SO ₄ (4 mL) + 70% HNO ₃ (4 mL) *	◎	*These two combinations were adopted for analytical methods No. 1 and No. 6 indicated in section 3.3.2
95% H ₂ SO ₄ (4 mL) + 60% HNO ₃ (4 mL) *	◎	
60% HNO ₃ (8 mL)	×	
60% HNO ₃ (5 mL) + 30% H ₂ O ₂ (3 mL)	×	Three times of microwave heating procedure and 2 times of microwave drying one were needed to obtain the complete digestion as shown in Fig. 2. **The combination was adopted for analytical method No. 4 indicated in section 3.3.2.
60% HNO ₃ (5 mL) + 60% HClO ₄ (3 mL) **	△	
60% HNO ₃ (5 mL) + 60% HClO ₄ (2 mL) + 48% HF (1 mL)	△	
60% HNO ₃ (5 mL) + 30% H ₂ O ₂ (2 mL) + 48% HF (1 mL)	×	
70% HNO ₃ (8 mL) ***	○	Number of vessels should be reduced from 10 to 5 for complete digestion. ***The combination was adopted for analytical method No. 5 indicated in section 3.2.2.

◎ : Complete digestion can be achieved by a single microwave heating procedure. ○ : Complete digestion can be achieved by a single microwave heating procedure with limitation of number of vessels. △ : Complete digestion can be achieved by both microwave heating procedure and microwave drying one. × : Complete digestion could not be achieved by a single microwave heating procedure

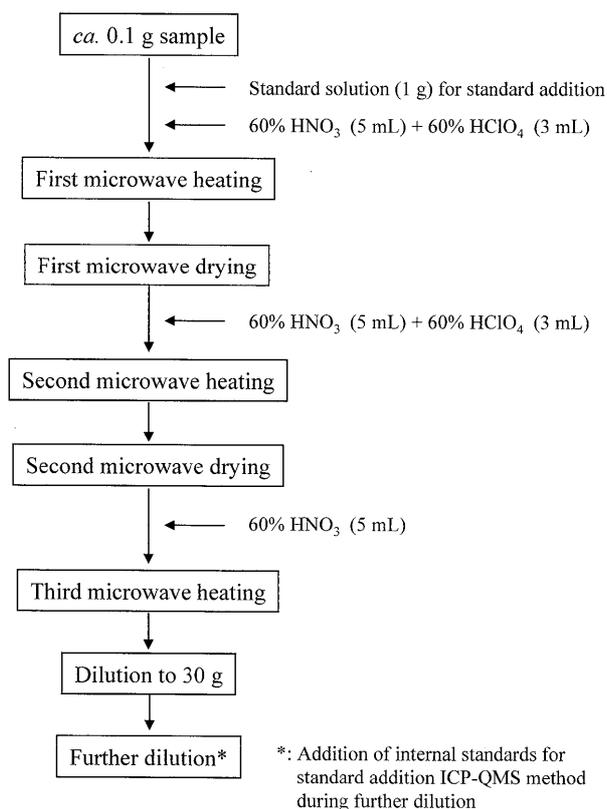


Fig. 2 Flow chart for sample preparation procedure with microwave heating and microwave drying

れる。

Table 5の結果は本 ABS 樹脂ペレット認証標準物質の分解法についての評価であり, マトリックスが大きく異なるプラスチックにはそのままでは適用できない場合があるが, 参考になるはずである. 本 ABS 樹脂認証標準物質以外では, ERM-EC680 と EC681 を Table 5 の 60% 硝酸分解で, 日本分析化学会製のプラスチック標準物質 JSAC 0601-1, 0602-1 及び 0611-0615 を Table 5 の硫酸・硝酸分解及び硝酸・過塩素酸分解で完全分解することができた. また, 参考文献 3 及び 6 に, ポリエチレンをマトリックスとする ERM-EC680 と EC681 及び VDA001~004 の分解法についての記述がある.

3・2・2 乾式灰化-湿式酸分解法 Fig. 3 に乾式灰化-湿式酸分解法のフロー図を示す. 開放系の分解であるので, 揮発性のある Hg の分析には適さない. 時間がかかることや汚染の可能性があることも欠点であるが, 分解する試料量を増やすことができるという利点がある (本研究では 0.5 g). 石英ビーカー (50 mL) 中に採取された ABS 樹脂ペレット認証標準物質は, 電気炉中にて 350℃ で 6 時間の乾式灰化を行った後, 60% 硝酸・30% 過酸化水素を用いてホットプレート上で加熱することによって完全分解された.

3・3 値付け結果

3・3・1 均質性試験結果 ABS 樹脂ペレット認証標準物質についての均質性試験は, 0.1 g の試料量に対して, 95% 硫酸・70% (あるいは 60%) 硝酸マイクロ波加熱湿

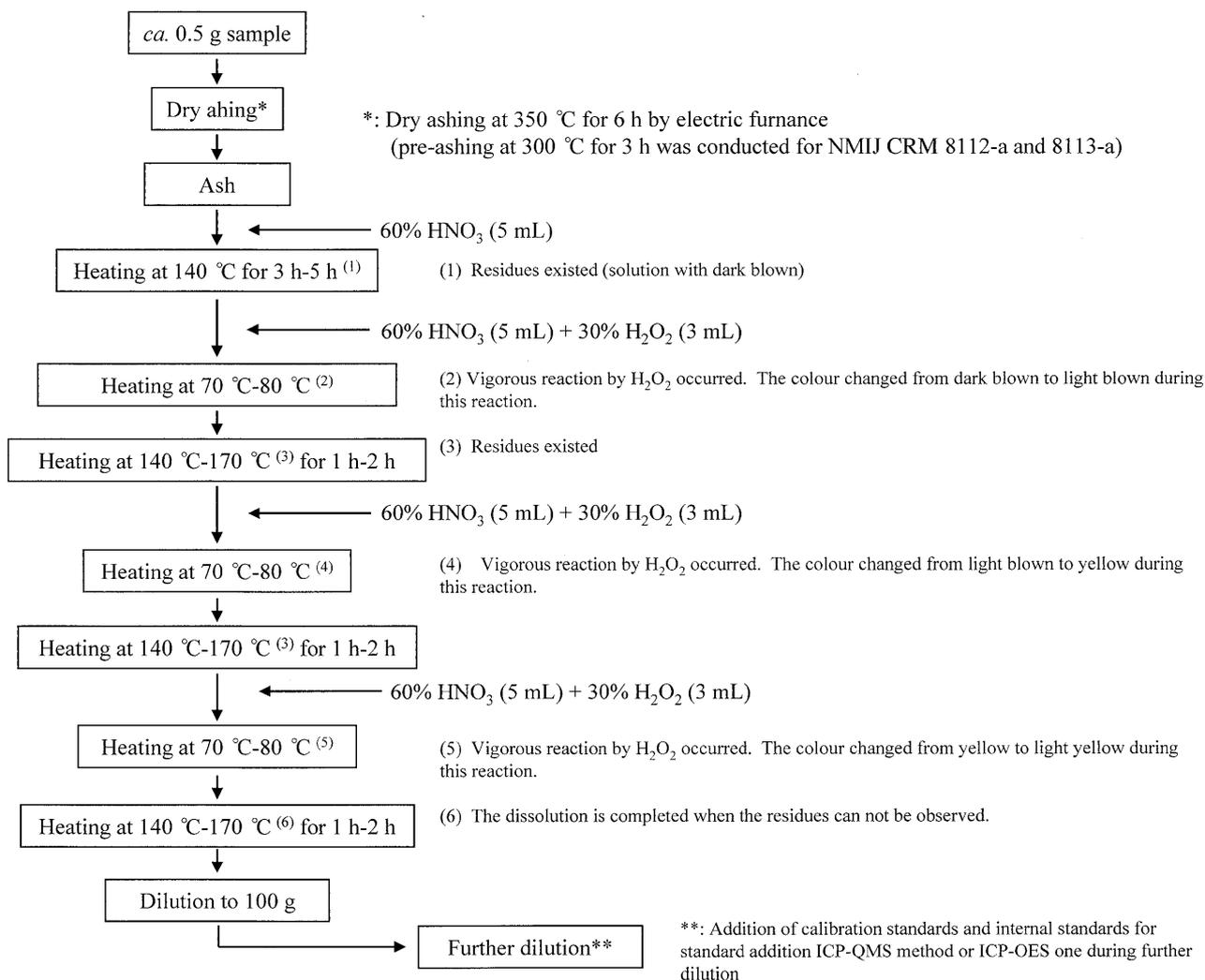


Fig. 3 Flow chart for sample preparation procedure with dry-ashing followed by acid digestion

Table 6 Analytical results of Cr for homogeneity test (NMIJ CRM 8103-a, 0.1 g ABS resin pellet)

Bottle	First round		Bottle	Second round	
	⁵² Cr/mg kg ⁻¹	⁵³ Cr/mg kg ⁻¹		⁵² Cr/mg kg ⁻¹	⁵³ Cr/mg kg ⁻¹
A-1	273.18	272.06	A-2	274.95	274.67
B-1	272.65	272.22	B-2	273.59	273.34
C-1	272.89	271.62	C-2	274.89	273.91
D-1	273.33	272.87	D-2	274.69	274.34
E-1	273.07	271.53	E-2	273.42	272.92
F-1	271.91	271.5	F-2	273.13	272.93
G-1	272.29	271.96	G-2	274.41	272.67
H-1	274.62	273.12	H-2	275.09	273.05
I-1	273.29	273.82	I-2	273.76	273.26
J-1	272.54	273.26	J-2	274.08	272.11
K-1	272.42	273.37	K-2	273.92	272.82
L-1	273.91	273.04	L-2	274.54	273.28
Average/mg kg ⁻¹	273.01	272.53	Average/mg kg ⁻¹	274.21	273.28
SD/mg kg ⁻¹	0.74	0.81	SD/mg kg ⁻¹	0.65	0.72
RSD, %	0.27	0.30	RSD, %	0.24	0.26

Analytical method : Calibration curve with internal standard element ICP-QMS method with HNO₃-H₂SO₄ microwave digestion ; Final results on homogeneity test as listed in Table 7 were evaluated by averaging of 4 RSDs (%) in Table 6. Since achieving accuracy was not primarily intended for the purpose of the homogeneity evaluation, the analytical results are different from the certified value to some extent.

Table 7 Results of homogeneity test for heavy metals in ABS resin pellet CRMs (0.1 g ABS pellet)

	NMIJ CRM 8102-a	NMIJ CRM 8103-a	NMIJ CRM 8112-a	NMIJ CRM 8113-a
Cd	0.63%	0.27%	0.93%	0.53%
Cr	0.51%	0.27%	0.53%	0.92%
Hg	—	—	1.27%	1.05%
Pb	0.28%	0.32%	0.35%	0.46%

NMIJ CRM 8102-a and 8103-a: RSD (%) obtained for analytical results of 24 samples from 12 bottles (2 samples from each bottle) were evaluated as homogeneity of elements in ABS pellets. NMIJ CRM 8112-a and 8113-a: RSD (%) obtained for analytical results of 28 samples from 14 bottles (2 samples from each bottle) were evaluated as homogeneity of elements in ABS pellets. Analytical method: Calibration curve with internal standard element ICP-QMS method with HNO₃-H₂SO₄ microwave digestion

式分解/検量線・内標準 ICP-QMS 法を用いて行った。Table 6 に結果の一例として, NMIJ CRM 8103-a 中の Cr の均質性評価の際に得られた Cr の測定値, その平均値, 標準偏差, 及び相対標準偏差を, Table 7 に ABS 樹脂ペレット中の重金属の均質性の結果を示す。24 試料を 12 試料ずつ 2 回に分けて測定し, 得られた 4 つの相対標準偏差の平均値を均質性として採用した (Table 6 の例では 0.27%)。これらは分析手法に依存するばらつき要因 (試料前処理の再現性及び分析法の測定精度) を含むものの, それらを均質性として採用した。Table 7 に示すように, Cd, Cr 及び Pb の均質性は, それぞれ相対値で約 0.3~1.0%, 約 0.3~1.0%, 約 0.3~0.5% であった。Hg については約 1.1~1.3% であった。Hg の値が他の元素に比べやや大きい理由は, 他の元素のばらつきの要因に ICP-QMS 装置の試料導入系で起こるメモリー効果の影響が加わったからであると考えられる。これらの均質性は, 前述したように試料前処理の再現性及び分析法の測定精度に大きく影響を受けるので, 試料本来の均質性としてはもっと小さい可能性がある。

3.3.2 値付けのために用いた分析手法とその定量分析結果 本認証標準物質開発のために開発し値付けに用いた分析手法は, 1: 95% 硫酸・70% (あるいは 60%) 硝酸マイクロ波加熱湿式分解/同位体希釈 ICP-QMS 法 (一次標準測定法), 2: 乾式灰化-60% 硝酸・30% 過酸化水素開放系湿式分解/測定時の標準添加・内標準 ICP-QMS 法, 3: 乾式灰化-60% 硝酸・30% 過酸化水素開放系湿式分解/測定時の標準添加・内標準 ICP-OES 法, 4: 60% 硝酸・60% 過塩素酸マイクロ波加熱・マイクロ波乾燥湿式分解/分解時の標準添加・内標準 ICP-QMS 法, 5: 70% 硝酸マイクロ波加熱湿式分解/分解時の標準添加・内標準 ICP-OES 法, 6: 95% 硫酸・70% (あるいは 60%) 硝酸マイクロ波加熱湿式分解/分解時の標準添加・内標準 ICP-

QMS 法である。各標準物質に対して一次標準測定法である同位体希釈質量分析法を中心に複数の分析手法を開発した。

定量分析結果を Fig. 4 及び Fig. 5 に示す。図中のバーの長さの半分は, それぞれの分析手法そのものについての合成標準不確かさを表している。Fig. 4 及び 5 から分かるように, 一次標準測定法を含む異なる複数の分析手法で得られた定量値が合成標準不確かさ又は拡張不確かさ (合成標準不確かさの 2 倍) の範囲内で一致している。このように, 複数の分析手法から得られた定量値が見積もられた不確かさの範囲内で一致したことから, 本研究で開発された複数の分析手法は互いに独立した信頼性の高い分析手法であることが確認された。Table 8 に認証標準物質の認証値を示す。認証値は各分析手法の定量値の平均値とした。

各分析手法からの不確かさは, いわゆる GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) に従って見積もった⁷⁾。例えば, 同位体希釈質量分析法における不確かさは, ① “逆同位体希釈分析 (スパイク濃度の決定) からの不確かさ”, 及び ② “同位体希釈分析 (試料中の分析目的元素の濃度決定) からの不確かさ”, の 2 つに大別でき, それらは “同位体比測定精度 (ICP-QMS 装置による測定) に由来する不確かさ” と “同位体存在度由来する不確かさ” の 2 つに由来している。この “同位体存在度由来する不確かさ” は, IUPAC の元素同位体存在度の表⁹⁾から見積もられ, Cr のように同位体存在度の不確かさが小さい場合には定量結果の合成標準不確かさは 0.3% 程度であったが, Cd や Hg のように同位体存在度の不確かさが大きい元素に関しては 1.5% 程度の大きさであった。Pb については同位体標準 (NIST SRM 981) を用いることで試料中の Pb 同位体存在度を 0.1% 程度の標準不確かさで求めることができるので, 定量結果の合成標準不確かさは Cr と同様の 0.3% 程度であった。

標準添加法における不確かさ⁹⁾の主要因は, 標準添加法のプロットの直線性であり, これは試料処理及び測定精度に依存するが, 定量結果の合成標準不確かさは 0.5~1.5% 程度であった。

Fig. 4 及び 5 のバーで示した各分析手法の合成標準不確かさは方法間で合成され, 更に均質性, 標準液濃度の不確かさ, 原子量の不確かさを合成することによって最終的な合成標準不確かさとし, 拡張不確かさ ($k=2$) を算出した (Table 8)。

3.4 保存方法と安定性

本認証標準物質は褐色ガラス瓶に約 25 g 入れられているが, 直射日光の当たらない室温で清浄な場所に保存することとした。安定性試験を実施したところ, NMIJ CRM 8102-a 及び 8103-a については少なくとも 2.5 年, NMIJ

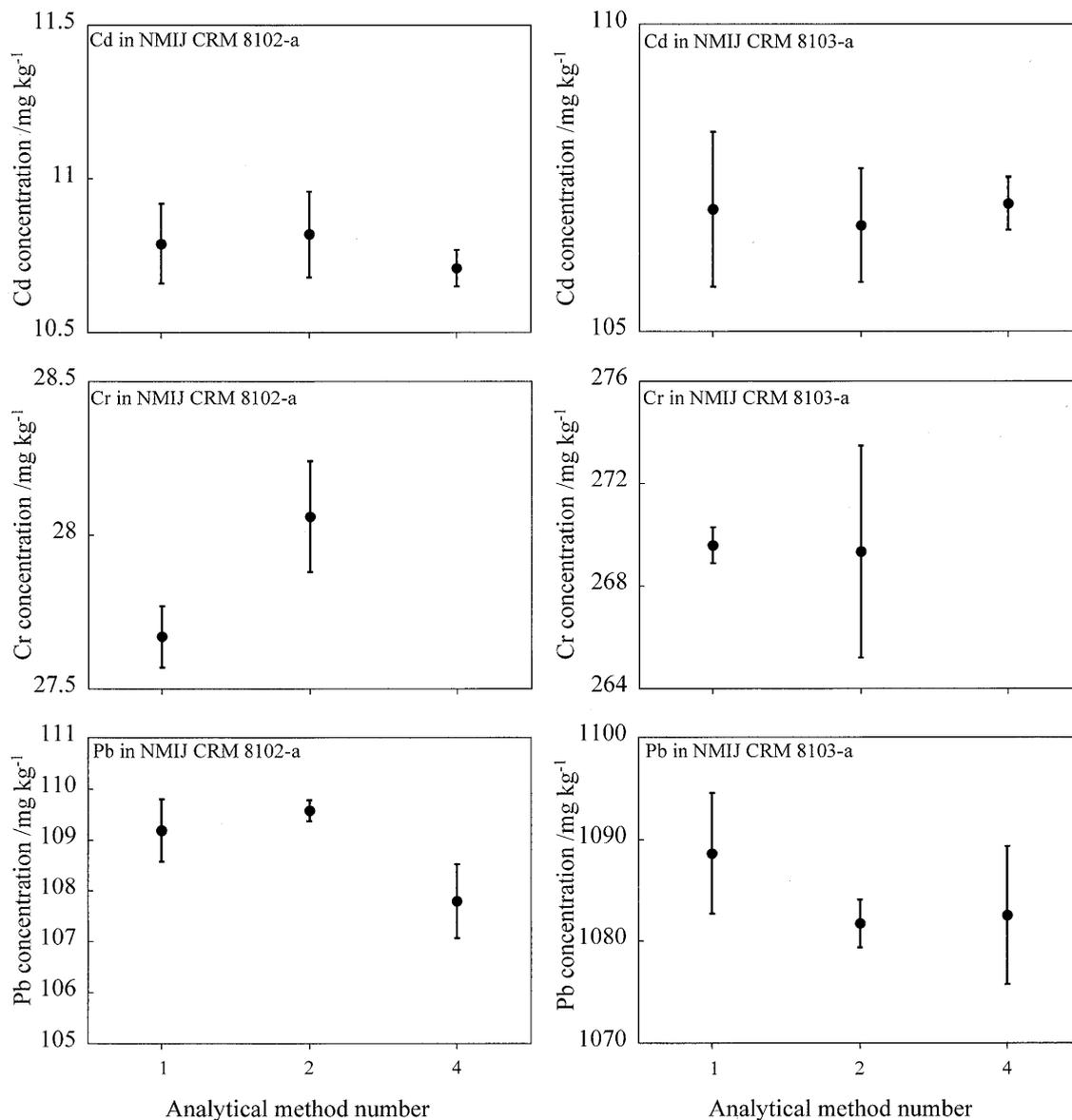


Fig. 4 Analytical results of Cd, Cr and Pb by different analytical methods

Analytical method number 1 : isotope dilution ICP-QMS method after $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ microwave digestion procedure (a primary method of measurement), 2 : standard addition ICP-QMS method after dry-ashing followed by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestion procedure, 4 : standard addition ICP-QMS method after $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ microwave heating and microwave drying procedure. The bar indicated is the combined standard uncertainty estimated from each analytical method.

CRM 8112-a 及び 8113-a については少なくとも 6 か月間安定であったことを確認した。今後も安定性について確認していく予定である。また、別のプラスチック認証標準物質である ERM-EC680 及び EC681 は 5 年以上前から頒布が開始されているが、現在も問題なく使用されていることから、本認証標準物質も有効期限 5 年程度の安定性には問題はないものと考えられる。

4 ま と め

RoHS 指令対応重金属分析用 ABS 樹脂ペレット認証標

準物質の開発について、ABS 樹脂ペレットの作製法、試料分解法、分析法、値付け結果について記述した。一次標準測定法である同位体希釈質量分析法を中心とした複数の分析手法を開発・確立し、複数の分析手法から得られた定量値が不確かさの範囲内でよく一致したことから、本研究で開発された複数の分析手法は互いに独立した信頼性の高いものであることが確認された。本 ABS 樹脂ペレット認証標準物質は、一次標準測定法を中心とした信頼性が確認された複数の分析手法で値付けが行われた、SI へのトレーサビリティのある、国際整合性を有する認証標準物質で

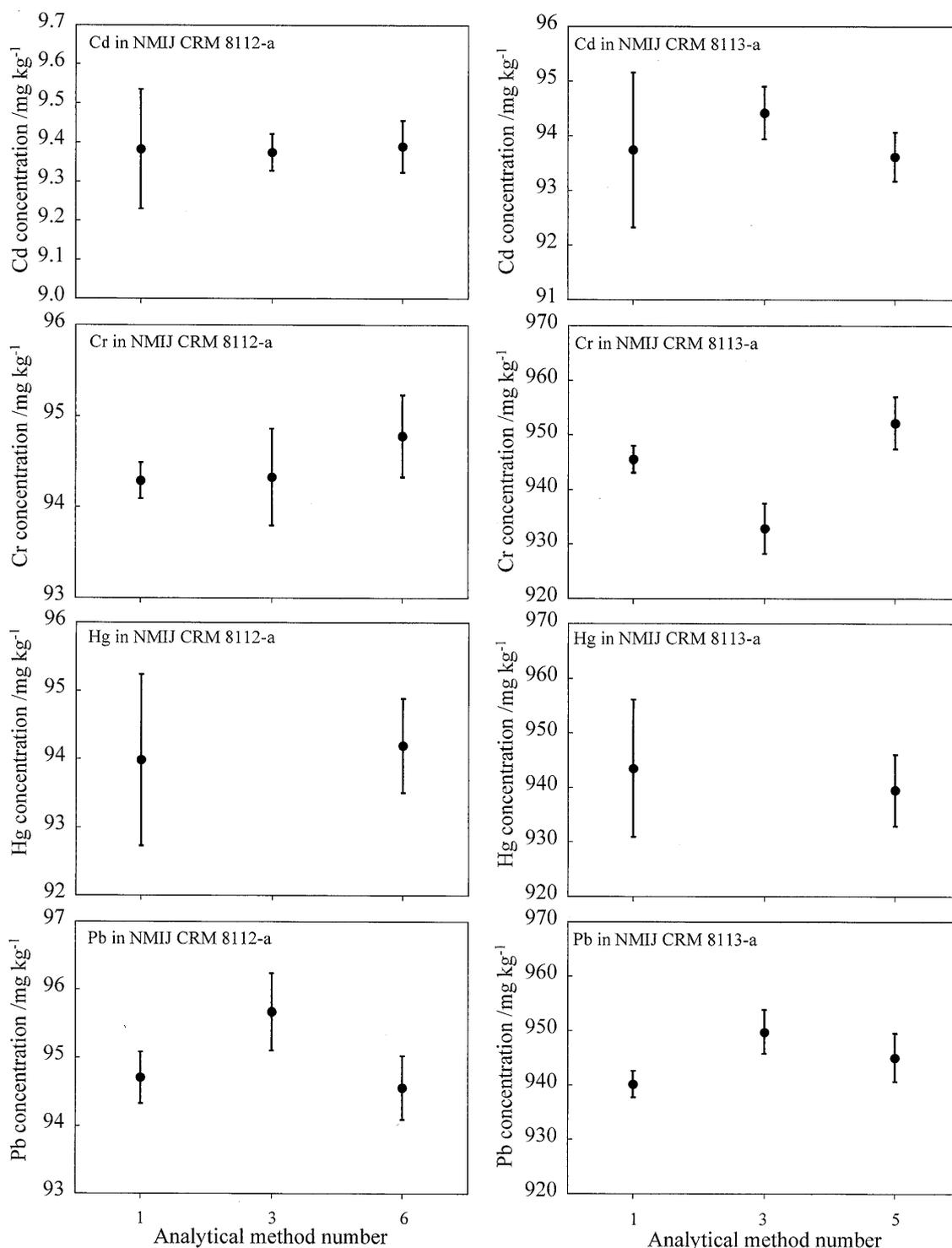


Fig. 5 Analytical results of Cd, Cr, Hg and Pb by different analytical methods

Analytical method number 1 : isotope dilution ICP-QMS method after $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ microwave digestion procedure (a primary method of measurement), 3 : standard addition ICP-OES method after dry-ashing followed by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestion procedure, 5 : standard addition ICP-QMS method after 70% HNO_3 microwave digestion procedure, 6 : standard addition ICP-QMS method after $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ microwave digestion procedure. The bar indicated is the combined standard uncertainty estimated from each analytical method.

Table 8 Certified values for ABS resin pellet CRMs

	NMIJ CRM 8102-a	NMIJ CRM 8103-a	NMIJ CRM 8112-a	NMIJ CRM 8113-a
Cd	10.77 ± 0.20	106.9 ± 1.37	9.383 ± 0.223	93.93 ± 1.45
Cr	27.87 ± 0.35	269.5 ± 4.5	94.47 ± 1.11	943.6 ± 18.0
Hg	—	—	94.10 ± 2.87	941.5 ± 24.4
Pb	108.9 ± 0.89	1084 ± 9.4	94.98 ± 0.87	945.0 ± 9.8

The numeric value after the symbol ± of each certified value indicates an expanded uncertainty determined with the coverage factor $k = 2$; it defines an interval estimated to have a level of confidence of approximately 95%.

あると言える。

今後は重金属分析用プラスチック標準物質の更なる充実を図るために、ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) 及びポリプロピレン樹脂 (PP) の重金属分析用標準物質の開発を行っていく予定である。

本稿で紹介した NMIJ CRM の一部は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業「環境配慮設計推進に係る基盤整備のための調査研究」(平成 17 (2005) 年度, 平成 18 (2006) 年度実施) において行った研究の成果を用いて製造したものである。

文 献

- 1) Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003, on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of European Union*, 13. 2. (2003).
- 2) W. V. Borm, A. Lamberty, P. Quevauviller: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 361 (1999).
- 3) J. Vogl, D. Liesegang, M. Ostermann, J. Diemer, M. Berglund, C. R. Quetel, P. D. P. Taylor, K. G. Heumann: *Accred. Qual. Assur.*, **5**, 314 (2000).
- 4) A. Lamberty, W. V. Borm, P. Quevauviller: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 811 (2001).
- 5) P. Quevauviller: *Trend Anal. Chem.*, **20**, 446 (2001).
- 6) K. Eilola, P. Peramaki: *Analyst*, **128**, 194 (2003).
- 7) 飯塚幸三: “計測における不確かさの表現のガイド”, (2003), (日本規格協会); BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML, “Guide to the expression of uncertainty in measurement”, *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland (1993).
- 8) J. R. Delaeter, J. K. Bohlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor: *Pure Appl. Chem.*, **75**, 683 (2003).
- 9) 日置昭治: *ぶんせき (Bunseki)*, **2001**, 114.

Development of ABS Resin Pellet Certified Reference Materials for Heavy Metal Analysis with Respect to RoHS Directive

Masaki OHATA¹, Masayasu KURAHASHI¹ and Akiharu HIOKI¹

¹ Inorganic Standards Section, Inorganic Analytical Chemistry Division, National Metrology Institute of Japan (NMIJ), National Institute of Advanced Science and Technology (AIST), Tsukuba Central 3-9, 1-1-1, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8563

(Received 7 December 2007, Accepted 29 February 2008)

ABS resin pellet certified reference materials (CRMs, NMIJ CRM 8102-a, 8103-a, 8112-a and 8113-a) were developed in this study. Both the sample pretreatment procedure and the measurement one for the determinations of Cd, Cr, Hg and Pb in candidate ABS resin pellet RMs were examined, and several analytical methods, including isotope dilution mass spectrometry (a primary method of measurement), were developed. The analytical results obtained by several analytical methods showed good agreement within the uncertainty estimated for each analytical method. Consequently, it is concluded that these analytical methods established for the determinations of Cd, Cr, Hg and Pb in this study are reliable with high accuracy. From these results, the ABS resin CRMs developed in this study are SI traceable and have international consistency.

Keywords : ABS resin pellet CRMs ; RoHS ; ICP-MS ; ICP-OES ; isotope dilution mass spectrometry.