

# 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 Masayoshi JFE テクノリサーチ 環境技術事業部 環境調査部 DXN 分析グループ

### 要旨

EU 規制を中心に、製品に含有する環境負荷物質が規制されており、それらを管理するための分析技術の重要性が増している。本稿では、JFE テクノリサーチにおける環境負荷物質の分析技術を紹介する。エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (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 diphenylethers (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 CO<sub>2</sub> 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 (ポリ臭化ジフェニルエーテル類)) の含有を禁止した RoHS 指令 (Restriction of the use of the certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment directive: 電気電子機器の特定有害物質使用規制指令)、自動車のリサイクル促進や自動車への Pb, Cd, Hg, 六価クロムの使用を禁止した ELV 指令 (End-of-Life Vehicle directive: 廃自動車指令)、年間 1 トン以上の化学物質の製造・輸入に対して登録・届出を義務付ける Reach (Registration, Evaluation and Authorisation of

Chemicals: 新化学品規制, 現在審議中) などがある。これらは世界各国へも大きな影響をもたらす、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 these specific chemical substances for electrical and electronic equipment)」)<sup>1)</sup> が制定され、資源有効利用促進法に引用される形で RoHS 指令と同じ6物質について、特定の電気・電子機器への含有の表示義務を負うこととなった。

このような動向の中、各業界団体やメーカーにおいても、JIG(ジョイント・インダストリー・ガイドライン、2005年4月発行)<sup>2)</sup> に代表されるグリーン調達ガイドラインや社内基準の制定、およびそれらをもとにしたサプライチェーンの構築など、環境に配慮した取り組みが活発化しており、メーカー、サプライヤおよび消費者の環境負荷物質に対する関心はさらに高まる傾向にある。

以上に述べた状況のもと、各企業は製品へ使用される材料に含まれる環境負荷物質の種類および含有量に関する情報を、正しく管理する必要性に迫られている。そのためには、さまざまな材料中の環境負荷物質を正確に分析することが有効な手段であり、分析技術の重要性が高まっている。

## 2. 環境負荷物質分析への JFE テクノリサーチの取り組み

環境負荷物質のさまざまな材料の分析ニーズに対し、JFE テクノリサーチでは千葉、京浜、知多、倉敷、福山の5拠点において、それぞれ分析に必要な装置・設備および技術を有し、的確に対応している。ELV 指令、RoHS 指令の規定対象物質を含む分析対応可能な環境負荷物質の一例および分析方法を **Table 1** に示す。RoHS 指令に代表される6物質はもちろんのこと、その他に JIG など管理の対象とされているほとんどの環境負荷物質の分析が可能である。

RoHS 指令の含有量のしきい値は、Pb, Hg, 六価クロム, PBBs, PBDEs : 1000  $\mu\text{g/g}$ , Cd : 100  $\mu\text{g/g}$  であるが、各企業は製品や材料の管理の必要性からさらに低い基準値を設定している場合が多く、シングル  $\mu\text{g/g}$  ~  $\text{ng/g}$  オーダーの検出下限を要求されるケースも多い。それらの要求に対して、**Table 1** に示したさまざまな分析方法を駆使して対応している。

以下に、JFE テクノリサーチの環境負荷物質分析の取り組みとして、スクリーニング分析として重要なエネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDXRF) による分析技術、重金属

Table 1 Analytical methods for environmentally hazardous substances at JFE Techno-Research

| Material  | Analytical method                          |
|---|--|
| Lead (Pb)/Lead compounds  | EDXRF, ICP-OES, AAS, ICP-MS                |
| Cadmium (Cd)/Cadmium compounds  | EDXRF, ICP-OES, AAS, ICP-MS                |
| Mercury (Hg)/Mercury compounds  | EDXRF, ICP-OES, CVAAS, ICP-MS              |
| Hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ )/Hexavalent chromium compounds      | EDXRF, ICP-OES, AAS, ICP-MS (as total), UV |
| Polybrominated biphenyls (PBBs)   | HRGC-HRMS                                  |
| Polybrominated diphenylethers (PBDEs)                                       | HRGC-HRMS                                  |
| Asbestos  | XRD  |
| Certain azocolourants and azodyes   | GC-MS                                      |
| Ozon depleting substances (CFCs, HCFCs, HBCFCs, Carbon tetrachloride, etc.) | GC-MS                                      |
| Polychlorinated biphenyls (PCBs)  | HRGC-HRMS                                  |
| Polychlorinated naphthalenes  | GC-MS                                      |
| Radioactive substances  | Scintillation counter method               |
| Chlorinated paraffins   | LC-MS or GC-MS                             |
| Tributyl tin (TBT) and triphenyle tin (TPT)                                 | GC-MS                                      |
| Tributyl tin oxide (TBTO)   | GC-MS                                      |
| Other metals (Sb, As, Be, Bi, Ni, Se, etc.) and these compounds             | EDXRF, ICP-OES, AAS, ICP-MS                |
| Brominated flame retardants (other than PBBs or PBDEs)                      | HRGC-HRMS                                  |
| Phthalates  | GC-MS                                      |
| Polyvinyl chloride (PVC)  | HPLC                                       |

EDXRF: Energy dispersive X-ray fluorescence analysis  
 ICP-OES: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry  
 AA: Atomic absorption spectrometry  
 ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry  
 CVAAS: Cold vapor atomic absorption spectrometry  
 UV: Ultraviolet and visible spectrophotometry  
 XRD: X-ray diffraction  
 HPLC: High performance liquid chromatography  
 HRGC-HRMS: High resolution gas chromatography-High resolution mass spectrometry  
 GC-MS: Gas chromatography-mass spectrometry (Tandem mass spectrometry)

類の精密分析および臭素系難燃剤の分析技術について解説する。

## 3. EDXRF によるスクリーニング分析

### 3.1 概要

EDXRF は、迅速・非破壊・前処理不要・多元素同時測定など優れた利点を持っていることから、ELV 指令や RoHS 指令で規制されている環境負荷物質のスクリーニング分析として利用されている。電気・電子機器などを EU に輸出した際には、税関の通関検査として、携帯型

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テクノロジー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。

### 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

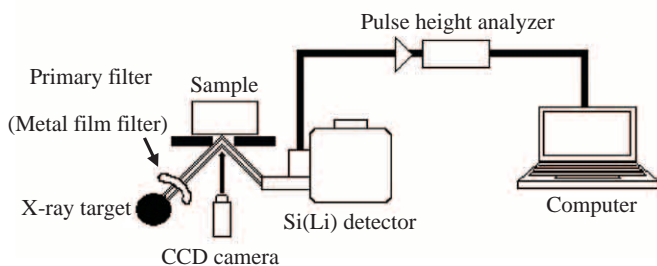


Fig. 1 Schematic diagram of the EDXRF

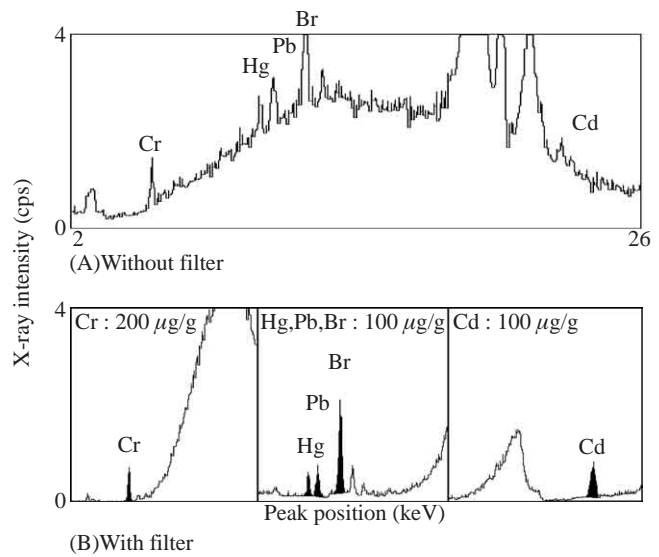


Fig. 2 Background reduction effect by using a primary filter on EDXRF spectra of environmentally hazardous substances in cellulose

多量に含有する場合や、試料の形状、厚さによってピーク強度は大きく変わるが、本装置ではClや散乱X線を測定し、これらを補正することで正確に測定することが可能となっている。

### 3.3 検出限界

スクリーニング分析において非含有と判定された場合、その材料は市場に流通することとなり、スクリーニング分析の検出感度が判定基準を上回ると、基準値を超えた材料が市場に出ることとなる恐れがある。したがって、検出限界は確実に基準値をクリアすることが不可欠である。

検出限界は次式によって求められる。

$$\text{検出限界} = 3 \frac{C}{I_{\text{net}}} \sqrt{\frac{I_{\text{BG}}}{T}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $C$ : 濃度,  $T$ : 測定時間,  $I_{\text{net}}$ : ピーク強度,  $I_{\text{BG}}$ : バックグラウンド強度

Table 2 Measurement conditions of EDXRF

|               |  |
|---------------|--|
| X-ray tube    | Rh   |
| Voltage       | 15 kV (Cr)<br>50 kV (Cd, Pb, Hg, Br)   |
| Collimator    | φ10 mm   |
| Detector      | Si(Li)SSD  |
| Peak position | Cd-Kα (23.11 keV)<br>Pb-Lα (10.54 keV)<br>Pb-Lβ (12.63 keV)<br>Hg-Lα ( 9.98 keV)<br>Br-Kα (11.91 keV)<br>Cr-Kα ( 5.41 keV) |

Table 3 Lower limit of detection of environmentally hazardous substance in samples

|         |         | Integral time (s) | Cd-K $\alpha$ | Cr-K $\alpha$ | Pb-L $\alpha$ | Hg-L $\alpha$ | Br-K $\alpha$ |
|---------|---------|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Plastic | Non PVC | 200               | 3             | 4             | 5             | 4             | 2             |
|         | PVC     | 200               | 5             | 9             | 7             | 6             | 4             |
| Metal   | Al base | 300               | 6             | 22            | 18            | —             | —             |
|         | Fe base | 600               | —             | 43            | 56            | —             | —             |
|         | Cu base | 600               | 23            | 55            | 64            | —             | —             |
|         | Sn base | 600               | —             | —             | 51*           | —             | —             |

Sample size:  $t$ 2 mm  $\times$   $\phi$ 10mm (Plastic),  $\phi$ 10 mm (Metal)

—: Not calibrated

\* Without filter

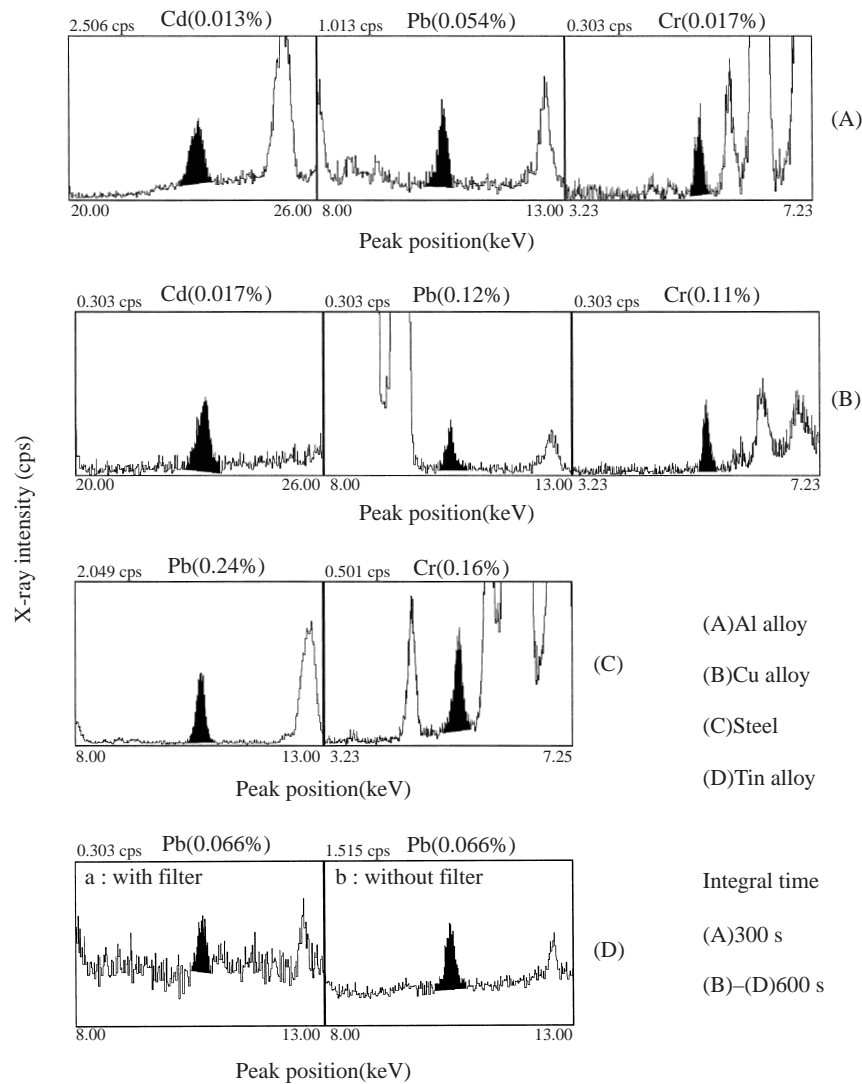


Fig. 3 X-ray spectra of hazardous substances in various materials

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2mmの試料での検出限界は10  $\mu$ 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

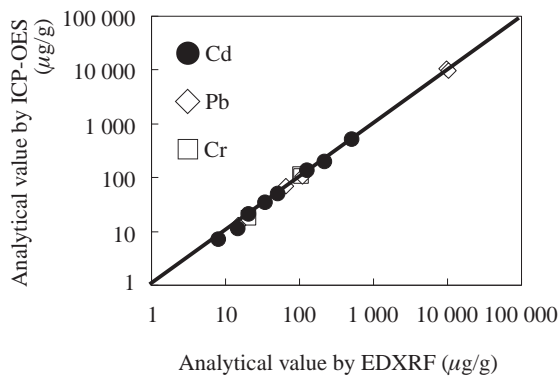


Fig. 4 Comparison of analytical values of Cr, Pb, and Cd in resin samples by EDXRF and ICP-OES

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中のCd, Pb, および, Crを本装置で定量した結果と、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）による分析値との比較を示す。本装置による定量値はICP分析値と良く一致した結果となった。

このように検量線法によるEDXRFの測定では、本測定結果に示すように、条件が合えば正確な定量値を得ることができる。しかし、3.3節に述べたように材質や形状などの試料特性により、正しい定量値が得られない場合もある。また、FP法は標準物質がなくても定量値を出せるが、より正確に定量するためには、標準物質の整備および正確な補正を行うためのバックデータやソフトウェアの充実が不可欠である。

## 4. 重金属分析の精密分析

EDXRFによるスクリーニング分析で検出された場合など、材料に含まれる環境負荷物質の濃度を正確に求めるためには、化学的手法による精密分析をすることが有効である。Table 1に示すように、RoHS指令, ELV指令の規制対

象となるPb, Cd, Hg, Cr（トータルとして）およびその他のSb, As, Be, Bi, Ni, Seなどの重金属類の分析は、ICP-OES, 原子吸光法（AA）, ICP質量分析法（ICP-MS）などの各種機器分析法で対応している。また、六価クロムの分析は各種抽出方法と吸光光度法との組み合わせで対応している。

先に解説したEDXRFとは異なり、これら分析手法は、酸分解などにより試料を化学的に分解後、溶液試料を分析装置に導入するケースがほとんどである。

分析対象物質としては、RoHS規制などに対応する分析が急速に広まった当初は、CdやPbが混入するリスクの高いプラスチックが中心であったが、最近では電気・電子機器や自動車を構成する、プラスチックを含む塗料やゴムなどの有機材料、鉄鋼やはんだ、各種非鉄合金、めっきなどの金属材料、ガラスやセラミックスなどありとあらゆる材料に及んでいる。これらの材料に含まれるPbやCdなどの金属元素を精密に分析するためには、まず溶液化する必要がある。各種材料に対応できる分解技術が要求される。

JFEテクノリサーチでは、鉄鋼・非鉄金属材料・環境試料分析を中心に、あらゆる材料の成分分析を長年実施しており、そこで培った試料分解技術を応用してこれら要求に対応している。

電子部品の配線に用いられる、はんだおよびリード線のめっき（スズめっき、はんだめっきなど）へ、不純物としてPbが混入することが懸念されている。はんだやめっき浴のバルクが入手可能であればこれらの分析は比較的容易であるが、実装部品の場合は分析対象が非常に微量領域になるため、通常バルク分析の技術だけでは対応できない。微量領域のスポット分析に関しては、レーザーアブレーション-ICP質量分析法<sup>3)</sup>で微量領域を直接分析することや、極微量のはんだ片やめっき層を化学的に溶解し、電気加熱原子吸光法またはICP質量分析法などの超高感度分析手法を用いて正確に微量域まで定量することも可能である。

## 5. 有機臭素系難燃剤の分析技術について

### 5.1 RoHS指令の有機臭素化合物について

難燃剤として幅広く使用されていた、PBBs, PBDEs (Fig. 5) は、燃焼・光分解反応により強毒性である臭素化ダイオキシンが生成することが明らかになってきている<sup>4)</sup>。そのため、RoHS指令により製品への含有が制限され、材料に含まれるPBBs, PBDEsの管理が必要となった。これ

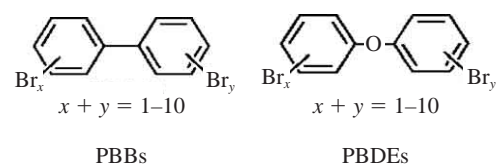


Fig. 5 Structures of PBBs and PBDEs

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、高度な技術を必要とする。

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<sup>5)</sup>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、これら一連の作業は光分解を防ぐために、遮光下で実施している。

### 5.2.2 抽出・クリーンアップ方法

通常、塩素化ダイオキシン類の固形物からの抽出方法は、トルエンによるソックスレー抽出が一般的だが、有機臭素化合物は熱・光分解反応が塩素系よりも著しく、長期間の抽出工程を可能な限り避けることが重要である。そこで、JFE テクノリサーチでは、PBBs, PBDEs の分析にはトルエン・超音波抽出を主な抽出方法として採用している。こ

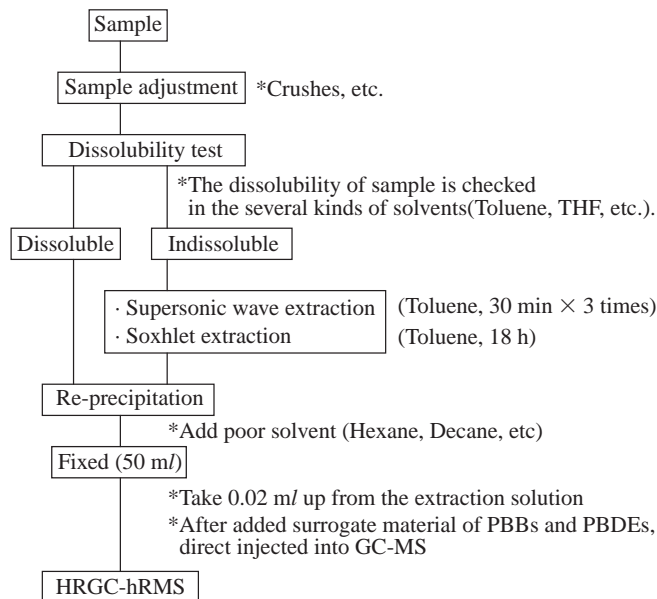
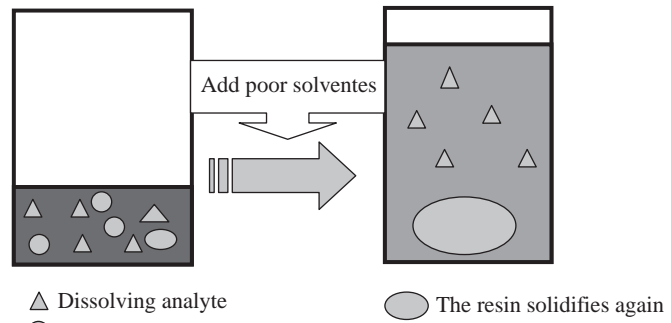


Fig. 6 Analytical procedure for PBBs, PBDEs



△ Dissolving analyte  
○ The resin solidifies again

Fig. 7 Re-precipitation method for separating analyte from the resin

れにより 1 週間近く要する抽出工程を、1 ~ 2 日に短縮することができ、熱・光分解を最小限に抑えることが可能となった。

また、クリーンアップ工程としては抽出工程と同様に、塩素化ダイオキシン類ではさまざまなカラムクロマト処理をしているため長時間を要するが、これらを使用しない再沈法を用いている。

再沈法は、有機溶剤中に溶けている樹脂分と目的成分を溶解度の違いを利用し、分離する方法である (Fig. 7)。また、この方法による ABS 樹脂からの DeBDE 回収率は 99% 以上であることを検証している。この操作により、測定におけるマトリックスである、樹脂分を容易に分離し、高感度かつ迅速な測定が可能となった。

### 5.2.3 測定方法

JFE テクノリサーチでは HRGC-HRMS を 4 台有しているが、このうち 1 台を有機臭素化合物専用機とし、常時測定可能な状態としている。

以前は、PBBs, PBDEs 分析は多種類のキャピラリーカラムを使用し、長時間かけて測定することが一般的であったが、JFE テクノリサーチでは、単体ですべての PBBs, PBDEs が測定可能な ENV-5MS カラム (関東化学(株)製)などをいち早く取り入れ、測定分析条件を検討することで、正確かつ迅速な分析方法を確立した。Table 4 にその測定条件の一例を上げる。

## 5.3 応用技術

RoHS 指令関連の PBBs, PBDEs 分析が始まった当初は、対象は素材の分かっている樹脂などが多かったが、現在では多種多様な試料が分析対象となった。このような状況下で、5.2.1 項で基本的な分析方法を示したが、すべての試料に統一した分析方法は通用せず、試料の溶解性などの特質に合った抽出・クリーンアップ方法が要求される。

製品中の抽出方法別の分析値比較例を Table 5 に示す。

試料溶解にはテトラヒドロフラン (THF) が使用されることが多い。しかし、THF-ソックスレーにより抽出した場合、Table 5 に示したようにトルエン・ソックスレー抽出では 95 000  $\mu\text{g/g}$  程度あった DeBDE が約 1/100 以下とな

Table 4 Analytical condition of GC-MS for octa-, nona-, and deca-BDE

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| MS (Mass spectrometer)        | Auto spec ultima (Waters Corporation)                               |
| GC (Gas chromatograph)        | HP 6890 (Agilent Technologies Inc.)                                 |
| Column                        | ENV-5MS capillary column<br>15 m × 0.25 mm id                       |
| Column temperature            | 120°C (1 min hold)–180°C (20°C/min)<br>–300°C (5°C/min, 2 min hold) |
| Resolution                    | 10 000 or more  |
| Electron acceleration voltage | 40 eV   |
| Ionization current            | 600 $\mu$ A   |
| Ion acceleration voltage      | 8 kV  |
| Injection temperature         | 280 °C  |
| Carrier gas                   | He (Constant flow: 1.0 ml/min)                                      |

Table 5 Comparison of extraction procedures of PBDEs from resin

| Solvent   | Toluene |                            | THF     |                            |
|---|---------|----------------------------|---------|----------------------------|
|   | Soxhlet | Supersonic wave extraction | Soxhlet | Supersonic wave extraction |
| Sample volume (g)   | 0.068   | 0.071                      | 0.072   | 0.076                      |
| Sample volume after extraction (g)  | 0.023   | 0.060                      | 0.055   | 0.065                      |
| Dissolution rate (%)  | 66      | 16                         | 24      | 14                         |
| OcBDEs ( $\mu$ g/g)   | 40      | 30                         | 9 100   | 35                         |
| NoBDEs ( $\mu$ g/g)   | 1 200   | 1 000                      | 2 800   | 1 000                      |
| DeBDE ( $\mu$ g/g)  | 95 000  | 87 000                     | 764     | 75 000                     |
| Total PBDEs ( $\mu$ g/g)  | 96 000  | 88 000                     | 15 000  | 76 000                     |
| Total Br in the sample after extraction by combustion ion chromatograph (%) | N.D.    | N.D.                       | 0.5     | 2.1                        |

N.D.: Not detection (Less than 0.01%)

り、その代わりに NoBDEs, OcBDEs が熱・光分解による脱臭素化で増加している。また、THF-超音波抽出においては、全体的に抽出効率が悪くなる傾向にある。これは Table 5 の抽出残サンプルを、燃焼イオンクロマト法で全臭素イオン分析した結果から分かる。THF-ソックスレーでは脱臭素化が著しく、THF-超音波では抽出効率に問題が生じる。

そこで、JFE テクノリサーチでは、トルエン-超音波抽出法を基本に用いている。塩素化ダイオキシン類分析においての固体からの抽出方法は、トルエン-ソックスレー抽出が一般的とされている。そこでトルエン-ソックスレー抽出と比較した場合、トルエン-超音波では 90% 以上回収

されている (Table 5)。また、トルエン-ソックスレーでは目的成分以外に樹脂などマトリックスも溶解しており、その後のクリーンアップ・測定過程に大きな影響を及ぼすこととなる。その点、トルエン-超音波抽出は、余計な樹脂分を溶かすことなく目的成分を効率よく抽出することが可能であり、短時間での抽出のため、熱・光分解による脱臭素化のリスクも軽減できる。

一方、試料によっては、THF を用いないと溶解が難しいものもあり、事前に溶解試験などを行ってから本分析に入るケースが多くなっている。さらに、分析結果から抽出・クリーンアップ中に PBBs, PBDEs が分解されているか否かを、蓄積データなどから判断することも重要となる。

現在、このような技術を用い、短時間で数グラムの試料から pg/g レベルの分析が可能である。今後は、関連する技術の向上を図り、さらに生活環境中などの有機臭素化合物についても、分析技術を確立していく予定である。

## 6. おわりに

JFE テクノリサーチにおける、EU 規制を代表とする各種規制対応の環境負荷物質の分析技術について解説した。RoHS 規制や J-Moss の本格運用を迎え、今後も環境負荷物質の分析に対するニーズは高まるものと考えられる。法規制や顧客のニーズを的確にとらえ、必要な分析技術の整備を進め、リサイクルを基盤とした循環型社会の形成に向けた取り組みの助力となるよう努力していきたいと考えている。

### 参考文献

- 1) 日本規格協会. JIS C 0950. 2005.
- 2) EIA(Electronic Industries Alliance). Joint Industry Guide(JIG), Material Composition Declaration for Electronic Products. 2005.
- 3) 坂下明子, 望月正. JFE 技報. no. 13. 2006.
- 4) 太田壮一, 奥村尚志, 西村肇, 青竹治, 中尾章幸, 宮田秀明. 第 11 回環境化学討論会要旨集. 2002, p. 584-585.
- 5) 林沙織, 大塚健次, 古野直樹. 第 14 回環境化学討論会要旨集. 2005, p. 360-361.



岩瀬 和哉



川越三千男



平野 聖吉