

# 金属含有量を指標とした同種類ポリマーの判別方法に関する研究

## Study on Differentiation Method between the Same Kinds of Polymeric Material by Contained Metals as Indicators.

有澤隆文\*, 正木孝二\*

Takafumi Arisawa and Kohji Masaki

### 抄 録

ポリマー中に含まれる金属を指標とした同じ種類におけるポリマーの判別方法について考察した。ポリマー中の金属分析は、RoHS 指令で規制している有害金属分析で確立したマイクロ波酸分解-ICP 発光分光分析法を用いた。日常生活で良く使用されているポリエチレン製品 5 種類における金属含有量の組成比について検討した結果、明らかに有意差が見られた。したがって、同じ種類におけるポリマー系異物の混入原因の推定やポリマー製品・材質等の判別方法に金属含有量が指標として利用可能であることが分かった。

### 1 はじめに

2006 年 7 月に EU で施行された RoHS 指令 (Restriction Of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment: 電気電子機器に含まれる推定有害物質の使用制限に関する欧州議会および理事会指令) では、製品のリサイクル・リユースの観点から、電気・電子機器に含まれる特定有害金属として Cd, Pb, 六価 Cr, Hg の使用を制限している<sup>1)</sup>。

この指令は、各国版 RoHS 指令として各国に影響を及ぼし、日本でも JIS C0950 (通称 J-Moss) として規格化された。さらに、RoHS 指令のみならず ELV (End of life Vehicle)<sup>2)</sup> やバーゼル条約<sup>3)</sup> 等による国際的な有害物質規制の取り組みにより、プラスチックやゴム等のポリマー製品における有害物質の管理規定を策定する企業が多くなった。

当センターにおいても、県内企業からポリマー中の有害金属の分析依頼が増加したが、RoHS 指令では詳細な分析方法<sup>4)</sup> が規定されていないため、ポリマー中の金属の分析方法について検討した。

県内企業からの分析依頼として、センターに持ち込まれる有機系異物の約 6 割がポリマーであり、製品製造工程内で製品に混入する事例<sup>5) 6)</sup> が多い。通常、ポリマーの構造解析には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) が用いられており、有機系異物を同定することによって、混入原因が推定可能になる

場合が多い。しかし、原材料の組成等が全く異なる部材であっても、同じ種類のポリマーは、異物とその対照品 (異物として混入が考えられる部材) を FT-IR により同定した場合、赤外吸収スペクトルが一致するため、判別は難しく、異物混入原因の推定には至らない場合がある。

そこで、同じ種類のポリマー系異物やポリマー製品・材質でも判別可能とするため、添加剤や原材料の不純物として様々な金属がポリマーに含有されていることに着目し、金属を指標とした判別方法の可能性について考察した。

### 2 方法

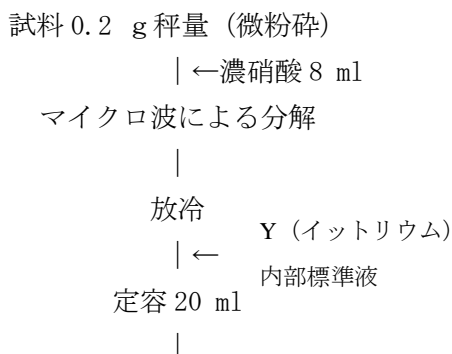
#### 2・1 ポリマー中の金属分析方法の検討

ポリマー中の金属分析方法を検討するために、RoHS 指令の規制有害金属を含有しているプラスチック標準物質《化学分析用》KPW002-1 (JFE テクノリサーチ (株) 社: ポリエチレン樹脂) を使用した。試料をマイクロ波試料分解装置 (MILESTONE mls 1200mega) により硝酸分解後、ICP 発光分光分析計 (SEIKO SPS4000) を用いて Cd, Pb, Cr を測定した。Hg はマイクロ波による硝酸分解後、冷原子吸光法 (平沼水銀測定装置 HG-150) により測定した (図 1)。表 1 にマイクロ波分解装置のプログラムを示す。

#### 2・2 同種類ポリマーの判別方法

同じ種類のポリマー判別に金属を指標とする利点として①マイクロ波分解装置による分析時間の短縮で迅速な対応が可能である、②生産工程中の熱などに

よる変性・損失が有機物に比べて少ない，③変性・損失により，試料の重量が変化しても金属組成比による比較が可能であることが考えられる。



ICP 発光分光分析，冷原子吸光法

(測定波長：Cd 214.438 nm, Cr 206.149 nm, Pb 220.353 nm)

図 1 分析のフローシート

表 1 マイクロ波分解のプログラム

| Step | Time(min.) | Power (W) |
|------|------------|-----------|
| 1    | 2          | 250       |
| 2    | 3          | 0         |
| 3    | 5          | 250       |
| 4    | 5          | 400       |
| 5    | 5          | 500       |
| 6    | 10         | 400       |

ポリマー製造企業では，製品に含まれる金属の種類や含有量に関する情報をほとんど公表していないため，製品に含有する金属をスクリーニング（検索）し，同じ種類でも製品によって金属含有量に有意差があることを検証する必要がある。

検証用試料は，レジ袋(半透明色)，レジ袋(黄色)，ゴミ袋(再生品)，容器の蓋，梱包に使用する緩衝材の計5種類とした。いずれの材質もプラスチックの中で最も生産量の多いポリエチレン<sup>8)</sup>製であり，一般家庭で良く見られる製品である。

分析は前述した方法により，65種類の元素について半定量分析（ICP発光分光分析計：Thermo iCAP 6300Duo）を行ない，検出された金属を定量し，各々の金属組成比について比較・検討した。

### 3 結果および考察

#### 3・1 マイクロ波を用いたポリマー中の金属分析

表2に本研究で用いたプラスチック標準物質の分析結果を示す。

表 2 プラスチック標準物質の分析結果

| 金属 | 分析値<br>mg/kg | 標準値<br>mg/kg | 変動係数<br>% | 回収率<br>% | 定量下限値<br>mg/kg |
|----|--------------|--------------|-----------|----------|----------------|
| Cd | 114          | 114          | 2.0       | 101      | 1              |
| Pb | 109          | 111          | 2.2       | 104      | 20             |
| Cr | 116          | 115          | 2.3       | 94       | 2              |
| Hg | 123          | 112          | 2.4       | 92       | 0.05           |

n=5, 定量下限値=1/2BEC (ただし水銀のみ  $10 \times \sigma$ )

本法の分析値は標準物質の標準値と良く一致し，分析方法の信頼性が確認できた。

通常の乾式・湿式分解では数日間要していたポリマーの分解が，マイクロ波分解では30分で可能となり，短時間で効率的に精密・正確な分析が可能となった。マイクロ波試料分解装置を用いることによって①開放系酸分解に比べて分解時間が短い，②使用する酸が少量で済む，③テフロン製容器を使用するため多種類の酸使用が可能等の利点<sup>7)</sup>があり，分解条件や酸の種類を変更することによってプラスチックやゴム等，様々なポリマーの分解に対応できる。

本法では，ポリマーを分解（溶液化）することによって，有害金属以外の金属含有量も測定可能である。

#### 3・2 ポリマー中の金属組成比

レジ袋(半透明色)，レジ袋(黄色)，ゴミ袋，容器の蓋，梱包に使用する緩衝材のポリエチレン試料にはCa, Mg, Na, K, Al, Ti, Zn, Fe, Ba等の金属が含まれることが分かった。さらに，それぞれの金属含有量は，試料によって異なることが分かった。

さらに，これらの金属元素の中からAl, Ti, Znについて定量分析し，各々の組成比を算出した結果を表3に示す。

Al/Ti比は1.6～98，Al/Zn比は0～60，Zn/Ti比は0～3.7と広範囲を示した。ただし，ゴミ袋と緩衝材におけるAl/T比やレジ袋(半透明色)と緩衝材におけるAl/Zn比では，その差が僅かであった。しかし，他の金属組成比を更に比較することによっ

て各試料間での有意差が明確になり、同じポリエチレン材質でも、これらの比は異なることから製品の判別は可能であった。

表3 各種ポリエチレン製品の金属組成比

| ポリエチレン試料   | Al/Ti | Al/Zn | Zn/Ti |
|------------|-------|-------|-------|
| レジ袋 (半透明色) | 5.3   | 60    | 0.1   |
| レジ袋 (黄色)   | 2.7   | 0.7   | 3.7   |
| ゴミ袋        | 98    | 34    | 2.8   |
| 容器の蓋       | 1.6   | 0     | 0     |
| 緩衝材        | 85    | 58    | 1.5   |

他の同じ種類のポリマーも同様に、金属組成比が異なることが考えられるため、同じ種類のポリマー判別の指標として金属を用いることが示唆された。

#### 4 まとめ

マイクロ波酸分解-ICP 発光分光分析法および冷原子吸光法によるポリマー中の有害金属 (Cd, Pb, Cr, Hg) の測定方法について確立した。

この方法を他の金属分析に応用し、同じ種類ポリマーを判別する方法の指標として、金属組成比が有効であることを明らかにした。この手法は、ポリマー系異物の混入原因の推定やポリマー製品・部材の品質管理に利用可能である。

#### 参考文献

- 1) 中村和史・田野崎隆雄:「EUにおける試験・検査方法のハーモニゼーション」, ぶんせき, 364, 4, 177-183 (2005)
- 2) 星野重夫編集:「環境対応型表面処理技術」, (株)テクノシステム (2005)
- 3) 財団法人 日本環境衛生センター編集:「バーゼル条約・バーゼル法の概要等」, 経済産業省 産業技術環境局 環境指導室 (2007)
- 4) IEC TC 111 Working Group 3: Procedures for the Determination of Levels of Six Regulated Substances (Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in Electrotechnical Products
- 5) 正木孝二・有澤隆文:「高感度機器類を用いたポリマー系異物の分析とデータベース化」, 徳島県工業技術センター業務報告 平成18年度, 42 (2007)
- 6) 正木孝二・有澤隆文:「高感度機器類を用いたポリマー系異物の分析とデータベース化 (II)」, 徳島県工業技術センター業務報告 平成19年度, 38 (2008)
- 7) 野網靖雄・小笠原弘:「マイクロ波分解による試料の前処理法」, ぶんせき, 367, 7, 373-376 (2005)
- 8) 日本プラスチック工業連盟 HP  
[http://www.jpif.gr.jp/3toukei/conts/2009/2009\\_genryou\\_c.htm](http://www.jpif.gr.jp/3toukei/conts/2009/2009_genryou_c.htm)