

石英管燃焼法によるハロゲンの定量

株式会社 環境アシスト
小泉 紀子、石塚 政和

1. 緒言

2006年7月1日 EUにおいて RoHS 指令(Restriction of the use of certain hazardous substances in electric and electrical equipment の略)が施行され、電子・電気機器における製品中の RoHS 規制対象物質の濃度管理は厳しくなった。規制対象である PBBs(ポリブロモビフェニル)、PBDEs(ポリブロモジフェニルエーテル)の分析方法として IEC62321 のなかで溶媒抽出-GC/MS 法が挙げられているが、煩雑かつ時間を要するものとなっている。その為、簡易分析法として蛍光 X線分析法での定性スクリーニング分析や燃焼法による全臭素を定量する方法が採用されている。

また、電子・電気機器などの製品中には、臭素の他に塩素を初めとするハロゲン元素が新たな環境負荷物質として取り上げられている。特に近年、塩素を含んだものを焼却する際、条件によってはダイオキシンが発生するなど、有害物質に変異することが確認され、製品中のハロゲンを低減すること(ハロゲンフリー)が求められている。

ハロゲンの定量方法は、試料を燃焼しハロゲンをガス化させ、これを吸収液で吸収しその液をイオンクロマトグラフにて定量する方法である。前処理である試料燃焼についてはフラスコ燃焼法、酸素ポンプ燃焼法、石英管燃焼法などがある。弊社ではこれまでフラスコ燃焼法、酸素ポンプ燃焼法を採用してきたが、酸化チタンを代表とする無機試料や銀ペーストなどハロゲンを不溶化する妨害物質を含む試料には適さないことが確認されていた。

今回これらの問題点について有効であるとされている自動燃焼装置による石英管燃焼法と従来の酸素ポンプ燃焼法(以下、ポンプ法)について、有機材料、無機試料および銀ペースト試料について試験を行った。

2. 試験方法

2-1 試薬および試料

イオンクロマトグラフの溶離液には炭酸ナトリウム(無水)(関東化学製)と炭酸水素ナトリウム(関東化学製)の混合液を用いた。また、塩化物イオン・臭化物イオンの各標準溶液は、イオンクロマトグラフィー用標準溶液 1000mg/L (関東化学製)を希釈して用いた。

ハロゲンの吸収液には、過酸化水素水(関東化学製)を希釈して用いた。

精度確認用の試料として、有機材料は認証標準物質のポリエチレン〔ERM-EC680K 及び ERM-EC681K〕を用いた。また、無機試料として酸化チタン、銀を多量に含む銀ペーストを用いた。無機試料及び銀含有試料の石英管燃焼法分析時には添加剤として、酸化タンゲステン(和光純薬製)を用いた。

2-2 分析システムと操作手順

分析の手法は、試料を燃焼させ発生したハロゲンガスを吸収液にて捕集、イオンクロマトグラフで測定する方法である。以下に酸素ポンプ法及び自動燃焼装置による石英管燃焼法の操作手順を記載する。

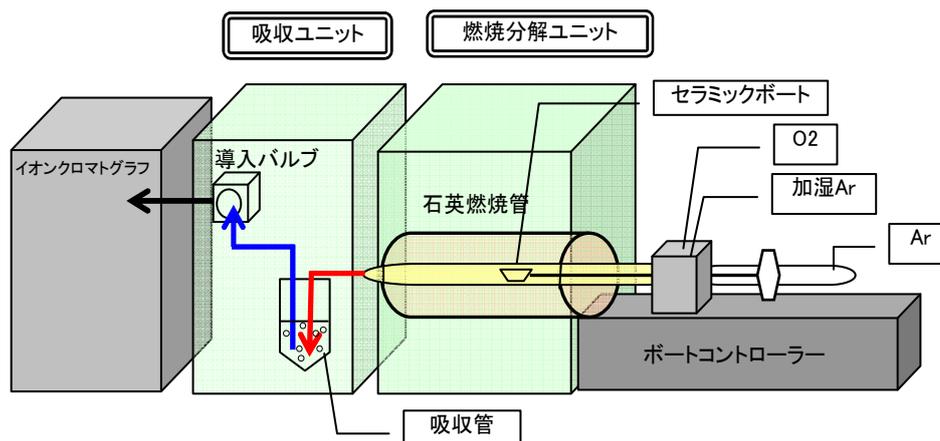
《ポンプ法》

試料 0.2g～0.6g を精密に量りとり、これを密閉したステンレス容器内において酸素雰囲気下で燃焼し、試料中のハロゲンをガス化させ吸収液に捕集する。その吸収液をメスフラスコに移し、定容後にイオンクロマトグラフにて測定する。本試験では、ポンベ式塩素分試験器(吉田製作所製)を使用した。

《自動燃焼装置による石英管燃焼法》

試料 0.03 g ～0.05g をセラミックボート上に精密に量り取る。これを酸素・加湿アルゴンを導入し 900～1000℃に加熱した石英燃焼管で試料を燃焼させハロゲンをガス化させる(燃焼分解ユニット)。そのガス化した成分を吸引管で吸収液に捕集・定容し(吸収ユニット)、イオンクロマトグラフにて測定する。本試験では、自動試料燃焼装置 AQF-2100H(三菱化学アナリティック社製)を使用した。その装置概略を Fig. 1 に示す。測定には、いずれの方法もサプレッサー方式のイオンクロマトグラフを使用した。イオンクロマトグラフの測定条件を Tab.1 に示す。本装置は試料の石英燃焼管内移動速度及び滞留時間を設定することが可能な為、難分解性の試料については条件を変更することで確実に燃焼を行える。また添加剤の使用により妨害元素によるハロゲンの固定化を抑制し、回収率を改善できる。

Fig. 1 自動試料燃焼装置概要



Tab.1 イオンクロマトグラフ測定条件

カラム	IonPacAS12A (4×200mm)/AG12A (4×50mm)
溶離液	2.7mmol/L Na ₂ CO ₃ -0.3mmol/L NaHCO ₃
流量	1.2ml/min
検出器	電気伝導度
サプレッサー	マイクロメンブランサプレッサーAMMSⅢ (4mm)
注入量	50 μL

3. 結果

3-1 有機材料－認証標準物質の測定

有機材料の分析精度を確認するために認証標準物質であるポリエチレン(ERM-EC680K・ERM-EC681K)を各燃焼方法で測定を行った。その結果を Tab.2 に示す。ポンプ法は若干のロスがあったものの回収率 92%以上、相対標準偏差最大 8%程度であった。石英管燃焼法の回収率は 100+3%程度と認証値に対して良好な結果であり、その相対標準偏差も 5%未満であり、ポンプ法に比べより高精度であることが確認できた。

Tab.2 標準物質測定結果

測定元素	塩素				臭素			
	ポンプ法		石英管燃焼法		ポンプ法		石英管燃焼法	
燃焼方法								
試料名	EC680K	EC681K	EC680K	EC681K	EC680K	EC681K	EC680K	EC681K
平均値 (mg/kg)	94.0	771.0	102.6	816.1	93.4	763.4	99.1	786.5
相対標準偏差	5.3%	3.8%	2.2%	1.3%	7.7%	4.1%	4.7%	2.5%
認証値 (mg/kg)	102.2	800	102.2	800	96	770	96	770
回収率 (%)	92%	96%	100%	102%	97%	99%	103%	102%

3-2 無機試料－耐火物測定

無機試料として耐火物を測定した結果を Tab.3 に示す(試料中に臭素を含有していないので結果は省略する)。ポンプ法は酸素を充満させた密閉容器内で燃焼させるものであり、燃焼状態を制御できない。その為、不燃物である無機試料からの検出濃度は低く、安定した測定ができない。それに比べ石英管燃焼法は、燃焼管内移動速度及び滞留時間を設定することで無機試料でも高濃度の検出と相対標準偏差 2%と安定した分析を行えることが確認できた。

Tab.3 耐火物測定結果

測定元素	塩素	
	ポンプ法	石英管燃焼法
測定値 (n-1)	1616	1644
(n-2)	1074	1714
(n-3)	1359	1701
平均値 (mg/kg)	1350	1686
相対標準偏差	20%	2%

3-3 銀を含む試料の測定

銀ペーストに各ハロゲンが 100mg/kg になるように添加して測定した結果を Tab.4 に示す。ボンブ法では、塩素・臭素の回収率が低い結果となっている。これはハロゲンが銀と反応し不溶解物であるハロゲン化銀を生成して沈殿したことが原因である。フッ素>塩素>臭素の順に回収率が低下しているのは、この順に銀との電気陰性度の差が小さくなりハロゲン化銀の結合が強固になっている為と考えられる。しかし石英管燃焼法は、添加剤の使用によりほぼ 100%の回収率で測定を行えることが確認できた。

Tab.4 銀含有試料測定結果

測定元素	フッ素		塩素		臭素		参考 (硫酸)	
	ボンブ法	石英管燃焼法	ボンブ法	石英管燃焼法	ボンブ法	石英管燃焼法	ボンブ法	石英管燃焼法
燃焼方法								
添加後結果 (mg/kg)	98.3	97.4	91	101.5	39.4	103.4	102.6	101.0
回収率	98%	97%	91%	102%	39%	103%	103%	101%

4. 結言

ボンブ法と石英管燃焼法について比較を行った結果、有機材料である認証標準物質については両手法ともに分析の有効性を確認できた。また、無機試料及び銀ペーストにおいては、石英管燃焼法はボンブ法に比べてより信頼性の高い結果が得られた。これは石英燃焼間法の特徴である燃焼条件の制御と添加剤を使用することでより効率的な燃焼ができた為と考えられる。以上のことより、ボンブ法で不向きとされていた無機試料及び妨害元素含む試料について、石英管燃焼法が有効であることが確認できた。