

工業材料中のハロゲンの高精度定量と標準に関する調査研究

和田彩佳*

(平成 26 年 5 月 15 日受理)

A survey on high precision determination of halogens in industrial materials and related reference materials

Ayaka WADA

Abstract

Several regulations about the content of the organohalogen compounds in industrial materials have been legislated including the RoHS Directive. In addition, analytical methods of the organohalogen compound in industrial materials are described in the regulations and some guidelines. In this paper, in order to understand trend of analytical methods of organohalogen compound in industrial materials, regulations and standards about organohalogen were investigated. At the same time, future needs and requirement of certified reference material for validation of analytical method of organohalogen compound in industrial materials were investigated. X ray fluorescence spectrometry, neutron activation analysis, ion chromatography after decomposition using combustion bomb or combustion flask had been applied to determination of halogen in industrial material. Recently, combustion ion chromatography has been widely used as an analytical method for determination of trace amounts of halogens in various samples. Combustion ion chromatography is automatically controlled sample combustion and then the collected solution inject to ion chromatography. In combustion ion chromatography, certified reference material is required the validation of sample combustion process and recovery of halogens in the sample.

1. はじめに

規制物質の一つとして臭素系難燃剤を対象とする RoHS 指令¹⁾が 2006 年に施行されて以来、材料中のハロゲン濃度について強い関心もたれている。RoHS 指令だけでなく、近年さまざまな条約等によってハロゲン濃度に関する制限が設けられている。その結果、臭素系難燃剤だけでなく、環境残留性や人体への毒性を示す複数の有機ハロゲン化合物の規制が進み、工業材料等にも有機ハロゲン化合物を使用しない「ハロゲンフリー」が世界的に進んでいる²⁾。新たに製造される材料のハロゲンフリーが進んだとしても、工業材料にはプラスチックのよ

うに環境負荷軽減のためにリサイクルや再利用が推進されているものがあり、かつて製造された工業材料中に現在の規制物質が使われていた場合、リサイクルや再利用によって新たな製品中に規制物質が混入する可能性がある。日本のある企業がゲーム機を出荷する際、オランダの規制を超えるカドミウムを含有しているとされて販売禁止になった 2001 年の出来事を記憶している方もいるかもしれない。このように、材料中の有害物質の分析は産業にとって非常に重要であり、材料中のハロゲンについても閾値が定められ、ハロゲン分析についての公定法が複数制定されている。しかしながら、公定法に定められた分析法に対応する標準物質が整備されているとはいえない。

今後どのようなハロゲン分析法が重要になるか、その

*計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室

ためにどんな標準物質が必要となるかを探るため、本調査研究を行った。まず関心を持たれている有機ハロゲン化合物を調べ、工業材料中のハロゲン濃度についての規制、ハロゲン分析法を定めた規格等について調査した。次に各ハロゲン分析法の特徴を調査し、今後需要が高まると考えられるハロゲン分析法についてその要件を考察した。また、分析現場における分析結果の評価には分析法のバリデーションが欠かせないことから、材料中のハロゲン分析のバリデーションに用いる材料組成標準物質の現状を調査し、今後必要とされる標準物質を考察した。

2. 有害有機ハロゲン化合物

有機ハロゲン化合物を燃焼すると、毒性の高いダイオキシン類や塩化水素に代表される酸性雨の原因物質を生じる可能性がある。また、有機ハロゲン化合物の中には生物に対して蓄積性を示すものもある。このように、有機ハロゲン化合物の多くは生物や環境に悪影響を及ぼす³⁾ことが問題視されており、世界的にハロゲンフリー化が進められている。工業的に利用されてきた有機ハロゲン化合物のうち、規制対象となった主な物質についてその規制内容や規制理由について調査した。

2.1 有機ふっ素化合物

デュポン社のテフロン®で知られるポリテトラフルオロエチレンが1938年に偶然発明されて以来、ふっ素樹脂は耐薬品性、撥水性、電気絶縁性、低摩擦性、非粘着性等の優れた特性を持つため、工業製品として広範囲に使われている。また、ふっ素樹脂の優れた安定性は、ふっ素樹脂が難分解性であることから来ている。その関連物質であるペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOA)は、撥水剤や界面活性剤として広く利用されてきたが、2000年にPFOSを製造していた米国メーカーのPFOS関連物質事業撤退を機にPFOS関連物質による安全性の問題が広く知られるようになった⁴⁾。PFOSは哺乳動物に対しての長期残留性、蓄積性、難分解性、毒性が現在明らかになっている。実際に海水中ではPFOS、PFOA等の有機ふっ素化合物がふっ素濃度として0.15 mg/L～1.1 mg/L存在し⁵⁾、ヒト血清中にも検出されたという報告があり⁶⁾、リスクが懸念されている。

2002年には経済協力開発機構(OECD)によって、PFOSの毒性が評価された⁷⁾。同年日本では、化学物質審査規制法(化審法)でPFOSおよびその塩のほか2物

質(テトラジフェニルエーテル、ペンタプロモジフェニルエーテル)を第二種特定化学物質に指定した。欧州ではDirective 2006/122/ECによって2008年6月からPFOSが質量分率0.005%以上含まれる製品は上市と使用が禁止された⁸⁾。さらに、POPs条約によって2010年4月以降PFOSおよびPFOSF(PFOS前駆体)が製造、使用、輸出入を制限すべき物質として世界的に生産および使用を禁止された⁹⁾。POPs条約とは、毒性、難分解性、生物蓄積性、長距離移動性が認められた物質を規制対象とする条約である。これを受けて日本でも化審法で前述のPFOSおよびその塩のほか2物質を第二種から第一種特定化学物質に指定し直した。第一種特定化学物質に指定された物質は、環境中への放出を回避するため、原則として製造または輸入が禁止され、使用が制限される等厳しく管理される。

PFOAに関して現時点で大規模な規制はないが、2006年にアメリカ合衆国環境保護庁(EPA)によって、ふっ素樹脂コーティングに使用されるPFOAの発がん性の可能性が指摘されたことにより、今後規制対象となる可能性がある⁷⁾。

2.2 有機塩素化合物

有害な有機塩素化合物と言えば、まずダイオキシン類を挙げることができる。ダイオキシン類は、ポリ塩化ジベンゾオキシキン、ポリ塩化ジベンゾフラン、コプラナーポリ塩化ビフェニルの3種類の物質類の総称である。これらには微量でも非常に強い毒性を持つものが含まれるとして法律等で規制されている。生物に対しての残留性が高く、発がん性のあるポリ塩化ビフェニル(PCB)は1968年に発生したカネミ油症事件の原因物質として有名である。ダイオキシン類の一種であるコプラナーポリ塩化ビフェニルは、共平面状構造(コプラナー)を持つPCBのことを指し、特に毒性が強い。かつて、PCBはコンデンサ内のトランスオイル等でよく利用されていた。日本では現在、複数の法律でPCBに関する規定があり、PCBの保管には届出が義務化され、廃棄方法や処理方法についても法律で定められている。PCBに関する世界的な規制として主なものには、POPs条約がある。2004年のPOPs条約の発効時からPCBは製造、使用、輸出入を禁止として、放出を削減すべき物質として規定された。2013年5月現在、POPs条約で規制されている23物質群のうち、ダイオキシン類など18物質群が有機塩素化合物である。ポリ塩素化ナフタレン(PCN)も有害物質とされており、日本では化審法第一種特定化学物質に指定されているほか、現在POPs条約への追加

が議論されている。ポリ塩化ビニル (PVC) は一般的に広く利用される工業製品であるが、廃棄時等の処理方法によってはダイオキシン類の発生源となることがよく知られている。直接的な PVC の規制ではないが、2006 年 12 月に EU 議会で採択された REACH 規則¹⁰⁾において PVC の可塑剤として多く使用されるフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) が規制された。なお、REACH 規則とは、化学物質の管理規制を欧州連合 (EU) 内で統一するために、EU 域内で流通するすべての化学物質を登録し、管理規制するものである。

2.3 有機臭素化合物

ポリ臭化ビフェニル (PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) はかつてプラスチックの製造過程で難燃剤として意図的に添加されてきた¹¹⁾。PBB は、PCB の臭素置換体であり、環境中で食物連鎖によって濃縮され、動物に容易に吸収される。さらに体内で安定であり、代謝によって排出されにくい性質がある。一方、PBDE については内分泌かく乱性物質として作用する可能性があるとされている。中国のリサイクル工場等の作業者の血液から最大で 3.1 mg/kg もの高濃度の PBDE が検出されていることや、PBDE を使用した樹脂を製造する工場からはポリ臭素化ベンゾフランおよびポリ臭素化ダイオキシンの生成が確認されていることが規制理由である⁸⁾。

日本での臭素系難燃剤の取り扱いの現状としては、PBDE のうち商品化されている penta-, octa-, deca-BDE (DBDE ととも表記される) の中で、現在は DBDE のみが使用されている。DBDE は臭素含有率が高いため、樹脂の難燃効果に優れており、電気・電子機器の部品だけでなく、自動車や建材、繊維等へ広く利用されている。しかし、2013 年 10 月のストックホルム条約残留性有機汚染物質検討委員会第 9 回会合 (POPRC9) において、DBDE を POPs 条約の規制対象物質にする検討が行われ、規制対象への追加に向けて引き続き議論される予定になっている。PBB はすでに国内での製造及び使用がなく、海外での製造も 2001 年に終了している。

また、2011 年に公布、施行され、2013 年に旧指令と置き換えられた新しい RoHS 指令¹²⁾では発泡ポリスチレンの難燃剤として利用され、PBDE の代替物質として使用されてきたヘキサブROMシクロデカン (HBCDD) が優先的に禁止を検討すべき物質として追加され、POPs 条約でも廃絶が決定した。さらに、RoHS 指令の追加規制物質として挙げられている。ここ数年、日本国内での HBCDD の製造量、輸入量は合わせて 2500 t ～

4000 t あり、今後の対応が急務である。

3. 工業材料中のハロゲン濃度についての規制

前章で述べたように、有機ハロゲン化合物の有害性が明らかになったことから、数々の規制が制定されている。こうした規制は有害物質から地球環境や健康を守るとともに、世界規模で工業製品を円滑に取引するために非常に重要な役割を果たす。ここではハロゲン濃度に関する規制、ハロゲン濃度の分析法についての規格、ハロゲンフリーの実現に向けて制定された産業界の自主規制におけるハロゲン濃度閾値等の制定の中から主なものについて述べる。

3.1 RoHS 指令関連

RoHS 指令 (Restriction of use of certain hazardous substances in electric and electrical equipment; 電気・電子機器の有害物質使用規制指令) は、2006 年に欧州連合 (EU) で施行されたもので、電気・電子機器における特定の有害物質に関して使用制限を定めた指令である。RoHS 指令は、使用者・処理者の健康の保護、電気・電子機器の廃棄処理の際の環境負荷の軽減、資源回収の促進を目指している。

WEEE 指令 (Waste Electrical and Electronic Equipment; 廃電気・電子機器リサイクル指令)¹³⁾は、RoHS 指令と対になる指令である。WEEE 指令の目的は、廃電気・電子機器の発生を抑制し、その量を削減すること、廃電気・電子機器のリサイクル、再使用・回収を促進することで最終処分量を減らし、環境負荷の軽減を目指すことである。WEEE 指令で定められた廃電気・電子機器リサイクルの円滑化と、処分の際の環境負荷の軽減のために、有害物質の最大許容値を設けた指令が RoHS 指令である。

RoHS 指令では、6 物質を特定有害物質として定めている。6 物質とそれぞれの濃度の最大許容値を表 1 に示した。2006 年 7 月 1 日以降、最大許容値を超えて特定有害物質を含む電気・電子機器は EU 内での上市が禁止

表 1 RoHS 指令における特定有害物質の最大許容値

物質名	最大許容値
鉛 (Pb)	1000 mg/kg
水銀 (Hg)	1000 mg/kg
カドミウム (Cd)	100 mg/kg
六価クロム (Cr ⁶⁺)	1000 mg/kg
ポリ臭化ビフェニル (PBB)	1000 mg/kg
ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE)	1000 mg/kg

された。また、代替手段がなく例外として認められているものを除いて、この規定は最終製品に使用されている部品すべてに対して有効である。

RoHS 指令は EU が発令した指令であるが、アメリカ合衆国、タイ、中国および韓国でも RoHS 指令と同様な規制ができ、世界的な動きとなっている。

また、RoHS 指令は 2013 年 1 月 3 日から改正 RoHS 指令に置き換わった。ハロゲンに関係する変更点としては、発泡ポリスチレンの難燃剤として利用されるヘキサブromシクロドデカン (HBCDD) が優先的に禁止を検討すべき物質として追加されたことが挙げられる。

3.2 POPs 条約

POPs 条約（残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約）とは、PCB、ジクロロジフェニルトリクロロエタン (DDT)、ダイオキシン類をはじめとした環境への残留性が高く、地球規模の取り組みが必要な POPs（残留性有機汚染物質；Persistent Organic Pollutants）を廃絶、削減することを目的とした条約であり、2001 年 5 月に採択された。

POPs 条約は 2004 年 5 月から発効し、付属書に記載された物質は 2025 年までに使用を中止し、2028 年までに処理を終了することが義務づけられている。第 6 回締約国会議 (COP6) が開催された 2013 年 5 月時点の POPs 条約の規制物質を表 2 に示した。

制定当初は 12 物質が対象であったが、2009 年 5 月の COP4 では新たに 9 種類の物質群が 3 つの付属書に追加された。付属書 A に臭素化合物のヘキサブromビフェニル、PBDE (tetra-BDE, penta-DBE, hexa-DBE, hepta-DBE)、塩素化合物のリンデンとリンデンの副生成物 (α -ヘキサクロロヘキサン、 β -ヘキサクロロシクロヘキサン)、クロルデコンの 9 種類が追加された。付属書 B にふっ素化合物の PFOS とその塩、PFOSF が追加され、さらに塩素化合物のペンタクロロベンゼンが付属書 A と C に追加された。付属書 A は製造・使用・輸出入を禁止する措置を取るべき物質、つまり廃絶すべき物質、B は製造・使用を制限する措置を取るべき物質、C は可能な限り非意図的な放出を減らす措置を取るべき物質と定められている。さらに、2011 年の COP5 ではエンドスルファンが、2013 年の COP6 では HBCDD が付属書 A に追加され、合計 23 物質群が対象物質となった。

また、2013 年 10 月の POPRC9 では、POPs 条約の対象物質として塩素化ナフタレン、ヘキサクロロブタジエンを付属書 A と C に追加することを次回の COP で勧告することが決定された。また、短鎖塩素化パラフィン、

ヘキサブromシクロドデカン、ペンタクロロフェノールとその塩及びエステル類、DBDE、ジコホルを POPs 条約へ追加するべきか審議が継続している。

3.3 その他のハロゲン濃度規制

(一社)日本電子回路工業会の規格 JPCA-ES01²⁾において、銅張積層板中の塩素の濃度、臭素の濃度、塩素及び臭素の総濃度の閾値が制定されている (表 3)。この閾値は、国際電気標準会議の規格 IEC 61249-2-21¹⁴⁾ および米国電子回路協会の規格 IPC 4101B¹⁵⁾にも採用されている。

Apple、サムスン、ソニー等の多数の企業がこの閾値を自主規制値として採用し、部品の納入会社への遵守を義務付けている。企業によっては CSR レポート (企業

表 2 POPs 条約における規制対象物質

付属書 A	
アルドリノ	塩素化合物
α -ヘキサクロロシクロヘキサン	塩素化合物
β -ヘキサクロロシクロヘキサン	塩素化合物
クロルデン	塩素化合物
クロルデコン	塩素化合物
ディルドリン	塩素化合物
エンドリン	塩素化合物
ヘプタクロル	塩素化合物
ヘキサブromビフェニル	臭素化合物
ヘキサ・ヘプタブromジフェニルエーテル	臭素化合物
ヘキサクロロベンゼン	塩素化合物
リンデン	塩素化合物
マイレックス	塩素化合物
ペンタクロロベンゼン	塩素化合物
ポリ塩化ビフェニル	塩素化合物
テトラ・ペンタブromジフェニルエーテル	臭素化合物
トキサフェン	塩素化合物
エンドスルファン	塩素化合物
ヘキサブromシクロドデカン	臭素化合物
付属書 B	
DDT	塩素化合物
PFOS とその塩・PFOSF	ふっ素化合物
付属書 C	
ヘキサクロロベンゼン	塩素化合物
ペンタクロロベンゼン	塩素化合物
ポリ塩化ビフェニル	塩素化合物
ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン	塩素化合物
ポリ塩化ジベンゾフラン	塩素化合物

の社会的責任に関する活動報告）等で閾値を公開している。

（一社）電子情報技術産業協会（JEITA）が2010年に制定したハロゲンフリーはんだに関する規格 ET-7304A¹⁶⁾では、ハロゲン4元素の濃度が閾値として制定されている。2009年のET-7304の制定当初は、対象元素はふっ素、塩素、臭素であった。しかし、これらの3元素の代替品としてよう素を含む材料があることが分かり、2010年の改訂でよう素も対象に追加された。ハロゲン4元素の濃度の閾値は、いずれも1000 mg/kgとされている。また、ET-7304Aでは、ハロゲン分析法として燃焼による前処理とイオンクロマトグラフによる分析が記述されている。

表3 JPCA-ES01に規定されたハロゲン濃度の閾値

元素	閾値
塩素	質量分率 0.09 %
臭素	質量分率 0.09 %
塩素及び臭素の総量	質量分率 0.15 %

4. 工業材料中のハロゲン分析法の規格

工業材料中のハロゲン分析法の規格としては、IEC 62321¹⁷⁾、EN 14582¹⁸⁾、ASTM D7359-13¹⁹⁾、JIS K 7392²⁰⁾等がある。表4に工業材料中のハロゲン分析法に関する主な規格を示した。試料を燃焼後に測定する分析法が主流である。ふっ素、塩素、臭素の分析についての規格が多い中、よう素も分析対象とする規格もある。

IECによって制定されたIEC 62321は、RoHS指令で規制された6物質の分析法の規格である。制定された2008年当時のIEC 62321¹⁷⁾では、対象元素（鉛、水銀、クロム、カドミウム、臭素）の蛍光X線分析法によるスクリーニングと鉛、水銀、カドミウムの分析法のみが規定された。六価クロムと臭素系難燃剤（PBBおよびPBDE）の分析法は参考として付属文書に記載されたが、規格としては規定されなかった。臭素系難燃剤の分析法として付属文書に記載されているGC/MS法が規格化されなかったのは、樹脂からの抽出率の再現性が不十分だと判断されたためである。また、樹脂の種類によって分析結果にばらつきが見られることから、GC/MS法は対象のプラスチックが耐衝撃性ポリスチレン（PS-HI）、ポ

表4 工業材料中のハロゲン分析法に関する規格

ガイドライン名	制定元	内容	対象元素	測定法
ASTM D5987-96 ²²⁾	ASTM	石炭・コークス中の全ふっ素試験法	F	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法
ASTM D7359-13 ¹⁹⁾	ASTM	芳香族炭化水素中の全ふっ素、塩素、硫黄試験法	F, Cl, S	燃焼-イオンクロマトグラフ法
EN 14582:2007 ¹⁸⁾	CEN	廃棄物中のハロゲン、硫黄の含量評価	F, Cl, Br, I, S	酸素ポンプ法、酸素フラスコ法
JPCA-ES01-2003 ²⁾	JPCA	ハロゲンフリー銅張積層板試験方法	Cl, Br	フラスコ燃焼処理-イオンクロマトグラフ法
IPC TM-650 2.3.35 ²³⁾	IPC	ハロゲン量測定	Cl, Br	滴定法
IEC 61189-2 ²⁴⁾	IEC	電気材料、プリント基板、相互接続構造試験法	Cl, Br	フラスコ燃焼処理-イオンクロマトグラフ法
IEC 62321-3-2 ²¹⁾	IEC	電気工学製品中6有害物質試験法	Br	蛍光X線分析法、 燃焼-イオンクロマトグラフ法
JEITA ET-7304A ¹⁶⁾	JEITA	ハロゲンフリーはんだ材料の定義	F, Cl, Br, I	酸素ボンベ燃焼-イオンクロマトグラフ法 石英管燃焼-イオンクロマトグラフ法
JIS R1616 ²⁵⁾	JISC	ファインセラミック用炭化ケイ素粉末	F, Cl	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法
JIS R1603 ²⁶⁾	JISC	ファインセラミックス用窒化ケイ素粉末	F, Cl	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法
JIS R9301-3-11 ²⁷⁾	JISC	アルミナ粉末	F	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法
JIS K7392 ²⁰⁾	JISC	廃プラスチック—全臭素分析試験法	Br	燃焼吸収-イオンクロマトグラフ法

ASTM: America Society for Testing and Materials, CEN: Comité Européen de Normalisation, JPCA: Japan Electronics Packaging and Circuits Association, IPC: Association Connecting Electronics Industries, IEC: International Electrotechnical Commission, JEITA: Japan Electronics and Information Technology Industries Association, JISC: Japanese Industrial Standards Committee

リカーボネートとアクリロニトリルブタジエンスチレンの混合物 (PC+ABS)、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) のみに限定された。2013 年 6 月に発表された IEC 62321 の改定版の IEC 62321-3-2 では新たに全臭素のスクリーニング法として燃焼-イオンクロマトグラフ法が採用され、規格化された²¹⁾。

欧州規格である EN 14582 では、廃棄物中のハロゲンと硫黄の分析法として、酸素ポンプ法を取り上げている。また、Annex A では酸素フラスコ法についても説明されている。

ASTM D7359-13 は、燃焼-イオンクロマトグラフ法を **Combustion Ion Chromatography** という名称で採用しており、ふっ素、塩素、硫黄を同時に測定する方法について記載している。

JIS K 7392 は廃プラスチック中の全臭素分析試験法である。この規格では、燃焼・イオンクロマトグラフ法での測定方法について、酸化燃焼試験装置や吸収液、イオンクロマトグラフ法による分析などの測定に関わる全ての項目が詳細に記されている。

本章では、ハロゲンの高精度分析が可能な手法を紹介する。

5. ハロゲンの定量法

材料中のハロゲン含有有機化合物の分析法は数多くあるが、各ハロゲンの全量に注目した分析法について述べる。製品中の特定の有機ハロゲン化合物の閾値が決まっていますが、試料中のハロゲン全量が対象の有機ハロゲン化合物の閾値から計算したハロゲン量以下ならば、対象化合物の含有量が閾値以下であるため、ハロゲン全量分析で十分な場合も多い。4 章に述べたように RoHS 指令では臭素系難燃剤 2 種類それぞれに閾値が設けられているが、IEC62321 での PBB, PBDE の分析法の規定はなく、全臭素のスクリーニング法のみが定められた。PBB, PBDE の分析法としては付属文書に GC/MS 法が記載されているが、適用可能な樹脂の種類が限られており、さらなる標準化が求められている。また、ハロゲンフリーは、塩素と臭素の全量のみが閾値として規定されている。よって RoHS 指令、ハロゲンフリーへの対応を目的とした検査・試験では、有機ハロゲン化合物個別の測定ではなく、ハロゲンの全量分析が実施されている。

以上の観点から、ここでは主なハロゲン全量分析法を分析対象試料の形態が液体と固体の場合に分けて網羅的・一般的に紹介する。

5.1 液体試料を対象とする分析法

5.1.1 滴定法

滴定法は、試料溶液中にハロゲンがハロゲン化物イオンとして溶解している場合に用いることができる定量法である。ハロゲンの分析には沈殿滴定が適用できる。ふっ化物イオンには、ふっ化ランタンによる沈殿滴定が利用できる。塩化物イオンには、硝酸銀溶液を用いた電位差滴定が一般的である。その際、塩化物イオンが微量であれば塩化銀の溶解度を抑えるためにアセトン、エタノール、イソプロパノールのいずれかを加えることが有効である。臭化物イオンにも硝酸銀溶液を用いた電位差滴定を利用できる。滴定法は一次標準測定法の一つとされており、SI トレーサビリティの確保は容易であるが²⁸⁾⁻²⁹⁾、選択性が低いために、塩素と臭素の両方を含む試料等の場合には分別定量が難しいという欠点もある。

5.1.2 イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフ法は、JIS K 0127³⁰⁾によると「溶離液を移動相として、イオン交換体などを固定相とした分離カラム内で試料溶液中のイオン種成分を展開溶離させ、電気伝導度検出器、電気化学検出器、分光光度検出器、蛍光検出器などによって測定するクロマトグラフを用いた分析方法」であり、ハロゲン 4 元素を同時に定量できる分析法である。ハロゲン分析の場合は溶液中に存在するイオンの電気伝導度をクロマトグラムとして検出する方法が主流である。陰イオン交換型カラムを使用した場合、電気陰性度が高いほど早く検出されるため、ふっ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、よう化物イオンの順でクロマトグラムを得ることができる。陰イオン検出の場合には、溶離液には炭酸系と水酸化物系のどちらかを使用することが多い。炭酸系溶離液は分離がよく、水酸化物系溶離液は微量イオンの検出に適している。

5.1.3 誘導結合プラズマ質量分析法

誘導結合プラズマ質量分析法は、多元素同時分析が可能で、ng/kg レベルでの超高感度分析が実現できる。誘導結合プラズマ質量分析法は 6000 K ~ 7000 K のアルゴンプラズマによって試料溶液中の目的成分をイオン化させ分析を行う手法である。普及している四重極型の誘導結合プラズマ質量分析計では、水素、酸素、アルゴン等と試料中の成分が結合して生成したイオンと測定対象イオンの質量電荷比が同じ場合は測定の妨害となるので、必要に応じて事前に分離操作をするなどの対策をとる。誘導結合プラズマ質量分析計のプラズマとして一般的にアルゴンが用いられるが、ふっ素はアルゴンより励起エネルギーが高いため、プラズマによるイオン化が難しい

上、妨害の少ない同位体がないため分析が困難である。塩素は検出限界が高いが、条件によっては測定が可能である。臭素とよう素の測定も可能である。

同位体希釈質量分析法 (IDMS) は、目的の成分に対して既知の同位体比の成分を一定量加え、測定によって得られた各同位体の質量スペクトルの強度比から試料中の目的成分の量を求める手法であり、IDMS と組み合わせた誘導結合プラズマ質量分析法では通常よりもさらに高精度に分析できる。一次標準測定法の一次比率法として認められており、SI トレサブルな測定法である²⁸⁾⁻²⁹⁾。誘導結合プラズマ質量分析計を用いた IDMS による塩素および臭素の分析が可能である。ふっ素はそもそも誘導結合プラズマ質量分析法での分析が困難な上に、安定同位体が¹⁹F のみの単一同位体元素であるため原理的に IDMS は適用できない。よう素も安定同位体が¹²⁷I のみであるため、放射性同位体¹²⁹I を用いなければ IDMS による定量はできない。

5.1.4 誘導結合プラズマ発光分光分析法

誘導結合プラズマ発光分光分析法では、誘導結合プラズマ質量分析法と同様にプラズマによって測定試料中の目的成分を原子化・励起し、励起状態の目的成分が基底状態に戻るときに生じる元素固有の光を分析する。塩素は 134 nm、臭素は 154 nm に発光線があり、真空紫外領域の発光スペクトルを分析できる装置を利用すれば塩素、臭素を誘導結合プラズマ発光分光分析法で測定できる。

5.2 固体試料を対象とする分析法

5.2.1 蛍光 X 線分析法

試料に X 線を照射すると、蛍光 X 線 (特性 X 線) を生じる。蛍光 X 線のエネルギーは元素ごとに固有であり、強度は試料中の元素の量に比例するので、エネルギーと強度から試料中の成分元素や構成比率を分析することができる。蛍光 X 線分析法 (XRF; X-ray Fluorescence Analysis) では、周期表でほう素からウランまでの元素を非破壊分析でき、迅速に分析結果を知ることができる。欠点としては、マトリックスの影響を強く受けるため、検量線の直線性が悪いことと、多くの場合に検出限界が 100 mg/kg 程度と比較的高いということが挙げられる。

蛍光 X 線分析装置には波長分散型 (WDX; Wave Dispersive XRF) とエネルギー分散型 (EDX; Energy Dispersive XRF) がある。WDX は X 線の回折を利用して X 線波長を基準に X 線強度を測定するのに対して、EDX は半導体検出器を利用して特性 X 線のエネルギー

を基準に X 線強度を測定する。WDX は高分解能かつ微量検出に向いており、EDX は安価で測定時間が短いという特徴がある。電気・電子材料によく利用されるプラスチックは耐熱性が低いので、低エネルギーの一次励起線による EDX が主流となっている。

5.2.2 放射化分析法

放射化分析法は、目的の核種を放射化し、生成した放射性核種が放出する放射線を検出して定量する分析法である。ハロゲンの定量に利用できる放射化分析法は 2 種類あり、中性子放射化分析法と光量子放射化分析法である。

中性子放射化分析法は、原子炉内で熱中性子を試料に照射することで (n, γ) 反応を起こし、目的核種を放射化する。この分析法では、試料を分解することなく固体のままでもふっ素、塩素、臭素、よう素の分析が可能である。それぞれの元素の定量に使用される核種と検出限界を表 5 に示した。検出限界算出条件は、中性子束 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、1 分間照射である。中性子放射化分析法は、高感度な分析が可能である上、固体のままでも多元素同時分析ができる有用な分析法であるが、国内で実験できる施設は限定されている。特に、ふっ素の測定核種²⁰F は、半減期が 11 秒と短いので、少なくとも 10 秒以下で照射試料を搬送できる特別な設備が必要となる。2014 年 12 月現在、国内においてふっ素の定量が可能な研究用原子炉である日本原子力研究開発機構の JRR-3 (Japan Research Reactor No.3) は、長期停止中である。なお、塩素とよう素は中性子照射による放射線化学反応で気化・蒸発することがあり、高い中性子束での照射は避けたい方が望ましい。

光量子放射化分析法は、線形加速器からの電子線を Pt ターゲットに照射して生成する制動放射線を試料に照射し、(γ, n) 反応によって試料中の目的元素を放射化する方法である。¹⁹F (γ, n)¹⁸F ($T_{1/2}=110$ 分) 反応によって生成した¹⁸F を化学分離後、511 keV の消滅放射線を測定することでふっ素を定量できる。化学分離における

表 5 中性子放射化分析法に用いられるハロゲンの核種と検出限界

元素	核種	検出限界
ふっ素	²⁰ F ($T_{1/2}=11$ 秒)	$10^{-2} \mu\text{g} \sim 1 \mu\text{g}$
塩素	³⁸ Cl ($T_{1/2}=37.21$ 分)	$10^{-2} \mu\text{g} \sim 1 \mu\text{g}$
臭素	^{80m} Br ($T_{1/2}=42.05$ 時間)	$10^{-2} \mu\text{g} \sim 1 \mu\text{g}$
	⁸² Br ($T_{1/2}=35.282$ 時間)	$10^{-3} \mu\text{g} \sim 10^{-1} \mu\text{g}$
よう素	¹²⁸ I ($T_{1/2}=24.99$ 分)	$10^{-3} \mu\text{g} \sim 10^{-1} \mu\text{g}$

定量的な回収手順はもちろん、照射後の迅速な化学分離操作、化学収率の測定と放射壊変および収率の補正が必要である。

5.2.3 燃焼法

燃焼法は、試料を燃焼して生成させたガス成分を溶液に捕集することで溶液化する前処理法であり、JIS K 0127 や JEITA ET-7304A 等で規格化されている。燃焼法は試料の形態を問わず利用できるという利点がある。また、燃焼法を用いると、ハロゲン・硫黄を金属等の不燃成分から簡単に分離でき、試料を溶液化することで、液体試料を対象とする分析法に導入ができる。燃焼法には処理法の違いによって酸素フラスコ法、酸素ポンプ法、石英管燃焼法の3種類があり、以下で詳細を述べる。

5.2.3.1 酸素フラスコ法、酸素ポンプ法

酸素フラスコ法と酸素ポンプ法は、どちらも密閉式の燃焼分解法である。石英フラスコあるいは耐圧用の燃焼ボンベに試料と吸収液を入れ、酸素を充填したのち点火し燃焼させて、気体化したハロゲンと硫黄を吸収液に吸収させる。この吸収液をイオンクロマトグラフや誘導結合プラズマ質量分析計へ導入することでハロゲンが定量できる。酸素フラスコ法と酸素ポンプ法は燃焼の制御が難しいため、試料によっては爆発的な燃焼を起こす場合がある、もしくは不完全燃焼を起こしやすいという問題点がある。酸素フラスコ法は、JIS K 6233-1³¹⁾等で、酸素ポンプ法は EN 14582 で規格化されている。

5.2.3.2 石英管燃焼法

燃焼法のうち石英管燃焼法について述べる。加熱した石英管に空気等のガスを流し、その中にボートに乗せた試料を導入する。酸素フラスコ法と酸素ポンプ法は密閉

容器内での燃焼分解であるのに対して、石英管燃焼法は気流中での燃焼分解であることが大きな違いである。燃焼によって発生したガスを適切な吸収液で捕集し、イオンクロマトグラフ等で測定する。この方法は、JIS K 0127, JEITA ET-7304A だけでなく JIS K 7392 等でも規格化されている。近年、石英管燃焼法の自動化が進み、燃焼－イオンクロマトグラフ法として利用されている。

燃焼－イオンクロマトグラフ法とは、燃焼装置とイオンクロマトグラフが接続され、自動化された一連の装置を用いた分析法のことをいう。自動化によって、試料の燃焼条件を精密に調節できるようになり、さらに分析時間の短縮と簡便化が進んだ。燃焼－イオンクロマトグラフ法は、ASTM D7359, IEC 62321 で規格化されている。

5.3 ハロゲンの分析法についてのまとめ

ここまで述べたハロゲン分析法の特徴を表6にまとめた。EN 14582 や JEITA ET-7304A ではふっ素、塩素、臭素、よう素の4元素がスクリーニング対象になっており、これらの4元素が同時に定量できることが望ましい。

表6に示したように、ふっ素は分析が難しく、感度よく定量的に測定できる分析法が限られている。また、よう素は揮発しやすいために分析法が限定される。メリットの多い放射化分析法は、工業製品を対象としたスクリーニング法として考えた場合に手軽で容易な分析法とはいえない。こうした現状から、工業材料中のハロゲン量を測定するのに最も適した分析法はイオンクロマトグラフ法だと考えられる。イオンクロマトグラフ法は液体試料の測定に限定されるが、試料の溶液化のための前処理法である燃焼法と組み合わせた燃焼－イオンクロマト

表6 各ハロゲン分析法の特徴

分析法	F	Cl	Br	I	メリット	デメリット	定量下限 (試料 100 mg)
滴定法	△	△	△	△	一次比率法	選択性が低い、 液体試料に限定	0.5 µg (Cl)
同位体希釈質量分析法	×	△	○	△	多元素同時分析、 高感度	F の分析は不可能、 液体試料に限定	5×10^{-2} µg (Br)
放射化分析法	△	○	○	○	多元素同時分析、 非破壊分析、高感度	F の定量が可能な国内施設 は長期停止中	10^{-3} µg ~ 1 µg
蛍光 X 線分析法	△	△	△	△	多元素同時分析、 非破壊分析	マトリックスの影響が 大きい、直線性が悪い	10 µg
イオンクロマトグラフ法	○	○	○	○	多元素同時分析、 高感度	液体試料に限定	5×10^{-4} µg ~ 5×10^{-3} µg

グラフ法であれば、試料形態を問わずに分析可能で汎用性が高い。次章では燃焼－イオンクロマトグラフ法に的を絞って、その現状を詳細に検討した。

6. 燃焼－イオンクロマトグラフ法の現状

6.1 燃焼－イオンクロマトグラフ法の概要

燃焼－イオンクロマトグラフの例を図1に示した。三菱化学アナリテック社製のAQF-2100Hを例として、改めて燃焼－イオンクロマトグラフ法による一連の分析の流れについて述べる。

燃焼－イオンクロマトグラフは、試料導入部、燃焼部、吸収部、イオンクロマトグラフに分けることができる。試料導入部は、試料を乗せたボートを燃焼管に導入する部分である。ボートは石英製、磁製、白金製、セラミックス製があり、試料の成分によって選択することができる。燃焼管はガスラインと接続し、内部にガス気流を発生させる。また、燃焼管は試料導入部と燃焼部にまたがり、電気炉までの長さを持つ。液体試料の場合には溶媒を揮発させる必要があるため、燃焼炉への導入前に入口で一定時間停止する。燃焼管内でのボートの移動速度はソフトウェアで設定できる。燃焼部は、燃焼管と電気炉で構成される。燃焼管は石英製やムライト製があり、分析対象成分や試料のマトリックスに応じて選択する。電気炉は入口と出口の温度がモニターでき、個別に制御できる。試料中のハロゲンは、燃焼部で気体のHXまたは X_2 となる(XはF, Cl, Br, Iのいずれかである)。ガス気流に乗ってHXと X_2 は吸収液に捕集される。イオンクロマトグラフによる検出のために X_2 は還元してXとする必要があるため、還元剤として過酸化水素やチオ硫酸ナトリウム、ヒドラジン等を加える。また、ハロゲンガスは酸性であるので、吸収液を塩基性溶液にすることもある。その場合は、イオンクロマトグラフの溶離液組成に合わせた、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合溶液や水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液

を使用する。当然、還元剤を入れた塩基性溶液も吸収液として使用できる。吸収部ではガスの吸収が行われ、その後配管の洗浄が行われる。また、センサーを使用して一定体積に希釈する操作を自動で行うこともできる。目的成分を捕集した吸収液は、イオンクロマトグラフへと導入される。設定によっては燃焼、吸収の終了後に自動で導入し、イオンクロマトグラフの測定をスタートさせることもできる。イオンクロマトグラフでの測定では、ベースラインの状態や目的成分の溶出時間、濃度等に応じて溶離液組成や流速、カラムの種類、カラム温度、サンプルループの容積、測定時間等の測定条件を最適化する必要がある。また、定量のためには適切な濃度の標準液を測定することが必須である。

燃焼－イオンクロマトグラフ法による分析では、完全燃焼する条件、目的成分の捕集に適した吸収液組成、目的成分の定量に適したイオンクロマトグラフの条件を選択することが重要である。

6.2 燃焼－イオンクロマトグラフ法の改善点

燃焼－イオンクロマトグラフ法は装置の改良・性能の向上により、複数の国際的な規格に採用されてきた。改良された主な点は、燃焼のコントロールの簡便化、アルゴンガスによる昇温、加湿ガスの使用とガス経路の洗浄による回収率の向上が挙げられる。

試料をアルゴンガスのみで昇温することによって、初期段階での混入した酸素による燃焼を防ぐことができるようになったほか、装置の自動化によって試料を管状炉に導入するスピードを詳細に設定した燃焼が可能となった。酸素フラスコ法や酸素ポンプ法では燃焼のコントロールが困難で、不完全燃焼を起こしやすかったが、この2点によって、試料の不完全燃焼を避けることができる。

ふっ素分析の際、発生したふっ化水素が石英管に吸着して回収率が低下することがある³²⁾。この場合、加湿した高温のキャリアガスを流すことで、ふっ化水素として

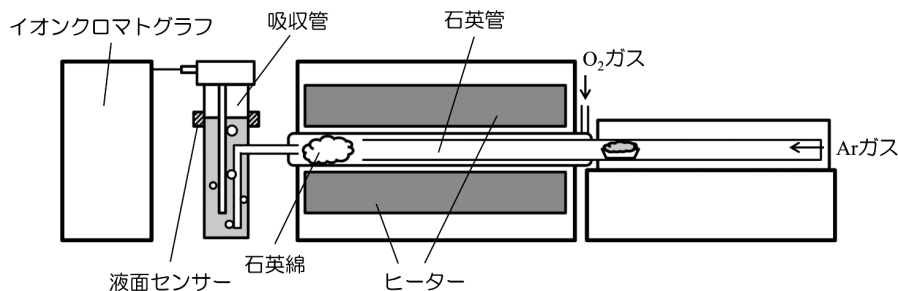


図1 燃焼－イオンクロマトグラフの概要

ふっ素を吸収液に捕集することができるため、回収率が向上する。また、試料から発生したガスの経路を複数回洗浄した洗浄液も吸収液に加えることで回収率を向上できる。

以下のように精確なふっ素分析を目的とした装置開発に関する研究報告がある。燃焼－イオンクロマトグラフは燃焼管が主に石英製であり、試料の燃焼ガスの経路にはガラス製部品が多数使用されている。また、ガスの経路等の配管にはふっ素樹脂製部品も多数使用されている。前者は、ふっ素の回収率の低下に影響するが、後者は逆にふっ素のバックグラウンドの上昇を引き起こす。2007年に、山下らはふっ素の低バックグラウンド化を実現した燃焼－イオンクロマトグラフの開発に成功した^{5)-6), 33)-34)}。報告によると燃焼ガス中の不純物の吸着除去と装置内のふっ素樹脂の不使用によって装置由来のふっ素のバックグラウンドを従来の20分の1以下に低減することに成功した。液体試料では3 ng/L、固体試料では0.3 ng/gという低濃度レベルでの高精度なふっ素測定が可能になった。

燃焼－イオンクロマトグラフでは、試料の燃焼中はキャリアガスの加湿水が、ガス成分の吸収後は配管洗浄のための洗浄水が吸収液に加えられ、さらに液面センサーを使用する場合は設定位置まで純水が加わるので、吸収液はあらかじめ入れた量より希釈された状態で測定される。イオンクロマトグラフによって測定した濃度から精度よく定量値を算出するためには、吸収液の希釈率を正確に求めることが重要である。希釈率は、適切な内標準を吸収液にあらかじめ添加しておけば、吸収液のみをイオンクロマトグラフで測定した内標準のピーク面積と試料の燃焼後の吸収液をイオンクロマトグラフで測定したときの内標準のピーク面積の比から計算できる。内標準は分析対象試料の成分に合わせた検討が必要である。内標準は試料燃焼によって生成しない成分であると同時に、ハロゲンのピークの妨害とならない成分でなくてはならない。また、吸収液中で燃焼によって生成した成分と内標準が錯形成や沈殿を生成することも避けるべきである。内標準ではなく装置に装備された液面センサーを使用して希釈率を計算する方法もあるが、その場合には毎回の測定ごとの実際の希釈率は、校正した体積から計算した値を使用することになる。何らかの理由で内標準が正確に機能しない場合や適切な内標準が見当たらない場合には液面センサーによる希釈によって希釈率を求めるが、定量値の不確かさに液面センサーによる希釈の不確かさが加わる。

6.3 燃焼法による前処理の回収率

燃焼－イオンクロマトグラフ法は燃焼法により試料が分解されるが、分析条件によっては燃焼過程で生成したガス成分を全て捕集し、目的成分を高回収率で定量することが困難な場合もある。

米沢ら³⁵⁾は、熱加水分解－イオンクロマトグラフ法と機器中性子放射化分析法(INAA)による窒化けい素中のふっ素濃度定量値を比較したところ、INAAの定量値よりも熱加水分解－イオンクロマトグラフ法による定量値は低い値が得られたことを報告した。たとえば、ある試料のふっ素濃度についてINAAでの定量値が653 µg/g ± 50 µg/g (±に続く数値は標準偏差を表す)であったのに対して熱加水分解－イオンクロマトグラフ法での定量値は536 µg/gであった。この結果は、熱加水分解法によるふっ素回収が不完全であることに起因しており、非破壊分析法であるINAAは、より正確な定量が可能だと述べた。

また、関本ら³⁶⁾は、岩石標準試料中の臭素、よう素濃度を熱加水分解－誘導結合プラズマ質量分析法と放射化学的中性子放射化分析法(RNAA)で比較したところ、RNAAによる定量値に比べて熱加水分解－誘導結合プラズマ質量分析法での定量値は系統的に低いことを報告した。例えば、JLs-1(石灰岩)では、熱加水分解誘導結合プラズマ質量分析法での定量値(Br:0.068 mg/kg ± 0.007 mg/kg, Cl:260 mg/kg ± mg/kg (±に続く数値は実験標準偏差を表す; 本パラグラフ内では以下同じ)は、RNAAでの定量値(Br:0.105 mg/kg ± 0.012 mg/kg, I:318 mg/kg ± 28 mg/kg)に対して、臭素で0.65倍 ± 0.10倍、よう素で0.82倍 ± 0.10倍となった。結論としては、熱加水分解法によるハロゲン(少なくとも臭素とよう素)の定量的な回収には限界があるので、精密なハロゲン定量値を用いて議論する場合にはRNAAによる定量が最も適しているとした。

しかし、燃焼法でも定量的なハロゲンの回収は可能であるという報告もある。Schnetgerら³⁷⁾は、岩石や薬、ミルク等の環境標準物質中のふっ素、塩素、臭素、よう素を熱加水分解によって吸収液に回収した後、吸収液を誘導結合プラズマ質量分析法とイオンクロマトグラフ法で測定した。その際、放射性同位体¹²⁵Iをトレーサーとしてあらかじめ加えることで、試料ごとによる素の回収率を評価した。結果としては、¹²⁵Iの回収率として、90%～100%を得た。

マトリックスや含有形態によってハロゲンの回収率は大きく変わるため、試料の前処理法として燃焼法を使用する際は、試料ごとに分析対象元素に合わせて、燃焼条

件や吸収液組成、イオンクロマトグラフの条件を調整し、最適化することが欠かせない。

6.4 燃焼－イオンクロマトグラフ法による測定例

著者は、燃焼－イオンクロマトグラフ法の最適化を行ったうえで2種類のプラスチック製認証標準物質を測定し、妥当性確認と不確かさの評価を行った。JIS K 0127では、「装置及び燃焼条件の評価として、ハロゲン及び硫黄濃度が既知である認証標準物質（例、EU認証のBCR-680、BCR681、ERM-EC681k及びEC680k）を用いて、回収率、再現性などを指標として燃焼条件を前もって確認しておくことが望ましい。」とある。各標準物質についての簡単な説明と測定時のクロマトグラムおよび定量値と不確かさのバジェット表を示す。以下の分析条件は全て同一である。また、内標準法を使用しない検量線法で定量し、実際に測定した溶液の体積は約11 mLであった。検量線作成に使用した標準液は、一次標準測定法によって純度が精確に決定された原料物質を用いて質量比混合法によって調製した一次標準液を使用し、国際単位系(SI)へのトレーサビリティを確保した。

燃焼分解部：三菱化学アナリテック社製 AQF-2100H
 吸収液組成：過酸化水素 1000 mg/kg, りん酸イオン 10 mg/kg 水溶液
 吸収液体積：5 mL
 燃焼管温度：Inlet 900 °C / Outlet 1000 °C
 試料注入量：100 mL
 イオンクロマトグラフ：Dionex 社製 DX-500
 ガードカラム：AG22
 分離カラム：AS22
 サプレッサー：ASRS-300
 溶離液組成：炭酸ナトリウム 4.5 mmol/L, 炭酸水素ナトリウム 1.0 mmol/L 水溶液
 流速：1.0 mL/min
 カラム温度：30 °C
 試料量：約 50 mg
 ボート：セラミックス製

6.4.1 BCR-681

BCR-681の認証元素は、ひ素、臭素、カドミウム、塩素、クロム、水銀、鉛、硫黄の8元素であり、RoHS指令の規制元素に対応している。試料は緑色のペレットであり、マトリックスは高密度ポリエチレンである⁽³⁸⁾。塩素・臭素は、Pigment Green 7 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$) および Pigment Green 36 ($C_{32}Br_6Cl_{10}CuN_8$) として混練されて

いる。

BCR-681の認証値は、14か所の試験所の定量値から求められた。塩素と臭素は、大半が中性子放射化分析法による定量で、滴定法と同位体希釈表面電離型質量分析法での定量が1か所ずつで行われた。BCR-681は1粒あたりおよそ10 mgの質量があり、認証書に記載された最少使用量は600 mgである。

BCR-681を分析した際のクロマトグラムの例を図2に示し、図3aに塩素、図3bに臭素の定量結果を示した。燃焼－イオンクロマトグラフ法による定量値は塩素・臭素ともに認証値と不確かさの範囲内で一致した。値に付随するバーは拡張不確かさ（包含係数 $k=2$ ）である。また、BCR-681に含まれる塩素を分析した際の不確かさを見積もり、バジェット表を表7に、臭素を分析した際のバジェット表を表8に示した。主な不確かさ要因は、繰り返し性のほか、検量線の不確かさおよび液面センサーによる希釈の不確かさである。

6.4.2 NMIJ CRM 8137-a

NMIJ CRM 8137-aは、2013年から産業技術総合研究所計量標準総合センターが頒布している臭素分析用PP樹脂ペレットの認証標準物質である⁽³⁹⁻⁴⁰⁾。全臭素の含有量が認証されているが、カドミウム、クロム、水銀、鉛も含まれている。ペレットは薄黄色で1粒あたりの質量はおよそ10 mgである。臭素は、臭素系難燃剤のDBDEとして混練されている。また、臭素の認証値は、硝酸マイクロ波分解・同位体希釈誘導結合プラズマ質量分析法と中性子放射化分析法によって求められた。最少使用量は1粒である。

NMIJ CRM 8137-aを分析した際のクロマトグラムの例を図4に示した。燃焼－イオンクロマトグラフ法による定量結果は図5に示したが、塩素および臭素の定量値

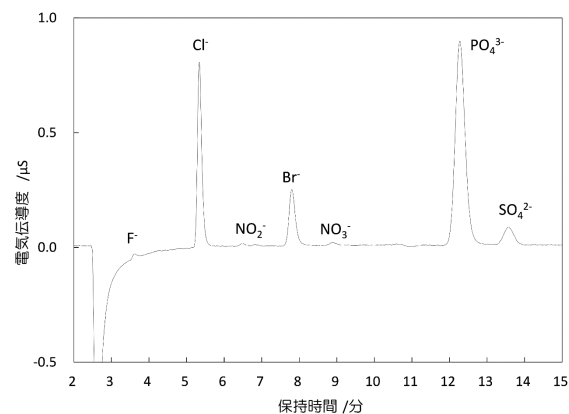


図2 BCR-681分析時のクロマトグラム

は認証値と不確かさの範囲内で一致した。値に付随するバーは拡張不確かさ（包含係数 $k=2$ ）である。さらに、認証に用いた中性子放射化分析法および同位体希釈質量分析法による臭素の値とも不確かさの範囲で一致した。表 9 に燃焼－イオンクロマトグラフ法による NMIJ CRM 8137-a 中の臭素を分析した際の不確かさのバジェット表を示した。燃焼－イオンクロマトグラフ法の拡張不確かさは相対値で 1.9 % であるのに対して、中性子放射化分析法は 1.7 %，同位体希釈質量分析法は 1.8 % であった⁴⁰⁾。

6. 4. 3 プラスチック製認証標準物質の分析から得られた知見

BCR-681 と NMIJ CRM 8137-a の燃焼－イオンクロマトグラフ法による塩素と臭素の定量値は、認証値と不確かさの範囲で一致していると同時に、認証値より不確かさが小さい。これより、認証値と同等以上の精度でハロゲンを定量できたといえる。BCR-681 のマトリックスは

PE 樹脂、NMIJ CRM 8137-a は PP 樹脂であるので、これらのプラスチックをマトリックスとする試料は本条件で高精度定量が可能であることが確認できた。また、NMIJ CRM 8137-a は臭素系難燃剤として臭素が添加されており、BCR-681 に含まれるような染料だけでなく難燃剤の分析も可能であることを確かめた。さらに、NMIJ CRM 8137-a の臭素については、放射化分析法お

表 7 燃焼－イオンクロマトグラフ法による BCR-681 に含まれる塩素分析におけるバジェット表

不確かさ要因	相対標準不確かさ (%)
繰り返し性 ($n=3$)	0.09
試料の秤量 (50 mg)	0.13
標準液の濃度	0.05
検量線	0.83
液面センサーによる希釈	0.42
合成標準不確かさ (相対値) (%)	0.94
拡張不確かさ (包含係数 $k=2$) (%)	1.9

表 8 燃焼－イオンクロマトグラフ法による BCR-681 に含まれる臭素分析におけるバジェット表

不確かさ要因	相対標準不確かさ (%)
繰り返し性 ($n=3$)	0.57
試料の秤量 (50 mg)	0.13
標準液の濃度	0.05
検量線	0.83
液面センサーによる希釈	0.42
合成標準不確かさ (相対値) (%)	1.10
拡張不確かさ (包含係数 $k=2$) (%)	2.2

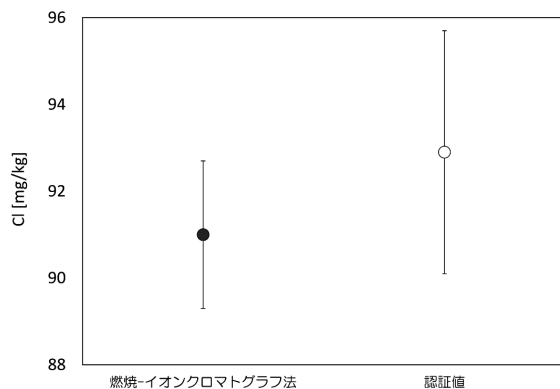


図 3a BCR-681 に含まれる塩素の認証値と燃焼－イオンクロマトグラフ法による定量値

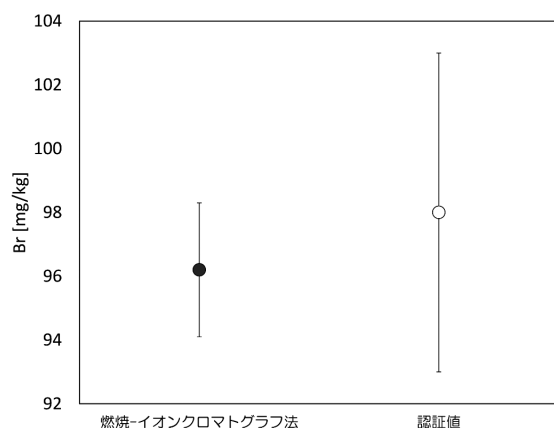


図 3b BCR-681 に含まれる臭素の燃焼－イオンクロマトグラフ法による定量値と認証値

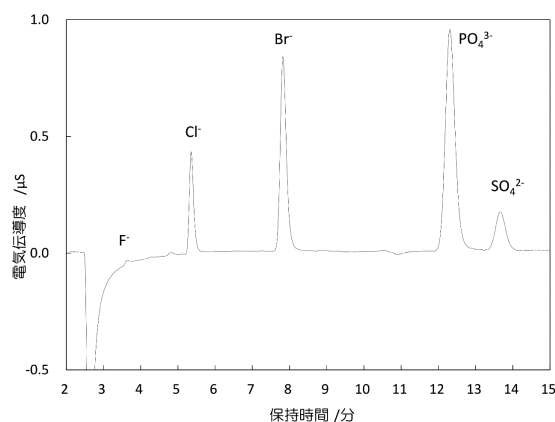


図 4 NMIJ CRM 8137-a 分析時のクロマトグラム

および同位体希釈質量分析法と定量値および不確かさの比較を行い、燃焼－イオンクロマトグラフ法は中性子放射化分析法および同位体希釈質量分析法とほぼ同等の性能を有することが確認できた。

今回は、PE樹脂とPP樹脂をマトリックスとした試料の測定について精度や不確かさを評価したが、マトリックスの違いは燃焼条件に多大な影響を与えるので、多様な試料の精度や不確かさを評価するためには、試料ごとに分析条件を検討して最適化された分析を行う必要がある。

6.5 燃焼－イオンクロマトグラフ法の課題

燃焼－イオンクロマトグラフ法は、手軽で簡便なハロゲン分析法として普及しているが、課題が残されている。まず6.3に述べたように回収率の問題が挙げられる。また、内標準法が使用できない場合における希釈の不確かさが無視できないため、内標準法の高度化あるいは希釈法の改善等が必要となる。さらに、ハロゲンの高精度定量法は限られており、燃焼－イオンクロマトグラフ法による分析が想定された認証標準物質がほとんどないこ

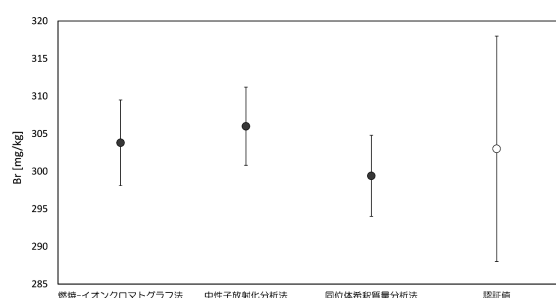


図5 NMIJ CRM 8137-aに含まれる臭素の認証値と各分析法による定量値

表9 燃焼－イオンクロマトグラフ法による NMIJ CRM 8137-aに含まれる臭素分析におけるバジェット表

不確かさ要因	相対標準不確かさ (%)
繰り返し性 (n=3)	0.06
試料の秤量 (50 mg)	0.13
標準液の濃度	0.05
検量線	0.83
液面センサーによる希釈	0.42
合成標準不確かさ (相対値) (%)	0.94
拡張不確かさ (包含係数 k=2) (%)	1.9

とから、燃焼イオンクロマトグラフ法で得られたハロゲンの定量値の妥当性を確認する手段がありませんことが課題である。

7. ハロゲン分析用標準物質の現状と今後必要とされる標準物質

ここまで、ハロゲン濃度に関する規制とハロゲンの分析法について述べた。分析法の規格では、指定の標準物質等を利用してバリデーションを行うよう記載されていることがある。本章では、工業材料中のハロゲン分析に対応した標準物質の現状について調査し、今後必要な標準物質の条件について考察した。

7.1 ハロゲン分析用標準物質の現状

一般に標準物質には、純物質系標準物質と組成標準物質がある。材料分析を行う場合、組成が類似した標準物質を試料と併行して分析することで分析法の妥当性を有効に評価できる。こうした利点から、目的成分および測定法に対応した多数の材料系組成標準物質が開発、頒布されている。2014年12月現在、国家計量標準機関から供給されている製品中の有害物質分析に対応した認証標準物質の例を表10に示した。

表7に示した認証標準物質は多様である。化学分析用のペレット状のプラスチック標準物質が多い中、IEC 62321でスクリーニング法として規定されている蛍光X線測定用のディスク状のプラスチック標準物質も数種類頒布されている。また、マトリックスがガラスやペイント材料といった標準物質もあるが、プラスチック系の認証標準物質が圧倒的に多い。ペレット状のプラスチック標準物質は、以下のような工程で生産されることが多い^{(38), (41)}。まず、マトリックスのプラスチックに添加材として試薬を加えて混合し、加熱して押出混練を行う。混練後の物質を混合し、加熱して押出混練を繰り返し、目的の形状に整える。化合物によっては混練の過程で分解してしまい、目的の化合物としての濃度が低下することもあるので注意が必要である。この場合、化合物としての濃度がハロゲン総量から考えられる濃度に対して低くなる。

EU標準物質計測研究所(IRMM)では、RoHS指令の制定前よりプラスチック標準物質の開発を行っている。VDA-001~004は1993年に頒布が開始された。また、2001年に頒布されたBCR-680および681が、2004年のロット更新時にERM-EC680および681と名前を変え、さらに2007年、3成分(Sb, Sn, Zn)を新たに追加して

生産された ERM-EC680k および 681k となり、現在に至っている。

表に示した国家計量標準機関以外でも、学会・民間から有害物質分析用標準物質が頒布されている。海外機関としては ARMI (Analytical Reference Material Corporation), Analytical Service Inc, Flaxane 等がある。また、国内では (公社) 日本分析化学会, JFE テクノリサーチ (株), PANalytical, (株) 日立ハイテクサイエンス, (株) 住化分析センター, 環境保全研究会, 住友金属テクノロジー (株) 等から標準物質が供給されている⁴²⁾⁻⁴³⁾。

7.2 必要とされる標準物質

2013 年の IEC 62321 の改訂により、燃焼－イオンクロマトグラフ法が臭素系難燃剤のスクリーニング法に規定されたことはすでに述べたとおりである。ハロゲンの

分析法として燃焼－イオンクロマトグラフ法を用いる際、回収率の確認、燃焼条件の確認、吸収液による捕集状態の確認、イオンクロマトグラフの分離の確認が必要である。実際の試料のマトリックスと類似した標準物質を用いることで、これらを同時に行うことができる。つまり、分析法のバリデーションには標準物質が有効である。

ハロゲン分析用の標準物質を新規に開発する場合は、いくつかの満たすべき条件がある。まず、臭素と塩素だけでなく、ふっ素、よう素も含むべきである。4 元素のスクリーニングを定めた公定法が存在し、同時定量が可能であるため、ハロゲン 4 元素の認証値がある標準物質は有用である。

標準物質のマトリックスとしてはプラスチックを欠くことができない。電気・電子機器には非常に多くのプラ

表 10 国家計量標準機関から供給されている認証標準物質の例

標準物質名	供給機関	マトリックス・形状	認証成分	備考
ERM-EC590	IRMM	ポリエチレンペレット	PBDEs, Sb	
ERM-EC591	IRMM	ポリプロピレンペレット	PBDEs, Sb	
ERM-EC680k	IRMM	ポリエチレンペレット	As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S, Sb, Sn, Zn	低濃度
ERM-EC681k	IRMM	ポリエチレンペレット	As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S, Sb, Sn, Zn	高濃度
BCR-664	IRMM	ガラスプレート	As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, Pb, Sb, Se	
VDA-001~004	IRMM	ポリエチレンペレット	Cd	
NMIJ CRM 8102-a	NMIJ / AIST	ABS ペレット	Cd, Cr, Pb	低濃度
NMIJ CRM 8103-a	NMIJ / AIST	ABS ペレット	Cd, Cr, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8105-a	NMIJ / AIST	ABS ディスク	Cd, Cr, Pb	低濃度
NMIJ CRM 8106-a	NMIJ / AIST	ABS ディスク	Cd, Cr, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8108-b	NMIJ / AIST	ポリスチレンディスク	DBDE	
NMIJ CRM 8109-a	NMIJ / AIST	ポリ塩化ビニルディスク	DBDE	
NMIJ CRM 8110-a	NMIJ / AIST	ポリスチレンディスク	DBDE	
NMIJ CRM 8112-a	NMIJ / AIST	ABS ペレット	Cd, Cr, Hg, Pb	低濃度
NMIJ CRM 8113-a	NMIJ / AIST	ABS ペレット	Cd, Cr, Hg, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8115-a	NMIJ / AIST	ABS ディスク	Cd, Cr, Hg, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8116-a	NMIJ / AIST	ABS ディスク	Cd, Cr, Hg, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8123-a	NMIJ / AIST	ポリ塩化ビニルペレット	Cd, Cr, Hg, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8133-a	NMIJ / AIST	ポリプロピレンペレット	Cd, Cr, Hg, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8136-a	NMIJ / AIST	ポリプロピレンディスク	Cd, Cr, Hg, Pb	高濃度
NMIJ CRM 8137-a	NMIJ / AIST	ポリプロピレンペレット	Br	
NMIJ CRM 8155-a	NMIJ / AIST	ABS 角板	PFOS	
NMIJ CRM 8202-a	NMIJ / AIST	鉛フリーはんだ	Pb, Ag, Cu	Pb 低濃度
NMIJ CRM 8203-a	NMIJ / AIST	鉛フリーはんだ	Pb, Ag, Cu	Pb 高濃度
SRM 89	NIST	ガラス粉末	SiO ₂ , PbO, CdO 等 17 成分	
SRM 610~617	NIST	水ガラス	Pb, Cr, As 等 15 元素	
SRM 1413	NIST	ガラスプレート	PbO, AsO ₅ , As ₂ O ₃ , Cl 等 14 成分	
SRM 1833	NIST	ガラスフィルム	Fe, Pb, K, Si, Ti, Zn	XRF 用
SRM 2570~2576	NIST	ペイント材料フィルム	Pb	XRF 用
SRM 2580~2582, 2589	NIST	ペイント材料粉末	Pb	
BAM H010	BAM	ABS ペレット	Pb, Br, Cd, Cr	
113-03-001	KRISS	ポリスチレンペレット	PBDE	
113-03-002	KRISS	ポリスチレンディスク	PBDE	XRF, CIC 用
113-03-005	KRISS	エポキシ樹脂	PBDE	

スチック部品が使われており、リサイクルされる廃プラスチックに規制対象物質が使用されている可能性は十分にある。それは、かつてプラスチックの製造過程において、意図的に臭素系難燃剤が添加されていたためである。こうした背景から、プラスチック中のハロゲン濃度の分析ニーズは高い。特に、ABS樹脂とポリカーボネートは工業材料として広く使用されており、これらは標準物質のマトリックスにふさわしい。

さらに、ハロゲン分析に用いる標準物質の中の共存成分にも十分に配慮すべきである。RoHS 指令対応の既存の標準物質の多くは、臭素だけでなく RoHS 指令で規制されている Cd, Cr, Hg, Pb といった重金属も含んでいる。多く用いられる燃焼－イオンクロマトグラフ法を想定すれば、燃焼装置部の石英管は重金属によって劣化し、測定値の再現性や値そのものの正確性に影響する。また、他にも成分によっては吸収液にトラップされて内標準と反応することによって定量結果に影響を与え、分析条件によっては分析対象成分や内標準のピークの妨害になる可能性もある。このような理由から、金属等のハロゲン以外の成分はできるだけ共存させない方がよい。

以上から、工業材料中のハロゲンの分析のためには、主要な方法として燃焼－イオンクロマトグラフ法を想定するならば、電気・電子機器によく使われるプラスチックをマトリックスとし、ふっ素、塩素、臭素、よう素の認証値が与えられ、金属を含まない標準物質の開発が最優先課題であると考えられる。

開発にあたっては、プラスチックの種類を決定し、選択したマトリックス中で長期間安定かつ均質に存在できる有機ハロゲン化合物を用いて候補標準物質を作成しなくてはならない。値付けには燃焼イオンクロマトグラフ法だけではなく放射化分析法あるいは同位体希釈法を用いた分析を行い、複数の手法によって定量する必要がある。現状では、燃焼イオンクロマトグラフ法の不確かさは塩素と臭素に関しては 6.4.2 に示したように放射化分析法および同位体希釈質量分析法とおよそ同等の性能が得られており、燃焼イオンクロマトグラフ法による値付けは可能であると考えている。

8. まとめ

RoHS 指令の改訂が最近行われ、製品・原料中のハロゲン分析がますます重要視されるようになってきた。本調査研究では、こうした国際的なハロゲンの規制等の調査から始め、ハロゲンの高精度分析法、RoHS 指令対応標準物質についての調査を踏まえて今後必要とされる標

準物質について考察した。PFOS, PBDE をはじめとした有害有機ハロゲン化合物の国際的な規制は今後も増えることが予想され、ハロゲン分析の重要性が高まると考えられる。特にプラスチックはリサイクルが推進されており、国産のプラスチックのみならず海外で生産されたプラスチックが混入したリサイクル製品もある。円滑な取引のためにも、工業材料中のハロゲン含有量が規制に適合しているのかどうかを正確な分析によって確認することが求められる。

ハロゲンの分析法はいくつかあるが、どの分析法にもメリット・デメリットがある。数ある分析法の中で燃焼－イオンクロマトグラフ法が注目されている。燃焼－イオンクロマトグラフ法は、近年複数の国内・国際規格で規格化され、関心が高まっている。この手法は、試料形態によらず簡便かつ効率的に分析できる優れた手法であるが、バリデーションのための標準物質が不足している。今後、本調査研究の内容を踏まえて、燃焼－イオンクロマトグラフ法の高度化および、燃焼－イオンクロマトグラフ法を想定した標準物質の開発に取り組みたい。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、ご指導頂きました三浦勉無機標準研究室長、日置昭治無機分析科長、ならびに貴重なアドバイスを頂きました無機標準研究室の皆様へ深く感謝いたします。

参考文献

- 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 (2002)
- 2) JPCA-ES01-2003 ハロゲンフリー銅張積層板試験方法、日本電子回路工業会 (2003)
- 3) WHO, Dioxins and their effects on human health (2010) <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/>
- 4) OSPAR Commission, OSPAR Background Document on Perfluorooctane Sulphonate (2006)
- 5) Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M. K. So, S. Taniyasu, P. K.S. Lam, K. Kannan: Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemi-

- cals in water, *J. Chromatogr. A*, 1143 pp.98-104 (2007)
- 6) Y. Miyake, N. Yamashita, M. K. So, P. Rostkowski, S., Taniyasu, P. K.S. Lam, K. Kannan: Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach for the determine of known and unknown orgnofluorine compounds, *J. Chromatogr. A* 1154 pp.214-221 (2007)
 - 7) 谷保佐知, 羽成修康, 堀井勇一, 山下信義 有害化学物質の環境分析法の標準化－最先端の分析技術を用いた国際的化学品管理への貢献－, *Synthesiology* Vol.5 No.4 (2012)
 - 8) Directive 2006/122/EC of the European parliament and of the council of 12 December 2006 amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluoro octane sulfonates) (2006)
 - 9) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2001) http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf
 - 10) Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC (2006)
 - 11) 大畑昌輝, 日置昭治, 三浦勉, 松山重倫, 衣笠晋一 環境配慮設計のためのプラスチック認証標準物質の開発－RoHS 指令対応重金属分析用プラスチック認証標準物質の開発を例として－, *プラスチック* 第 64 巻 7 号 (2013)
 - 12) Directive 2011/65/EU of the European parliament and of the council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (2011)
 - 13) DIRECTIVE 2012/19/EU of the European parliament and of the council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (2012)
 - 14) IEC 61249-2-21 Edition 1.0 2003-12 Materials for printed boards and other interconnection structures – Part 2-21: Reinforced base materials, clad and unclad – Polyimide, brominated epoxide modified or unmodified, woven E-glass reinforced laminated sheets of defined flammability (vertical burning test), copper-clad (2003)
 - 15) IPC-4101B Specification for Base Materials for Rigid and Multilayer Printed Boards (2006)
 - 16) JEITA ET-7304A: 2010 ハロゲンフリーはんだ材料の定義, 電子情報技術産業協会 (2010)
 - 17) IEC 62321 Edition 1.0 2008-12 Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers) (2008)
 - 18) EN 14582 Edition 2007-05 Characterization of waste – Halogen and sulfur content Oxygen combustion in closed systems and determination methods (2007)
 - 19) ASTM D 7359-13 Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC) (2013)
 - 20) JIS K 7392: 2009 廃プラスチック－全臭素分析試験方法, 日本工業標準調査会 (2009)
 - 21) IEC 62321-3-2 Edition 1.0 2013-06 Determination of certain substances in Electrotechnical products – 3-2: Screening – Total bromine in polymers and electronics by Combustion – Ion – Chromatography
 - 22) ASTM D 5987- 96 (2007) Standard Test Method for Total Fluorine in Coal and Coke by Pyrohydrolytic Extraction and Ion Selective Electrode or Ion Chromatograph Methods
 - 23) IPC TM-650 2.3.35 Halide Content, Quantitative (Chloride & Bromide) (2006)
 - 24) IEC 61189-2 Edition 2.0 2006-05 Test methods for electrical materials, Printed boards and other interconnection structures and assemblies – Part 2: Test methods for materials for interconnection structures
 - 25) JIS R 1616: 2007 ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法, 日本工業標準調査会 (2007)
 - 26) JIS R 1603: 2007 ファインセラミックス用窒化けい素微粉末の化学分析方法, 日本工業標準調査会 (2007)
 - 27) JIS R 9301-3-11: 1999 アルミナ粉末—第 3 部: 化学分析方法—11: ふっ素の定量, 日本工業標準調査会 (1999)
 - 28) M. J. T. Milton: The mole, amount of substance and

- primary methods Metrologia 50 pp.158-163 (2013)
- 29) 久保田正明編著 化学分析・試験に役立つ 標準物質活用ガイド, 丸善 p.91 (2009)
 - 30) JIS K 0127: 2013 イオンクロマトグラフィー通則, 日本工業標準調査会 (2013)
 - 31) JIS K 6233-1: 1988 ゴム—全硫黄の定量—第1部: 酸素フラスコ法, 日本工業標準調査会 (1988)
 - 32) 本間春雄, 鈴木啓子, 吉田睦子, 築島久子 燃焼管燃焼法—イオンクロマトグラフィーによる有機化合物中のフッ素, 塩素及び臭素の同時定量, 分析化学 vol.35 pp. 536-541 (1986)
 - 33) Y. Miyake, M. Kato, K. Urano: A method for measuring semi- and non-volatile organic halogens by combustion ion chromatography, J. Chromatogr. A 1139, pp.63-69 (2007)
 - 34) 山下信義, 従来より数百倍高感度な総フッ素分析装置を開発 産総研 TODAY vol.2008-01 p.28 (2008)
 - 35) 米沢伸四郎, 黒澤達也, 松江秀明 機器中性子放射化分析法による窒化ケイ素中痕跡フッ素の迅速定量, 分析化学 vol.47 pp.829-834 (1998)
 - 36) S. Sekimoto, M. Ebihara: Accurate determine of chlorine, bromine, and iodine in Sedimentary rock reference samples by radiochemical neutron activation analysis and a detailed comparison with inductively coupled plasma mass spectrometry literature data, Anal. Chem. vol.85, No.13 pp.6336-6341 (2013)
 - 37) B. Schnetger, Y. Muramatsu: Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively chromatography for measurement, Analyst vol.121 pp.1627-1631 (1996)
 - 38) A. Lamberty, W. Van Borm, Ph. Quevauviller The certification of mass fraction of As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb and S in two polyethylene CRMs BCR-680 and BCR-681 Report EUR 19450 EN (2001)
 - 39) 独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 標準物質認証書 認証標準物質 NMIJ CRM 8137-a 臭素分析用 PP樹脂ペレット 標準物質 認証書 (2013) https://www.nmij.jp/service/C/crm/70/8137a_J.pdf
 - 40) M. Ohata, T. Miura: Accurate determination and certification of bromine in plastic by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, Anal. Chem. pp.23-30 (2014)
 - 41) 大畑昌輝, 倉橋正保, 日置昭治, 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, 分析化学 vol.57 No.6, pp.417-426 (2008)
 - 42) 久保田正明編著 化学分析・試験に役立つ 標準物質活用ガイド, 丸善 p.291 (2009)
 - 43) 中野和彦, 中村利廣 WEEE/RoHS 指令対応標準物質, ぶんせき vol.12 pp.685-690 (2005)