レーザ誘起プラズマ発光分析法による プラスチック中の微量重金属の分析

陳 葆中*・葛谷 幹夫*・安田 剛大**

*中部大学工学部電子情報工学科 春日井市松本町1200 (〒487-8501)

**リンナイ株式会社 愛知県丹羽郡大口町秋田西八丁 2-1 (〒480-0132)

(2006年 3 月 9 日 受理)

Quantitative Analysis of Trace Heavy Metals in Plastics
by Laser-Induced Plasma Spectroscopy

Baozhong CHEN*, Mikio KUZUYA*, and Tkahiro YASUDA**

*Department of Electronics and Information Engineering, College of Engineering, Chubu University,
1200 Matsumoto, Kasugai, Aichi 487-8501

**Rinnai Co. Ltd., 2-1 AkitanishiHachicho, Oguchi, Niwa-gun, Aichi 480-0132

(Received March 9, 2006)

A quantitative analysis of trace heavy metals (lead, cadmium, mercury, and chromium) in plastics was carried out with laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). A Q-switched Nd:YAG laser beam (pulse energy, 90 mJ; pulse width, 10 ns; repetition rate, 10 Hz) was focused on plastic samples in an argon atmosphere at a pressure of 10 Torr, and the emission spectra of the laser-induced plasma were measured using time-resolved spectroscopy. The experimental results showed that time-resolved measurement of a spectrum with a delay time of 0.4 μ s after the laser pulse was effective for reducing the effect of the spectral interference with matrix as well as the background. Under the above conditions, the standard plastic samples (polyethylene and polyvinyl chloride) were analyzed for trace elements of lead, cadmium, mercury, and chromium, and the linear calibration curves with a slope of unity were obtained. The detection limits are plastic material and element-dependent, but are on the order of 10 ppm.

Keywords: laser-induced plasma spectroscopy; Nd:YAG laser; trace heavy metal; plastic sample; argon gas.

1. 緒 言

近年、産業廃棄物等による環境汚染が深刻な問題となり、環境規制も厳しくなっている。ヨーロッパ連合 (EU) では、廃電気電子機器リサイクル (WEEE) に関する指令および特定有害物質の使用制限 (RoHS) 指令により、2006年 7 月以降、電気・電子機器における有害 6 物質 (鉛、カドミウム、水銀、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル、ポリ臭化ジフェニルエーテル) の使用が規制される¹⁾。このため、これら有害元素規制に対する対策と分析法が必要不可欠になってきている。現在、RoHS 対象物質の分析には ICP 発光分析法や原子吸光分析法が公定法として用いられているが、これらの分析法は試料の溶液化等の前処理に時間と労力を必要とし、精度の高い分析には高度の技術と装置の維持管理が要求される。このため、最

近、試料を前処理せずそのまま分析できる蛍光 X 線分析法が注目されている。蛍光 X 線分析法は、ICP 発光分析法に比べて感度面で劣るものの、迅速性、簡便性に優れ、電気電子製品の有害元素をチェックするためのスクリーニング分析法として利用されつつある。

ところで、レーザ誘起プラズマ発光分光分析法 (LIPS: Laser-Induced Plasma Spectroscopy)²⁻⁴⁾は、1) 試料は導体、絶縁体を問わず分析でき、また特殊な前処理をせずに直接分析できる、2) 局所分析 (直径数 μ m ~ 数百 μ m) が可能なため極微量の試料でも分析できる、3) 操作が簡単で分析所要時間も短い、などの特徴を有する。このため、LIPS は RoHS 対象物質のスクリーニング分析法としての利用が期待できる。著者らは、これまでに高性能 LIPS システムを開発するとともに、定量分析に最適な分析条件等を明らかにしてきた⁵⁻¹²⁾。現在、開発した LIPS システム

を用いて RoHS 対象物質の分析を試みており、前報¹³⁾で電気電子製品に広く使用されているプラスチック中の鉛の定量分析が可能なことを報告した。その後、鉛の分析結果を基に、カドミウム、水銀およびクロムの分析を行った。

本論文では、LIPS によるプラスチック中の微量有害重金属の定量分析結果について報告する。プラスチック試料としてポリエチレンとポリ塩化ビニル標準試料を用い、スペクトル測定に時間分解測光法を適用して微量重金属元素の鉛、カドミウム、水銀およびクロムを分析し、検量線を作成した。その結果、10 Torr のアルゴン雰囲気中で、レーザー照射後 $0.4\ \mu\text{s}$ 以降の発光プラズマからのスペクトル線強度を測定することにより、検量線は原点を通る直線となり、プラスチック中の微量重金属の定量分析が可能ながかった。

2. 実験

2.1 装置と方法

実験に使用した LIPS システムは、鉛の分析に用いたものと同様で、その構成を Fig. 1 に示す。レーザーは Nd:YAG レーザを Q スイッチモードで動作させ、焦点距離 50 mm の対物レンズで試料上に集光照射する。レーザー生成プラズマは集光レンズ（焦点距離：50 mm）により光ファイバー入射面に置かれたアパーチャ上に 1:1 で結像される。光ファイバーの出力は 2 分岐となっており、2 台の分

光器に接続されている。1 台は焦点距離 1.25 m の Czerny-Turner 型分光器 (JEOL JSG-125; グレーティング 1200 本/mm, 逆線分散度 $0.62\ \text{nm/mm}$) で、光検出器にゲート機能付きフォトダイオードアレイ (Tracor Northern TN-6144; 有効素子数 714, 素子サイズ $25\ \mu\text{m} \times 2.5\ \text{mm}$) を使用し、スペクトルの時間分解測定が可能である。スペクトルデータの収集・処理には、セキテックノトロン社の OMD-V (14 bit A/D) を用いた。他の 1 台は焦点距離 0.25 m の分光器 (NIKON P-250; グレーティング 1200 本/mm, 逆線分散度 $3\ \text{nm/mm}$) で、光検出器に光電子増倍管 (PMT) を使用した。PMT の出力はデジタルオシロスコープに送られ、スペクトル線強度の時間変化の測定および時間分解測定用ゲートパルスの設定を行う。なお、レーザー発振と各周辺装置の動作タイミングは、著者の研究室で製作したパルスジェネレータにより制御する。

試料室は大きさ $8\ \text{cm} \times 8\ \text{cm} \times 8\ \text{cm}$ の真空容器で、上部にレーザー入射用ガラス窓 ($20\ \text{mm}\phi$)、4 側面にはプラズマ観測や発光スペクトル測定用のガラス窓 ($40\ \text{mm}\phi$) が設けてある。試料室にはガス導入・排気システムが接続されており、各種雰囲気条件で分析が可能である。試料ステージはステッピングモーターにより回転でき、レーザーショット毎に新しい試料表面を分析できる。

なお、実験条件は鉛の分析の場合と同様で、レーザーパルスエネルギーは $90\ \text{mJ/pulse}$ 、雰囲気ガスは 10 Torr のア

Fig. 1 Schematic diagram of the laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) system.

Table I Elemental composition of standard plastic samples

Polyethylene sample						
ACPE	Pb0310050	Pb0310107	Pb0310308	Pb0310674	Pb0311275	
Pb (ppm)	5	10.7	30.8	67.4	127.5	
	VDA001	VDA002	VDA003	VDA004		
Cd (ppm)	40.9	75.9	197.9	407		
	BCR-680	BCR-681				
Cr (ppm)	114.6	17.7				
Polyvinyl chloride sample						
	PVC31	PVC32	PVC33	PVC34	PVC35	PVC36
Pb (ppm)	28	53	110	290	530	1120
Cd (ppm)	24	50	99	240	490	1000
Cr (ppm)	24	44	84	210	370	1020
	PVC41	PVC42	PVC43	PVC44	PVC45	PVC46
Hg (ppm)	26	51	130	290	630	1250

ルゴンを用い、プラズマ観測用アパーチャは穴径 3 mm で、その中心を試料上方 2.5 mm にセットした¹³⁾。

2.2 標準試料

プラスチック標準試料として、以下の 5 種類を使用した。ポリエチレン標準試料には、多摩分析センターの ACPE シリーズ、ヨーロッパ委員会 (European Commission) の VDA シリーズおよび BCR シリーズを用いた。また、ポリ塩化ビニル標準試料には、多摩分析センターの PVC30 および PVC40 シリーズを用いた。Table I に各プラスチック標準試料の元素濃度を示す。

3. 実験結果

Fig. 2(a) は、LIPS によりポリエチレン (PE) 試料とポリ塩化ビニル (PVC) を分析して得られたスペクトルの一例で、プラズマの全発光時間にわたって観測して得られたカドミウム (Cd I 361.05 nm) のスペクトル線である。ポリエチレン試料には VDA004 (Cd : 407 ppm) を、ポリ塩化ビニル試料には PVC 36 (Cd : 1120 ppm) を用いた。この結果から分かるように、LIPS によるプラスチックの分析では、観測されるスペクトルはかなり強いバックグラウンドが生じ、また分析線によってはその近傍に母体による妨害線が現れ、微量元素のスペクトル線強度の正確な測定が困難となる。前報¹³⁾の鉛の分析結果から、このバックグラウンド等の影響を除去するには、スペクトルの時間分解測光が有効なことが示されている。Fig. 2(b) は、時間分解測光法を適用した結果の一例で、レーザー照射後 0.4 μ s 以降の発光プラズマを観測して得られたスペクトルであるが、発光初期のバックグラウンドの影響が著しく減少し、特にポリ塩化ビニル試料の場合は母体による妨害線の影響が除去され、カドミウムのスペクトル線が明瞭に観測できることが分かる。

そこで、まず試料にポリエチレン標準試料を用い、時間分解測光法を適用して、プラズマ観測開始までの遅延時間 (T_d) を変化させながらスペクトル線強度 (ピーク強度) を測定し、検量線を作成した。Fig. 3 は、ポリエチレン標準試料 VDA シリーズを分析して得られたカドミウムの検量線で、遅延時間は (a) 0 μ s、(b) 0.4 μ s および (c) 0.8 μ s である。スペクトル測定のゲート幅 (T_g) はプラズマの寿命より長くとり、 $T_g = 10 \mu$ s 一定とした。(a) の遅延時間 $T_d = 0 \mu$ s の場合、Fig. 2(a) で示したように、スペクトルはバックグラウンドが強く、しかもカドミウムのスペクトル線 (Cd I 361.05 nm) は母体によるブロードなスペクトルの干渉を受けるため、これらの影響を補正してスペクトル線強度を求めた。しかし、カドミウムの濃度が低くなるとスペクトル線の識別が困難となり、正確なバックグラウンドの補正ができず、カドミウムの濃度が最も低い VDA001 (Cd : 40.9 ppm) 試料では明瞭なカドミウムのスペクトル線が観測できなかった。これに対して、(b) の遅延時間 $T_d = 0.4 \mu$ s の場合、スペクトルはバックグラウンドの影響が少なく、カドミウムのスペクトル線強度は元素濃度に比例して増加し、検量線は原点を通る直線となった。しかし、更に遅延をかけて (c) $T_d = 0.8 \mu$ s とした場合、スペクトル線強度が減少して低濃度のカドミウムの分析が困難となり、しかもスペクトル線強度は元素濃度に比例して増加しない。この原因は、遅延時間を大きくしすぎると、バックグラウンドだけでなく、カドミウムのスペクトルの発光初期部分も除去されるためと考えられる。

以上の結果から、時間分解測光法を用いて、レーザー照射後 0.4 μ s 以降の発光プラズマからのスペクトル線強度を測定することにより、カドミウムの定量分析が可能になることが分かる。そこで、この結果を基に、ポリエチレン標準試料 ACPE シリーズおよび BCR シリーズを用いて、鉛とクロ

Fig. 2 Emission spectra of the Cd I 361.05 nm line observed with delay times (T_d) of (a) 0 μ s and (b) 0.4 μ s after the impact of the laser pulse in argon at 10 Torr. The samples are polyethylene (PE) VDA004 (Cd content 407 ppm) and polyvinyl chloride (PVC) PVC36 (Cd content 1000 ppm), respectively.

ムの分析を行った。Fig. 4は、時間分解測光法(遅延時間 $T_d = 0.4 \mu$ s)を用いて得られた(a)鉛(分析線: Pb I 405.78 nm)と(b)クロム(分析線: Cr I 361.05 nm)の検量線である。いずれの場合も、スペクトル線強度は元素の濃度に比例して増加し、検量線は原点を通る直線となり、ポリエチレン中の鉛とクロムの定量分析が可能なが分かる。なお、今回の分析で検量線作成に使用できた各元素の最低濃度は、鉛は10.7 ppm、カドミウムは40.9 ppm、クロムは17.7 ppmであった。

次に、ポリ塩化ビニル中の微量重金属の分析を行った。鉛、カドミウムおよびクロムの分析には標準試料 PVC30 シリーズを、水銀の分析には標準試料 PVC40 シリーズを使用し、スペクトル線強度測定には、ポリエチレンの場合と同様、時間分解測光法(遅延時間 $T_d = 0.4 \mu$ s)を用いた。Fig. 5に(a)鉛、(b)カドミウム、(c)クロムおよび(d)

水銀を分析して得られた検量線を示す。水銀の分析線は Hg I 253.65 nm で、それ以外の元素の分析線は、ポリエチレンの場合と同じである。いずれの元素についても、スペクトル線強度と元素濃度の間に比例関係が成立し、検量線は原点を通る直線となる。以上の結果から、ポリ塩化ビニル中の鉛、カドミウム、クロムおよび水銀の定量分析が可能なが分かる。なお、本分析実験で、試料 PVC31 (Pb: 28 ppm, Cd: 24 ppm, Cr: 24 ppm) の鉛、カドミウム、クロムのスペクトル線および PVC41 (Hg: 26 ppm) の水銀のスペクトル線は、強度が弱く再現性も悪いため、検量線作成に使用できなかった。

以上の分析結果から、10 Torr のアルゴン雰囲気中で、レーザ照射後 0.4 μ s 以降の発光プラズマのスペクトル線強度を測定することにより、プラスチック中の有害重金属である鉛、カドミウム、水銀およびクロムの定量分析が可能

Fig. 3 Calibration curves for the analysis of cadmium (Cd I 361.05 nm) in polyethylene samples (VDA series) obtained with delay times (T_d) of (a) $0 \mu s$, (b) $0.4 \mu s$, and (c) $0.8 \mu s$ after the impact of the laser pulse in argon at 10 Torr.

Fig. 4 Calibration curves for the analysis of lead (Pb I 405.78 nm) and chromium (Cr I 425.43 nm) in polyethylene samples of ACPE series and BCR series, respectively obtained with a delay time of $0.4 \mu s$ after the impact of the laser pulse in argon at 10 Torr.

ppm 程度と推定される。また、本分析におけるスペクトル線強度は10回の測定の平均で、相対標準偏差は数%~10数%であった。

以上述べたように、LIPS 法によりプラスチック中の微量有害金属の定量分析が可能ことが確認できた。本分析法は、試料のセットと雰囲気アルゴンガスの導入に十数秒を要するのみで、後はレーザーを試料に照射すれば、ほぼリアルタイムで分析できる。このように、LIPS 法は極めて迅速かつ簡便な分析法で、RoHS 指令規制対象物質のスクリーニング分析法としての利用が期待できる。今後は、電気電子機器に用いられている各種実試料を分析し、本分析法の有用性を明らかにしていく予定である。さらに、今回は雰囲気に減圧アルゴンガスを用いたが、分析の迅速性、実用性の点から大気中での分析は魅力的であり、現在この

なことが分かった。なお、本分析法によるプラスチック中の金属元素の検出下限は、プラスチック母材および元素によって異なるが、今回の分析結果から、約10 ppm~数10

Fig. 5 Calibration curves for the analysis of lead (Pd I 405.78 nm), cadmium (Cd I 361.05 nm), chromium (Cr I 425.43 nm) in PVC30 series, and mercury (Hg I 253.65 nm) in PVC40 series obtained with a delay time of 0.4 μ s after the impact of the laser pulse in argon at 10 Torr.

点について実験的検討が進行中である。

参考文献

- 1) DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, *Official Journal of the European Union* **46**, L37/19 (2003).
- 2) K. Laqua: "Analytical Laser Spectroscopy", Edited by N. Omenetto, p. 47 (1979), (J. Wiley & Sons, New York).
- 3) L. Moenke-Blankenburg (Ed.): "Laser Microanalysis" (1989), (J. Wiley & Sons, New York).
- 4) D. A. Cremers and L. J. Radziemski: "Laser-Induced Plasmas and Applications", Edited by L. J. Radziemski, R. W. Solarz, and D. A. Cremers, p. 351 (1989), (Marcel Dekker, New York).
- 5) M. Kuzuya and O. Mikami: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1568 (1990).
- 6) M. Kuzuya and O. Mikami: J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 493 (1992).
- 7) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami: Appl. Spectrosc. **47**, 1659 (1993).
- 8) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Sakanashi, T. Takemoto, and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn. **43**, 80 (1994).
- 9) M. Kuzuya, J. Tanabe, and K. Suzuki: J. Spectrosc. Soc. Jpn. **46**, 293 (1997).
- 10) M. Kuzuya and H. Aranami: Spectrochim. Acta Part B **55**, 1423 (2000).
- 11) M. Kuzuya, M. Murakami, and N. Maruyama: Spectrochim. Acta Part B **58**, 957 (2003).
- 12) T. Yasuda, M. Murakami, and M. Kuzuya: J. Spectrosc. Soc. Jpn. **53**, 243 (2004).
- 13) 安田剛大, 葛谷幹夫: 分析化学 **54**, 637 (2005).