

1. 序

RoHS 指令においては、電子・電気機器について、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル (PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) の含有量に制限が設けられている。このうち、鉛、水銀、カドミウムについては、前処理として湿式分解が一般的に行なわれている。その中でも密閉容器とマイクロ波加熱を使った酸分解は、短時間で前処理が完了するため、有効な方法として利用されている。一方、PBB と PBDE については、前処理として溶媒抽出が行われる。現在のところ、従来から溶媒抽出法の基本として知られるソックスレー法を用いて、前処理が行なわれている場合が多い。本報告書においては、マイクロ波溶媒抽出法 (以下、MW 法) を用いて PBDE の抽出を行い、PBDE の分析の前処理に本法が有効であることを示した。

MW 法では、密閉容器内に試料と溶媒を共存させ、マイクロ波により加熱する。溶媒の沸点以上の高温で処理を行なうことにより、溶媒のマトリクスへの浸透を促し、また、溶解度を向上させることにより、短時間で高い回収率を得る。

2. 実験

(1) 試薬

トルエン (和光純薬工業 (株) 特級)、および、メタノール (和光純薬工業 (株) 特級) をそのまま用いた。

(2) 試料

ポリスチレン 2 種、ポリエステル、PBT 2 種の 5 つのポリマー試料から抽出を行った。このうち、ポリスチレン試料の 1 つは、認証標準物質 NMIJ CRM 8108-a 臭素系難燃剤含有ポリスチレンである。

(3) 装置

マイクロ波溶媒抽出は、Milestone 社製マイクロ波溶媒抽出装置 ETHOS 1 と石英ローター Q-20 (容器容量 45ml、最大耐圧 40 気圧) を使用して行った。赤外線センサーにより、石英容器の外表面の温度を測定

表 1. 認証標準物質 NMIJ CRM 8108-a

成分	DecaBDE
認証値濃度 (mg/kg)	317
拡張不確かさ (mg/kg)	14



図 1. ETHOS 1

し、抽出温度を制御した。抽出時には温度プロファイルを指定し、これを実現するようにマイクロ波の出力は自動調節される。

(4) MW 法

① 5 本の石英容器を用意し、各試料を約 0.1g ずつ秤量した。

② 各容器に抽出溶媒として、メタノール 7ml とトルエン 7ml を加えた。

③ 各容器をそれぞれ密閉し、5 本の容器をマイクロ波溶媒抽出装置のキャビティにセットした。

④ マイクロ波加熱プログラムにより加熱を行った。10 分間で 110°C まで加熱し、20 分間温度を維持した。

⑤ 加熱終了後、20 分間の空冷を行なった。

⑥ 溶液温度が沸点を下回っていることを確認した上で、容器を開けて、サンプル瓶に回収した。試料も一緒に、サンプル瓶に洗い移した。

(5) ソックスレー法

対照実験としてソックスレー法を用いた抽出を行った。試料は比較対象である MW 法と同量とし、トルエンは 150ml を用いた。抽出時間は 16 時間とした。

(6) 分析

①濃縮後、トルエンに溶解した。

②シリカゲルカラムを通過させ、夾雑物(溶媒に溶解したポリマー)を除去した

③GC/MS を用いて定量した。(測定協力: 日本環境株式会社 中央研究所)

3. 結果と考察

(1) 温度プロファイル

指定した通りに10分間で110℃まで到達し、20分間110℃を維持している。5つの容器の全てについて同様の温度プロファイルを示しており、5つの容器が均等に加熱されていることがわかる。

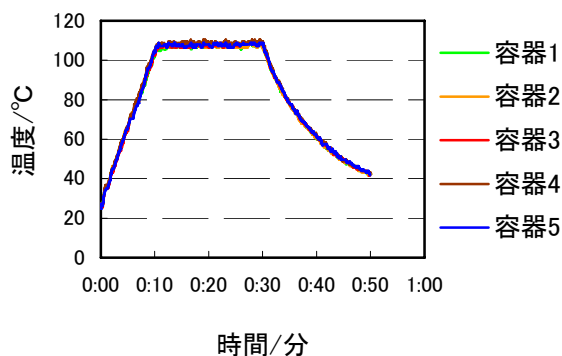


図2. 温度プロファイル

(2) 濃度範囲

MW法による分析値はソックスレー法による分析値と良い一致を示した。このことは、1000ppmを越える高い濃度であっても、低濃度であっても、変わらなかった。幅広い濃度範囲に対してソックスレー法と同等の抽出結果を得られることを示している。

(3) マトリクス

5本の異なる試料に対して同様のマイクロ波加熱プログラムで同時抽出を行ったが、マトリクスによらずソックスレー法と同等の抽出結果を得られた。

(4) 回収率

認証標準物質であるポリスチレン①のDecaBDE量について310ppmという値を得た。これは、認証値に比して拡張不確かさの範囲に収まっており、十分な回収率があることを示している。また、ソックスレー法でも同等の結果が得られたことから、同法でも十分な回収率が得られたことがわかる。

(5) 溶媒量

ソックスレー法では150mlの溶媒を用いているが、MW法では14mlの溶媒だけで抽出処理を行なうことができた。ソックスレー法では、溶媒を循環させるために余剰の溶媒が必要であるのに対し、MW法では密閉容器内で加熱をするので、その必要が無いためである。溶媒消費量の削減はコスト削減だけでなく環境負荷を減らす点でも大きな意味がある。

表2. MW法とソックスレー法の比較

サンプル	総PBDE	
	MW法/ppm	ソックスレー法/ppm
ポリスチレン①	310	310
ポリスチレン②	21000	24000
ポリエステル	800	780
PBT①	59000	49000
PBT②	68000	62000

4. まとめ

MW法は以下の特長を有し、RoHS指令におけるPBDEの抽出に対して有効であることが示された。

- ・ポリマーの種類に依存しない
- ・短時間に十分な回収率
- ・複数試料の同時並行処理が可能
- ・少量の溶媒で抽出が可能

MG マイルストーン ゼネラル株式会社

〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP

TEL:044-850-3811(代表) / FAX:044-819-3036 / E-mail:info@milestone-general.com