

2010.07.09

レアメタルリサイクルに関する合同講演会

使用済み製品中のレアメタルを含む 元素分析方法

貴田晶子

(独)国立環境研究所

使用済み製品中のレアメタル分析に関する現状と課題

1. 製品には部品・素材がいろいろ含まれる
→ どのように分析試料をつくるか 解体・粉砕・
2. どのように測定するか → 標準分析方法の必要性
多元素同時分析機器 (ICPAESやICPMS、蛍光X線分析) で測定された事例は？ 分析法は標準化されていない？
3. 分析の確度・精度をどうやって担保するか
標準試料はない → 新しく作らねばならない

分析化学分野では新しいタイプの分析試料である
環境分析に材料分析の考え方を取り入れねばならない

本日の発表内容

1. 使用済み中のレアメタル等を分析するにあたって
製品全体に含まれる金属量の把握手法
(パソコンをケーススタディとした検討 in NIES)
2. 電子基板に含まれる金属量の分析手法
(1) 積み上げ法、(2) 粉碎/燃焼法、(3) 凍結粉碎法
3. 使用済み製品中のレアメタル等の標準分析法について
廃棄物資源循環学会物質フロー研究部会における取り組み

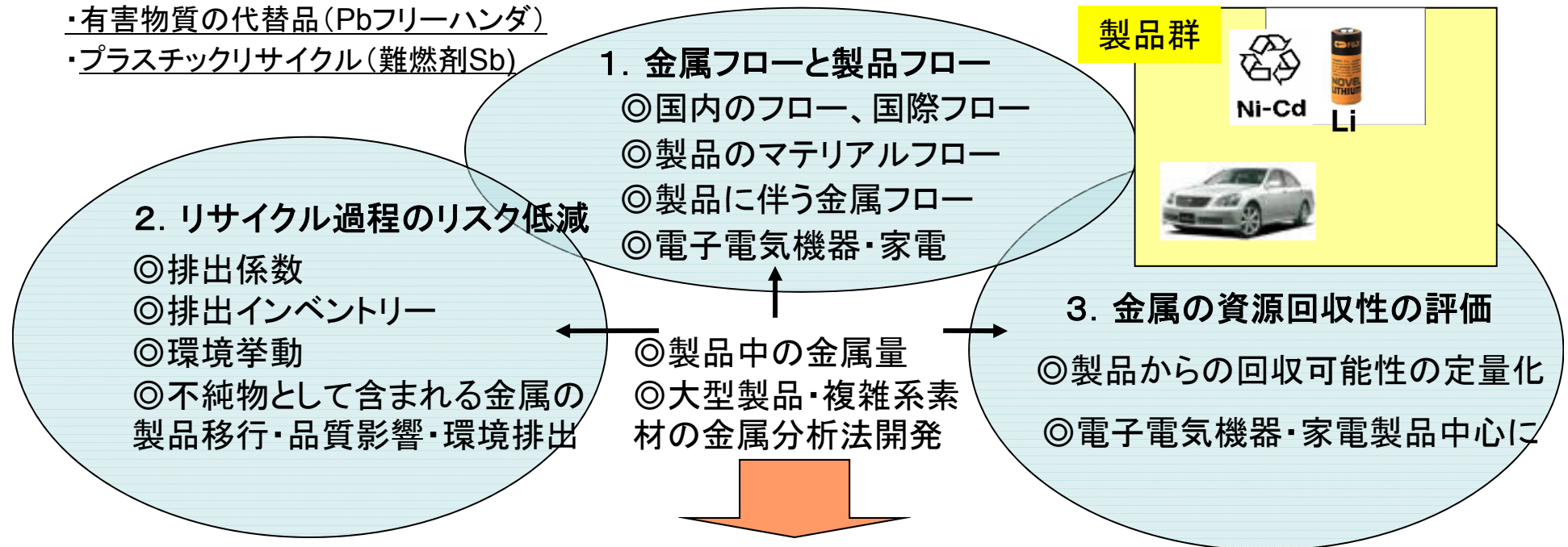
資源性・有害性を有する金属類の リサイクル・廃棄過程での管理方策の検討

(国立環境研究所循環型社会研究プログラム中核PJ2 サブ2)

背景と課題

- ・有害物質の使用規制or低減(RoHS)
- ・家電リサイクル(WEEE)
- ・自動車リサイクル(ASR)
- ・電池リサイクル(二次電池)
- ・有害物質の代替品(Pbフリーハンダ)
- ・プラスチックリサイクル(難燃剤Sb)

対象金属	有害性	残留性化学物質、国際的削減対象:水銀、カドミウム、鉛
	資源性	<u>貴金属(高価値):</u> 白金、金、銀、パラジウム、ロジウム <u>希金属(稀少性):</u> コバルト、タンタル、インジウム <u>ベースメタル(多量・有用):</u> 銅、亜鉛、スズ、(鉛) <u>電池(有用):</u> リチウム、ニッケル、(コバルト、鉛、カドミウム)

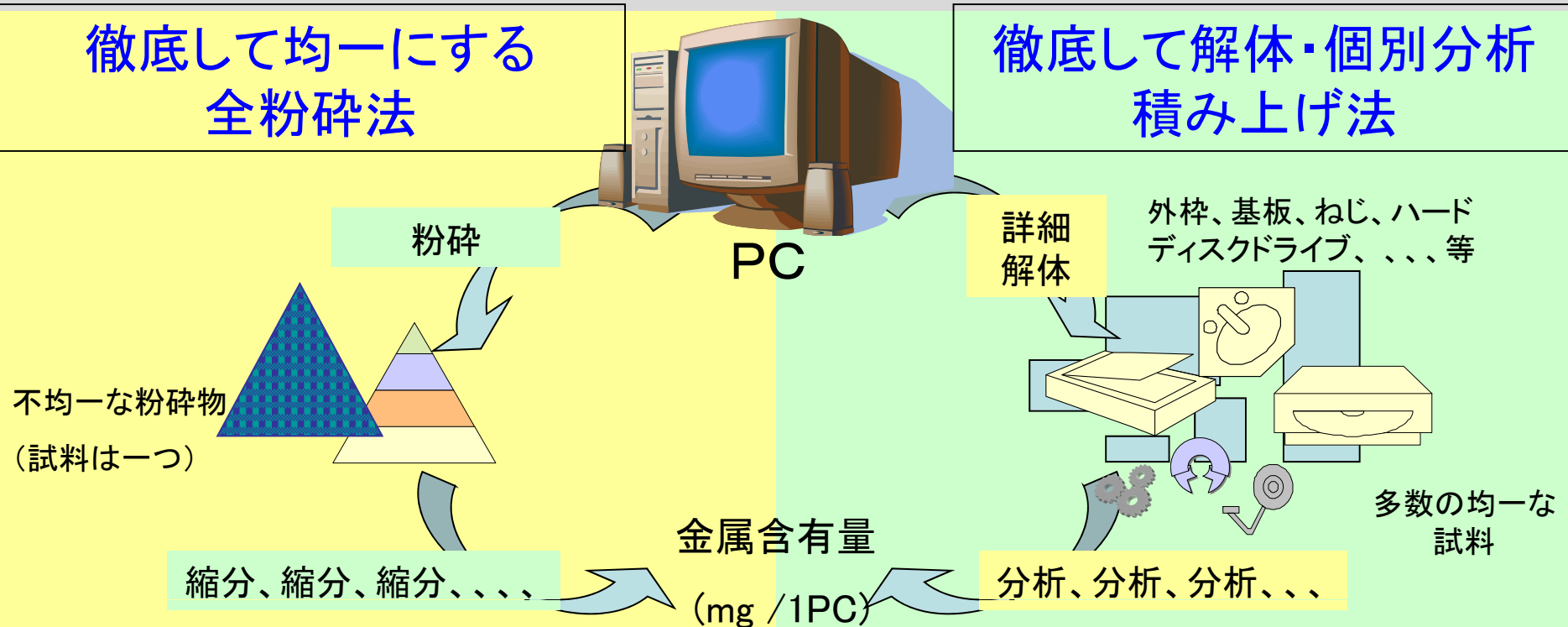


循環型社会における有害性管理とリサイクル可能性向上の両立
リスクの低減 & 資源回収性の評価

製品全体から分析試料をどうつくるか 解体・均一化

徹底して均一にする
全粉砕法

徹底して解体・個別分析
積み上げ法



- ・多量の試料の粉砕
→代表的な含有量が得られる。

メリット

- ・目的金属の高濃度含有部品が分かる
- ・分析試料は均一
- ・同様の部品をもつ他の電子部品に応用可能

- ・分析試料の不均一・不均質さを低減するための方策(破碎の徹底)

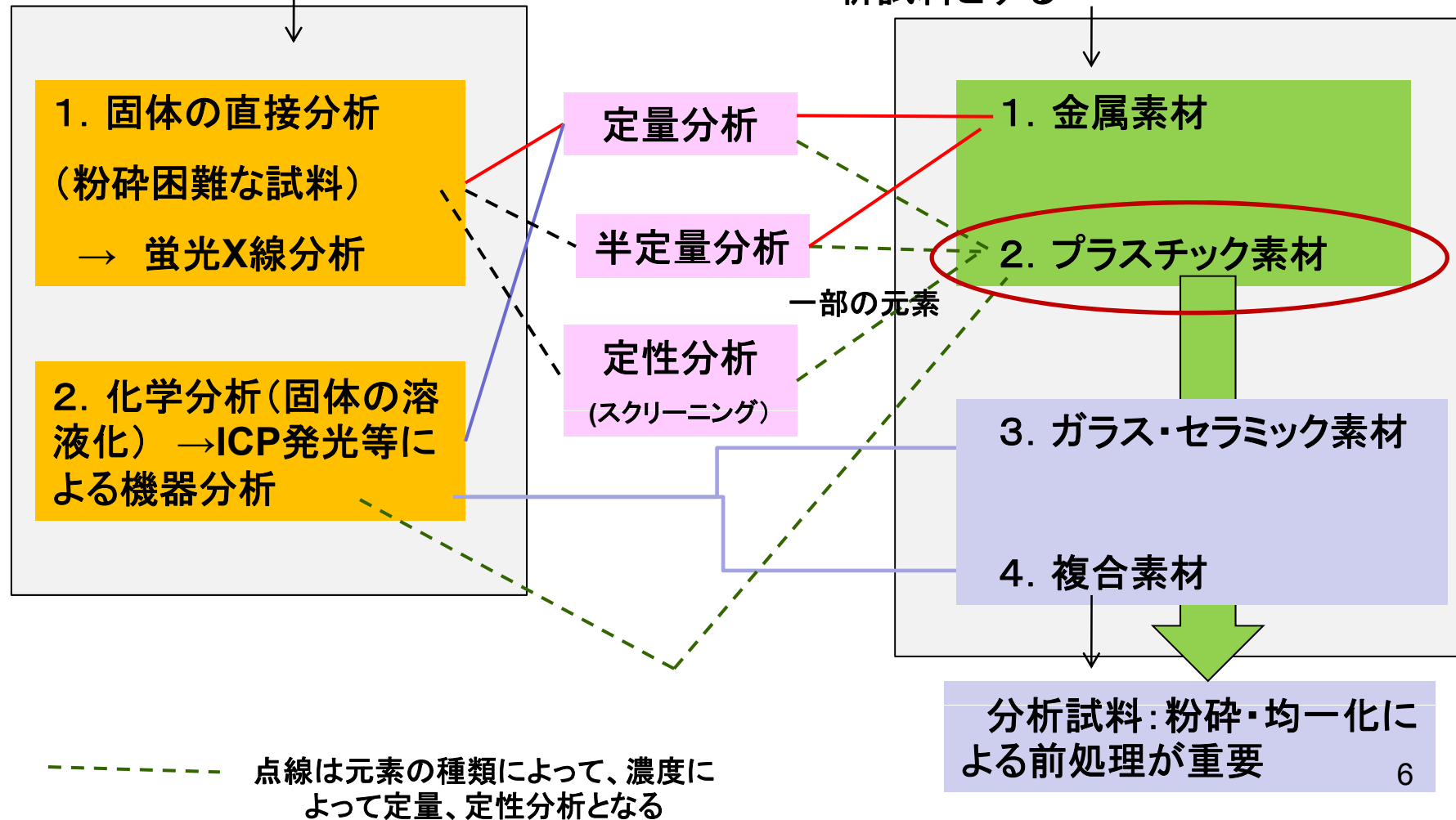
デメリット

- ・分析(前処理)に時間を要する。

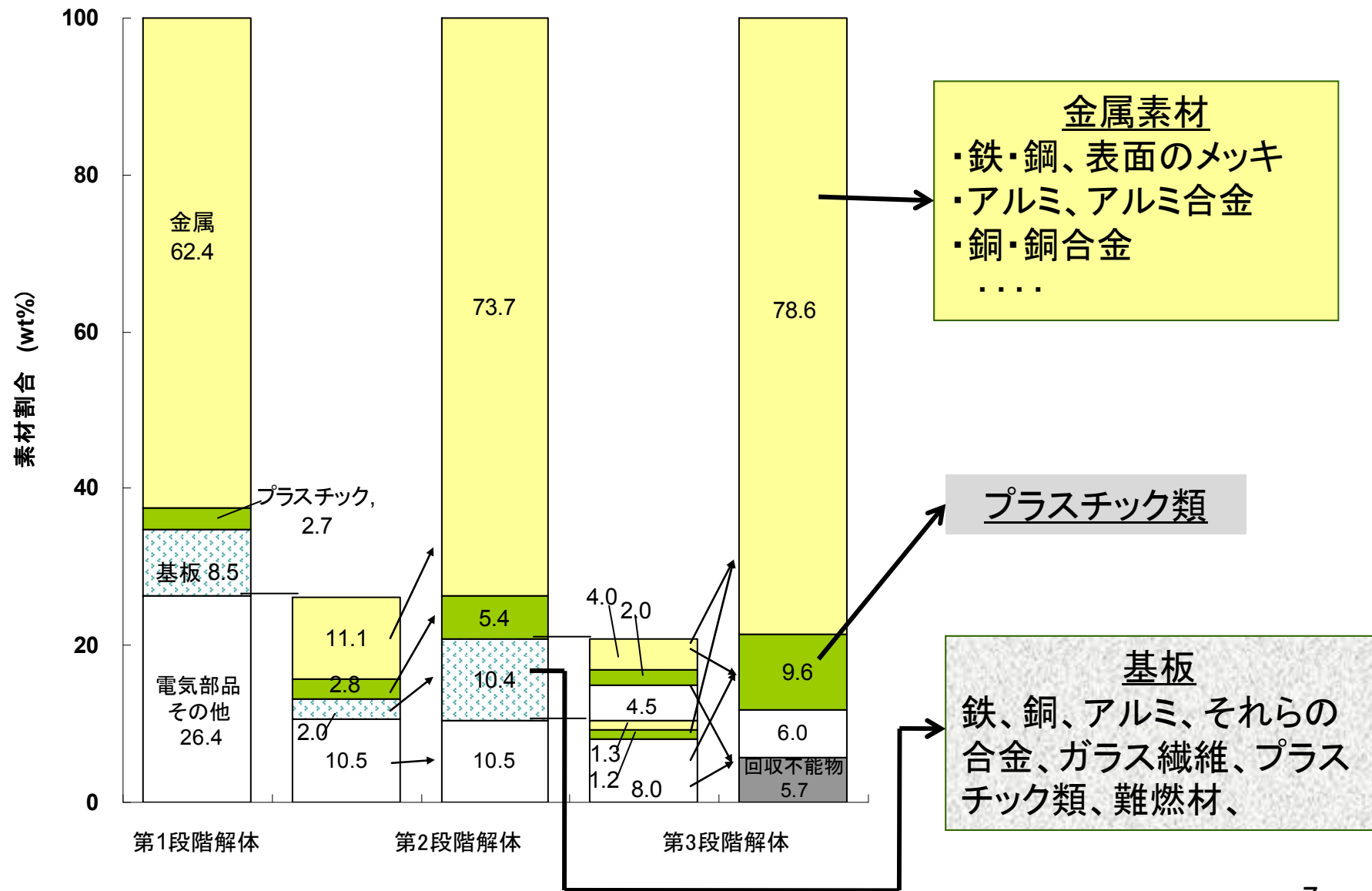
測定・定量方法からみると

素材別の定量方法を現実的に考えると→定量分析・半定量分析の組み合わせ

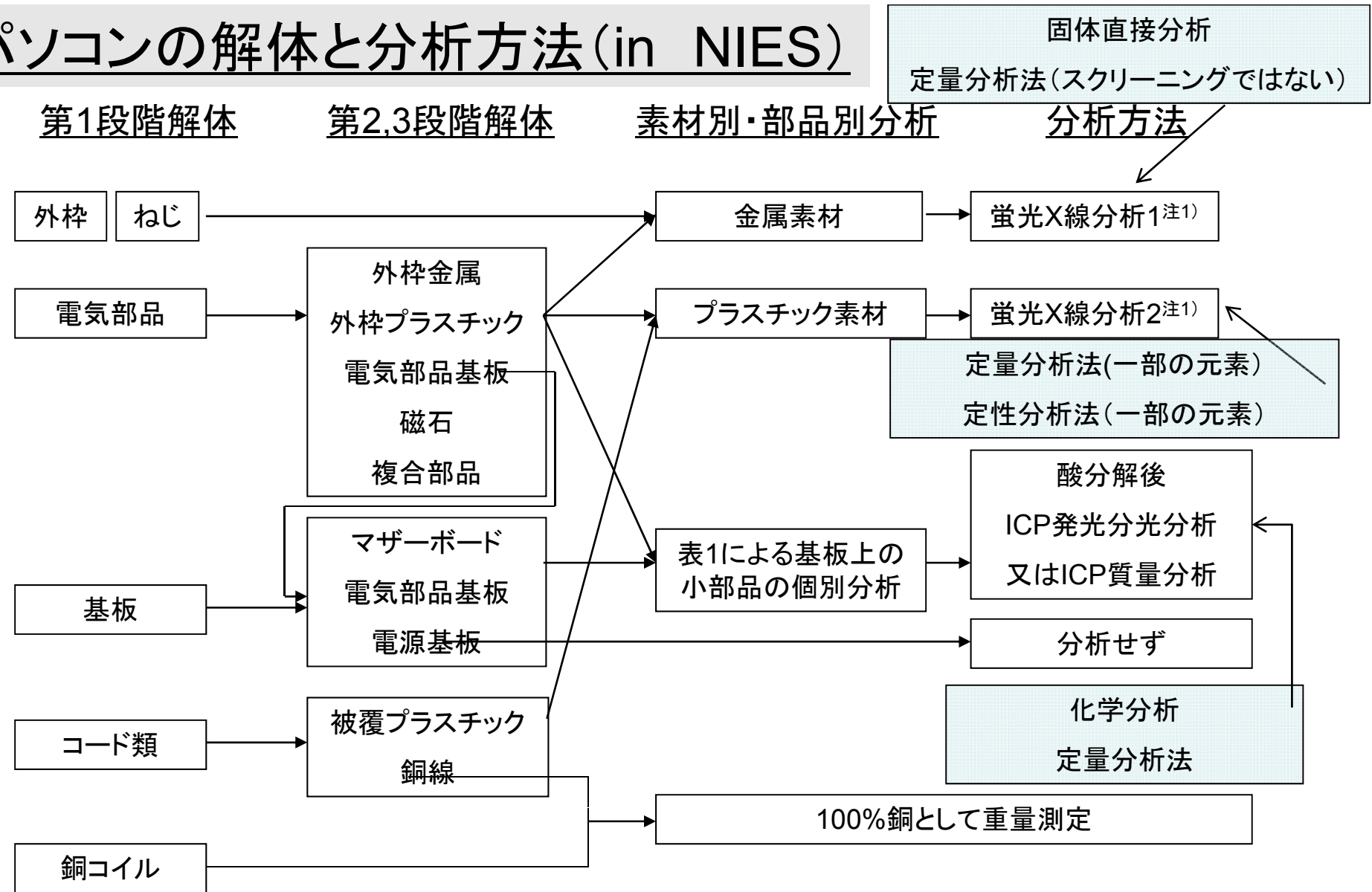
- 最終的な定量分析法から考える → □ 単一素材に解体分別して、分析試料とする



パソコンに含まれる素材



パソコンの解体と分析方法 (in NIES)



注1) 蛍光X線分析1: FP法による定量値

注2) 蛍光X線分析2: プラスチック (PP及びPVC) をベースにした標準物質の検量線を用いた定量値

蛍光X線分析の適用と限界

蛍光X線分析の適用範囲(確度、精度については検討が必要)ではあるが・・・
最近では、標準物質が整備され、元素によっては定量可能

□ 蛍光X線分析法

検出器の種類

1. エネルギー分散型
検出器(EDS)

真空測定可能

真空測定不可

2. 波長分散型検出器
(WDS)

大きな金属素材の測定
→ 可搬型？あるいは
試料

□ 測定可能な元素

Na以上
(実質Al以上)

Al以上
(実質Ti以上)

B以上

□ 対象素材

表面剥離が
必要

1. 金属素材
2. プラスチック素材

□ 定量限界

金属素材		プラスチック素材	
EDS	WDS	EDS	WDS
0.1%	0.01% ~ 0.1%	数~数 + mg/kg	困難

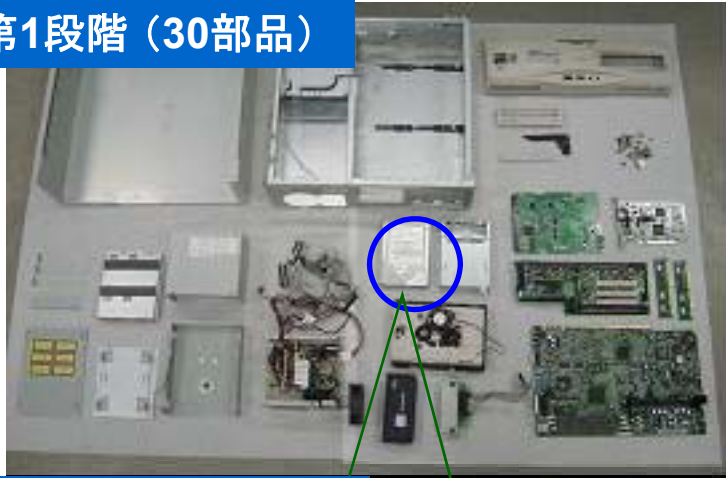
RoHS対象金属のみ定量可、その他元素
は定性分析、標準物質を作成すれば可₉

使用済み製品(パソコン)の詳細解体

手解体

デスクトップ型 PC
1998

第1段階 (30部品)



第2段階 (153部品)



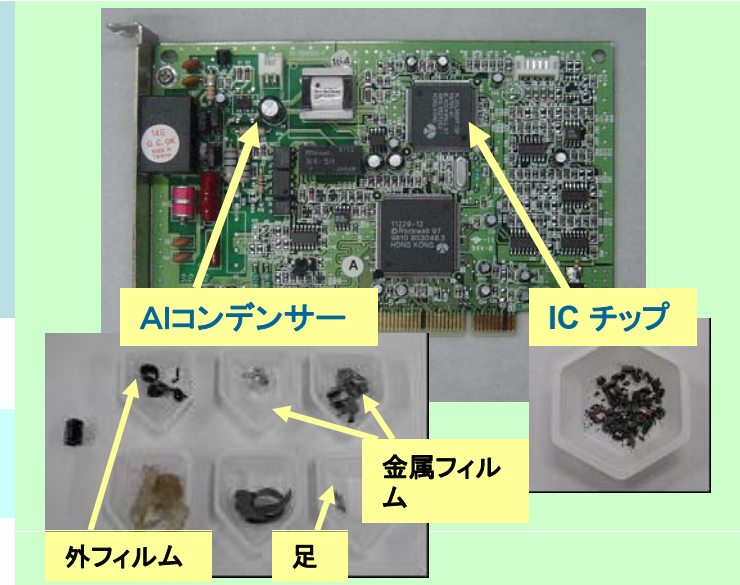
第3段階 (13000 小部品)

金属類



蛍光X線分析
(XRF) : Na~U

基板



酸分解

ICP-AES(40元素)

: Ag, Al, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Rh, Ru, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr, Au, Pd, Pt

PC1台の金属
含有量
(mg/1PC)

= $\sum_{\text{部品}}$

各部品の金属含有量

(mg-metal/g-part) ×

1部品の
重量
(g/1part)

その部品がPC1台に
使われている数
(parts number/1PC)

10

小部品の濃度から基板1枚へ



コンデン
サー



抵抗



ICチップ



Auピン

基板名	部品	部品小分類	個数	重量(g)/個	Ag	Au	Pd	Pt	Cu	Al
マザー ボード1	コンデン サ	Al電解 大	23	4.085			1	1	5,700	350,000
		中	34	0.991		1			2,500	490,000
		小	12	0.475					1,700	320,000
		Ta フィルム	0	1.269		140			220	1,300
		セラミック	0	0.218	60	36			510,000	250
		小コンデンサ	400	0.006	100,000	8	35,000		2,400	1,300
		抵抗	金属皮膜	0	1.614	2		48	0	320,000
	小抵抗		340	0.003	54,000	1	2,400		2,400	1,700
	CR		16	0.008	3,600	3,600	61		58,000	240
	ICチップ	大 (A)	2	5.428	1,100	820	7	32	120,000	20
		足無し大 (B)	2	1.195	2,100	8,600	2		11,000	230
		IC 分厚い(C)		1.721	3,800	630	13	63	260,000	29
		IC 立方体(D)		1.163	2,500	48	32	100	370,000	900
		その他 (E)	60	0.406	2,700	530	29	69	140,000	3,700
	Auピン		372	1.000		21				
	はんだ (Pb:Sn= 40:60)	特大	0	0.125						
		大	20	0.082						
中		1132	0.007							
小	4385	0.002								
スイッチ		1	0.882	2	700	0	52	210	110,000	
コネクタ		5	0.681	16	370	7		770,000	8,800	
板部分(板の面積78mm ²)		1	0.154	0	44	27	0	210,000	20,000	



積み上げ方式によるパーツの重量と個数

第1段階解体

第1段階解体		個数 (個)	重量 (g)	
名称	細名称			
外枠	プラスチック	正面大	1	273.6
		CD入り口	1	17.2
		CD入り口カバー	1	7.49
		ブラ黒	1	7.48
	金属	①下ー大	1	2060
		②上ー大	1	3900
		④黄色シール	1	90.25
		⑤ゴムクッションつき	1	166.96
		⑥つめつき	1	125.39
		⑦小金属仕切り	4	77.7
		⑧電源カバー	1	276.46
		⑨CDDカバー	1	275.56
		ねじ	ねじ	62
基板	マザーボード1	1	564.5	
	マザーボード2	1	253.02	
	ネットワークカード	1	108.43	
	メモリ	2	25.95	
その他 電気部品	CPU	1	251.22	
	CDD	1	338.32	
	FDD	1	463.29	
	HDD	1	460.95	
	コード	5	103.65	
	電源基板	1	1146.02	

マザーボードが収集される

第2段階解体

第2段階解体 (HDD)		個数 (個)	重量 (g)	
名称	細名称			
プラスチック	スポンジ	1	1.28	
金属	下カバー	1	145	
	上カバー	1	74.83	
	Nd磁石凹	1	39.57	
	Nd磁石凸	1	40	
	輪	1	5.87	
	穴あき輪	1	2.92	
	ディスク	2	29.43	
	ねじ	21	6.02	
	基板	HDD基板	1	46.34
	複合材料	円盤	1	45.72
	CD読み取り部分	1	22.23	

第3段階解体

第3段階解体		個数 (個)	重量 (g)	
名称	細名称			
CD読み取り部分	CD挟む部品	1	5.3049	
	軸	1	8.1882	
	巻き線部分	1	1.3818	
	接点	1	0.0241	
	ブラ部品	1	6.5316	
	円盤	外大輪	1	10.034
		裏押さえ盤	1	4.8927
		磁石輪	1	6.627
		軸周り	1	11.6614
軸		1	1.6343	
内小輪		1	0.8521	
ボール		16	0.4871	
銅コイルの銅		1	4	
銅コイルの芯		1	4.3	
基板		コンデンサ	Al電解 大	0
	中		0	0.9906
	小		0	0.4748
	抵抗	フィルム	0	1.269
		セラミック	0	0.22
		小コンデンサ	66	0.0055
	ICチップ	金属皮膜	0	1.614
		小抵抗	75	0.0025
		CR	1	0.008
	Auピン(Auのみ)	大 (A)	1	5.42775
		足無し大 (B)		1.1949
		IC 分厚い(C)	3	1.7205
		IC 立方体(D)		1.163
		その他 (E)	14	0.406
	はんだ (Pb:Sn=40:60)	特大	0	0.125
		大	0	0.082
		中	0	0.007
小		300	0.0016	
スイッチ		0	0.8824	
コネクタ		4	1	
板部分(面積かけ10*14)			21	

$$\text{PC1台中の金属含有量 (金属mg/PC1台)} = \sum_{\text{パーツの種類}} \left[\text{細かく分けたパーツ単体の金属含有量 (金属mg/パーツg)} \times \text{パーツ1個の重量 (パーツg/1個)} \times \text{PC1台中のパーツの個数}_2 \text{ (パーツ個数/PC 1台)} \right]$$

PC1台中の金属含有量

銅:コイル、基板の配線 鉄:ケーシング

名称		Ag	Au	Pd	Al	Cu	Fe	Ni	Zn	Nd	Sn	Sb	Pb	
外枠	プラスチック											0.00		
	チップ											1.35		
	金属	外枠 上					3900			11.70				
		外枠 下					2000			6.18				
		CDドライブ上カバー					90			0.27				
		CDドライブ下カバー					270			0.83				
		仕切り板 小					77			0.23				
		仕切り板 大					186			0.88				
電源カバー					280			0.92						
ねじ	ねじ					30	14.5	16.6						
基板	マザーボード1	0.35	0.067	0.089	58	77.1	3.99	1.21	0.1	0.06	14	0.02	8.89	
	マザーボード2	0.072	0.015	0.020	19	46.7	0.75	1.01	0.0	0.01	7.5	0.03	4.60	
	ネットワークカード	0.073	0.015	0.011	7.1	20.4	3.80	0.14	0.1	0.01	1.5	0.00	1.05	
	メモリーカード	0.048	0.010	0.003	0.4	5.0	0.16	0.08	0.0	0.00	0.8	0.00	0.56	
電気部品	CPUパッケージ	0.045	0.008	0.013	154	8.3	7.36	0.65	0.0	0.01	1.7	0.00	1.09	
	CDドライブ	0.105	0.012	0.021	5.5	23.6	91	1.73	33.2	0.02	1.5	0.00	0.94	
	FDDドライブ	0.014	0.001	0.003		14.9	300	1.25	2.7	0.00	0.5	0.00	0.30	
	HDDドライブ	0.087	0.013	0.014	174	18.2	130	36.53	3.0	23.08	0.7	0.01	0.60	
その他	コード類					87.8		0.00	0.0	0.00		0.67	1.96	
	銅コイル(一部)					20.0								
合計		0.79	0.143	0.19	420	320	7400	57	76.6	23.2	28	2.09	20	
PC1台中の金属含有量(mg/kg)		69	13	17	37,000	28,000	650,000	5,000	6,800	2,000	2,500	183	1,800	
基板中の金属含有量(mg/kg)		794	142	186	91,000	187,000	10,000	3,100	198		27,900		17,800	

PC1台中の総金属量

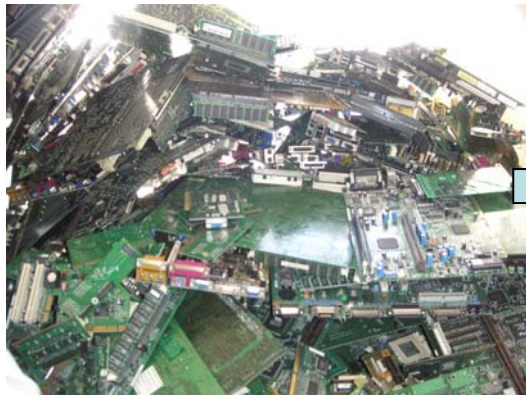
アルミ:コンデンサー、ヒートシンク ネオジウム:磁石(HDD)

電子基板を分析試料とした場合

	全粉碎/燃焼法	積み上げ法	凍結粉碎/酸分解法
方法	<ul style="list-style-type: none"> •大量の基板を粉碎 •基板破砕物を燃焼 •焼却残渣及びガス中の元素濃度を分析 •マスバランスから基板中濃度を求める 	<ul style="list-style-type: none"> •基板上の搭載部品を種類ごとに計数 •各部品中の元素濃度を分析 •部品点数と基板の元素濃度から基板全体の濃度を積算 	<ul style="list-style-type: none"> •凍結粉碎により、均一な分析試料を作製 •酸で溶液化して、元素濃度を測定 •測定値から基板中元素濃度を求める
利点	<ul style="list-style-type: none"> •平均元素濃度把握可能(例えば、パソコン基板) 	<ul style="list-style-type: none"> •部品毎、及び製品基板、製品1台分の元素濃度の把握が可能 	<ul style="list-style-type: none"> •分析試料がより均一 •製品基板の元素濃度の確度は高い
欠点	<ul style="list-style-type: none"> •大量の基板試料が必要(約10kg以上) •大量基板の粉碎が必要 	<ul style="list-style-type: none"> •部品個数把握に時間がかかる •製品基板の平均値が得られているかが不安 •他の製品基板への適用に難 	<ul style="list-style-type: none"> •凍結粉碎機が必要 •粉碎に時間がかかる(特に金属)

燃烧法による金属含有量把握

2~5mm程度
に粉碎



約20kgの基板



粉碎、混合、縮分



熱処理プラントにて燃烧実験
(790°C)

①排ガス中の
金属量

+

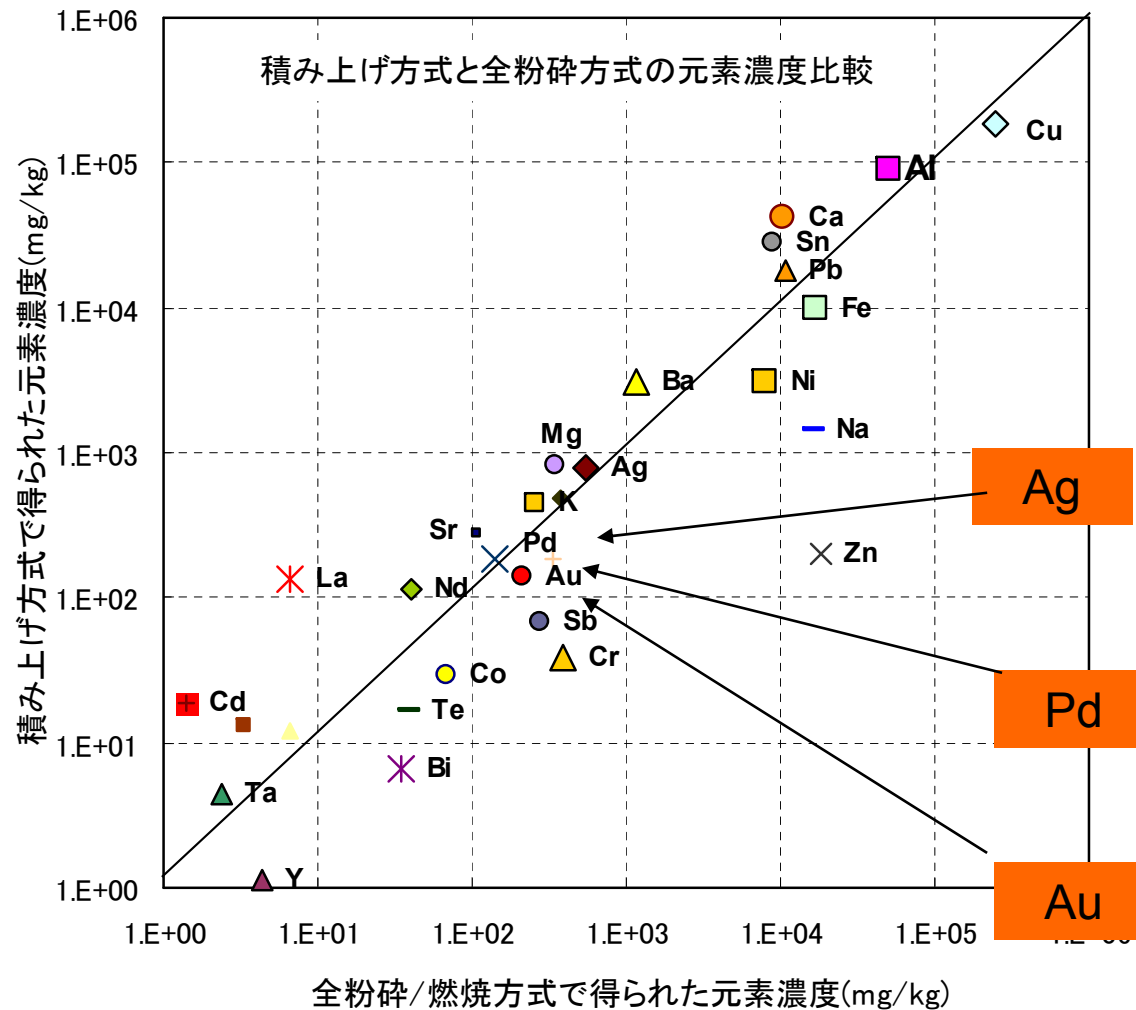
②主灰・飛灰中
の金属量

=

基板中の
金属量

燃焼法と積み上げ法の比較

* 基板 *



● ほぼ、オーダーは一致した。
⇒ 今後、他の製品への活用。

● Znなど、積み上げ法と燃焼法で値が異なるものもある。

(積み上げ法でカウントしていない部品あり？ 燃焼法を選択)

⇒ 金属種によって選択する方法が異なる。

凍結粉碎/酸溶解による基板試料の前処理法

1. 部品・素材への徹底した解体・分別

- 分取可能な部品のとりはずし
- 素材分別(金属、プラスチック、金属とプラスチック/ガラス繊維の複合素材)
- 均質な金属と金メッキ付き金属に分別

2. 均一試料作製と前処理

- (1) 金属とプラスチック/ガラス繊維の複合試料(基板)は粉碎(5mm以下、0.25mm以下)
- (2) 微粉碎した金属、プラスチック/ガラス繊維複合試料、金メッキ付き金属に分けて酸溶解
 - ①Ag: Clイオン共存下ではAgClとして析出するため、王水使用不可、硝酸使用
 - ②Au・白金属: 王水に溶解

3. 元素濃度分析

- (1) 溶液試料はICP発光分析・ICP-MS分析
- (2) 均質な固体金属素材は蛍光X線分析

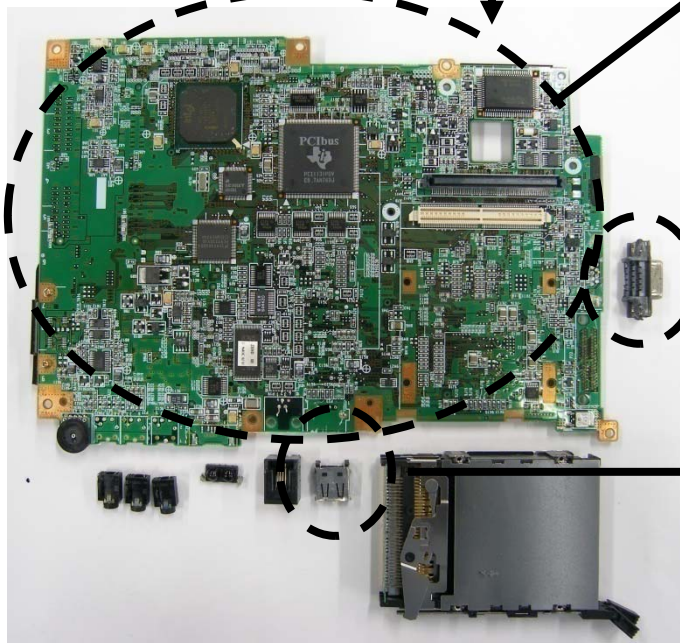


5mm以下
破碎



30mm

容易に材料毎に分離可能な
端子切除



分解

プラスチック



外部出力
端子



USB端子

1. 部品・素材への徹底した解体・分別

金属

接点金属

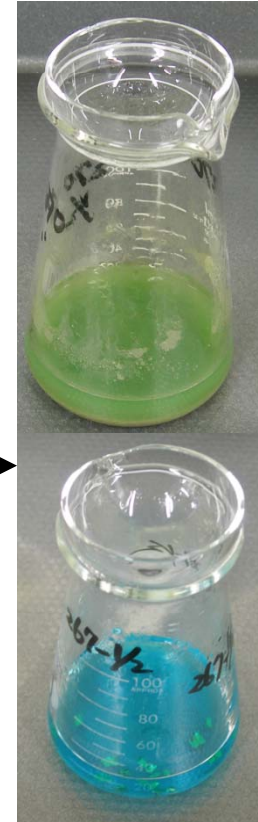
2. 均一試料作製

0.25mm以下に凍結粉碎



3. 元素の化学分析

酸分解による前処理
元素の溶液化で均一試料



元素分析
・ICP発光
・ICP-MS

金メッキ付き
接点金属

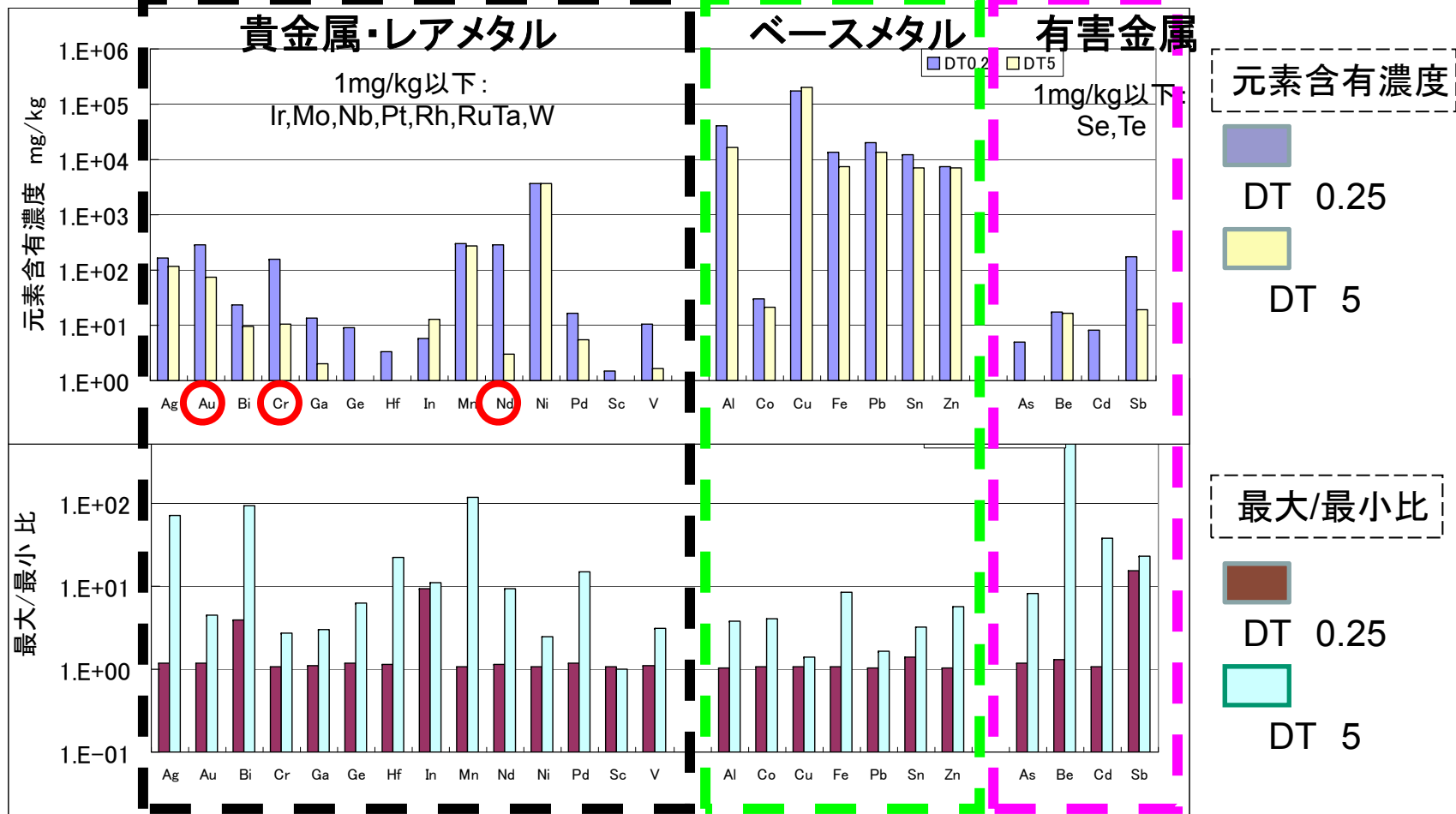


プラスチック

均質な金属
合金も含む

元素分析 蛍光X
線分析

試料粒径と含有元素濃度



DT0.25: デスクトップPC基板凍結粉碎0.25mm以下、1g * 3回平行試験

DT5: デスクトップPC基板破碎5mm以下、5g * 5回平行試験

大部分の元素で、粒径の小さい分析試料が高濃度(酸溶解量が多い)で、かつばらつきが小さい

凍結粉碎による試料調整が含有元素濃度測定に有効

酸分解方法の選定

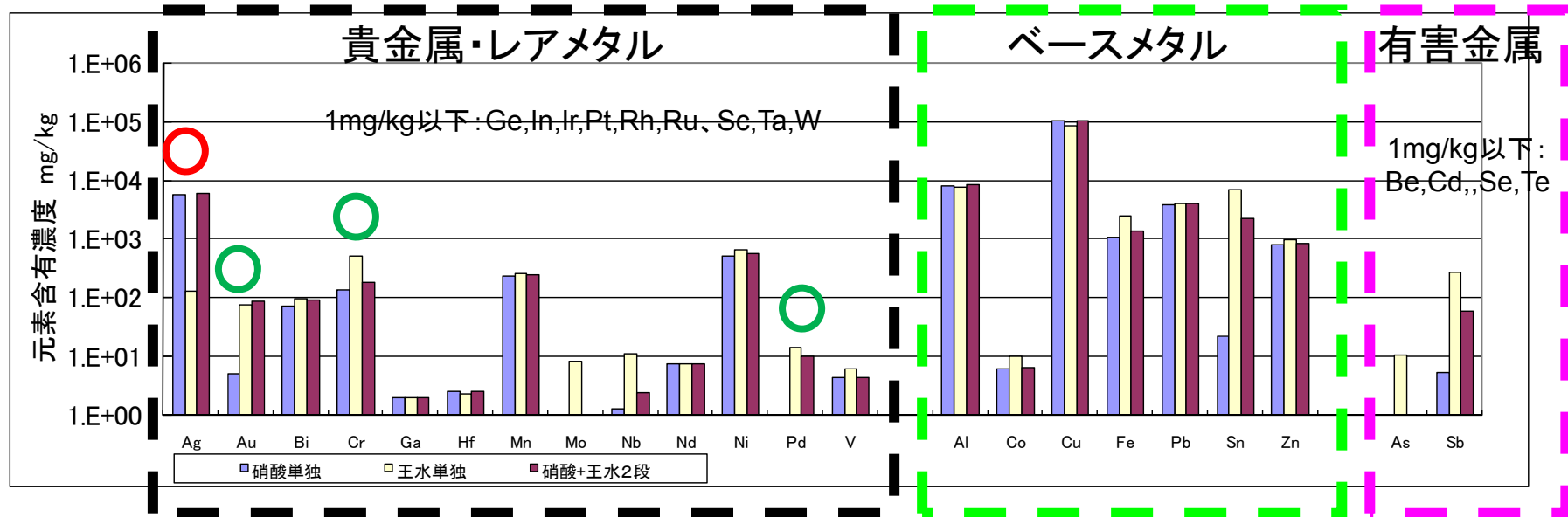


図 酸分解方法(硝酸単独、王水単独、硝酸+王水2段)による基板の元素含有濃度比較

ポインティングデバイス/スイッチ用基板0.25mm凍結粉碎試料使用、1g * 3回平行試験

■硝酸単独
■王水単独
■硝酸+王水2段

- 硝酸 : Ag
- 王水 : Ag以外の元素(特にAu, Cr, Pd)

→ 推奨される酸分解方法 : Ag以外の金属は王水で別々に溶解

基板の種類と元素濃度/量

ノートPC(1999年製)

元素濃度
(mg/kg)

基板中の元素 mg/kg	全基板	MB系基板	メモリ	液晶基板	ポインティング デバイス/ タッチ用基板	蛍光管安定 化基板
基板重量g	431	359	9	40	15	9
Ag	1200	930	210	2500	5600	93
Au	360	370	1100	230	82	110
Nd	510	540	52	620	7	89
Pd	65	61	81	120	9	27

元素量
(mg/基板)

基板中の元素 mg	全基板	MB系基板	メモリ	液晶基板	ポインティング デバイス/ タッチ用基板	蛍光管安定 化基板
基板重量g	431	359	9	40	15	9
Ag	520	330	20	99	83	0.8
Au	150	130	9.9	9	1.2	0.9
Nd	220	190	0.5	25	0.1	0.8
Pd	28	22	0.7	4.8	0.1	0.2

結果4 製造年度と基板中の元素濃度

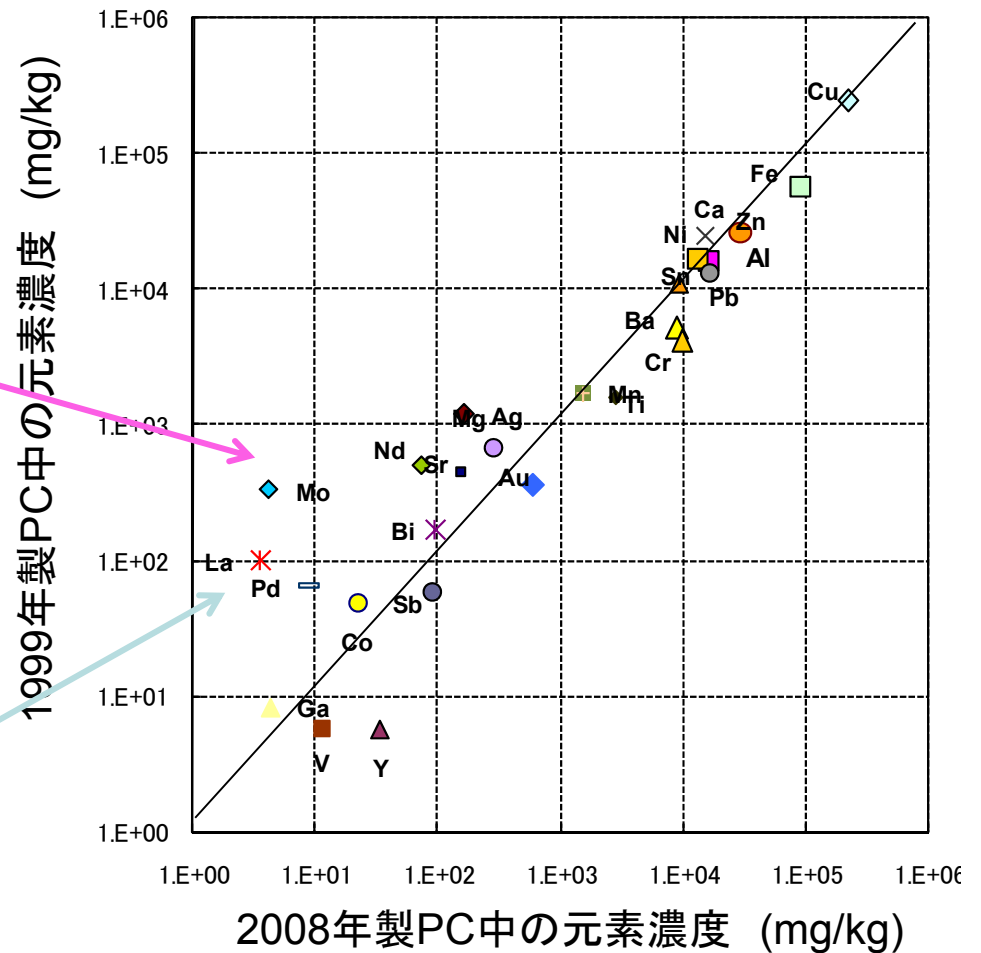
1999年製および2008年製ノート
PCの基板中の元素濃度
(LW30:1999、Dynabook:2008)

Mo

1999年製PCの磁石には検出
2008年製PCの磁石には不検出

Pdの電子機器への需要推移

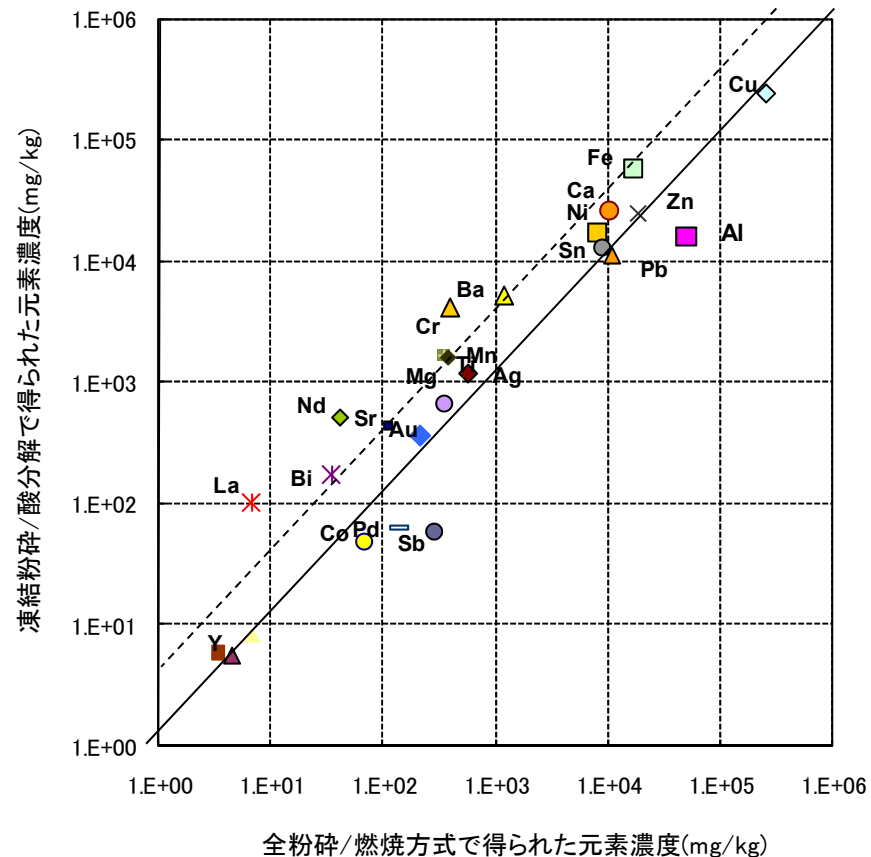
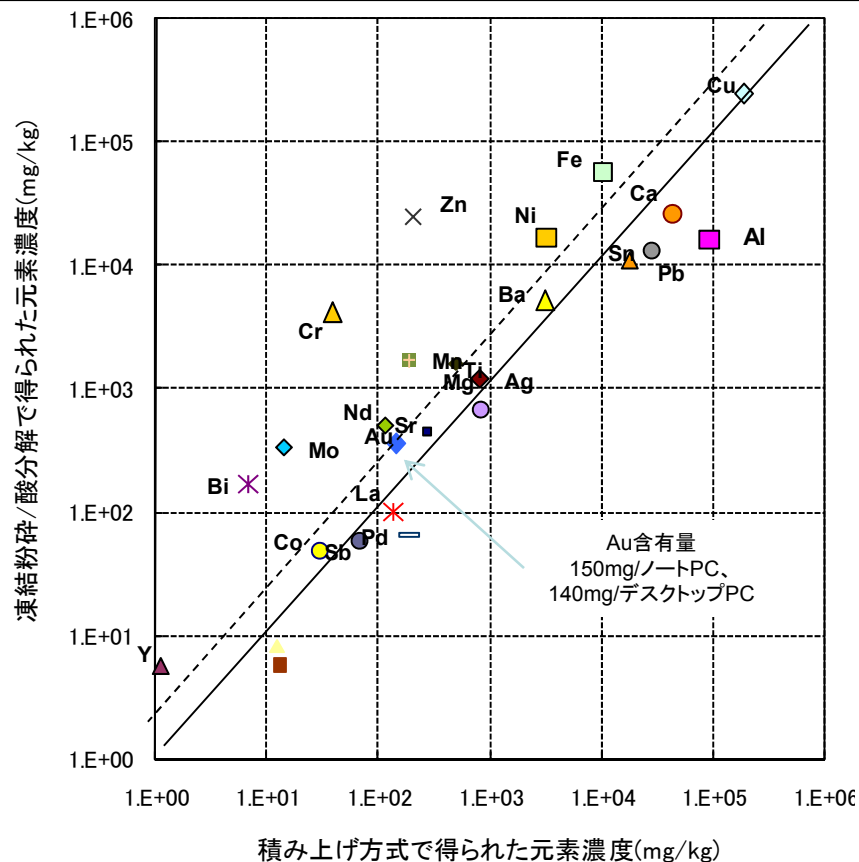
t	1995	2000	2001	2005
日本	98,844	86,811	51,238	48,210
電子工業	49,766	30,792	8,709	8,242



— 基板中の元素は製造時期('99、'08)による濃度変化は少ない。

— Pd含有濃度が2008年製造品で低下しているのは、電子部品への使用量の減少(1/5)に起因する

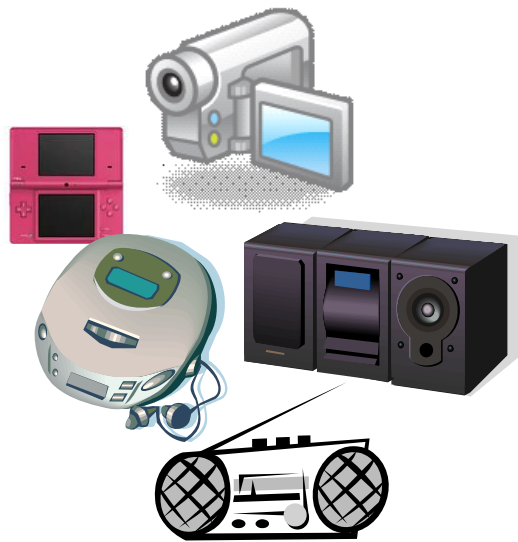
結果5 凍結粉碎/酸分解方式と他方式の比較



凍結粉碎/酸分解基板:ノートPC(1999)、積み上げ基板:アセツツノPC(1998)、
全粉碎燃焼:デスクトップPC(2000年前後の製品基板20kg)

- 3種の方法による元素濃度のオーダーは概略一致
- 製造時期が同じデスクトップPCとノートPCの基板中のAuを除き元素濃度はほぼ同じ。
- 基板重量は、デスクトップPCがノートPCの2-3倍。製品中の元素存在量はAuは同じで、それ以外の元素はデスクトップが2-3倍多い。

レアメタル標準分析方法に向けた相互検証について



廃棄物資源循環学会 物質フロー研究部会

貴田 晶子・宮崎 徹

製品中のレアメタル等の標準分析法の必要性

社会的課題として

レアメタルの戦略的利活用と
廃製品からのリサイクル促進
は、資源確保の観点から重要

(国による小型家電のリサイクル
促進のモデル事業の開始)

レアメタル等の金属フローを把
握する上で、使用済み製品の
実分析が必要

分析化学的課題として

レアメタル等の資源性金属の
在処、存在量の情報は、製品
レベルでは不十分

レアメタル等の分析法は、異
なる素材(鉄・非鉄金属、プラ
スチック類、ガラス・セラミッ
クス等)に対して、十分な標準
法がない

規制対象物質等ではJIS規格等の分析
法が整備されているが、レアメタル等は
製品性能に関係する元素のみの分析
法

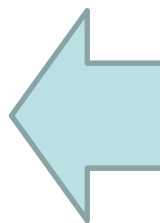
分析化学的課題解決の1段階として

目的

製品中レアメタル等の分析法の標準化を目指す

実施内容

- ① 共通試料の作成
- ② 共通分析法の提案及び必要な検討の実施
(第一フェーズ)
- ③ 参加機関公募による相互検証を行う
(第二フェーズ)



分析標準化を考えるにあたって

基本的な考え方

1. 公定法、準公定法をベースとする
(改良)
 2. すべての素材に適用できる
 3. 全量分析であること
-
4. 多元素同時分析ができることが望ましい
 5. レアメタル等、微量元素が測定可能な機器分析であることが望ましい
 6. 主要成分によるマトリックスの影響を考慮せねばならない

分析法

- IEC(電気電子機器類の標準規格)は素材別分析法である(金属、プラスチック類、電子部品)
- 底質調査法、土壌汚染対策法の含有量分析法は全量分析ではない

分析機器

- 分析機器は、ICP発光分光装置、ICP質量分析装置による
- 原子吸光分析装置は多元素分析に向いていない、またレアメタル等には低感度
- 定量精度の観点から、固体直接分析法(蛍光X線法)とはしない
→ 別途検討の余地はある

素材別のJIS規格等分析方法(例)

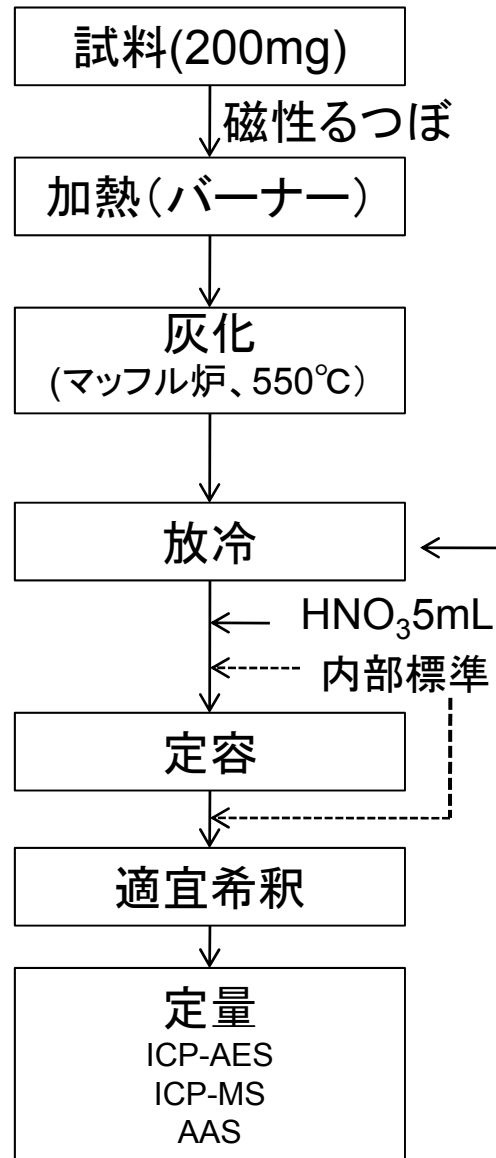
素材	素材の分析法通則	個別元素分析法
鉄及び鋼	例えば 鉄及び鋼分析法通則 フェロアロイ分析方法通則	鉄及び鋼について次の元素分析法が個別にある— C、P、Mn、P、S、Ni、Cr、Mo、Cu、W、V、 Co、Ti、Al、As、Sn、B、N、Pb、Zr、Se、Te、 Sb、Ta、Nb、 フェロマンガン、フェロシリコン、フェロクロム、 シリコンマンガン、フェロタンングステン、フェロ バナジウム、フェロチタン分析方法等
非鉄金属	例えば 銅及び銅合金分析方法通則 ニッケル及びニッケル合金の 分析方法通則 アルミニウム及びアルミニウ ム合金の分析方法通則 マグネシウム合金分析方法通 則 ジルコニウム及びジルコニウ ム合金の分析方法通則 チタン及びチタン合金分析方 法通則	銅及び銅合金について次の元素分析法が個別にあ る—Cu、Sn、Pb、Fe、Mn、Ni、Al、P、As、Co、 Si、An、Be、Te、Se、Hg、Bi、Cd、S、Cr、Sb、 Ti、 アルミニウム及び合金—Fe、Cu、Mn、Zn、Mg、 Cr、Ti、Ni、Sn、V、Zr、Bi、B、Pb、Be、Ga マグネシウム合金—Al、Zn、Mn、Si、Cu、Ni、 Fe、Be、Zr、Ca、希土類 チタン及びチタン合金—N、Mn、Fe、Cl、Mg、 C、Si、H、O、Pd、Al、Na、V、La、Ce、Pr、 Nd、S、 ろう材（貴金属ろう等）の分析方法—（銀ろうの 場合Ag）、Cu、Zn、Cd、Ni、Sn、Li、Mn ₂₉

素材別のJIS規格等分析方法(例)

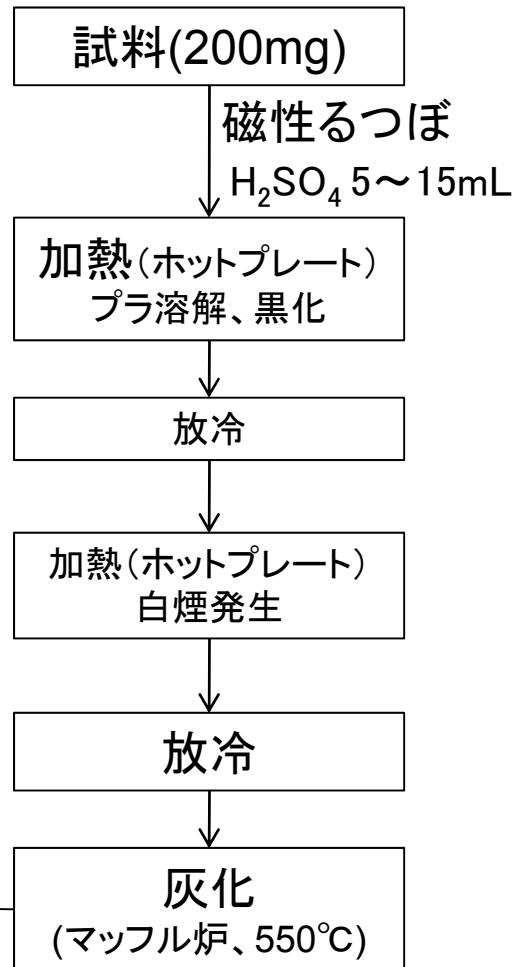
素材	素材の分析法通則	個別元素分析法
セラミックス ガラス セメント		<p>ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法—Si、Fe、Ti、Ca、Mg、Na、K、Cr、Mn、V、Zr、S</p> <p>ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法—Si、Fe、C、Al、Ca、Mg、O、N、F、Cl</p> <p>ほうけい酸ガラスの分析方法—Si、Al、Fe、Ti、Zr、Na、K、B、Cr、As</p> <p>耐火物製品の蛍光X線分析法—Si、Al、Fe、Ti、Ca、Mn、Mg、Na、K、Cr、P、Zr、Hf</p>
ポリマー 金属 電子部品		IEC規格(国際電気標準会議規格)—Hg、Cd、Pb、Cr ⁶⁺

IEC 62321 (Polymer)

乾式灰化(ハロゲン不含)



乾式灰化(ハロゲン含有)

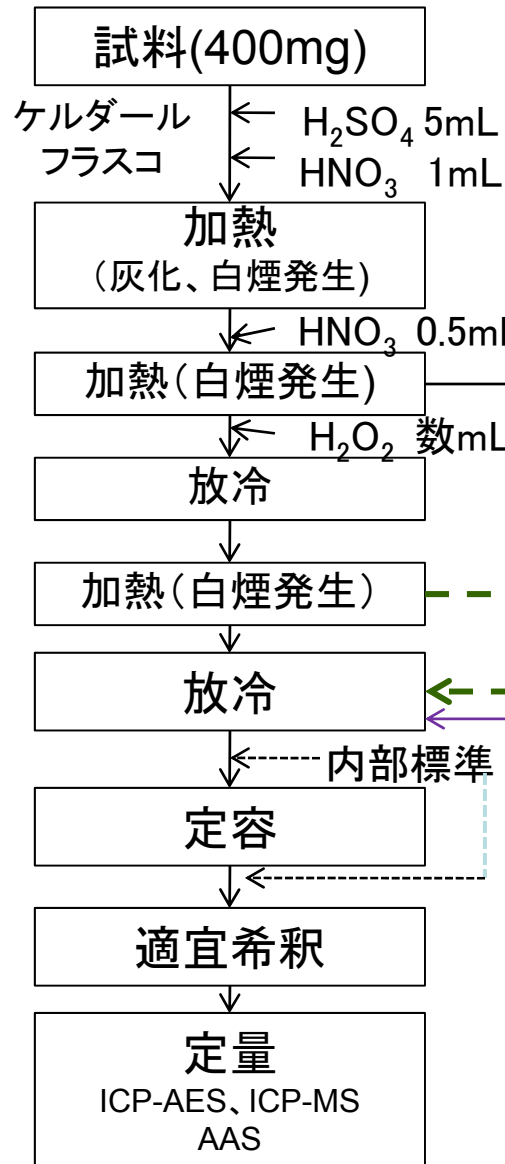


○ハロゲンがない場合の
有機物分解は、灰化で
○ハロゲンがある場合は
硫酸灰化で

○残渣が残る場合は、残渣除去 → 溶液測定
○残渣を蛍光X線装置で、
目的元素がないことを確認

IEC 62321 (Polymer)

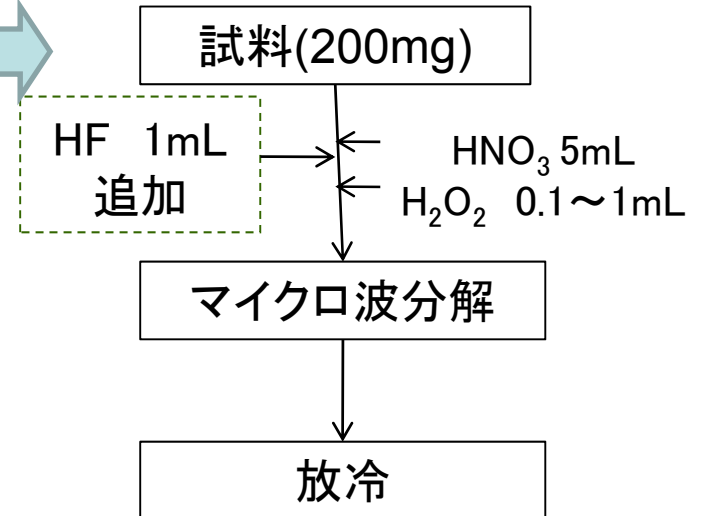
開放系酸分解 Cdのみ適用



Si、Tiが多い場合

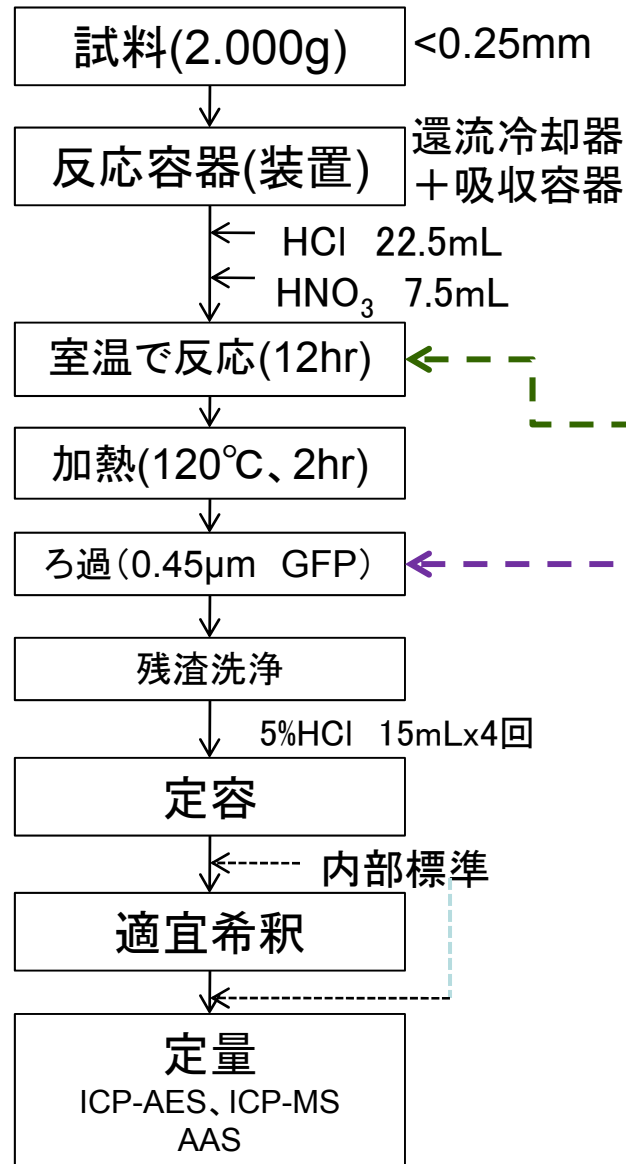


マイクロ波加熱分解



IEC 62321 (Electronics)

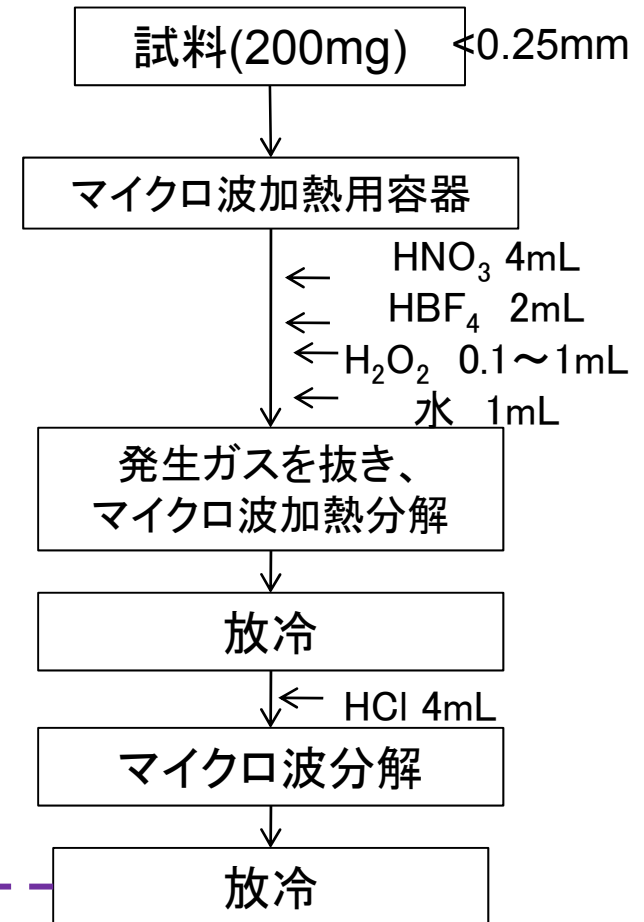
王水分解(反応装置)



反応装置がない場合は

ガラスビーカーに試料を入れて同様に加熱処理

マイクロ波加熱分解



○残渣が残る場合は、残渣を蛍光X線装置で、目的元素がないことを確認するか、アルカリ溶融又は加圧分解装置により完全に溶解させる

標準分析法のプレ段階として検討する 共通分析方法案として...

基本にする分析法

IEC 62321 Electrical products–Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers) 2008-1

- ・素材ごと(プラスチック類、金属、電子部品)の分析法
- ・ただし、対象元素がHg、Cd、Pb、Cr6+に限定される
- ・全量分析に近いが、沈殿・残渣は、蛍光X線でないことを確認するか、アルカリ溶融や加圧分解装置で完全溶解させることとしている。(アルカリ溶融の操作・解説はない)

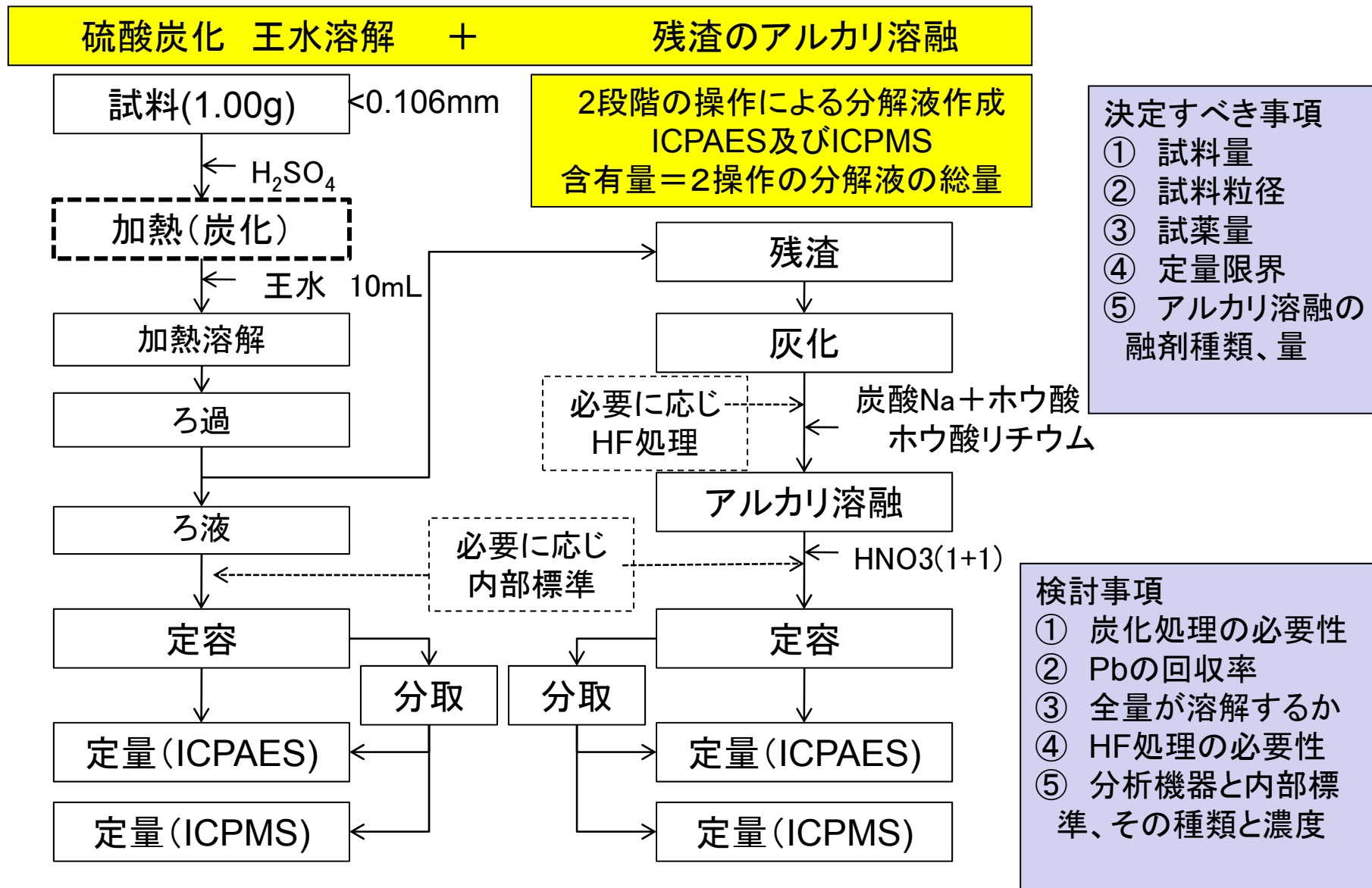
改良点

- ◎ 電子部品の分析法を基本とし、プラスチック類の分析法も取り入れる
- ◎ 全量分析とするために、王水分解＋アルカリ溶融とする
- ◎ 有機物の多い試料は硫酸炭化処理を採用する

更なる課題

- ・試料粒径について。電子部品分析では0.25mm以下
- ・合金の標準分析法、レアメタルに関する標準試料

第一フェーズで検討する共通試験法枠組み



分析対象元素と配布試料

対象元素

これら以外でも
定量可能な元
素がある

- (1) 国家備蓄7鉱種 : Ni, Cr, W, Co, Mo, Mn, V
- (2) 要注視10鉱種 : Pd, Pt, Nb, Sb, Zr, Sr, Ta, Ga, In、希土類
(ランタニド元素)
- (3) 貴金属(2元素) : Au, Ag
- (4) その他主要元素・有害元素(5元素) : Al, Fe, Cu, Pb, Cd、
(As, Se)

配布試料

- (1) 標準液A (Al, As等31元素)
標準液B (Sb, Mo, Nb, Ag, Ta, W, Zr)
標準液C (Au, Pd, Pt)
- (2) 岩石標準物質(JB-3)
- (3) 焼却灰 (焼却主灰、 $<0.106\text{mm}$)
- (4) パソコン基板粉碎物 ($<0.106\text{mm}$)

1 分析機関の通常使用する標準液のチェック

2 分析機関の前処理の回収性チェック

3 実試料: 無機性鉱物を主体とする試料

4 実試料: プラスチック類、ガラス・セラミックス類、合金等の複合素材で、ハロゲンを含む試料₃₆

分析対象元素

国家備蓄 7 鉱種

貴金属 (2 元素)

要注視 10 鉱種

その他主要元素・有害元素 (5 元素+2 元素)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	57~71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	89~103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

ランタノイド [◇]	57-71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
アクチノイド [◇]	89~103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No ³⁷	Lr

まず、共通分析法案の検討を実施 (物質フロー研究会の内部検討)

第一フェーズの検討内容

- (1) 基板粉碎物について、硫酸炭化処理＋アルカリ溶融によりPbが全量回収しうるか
- (2) 炭化処理の有無による分析値を比較
- (3) 残渣のHF処理は必要か
- (4) アルカリ溶融の融剤の種類
- (5) ICP-MSにおける内部標準物質の選定(特に基板試料で)IECではRh一種類とされているが、これでは不十分?
- (6) ICP-AESの内部標準の必要性
- (7) マイクロ波加熱は適用可能か
- (8) Agの回収性の確認(王水ではAgClとして残渣に移動。アルカリ溶融で回収できるか)

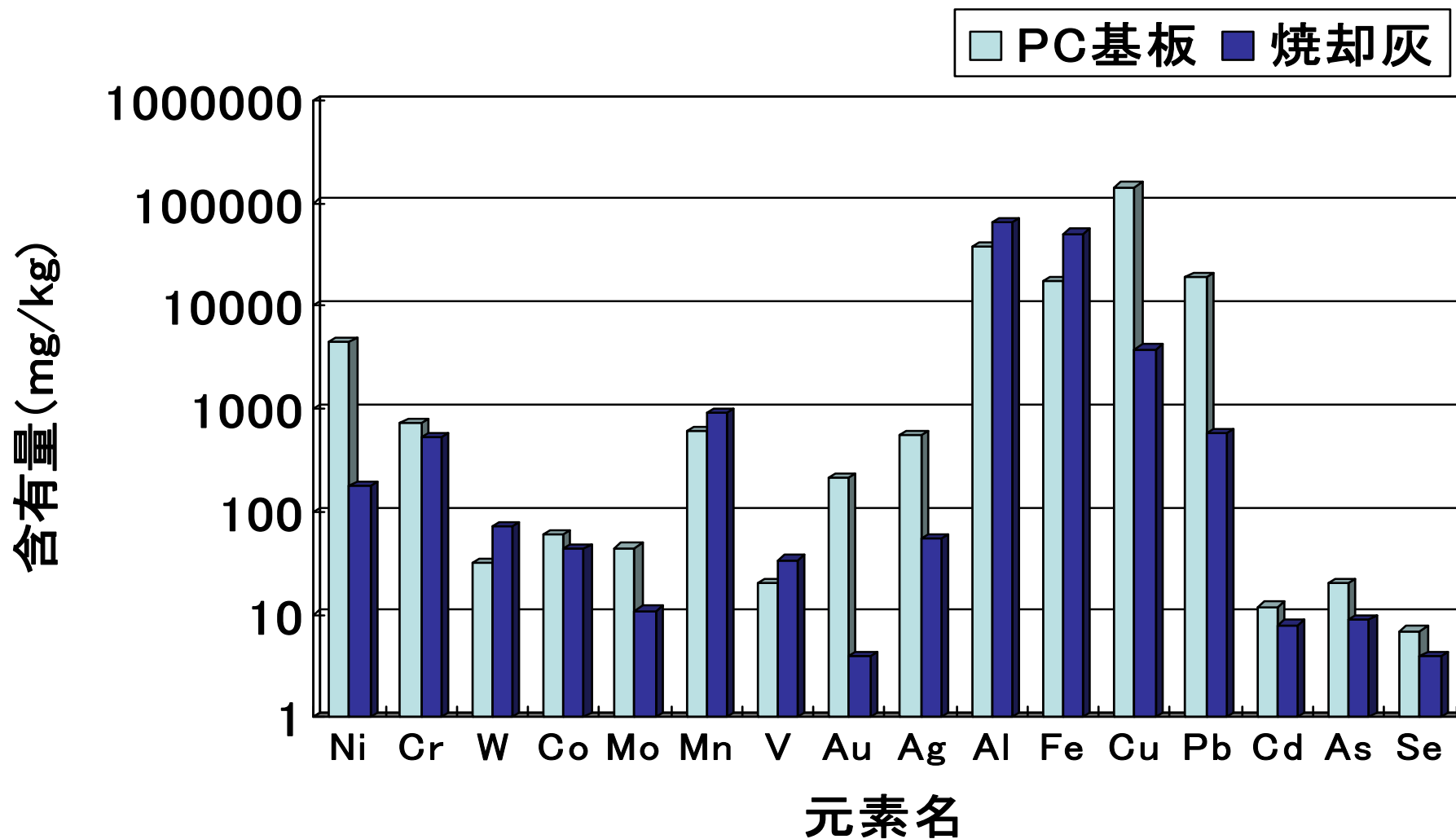
レアメタル等の金属分析の 相互検証の取り組み

廃棄物資源循環学会物質フロー研究部会

宮崎	徹	ニッテクリサーチ
貴田	晶子	国立環境研究所
水谷	聡	大阪市立大学
木下	雅文	帝人エコサイエンス
豊口	敏之	環境管理センター
島田	真次	島津テクノリサーチ
今村	史朗	カネカテクノリサーチ
酒井	伸一	京都大学

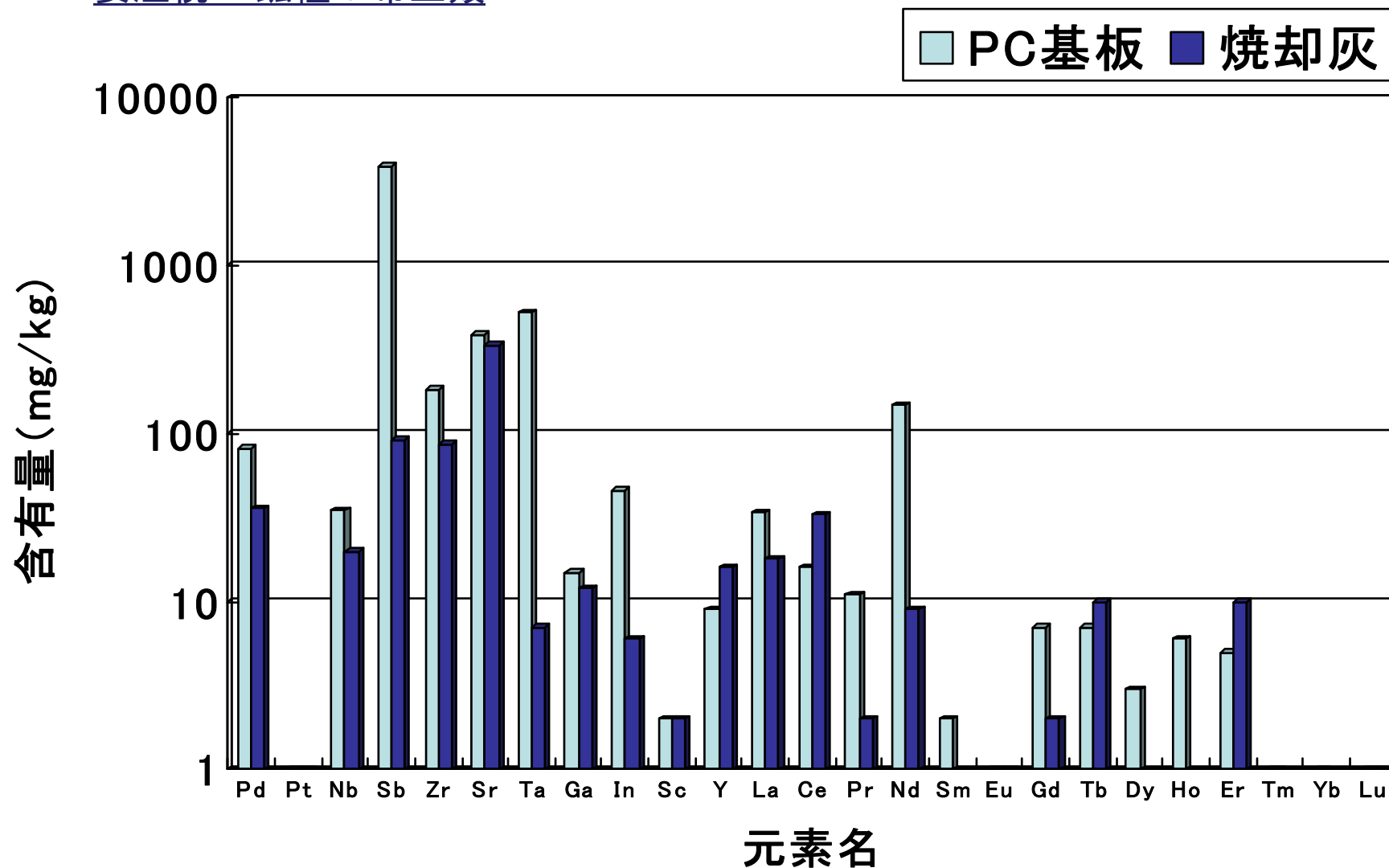
共通試料の各元素含有量 (1)

国家備蓄種7鉱種及びその他主要元素、有害元素



共通試料の各元素含有量(2)

要注視 9鉍種+希土類



1. 硫酸炭化処理＋アルカリ溶融によるPbの回収調査

PC基板

単位：mg/kg

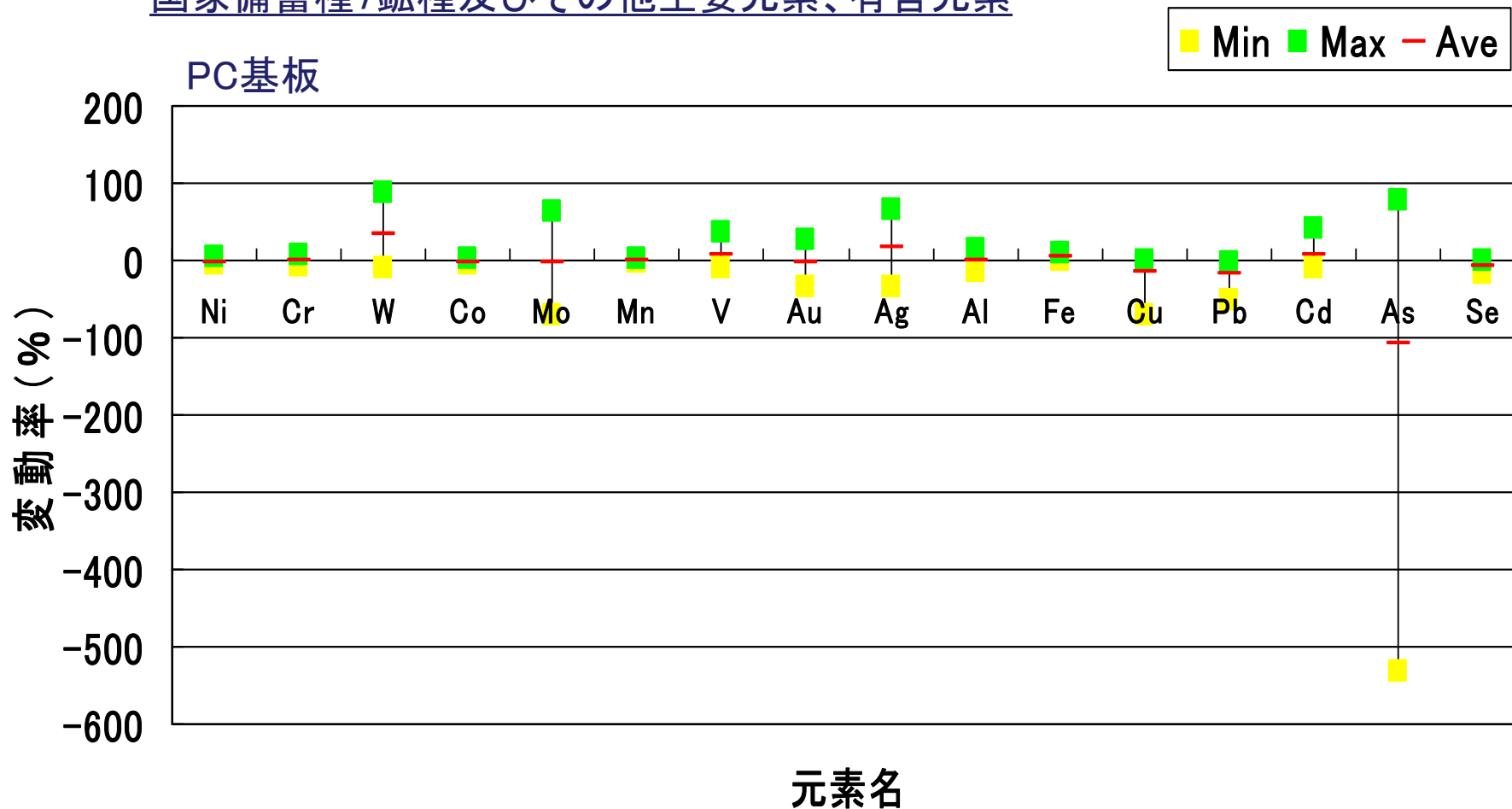
No.	A) 硫酸炭化有	B) 硫酸炭化無	R	変動率(%)※
1	13400	17600	-4176	-31.2
2	12400	18900	-6500	-52.4
3	20100	20700	- 647	- 3.2
4	17700	18300	- 657	- 3.7
5	19900	20900	- 993	- 5.0
6	20200	21400	-1219	- 6.0

$$\text{※変動率(\%)} = \frac{R(A - B)}{A} \times 100$$

硫酸炭化によりPbは、若干低値になる傾向

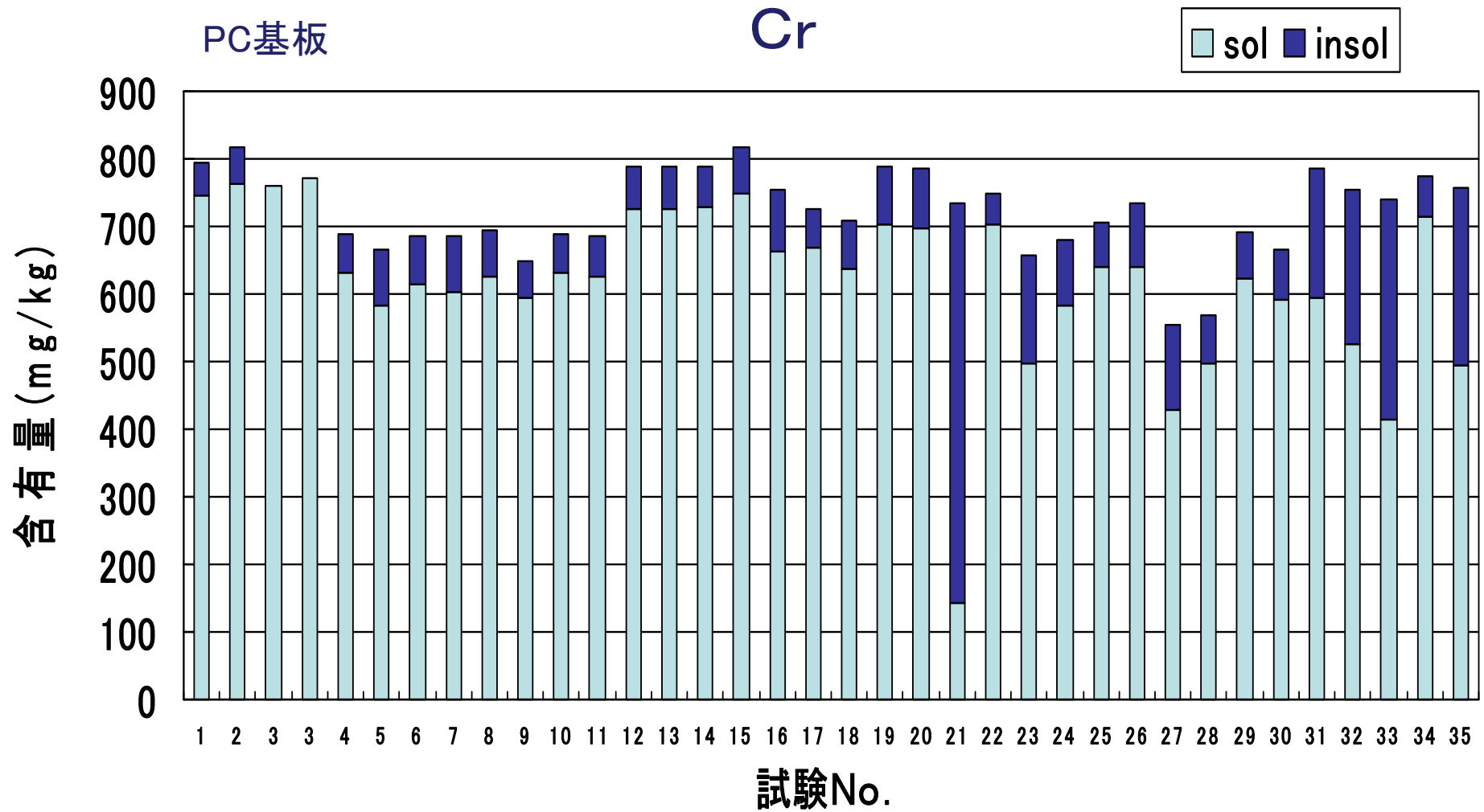
2.1 炭化処理の有無による分析値比較

国家備蓄種7鉱種及びその他主要元素、有害元素

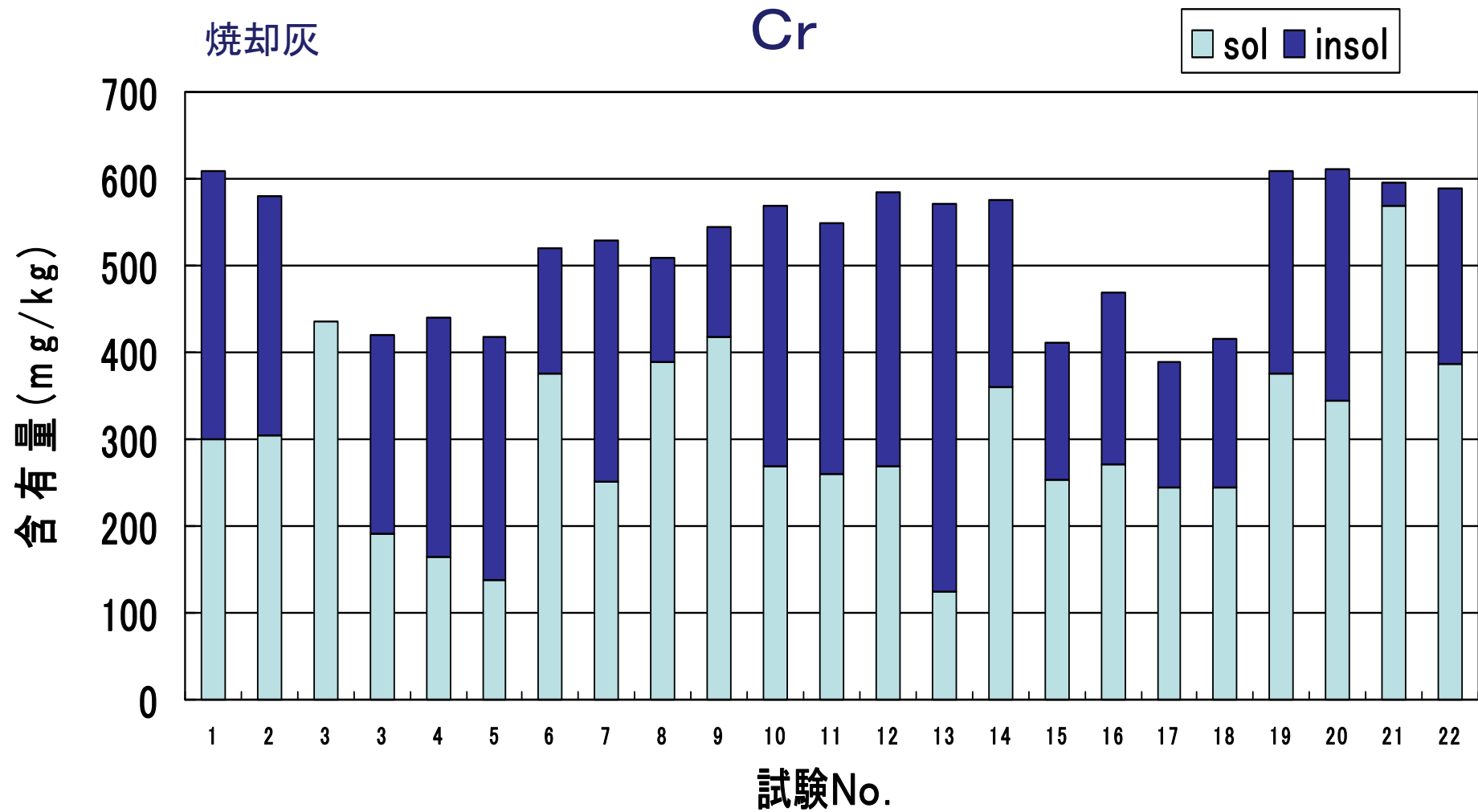


硫酸炭化により値が増加した元素：W
バラツキの大きかった元素：As

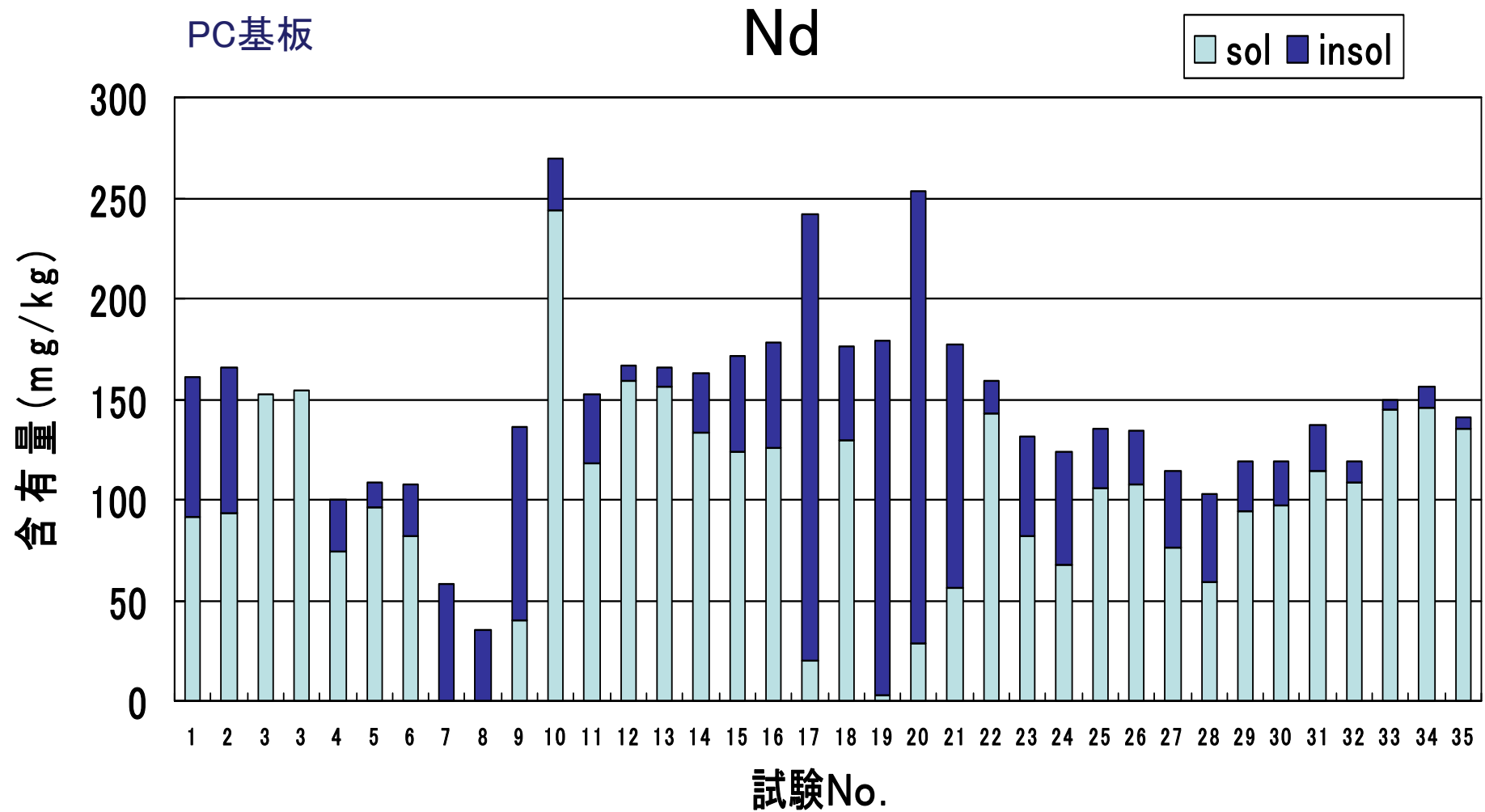
各溶解方法による分析結果例(3)



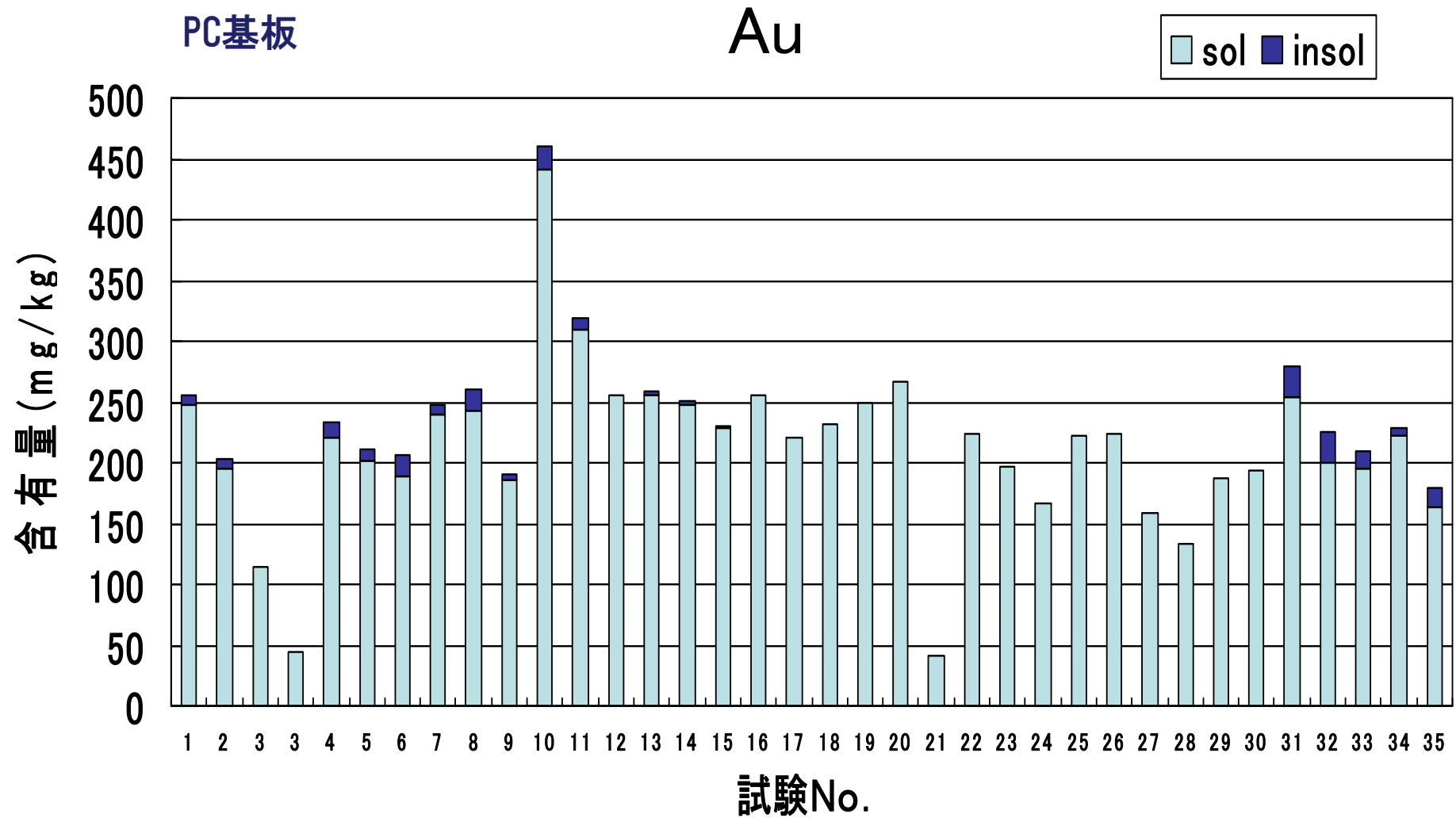
各溶解方法による分析結果例(4)



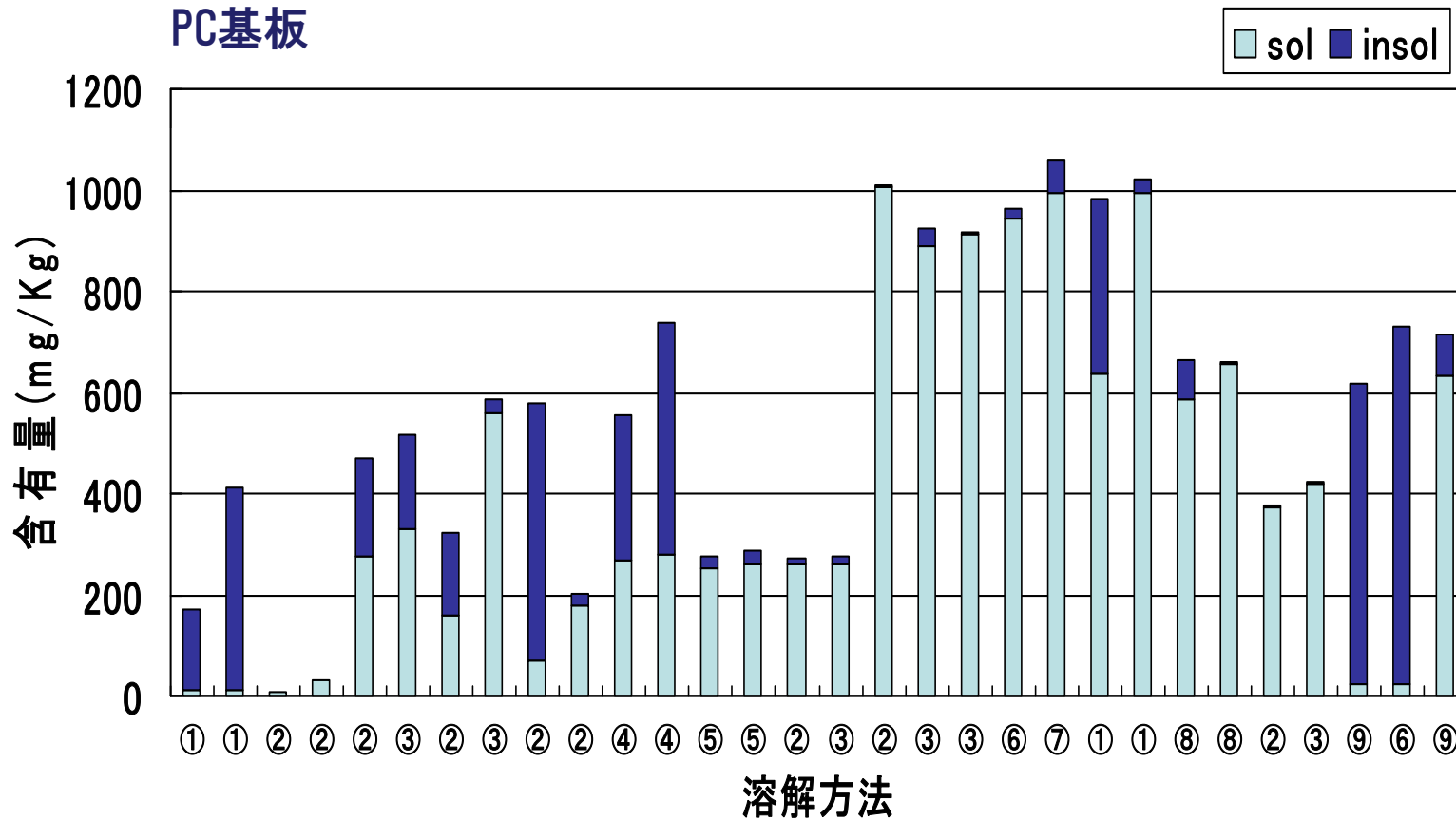
各溶解方法による分析結果例(7)



各溶解方法による分析結果例(9)



Agの回収性の確認(1)

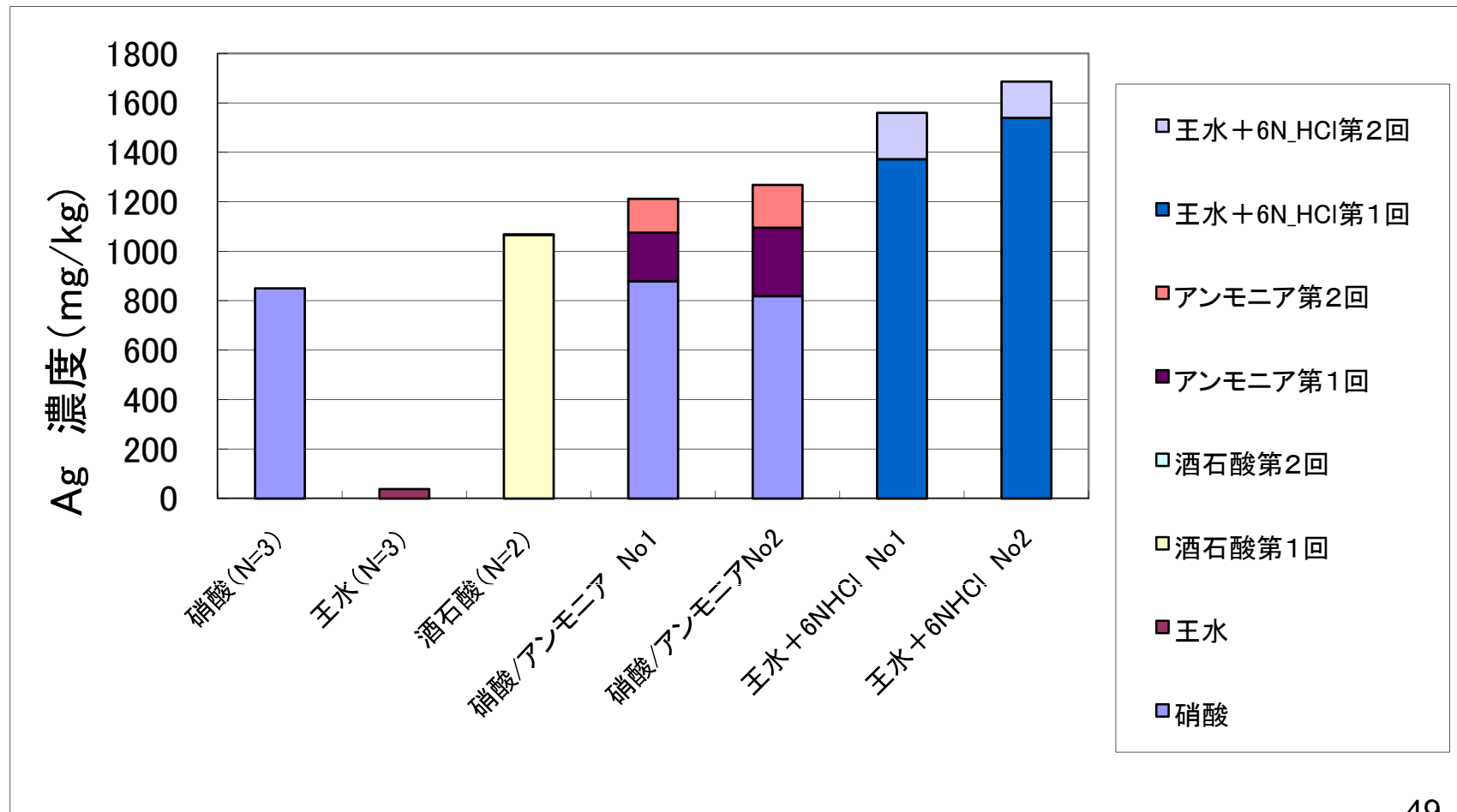


No.	硫酸炭化	溶解酸		
		王水	塩酸	硝酸
①	●	●		●
②	●	●		
③		●		
④	●	●	●	●
⑤		●	●	●
⑥				●
⑦		●	●	
⑧		●		●
⑨	●			●

今回の検討では、バラツキが大きく、また、最大値については、1000mg/kg程度であるが、全量回収できているかどうかは、不明(今後さらに検討が必要)

銀の溶解に対する酸・アルカリの影響

Agは塩酸によりAgClの沈殿、その溶解にはクロロ錯体として6M塩酸が適当



製品中の金属分析 現状のまとめと今後の課題

現状

数十元素を対象とし、複合素材に対応するため、少ない分解法として以下を提案（特に基板等複合素材の資源性金属）

- ① 王水溶解 →白金属の溶解に不可欠
- ② アルカリ溶解 →王水不溶解残渣の溶解に不可欠
- ③ 6M塩酸溶解 →Agの溶解に有効

以上3種の溶解過程を経て40～50元素の分析が可能
更に、標準試料作成・配布により定量値の確度、精度を担保

標準分析暫定法を環境省(レアメタル研究会)へ報告し、採用

課題

分析対象試料が大型で、かつ酸溶解が難しいもの
例えば、合金類、磁石に対する分析方法はまだ未確定