

## 【研究報告】

## プリント基板中の金属及び臭素含有量分析のための試料分解法

## Chemical Decomposition Method to Analyze Metal Contents in Printed Circuits Board

林 正男<sup>\*</sup>、日下部 正和<sup>\*</sup>、中野 忠<sup>\*\*</sup>、岩崎 英二<sup>\*</sup>、宇都宮 彬<sup>\*</sup>

Masao HAYASHI, Masakazu KUSAKABE, Tadashi NAKANO, Eiji IWASAKI, Akira UTSUNOMIYA

【要約】プリント基板中のレアメタルを始めとする有用金属含有量測定のため、加圧酸分解を用いた前処理方法として、王水分解（ $\text{HNO}_3+\text{HCl}$ ）とフッ化水素酸分解（ $\text{HNO}_3+\text{HF}$ ）について検討を行った。その結果、ほとんどの金属が王水分解で溶解できたが、Ta 及びクロム属の Mo、W は王水では分解できず、フッ化水素酸分解でのみ定量的な溶解が可能であった。また、Sn 及び Ag は、ハロゲンと揮発性化合物や難溶性化合物を生成するため、王水では定量的に分解出来なかった。特に、Ag は、分解過程でプリント基板難燃材から遊離した臭素と AgBr を生成すると考えられた。そこで、Ag の溶解には、有機臭素化合物から臭素が遊離しないような穏やかな分解条件として、希硝酸による分解で良好な結果が得られた。また、Sn はフッ化水素酸で定量的な溶解が可能であった。これらの結果から、目的とする金属成分によって、最適な分析方法を選択する必要があると思われた。

キーワード：レアメタル、臭素、酸分解法、含有量、ハロゲン化銀

## 1. はじめに

近年、貴金属やレアメタルは、携帯電話をはじめとする電子機器や自動車排ガス浄化触媒などに欠かせない原材料として、その使用が著しく増加している。レアメタルは少数の資源国に偏在し、国内資源に乏しいことから、日本においてもそのほとんどを輸入に依存している<sup>1)</sup>。このような背景から、レアメタル資源の供給源多様化に向けた取組に関する政策が推し進められ、環境省と経済産業省の共同事業として、レアメタルを含む使用済み家電製品やスクラップなどの廃棄資源からのレアメタルの回収システムの検討が行われている<sup>2,3)</sup>。小型廃家電のような廃棄物を対象としたレアメタルの回収は、製品における含有量が少ないこと、あるいは、多種多様な構成部品からなることなどの理由から、製造工程くずや産業廃棄物からのレアメタル回収よりも困難であると考えられている。

廃家電からの資源回収を促進するためには、レアメタルを高品位に含有する家電製品や部品な

どの情報の蓄積が重要となることから、プリント基板、液晶、モーターなどの電気・電子部品を対象に、レアメタルを始めとする有用金属含有量調査が行われている<sup>2,4)</sup>。なかでも、プリント基板は、有用金属含有量が高いため、有力なリサイクルの対象部品となっている。しかし、プリント基板は、樹脂や金属・金属化合物およびセラミックなどの材質の異なる多くの物質で構成され、多種多様な素材と成分を含むことから、分析方法の選択が分析精度を左右すると考えられる。

金属含有量調査の対象金属は、ニッケル、クロム、コバルト、白金、希土類などのレアメタルや、金、銀などの貴金属、および銅、アルミニウム、鉄といったベースメタルで、おおよそ 30 元素以上が対象となる。これら多種類の金属を単一の分解操作で全て分析出来ることが望ましいが、不可能な場合、できるだけ少ない前処理操作で多くの金属含有量が正確に測定できる分析方法を確立しなければならない。

そこで、プリント基板の前処理方法として、金属試料や鉱物試料などの分解に広く用いられる分解方法である酸溶解法のうち、王水分解とフッ化水素酸分解について比較検討し、さらにそれぞれについて残渣のアルカリ融解の必要性についても調査した。また、プラスチック難燃材として使用される有機臭素化合物の含有量を推定するため、プリント基板中の臭素含有量の測定方法について併せて検討を行った。

<sup>\*</sup> (財)日本環境衛生センター西日本支局  
環境科学部

Dept. of Environmental Science,  
West Branch, JESC

<sup>\*\*</sup> (財)日本環境衛生センター西日本支局  
環境工学部

Dept. of Environmental Engineering,  
West Branch, JESC

2. 金属

2.1 分析方法の検討

一般的に、鉱石、岩石、プリント基板を含む金属材料などの金属含有量分析は、試料を酸やアルカリ融解で分解し、高周波誘導結合プラズマ発光分析（ICP 発光分析）や原子吸光光度法による分析方法が広く用いられている。金属は、元素によって酸に対する溶解特性が異なることや、操作の過程で難溶解性物質が生成することが知られており、目的金属によって、塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、フッ化水素酸や王水など様々な酸が用いられている<sup>5,6)</sup>。加圧酸分解法は、フッ素樹脂製の密閉容器に試料と酸を入れて加熱する酸分解法で、分解過程における揮発や汚染が少なく、150℃から180℃程度の高圧高温条件で試料を分解するため、分解効率が高く、岩石の分解や複合材料の分解および大気中の浮遊粒子状物質の分析方法として用いられる<sup>6,7)</sup>。また、アルカリ融解は、ケイ酸塩などの酸で分解出来ない化合物の分解に用いられ、酸分解後の残渣を完全に分解する目的で用いられる。

プリント基板中の金属含有量分析の最適な分解方法を検討するため、貴金属を始め多くの金属の溶解に用いられる王水分解（硝酸と塩酸の混酸）と、セラミックの分解や岩石の分解に用いられるフッ化水素酸分解（硝酸とフッ化水素酸の混酸）を用いて酸分解を試みた。試料の分解は、加圧酸分解を行い、加圧酸分解後の溶液は、ガラスビーカーまたはフッ素樹脂製のビーカーを用いて開放系で加熱・酸分解を行った。分解溶液は

No.5Bのろ紙でろ過し、ろ紙上に残った残渣は炭酸ナトリウムを融剤にアルカリ融解した(図1)。

分解方法を検討するための試料は、携帯電話のプリント基板をカッティングミルと遊星型ボールミルを用いて粉碎<sup>8)</sup>した試料を用い、各分析操作で4回のくり返し分析を行い、含有量平均値を求めた。対象成分は、レアメタル（Ta、W、Mo、La、Ce、Nd、Dy、Y、Ba、Ni、Co）、貴金属（Au、Ag、Pd）、ベースメタル（Al、Cu、Sn）の17元素とした。

ICP 発光分析は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 iCAP6300 を用い、SPEX 社製混合金属標準溶液で濃度検量線（0.05-10mg/L）を作成し、これらの金属成分を定量した。

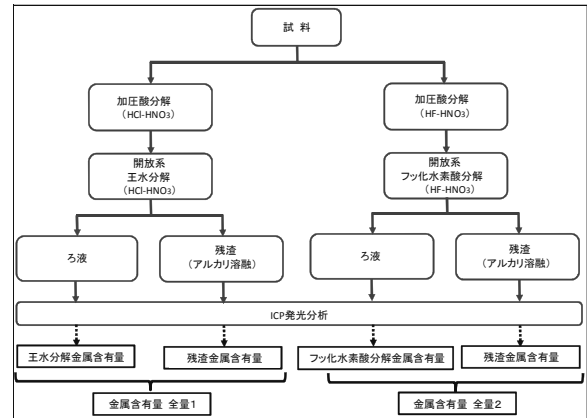


図1 試料前処理法（酸分解・アルカリ融解法）

2.2 検討結果

王水分解、フッ化水素酸分解および残渣のアルカリ融解と、3種の分解方法で測定したそれぞれの含有量平均値と変動係数を表1に示す。

表1 分解方法による金属含有量の分析結果

元素	王水分解 全量1				フッ化水素酸分解 全量2			
	酸分解金属含有量		残渣金属含有量		酸分解金属含有量		残渣金属含有量	
	平均(mg/kg)	変動係数(%)	平均(mg/kg)	変動係数(%)	平均(mg/kg)	変動係数(%)	平均(mg/kg)	変動係数(%)
Au	1600	5	5	42	200	106	5未満	—
Pd	220	4	50未満	—	95	25	50未満	—
La	460	10	68	61	10未満	—	520	3
Ce	680	14	170	48	50未満	—	780	3
Nd	1200	14	320	48	10未満	—	1500	3
Dy	51	2	10未満	—	10未満	—	40	3
Y	140	6	10未満	—	10未満	—	110	0
Ba	18000	3	3000	31	200	96	21000	2
Cu	400000	6	400	29	300000	6	150	42
Co	300	34	1	0	360	47	1	40
Ni	28000	8	12	56	20000	2	9	56
Ta	10未満	—	1000	65	2200	6	10	0
W	69	40	1000	35	1900	3	50未満	—
Mo	61	23	120	10	220	0	10未満	—
Al	13000	17	9400	8	12000	12	14000	7
Sn	7000	17	4200	44	34000	4	680	49
Ag	32	—	4	—	1未満	—	1未満	—

Au, Pd, La, Ce, Nd, Dy, Y, Ba, Ta, W, Mo, Sn, Ag は、王水分解とフッ化水素酸分解で金属含有量が大きく異なっており、酸溶液により分解特性が異なっていた。さらに、Au, Pd, Ta, W, Ag などの金属は、酸分解残渣をアルカリ融解しても完全に分解されず、どちらか一方の酸でのみ分解が可能であった。

また、王水分解の Co, W, Mo、およびフッ化水素酸分解の Au, Pd, Ba, Co は、変動係数が20%以上であった。

### 2.3 金属の特性と酸分解法の比較

Au, Pd, La, Ce, Nd, Dy, Y, Ba, Ta, W, Mo, Sn, Ag などの金属は、王水分解とフッ化水素酸分解で含有量が大きく異なることから、酸分解方法が限定されると考えられ、また、変動係数が20%以上の金属については、バラツキが大きい理由として、分解方法が不適切であると考えられた。さらに、金属によっては、アルカリ溶融においても分解されないことから、全ての金属を単一の酸分解法で溶液化することは困難で、王水分解とフッ化水素酸分解とを併用しなければならないと考えられる。

酸分解法による違いと、酸分解残渣のアルカリ融解による含有量の結果から、金属の分解傾向をおおまかに6グループに分けることができ、適当な分解方法について検討を行った。また、各グループに属する金属群には、周期表に基づく化学的類似性が見られた。

#### (1) グループ① (金と白金族) の分解方法

このグループに属する金属は、王水に可溶で、フッ化水素酸に不溶であり、アルカリ溶融でも分解できない金属で、Au, Pd が含まれる (表1、図2)。Pd は、王水、硝酸、硫酸に溶けるが、Au は王水でのみ NOCl (塩化ニトロシル) と反応して溶解することが知られている<sup>9)</sup>。このため、プリント基板中の金、白金族の分解は、王水による酸分解法が最適であると判断された

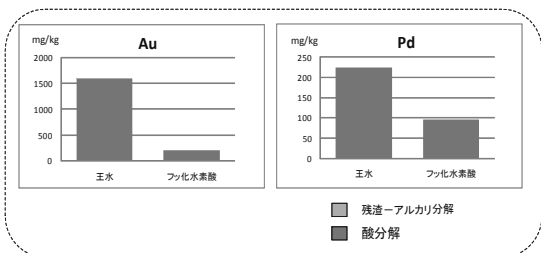


図2 グループ① 分解方法別含有量

#### (2) グループ② (希土類金属と Ba) の分解方法

このグループに属する金属は、フッ化水素酸には不溶であるが、王水とアルカリ融解で分解可能な金属で、La, Ce, Nd, Dy, Y, Ba が含まれる (表1、図3)。酸溶解と残渣のアルカリ融解により求めた含有量合計 (全量) は、王水分解とフッ化水素酸分解とでほぼ等しく、再現性の高い結果が得られた。

La, Ce, Nd, Dy, Y は希土類元素に属し、その特性は極めて類似することが知られている。希土類元素は、酸には易溶であるが、Nb, Ta を含む複酸化物鉱物などの分解にはアルカリ溶融法が用いられる。一方、フッ化水素酸とは難溶のフッ化物沈殿を作り、その性質を利用した分離法が用いられることが知られている<sup>10)</sup>。測定結果は、これらの特性を反映したものと思われ、プリント基板中の希土類の酸溶解法としては、王水による酸分解が適当であると判断された。

Ba は、アルカリ土類金属に属し、周期律表ではランタノイドの隣に位置する元素で、希土類元素に類似した溶解特性を有し、フッ化水素酸とは難溶性のフッ化物が生成すると考えられ、Ba の分解方法は、希土類元素と同じく王水による酸分解法が適当であると判断された。

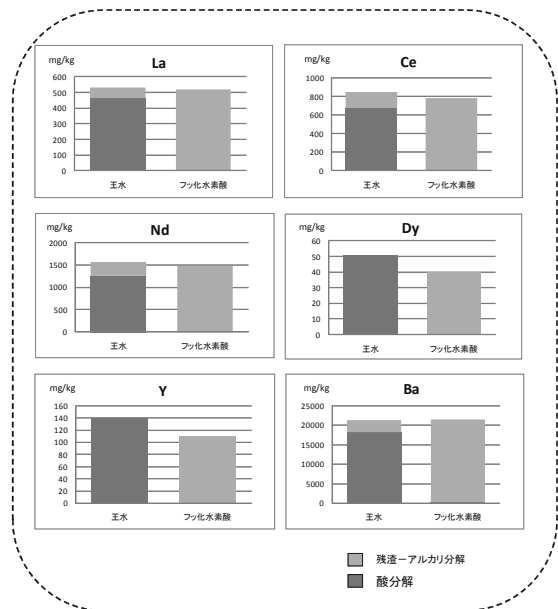


図3 グループ② 分解形態別含有量

#### (3) グループ③ (銅・鉄族) の分解方法

このグループに属する金属は、王水、フッ化水素酸ともに可溶な金属で、Cu, Co, Ni が含まれ

る(表1、図4)。Cu、Niの含有量は、フッ化水素酸分解よりも王水分解の方がやや高く、Coの含有量は、王水分解とフッ化水素酸分解とでほぼ同程度であった。残渣のアルカリ融解では、いずれにおいてもほとんど検出されていないことから、酸分解でほぼ全量が溶解できたものと考えられる。また、Coは、王水分解、フッ化水素酸分解ともに変動係数が20%を超え、バラツキが大きかった。この原因として、Coは、種々の金属に添加され、耐食、耐熱性合金や磁気材料<sup>9)</sup>として用いられることから、プリント基板中のCoを含む素材は粉碎が難しく、分析対象試料中のCoの分布に偏りが生じた可能性が考えられた。

Cu、Co、Niは、遷移元素に属し、王水およびフッ化水素酸に易溶であるが、全般的にフッ化水素酸分解の濃度が低い、この原因は不明であるがプリント基板中の銅、鉄族の分解方法は、王水による酸分解法が適当であると判断された。

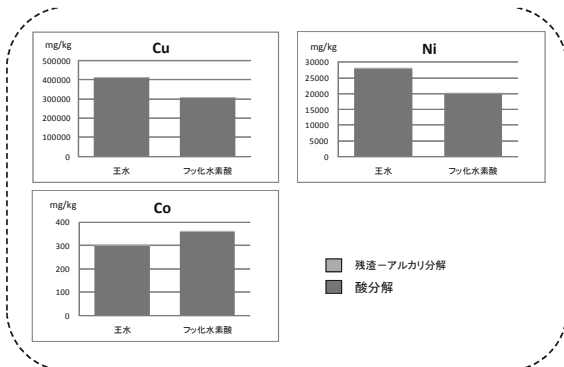


図4 グループ③ 分解形態別含有量

(4) グループ④(タンタル及びクロム族)の分解方法

このグループに属する金属は、フッ化水素酸に可溶で、王水およびアルカリ融解では分解し難い金属で、Ta、W、Moが含まれる(表1、図5)。特に、Taは王水に殆ど溶解せず、その残渣はアルカリ融解においても完全に分解できなかった。

Mo、Wはクロム族に属し、Taは周期律表でみるとWに隣接し、その分解傾向は互いに類似している。クロム属の金属は原子量が大きくなるに従い安定性が増し、王水やアルカリ融解で完全に分解することが難しくなると考えられる。文献では、Moは、王水、HNO<sub>3</sub>、フッ化水素酸等に可溶で、酸化物についてはアルカリ溶解で分解が可能であるとしているが<sup>10)</sup>、本分析結果はこれに反し、王水およびアルカリ融解では定量的に分解出来なかった。

以上の結果から、プリント基板中のTa、クロム族の分解方法は、フッ化水素酸による酸分解法が最適であると判断された。

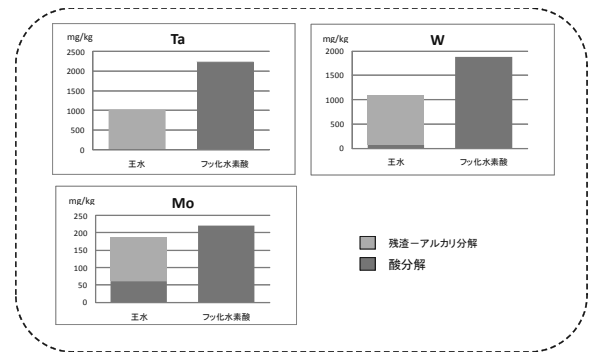


図5 グループ④ 分解形態別含有量

(5) グループ⑤(アルミニウム)の分解方法

このグループの金属は、酸分解では全量分解できず、アルカリ融解で分解可能な金属で、Alがあげられる(表1、図6)。王水分解濃度と残渣のアルカリ融解の濃度は約1:1で、フッ化水素酸分解においてもほぼ同様な傾向を示した。

プリント基板に含まれるAlは、その電気特性から電気部品として使用される他、ガラスエポキシ基板の芯材として使用されるガラスに含まれると考えられる。Al金属、およびAl合金は、王水、HNO<sub>3</sub>、HCl、フッ化水素酸などに可溶であるが、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の高熱処理されたものやシリカアルミナガラスなどの複酸化物を分解するには、アルカリ融解を要する。このため、酸で分解するAlは主に電気・電子部品から溶解され、アルカリ融解で分解するAlはガラス繊維に含まれるAlが溶解したものと考えられる。

以上の結果から、プリント基板の電気・電子部品に使用される金属Alは、王水またはフッ化水素酸で分解でき、基板のガラス繊維を含むAl全量を求めるためには、残渣のアルカリ融解が必要であると考えられる。

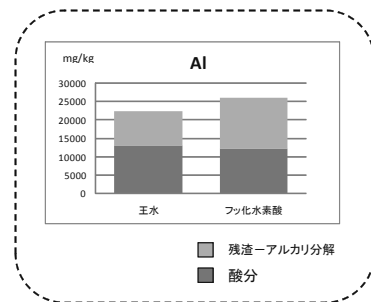


図6 グループ⑤ 分解形態別含有量

(6) グループ⑥ (スズ、銀) 分解方法

グループ⑥は、分解傾向が明確でない金属で、ハロゲンと反応して、揮発性の化合物や、難溶性の化合物を生成するもので Sn、Ag が含まれる(表1、図7)。Sn は、王水分解で濃度が低く、Ag は、いずれの分析方法においても含有量は低く、妥当な結果は得られなかった。この原因として、ハロゲン化合物の生成による妨害が予想されるため、個別に分析方法の検討を行った。

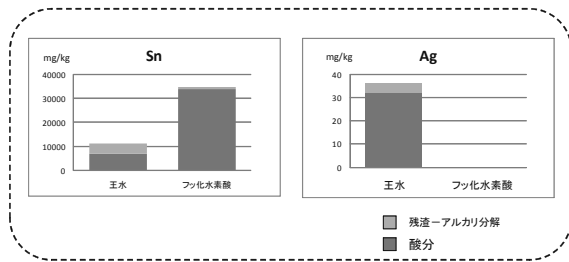


図7 グループ⑥ 分解形態別含有量

(6) - 1 スズの分解特性

金属スズは、王水で分解可能な元素であるが、塩酸と反応して揮発性の塩化スズを生成することや、また、硝酸と反応して難溶性のメタスズ酸を生成することが知られている<sup>10)</sup>。王水分解における Sn 濃度の低下の原因として、生成した塩化スズによる揮発ロスが予想されたため、開放系での加熱分解操作の有無による濃度の比較を行った(表2)。Case1 は、加圧酸分解した後さらに開放系で王水分解を行った。これに対し、Case2 は、加圧酸分解のみで、開放系での分解・濃縮操作は行っていない。

表2 分解方法と Sn、Pb の濃度

分解方法	含有量(%)		濃度比
	Sn	Pb	Sn/Pb
Case1 加圧容器分解(HCl+HNO3)-開放系王水分解	0.28	2.3	0.12
Case2 加圧分解(HCl+HNO3)	3.8	2.3	1.6

Case1 と Case2 で、Sn の分析値に明らかな違いが見られ、王水を加え、開放形で加熱・濃縮操作を行うと Sn 含有量が低下した。これに対し Pb の含有量は、Case1 と Case2 とでほぼ同じ結果が得られた(表2)。プリント基板中の Sn は、主にハンダ(Sn と Pb の合金(一般的な錫鉛共晶ハンダで Sn63%、Pb37%))として使用されることから、Sn 含有量は Pb 含有量と同等かそれ以上であ

ることが予想されるため、Case2 の結果が妥当であると考えられた。このことから、Sn は王水分解の操作で揮発によるロスが生じ、負の妨害が認められた。

以上のことから、Sn の分解方法は、フッ化水素酸による酸分解法が最適であると判断された。

(6) - 2 銀の分解特性

プリント基板の Ag の多くは、Au とともに電気・電子部品の導電体として用いられ、その含有量は、Au の含有量と同等もしくはそれ以上と推定される。しかし、王水分解、フッ化水素酸分解とも、Ag の含有量は Au と比べて低いため、分解法に問題があると思われた(表1)。

Ag は、硝酸、フッ化水素酸に溶けるが、塩酸や王水で溶かすと難溶性の塩化銀を生成し、生成した塩化銀は、過剰の塩酸に溶解することが知られている<sup>12)</sup>。王水分解では、難溶性の塩化銀の生成が考えられるが、フッ化水素酸分解においても銀が検出されないことから、塩化銀以外の難溶性銀化合物の生成が予想された。難溶性 Ag 化合物としては、プリント基板に数%レベルで含有する臭素を原因物質とする臭化銀の生成が疑われた。また、酸分解残渣はアルカリ融解においても分解されなかった。このことから、Ag は酸分解過程で酸にもアルカリ融解にも不溶の難溶性のハロゲン化銀を生成すると考えられた。

銀の最適な分解方法として、生成したハロゲン銀を過剰の塩酸に溶解する方法(Case1 および Case2)、塩化銀の生成を防ぐため塩酸を用いない方法(Case2~Case6)、臭化銀の生成を抑えるため、希硝酸を用いて基板プラスチックからの臭素の溶出をおさえる方法(Case3~Case6)について検討を行った(表3)。

表3 分解方法と Ag 濃度

No.	分解方法	含有量(mg/kg)	残渣含有量(mg/kg)
Case1	王水分解+残渣アルカリ溶融→6N HCl 50ml	30	750
Case2	加圧酸分解(HNO3)+残渣アルカリ溶融→6N HCl 50ml	1	1300
Case3	開放系硝酸(HNO3 2ml + H2O 4ml)分解	5100	-
Case4	開放系硝酸(HNO3 3ml + H2O 3ml)分解	5200	-
Case5	開放系フッ化水素酸(HNO3 3ml + HF 2ml)分解	4600	-
Case6	開放系フッ化水素酸(HNO3 6ml + HF 2ml)分解	5500	-

Case1 は、本分析方法とほぼ同じで、変更を加えた操作としては残渣のアルカリ溶融物を過剰の塩酸で溶解する操作で、酸分解では銀は殆ど溶解していないが、残渣のアルカリ溶融では、Ag は Cl と錯体を作って溶解している。しかし、Ag 含有量は Au の含有量(1600mg/kg)に比べ低く、十分に溶解できていないものと思われ、同様の傾向は Case2 においても見られた。また、Case2 では、塩酸を使用していないにもかかわらず、銀はほとんど酸溶解しなかった。これは塩化銀以外の難溶性銀化合物の生成が予想され、硝酸を加えて加圧酸分解する過程でプリント基板に含まれる臭素が遊離して臭化銀を生成するためと考えられた。一方、Case3~Case6では、Ag 含有量が 4600mg/kg~5500mg/kg とほぼ等しく、Au の含有量と比較しても妥当な濃度と判断された。加圧酸分解を行わない穏やかな分解条件では、基板プラスチックからの臭素の溶出が小さく、臭化銀の生成が少ないためと思われた。以上のことから、Ag の分解方法は、希硝酸による酸分解法が最適であると判断された。

### 3. 臭素

#### 3.1 分析方法の検討

プリント基板プラスチックの難燃剤として、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)、ポリ臭素化ビフェニル (PBBs)、TBBPA (テトラブロモビスフェノール A) などの有機臭素化合物が用いられている。これらの有機臭素化合物による環境影響を評価するためには、個々の化合物の含有量を測定するのが理想的であるが、定量的に分析するためには、分析操作が複雑で多くの労力を要する。このため、比較的操作が簡単な燃焼フラスコ法<sup>11)</sup>を用いてプリント基板中の臭素含有量の測定方法を検討した。

#### 3.2 分析方法の概要

燃焼フラスコによる臭素含有量の測定は、2.5cm 平方の No.5C ろ紙に試料 0.01g 精秤し、ろ紙を折りたたんで白金網のなかに入れ、ろ紙の耳に点火し、酸素で置換したフラスコ中で完全燃焼する。燃焼ガスは吸収液(イオンクロマトグラフ溶離液、炭酸ナトリウム溶液)に吸収し、吸収液の臭化物イオン (Br<sup>-</sup>) 濃度をイオンクロマトグラ

フで測定した(図8)。

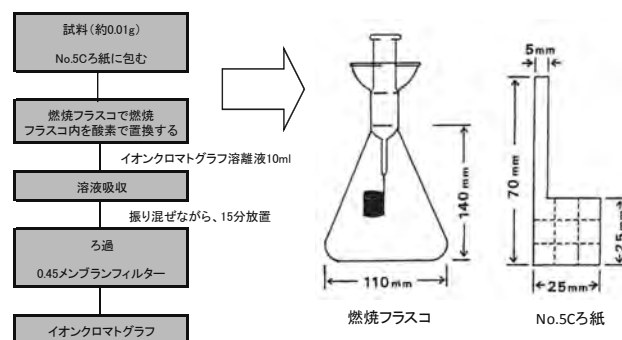


図8 臭素分析方法

#### 3.3 検討結果

プリント基板微粉碎試料を用いて、臭素含有量を測定した。臭素含有量平均値 3.3%、標準偏差 0.15%、変動係数 4.6%で再現性の良い結果が得られた(表3)。しかし、本法は採取試料量が 0.01g と少量であるため、試料の粒径分布によっては含有量の変動が大きくなること、定量下限値(0.1%)が高くなることなどが欠点としてあげられる。

表3 調査結果

No.	臭素含有量(%)
1	3.3
2	3.5
3	3.2
平均	3.3
標準偏差	0.15
変動係数	4.6

本法による臭素含有量測定の実用性を確認するため、プリント基板を加熱分解し、残留する臭素含有量を測定した。プリント基板微粉碎試料を、設定温度で2時間加熱し、加熱後の減量割合と臭素含有量を求めた(図9)。分解温度が 450℃付近で、減量割合がほぼ一定となり、熱分解される成分の多くが分解・揮発し、加熱後の分解生成物の臭素含有量は 0.1%以下であった。このことから、プリント基板のプラスチックに含まれる難燃材の有機臭素化合物は、プラスチックの熱分解とともに分解・揮発すると考えられる。

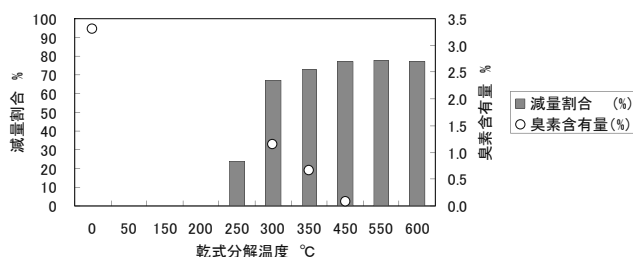


図9 乾式分解温度と減量割合および臭素含有量

#### 4. まとめ

使用済小型家電のプリント基板に含まれるレアメタル、貴金属、およびベースメタルの含有量測定のための、前処理方法として、王水分解（硝酸と塩酸の混酸）とフッ化水素酸分解（硝酸とフッ化水素酸の混酸）および残渣のアルカリ溶解について検討した。また、プラスチック難燃材として使用される有機臭素化合物の含有量を推定するため、プリント基板中の臭素含有量の測定方法について併せて検討を行った。

その結果、金属元素によっては、王水分解とフッ化水素酸分解で溶解性が大きく異なり、さらに、アルカリ融解においても分解されない金属が見られたことから、レアメタル、貴金属、ベースメタルを含む全ての金属を単一の酸分解法で溶液化することは困難で、王水分解とフッ化水素酸分解とを併用しなければならないと考えられた。また、金属の分解傾向は周期表に基づく化学的類似性が見られ、おおまかに6グループに分類できた。

金属元素の分解に見られる特徴として、王水でのみ分解可能な金属として、金・白金の金属元素があげられ、これらの元素はアルカリ融解では定量的に分解できなかつた。また、フッ化水素酸でのみ分解可能な金属として、クロム属の金属とTaがあげられ、これらの元素は王水およびアルカリ融解では定量的に分解できなかつた。ハロゲンと反応して、難溶性の化合物や揮発性の化合物を生成する金属を除く、その他の金属の多くは王水で分解可能であった。また、希土類元素はフッ化水素酸と難溶性の化合物を生成するため、フッ化水素酸に不溶であった。

Snは、王水を用いて分解すると揮発性の $\text{SnCl}_2$ が生成するため、含有量が過小評価となるが、フッ化水素酸で分解可能であった。Agは酸分解過程で、塩酸と難溶性の $\text{AgCl}$ を生成し、また、プ

リント基板に含まれる有機臭素化合物を起源とする臭素と $\text{AgBr}$ を生成する。これらの銀ハロゲン化合物は、酸やアルカリに不溶である。このため、プリント基板中のAgは、ハロゲン化銀が生成しない分解条件として、希硝酸による分解が最適であると思われた。プリント基板の電気・電子部品に使用される金属Alは、王水またはフッ化水素酸で分解でき、基板のガラス繊維を含む、Al全量を求めるためには、残渣のアルカリ融解が必要であると考えられた。

プリント基板中の臭素含有量は、酸素燃焼フラスコとイオンクロマトグラフを組み合わせた方法で、再現性のある結果が得られた。

このように、小型家電などに含まれる金属の分解は、単一の酸分解方法で、同時に多種の金属を定量することは困難であると思われる。しかし、今回の結果からは、目的金属に応じた分解方法を選択することで、必ずしもアルカリ融解法を用いなくても、定量的に分解できることが分かった。

#### 謝辞

本研究は、平成20～21年度に環境省・経済産業省連携事業として実施した「使用済小型家電からのレアメタル回収及び適正処理推進事業」の一部である。有用金属成分の含有量調査の検討にあたり、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) 及び財団法人 福岡県環境保全公社リサイクル総合研究センターをはじめ、ご指導ご協力いただいた各位に感謝いたします。

#### 文献

- 1) 総合資源エネルギー調査会鉱業分科会：レアメタル対策部会—中間報告—、(2004).  
<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g40728a01j.pdf>
- 2) 環境省、経済産業省：平成20年度使用済小型家電からのレアメタルの回収及び適正処理に関する研究会 とりまとめ (2009).  
<http://www.meti.go.jp/committee/summary/0004564/g90604aj.html>
- 3) 相沢寛史、平井康宏、酒井伸一：日本における小型電気電子機器のリサイクル、廃棄物資源循環学会論文誌、20、371-382、(2009).

- 4) 貴田晶子、白波瀬朋子、川口光夫：使用済パソコンのレアメタル等の存在量と金属分析、廃棄物資源循環学会誌、20、59-69、(2009)。
- 5) 松木健：難溶性無機化合物の分解、ぶんせき、60-66、(2002)。
- 6) 上義義則：分解法と薬品の取り扱い、ぶんせき、54-60、(2008)。
- 7) 環境省 水・大気環境局 大気環境課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル 大気中の重金属類の多元素同時測定方法(フィルタ採取-圧力容器分解-誘導結合プラズマ質量分析法)、(2006)。
- 8) 岩崎英二、中野忠、古賀博昭、宇都宮彬：金属含有量調査のためのプリント基板の粉砕方法、日本環境衛生センター所報、No.37、(2010) 投稿中
- 9) 分析化学大系編集委員会編：周期表と分析化学、丸善株式会社(東京)、(1975)。
- 10) 日本分析化学会：分析化学便覧、61-62、丸善株式会社(東京)、(1981)。
- 11) 穂積啓一郎編(有機微量分析研究懇談会)：有機微量定量分析、株式会社南江堂、(1969)。

## Summary

In this study, we examined acid digestion method to determine the metal contents including precious metal in printed circuit boards. As a result, most of metals were able to dissolve by the aqua regia ( $\text{HNO}_3+\text{HCl}$ ) decomposition method, however, as for Ta and Mo, W belonging the chromium group, these metals were able to dissolve quantitatively by the hydrofluoric acid ( $\text{HNO}_3+\text{HF}$ ) decomposition method. On the other hand, concerning the metals, for example Ag and Sn, which combine with halogen to form volatile compounds and poor solubility compound, the aqua regia decomposition method results in underestimation on metal content. It is supposed that silver halides that have been formed during the acid digestion process, including the AgBr causing from flame retardant, is extremely stable and is not able to dissolve by alkali fusion method. Therefore the appropriate method of Ag is to dissolve in diluted nitric acid.