

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2010-48663
(P2010-48663A)

(43) 公開日 平成22年3月4日 (2010.3.4)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 23/223 (2006.01)
GO 1 N 23/06 (2006.01)

F I
GO 1 N 23/223
GO 1 N 23/06

テーマコード (参考)
2 G O O 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-212960 (P2008-212960)
(22) 出願日 平成20年8月21日 (2008.8.21)

(71) 出願人 000006013
三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(74) 代理人 100113077
弁理士 高橋 省吾
(74) 代理人 100112210
弁理士 稲葉 忠彦
(74) 代理人 100108431
弁理士 村上 加奈子
(74) 代理人 100128060
弁理士 中鶴 一隆
(72) 発明者 衣川 勝
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三
菱電機株式会社内

最終頁に続く

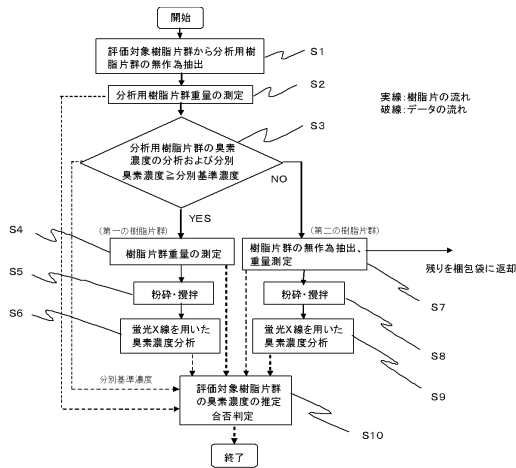
(54) 【発明の名称】 樹脂の臭素濃度推定方法および臭素濃度推定システム

(57) 【要約】

【課題】少ないサンプル量でリサイクル樹脂片の平均臭素濃度を求めることができる樹脂の臭素濃度推定方法および推定システムを提供することを目的としている。

【解決手段】評価対象樹脂片群の中から、無作為に抽出した分析用樹脂片群を、X線の透過率の違いにより分析基準濃度以上の臭素を含有する第一の樹脂片群と分析基準濃度未満の臭素含有する第二の樹脂片群とに分別し、蛍光X線分析により第一の樹脂片群の臭素濃度分析と、第二の樹脂片群から更に無作為に抽出した樹脂片群の臭素濃度分析とにより、評価対象樹脂片群の平均の臭素濃度を推定するものである。これにより、少ない分析用樹脂片群の量で高精度に平均臭素濃度を推定できる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

評価対象樹脂片群の中から、無作為に所定の割合でサンプリング（抽出）することにより分析用樹脂片群を採取する工程と、

前記分析用樹脂片群を X 線の透過率の違いを利用して、分別基準濃度以上の臭素を含有する第一の樹脂片群と分別基準濃度未満の臭素を含有する第二の樹脂片群とに分別する工程と、

前記第一の樹脂片群を粉砕し、第一の樹脂粒を作製する工程と、

前記第二の樹脂片群から無作為に所定の割合で樹脂片を抽出して粉砕し、第二の樹脂粒を作製する工程と、

前記第一の樹脂粒および前記第二の樹脂粒を蛍光 X 線分析により臭素濃度を分析する工程と、

前記第一の樹脂片群および前記第二の樹脂片群の臭素濃度分析結果から前記評価対象樹脂片群の平均臭素濃度を推定する工程と、

を含むことを特徴とする樹脂の臭素濃度推定方法。

【請求項 2】

分析用樹脂片群を採取する工程において、開口面積が可変にできる採取容器にて採取することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂の臭素濃度推定方法。

【請求項 3】

評価対象樹脂片群から無作為に所定の割合でサンプリング（抽出）することにより分析用樹脂片群を採取する樹脂片採取装置と、

前記分析用樹脂片群から X 線の透過率の違いを利用して、分別基準濃度以上の臭素を含有する第一の樹脂片群と分別基準濃度未満の臭素を含有する第二の樹脂片群とに分ける樹脂片分別装置と、

前記第一の樹脂片群を粉砕して第一の樹脂粒を作製する粉砕装置と、

前記第二の樹脂片群から無作為に所定の割合で樹脂片を抽出して粉砕し、第二の樹脂粒を作製する粉砕装置と、

前記第一の樹脂粒および前記第二の樹脂粒の臭素濃度を分析する蛍光 X 線分析装置と、

前記蛍光 X 線分析装置により分析された前記第一の樹脂粒の臭素濃度、前記第二の樹脂粒の臭素濃度とから前記評価対象樹脂片群の平均臭素濃度を推定する解析装置と、

を備えたことを特徴とする樹脂の臭素濃度推定システム。

【請求項 4】

樹脂片採取装置が、開口面積が可変である採取容器で構成されていることを特徴とする請求項 3 に記載の樹脂の臭素濃度推定システム。

【請求項 5】

第一の樹脂粒および第二の樹脂粒の粒径が 0.25 mm 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の樹脂の臭素濃度推定システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リサイクルされる樹脂に含有される臭素濃度を推定する樹脂の臭素濃度推定方法および臭素濃度推定システムに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

家電製品などのリサイクルの一環として、樹脂のリサイクルが行われている。製品の樹脂を手で解体する場合には、リサイクルされる樹脂の純度が高い。しかし、小さな部品や複雑な構成の部品では手解体には限りがあり、機械的に粉砕して、金属や樹脂等を選別してリサイクル材とする場合がある。この場合、粉砕して混合された状態から、それぞれの材料を分別していくことになるため、高度な選別技術が必要となる。金属は、比重や電気的あるいは磁氣的な力により、選別が行われる。樹脂は、比重や静電気の帯電量、赤外吸

10

20

30

40

50

収等による分類が提案されている。

【0003】

環境問題から欧州では、特定有害化学物質を規制するRoHS (the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) 指令が制定され、電気・電子機器に対して、水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、特定臭素 (Br) 系難燃剤であるPBB (臭化ビフェニル) とPBDE (臭化ジフェニルエーテル) を含まないことが要求されている。その結果、最大許容値として含有量を1,000ppm (カドミウムは100ppm) 以下とすることが求められている。このうち、特に、リサイクル樹脂で問題となるのはPBBとPBDEである。リサイクル樹脂は、破碎されて選別された樹脂を、例えば数100kgの単位で、袋詰めになされて出荷される。品質保証のため、その数100kg全体のPBBおよびPBDE濃度を分析することが必要であり、特にBr濃度の測定が重要である。しかし、臭素系難燃剤は多様であり、RoHS規制の対象になっていないBrを含んだ難燃性剤もある。そこで、例えば、Br濃度を蛍光X線で測定し、全Brの濃度が一定量以下であれば、RoHS規制を満足すると判断できる。すなわち、PBBやPBDF中に含まれる最大Br濃度を30wt%とみなすと、RoHS規格1,000ppm以下を満足するには、全Brの濃度が平均で300ppm以下であればよい。

10

【0004】

特許文献1による樹脂の識別方法および装置では、樹脂検体に放射線を照射し、樹脂検体から発生する特性X線を分光し、臭素 (Br)、塩素 (Cl)、リン (P)、アンチモン (Sb)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、ケイ素 (Si) などの難燃剤に係わる元素を検出することによって難燃樹脂を識別し、Brの有無を判定する。

20

【0005】

また、特許文献2による物質分離方法及び装置では、判別対象の樹脂に電磁放射線を照射し、その透過量から、樹脂が塩化プラスチックであるか否か見分けて選別する方法が開示されている。これは塩素を含有しているとX線の吸収が多くなる効果を利用している。同様に、Brは (Clよりも更に) X線を吸収しやすいため、Brを含有しているかを判別することができる。このX線吸収量を評価する方法は、蛍光X線を用いる方法に比べ、検出するX線強度が強いため、短時間の測定で判別に必要なS/Nが得られ、高速な評価が可能になる。

30

【特許文献1】特開2000-292350号公報

【特許文献2】特開平5-131176号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

材料として出荷するリサイクル樹脂がRoHS規制の対象となるかどうかは、その対象となる樹脂全体の平均のBr濃度を知る必要がある。しかしながら、従来のBrの分析方法においては、大量の樹脂片を全て測定するには、膨大な時間と手間を要する問題点がある。

40

【0007】

本発明は、上述のような問題点を解決するためになされたものであり、評価対象樹脂片から所定の割合でサンプリング (抽出) して分析し、その臭素濃度の測定値の結果から、評価対象樹脂片全体の平均臭素濃度を推定する樹脂の臭素濃度推定方法および臭素濃度推定システムを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明に係る樹脂の臭素濃度推定方法は、評価対象樹脂片群の中から、無作為に所定の割合でサンプリング (抽出) することにより分析用樹脂片群

50

を採取する工程と、分析用樹脂片群を X 線の透過率の違いを利用して、分別基準濃度以上の臭素を含有する第一の樹脂片群と分別基準濃度未満の臭素を含有する第二の樹脂片群とに分別する工程と、第一の樹脂片群を粉砕し、第一の樹脂粒を作製する工程と、第二の樹脂片群から無作為に所定の割合で樹脂片を抽出して粉砕し、第二の樹脂粒を作製する工程と、第一の樹脂粒および第二の樹脂粒を蛍光 X 線分析により臭素濃度を分析する工程と、第一の樹脂片群および第二の樹脂片群の臭素濃度分析結果から評価対象樹脂片群の平均臭素濃度を推定する工程と、を含むことを特徴とするものである。

【 0 0 0 9 】

また、本発明に係る樹脂の臭素濃度推定システムは、評価対象樹脂片群から無作為に所定の割合でサンプリング（抽出）することにより分析用樹脂片群を採取する樹脂片採取装置と、分析用樹脂片群から X 線の透過率の違いを利用して、分別基準濃度以上の臭素を含有する第一の樹脂片群と分別基準濃度未満の臭素を含有する第二の樹脂片群とに分ける樹脂片分別装置と、第一の樹脂片群を粉砕して第一の樹脂粒を作製する粉砕装置と、第二の樹脂片群から無作為に所定の割合で樹脂片を抽出して粉砕し、第二の樹脂粒を作製する粉砕装置と、第一の樹脂粒および第二の樹脂粒の臭素濃度を分析する蛍光 X 線分析装置と、蛍光 X 線分析装置により分析された第一の樹脂粒の臭素濃度、第二の樹脂粒の臭素濃度とから評価対象樹脂片群の平均臭素濃度を推定する解析装置と、を備えたことを特徴とするものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、評価対象樹脂片群全体の中から、無作為にサンプリング（抽出）された分析用樹脂片を、X 線の透過率の違いにより分別基準濃度以上の臭素を含有する第一の樹脂片群と分別基準濃度未満の臭素を含有する第二の樹脂片群とに分別し、第一の樹脂片群および第二の樹脂片群から所定の割合で抽出した樹脂片群を蛍光 X 線分析により臭素濃度を分析することにより、評価対象樹脂片全体の平均臭素濃度を推定することにより、少ない分析用樹脂片群の量で高精度にできるといった顕著な効果を奏するものである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態に係る樹脂の臭素濃度推定方法および臭素濃度推定システムについて説明する。

実施の形態 1 .

図 1 は、本発明の実施の形態 1 における樹脂の臭素濃度推定システムの作業工程を示すフロー図である。図 2 は、母集団の評価対象樹脂片群からサンプリング（抽出）により分析用樹脂片群を採取する方法を示す。図 3 は、分析用樹脂片を無作為に採取する採取容器の構造を示す図である。図 4 は、樹脂片を B r 濃度別に分別する樹脂片分別装置を示す図である。

【 0 0 1 2 】

図 1 は、リサイクル樹脂の評価対象樹脂片群の平均 B r 濃度推定する概略のフローチャートを示すもので、実線は樹脂片の流れを、破線はデータの流れを表す。母集団となる評価対象樹脂片群としては梱包袋に詰められたリサイクル用に破砕された樹脂片群である。まず、袋詰め段階で、評価対象樹脂片群の中から無作為（＝ランダム）に所定の割合で抽出（＝サンプリング）し、分析用樹脂片群を採取する（ステップ S 1）。採取された樹脂片群の全重量（または数）を測定する（ステップ S 2）。次に、採取された分析用樹脂片の各々に X 線を照射し、X 線透過率の低下割合から分別基準濃度である 1 % 以上の B r 濃度を有すると認められる第一の樹脂片群と、1 % 未満の B r 濃度であると認められる第二の樹脂片群とに分別する（ステップ S 3）。分別された第一の樹脂片群の全重量（または数）を測定し（ステップ S 4）、その後、粒径 0 . 2 5 mm 以下に粉砕、攪拌し（ステップ S 5）、その一部または全体を蛍光 X 線にて正確に B r 濃度の分析を行う（ステップ S 6）。さらに、分別された第二の樹脂片群から無作為に所定の割合で抽出し、残りはもとの梱包袋（母集団）に戻す（ステップ 7）。この抽出された樹脂片群を、粒径 0 . 2 5

mm以下に粉碎、攪拌し（ステップ8）、その一部を蛍光X線にて正確にBr濃度の分析を行う（ステップ9）。分析用樹脂片群の重量、X線透過率から分別された第一および第二の樹脂片群の重量、分別基準濃度（ここでは、Br濃度1%とした）、蛍光X線による第一および第二の樹脂片群のBr濃度分析の結果により、評価対象樹脂片群のBr濃度を推定し、許容される平均Br濃度以下であるかどうかの合否判定を行う（ステップ10）。

【0013】

本発明は、評価対象となるリサイクル樹脂（評価対象樹脂片群）に含まれる臭素（Br）濃度を、全樹脂片を分析することなく、サンプリング（抽出）された樹脂片群のBr濃度分析結果から樹脂片群全体の平均Br濃度を推定するものである。しかし、サンプリング（抽出）法により樹脂の平均Br濃度を推定するには、以下に説明するいくつかの問題点を解決する必要がある。

まず、臭素系難燃剤を含有した樹脂を含む製品がリサイクルに回されて樹脂片群となった場合、樹脂中にBrが難燃剤として混入されたものは、Br濃度が10%程度またはそれ以上の高濃度であるのに対して、Brを含まない樹脂では0%と極端な開きがある。ほとんどの場合、リサイクルに供される樹脂片群は、高濃度にBrを含むか、Brをまったく含まないかのいずれかである。ただし、難燃性樹脂の一部が混入した樹脂を再リサイクルする場合や、難燃性樹脂と非難燃性樹脂（一般の樹脂）が接着したものなど、Br濃度が低い場合も有り得る。いずれにしろ、Brを含んだ樹脂片群が梱包袋の中で偏って存在すると、分析のために梱包袋の中からいくらかの樹脂片をサンプリング（抽出）により取り出すとき、たまたま、Brを含んだ樹脂片が多いところであったか、そうでなかったかによって、Br濃度の分析結果に大きな違いが生じ、ばらつきも大きい。

【0014】

そこで、実際に樹脂片群の一部をサンプリング（抽出）して分析した結果から、母集団（梱包袋に入った評価対象樹脂片群）の平均Br濃度を推定する方法における必要な分析用樹脂片群の数量を試算してみる。

樹脂片の重量を、平均0.1g、密度を1と仮定する（粉碎した樹脂は、比重や静電選別等の方法で種類を分類する場合がある。分別精度や効率、リサイクル樹脂を用いる場合の扱いやすさ等を考慮すると、平均重量は0.01～1g程度となる）。リサイクル樹脂片の最大含有Br濃度は、難燃性樹脂として用いられているものとして約20%とする。ここで、母集団には、Br濃度20%の樹脂片と0%の樹脂片の2種類が混在しているものとする。判定基準としては、母集団の平均Br濃度が300ppmを超える可能性がある場合を、不合格であると判定するものと仮定する。また、母集団は無限大と仮定する。母集団の平均Br濃度が判定基準値である300ppmの場合を考える。母集団から100,000個（=10kg）抜き出した場合、Br含有樹脂片数の平均個数は、150個（ $=100,000 \times 300 \times 10^{-6} / 0.2$ ）である。抽出した100,000個中、Brを含有した樹脂片の数は、二項分布となり、標準偏差 σ は、12.24個（ $= (100,000 \times 300 \times 10^{-6} / 0.2 \times (1 - 300 \times 10^{-6} / 0.2))^{1/2}$ ）である。

【0015】

例え、母集団の平均Br濃度が300ppmであっても、採取した樹脂片中のBr含有樹脂片の数が偶然に（統計的ばらつきにより）少なくなる場合がある。しかし、Br含有樹脂片の数が平均個数150個より5 σ 少ない88.8個以下になる確率は0.29ppmと、事実上無いと言える。つまり、母集団の平均Br濃度が300ppmの場合、100,000個（=10kg）サンプリングすれば、その平均Br濃度が178ppm（ $=0.2 \times 88.8 / 100,000$ ）を下回することは事実上無いと言える。言い換えると、100,000個サンプリングしてその平均Br濃度が178ppm以下であれば、母集団の平均Br濃度は300ppm以下であると高い確度をもって推定できる。

同様の計算を10,000個（=1kg）サンプリングした場合について行くと、サンプリング中のBr含有樹脂片数は15個、標準偏差 σ は3.87個となる。5 σ 少ないと

10

20

30

40

50

0 以下となることから、例えば、10,000 個中に Br を含む樹脂片が無くても、母集団の平均 Br 濃度が 300 ppm 以下であると推定する確度は、前記 100,000 個の場合に比べて低い。

【0016】

従って、上記の試算結果によると、母集団の樹脂片群から無作為にサンプリング（抽出）した結果から高い確度で持って平均 Br 濃度を推定するためには、少なくともそのサンプリング（抽出）量としては、数 10,000 個以上の樹脂片が必要であり、樹脂片の 1 個の体積を 0.1 cc とすると、実に数 1,000 cc が必要であることがわかる。母集団の平均 Br 濃度をより高い確度にて推定するには、サンプリング量を多くし、判定基準値を下げる必要がある。

10

【0017】

また、サンプリング（抽出）された樹脂片群の平均 Br 濃度を算出する方法にも何らかの工夫が必要である。例えば、Br 濃度の測定は、蛍光 X 線を用いて行うが、通常、蛍光 X 線装置で測定できる領域は、広くても数 cm^2 、深さが数 mm 程度と制約があるため、サンプリング（抽出）された樹脂片の嵩が例えば 1,000 cc の場合には、全体の測定を行なうには 1,000 回程度の測定が必要になり現実的ではない。そこで、樹脂片を粉碎装置で砕いて平均化し、その一部を分析する必要がある。

【0018】

また、これらの方法でサンプリング（抽出）、前処理、分析した場合には、サンプリングした樹脂をリサイクルに回さずに廃棄するのが通常であるが、その量が 1 回の分析につき数 1,000 cc も必要となるという問題点がある。本発明では、サンプリング（抽出）法による上記のような問題点を解決して実用化するものである。

20

【0019】

以下、実施の形態 1 における主な工程について詳細に説明する。

[樹脂片採取工程]

図 2 は、母集団の評価対象樹脂片群からサンプリング（抽出）により分析用樹脂片群の採取方法を示すものである。分析用樹脂片群の採取は、図 2 に示すように、破碎された樹脂片の梱包袋詰め作業において、ダクト 1 で送り込まれた樹脂片 2 を梱包袋 3 に詰める際に、樹脂片採取装置 4 である開口面積を調整できる調整板 5 を有する採取容器 6 を樹脂片 2 落下位置付近に設置することにより行う。樹脂片 2 は梱包袋 3 より高い位置より落下させる。採取容器 6 は、梱包袋 3 が樹脂片 2 で満杯になったときでも、埋まらない高さに固定しておく。梱包袋詰め作業中、梱包袋 3 は保持具 7 により保持されている。また、樹脂片 2 との衝突により樹脂片採取装置 4 は移動しないように支持具 8 により保持されている。これにより、分析に必要な量の樹脂片 2 を無作為に採取することができる。樹脂片 2 の投入には、ダクト 1 を用いて空気と共に送り込む方式が好ましい。これは、樹脂片 2 の落下位置が樹脂片 2 の流量にほとんど依存せず、かつ、広く分散できるからである。ベルトコンベアを用いて樹脂片を落下させると、樹脂片の落下に偏りが生じたり、樹脂片の流量により落下位置が変動したりしやすくなる。このため、樹脂片のサンプリング（抽出）による無作為性が、ダクト方式にくらべて低下する。この無作為性が低下すると、分析結果に偏りが生じ、評価対象樹脂片群の平均 Br 濃度推定値の確度が低くなる。採取容器 6 の容量は、サンプリングに必要な樹脂片の量（例えば、100,000 個 × 樹脂片当りの重量）の 1.5 ~ 2 倍程度は必要である。また、梱包袋詰めが完了するまでに、サンプリング量に必要な樹脂片量の 1.1 ~ 1.5 倍程度採取できるように開口面積を調整する。樹脂片当り 0.1 g で 100,000 個採取してもサンプリングに必要な樹脂片の量は 10 kg 程度であり、梱包袋 1 個当りの容量の 500 から 600 kg に比べて充分小さく、母集団を無限と見なして差し支えない。

30

40

【0020】

樹脂片採取装置 4 の概略斜視図を図 3 (a) に、側面図を図 3 (b) にそれぞれ示す。図 3 に示すように、樹脂片採取装置 4 の特徴は、採取容器 6 の上部に、開口面積を調整できるように調整板 5 を設けたことにあり、また、樹脂片 2 が開口部 6 a の周りに堆積しな

50

いように、調整板 5 は水平よりの角度 θ が 30 度以上で斜めになるように設定されており、屋根状の採取容器 6 に対してスライドするように設計されている。開口部 6 a の調整は、例えば、図 3 (b) に示す採取容器 6 の側面に調整板 5 の移動機構 9 を設け、そのスライド量をネジ 10 の閉め具合により調整する。

【 0 0 2 1 】

[B r 濃度による樹脂片群の分別工程]

採取された分析用樹脂片に、X 線を照射し、透過 X 線量から X 線吸収量が一定量以上となる分別基準濃度 1 % 以上の B r 濃度を持つ第一の樹脂片群と、X 線吸収量が分別基準濃度 1 % 未満の B r 濃度を持つ第二の樹脂片群とに分別する。臭素 (B r) は、樹脂片 2 を構成する炭素 (C)、水素 (H) 等に比べて、X 線の吸収量が大きいため、B r を含有した樹脂片は透過 X 線量が低下する。この効果を利用して B r 含有量の大小を判定できる。ただし、B r 濃度が低いと、透過 X 線量の低下量も小さくなるが、発明者の実験によれば、少なくとも 1 ~ 2 w t % 以上の B r を含有していれば、透過 X 線量の低下として検知できることを確認している。このとき、B r 含有量の大小を判定する分別基準濃度は、低いほど望ましい。ただし、分別基準濃度の下限は上記のとおり、X 線吸収装置により制限される。したがって、分別基準濃度は 2 w t % 以下とすることが望ましい。ここでは、分別基準濃度を 1 w t % に設定した場合について説明する。

後で、分別基準濃度 1 % 未満である第二の樹脂片群の中から、無作為に所定の割合で抽出する工程があるが、その抽出した中に含まれる少量の最大濃度の B r 樹脂の有無により平均値が大きく影響を受け、測定値が大きくばらつく。しかし、分別基準濃度で決定されるこの最大濃度が低いと、測定値のばらつきが抑えられる。そのため、B r 含有量の大小を判定する分別基準濃度の設定を低くする程、無作為に抽出する樹脂片群の数を少なくすることができる。

【 0 0 2 2 】

次に、B r 濃度による樹脂片分別装置 11 の概略を図 4 に示す。採取容器 6 で採取された樹脂片 2 は、樹脂片分別装置 11 のホッパー 12 からベルトコンベア 13 上に載せられ、図 4 の左側から右側に移動する。X 線源 14 より X 線 15 が照射され、検知器 16 で X 線強度が測定される。臭素濃度分析装置 17 により、この透過 X 線強度から B r 濃度が求められる。B r 濃度の高い樹脂片 2 では、X 線吸収が大きいため、X 線透過強度は小さくなる。ここで、分別基準濃度 1 % 以上の B r 濃度を持つと判定された樹脂片 18 は、電磁弁つきエアブロー用ガン 19 にて吹き飛ばされ、第一の樹脂片群 18 として分別容器 20 で収集される。また、分別基準濃度 1 % 未満の B r 濃度であると判定された樹脂片 21 は、ベルトコンベア 13 に載せられたまま移動し、落下して、第二の樹脂片群 21 として分別容器 22 で収集される。

【 0 0 2 3 】

[樹脂片群の粉碎、攪拌、樹脂粒作製工程]

次に、収集された第一の樹脂片群 (個数 n) 18 の全てを、0 . 25 mm 以下の粒径になるまで粉碎する。樹脂片 18 の粉碎には、市販されている粉碎機を使用することができる。ここで、メッシュ径 0 . 25 mm のものを用いることにより、0 . 25 mm 以下のサイズに粉碎することができる。ここでできた樹脂粒を第一の樹脂粒と呼ぶ。さらに、この第一の樹脂粒を十分に攪拌し、均一に混ぜる。(ステップ S 5)。

また、収集された第二の樹脂片群 21 から無作為に所定の割合の樹脂片を抽出し、残りを梱包袋 3 に戻す。抽出された樹脂片群 (個数 m) を、0 . 25 mm 以下の粒径になるまで第一の樹脂粒の場合と同様、粉碎する。ここでできた樹脂粒を第二の樹脂粒と呼ぶ。さらに、この第二の樹脂粒を十分に攪拌し、均一に混ぜる。(ステップ S 8)。

【 0 0 2 4 】

第二の樹脂片群 21 から抽出する樹脂片の数量は、梱包袋 3 の臭素濃度分布、第一の樹脂片群 18 と第二の樹脂片群 21 に分別したときの分別基準濃度および要求される推定精度により変化する。しかし、目安として、分別基準濃度 $\div$ 20 w t % (B r の最大濃度) $\times$ 100 , 000 個とすればいい。ここで、100 , 000 個は、先に求めたように、最

大 B r 濃度を 2 0 w t % としたときに実質的に必要な個数である。分別基準濃度が 1 w t % のとき、第二の樹脂片群 2 1 から抽出する量は、目安として 5 0 0 g (樹脂片が平均 0 . 1 g のとき) もあればよい。

このように、評価対象樹脂片群の平均 B r 濃度は高々、数 1 0 0 p p m であり、B r 濃度の低い第二の樹脂片群 2 1 の量が第一の樹脂片群 1 8 よりも約 3 桁多い。また、分別基準濃度を 1 % 以下と低く設定しているので、第二の樹脂片群 2 1 から無作為に一部を抽出し、その分析結果を用いることは誤差を考慮しても、評価対象樹脂片群全体の平均 B r 濃度を推定に与える影響は小さい。

【 0 0 2 5 】

[蛍光 X 線による B r 濃度分析工程]

第一の樹脂粒の中から分析に必要な量を取り出し、測定用容器に詰め、蛍光 X 線にてその B r 濃度 (ρ_n) を測定する (ステップ S 6) 。第一の樹脂粒は十分に攪拌され、均一化されているので、必ずしも粉碎した全部の樹脂粒を測定する必要はない。

同様に、第二の樹脂粒の中から分析に必要な量を取り出し、測定用容器に入れ、蛍光 X 線にてその B r 濃度 (ρ_m) を測定する (ステップ S 9) 。第二の樹脂粒は十分に攪拌され、均一化されているので、必ずしも粉碎した全部の樹脂粒を測定する必要はない。

【 0 0 2 6 】

ここで、樹脂粒径と B r 濃度の測定精度との関係について説明する。樹脂片の粉碎後の最大粒子径は、蛍光 X 線で B r 濃度測定する場合の測定ばらつきにより制限される。測定のばらつきは、蛍光 X 線装置自身のもつ繰り返し測定のばらつきと、測定試料のばらつきの 2 つがあるが、ここで議論するのは後者である。蛍光 X 線分析装置で、実効的に測定できる体積は、X 線源、検知器、フィルター、アパチャー等の幾何学的配置により決まる。その測定できる範囲内に存在する、少数の高濃度の B r を含んだ樹脂粒により、B r 濃度の測定値が大きく影響を受ける。そのため、最大の樹脂粒径を小さくすれば、測定できる範囲に多くの樹脂粒が存在するため、高濃度の B r を含んだ樹脂粒の数も多くなるため、測定のばらつきを低く抑えることができる。

【 0 0 2 7 】

例えば、図 5 に示すように蛍光 X 線で測定できる範囲 (蛍光 X 線測定範囲) 2 3 を楕円柱と仮定する。長径を R 、短径を r 、高さを h とすると、体積は、 $\pi \times R \times r \times h / 4$ となる。樹脂粒径が d と一定の値であると仮定し、嵩密度として、体積 d^3 の中に 1 個存在するとした場合、蛍光 X 線で測定できる体積の中には、 $\pi \times R \times r \times h / (4 \times d^3)$ 個の樹脂粒 2 4 が存在する。もし、B r 含有濃度 1 w t % の樹脂粒が B r を含有しない樹脂粒に 3 % 混在しているとする、平均 B r 濃度は 3 0 0 p p m になる。この樹脂粒が体積 $\pi \times R \times r \times h / 4$ に (上記の嵩密度で) 詰まっているとする。蛍光 X 線で検出する感度がこの体積内で分布を持たないと仮定する。この体積内にたまたま (確率論的に) B r 含有樹脂粒が多く存在すると、B r 濃度が 3 0 0 p p m 以上であると検出し、たまたま少ないと B r 濃度が 3 0 0 p p m 未満であると検出する。このときのばらつきの標準偏差は、樹脂粒径 d に依存し、 $R = 15 \text{ mm}$ 、 $r = 10 \text{ mm}$ 、 $h = 5 \text{ mm}$ であるとき、統計計算により図 6 に示すようになる。このとき、測定誤差の標準偏差を 1 0 p p m 以下とするには、樹脂粒径 d の最大値を 0 . 2 5 mm 以下にすればよい。また、最大 B r 濃度を ρ_{max} とすると、平均 B r 濃度 $\rho_0 = 300 \text{ p p m}$ の樹脂粒を測定する場合、測定誤差を 1 0 p p m 以下に抑えるには、

$$\rho_{max} \sqrt{\rho_0 (1 - \rho_0) / (\pi R r h / 4 d^3)} \leq 10 \text{ p p m} \quad (1)$$

(1) 式を満たすように樹脂粒径 d を小さくすればよい。なお、計算では樹脂粒を球形と仮定したが、実際の樹脂粒 2 4 の形状はいびつである。目安として、樹脂粒がメッシュサイズ d のメッシュを通れば、必要なサイズまで粉碎されているとみなしてよい。

【 0 0 2 8 】

[評価対象樹脂片群の平均 B r 濃度の推定と合否判定工程]

分析用樹脂片群数 (N)、分別基準濃度 A および第一の樹脂片群数 n、第一の樹脂片群の B r 濃度 ρ_n 、第二の樹脂片群数 m、第二の樹脂片群の B r 濃度 ρ_m より、母集団である評価対象樹脂片群の平均 B r 濃度を推定する。さらに、評価対象樹脂片群が許容される平均 B r 濃度以下であるかどうかの合否判定を行う (ステップ S 10)。

【0029】

次に、母集団の平均 B r 濃度を推定するための本発明の根拠となる理論式について説明する。

梱包袋 3 の全樹脂片数を G 個とする。X 線吸収量より分別基準濃度 A 未満の樹脂片数を M 個、分別基準濃度 A 以上の樹脂片数を N 個とする。

10

$$G = M + N \quad (2)$$

実際の樹脂片中の B r 濃度は、B r を高濃度に含有するものから含有しないものまで、連続的な分布を持つ可能性がある。しかし、最悪のケースを仮定し、濃度 A 未満の樹脂 M 個の内、0 % ものと A より僅かに低い 2 種類のみとし、それぞれ M_0 個、 M_A 個あるとする。また、濃度 A 以上の樹脂 N 個の内、濃度 A と最大濃度 B の 2 種類のみとし、それぞれ N_A 個、 N_B 個あると仮定する。

$$M = M_0 + M_A \quad (3)$$

20

$$N = N_A + N_B \quad (4)$$

全樹脂片に対する N_A 、 N_B の割合を、 P_{NA} 、 P_{NB} とすると、

$$P_{NA} = N_A / G \quad (5)$$

$$P_{NB} = N_B / G \quad (6)$$

で表される。

ここで、この梱包袋の樹脂片の中から、無作為に g 個をサンプリング (抽出) する。g 個中、 N_A 、 N_B から抜き出したものを、それぞれ n_A 、 n_B とする。 n_A 、 n_B の平均値 n_A^* 、 n_B^* は、

30

$$n_A^* = g N_A / G \quad (7)$$

$$n_B^* = g N_B / G \quad (8)$$

で表され、それぞれの標準偏差 σ_{nA} 、 σ_{nB} は、

$$\sigma_{nA} = \sqrt{g P_{NA} (1 - P_{NA})} \quad (9)$$

40

$$\sigma_{nB} = \sqrt{g P_{NB} (1 - P_{NB})} \quad (10)$$

となる。 n_A 、 n_B の最小値は、 n_{Amin} 、 n_{Bmin} 中心より $I \sigma_{nA}$ 、 $I \sigma_{nB}$ 離れた値、

$$n_{Amin} = n_A^* - I \sigma_{nA} \quad (11)$$

$$= g P_{NA} - I \sqrt{g P_{NA} (1 - P_{NA})} \quad (12)$$

50

$$= g N_A / G - I \sqrt{g N_A / G \cdot (1 - N_A / G)} \quad (13)$$

$$n_{Bmin} = n_B^* - I \sigma_{nB} \quad (14)$$

$$= g P_{NB} - I \sqrt{g P_{NB} (1 - P_{NB})} \quad (15)$$

$$= g N_B / G - I \sqrt{g N_B / G \cdot (1 - N_B / G)} \quad (16)$$

10

とする。

【0030】

次に、サンプリングした g 個の内、 B 濃度 A 未満のものから、更に m 個を取り出す。 m 個中、 M_A からの樹脂片を取り出す確率 P_{mA} および平均値 m_A^* は、

$$P_{mA} = M_A / (M_0 + M_A) \quad (17)$$

$$m_A^* = m \cdot M_A / (M_0 + M_A) \quad (18)$$

となる。また、標準偏差 σ_{mA} は、

20

$$\sigma_{mA} = \sqrt{m P_{mA} (1 - P_{mA})} \quad (19)$$

となる。

ここで、 m_A の最小値 m_{Amin} として、中心値より $I \sigma_{mA}$ 離れた値 m_{Amin} は、

$$m_{Amin} = m_A - I \sigma_{mA} \quad (20)$$

$$= m \cdot P_{mA} - I \sqrt{m P_{mA} (1 - P_{mA})} \quad (21)$$

30

$$= m \cdot M_A / (M_0 + M_A) - I \sqrt{m M_A / (M_0 + M_A) (1 - M_A / (M_0 + M_A))} \quad (22)$$

m_{Amin} を m の測定値 ρ_{mexp} 、 n_{Amin} 、 n_{Bmin} を n の測定値 ρ_{nexp} から得、 P_{NA} 、 P_{NB} 、 P_{mA} を求める。

$$A m_{Amin} = m \cdot \rho_{mexp} \quad (23)$$

$$A n_{Amin} + B n_{Bmin} = n \cdot \rho_{nexp} \quad (24)$$

40

$$n_{Amin} + n_{Bmin} = n \quad (25)$$

$$P_{NA} = \frac{(2 n_{Amin} g + I^2 g) + \sqrt{(2 n_{Amin} g + I^2 g)^2 - 4 (g^2 + I^2 g) n_{Amin}^2}}{(g^2 + I^2 g)} \quad (26)$$

$$P_{NB} = \frac{(2 n_{Bmin} g + I^2 g) + \sqrt{(2 n_{Bmin} g + I^2 g)^2 - 4 (g^2 + I^2 g) n_{Bmin}^2}}{(g^2 + I^2 g)}$$

50

(2 7)

$$P_{mA} = \frac{(2m_{Amin}m + I^2m) + \sqrt{(2m_{Amin}m + I^2m)^2 - 4(m^2 + I^2m)n_{Amin}^2}}{(m^2 + I^2m)}$$

(2 8)

$$N_A = P_{NA} \cdot G \quad (29)$$

$$N_B = P_{NB} \cdot G \quad (30)$$

$$M_A = P_{mA} \cdot (G - (N_A + N_B)) \quad (31)$$

$$M_A > P_{mA} \cdot G$$

10

安全側にみて、 $M_A = P_{mA} \cdot G$ とする。

推測される母集団（梱包袋中の樹脂片群）の平均 B_r 濃度がある危険率をもって、合格とされる基準 B_r 濃度 ρ (ρ ppm) は、

$$\rho = (AP_{NA} + BP_{NB} + AP_{mA}) \quad (32)$$

として求めることができる。この値 ρ が、必要とする基準 B_r 濃度、例えば $ROHS$ 規格を満足する ($\rho =$) 300 ppm を超えていなければ合格と判定する。

20

【 0 0 3 1 】

なお、本計算では、蛍光 X 線の測定誤差を入れていないが、蛍光 X 線での測定値 ρ_{me} と ρ_{next} を、誤差を考慮した最小値を入れれば良い。I の値は、母集団の平均 B_r 濃度を危険率をいくらかで保証するかによって決められる。例えば I を 5 とすると、不合格品を合格品と判定する危険率は、 0.29 ppm と極めて小さくなる。I を 3 とすると、危険率は 0.13% と高くなる。上記の式は、樹脂片に含有する B_r 濃度の分布が不明のため最悪のケース (0% と 20% の 2 種類しかない極端なケースを想定、統計的ばらつきによる濃度変動がもっとも大きくなる) を想定して計算したが、 B_r 濃度分布が分かっている場合には、それに合わせて計算を行うことができる。

【 0 0 3 2 】

30

このように、本発明の実施の形態によれば、評価対象となる樹脂片群全体の中から、無作為にサンプリング（抽出）された分析用樹脂片を、まず、X 線の透過率の違いにより分別基準濃度以上の臭素を含有する第一の樹脂片群と分別基準濃度未満の臭素を含有する第二の樹脂片群とに分別し、さらに、第一の樹脂片群および第二の樹脂片群から所定の割合で抽出した樹脂片群を蛍光 X 線分析により臭素濃度を分析する方法により、評価対象樹脂片全体の平均臭素濃度を高い精度で推定することが可能となるとともに、第二の樹脂片群から無作為に所定の割合で抽出し、少ない分析用樹脂片群を粉砕・攪拌した樹脂粒を蛍光 X 線分析により B_r 濃度の推定を行っているので、蛍光 X 線分析作業に要する時間、費用およびサンプリングによる廃棄樹脂量を大幅に低減することが可能になるといった顕著な効果を奏するものである。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 3 】

【図 1】実施の形態 1 における樹脂の臭素濃度推定システムの作業工程を示すフロー図である。

【図 2】実施の形態 1 における樹脂の臭素濃度推定システムでの評価対象樹脂片群から分析用樹脂片群を無作為にサンプリングする採取方法を示す概略断面図である。

【図 3】実施の形態 1 における樹脂の臭素濃度推定システムによる採取容器の構造を示す図である。

【図 4】実施の形態 1 における樹脂の臭素濃度推定システムによる樹脂片分別装置を示す図である。

50

【図 5】実施の形態 1 における樹脂の臭素濃度推定システムによる蛍光 X 線測定範囲と樹脂粒の関係を示す図である。

【図 6】実施の形態 1 における樹脂の臭素濃度推定システムによる樹脂粒径と測定誤差の標準偏差を示す図である。

【符号の説明】

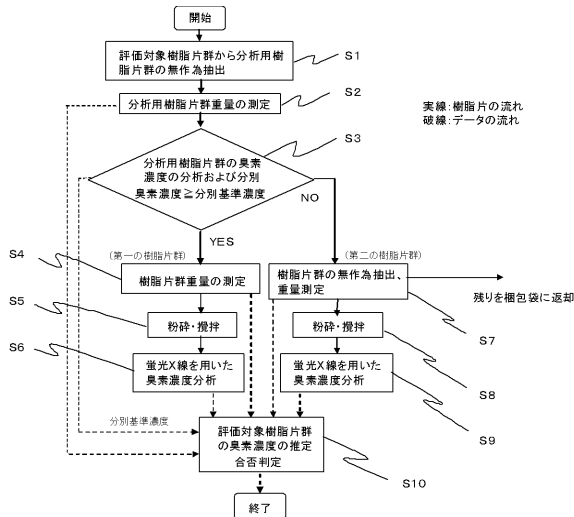
【 0 0 3 4 】

- 2 樹脂片
- 3 梱包袋
- 4 樹脂片採取装置
- 5 調整板
- 6 採取容器
- 6 a 開口部
- 1 1 樹脂片分別装置
- 1 4 X 線源
- 1 6 検出器
- 1 8 第一の樹脂片
- 2 0、2 2 分別容器
- 2 1 第二の樹脂片
- 2 3 蛍光 X 線測定範囲
- 2 4 樹脂粒

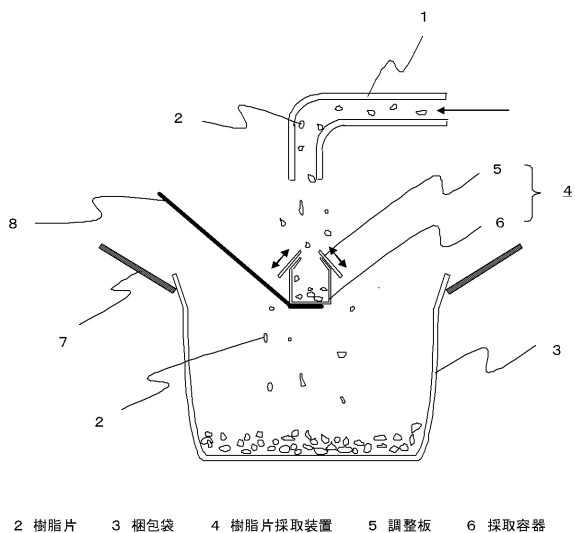
10

20

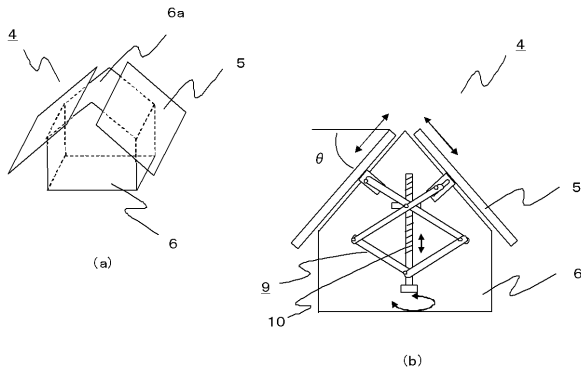
【図 1】



【図 2】

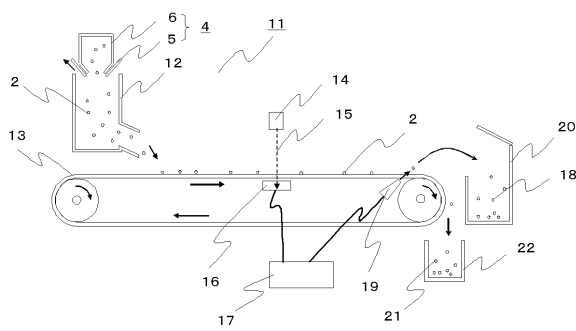


【図3】



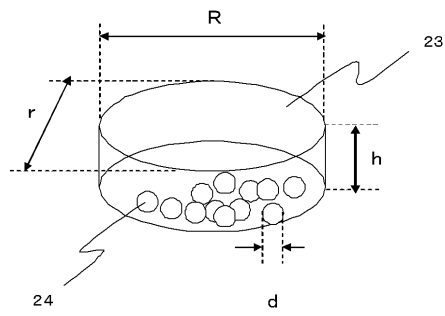
6a 開口部

【図4】



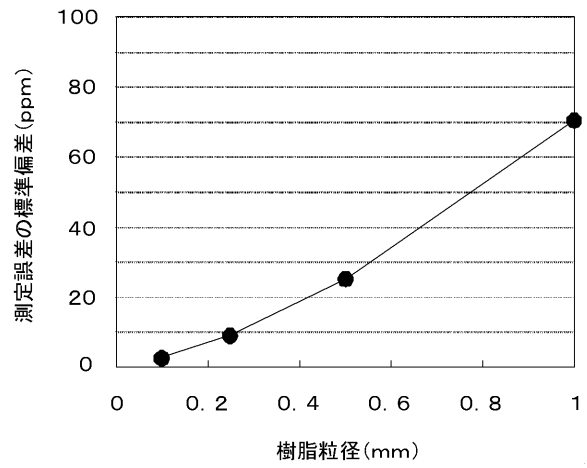
11 樹脂片分別装置 14 X線源 16 検出器 17 臭素濃度分析装置
 18 第一の樹脂片 20 分別容器 21 第二の樹脂片 22 分別容器

【図5】



23 蛍光X線測定範囲 24 樹脂粒

【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 谷村 純二
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 平野 則子
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 真下 麻理子
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 井関 康人
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 BA11 CA01 GA01 GA12 JA09 KA20 LA05 NA15
PA11