

R o H S 指令規制物質 (Pb,Cd) の簡便な定量分析法の開発

南相馬技術支援センター

機械加工ロボット科 主任研究員 吉田正尚

専門員 高橋幹雄

応募企業 福島セラミック株式会社

質問はメールにて事務局までお気軽にお問い合わせください。

問い合わせ先：福島県ハイテクプラザ 企画連携部産学連携科

e-mail : hightech-renkei@pref.fukushima.lg.jp

令和5年度「開発支援事業」 応募企業 福島セラミック(株)

会社名：福島セラミック株式会社

所在地：伊達市保原町

業務：産業用セラミック部品製造(海外向け製品有)

その中で「アルミナ-快削黄銅」の融合部品有り

快削黄銅：少量の**Pb**と極微量の**Cd**を含有



電子顕微鏡関連の部品製造

課題：**Pb**は0.1wt%(1000ppm)以下

Cdは0.01wt%(100ppm)以下 の含有確認。Cdは極微量で定量困難

ニーズ：生産現場では製品非破壊で**RoHS基準値の超過判定の需要有**

現場で簡便にRoHS基準値の超過判定ができる分析法が必要

蛍光X線分析によるPbとCd定量

微量成分 Pb及びCdを迅速定量したい

→XRFお試し定量→ 1 wt%迄は測定再現性良好

○XRF分析

長所：早い→測定時間 3 分程で迅速に定量

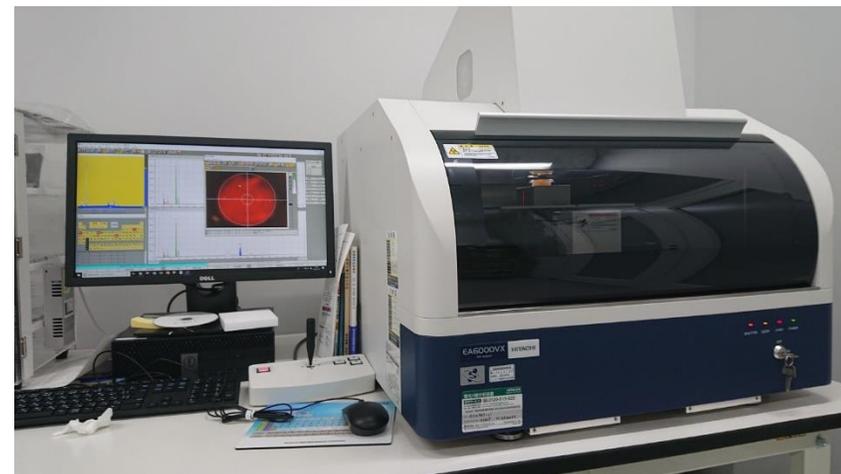
正確→市販の快削黄銅標準試料により

検量線を作成しPbとCd定量可

大気減弱対策→**ヘリウムガス中で定量可能**

短所：微量定量苦手→大気減弱で 1 wt%以下困難

→**特に0.01% Cd定量は至難**



日立製EA6000VX(南相馬技術支援センター)



快削黄銅標準試料(日本伸銅協会製)

定量条件と標準試料

○XRF定量条件

照射径：□1.2mm

管電圧：50kV（最大電圧）← 微量域分析の性能限界

管電流：1000μA（最大電流）← 微量域分析の性能限界

測定時間：300sec

X線一次フィルター：ユニフィルター

分析雰囲気：大気中またはHeガス中

○検量線作成用の快削黄銅標準試料

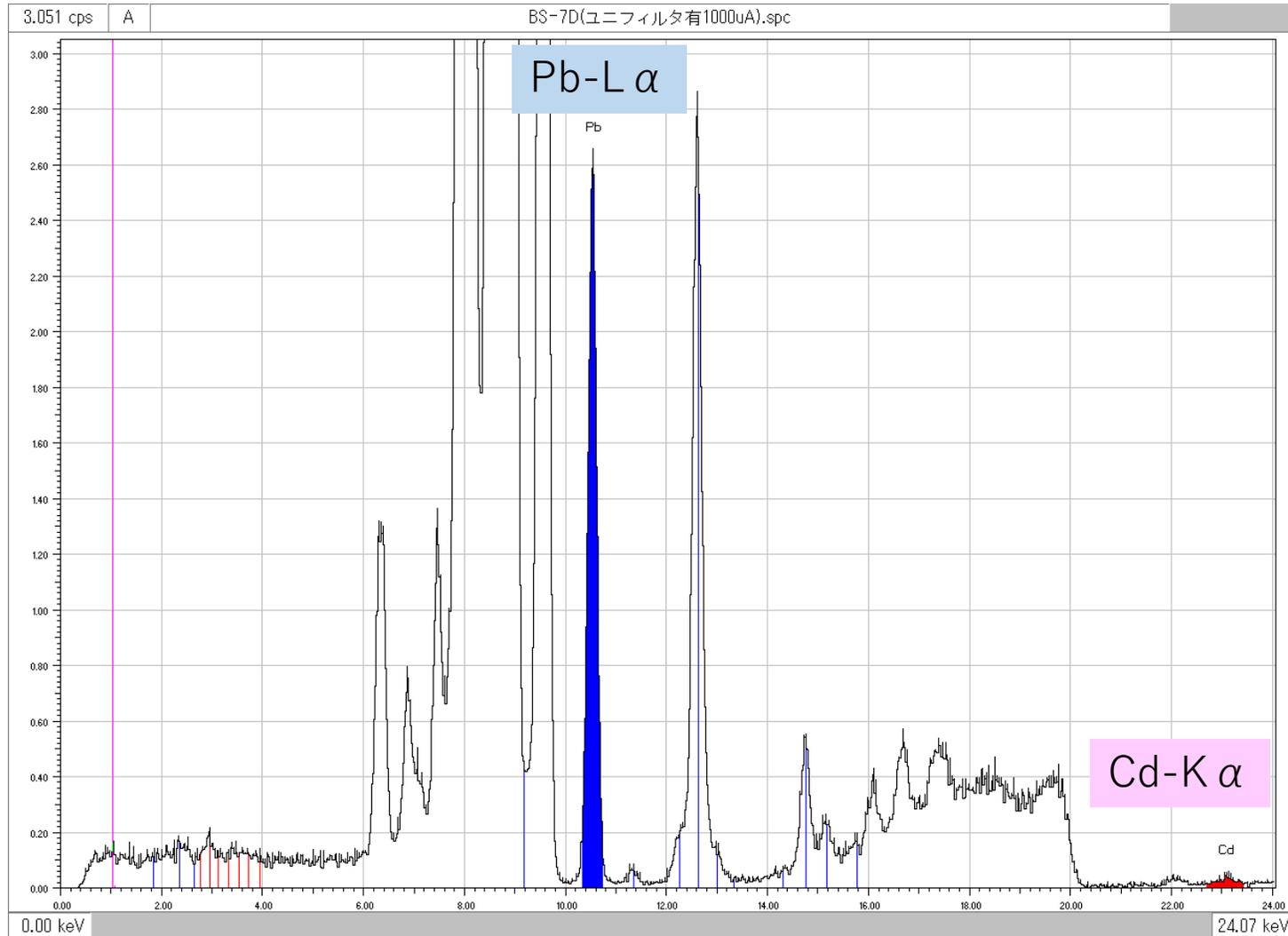
機器分析用（BS-4～7D）日本伸銅協会製

RoHS基準値近い標準試料
→後述の妥当性検証で使用

	Pb含有量(wt%)	Cd含有量(wt%)
BS-4D	2.28	0.0015
BS-5D	3.95	0.0082
BS-6D	0.50	0.0047
BS-7D	1.78	0.0110

Heガスフロー分析

標準試料による検量線作成—大気中①



快削黄銅標準試料BS-7Dの波形

○Pbの定量

Pb-La線(10.54keV)を使用

長所：妨害線が無く強度強い

短所：エネルギー値が低い為
大気減弱の影響が懸念

○Cdの定量

Cd-K α 線(23.06keV)を使用

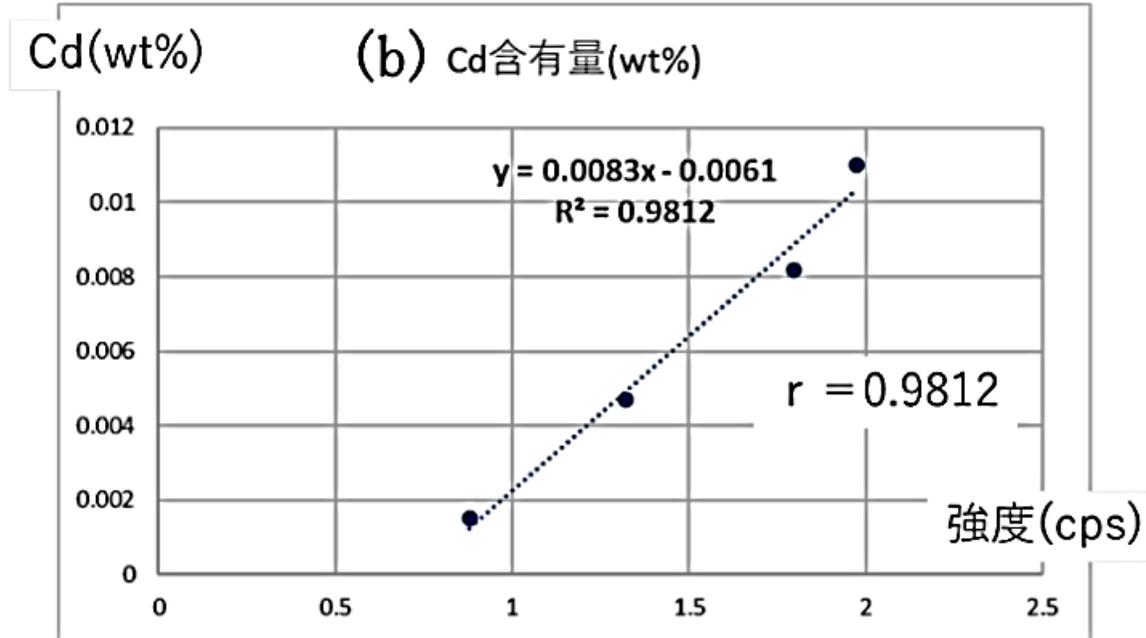
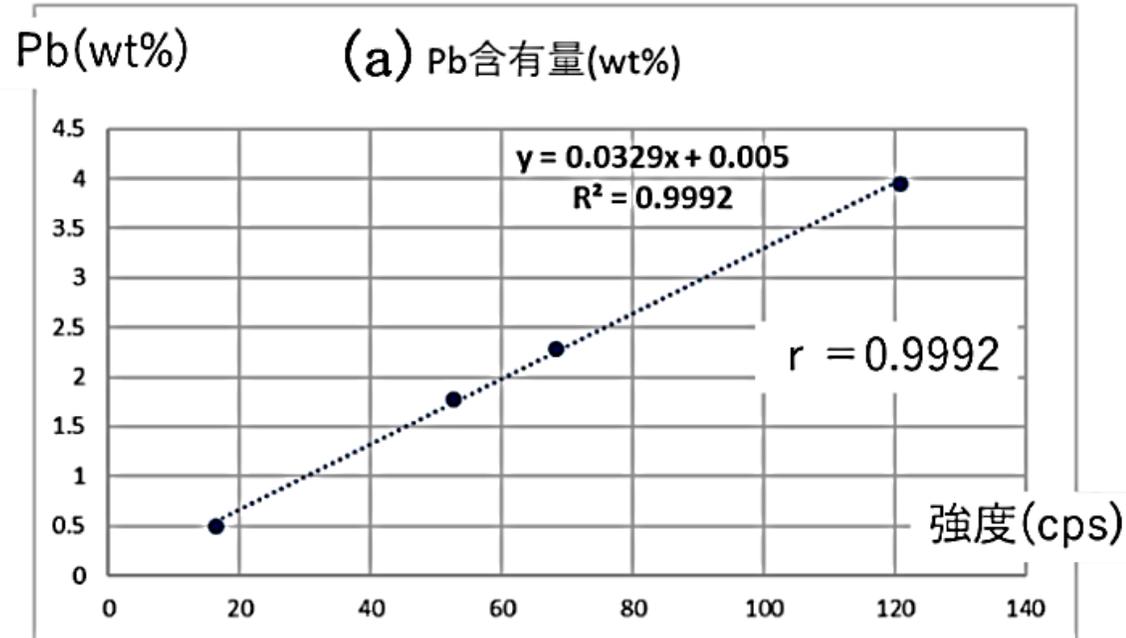
長所：妨害線無くCd-Laに比べ

エネルギー値が高い為

大気減弱の影響が小さい

短所：極微量で強度自体低い

標準試料による検量線作成—大気中②



- Pb検量線の相関係数 $r = 0.9992$ ○Cd検量線の相関係数 $r = 0.9812$
 (※ここで $r > 0.995$ であれば検量線は良好とされる)

大気中ではPb検量線の相関係数は良好だが、一方Cd検量線は不良

標準試料による検量線作成—Heガス中①

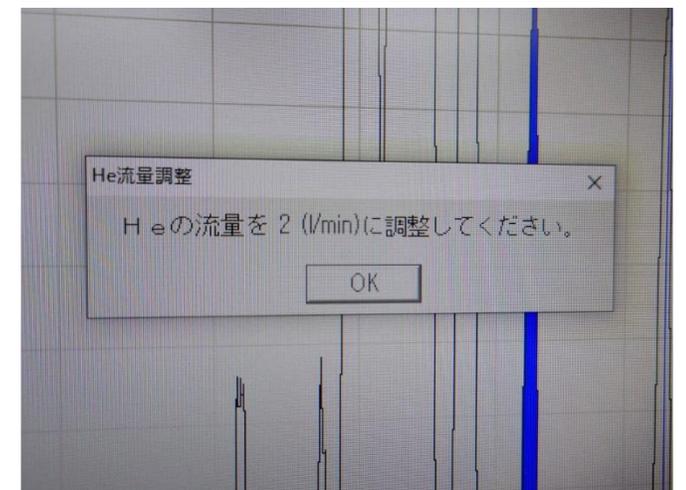
【定量性向上のための工夫】

○分析雰囲気の変更

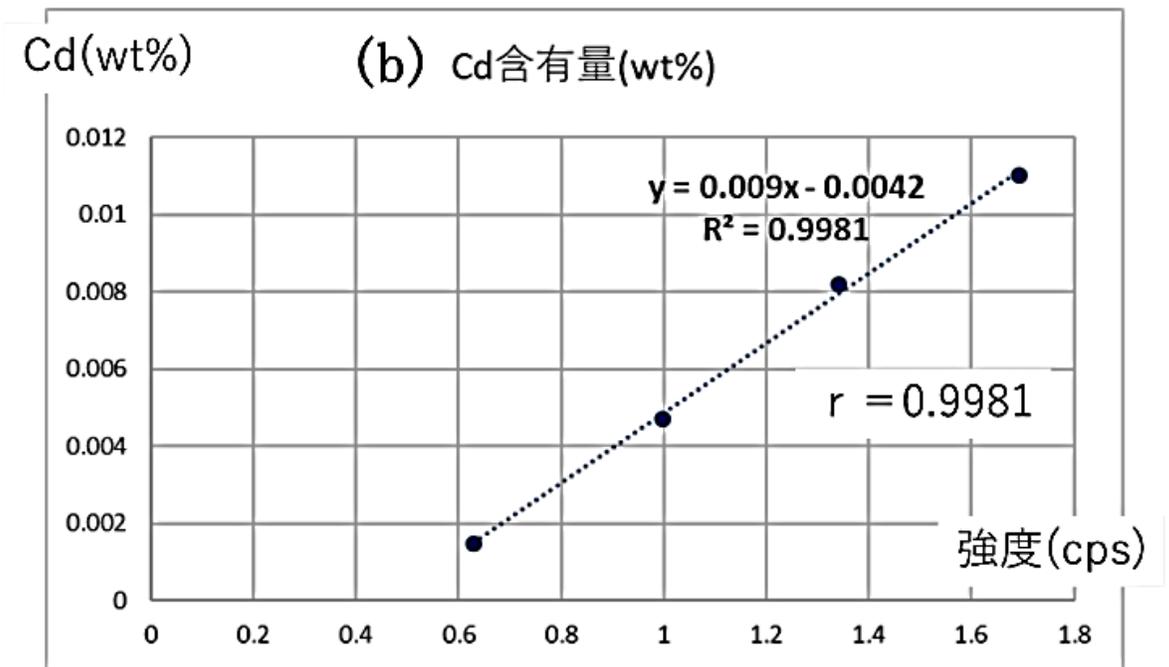
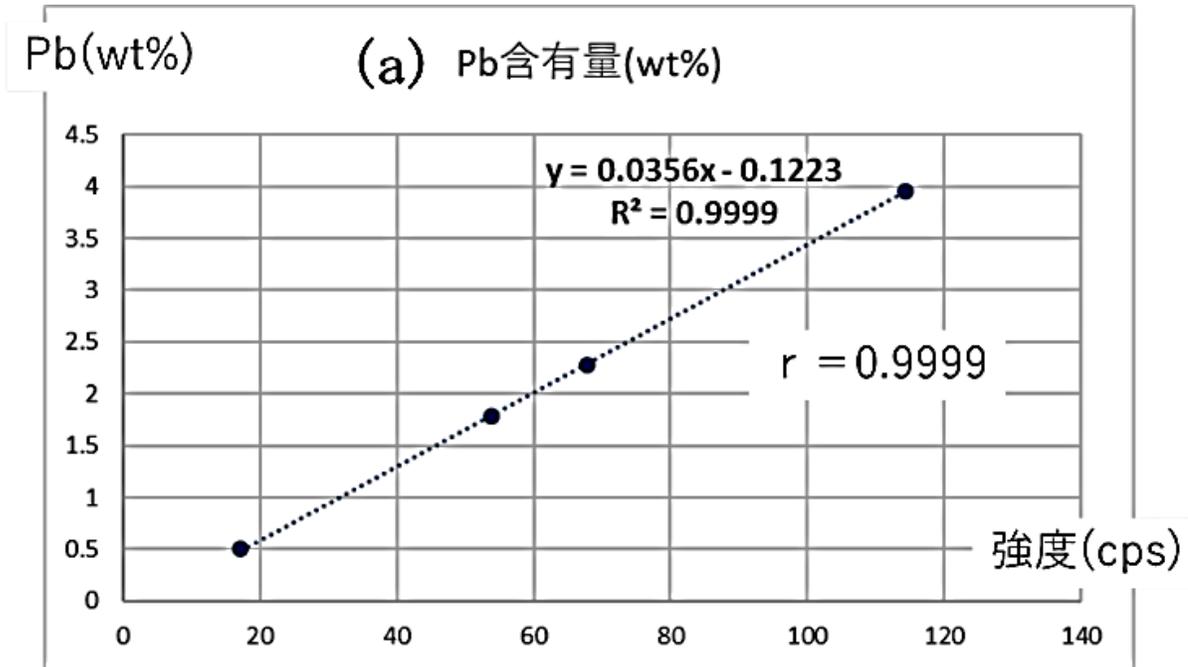
発生する特性X線 (Pb-La及びCd-K α) の
分析雰囲気による減弱を極力少なくする
大気中→Heガス中(流量2L/min)で定量

○ピーキングタイムの最適化

1 wt%以下の微量定量は低強度で変動する為
分析点1点あたりのピーキングタイム (検出
X線の平均化時間) を通常よりも長くする
通常 : 1 μ sec → Heガス中 : 8 μ sec



標準試料による検量線作成ーHeガス中②



○Pb検量線の相関係数 $r = 0.9999$

○Cd検量線の相関係数 $r = 0.9981$

Heガス中では改善し、Pb及びCd検量線は共に $r > 0.995$ となり良好

分析の妥当性-並行精度

RoHS基準値付近の並行精度

○本手法における妥当性確認

同一測定者により、RoHS基準値付近の標準試料をそれぞれ10回繰り返し定量し、並行精度を確認

RoHS基準値付近で、分析不確かさ $\sigma < 0.5\%$
繰り返し精度CV $\div 0.5$ 、は実用的に良好な測定値

○分析不確かさ(標準偏差 σ)

Pb及びCd共に $\sigma < 0.5\%$ であり良好

○精度(値のバラツキCV)

	Pb含有量0.5(wt%)		Cd含有量0.011(wt%)	
	Pb-L α 強度(cps)		Cd-k α 強度(cps)	
分析雰囲気	大気中	Heガス中	大気中	Heガス中
	16.221	16.939	1.781	1.945
	16.101	16.515	1.819	1.836
	16.279	16.690	1.865	1.929
	16.859	17.025	1.979	1.919
		17.073	1.751	2.023
		16.406	2.089	1.940
		16.108	2.022	1.596
		17.091	1.923	2.050
		16.273	2.032	1.867
	16.816	17.035	1.673	1.950
平均	16.710	16.716	1.893	1.906
分散	0.238	0.122	0.017	0.014
標準偏差 (σ)cps	0.488	0.349	0.130	0.119
変動係数 (CV) %	2.920	2.087	6.867	6.243
			0.390	0.357
			1.304	1.193

しかし今回は検量線作成のためのため、今後は更に快削黄銅の実試料を定量し、実際の誤差等の妥当性評価する必要有

まとめ

- (1) 快削黄銅の標準試料を用いてPb及びCdの検量線を作成し評価した
- (2) 分析雰囲気が大気中では、検量線の相関係数 r は、Pbは $r > 0.995$ で良好であったが、しかしCdは $r < 0.995$ で不良であった
- (3) 一方、分析雰囲気がHeガス中で、且つピーキングタイムを長く設定すると、Heガスにより減弱軽減されるため検量線の相関係数はPb及びCd共に改善し、どちらも $r > 0.995$ で良好となった
- (4) 本分析法によるRoHS基準値付近での、分析不確かさ及び精度は共に良好で実用的な定量法であった。
- (5) 今後は更に実試料を定量し実際の誤差検証等を評価する必要がある

今後、応募企業のXRF導入 & 現場定量の際に役立つよう提案