

RoHS 指令規制物質 (Pb, Cd) の簡便な定量分析法の開発

Development of convenient quantitative analysis for RoHS Directive regulational material (Pb, Cd)

南相馬技術支援センター 機械加工ロボット科 吉田正尚 高橋幹雄

快削黄銅に含まれる RoHS 指令規制物質である Pb と Cd について、現場で簡便に定量できるエネルギー分散型蛍光エックス線分析装置による定量分析法を提案した。標準試料 4 点を用いて Pb 及び Cd の特性 X 線強度と含有量の関係から検量線をそれぞれ作成した。RoHS 基準値の微量域では大気中の測定による検量線の相関係数が低下するため、ヘリウムガス中の測定を行った結果、検量線の相関係数が改善した。

Key words: 快削黄銅、鉛、カドミウム、RoHS 指令、蛍光 X 線分析、ヘリウムガス

1. 緒言

快削黄銅は、銅 (Cu) と亜鉛 (Zn) の合金に、加工時の切削性を向上させるために少量の鉛 (Pb) を添加したもので、その他に微量のカドミウム (Cd) も含有している。

応募企業では、快削黄銅を部品として組み込んだセラミック関連部品を製造している (図 1)。セラミック関連部品には電子顕微鏡関連部品もあり製造後に EU 圏をはじめとした海外へも輸出している。EU へ製品を輸出するには EU の有害物質規制法である RoHS 指令に従う必要がある。RoHS 指令の基準値は、Pb は 0.1wt% (1000ppm) 以下、Cd は 0.01wt% (100ppm) 以下である。銅合金中の Pb は 2021 年 7 月まで RoHS 指令が適用除外とされ、快削黄銅も猶予されてきたが、現在では適用となった。そのため、生産現場では Pb と Cd 含有量の非破壊で迅速な RoHS 基準値の判定が求められている。

そこで、快削黄銅中の Pb と Cd について、エネルギー分散型蛍光エックス線分析 (XRF-EDX) による簡便な定量分析法を提案するため、快削黄銅標準試料を用いて検量線作成を試みた。



図 1 快削黄銅を組み込んだ製品 (応募企業 HP より)

2. 実験方法

2. 1. 装置

2. 1. 1. 使用装置と He ガス導入ユニット

装置は (株) 日立ハイテクサイエンス製 EA6000VX を用いた。本装置はエネルギー分散型の蛍光エックス線分析装置 (XRF-EDX) (図 2 (a)) で、分析可能元素は Na ~ U である。分析の際は CCD カメラで試料を目視で観察しながら試料ステージを上下左右操作し、分析箇所を決定した後、X 線を照射し分析する。

また分析雰囲気は通常は大気中であるが、大気による特性 X 線の減弱を軽減するために、ヘリウム (He) ガス導入ユニット (図 2 (b)) により He 中で高感度な分析が可能である。



図 2 日立ハイテクサイエンス製蛍光エックス線分析装置

2. 1. 2. 分析条件

分析条件は全て、励起電圧は 50 kV、管電流は 1000 μ A、測定時間は 300 秒とし、コリメータは 1.2×1.2 mm、一次フィルターはユニフィルターを統一して使用した。また測定する Pb 及び Cd の特性 X 線は、快削黄銅のスペクトル (図 3) から他元素の妨害線等の無い、Pb-L α 線 (10.54KeV) 及び Cd-K α 線 (23.06KeV) を選択し、各々その強度 (cps) を測定した。

また分析雰囲気によりピーキングタイム (検出した特性 X 線を平均化する単位時間) を変更し、大気中ではピーキングタイム 1 μ 秒とした。一方、He ガス中で分析する際には、He ガス流量を 2L/分に調整後、ピー

キングタイム 8 μ 秒とした。

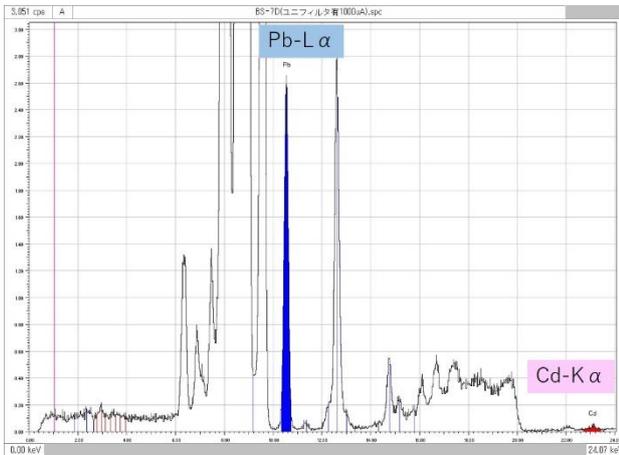


図3 快削黄銅（標準試料 BS-7D）のスペクトル

2. 2. 標準試料

快削黄銅の標準試料は、(一社)日本伸銅協会製の機器分析用標準試料4点 (BS-4D~7D (図4)) を使用し、検量線を作成した。



	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

図4 快削黄銅標準試料 ((一社)日本伸銅協会製)

3. 結果と考察

3. 1. 大気中における検量線作成

快削黄銅標準試料の Pb 及び Cd 含有量 (wt%) と、大気中で測定した Pb-L α 強度 (cps) 及び Cd-K α 強度 (cps) の関係を図5に示す。図5 (a)を見ると Pb 検量線の相関係数 r は、 $r = 0.9992$ であった。これは検量線の直線性が良いとされる 0.995 以上であり¹⁾ 検量線としては良好であった。

一方、図5 (b)の Cd 検量線は、 $r = 0.9812$ で直線性は不良であった。この原因は標準試料の Cd 含有量が約 0.01wt%以下の極微量であるため元々が微弱な Cd-K α 線は更に大気減弱の影響も加わり、その結果 S/N 比が悪化して直線性が不良になったと考えられた。

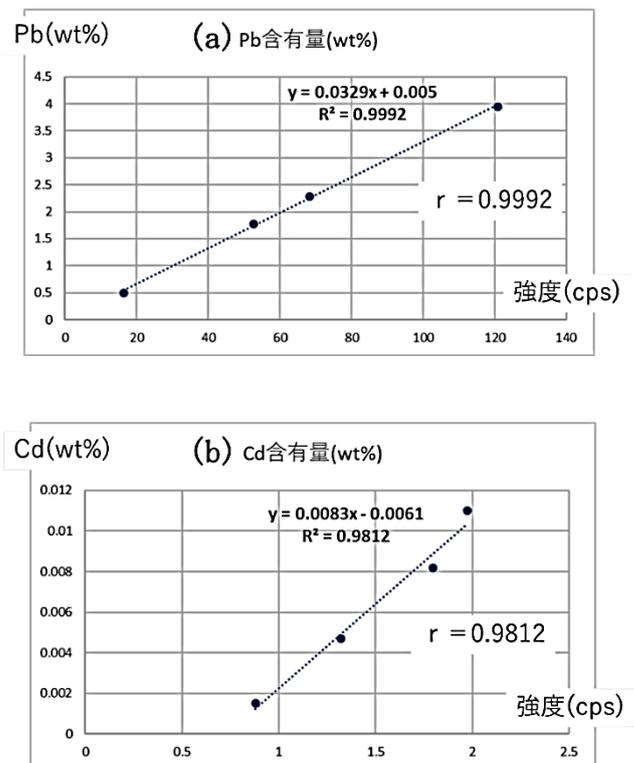


図5 大気中における Pb (a) 及び Cd (b) 検量線

3. 2. He ガス中における検量線作成

大気による特性 X 線の減弱の改善策として、大気に代わり He ガス中での検量線作成を試みた。また極微量域では S/N 比の悪化が顕著に発現するためその改善策として、1 分析点のピーキングタイムを通常の 1 μ 秒から 8 μ 秒に長く設定した。これにより S/N 比が改善し、検量線の相関係数 r の改善が期待される。

前記条件による快削黄銅標準試料の Pb 及び Cd 含有量 (wt%) と Pb-L α 線強度 (cps) 及び Cd-K α 線強度 (cps) の関係を図6に示す。

図6 (a)を見ると、Pb 検量線の相関係数 r は $r = 0.9999$ であった。検量線としては極めて良好な直線性が得られた。

また、図6 (b)を見ると Cd 検量線は、 $r = 0.9981$ であった。これは $r = 0.999$ には及ばないものの、 0.995 以上であり検量線としては一定の基準を上回っていた。

結論として Pb 及び Cd 共に He ガスにより大気中比べて特性 X 線の減弱が軽減され、その結果感度が向上し、検量線の相関係数 r が改善したと考えられた。

相関係数は Pb 及び Cd 共に改善し、 $r > 0.995$ で良好であった。

今後は本手法を製造現場の生産管理に活かすため、快削黄銅の実試料を定量し、作成した検量線による定量値と成分値表を比較し、実際の誤差等を更に検証する必要がある。

参考文献

- 1) 京都大学OCW. “最小二乗法”. 測定量とその取り扱い. 京都大学, https://ocw.kyoto.ac.jp/wp-content/uploads/2012/04/2012_bunsekikagaku_01.pdf, (参照 2023-3-14)

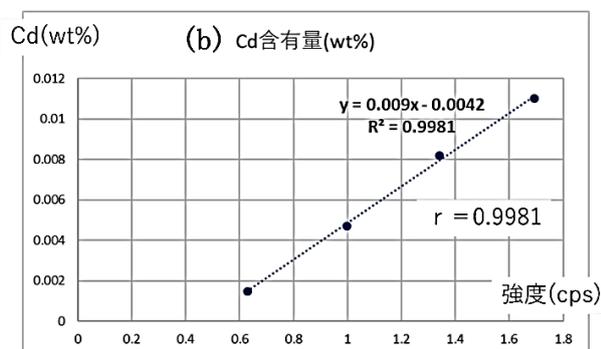
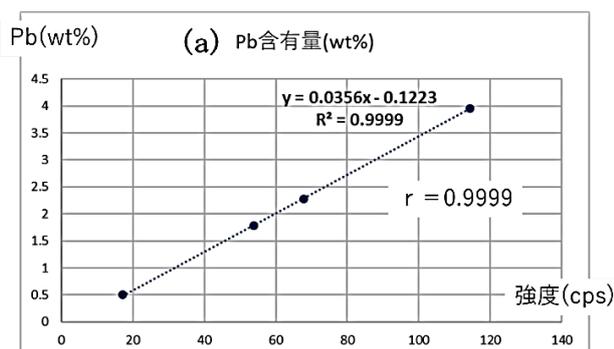


図6 He ガス中における Pb (a) 及び Cd (b) 検量線

4. 結言

本事業では快削黄銅の微量成分である Pb と Cd について、快削黄銅標準試料を用いて XRF-EDX による検量線作成を試みた。

- (1) 快削黄銅の標準試料を用い、その Pb 及び Cd の含有量と、Pb-L α 線強度及び Cd-K α 線強度との関係からそれぞれ検量線を作成した。
- (2) 大気中雰囲気での測定では、検量線の相関係数 r は、Pb では $r > 0.995$ で良好であったが、Cd では $r < 0.995$ で不良であった。
- (3) 測定雰囲気を He ガス中に変え、かつピーキングタイムを長く設定すると、検量線の相