

ELV, RoHS指令における蛍光X線分析

徳武 隆治*

1. はじめに

昨今環境問題が騒がれているが、以前とは問題の対象が変化し、また求められるものもそれに伴い変化してきている。すなわち、以前はいわゆる「公害」が中心であり、有害物質(原因物質)の排出を規制することが主であったが、近年では地球規模の温暖化、オゾン層破壊、製品、流通のグローバル化に伴い「国内中心の有害物質排出規制」から「地球規模の環境対策、有害物質の拡散抑制」が求められるようになってきている。

その中で最も注目されているのが、EUで採択された「RoHS指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electric equipment):電気・電子機器に含まれる特定有害物質規制指令」、「ELV指令(End of Life Vehicles):廃自動車指令」である。

ご存知の方も多いと思われるが、この指令では有害物質(Cd、Pb、Hg、Cr⁶⁺、(RoHS指令ではPBB^{※1}、PBDE^{※2}も規制対象))の規制濃度(Cd100ppm、その他1000ppm)が指定されており、(RoHS指令は未確定だが動向としてELV指令と同様の規制濃度の可能性が高いと思われる。)規制濃度を超えるものに対してはEUへの輸出禁止対象となってくる。また、日本、中国でも同様な指令(規制)が実施される流れであり、世界的な指令(規制)と言っても過言ではない。

※1 PBB:ポリ臭化ビフェニル

※2 PBDE:ポリ臭化ジフェニルエーテル

2. 分析の流れについて

全ての製品(部品)において正確な分析をし、規制濃度範囲であるか確認できたものだけを輸出できればもちろんいいのであるが、今回規制対象となっている元素(Cdなど)の正確な値を知るためには基本的に時間がかかり、ある程度の熟練技術を必要とする酸などを用いた湿式分解(分析)をしなければならない。ところが、全てを湿式分解(分析)してしまえば、時間がかかり、また製品(部品)が無くなってしまう。ここで注目されたのが「蛍光X線分析装置」である。

蛍光X線分析の特長は

- 非破壊分析が可能。
- 液体・ペースト状試料の測定可能。
- 概略含有量がわかる。
- 多数の分析試料を短時間で分析可能。
- 熟練技術を必要としない。

といった点が挙げられる。

ただし、蛍光X線分析では概略の含有量を測定するため、主に「製品のスクリーニング分析」として用いられることが多い。

以下に蛍光X線分析装置を使用した代表的な分析フロー(図1)を示す。

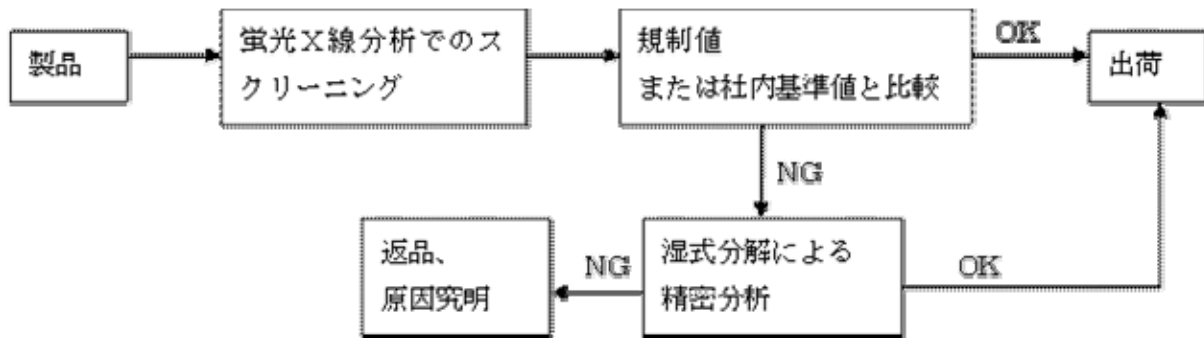


図1 代表的な分析フロー

上図(図1)でのスクリーニングの判断基準には「社内基準値」を使用し、また、精密分析にはスクリーニングによりNGとなった製品ロットの代表を分析することが多い。

3. 蛍光X線の原理

物質を構成する原子の電子構造は図2のように原子核の周りを電子が特定の軌道を運動しているボーアモデルで近似することができる。

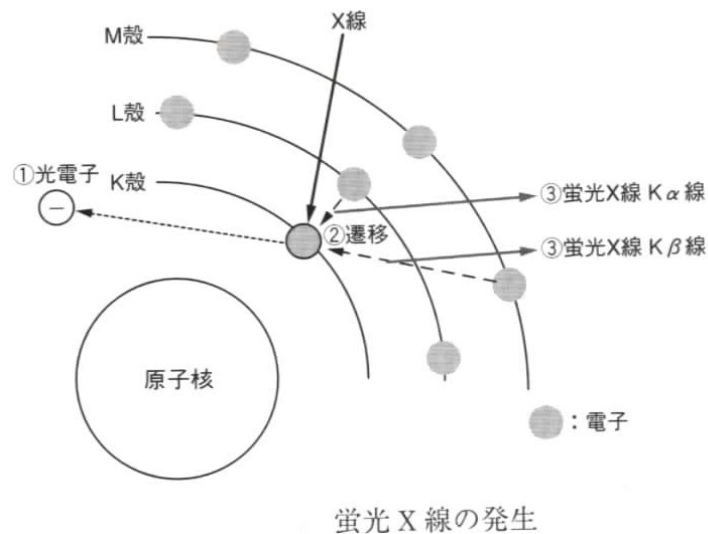


図2 ボーアモデルで表した電子の軌道と蛍光X線発生 の原理¹⁾

蛍光X線は、試料に電磁波(X線、 γ 線)を照射することで発生させることができる。K殻の電子がもつエネルギーよりも高いエネルギーのX線を照射すると、K殻の電子は殻外に叩き出され(①)、その後に空孔ができる。空孔ができると原子は不安定な状態になるため、外殻(L殻、M殻など)から電子が遷移し埋められる(②)。

その後、L殻やM殻に空孔が生じるが、より外殻からの電子の遷移で埋められる。L殻やM殻の電子がK殻に遷移する際、両者のエネルギー差に相当するX線(蛍光X線)が発生する(③)。発生する蛍光X線は元素固有のエネルギーをもっているため、エネルギー(または波長)、元素の種類、X線強度を調べることで濃度を判断することができる。

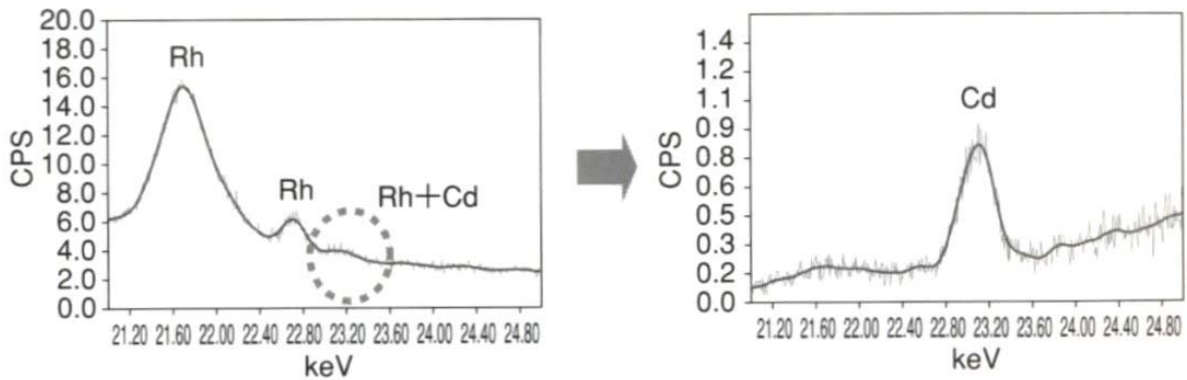
4. ELV、RoHS指令における蛍光X線分析の注意点

蛍光X線分析装置には大きく分けて波長分散型分光器(WDS:Wave Dispersive Spectrometer)とエネルギー分散型分光器(EDS:Energy Dispersive Spectrometer)がある。

これらの違いや原理については専門書に委ねるとして、ELV、RoHS指令のスクリーニング分析によく使用されるエネルギー分散型分光器(EDS)を備えた蛍光X線分析装置について、また分析対象となることが多いプラスチック中の有害金属分析の注意点を述べる。

4-1 軽元素によるバックグラウンドの上昇

蛍光X線分析ではスペクトルのピーク/バックグラウンド比が大きいほど低濃度の検出が可能になる。液体やプラスチックなど、主成分が比較的軽い元素で構成された試料を測定すると、入射X線が散乱されバックグラウンドが形成される。そのため入射X線の散乱を低減するため、X線管球と試料の間に金属箔などを入れて、バックグラウンドの原因となるX線を低減させ試料に照射する。図3に測定例を示す。



カドミウム50ppm含有PVC樹脂測定スペクトル
左) フィルター非使用 右) フィルター使用

図3 カドミウム50ppm含有PVC樹脂測定スペクトル¹⁾

4-2 試料の形状による違い

同じ条件で試料の厚さを変えて測定すると、厚くなるにつれて指数関数的にX線強度は増加するが、ある厚み以上になるとX線強度が飽和する。この厚みのことを「無限厚」と呼び元素によってそれぞれ異なる。そのためX線強度を用いて分析する場合は試料の厚みの補正が必要となる。最近ではX線スペクトルと散乱X線(バックグラウンド)との比をとることで補正できる機種も多く市販されている。図4に測定例を示す。

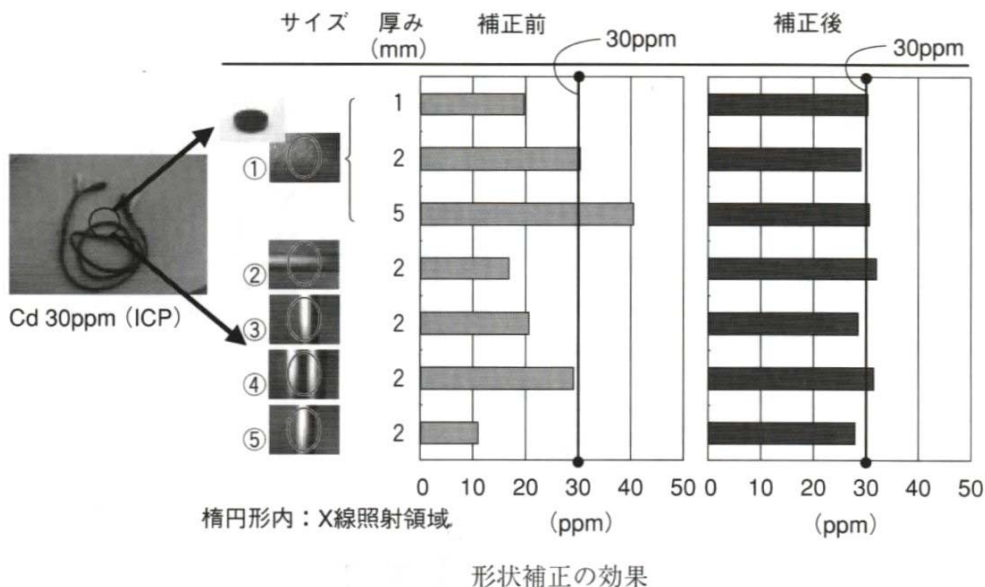


図4 試料形状の補正効果¹⁾

4-3 共存成分による影響

塩ビ樹脂とポリエチレン樹脂ともにカドミウムが50ppm含まれた試料を測定した例を図5に示す。同じ濃度のカドミウムでも、塩素が主成分の塩ビと水素と炭素が主成分のポリエチレンではカドミウムの吸収率が異なるためX線強度が変わる。他にもフッ素が主成分のテフロン樹脂やケイ素が主成分のシリコン樹脂なども同様に強度が変わる。そのため共存成分による補正が必要となる。

ELV、RoHS対応用に市販されている蛍光X線分析装置では散乱X線を用いて共存成分の補正をしているものも多いが、理想としては共存成分の含有量に従って検量線を作成し補正するのがよい。

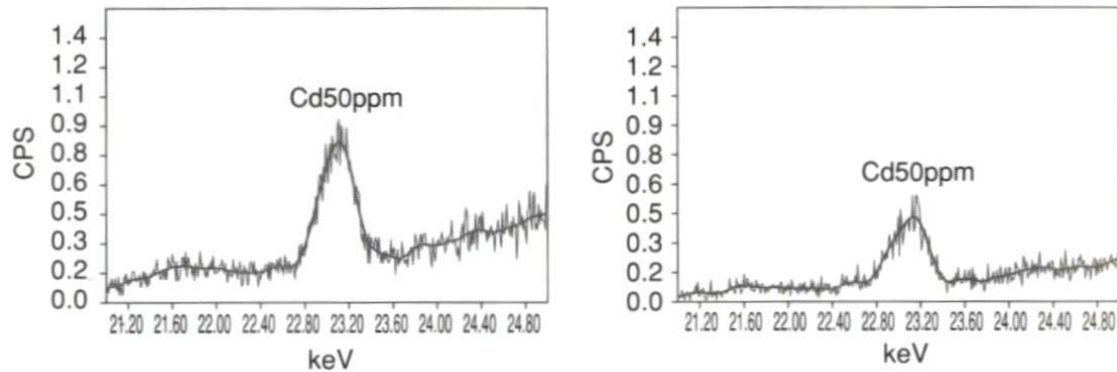


図5: プラスチック種類による感度差
左) ABS樹脂 Cd50ppm 右) PVC樹脂 Cd50ppm

図5: プラスチックの共存成分による違い¹⁾

5 終わりに

今回は特にELV、RoHS指令に着眼した蛍光X線分析装置の位置づけ、測定における注意点について述べた。RoHS指令においては閾(いき)値、分析方法ともに未だ決定しておらず(2005年7月時点)、今後の動向に注意が必要であろう。

また、スクリーニング分析として今後、蛍光X線分析はELV、RoHS指令だけでなく土壌汚染対策を始め様々な用途で利用されることが予想される。

当社では今回ご紹介した蛍光X線分析以外にも多様な分析を行っており、多くの皆様の環境対策、研究開発の一端を担えれば幸いです。

参考文献

1) 日本電子(株)応用研究センター編著 図解よくわかるWEEE & RoHS指令 日刊工業新聞社(2004)

* 技術部 試験二課