

ELV・RoHS指令への対応に関する蛍光X線装置を用いた分析技術の確立

Fluorescent X-ray Analysis for Compliance with ELV and RoHS Directive



分析センター
第1部
長瀬寿絵
Hisae
Nagase



分析センター
第1部
清田光晴
Mitsuharu
Kiyota

SUMMARY

We have established a method of quantitative analysis, using energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDX) and wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (WDX), in order to detect and control toxic substances may exist in coating materials in compliance with European End of Life Vehicles (ELV) directive or Restriction on Hazardous Substances (RoHS) directive.

Cadmium, mercury, lead, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls (PBB) and polybrominated diphenyl ethers (PBDE) were harmful and the restricted materials, and were analyzed with the fluorescent X-ray analysis. Then, the following results were obtained.

① Determination limit with EDX were Cd:25ppm, Pb:52ppm, Hg:52ppm, Cr:57ppm, and Br:59ppm.

② When barium sulfate was contained at % order in a paint, CrK α line of chromium was blocked by BaL γ_1 line of barium in EDX analysis. Even when CrK α line was blocked by some other pigments in the paint, it was able to measure by using WDX with sufficient resolution by optimizing measuring conditions.

③ Though the fluorescence X-ray analysis was the most suitable to analyze wet materials, measurement of the toxic substances in dried films was sometimes difficult due to influence of iron and chromium may contained in the substrates. In such cases, sanding off with a Teflon knife was effective to obtain proper sample for analysis.

要 旨

欧州のELV (End of Life Vehicles) 指令やRoHS (Restriction on Hazardous Substances) 指令の有害物質規制に対する塗料製品中の迅速な管理分析としてエネルギー分散型蛍光X線分析 (EDX)、波長分散型蛍光X線分析 (WDX) による定性定量分析法を確立した。有害規制物質であるカドミウム、鉛、水銀、六価クロムおよびポリ臭素化ビフェニル (PBB)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) の分析に蛍光X線装置を用い、以下に示す結果を得た。

① 規制されている六価クロムやPBB, PBDEは、総クロム、総臭素とし、エネルギー分散型蛍光X線分析 (EDX) により、有害物質の定量下限として、カドミウム:25ppm、鉛:52ppm、水銀:52ppm、クロム:57ppm、臭素:59ppmの測定が可能であった。

② 塗料に硫酸バリウムが%オーダー含有している場合、エネルギー分散型蛍光X線分析ではバリウムのL γ_1 線によりクロムのK α 線が妨害された。その他、同様にクロムのK α 線が塗料の主要な顔料により妨害される場合は、分解能の高い波長分散型蛍光X線分析 (WDX) を用い、最適な試料および装置の条件により測定が可能であった。

③ 蛍光X線分析には、液状の塗料を試料として使用するのが最適であった。塗装された部品や材料では、基材に存在する鉄やマンガン、クロムの影響で塗膜中に存在する有害物質の測定が困難であった。この場合には、塗膜表面をテフロンナイフにより精密な研磨を行い、研磨成分を分析することで塗膜中の有害物質の測定が可能であった。

1. 緒言

2000年に欧州において有害物質使用制限 (Restriction on Hazardous Substances: RoHS) 指令案が提出され、欧州加盟国内に上市する電気電子機器に対し有害物質 (鉛、カドミウム、六価クロム、水銀、臭素系難燃化剤2種類 (ポリブロモビフェニル: PBB、ポリブロモジフェニルエーテル: PBDE) の使用制限が2006年7月から施行される。各物質の使用制限の閾値は、カドミウム:100ppm、六価クロム、鉛、水銀、PBBおよびPBDE:1000ppmになる予定である。また、欧州ではRoHS指令と同様な廃自動車 (End of Life Vehicles: ELV) 指令により、2003年以降、自動車への鉛、カドミウム、六価クロム、水銀の使用が禁止されている。これらの使用禁止物質の閾値は、カドミウム:100ppm、六価クロム、鉛、水銀:1000ppmである。このような規制に伴い、自動車や電気電子機器に含まれる有害物質を管理する上で含有量の分析的な評価が必要とされる。有害物質の規制が適用される自動車や電気電子機器の部品や材料に膨大な種類の塗料が使用されており、すべての塗料製品を精密に分析することは多大な工数を要するため、各規制値の1/10レベルでの迅速なスクリーニング分析技術が必要になる。

表1 RoHS/ELV指令での有害規制物質と分析法

有害物質	規制値	分析法
カドミウム	100ppm	ICP-AES, EDX 原子吸光分析法 (AA)
鉛、水銀	1000ppm	ICP-AES, AA, EDX
六価クロム	1000ppm	ジフェニルカルバジド吸光度法 (UV), 全クロム量としてEDX
臭素系難燃剤 (PBB/PBDE)	1000ppm	ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) 臭素としてEDX

RoHSやELV指令による有害物質の規制値と代表的な分析法を表1に示す。一般的に微量金属の精密な定量分析には誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) が用いられている。ICP-AESは、サブppbオーダーのカドミウム、クロム、鉛、水銀の定量分析が可能であるが、測定に先立って試料の溶液化が必要である。種々の顔料などから構成される塗料は、組成に応じた最適条件の湿式分解や高压分解法による試料の溶液化に数日を必要とし、迅速な分析には適さない。

近年、元素分析装置として蛍光X線装置が汎用化され、金属やプラスチックなどに含有する金属をppmオーダーで定量分析することが可能となってきており、試料の前処理はほとんど必要なく、数十分程度で含有量が測定できる。六価クロムと他の価数のクロムの判別や臭素系難燃化剤の同定は困難であるが、六価クロムは全クロム量として、また臭素系難燃剤は臭素量として測定することにより、カドミウム、

鉛、水銀とともに迅速なスクリーニング分析が可能である。

本報では、有害物質規制に対する塗料製品中の迅速な管理分析としてエネルギー分散型蛍光X線分析 (EDX)、波長分散型蛍光X線分析 (WDX) による検討を行った。有害物質の迅速な蛍光X線分析法による定量精度を明らかにするとともに、塗料中の顔料による対象金属への影響および塗装された部材を分析した場合の妨害について検討を行った。

2. 実験

2.1 蛍光X線分析装置

エネルギー分散型蛍光X線分析装置は、EDX-700HS (島津製作所製) を用いた (写真1)。測定条件は表2に示す。測定ではカドミウムのK α 線、水銀のL α 線、鉛のL α 線、クロムのK α 線、臭素のK α 線を使用した。測定時間は定量精度に影響するため、測定時間 (60秒、120秒、200秒、300秒) に対する標準偏差を求め、最適な測定時間を決定した。また、有害物質の金属成分が他の金属成分により影響を受け分離できない場合は、波長分散型蛍光X線分析装置 (RIX-3000:リガク製) を用いた。



写真1 エネルギー分散型蛍光X線装置 (島津製作所製 EDX-700HS)

表2 エネルギー分散型蛍光X線分析の測定条件

X線管	: Rhターゲット
管電圧 (kV)	: 50
管電流 (eV)	: 自動
スペクトル	: Cd-K α 線, Hg-L α 線, Pb-L α 線, Cr-K α 線, Br-K α 線
フィルタ	: Mo (Cd), Ni (Hg, Pb)
雰囲気	: 大気

2.2 標準試料

塩化ビニル樹脂 (PVC) に測定物質であるカドミウム、水銀、鉛、クロム、臭素を練り込んだ6種類の標準試料 (表

3) を使用して、蛍光 X 線分析装置の定量精度の確認を行った。また、これらの標準試料により検量線を作成した。

表 3 カドミウム、水銀、鉛、クロム、臭素添加の塩化ビニル樹脂(PVC)標準試料

	添加量 (ppm)				
	Cd	Hg	Pb	Cr	Br
PVC-0	0	0	0	0	0
PVC-1	25	52	52	57	59
PVC-2	49	100	100	100	124
PVC-3	74	290	300	280	370
PVC-4	89	580	560	510	730
PVC-5	280	1100	1200	1100	1465

2.3 測定試料

測定用試料として一般的なアクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料およびこれらにクロム(クロム(Ⅲ)アセチルアセトナート)、鉛(テトラフェニル鉛)を添加した含有量既知標準塗料を用いた(表4)。クロムや鉛を添加した試料は、有害物質の定量分析における妨害の有無を検討する際に用いた。

表 4 測定用試料として用いた塗料

試料	顔料組成
アクリル樹脂塗料 (A)	硫酸バリウム
Cr 100ppm含有アクリル樹脂塗料 (A-1)	酸化アルミニウム
Cr 500ppm含有アクリル樹脂塗料 (A-2)	酸化チタン
エポキシ樹脂塗料 (B)	ケイ酸アルミニウム
Pb 100ppm含有エポキシ樹脂塗料 (B-1)	ビスマス化合物
Pb 500ppm含有エポキシ樹脂塗料 (B-2)	

エネルギー分散型蛍光 X 線分析において、塗料を専用容器に入れ測定を行った(写真2)。波長分散型蛍光 X 線分析では、塗料を専用ろ紙(マイクロキャリア)に滴下し、105℃で1時間乾燥後に測定を行った。



写真 2 分析試料の形状

3. 結果および考察

3.1 測定精度と検量線

図1にカドミウム:25ppmを含有する試料のエネルギー分散型蛍光 X 線分析の各測定時間におけるカドミウムの K α 線のスペクトルを示した。また、その際の標準偏差を表5に示した。エネルギー分散型蛍光 X 線分析において検出感度と誤差(標準偏差)は測定時間により変化する。測定時間を長くすると検出感度は向上し、誤差が小さくなった。しかし、測定時間が延長されることから迅速な分析が損なわれることになる。分析対象元素の閾値が正確に評価できる分析精度を得るために、検出感度として閾値の1/2から1/10を分析評価できる測定時間を求めた。その結果、測定時間は、測定誤差がほぼ一定になる測定時間として、クロムで200秒、カドミウム、水銀、鉛で120秒が最適であった。

図2に標準試料を上記各元素の最適時間で測定し、X線強度と濃度との関係について検量線を示した。各元素は良好な直線性を示し、低濃度から高濃度まで幅広い分析が可能であった。各元素の定量下限はカドミウム:25ppm、クロム:57ppm、水銀:52ppm、鉛:52ppm、臭素:59ppmであった。

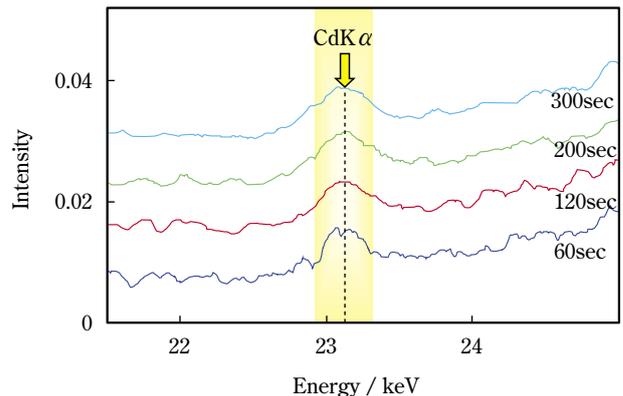


図 1 測定時間に対するカドミウム(25ppm)のスペクトルの変化

表 5 測定時間と標準偏差

測定時間(秒)	Cr	Cd	Hg	Pb
60	17.9	3.2	8.6	7.6
120	12.6	2.2	6.3	5.3
200	9.7	1.8	4.6	3.9
300	7.6	1.4	4.0	3.3

3.2 塗料の蛍光 X 線分析装置によるクロムの含有量分析

図3にアクリルウレタン樹脂塗料にクロムを添加した試料のスペクトルを示した。試料を溶液化し、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)により測定したクロムの含有量は118ppmであった。エネルギー分散型蛍光 X 線分析でのクロムの含有量は130ppmであり、誤差10%以内の定量精度を示した。

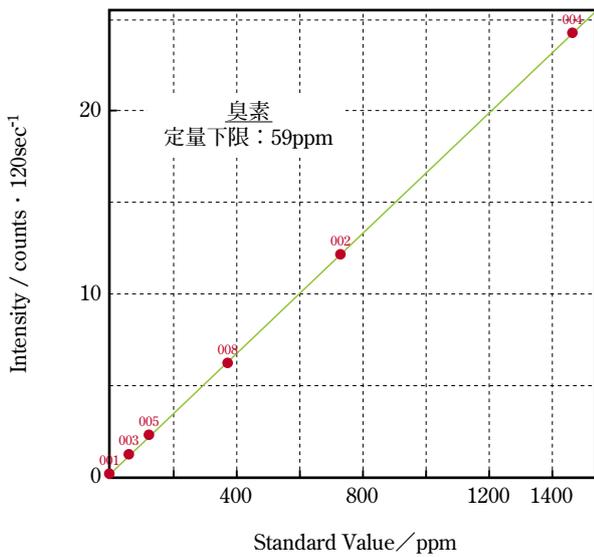
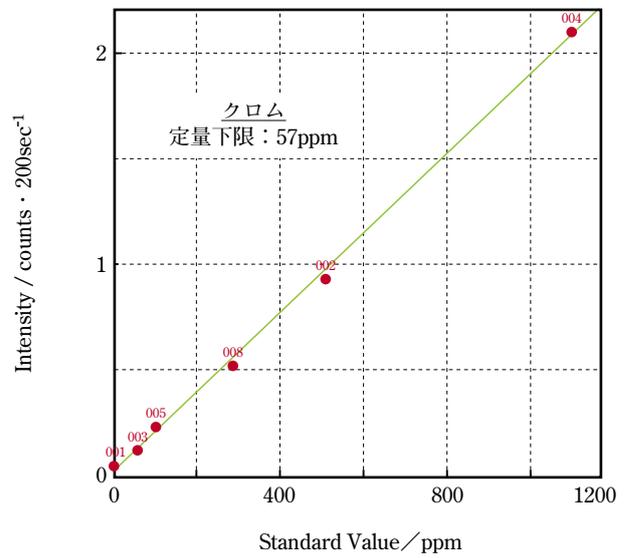
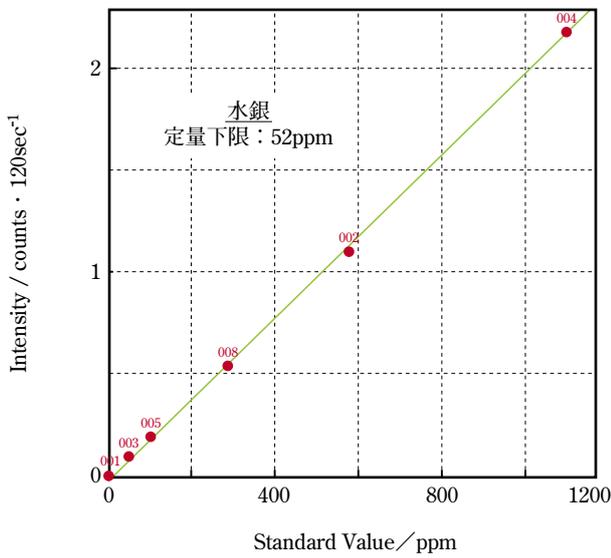
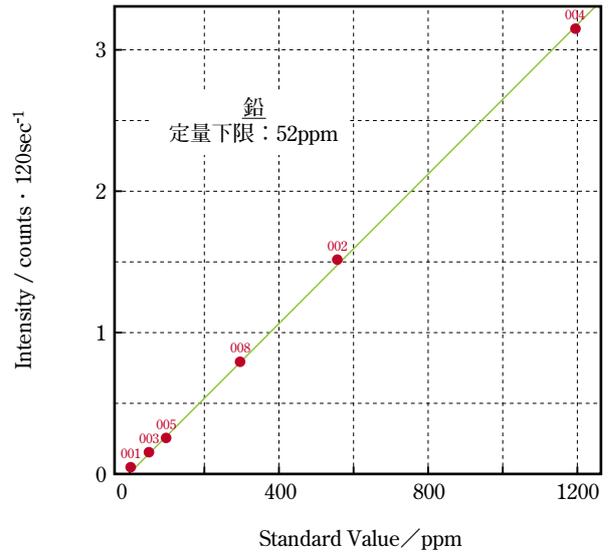
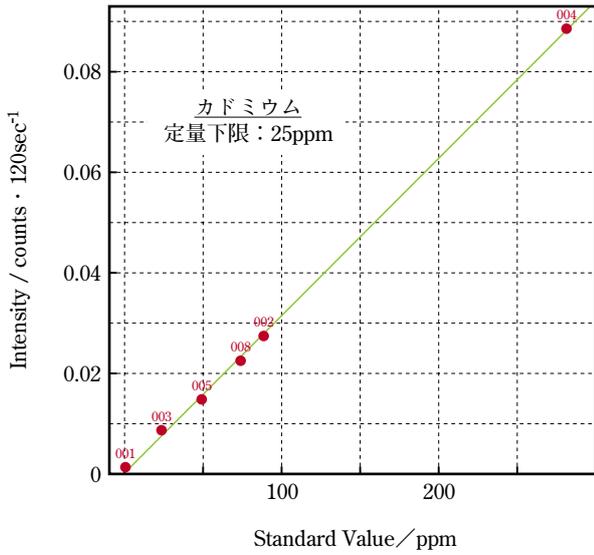


図 2 標準試料より作成した有害物質の検量線

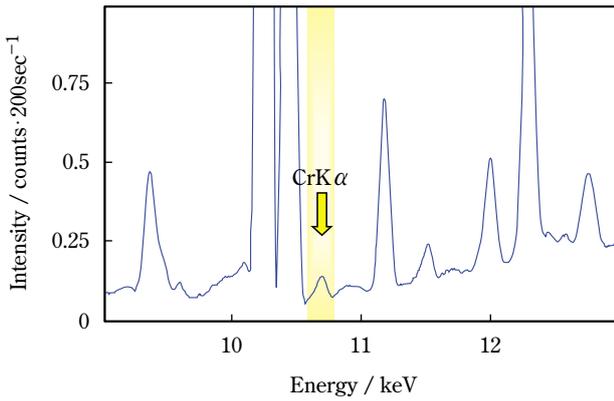


図3 蛍光X線分析によるアクリルウレタン樹脂塗料のスペクトル (クロムの含有量 EDX:130ppm ICP-AES:118ppm)

3.3 塗料中の妨害金属の影響

塗料には多くの種類の顔料が使用されるため、種々の金属元素のスペクトルが測定対象の金属成分のスペクトルと重なり、分析を妨害する場合がある。図4に硫酸バリウムを含むアクリル樹脂塗料とビスマス化合物を含むエポキシ樹脂塗料のエネルギー分散型蛍光X線分析および波長分散型蛍光X線分析のスペクトルを示した。エネルギー分散型蛍光X線分析において、硫酸バリウムの含有によりバリウムのL γ 線がクロムのK α 線と重なり、クロム:100ppm以下での分離が困難であった。また、ビスマス化合物の含有によりビスマスのL α 線が鉛のL α 線と重なり、鉛:500ppmの分離が不可能であった。これら試料は波長分散型蛍光X線分析によりバリウムのL γ 線とクロムのK α 線が明確に分離さ

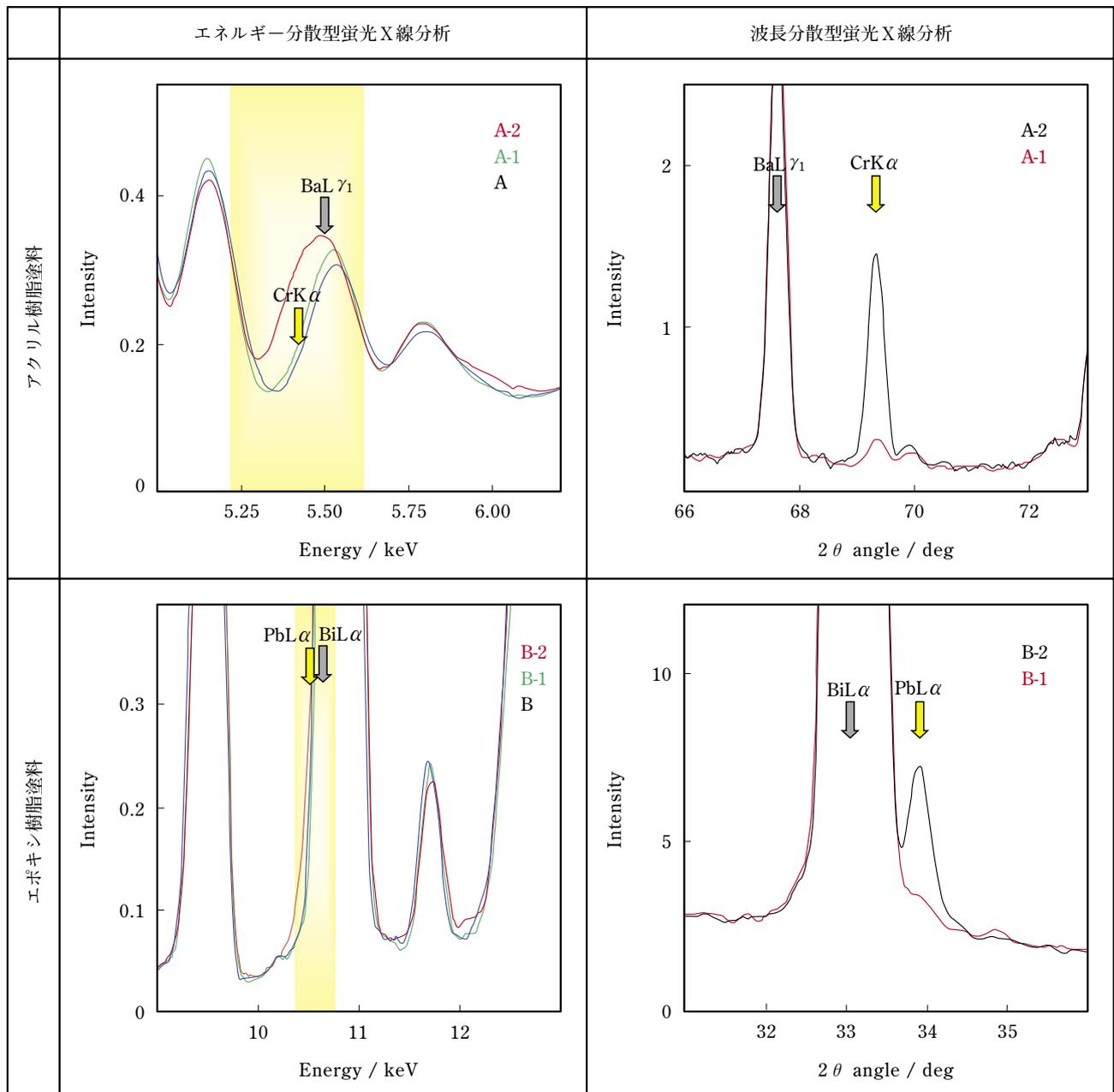


図4 蛍光X線分析による有害物質含有塗料のスペクトル

れ、クロム:100ppmの判別が可能であった(図4)。また、ビスマスのL α 線のスペクトルの裾が鉛のL α 線に重なるが、スペクトルを波形分離することにより鉛:100ppmの分離が可能であった。

3.4 塗装板の蛍光X線分析

鋼板上に塗装したエポキシ樹脂塗板を用いてエネルギー分散型蛍光X線分析を行なった(図5)。塗装に用いた塗料にクロム成分は含有しないが、鋼板に含まれるクロムの影響でクロムK α 線が検出された(図6)。また、塗料に含まれない鉄やマンガンの鋼板成分も検出された。塗装により形成された塗膜は、数 μ mから数百 μ mの薄膜形成物であるため、X線が基材まで達し塗装基材に含有する金属成分も検出されることが確認できた。従って、本測定に用いる試料としては、塗料や塗膜単体での状態で分析することが必要であることがわかった。



鋼板 + ノンクロムプライマー + エポキシ樹脂塗料
(有害物質フリー)

図5 鋼板に塗装された塗板試料

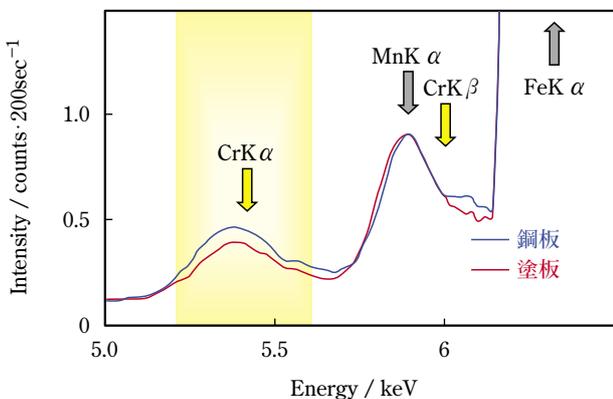


図6 蛍光X線分析による塗板のスペクトル

5. 結 論

本検討により、カドミウム、クロム、鉛、水銀、臭素の迅速な塗料分析評価法として蛍光X線分析を最適条件で適用することにより可能であることがわかり、ELV・RoHS指令への対応においてエネルギー分散型、波長分散型蛍光X線分析装置を用いて膨大な種類の塗料の有害物質含有の判定が可能となった。

以上の結果、本分析評価法による迅速なスクリーニングを行った後、必要に応じて、ジフェニルカルバジド吸光度法

による六価クロムの定量、誘導結合プラズマ発光分光分析法によるカドミウム、鉛、水銀の定量、GC-MS法による臭素系難燃化剤などの精密分析技術を組み合わせて適用するのが効果的であると考えられる。