

精度管理型終点検出法を用いた蛍光X線有害元素計測システム

X-Ray Fluorescence Hazardous Substance Measurement System with Precision-Controlled End Point Detection Method

谷 美 幸*
Yoshiyuki Tani

長谷川 清**
Kiyoshi Hasegawa

測定途中のスペクトルを用いて含有物を判定し、濃度、精度を演算するリアルタイム演算アルゴリズムを用いた精度管理型の測定終点検出方法を考案し、これを搭載した蛍光X線（XRF：X-Ray Fluorescence）分析器による有害元素計測システムを開発した。

本システムの採用で、工場などの量産現場で使用経験のない作業者でも部品構成に依存しない測定が可能となり、高効率計測を実現し、各種環境規制法に対応した体制の構築が実現された。

End point detection method using real-time operation algorithm (calculating concentration and precision using spectrum during measurement) was been investigated, and we developed a hazardous substances measurement system with an X-ray fluorescence analyzer equipped with this method.

By adopting this system, measurements that are not dependent on the characteristics of the worker without user experience on mass-production spots such as factories was enabled and high-efficiency measurements were realized. The construction of a system corresponding to various environmental regulation laws was also realized.

1. XRFを用いた有害元素計測システムの課題

XRF分析は、X線を物質に照射し発生する固有X線（蛍光X線）を利用した分析方法である¹⁾。

本分析法の特徴としては

- 試料調整が容易で、簡単に定性分析が可能である。
- FP（ファンダメンタルパラメータ）法により、標準物質がなくても定量ができる。
- 非破壊分析である。

があげられる。

すなわち、構成元素を非破壊で定量、定性分析することが可能で、2006年7月に施行されたRoHS指令（Restriction of the use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment）²⁾で規制される有害元素（カドミウム（Cd）、鉛（Pb）、水銀（Hg）、クロム（Cr）、臭素（Br））の含有を検査するため、多くの電気、電子機器量産工場で採用されている。

一方、XRF分析法は対象サンプルの構成元素に依存し、測定値、測定精度にバラツキが発生（マトリックス効果）することが報告³⁾されている。マトリックス効果の影響なく計測を行うにはサンプルごとに測定時間の設定が必要で、量産工場で多種多様なサンプルの有害元素含有を検査する際の障害となっている。

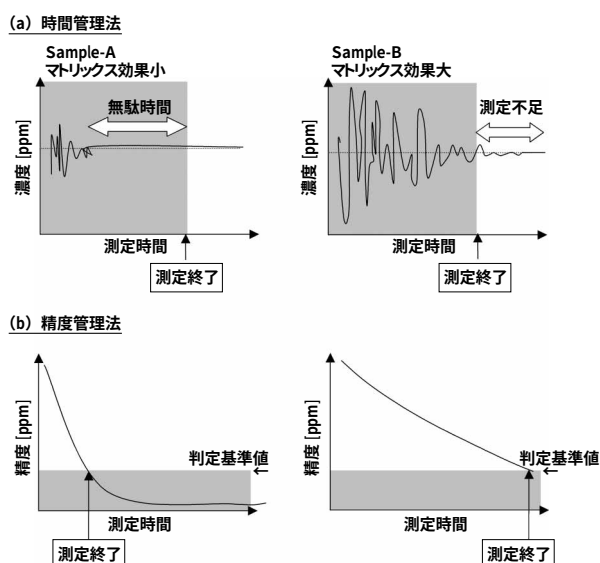
2. 精度管理型終点検出法

精度管理型終点検出法は、計測中に有害物質濃度、精度をモニターし所望の精度が得られた時点で計測を終了するもので、量産工場などで多種多様なサンプルに含有する有害元素の効率的な計測を可能とする。

2.1 コンセプト

従来の測定時間を固定した測定方法（時間管理法）では、材料組成の影響で測定時間に過不足が発生し、効率のよい測定は実行することができない（第1図（a））。

一方、有害物質の測定濃度と同時に測定精度を演算し、



第1図 時間管理法（a）と精度管理法（b）による終点検出

Fig. 1 Endpoint detect method of conventional method (a) and novel method (b).

* パナソニックAVCネットワークス社 技術統括センター
Technology Planning & Development Center, Panasonic AVC
Networks Company

** エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）設計部
Product Design Group, SII Nanotechnology Inc.

所望の測定精度（判定基準値）に到達した時点で計測を終了（精度管理法）することで、材料組成に依存せず精度を保持した測定が可能となる（第1図（b））。

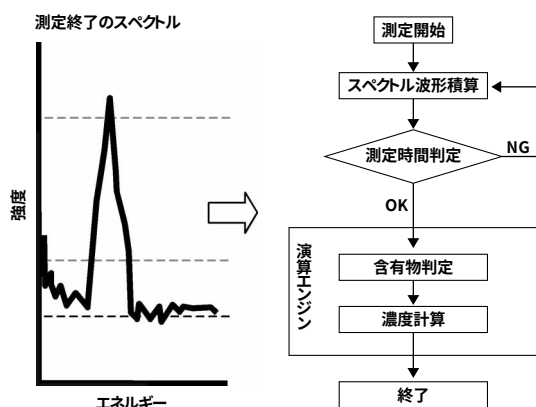
2.2 リアルタイム精度演算アルゴリズム

X線分析の繰返し再現性（分析精度）は、得られるX線強度、測定時間、含有元素などで変化し、分析精度と測定時間の関係は、(1) 式で表される¹⁾。

$$\text{分析精度} \propto \frac{Ra}{\sqrt{\text{測定時間}}} \dots\dots\dots (1)$$

Ra ：含有元素やX線強度で変化するパラメータ

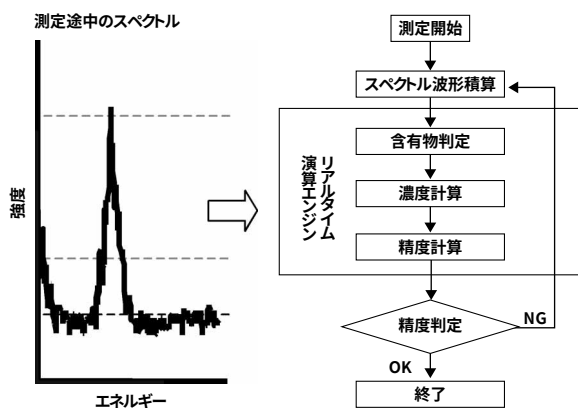
従来の演算アルゴリズムを、第2図に解説する。所定の測定時間で積算されたX線スペクトルから含有物を判定し、濃度計算を実行する構造となっている。



第2図 従来の演算アルゴリズム

Fig. 2 Conventional operation algorithm.

リアルタイム精度演算アルゴリズムを、第3図に示す。測定途中のX線スペクトルから含有物を判定し、濃度演



第3図 リアルタイム演算アルゴリズム

Fig. 3 Realtime operation algorithm.

算を実行する。さらに、濃度演算結果から有害物質の精度演算を行い、目標精度に達しているかの判定を行い、目標精度に達成していることを確認したら測定動作を打ち切り、濃度および精度を表示する仕組みとした。上記アルゴリズムを用いれば、必要精度を有する測定を効率よく実施することができる。

3. 蛍光X線分析器を用いた比較実験

リアルタイム精度演算アルゴリズムを汎用蛍光X線分析器（SEA-2210A：エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製）に搭載し、従来法と比較を行った。

3.1 標準試料による比較実験

ポリエチレン（PE）をベースに、マトリックス効果の影響を評価するため含有率の異なる臭素系難燃剤を配合したサンプルを作成し、時間管理法、精度管理法でCd濃度測定を実施した。

測定時間、濃度、精度結果を、第1表に示す。

第1表 標準試料の測定結果（プラスチックサンプル中のCd濃度測定）

Table 1 Measurement result (Cd conc. measurement in plastic sample).

	試料構成		時間管理			精度管理		
	主成分	Cd濃度 [ppm]	測定時間 [s]	Cd濃度 [ppm]	精度 [ppm]	測定時間 [s]	Cd濃度 [ppm]	精度 [ppm]
Sample-1	PE	0	200	0	5	10	0	20
Sample-2	PE	100		101	10	46	95	
Sample-3	PE+Br(含有量 小)	100		102	14	131	98	
Sample-4	PE+Br(含有量 大)	100		72	27	308	102	

・測定終点 時間管理法：200 s 精度管理法：精度≤20ppm

サンプルに関係なく一律に測定時間（200 s）を設定する時間管理法では、マトリックス効果が小さいサンプル（Sample-1～2）で必要以上に測定が継続され、マトリックス効果が大きいサンプル（Sample-4）で測定時間不足に起因するCd濃度に大きな誤差が発生した。このような測定方法では、多種多様なサンプルを効率よく測定することはできない。

精度管理法を用いた場合、サンプルの構成に依存した精度バラツキは観察されない。リアルタイムに精度を演算し測定終点を管理するため、一定した精度での測定が可能となったと推察される。精度管理法を採用することで、サンプル組成に依存することなく安定した高効率測定値が得られる。

3.2 実試料を用いた比較実験

実試料を測定した結果（測定時間、判定結果）を、第2表に示す。プラスチックサンプル（プラスチック-A、-B）や金属サンプル（金属-A）では、測定時間の短縮化が確認された。また、測定精度が得られにくい金属サンプル（金属-B）では、必要精度が得られるまで測定時間を延長することで、従来、グレイ判定されたサンプルの有無判定が可能となった。

第2表 実試料の測定結果（5元素測定）

Table 2 Measurement result of actual samples (5 elements measurement).

試料構成	時間管理		精度管理	
	測定時間 [s]	判定	測定時間 [s]	判定
プラスチック-A	600	○	52	○
プラスチック-B (Br系難燃剤配合)	600	○	308	○
金属-A (鉄鋼)	600	○	370	○
金属-B (黄銅)	600	△(GRAY)	1050	○

4. 動向と展望

量産現場で運用中のXRF分析器に精度管理型終点検出法を搭載することで、従来使用経験のない作業者でも多種多様なサンプルの有害元素計測が可能となった。

精度管理型終点検出法は、XRF分析器に“簡単計測”という新しい特長を付加することが可能で、今後さらなる用途の拡大が期待できる。

参考文献

- 1) 大野勝美 他：X線分析法（共立出版株式会社）（1987年）。
- 2) RoHS指令 & WEEE指令（欧州委員会）：
http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm（参照 2007.9.5）。
- 3) 中井泉 編集 日本分析化学会X線分析研究懇談会 監修：蛍光X線分析の実際（朝倉書店）（2005年）。