電線被覆材中微量 Cd の蛍光 X 線分析法による分析

山 田 隆*・山田 康 治 郎*・森 山 孝 男*・井 上 央*

1. はじめに

蛍光 X 線分析法(XRF)は、測定が迅速であることと試料を非破壊で測定できること、また、試料前処理が簡単であるという特徴を持つことから、固体、液体の種々の材料の組成分析に用いられており、元素管理に重要な役割を果たしている^{1),2)}。

環境問題に対しても XRF は活用されており、工場排水、河川水や大気粉塵の有害元素分析に成果を上げている^{3),4)}。電気電子部品については、廃電気電子リサイクル指令(WEEE)および特定物質使用制限(RoHS)の法制化がなされ、電線被覆材料の安定材として用いられる Cd や Pb の有害元素の分析が重要となっている。

XRF によって精度良く定量分析を行なうためには、マトリックス効果を考慮に入れて分析する必要があるが、今回、電線被覆材中の微量 Cd 分析に対して、試料調製に起因する問題、共存元素に対する補正方法の検討を行い、正確に分析を行う手法を求めたので紹介する。

2. 試料前処理法

原子吸光や ICP による材料の分析には、溶液化した試料が用いられる。そのために湿式分解、高圧分解、マイクロウェーブ分解によりプラスチック等の試料を分解し、残分の重金属を酸溶解して試料作成が行なわれる。この手法では、プラスチック材料が異なると、酸の種類を変えるなど、材料に応じた分解法を選択する必要がある。

蛍光 X 線分析では前処理を一切行わずに、固体試料をそのまま測定することが可能である。電線材については、サンプルを数本並べてそのまま分析を行うことができる。しかし、電線被覆は様々な形状をしているので、分析精度を上げるためには、試料の成型を行ってから、蛍光 X 線分析に掛ける方が好ましい。

図 1 に蛍光 X 線分析用の 4 種類の前処理法を示す。それらは、1) 電線を適当な長さに切断した後、芯抜きをして、そのまま試料セルに並べる。2) 切断芯抜きをした材料をホットプレスにてディスク状に成形する。3) 切断芯

抜きをした材料を凍結粉碎した後ホットプレスにて成形する。4) 切断芯抜きをした材料を凍結粉碎した後、保護膜を貼った試料セルに充填する、の 4 つの方法である。高精度分析を行なうためには、材料の加熱成形によるディスク化が必要であり、3) の処理が最も分析精度が良い。これらのどの試料処理においても酸による分解は不要である。

3. 分析装置と測定条件

蛍光 X 線分析では、試料に 1 次 X 線を照射し、試料中各元素から発生する元素特有の特性 X 線を検出して試料の組成分析を行なう。Cd に対しては、Cd-K 線を検出することで分析を行なう。Cd-K 線を発生させるためには、十分に高いエネルギーの 1 次 X 線を照射する必要がある。そのためには、1 次 X 線を発生させる X 線管のターゲット材には W または Mo が適するが、今回は汎用性の高い Mo 管を使用した。

X 線管電圧-電流は 60 kV-50 mA とした。特性 X 線を分光し、検出する光学系には、LiF(200) の分光結晶とシンチレーションカウンタ(SC)の検出器を使用した。測定線 Cd-K α に対する測定時間は、ピークに対して 100 秒、バックグラウンドに対して 50 秒で行なった。後述する Mo-K α -Compton 線の測定に対しては、測定時間を 40 秒とした。

Cd-K α 線スペクトル部のバックグラウンドを低く押さえるために Zr の一次フィルタ⁵⁾を X 線管と試料の間に装填した。また、電線被覆材によく含まれている難燃材の Sb のピークが Cd-K α 線の強度値に影響を及ぼさないように、Sb の重なり補正を行なった。

4. Cd の分析

4.1 定量値に及ぼす共存元素の影響

電線被覆には様々な元素が配合されている。標準試料と未知試料とでマトリックスが異なると、カドミウムの X 線強度に影響を及ぼす。定量精度を上げるためには、共存元素補正を行なえばよいが、その場合には、分析には直接必要のない共存元素の測定も行わねばならず、それら元素を含有した標準物質の準備も必要となる。

この煩雑さを避ける方法として、コンプトン強度やバックグラウンド強度をモニタする散乱線内標準法⁶⁾がある。この方法では、他の共存元素を測定する必要が無く、簡便な分析が行なえる。以下に、散乱線補正法を説明する。

* Yamada, Takashi/Yamada, Yasujiro/
Moriyama, Takao/Inoue, Hisashi
理学電機工業(株) 技術開発部
高槻市赤大路町 14-8 (〒569-1146)
2004.5.6 受理

図1 蛍光X線分析用試料処理法

図2 PbtoSbを含むPVC試料と含まないPVC試料とのMo-K α コンプトン散乱線強度の比較

4.2 コンプトン散乱線強度およびCd-K α バックグラウンド強度

コンプトン散乱線強度およびバックグラウンド強度と質量吸収係数の間には良好な相関関係があることが一般的に

知られており、質量吸収係数からマトリックスの影響を補正をすることができる。この手法は岩石分析でのRb, Sr等の微量成分の分析によく用いられている⁷⁾。コンプトン線波長と分析線波長の間に他の元素の吸収端が存在した場合、その相関関係が崩れるが、今回の試料においてはMo-K α コンプトン散乱線波長とCd-K α の波長の間には他の含有元素の吸収端がないことから、この手法を用いることができる。

図2にPVCのみとPb, Sbを含有しているPVCでのMo-K α コンプトン散乱線付近のチャートを示す。Mo-K α (α)-Cと表記された幅広いピークがMo-K α (α)コンプトン散乱線である。Pb, Sbを含む試料では、Mo-K α コンプトン散乱線が低くなっていることがわかる。これら、コンプトン散乱線またはバックグラウンド強度を内標準として検量線を補正する。

図3にCd含有PVC試料とCd, Pb含有PVC試料を用いたCd検量線を示す。図3a)はCd-K α ネット強度を用いた検量線、図3b)はCd-K α ネット強度と内標準としてMo-K α コンプトン散乱線強度を用いた検量線、図3c)はCd-K α ネット強度と内標準としてCd-K α のバック

図3 Cd検量線の比較；a) Cd-K α 線強度のみを使用，b) Mo-K α コンプトン散乱線を内標準として補正，c) Cd-K α 線バックグラウンドを内標準として補正

図4 Cd-K α 線理論強度と Mo-K α コンプトン散乱線理論強度の相関（左図）および Cd-K α 線理論強度と Cd-K α 線バックグラウンド理論強度の相関（右図）

クグラウンド強度を用いた検量線を示す。

a) で示されるように、Cd 含有 PVC 試料と Cd, Pb 含有 PVC 試料とでは、検量線がそれぞれ別になる。b) の Mo-K α コンプトン散乱線強度を内標準として用いた場合では、両試料とも 1 本の検量線に乗る。c) のバックグラウンドを内標準とした場合でも、b) と同様に 1 本の検量線に乗ることがわかる。

4.1 Cd-K α 分析に及ぼす試料厚みの影響

Cd-K α 線のエネルギーは 23 keV と高く、電線被覆材のような主に軽い元素で構成される材料は容易に透過する。また、コンプトン散乱線強度や Cd-K α バックグラウンド強度も試料厚さによって増大する。したがって、試料ごとに厚さが変わる試料を扱う場合には、厚さの効果を考慮する必要がある。ここで、シート厚さが変化した時のシミュレーション計算を行ない、Cd-K α 線理論強度と Mo-K α コンプトン散乱線理論強度及び Cd-K α 線バックグラウンド理論強度の関係を計算した。理学製の装置にはファンダメンタルパラメータ法⁸⁾ (FP 法) を実行する演算機能が搭載されており、この演算機能を用いて、シミュレーション計算を行なうことができる。図 4 にそれぞれの演算結果を示した。左図の Cd-K α 線とコンプトン散乱線の相関図からは、試料厚さが厚くなるにつれコンプトン散乱線強度の強度増加率は Cd-K α 線強度の伸びに対して鈍いことがわかる。一方、右図の Cd-K α 線と Cd-K α 線バックグラウンドの相関図からは、厚さが増しても双方とも増加を続け、比例関係を保つことがわかる。これらの結果を見ると、試料厚みの影響を受けにくくするためには、コンプトン散乱線よりも Cd-K α バックグラウンドを内標準として用いたほうが良いことがわかる。

図 5 に 2 mm 厚の Cd 含有 PVC 試料を用いて基準検量線を作成し、0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mm 厚と厚さの異なる試料を測定した。厚さの異なる試料は 2200 ppm の Cd を含む。図 5 a) は Mo-K α コンプトン散乱線強度を内標準とした場合を、b) は Cd-K α 線バックグラウンド強度を内標準とした場合を示す。FP 法でのシミュレーション結果通り、厚さの異なる試料を測定する場合には、コンプトン散乱線よりも Cd-K α バックグラウンドを内標準とする方が、厚さの補正の効果が優れていることがわかる。

図5 種々の厚さの試料に対する Cd の検量線；a) Mo-K α コンプトン散乱線を内標準として補正。b) Cd-K α 線バックグラウンドを内標準として補正

4.2 FP 法による分析

FP 法においては今回のような電線被覆材試料に対しては薄膜モデルにて演算を行なって分析値を求める。この手法では、共存元素補正とともに厚みの補正も同時に行うことができるので、場合によっては検量線法よりも正確な分析が可能である。Cd-K α 線測定強度と FP 法計算による

図6 FP法を用いて求めたCd-K α 感度較正図

理論X線強度の相関を図6に示す。黒丸は試料厚さが2mmのCd濃度の異なる試料であり、黒四角は濃度一定で厚さの異なる試料である。試料の厚さが異なっても、良好な相関が得られている。

5. ま と め

電線被覆材中のCd分析に対して、バックグラウンドを内標準として補正する方法とFP法の両者を紹介した。試

料厚さの補正を不要とするためには、X線に対して無限厚さになるように試料を重ねるなどの措置をとればよいが、そのように出来ない場合も多い。その場合には試料厚みをなるべく一定にしてバックグラウンドを用いた内標準法を用いることが望ましい。マトリックスの異なる種々の材料を扱う場合には、厚さの情報を加味したFP法は検量線法よりも正確な分析ができる。しかし、FP法を用いるためには、分析対象元素以外の主要元素も測定する必要がある。検量線法よりは時間がかかる。迅速な分析には検量線法が向いており、今回、本解説では、検量線法の説明を主に行った。迅速性と分析要求レベルに応じて適切な分析手法を選択して分析を行なうことが必要である。

参 考 文 献

- 1) JIS R 2216 (1995)
- 2) JIS G 1254 (1972)
- 3) 土器屋由紀子：X線分析の進歩，**15**，89 (1984)
- 4) 田中英樹：X線分析の進歩，**16**，9 (1985)
- 5) 岡下英樹：X線分析の進歩，**8**，105 (1976)
- 6) 大野勝美他：“X線分析法”(1987)，共立出版
- 7) Ahmedali, S. T. : X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS in the GEOLOGICAL SCIENCES, Advances in Methodology, Geological Association of Canada, Montreal, Quebec (1989)
- 8) 河野久征：X線分析の進歩，**19**，307 (1988)