SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS
ホワイトペーパー



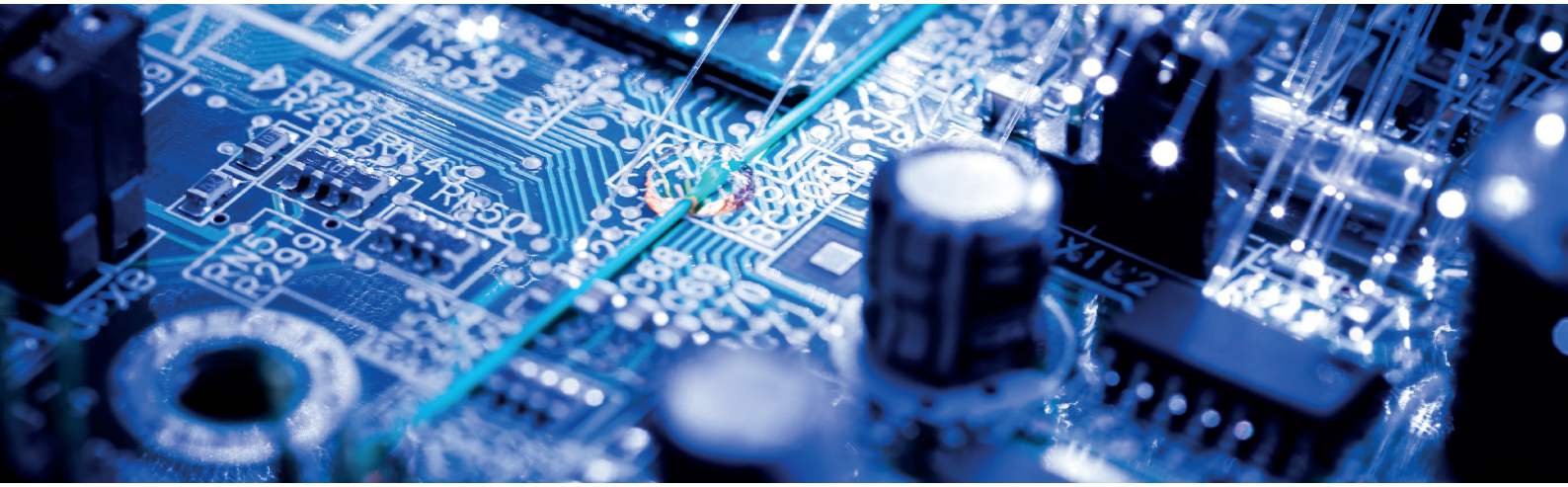
蛍光X線による元素コンプライアンス検査

法的課題への対応に貢献

はじめに

消費財やその他の製造製品に含まれるさまざまな有害物質が、健康や環境に与える影響を軽減することを目的とした国内法および国際法が、世界中で導入されています。規制は、製造に使用される材料だけでなく、耐用年数を経過した製品の廃棄に使用される手順についても存在します。国によって異なる基準が適用される 電気・電子製品、玩具、化粧品などさまざまな製品に適用されます。特に鉛のような悪名高い "重 "元素は、法規制の中で幅広く扱われているため、元素分析が必要な場合もあります。

蛍光X線分析法は、これらの重元素の検出に非常に適しているだけでなく、多くのアプリケーションにおいて、非破壊であるという利点もあります。そのため、特に迅速なスクリーニング検査に適しています。スペクトロ社のハンドヘルド蛍光X線分析装置SPECTRO xSORTは、この種の装置としては卓越した性能を有しており、実験室レベルのスクリーニング結果を数秒で得ることができます。
また、SPECTROはコンプライアンス検査に適した分析装置も提供しています。



消費者保護法と重い要素

法律は国によって異なるが、他国へ輸出する、あるいは他国から輸入する製造業者や加工業者は、関連する法律を確実に遵守しなければならないことは明らかです。以下に現行法の例をいくつか挙げます：

電気・電子製品 欧州連合（EU）は、有害物質を削減するための法律を導入しました。
欧州連合（EU）は、このような製品に含まれる有害物質を削減し、回収とリサイクルを奨励することで、使用後の環境への影響を低減するための法律を導入しました。

自動車の製造にも同じ物質が使用されているため、その廃棄やリサイクルも法律で規制されています： EU以外のいくつかの国でも同様の法律が導入されており、特に中国（中国規格SJ/T 11364）、韓国、台湾はEUに電子製品を輸出しています。米国では、カリフォルニア州が独自バージョンのRoHSを導入し、ブラウン管やプラズマ・スクリーンなどのビデオ・ディスプレイ機器を基本的に含む「対象電子機器」に適用しています。また、環境責任の推進により、いくつかの電子機器メーカーは、サプライヤーに対して、RoHSで要求されるレベル以下の有害物質レベルを要求しています。 これを下回る有害物質レベルをサプライヤーに要求するようになりました。場合によっては量的規制値は元素そのものに適用される場合もあれば、元素の化合物や種に適用される場合もあります。







化学物質

EUでも、REACH（化学物質の登録、評価、認可および制限、EC/1907/2006）二次指令により、EU域内で製造または輸入される年間1トン以上の物質が規制の対象となっています。この法律は現在制定中で、2015年までに危険化学物質の販売と使用に関する制限（76/796/EC）のような以前の法律に取って代わる予定です。REACHは、化学物質の分類、包装、表示に関する要件を定めています。 欧州化学物質庁（ECHA）が公表した高懸念物質（SVHC）候補リストには、すでにこの法律が適用されている化学物質がリストアップされていまます。このリストには、TBTO（トリブチルスズ＝オキシド）のような重金属化合物も含まれています。米国では、有害物質規制法（TSCA）がEPAに化学物質の報告、記録保持、試験を義務付ける権限を与えており、特に鉛に重点を置いています。

玩具と子供用品

小さな子どもは玩具を咥えたり噛んだりするため、有毒物質を摂取する可能性があり、玩具への鉛塗料の使用は長年制限されてきました。2008年に制定された米国消費者製品安全改善法（CPSIA）の「鉛塗料規則」では、子供用玩具に使用される塗料中の鉛のレベルを0.009%（90mg/kg）に制限し、玩具のあらゆる部分に含まれる鉛の合計を0.03%（300mg/kg）に制限し、3年間で0.01%（100mg/kg）まで段階的に削減しています。本当に重要なのは有害物質の生物学的利用能であることは明らかであり、これを念頭に置いてEUの指令2009/48/ECは付属書Iで「玩具の安全性」を定めています。「玩具の安全性 「特定の元素の特定の元素の移行 "では玩具材料からの元素移行に関する制限を定めています。





化粧品

化粧品やトイレタリー製品に有害物質が含まれている場合、健康へのリスクは明らかであり、その組成は多くの国で規制されています。76/768/EECの付属書IIには、EUで化粧品への使用が禁止されている物質が1,000以上リストアップされています。これらのほとんどは有機物だが、重元素やその化合物も多数あります。2009年、カリフォルニア州から特定の化粧品に対する鉛の規制値が報告されました：

- 口紅やリップライナーの場合、鉛の含有量は5ppm未満でなければなりません。
- アイシャドウとチークについては、鉛の含有量が10ppm未満である必要があります。

その他の製品

あらゆる種類の消費者製品が、さまざまな国のこの種の法律の影響を受ける可能性があります。カリフォルニア州の1986年安全飲料水・毒物取締法（Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986）は、「提案65号（Prop-osition　65）」の原名で知られ、カリフォルニア州民が購入する製品、家庭や職場で発生する、がんや生殖毒性を引き起こすことが知られている相当量の化学物質について、企業に通知することを義務づけています。このリストは1987年に初めて公表されて以来、750以上の化学物質を含むまでに成長し、今回もいくつかの重元素とその化合物が含まれています。これが事実上あらゆる製品に適用されることは明らかであり、口紅（鉛規制値5ppm）、ネオプレン製衣服（鉛規制値30ppm）、カジノチップ（鉛規制値50ppm）など、多様な製品に重金属に関する「プロップ65」規制値が設定されています。

SPECTRO xSORTによる製品スクリーニング

製造業者や加工業者がこれらの規則を遵守していることを証明するためには、必ずしも分析が必要なわけではありません。そのような文書が入手できない場合、又はその品目の履歴が不明である場合、通常、分析が必要となります。







重元素の検出と定量には多くの分析法が利用できます。比色分析、原子吸光分析（AASとGFAAS）、ICP分光分析（ICP-OES）など、そのほとんどは試料を溶液にする必要があります。溶解には時間がかかり、また被測定物の破壊にもつながります。さらに、これらの方法は、例えば荷受時の商品選別のような現場測定には簡単に使用できません。蛍光X線（XRF）スペクトロメトリーは、周期表のほとんどの元素を分析するための確立された技術であり、ClやBrのような非金属を含む重元素に対して最高の感度を持ちます。また、多くの状況において、非構造的で、持ち運びが可能で、数秒で結果を出すことができます。このため、重金属の製品スクリーニングに理想的な手法です。

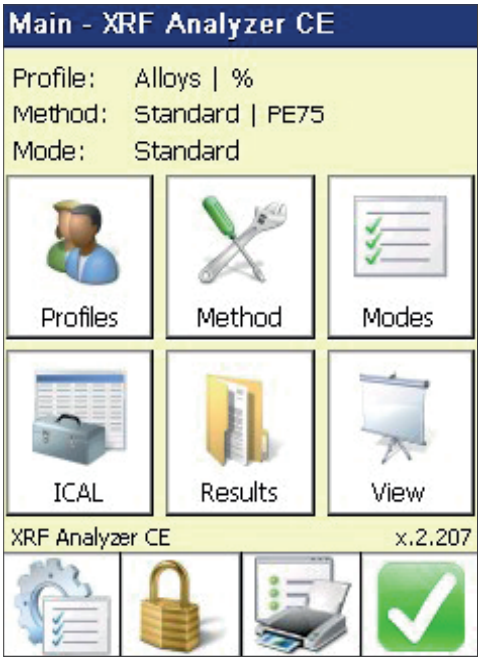
SPECTRO xSORTは最新の蛍光X線分析技術を採用し、製品のスクリーニングに必要な性能を実現しています。
この技術は、試料にX線を照射することで機能します。これにより、試料中の原子に蛍光が誘発され、その蛍光がより低いエネルギーのX線として再放出されます。各元素は異なる固有のエネルギーまたは波長のX線を放出し、その強度から試料中の元素濃度を計算することができます。放出されるエネルギーを識別し、その強度を測定し、試料中の異なる元素の濃度を決定できる検出システムが開発されました。この技術はエネルギー分散型蛍光X線分析（ED-XRF）として知られています。xSORTは、疲労のないオンサイト測定用に最適化されています。





関連する設計上の考慮事項は以下の通りです：

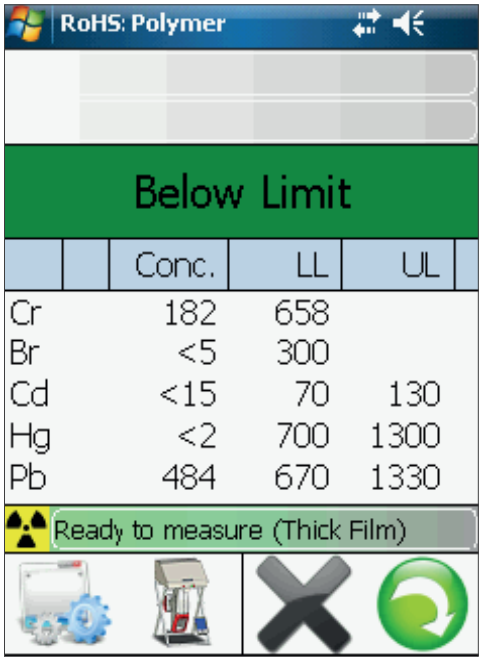
重量、利便性、携帯性。 SPECTRO xSORTはバッテリーパック付きで1.64Kg（4ポンド）以下、人間工学に基づいて設計されたハンドルとグリップを備えています。分析に必要なのは、試料表面に装置をあててトリガーを押すだけです。通常、サンプルの前処理はほとんど必要ありません。ユーザーインターフェースと分析結果は、最適に統合されたタッチスクリーンに表示されます。装置は堅牢で、耐衝撃性のABSプラスチック製ハウジングを採用しています。使用しないときは、便利なホルスターに入れて持ち運ぶことができます。



分析パフォーマンス

ED-XRFシステムの基本性能を決定する2つのコンポーネントは、X線源と検出器です。一次X線源の安定性は、装置の最終検出限界と分析の精度の両方に影響します。初期のハンドヘルド型ED-XRF装置には、放射性同位元素を一次X線源として使用するものもありましたが、安全性と安定性に問題がありました。SPECTRO xSORTでは、SPECTROの高性能ラボラトリーアナライザーに使用されているX線管に近い、小型化された低出力X線管を採用することで、正確な励起を実現し、精度を高めています。xSORTで使用されている検出器は、先進のシリコンドリフト検出器（SDD）です。他の多くの装置で使用されているSi PINダイオード検出器に比べ、SDDは優れた分解能（元素を識別する能力）を示し、情報を10倍速く処理できるため、より速い分析が可能です。xSORTは信頼性の高いスクリーニング結果を約15～30秒で得ることができます。





使いやすく安全

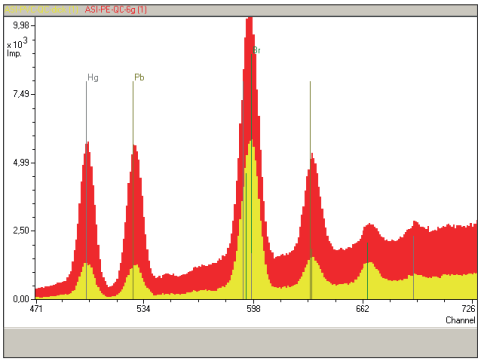
SPECTRO xSORTで重元素スクリーニングを成功させるには、蛍光X線分析の専門家である必要はありません。わかりやすいグラフィカルインターフェースにより、操作はタッチスクリーン上で指やスタイラスを使って直接選択できます。校正は、SPECTROのiCAL（Intelligent Calibration Logic）を用いた自動校正です。どのような蛍光X線分析装置でも、保存された検量線は既知の標準試料と照合する必要があります。iCALは、シャッターそのもの（シャッターが閉じている状態）を外部標準器として使用し、測定の合間に検量線をチェックします。xSORTは、分析結果を保存されている限界値のライブラリーと自動的に比較し、試料が限界仕様を上回っているか下回っているかを計算します。

結果の信頼性が低いと判断された場合は、"inclu-sive "と報告され、さらなる検査が必要となります。すべての分析技術と同様、結果に影響を及ぼす可能性のある試料関連因子が多数あることに注意します。これらの結果はすべて保存したり、外部のプリンターやPCに送信することができます。

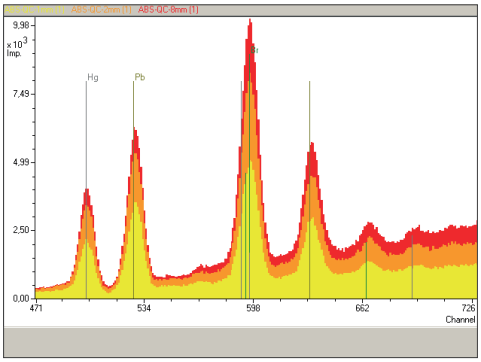
オペレータを保護する自動シャッターの役割についてはすでに述べました。SPECTRO xSORTは安全機能として、操作者が測定を開始してから数秒後に試料がないことを認識します。試料がない場合は直ちにシャッターが閉じられ、分析が中断されます。また、X線管が作動して測定が開始されると、装置側面にLEDが点灯し、オペレーターや周囲の人に知らせます。非常に小さい試料や薄い試料を検査する場合、試料を透過したX線や試料の周囲に散乱したX線がオペレータに危険を及ぼす可能性があることに注意してください。xSORTは、そのようなリスクを排除するために、操作者を遮蔽するドッキングステーションに取り付けることができます。

合格か不合格か？

蛍光X線分析法は、間違いなく、消費財に含まれる重金属を検出するための最も迅速で便利な方法であり、IEC 62321-3-1やASTM F2617を含む多くの公式メソッドで推奨されています。しかしながら、蛍光X線スクリーニングの結果を解釈する際に考慮しなければならない多くの要因があります。



Spectra of ABS and PVC samples containing similar levels of traces.



Spectra of one type of ABS sample, at different thicknesses.

関連要因のサンプル

1. 蛍光X線分析では元素濃度を測定しますが、法的規制値は元素の化合物を指す場合があります。代表的な例は、RoHSで1000mg/kgと規制されている臭素系難燃剤のPBB（ポリ臭化ビフェニル）とPBDE（ポリ臭化ジフェニルエーテル）であります。これらは元素状臭素を最大約70%含むため、スクリーニング試験の「合否」レベルは700mg/kg　Br程度となります。

2. スペシエーションも同様に考慮する必要があります。六価クロムの毒性は極めて強いが、三価クロムはそれ以下です。



XRFは全元素濃度を測定し、2つの価数状態を識別することはできません。しかし、スクリーニング検査として、XRFはクロムの有無を示すことができます。サンプル中の総クロムが6価クロム規制値以下であれば、サンプルも規制値以下でなければならないことは明らかです。

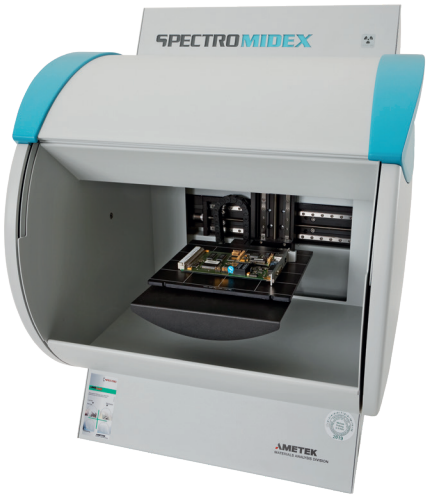
3. 他の分析手法と同様に、蛍光X線分析も試料マトリックスからの干渉を受ける可能性があります。ある元素が高濃度で存在すると、別の微量元素の測定に誤差が生じることがあります。例えば、プラスチック中に高濃度のBrやSb系難燃剤が含まれている場合などです。同じ鉛含有量500mg/kgのPEとPVCサンプルのスペクトルからわかるように、蛍光強度自体もマトリックスの影響を受けることがあります。この影響は、校正手順で考慮することができます。

4. 試料が均質であれば、蛍光X線分析結果の信頼性は通常高いです。そうでない場合は、結果の解釈に注意が必要です。X線は高エネルギーであるため、試料のわずかな距離を透過します。つまり、試料が薄い塗料やその他のコーティングで覆われている場合、結果は塗料とその下にあるものの濃度の合成値になります。同じ意味で、測定元素の濃度が塗料全体で均一であっても、塗料の層が厚いと、薄い層よりも高い測定値が得られます。

これは、厚さ1mm、2mm、9mm、鉛含有量500mg/kgのPEサンプルのスペクトルが示すように、プラスチックの厚さが異なる場合にも当てはまります。SPECTRO　xSORTには、この問題を克服するための厚み補正機能が組み込まれています。スクリーニング測定の前段階として、例えば粉砕によって試料を機械的に「均質化」してもよい場合があります。

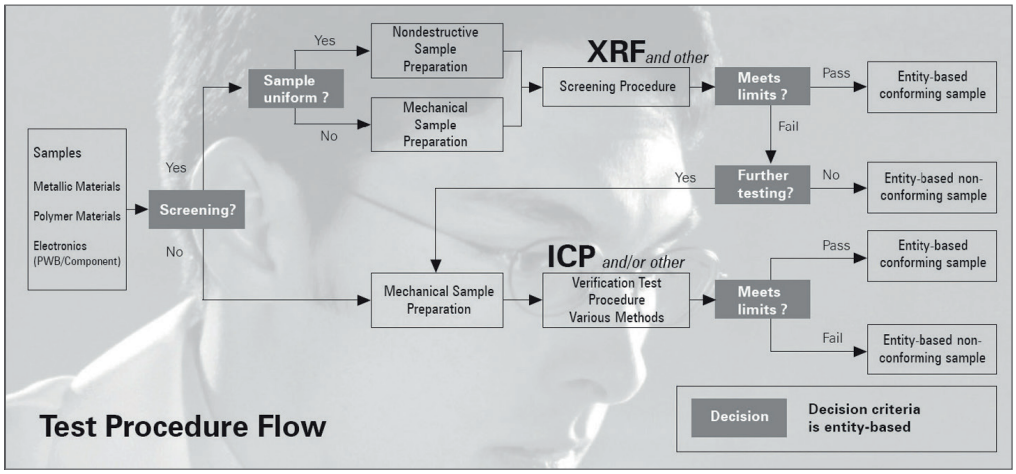
5.　X線ビームの断面積は有限である。有毒物質がX線ビームより小さい対象物のごく小さな領域に集中している場合、再び平均的な結果が得られます。プリント基板上の小さな部品がその例です。SPECTRO　MIDEX ED-XRFスペクトロメーターは、非常に小さなサンプルを調べるために特別に開発されました。0.2mmまで平行化できるX線ビームです。

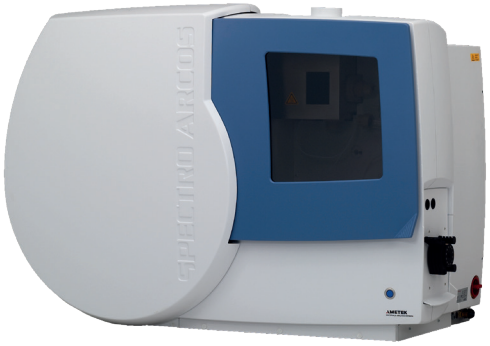
6. 指令2009/48/EX「玩具の安全性」のようないくつかの規制は、有害物質の移行を規定することにより、その生物学的利用能を制限しようとしています。この規格やASTM　F963-07のような他の規格に記載されている公式な方法では、玩具材料から可溶性元素を抽出します。



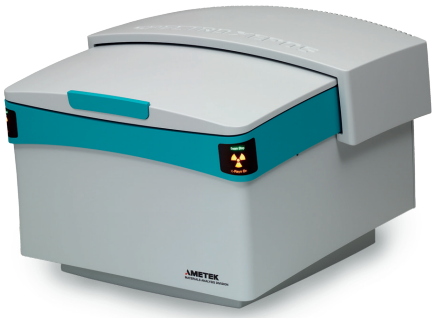
SPECTRO MIDEX

得られた溶液の元素含有量は、ICP-OESのような溶液技術によって測定されます。この場合、規範的な測定には推奨されませんが、XRFは元の対象物中の重金属の存在を示すために使用することができます。
RoHS 指令元素の IEC 62321 メソッドでは、メソッドの一部を構成し、以下の図に基づく分析 手順において、これらの要因を考慮しています：





SPECTRO ARCOS



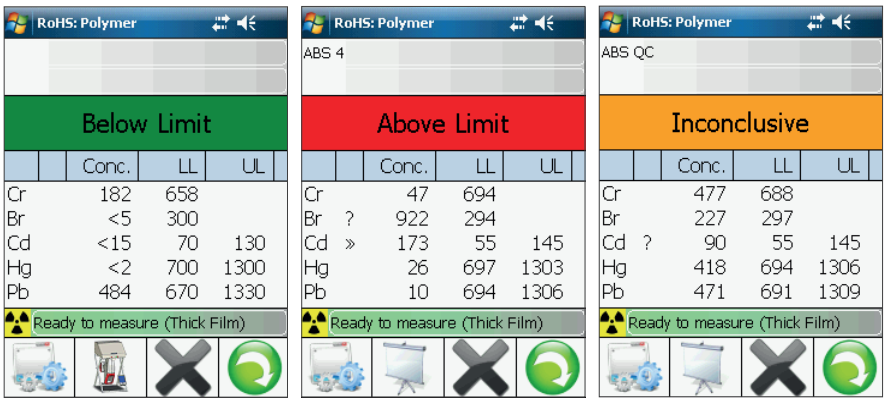
SPECTRO XEPOS

XRFはスクリーニング測定に推奨されていますが、規格は、サンプルの影響を排除する方法のみが、適合性の最終確認のための検証試験として使用できることも認めています。これは必ずICP-OES分光測定のような溶液法であり、SPECTRO ARCOSのような装置はこのような装置における最先端技術の代表です。

RoHSの場合、その製造に完全に適合した材料が使用されていることが証明できれば、最終製品の分析が不要になる場合があることは前述しました。SPECTRO XEPOSは、バルク材料のスクリーニングに適した高感度のラボ用ED-XRF装置です。

再現性、精度
合否判定

前述したように、RoHSスクリーニング用に設定した場合、SPECTRO xSORTは保存されている限界値と結果を比較し、ABOVE LIMIT、BELOW　LIMIT、またはINCONCLUSIVEと表示することができます。



限界値を大きく下回ったり、大きく上回ったりする結果は問題になりません。しかし、測定値が限界値に近い場合、測定の不確かさが判断を難しくします。
分析測定の不確かさは通常、よく知られた統計的慣例を用いて表現されます。測定の精度は、多数の測定の標準偏差（SD、「シグマ」、σ、または再反復性）で表され、平均（または平均）結果に対するデータの広がりを示します。SDが小さいほど測定精度が高いことを意味します。2σは標準偏差の2倍で、測定値の95%がこの範囲内に収まることを示す。測定誤差と同じ大きさの濃度が報告された場合、その濃度が信頼性に欠けることは明らかであり、これがLimit Of Detec-tion（検出限界）またはLOD（信頼性をもって測定できる最低濃度）の概念につながります。これは、従来は3σでありました。ポリマー中のカドミウムを例にとると、BL≦（70-3σ）<X<（130＋3σ）≦OLとなります。
カドミウムのRoHS限界値は100mg/kgです。この測定の分析装置の再現性が5 mg/kgである場合、分析値が55 mg/kgより小さければ、おそらく限界値を満たしており、装置は「BELOW LIMIT」と報告します。分析値が145 mg/kgより高ければ、その試料は「限界値以上」です。これらの値の間の範囲では、装置は「不適合」の結果を報告し、さらなる調査が必要になります。

In IEC 62321-3-1, this is used to calculate when a given measurement is inconclusive using the decision process described in the table below, where all concentrations are in mg/kg (ppm).

Element	Polymers	Metals	Composite Material
Cr	BL ≤ (70-3σ) < X < (130+3σ) ≤ OL	BL ≤ (70-3σ) < X < (130+3σ) ≤ OL	LOD < X < (150+3σ) ≤ OL
Br	BL ≤ (700-3σ) < X < (1300+3σ) ≤ OL	BL ≤ (700-3σ) < X < (1300+3σ) ≤ OL	BL ≤ (500-3σ) < X < (1500+3σ)≤ OL
Cd	BL ≤ (700-3σ) < X < (1300+3σ) ≤ OL	BL ≤ (700-3σ) < X < (1300+3σ)≤ OL	BL ≤ (500-3σ) < X < (1500+3σ)≤ OL
Hg	BL ≤ (300-3σ) < X		BL ≤ (250-3σ) < X
Pb	BL ≤ (700-3σ) < X	BL ≤ (700-3σ) < X	BL ≤ (500-3σ) < X

BL: below limit | X: inconclusive region, where further investigation is necessary | OL: over limit | σ: repeatability of the analyzer

σの値が小さい（検出下限が低い）ほど、この「グレーゾーン」が狭くなることは明らかです。SPECTRO　xSORTはLODが低いため、"グレーゾーン　"を小さくすることができ、スクリーニングツールとして特に効率的です。

解析例 SPECTRO xSORTを用いた

分析法の性能を評価する最良の方法の一つは、組成が既知の試料を分析することです。以下の結果は、SPECTRO　xSORTを用いてABS樹脂試料（試料：ABS　QC、厚さ8mm）を分析したものです。誤差は30秒間の測定における統計的な2σ値であり、95%の結果がこの範囲に収まることを示しています。

Element	Known concentration [mg/kg]	Measured concentration [mg/kg]
Cr	510	494 ± 6
Br	234	238 ± 2
Cd	86	92 ± 7
Hg	421	421 ± 3
Pb	481	491 ± 4

蛍光X線分析の結果が試料の厚さによって影響を受ける可能性があることは前述しました。xSORTの自動厚み補正機能をテストするため、同じABS試料を異なる厚みで作成し、鉛の分析を行いました：



Thickness [mm]	Pb Known concentration [mg/kg]	Pb Measured concentration [mg/kg]
1	481	509 ± 5
2	481	494 ± 4
3	481	490 ± 4
6	481	483 ± 4
8	481	479 ± 4

ハンドヘルド蛍光X線分析装置で達成可能な検出下限が低いほど、決定的な測定ができない「グレーゾーン」は小さくなります。SPECTRO　xSORTでは、30秒間の測定で以下のLODが得られました。

Element	LOD in various matrices [mg/kg]			
	ABS	PVC	Al	Fe
Cr	5	8	13	80
Br	3	3	5	30
Cd	10	10	12	65
Hg	3	6	8	43
Pb	5	8	10	60



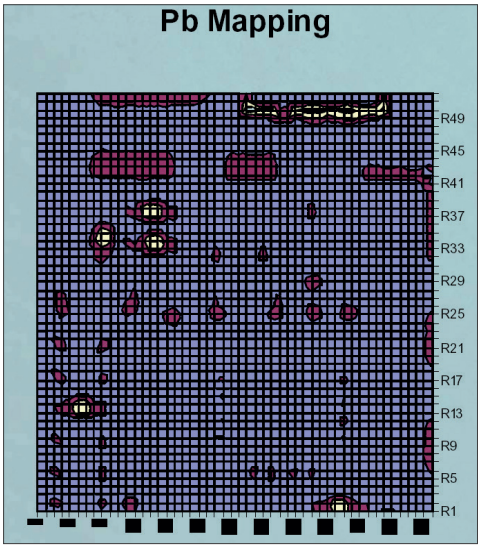
コンプライアンス・テストのためのその他のソリューション

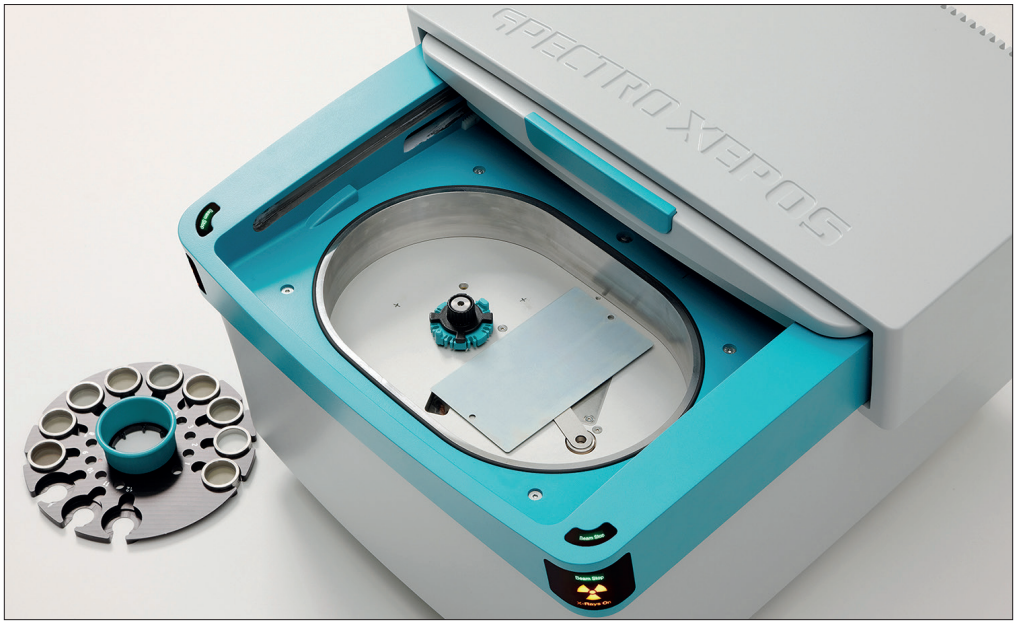
ハンドヘルド型蛍光X線分析計は、ラピッド製品のスクリーニングには理想的なツールですが、サンプルの種類によっては異なるアプローチが必要な場合があります。

非常に小さなサンプルおよび要素マッピング

スペクトロ MIDEX ED-XRFスペクトロメーターは、X線ビームを直径4mmから0.2mmまで絞ることができます。また、X-Yスキャン駆動により、試料中の有害元素の分布を「マッピング」することができます。MIDEXはMgからUまでの元素範囲を持ち、合金中の主要な化合物に対して優れた精度を持ち、全く未知のサンプルの分析を可能にする基本パラメータ校正を採用しています。マッピング機能は、EC for-matプリント回路基板のフルスキャンを30分で行うことができます。

バルク材料と微量元素 SPECTRO XEPOSは、固形物、粉体、液体の分析のための先進的なラボラトリーED-XRF装置で、偏光X線励起を使用し、mg/kg範囲の低いLODを達成します。NaからUまでの元素は、分析がほとんどマトリックスに依存しないエキスパートシステムベースのメソッドを使用して決定することができます。12ポジションオートサンプラーを内蔵しているため、無人操作が可能です。





SPECTRO XEPOSは、プラスチックやその他のバルク材料に含まれるCdやPbなどの微量有害元素の測定に最適です。

検証測定

蛍光X線分析法は、IEC 62321-3-1では標準的な測定法として承認されておらず、IEC 62321-4およびIEC 62321-5に記載されているようなICP-OESのような溶液ベースの測定法を使用する必要があります。SPECTRO ARCOSおよびSPECTRO GENESISは、最新のCCD検出器を採用した最新鋭のICP-OES分析装置です。SPECTRO ARCOSは、ユニークな高分解能光学系を持ち、分析性能の新しいスタンダードを確立し、特に環境アプリケーションの超微量分析のような要求の厳しいアプリケーションに適しています。波長範囲が広いので、ハロゲンを含む重要な非金属元素の測定も可能です。また、非常に高速で、ICP-OESを用いた3価クロムと6価クロムの分析のようなハイフン分析も可能です。

SPECTRO GENESISは、ICP-OESや原子吸光分析装置に代わる経済的な分析装置です。また、ICP-OESスペクトロメーターは、環境および工業用アプリケーションのための工場校正メソッドで利用可能な最初で唯一の製品です。

結論

RoHSのような新しい環境基準に準拠するために消費者向け製品を検査する場合、サンプルの性質や多様性から、分析者は多くの課題に直面します。SPECTRO xSORTハンドヘルド蛍光X線分析装置は、幅広い元素スクリーニングを最小限の不確かさで行うことができ、複雑で時間のかかるラボ分析の必要性を低減します。

CONTACT US

REQUEST A QUICK QUOTE

REQUEST A FREE DEMO

RESOURCE LIBRARY

www.spectro.jp

GERMANY
SPECTRO Analytical Instruments GmbH
Boschstrasse 10
D-47533 Kleve
Tel. +49.2821.892.0
spectro.sales@ametek.com

U.S.A.
SPECTRO Analytical Instruments Inc.
50 Fordham Rd
Wilmington 01887, MA
Tel. +1 800 548 5809
+1 201 642 3000
spectro-usa.sales@ametek.com

CHINA
AMETEK Commercial
Enterprise (Shanghai) CO., LTD.
Part A1, A4 2nd Floor Building No. 1 Plot Section
No. 526 Fute 3rd Road East; Pilot Free Trade Zone
200131 Shanghai
Tel. +86.400.022.7699
spectro-china.sales@ametek.com

Subsidiaries:
▶**FRANCE:** Tel. +33.1.3068.8970, spectro-france.sales@ametek.com ▶**GREAT BRITAIN:** Tel. +44.1162.462.950, spectro-uk.sales@ametek.com
▶**INDIA:** Tel. +91.22.6196.8200, sales.spectroindia@ametek.com ▶**ITALY:** Tel. +39.02.94693.1, spectro-italy.sales@ametek.com
▶**JAPAN:** Tel. +81.3.6809.2405, spectro-japan.info@ametek.co.jp ▶**SOUTH AFRICA:** Tel. +27.11.979.4241, spectro-za.sales@ametek.com

SPECTRO operates worldwide and is present in more than 50 countries. For SPECTRO near you, please visit www.spectro.com/worldwide

© 2018 AMETEK Inc., all rights reserved, subject to technical modifications • A-17, Rev. 3 • Photos: SPECTRO, Adobe Stock
Registered trademarks of SPECTRO Analytical Instruments GmbH • SPECTRO: USA (3,645,267); EU (005673694); “SPECTRO”: EU (009693763);
“SPECTRO XEPOS”: Germany (39851192), USA (2,415,185)