

いまさら聞けない！RoHSと異物分析の話 ～基礎からノウハウまで～

株式会社島津製作所 分析計測事業部

目次

- ◆ **はじめに**
～EDXの特長と島津EDX新ラインナップ～
- ◆ **RoHS分析の基礎と実例**
- ◆ **異物分析の基礎と実例**
- ◆ **まとめ**

目次

□ はじめに

～EDXの特長と島津EDX新ラインナップ～

- ◆ RoHS分析の基礎と実例
- ◆ 異物分析の基礎と実例
- ◆ まとめ

3

はじめに ～EDXの特長と応用範囲～

EDX（エネルギー分散型蛍光X線）とは



試料に含まれる**元素の定性**と
その**濃度の定量**ができる装置

- ✓ **非破壊**（液体、固体、粉体をそのまま！）
- ✓ **幅広い定量濃度範囲**（ppm～100%）
- ✓ **ノンスタンダード**での簡易定量分析も可能

様々な分野で役に立つEDX

- 製品の品質管理
- 原料の分析
- 環境規制物質のスクリーニング分析（RoHS指令など）
- **異物**の組成分析
- 付着量・膜厚の測定 ...etc

今回は**RoHS**と**異物**についてご紹介します

4

SHIMADZU

EDXシリーズ新ラインナップのご紹介

NEW
EDX-7200



EDX-8100

高速・高感度・高精度
を追求した新モデル

NEW
EDX-LE Plus



EDX-LE

RoHS分析向け
高性能機

RoHS分析専用

高速 -スループット向上!-

目的精度に達するのに必要な測定時間



従来型装置 (EDX-720) 測定時間 約1/10

従来型装置 (EDX-7000)

EDX-7200 測定時間 約1/30

測定時間

※鉛フリーはんだ中の鉛の測定例

✓大型試料室
幅370mm
奥行320mm
高さ155mm

✓RoHS分析以外の
一般分析も可能

5

SHIMADZU

目次

- ◆ はじめに
～EDXの特長と島津EDX新ラインナップ～
- **RoHS分析の基礎と実例**
- ◆ 異物分析の基礎と実例
- ◆ まとめ

6

SHIMADZU

RoHS指令とは

RoHS指令 Directive on the **R**estriction of the use of certain **H**azardous **S**ubstances in electrical equipment
EUにおける電気・電子機器などの特定有害物質の使用制限に関する指令

RoHS指令の**対象製品カテゴリー**一覧

	RoHS指令対象製品カテゴリー		適用開始日※
1	大型家庭用電気製品	冷蔵庫、洗濯機、電子レンジなど	2006年7月1日
2	小型家庭用電気製品	電気掃除機、アイロン、トースターなど	
3	ITおよび通信機器	パソコン、プリンター、複写機など	
4	民生用装置	ラジオ、テレビ、楽器など	
5	照明機器	家庭用以外の蛍光灯など	
6	電動工具	旋盤、フライス盤、ボール盤など	
7	玩具、レジャー、スポーツ機器	ビデオゲーム機、カーレーシングセットなど	
8	医療機器	放射線療法機器、心電図測定機、透析機器など	2014年7月22日
9	産業用を含む監視および制御機器	煙感知器、測定機器、サーモスタットなど	2014年7月22日
10	自動販売機	飲用缶販売機、貨幣用自動ディスペンサーなど	2006年7月1日
11	その他の電子・電気機器	—	2019年7月22日

※RoHS規制6物質の適用開始日

カテゴリーに分けて徐々に規制を適用 7

SHIMADZU

RoHS指令とは～規制対象物質の増加～

規制対象物質 2006年7月に施行された最初のRoHS指令（通称：RoHS1）
 →6物質の使用が原則禁止
 その後2019年に施行された改正RoHS（通称：RoHS2）
 →規制物質として4物質が新たに追加

規制対象物質			EDXによる分析手法
規制物質	略号	最大許容濃度	
RoHS1 規制6物質	カドミウム	Cd	100 ppm
	鉛	Pb	1000 ppm
	水銀	Hg	1000 ppm
	六価クロム	Cr ⁺⁶	1000 ppm
	ポリ臭化ビフェニル	PBB	1000 ppm
	ポリ臭化ジフェニルエーテル	PBDE	1000 ppm
新規追加 RoHS2 規制4物質	フタル酸ジエチルヘキシル	DEHP	1000 ppm
	フタル酸ジブチル	DBP	1000 ppm
	フタル酸ブチルベンジル	BBP	1000 ppm
	フタル酸ジイソブチル	DIBP	1000 ppm

EDXによる分析手法
 元素を分析
 → Total Crとして分析
 Total Brとして分析

8

RoHSの新規制対象 ; RoHS3

新たなRoHS指令 (RoHS3) で規制対象物質として**9物質**が候補に！

RoHS3規制対象物質	
規制物質	略号
三酸化 アンチモン	ATO
テトラ プロモ ビスフェノールA	TBBPA
クロロ アルカン(中鎖塩素化パラフィン)	MCCPs
ベリリウム	Be
硫酸 ニッケル	NiSO ₃
スルファミン酸 ニッケル	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂
リン化 インジウム	InP
二塩化 コバルト	CoCl ₂
硫酸 コバルト	CoSO ₄

EDXによる分析手法

化合物中に含まれる
分析可能な元素を利用して
スクリーニング分析

新たな規制物質が
追加される傾向

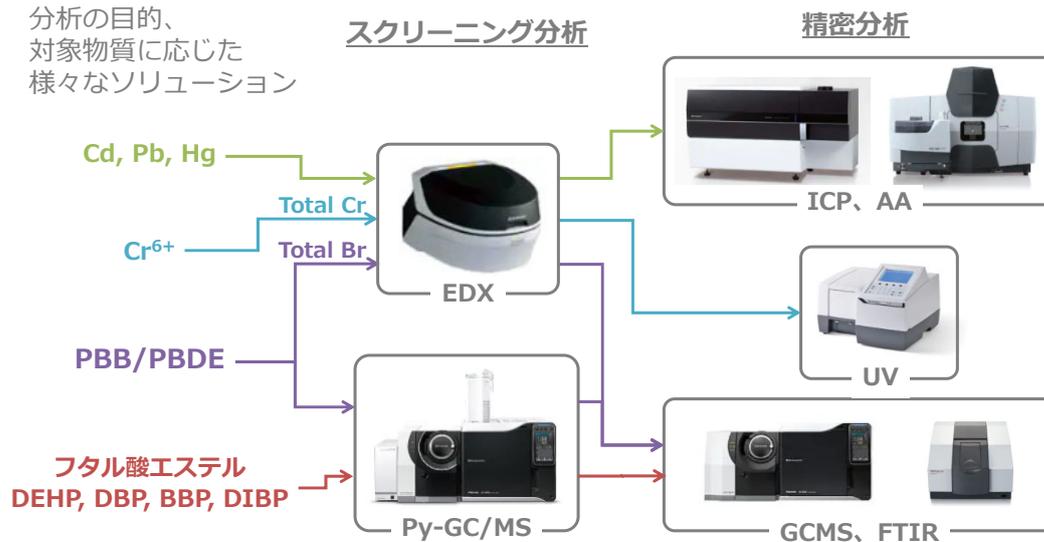


多くの規制に対して、
いかに効率的に管理するかが重要に

9

島津としてのソリューションの提案

分析の目的、
対象物質に応じた
様々なソリューション



今回はEDXを用いたRoHS規制物質のスクリーニング分析をご紹介します！！

10

SHIMADZU

EDXの各種スクリーニング分析キット

- ✓ 各種材質におけるRoHS 5元素の検量線が予め内蔵されているためユーザーにて検量線を作成する必要はありません
- ✓ グローバルで同一の測定条件が使用されることになるため、管理しやすくなります
- ✓ オプションで塩素とアンチモンのスクリーニング分析にも対応します

RoHSスクリーニング分析キット

Cd, Pb, Hg, Cr, Br
の内蔵検量線

管理用の5元素含有PE試料



RoHS、ハロゲンスクリーニング分析キット

Cd, Pb, Hg, Cr, Br, Cl
の内蔵検量線

管理用の6元素含有PE試料



RoHS、ハロゲン、アンチモンスクリーニング分析キット

Cd, Pb, Hg, Cr, Br, Cl, Sbの内蔵検量線

管理用の7元素含有PE試料



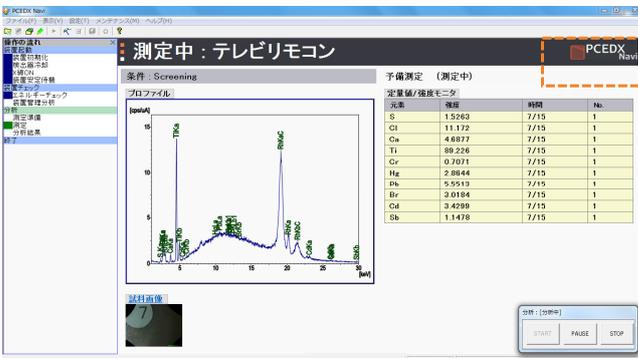
※一部FP法で定量する元素があります 11

SHIMADZU

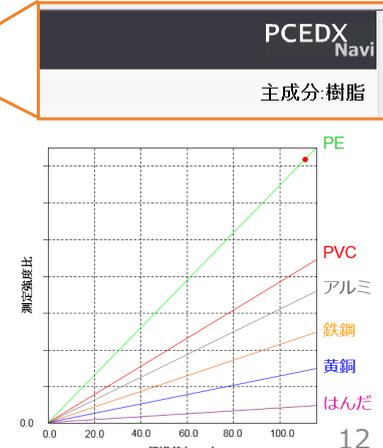
スクリーニング分析キット ～検量線の自動選択～

使用する検量線を選ぶのは測定者ではなく装置です
15秒間の予備測定で定性スペクトルを取得、その結果から試料の主成分を推定し、最適な検量線を自動で選択
主成分が決定されるとそのまま本測定に移行します

予備測定後の表示



元素	検量線	時間	No.
S	1.5263	7/15	1
Cl	11.172	7/15	1
Cu	4.6877	7/15	1
Ti	89.226	7/15	1
Cr	0.2071	7/15	1
Hg	2.3644	7/15	1
Pb	5.5515	7/15	1
Br	2.0184	7/15	1
Cd	3.4259	7/15	1
Sb	1.1478	7/15	1



主成分: 樹脂

測定強度比

標準値(ppm)

12

※ 予備測定で「樹脂」と判定された場合は、本測定中にCl含有を確認し、PE or PVCを決定します。

SHIMADZU
スクリーニング分析キット
～分析例～

分析条件選択/試料名入力 画面

1 画面内で試料画像の表示、分析条件の選択、試料名の入力が可能

分析結果表示 画面

本測定が終了すると**分析結果画面**に
 対象元素の
 ✓合格判定 ✓分析結果 (定量値)
 ✓3σ (ばらつき)
 がわかりやすいレイアウトで表示 13

SHIMADZU
新たな規制 ～TSCA規制～

2021年1月6日、米国環境保護庁 (U.S. EPA) は、**有害物質規制法 (TSCA)** の難分解性・生物蓄積性・毒性化学物質 (PBT物質) 第6条(h)項に基づき、**5物質の規制を開始**

PBT6規制対象物質

規制物質名	略号
デカブロモジフェニルエーテル	DecaBDE or DBDE
リン酸トリスイソプロピルフェニル	PIP (3:1)
2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール	2,4,6-TTBP
ヘキサクロロブタジエン	HCBd
ペンタクロロチオフェノール	PCTP

- DecaBDE
- 2,4,6-TTBP
- HCBd

}

国内においても化審法の第一種特定化学物質に指定され、輸入、製造、販売が禁止されているため、使用されていない

注意すべきは… **PIP(3:1)⇒ PCTA** 特にPIP(3:1)は、可塑性や難燃性を付与する目的でポリ塩化ビニル (PVC) やポリウレタンなどの樹脂材料に広く使用されている！！

14

備考) 規制の解釈は当社が独自に行ったものです。規制の最新動向や適用除外項目などの詳細は、U.S. EPAのWebサイト (<https://www.epa.gov/>) からご確認ください。

SHIMADZU

リン酸有機化合物のスクリーニング分析

EDXではリン化合物であるPIP(3:1)をリン濃度でスクリーニング分析できます

PIP(3:1)の構造式

PIP(3:1)含有試料のプロファイル重ね合わせ (大気測定、EDX-7200)

✓ **新製品**で高感度に！

従来型装置との比較 (大気測定) [keV]

✓ **真空測定**でさらに高感度に！

測定雰囲気の影響の比較 (EDX-7200) [keV]

※縦軸の単位は[Counts]です

SHIMADZU

EDX-7200で新たに追加された PおよびSnスクリーニング分析キット

RoHSスクリーニング分析キット

Cd, Pb, Hg, Cr, Brの分析

RoHS、ハロゲンスクリーニング分析キット

Cd, Pb, Hg, Cr, Br, Clの分析

RoHS、ハロゲン、アンチモンスクリーニング分析キット

Cd, Pb, Hg, Cr, Br, Cl, Sbの分析

NEW

Pスクリーニング分析キット

Pの内蔵検量線
管理用のP含有PE試料

NEW

Snスクリーニング分析キット

Snの内蔵検量線
管理用のSn含有PE試料

※一部FP法で定量する元素があります 16

SHIMADZU

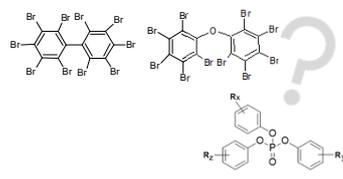
有機化合物を特定するならPy-GC/MSがおすすめ



**臭素 (Br) が検出された
リン (P) が検出された**

こんな時、Py-GC/MSがあれば・・・

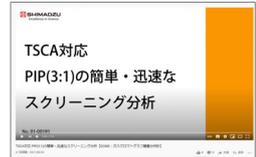
どのような**臭素系難燃剤**や**リン系難燃剤**に由来するかを調査できます



- 当社Py-GC/MSは、**RoHS2指令**、**REACH規則**、**改正TSCA**で規制されている**有害化学物質の含有/非含有を迅速・簡便に判別**できます。
- 弊社の「Py-GC/MS」の講演でも詳しく紹介します。

PIP (3:1) の分析情報をWebやYouTubeで紹介しています。詳しくは弊社HPのTSCA専用ページをご覧ください。




17

SHIMADZU

目次

- ◆ はじめに
～EDXの特長と島津EDX新ラインナップ～
- ◆ RoHS分析の基礎と実例
- 異物分析の基礎と実例
- ◆ まとめ

18

SHIMADZU

異物分析におけるEDX

異物分析において、EDXを用いるメリットは？



✓ **前処理不要の非破壊分析**
様々な形態の異物をそのまま！
付着物も異物単体も置くだけで手軽に分析

✓ **測定雰囲気を使い分けて目的的分析**
重元素の測定は大気雰囲気でも測定可能
軽元素の測定には真空やヘリウム測定が有効

他装置による異物分析の場合

SEM-EDS (電子線励起)

- ✓ 測定雰囲気は**真空**のみ
- ✓ **試料室が狭い**→大型試料に付着した異物の分析は難しい
- ✓ **熱ダメージ**がある
- ✓ **表面分析**→最表面に出ていない異物の分析は難しい
- ✓ 非導電性試料には**蒸着**が必要

ICP、原子吸光



✓ 試料を**溶液化**する必要がある

FTIR

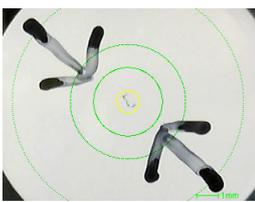


✓ 主用途は**有機成分分析**

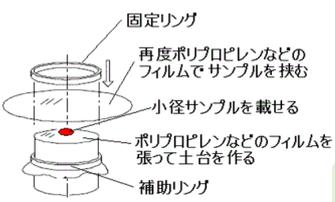
EDX最大のメリット… **分析後も試料がそのまま戻ってくる！！** 19

SHIMADZU

異物分析例 (微小金属片①)



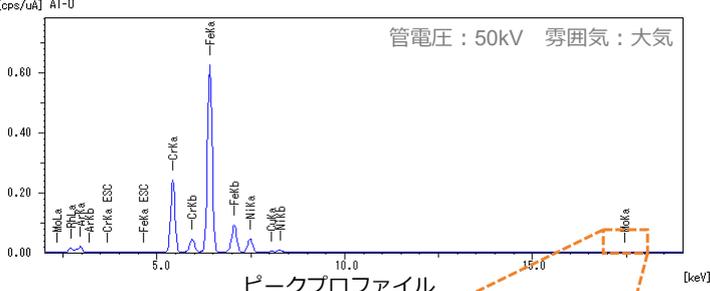
試料観察画像
試料寸法：約0.1mm×1mm
X線照射径：1mm



試料前処理
(ポリプロピレンフィルムで試料を挟む)

[cps/μA] Al-U

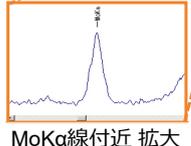
管電圧：50kV 雰囲気：大気



ピークプロファイル [keV]

分析対象	分析結果
Fe	71.581 %
Cr	18.518 %
Ni	9.167 %
Cu	0.510 %
Mo	0.226 %

FP法による定量分析結果



MoKa線付近 拡大

微小金属片であっても、主成分 (Fe, Cr, Ni) だけでなく、微量元素も検出できます
おおよそ「目に見える異物」ならばEDXで分析可能！

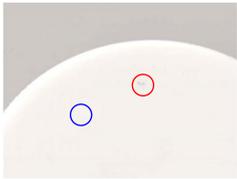
※ 本試料は疑似試料であり、実際に製品中から見付かった異物ではありません。 20

SHIMADZU

異物分析例（微小金属片②）

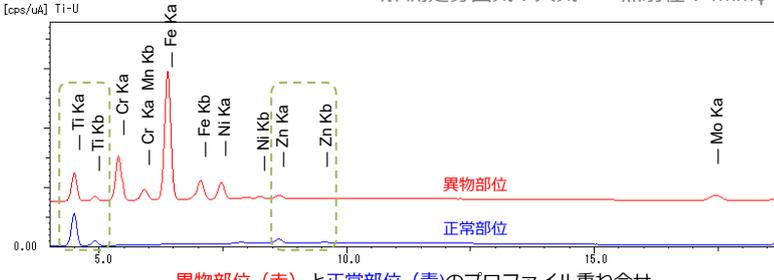
樹脂成型品に付着した異物

※ 測定雰囲気：大気 照射径：1mmφ



試料外観

赤：異物部位 青：正常部位



異物部位
正常部位

異物部位（赤）と正常部位（青）のプロファイル重ね合せ

分析対象 分析結果

Fe	67.693 %
Cr	17.302 %
Ni	10.453 %
Mo	2.445 %
Mn	2.107 %

FP法による異物の定量分析結果
(Ti, Znは定量計算から除外)

マッチング結果 ⇒

候補試料名	相違度
SUS_316	0.81023
SUS_316N	0.81023
SUS_316LN	1.08745
SUS_321	1.13027
SUS_347	1.17775
SUS_305	1.19404
SUS_304L	1.22338
SUS_304LN	1.43841
SUS_316L	1.43935
SUS_304N2	1.44119

検査実行結果

データ表示... 印刷 閉じる

異物のサイズは0.2~0.3mm

1mmφのコリメータを用いて
周辺の影響を低減することにより、
正確な定量・マッチングが可能

※ 本試料は疑似試料であり、実際に製品中から見付かった異物ではありません。

21

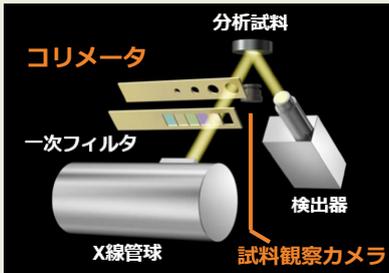
SHIMADZU

微小部分分析キットの特長&概要

特長1 コリメータ

0.3 mmコリメータを用いた測定が可能に！

- 異物部分の取出しが困難な試料でもそのまま測定可能に！
⇒ ブランク補正やブランク試料測定の手間がなくなります

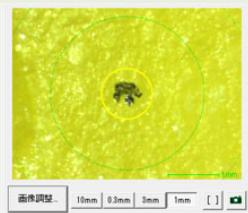


分析試料
コリメータ
一次フィルタ
検出器
X線管球
試料観察カメラ

特長2 試料観察カメラ

高解像度試料観察カメラで微小試料が見やすい！

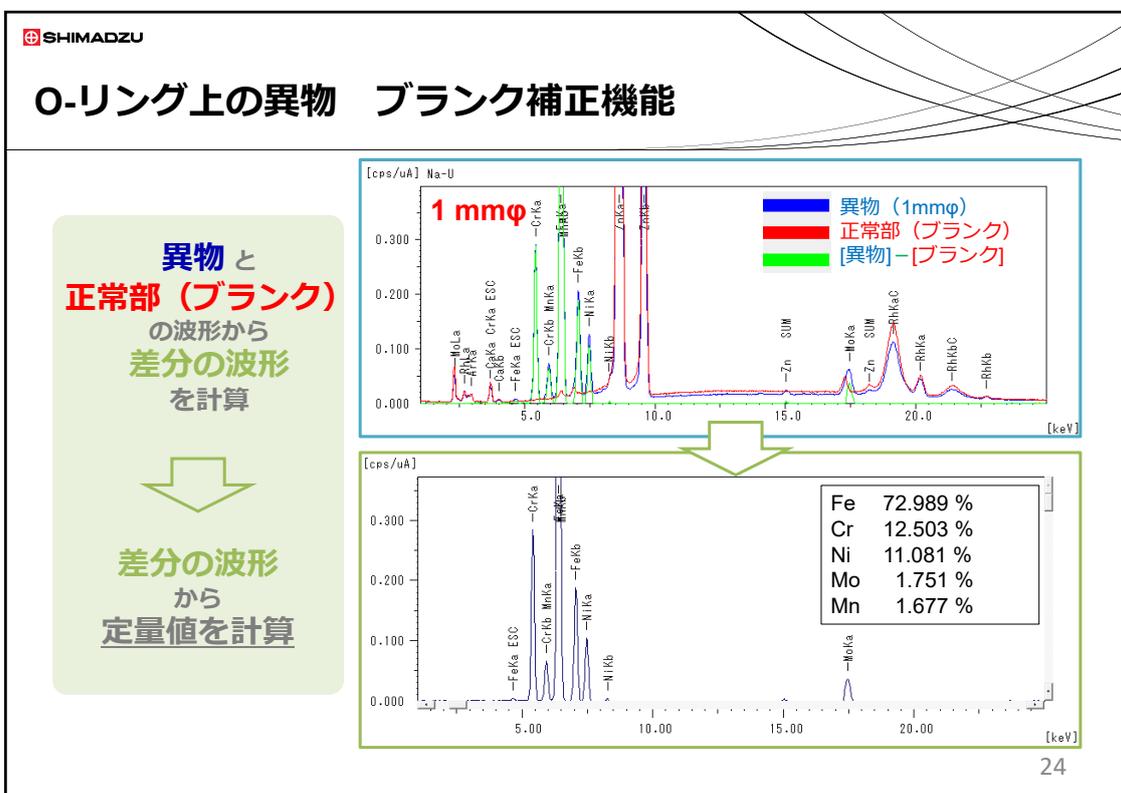
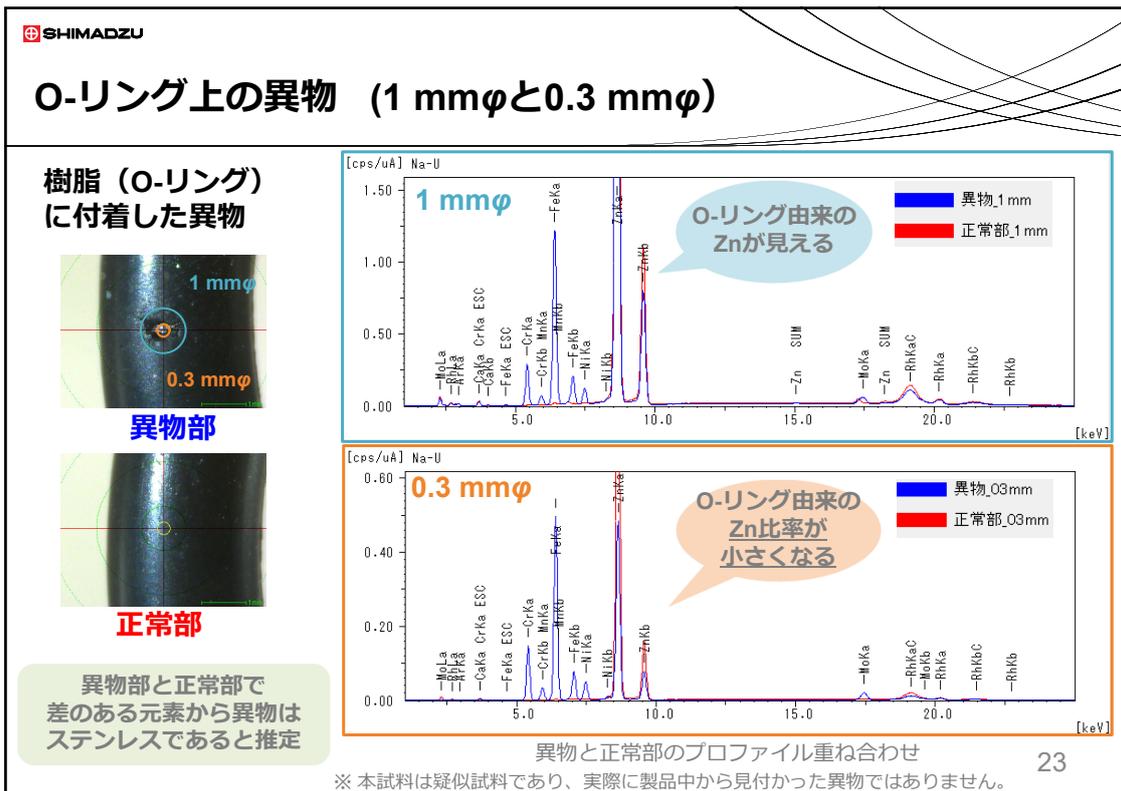
- 標準カメラでは認識しにくかった微小試料が観察しやすい！
- 画質劣化なしで試料画像を約2.5倍に拡大！
- ワンクリックで簡単に拡大！



画像調整... 10mm 0.3mm 3mm 1mm []

注) 5mmコリメータは使用できません

22



SHIMADZU

EDX-FTIR統合解析システム

EDX

無機分析

EDX-FTIR統合解析ソフトウェア
EDXIR-Analysis

FTIR

有機分析

異物測定保持・保管容器
EDXIR-Holder

EDX同様、前処理を必要とせず非破壊かつ迅速な分析が可能なFTIR
両機種を使うことによって異物をより**正確に類推**することができます

25

SHIMADZU

目次

- ◆ はじめに
～EDXの特長と島津EDX新ラインナップ～
- ◆ RoHS分析の基礎と実例
- ◆ 異物分析の基礎と実例
- まとめ

26

SHIMADZU

まとめ

様々な分野で役に立つEDX

- 非破壊かつ簡便に元素分析ができるEDXは、様々な分野・広い用途で有効な分析手法です。

RoHSなどの規制物質のスクリーニング分析に有効！

- EDXにより環境規制に指定される規制物質を迅速に分析できます。
- 元素としての規制物質もちろん、有機化合物の規制物質についても構成元素によるスクリーニング分析が可能です。
- 最新モデルであるEDX-7200により、さらに高感度に分析できます。

非破壊かつ簡便に異物分析ができます！

- EDXは非破壊で元素分析が可能なことから、異物の解析にも有効です。
- 微小なサンプルでも微小部分分析キットによる正確な分析が可能です。
- 有機物由来の主成分にはFTIRとの統合解析ソフトが有効です。

EDXIR-Analysis、EDXIR-Holder株式会社島津製作所の商標です。
その他、本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります

27