

## SEA no.35 利用 X 射线荧光分析法所进行的卤素测量

2008.3

### 1. 前言

根据燃烧条件的不同，卤素会生成二恶英等有机卤气，在废弃焚烧的时候对环境会产生污染。因此，推出了以德国的二恶英政令为首，EU为中心的去电子·电气中的卤素活动。主要是关于不使用线路板中的阻燃剂和添加物中的卤素的活动。

关于无卤的印刷线路板，在国际IEC61249-2-21里，日本的社团法人日本电子回路工业会（JCPA）定义了无卤的概念。规定了氯、溴的含量各在0.09wt%以下，总量在0.15wt%以下。随着RoHS的发展，无卤规定也推出了。下面就介绍一下关于它的测量方法。

### 2. 样品及实验方法

在卤素中，根据RoHS指令对应的不同，对多种形状的含溴样品进行试验，确立了修正的技术。由于氯在低能量范围里出现分析线，很难进行检测，所以有必要进行样品调制。

图1为聚乙烯样品的厚度与含有氯的理论强度的关系图。从图中可知氯的强度在比较表面的0.2mm左右接近饱和。这就意味着在样品内存在浓度差的情况下，就会挑选极为表面的信息。内部和表面存在浓度差的情况下，就会有影响。

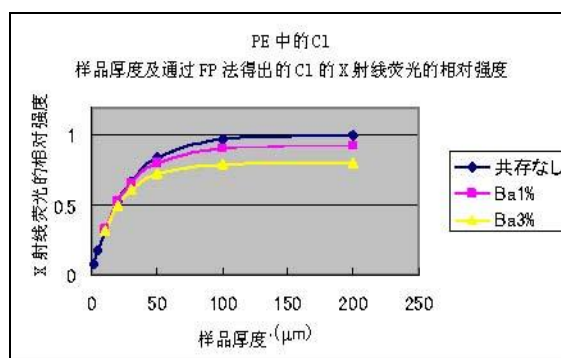


图1 样品厚度和FP法中氯的X射线荧光相对强度

为了把不均匀的样品变均匀，这里的例子是把样品进行粉碎。通过粉碎样品并压缩成形，可作成表面形态相同的样品。特别是密度低的粉末状样品就更容易进行压缩了。



图 2 粉碎后的样品以及加压成形的样品

## 仪器

X射线荧光分析仪：SEA1200VX

测量条件：

表1SEA1200VX的测量条件

条件1	
机型	SEA1200VX
测量时间 (秒)	100
静止时间 (%)	16
管电压 (kV)	50
管电流 (A)	500
滤波器	C1用
样品室环境	真空, 大气
准直器	φ 8.0m
Peaking time	1sec

C1的X射线荧光在低能量区域出现了分析线，被空气吸收后减弱了。但是，SEA1200VX的检测器和X射线管球的光学配置的最优化处理后，非常靠近样品，即使是在空气环境下，C1也不太减弱，实现了高灵敏度的测量。并且，在样品室环境抽真空的情况下，也能进行高灵敏度的C1测量。这个时候，也能抑制由空气引起的氩的接近波峰的影响。

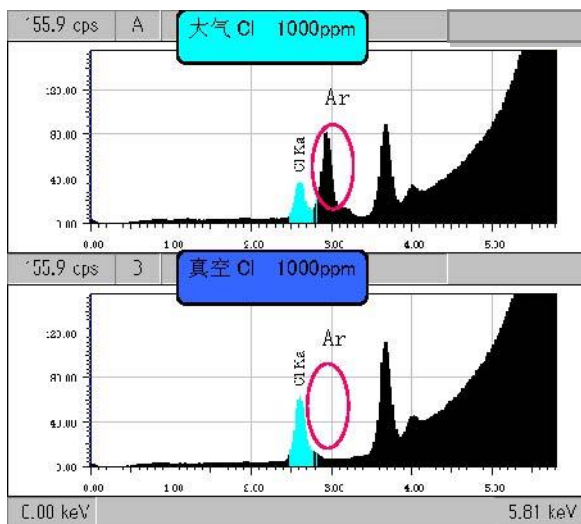


图3 大气以及真空环境中的Cl

SEA1200VX的特点：

- (1) 配备有C1测量用滤波器
- (2) 可在真空以及空气环境下进行C1的测量，在空气环境下，对液体以及微粉末状样品也可测量C1。
- (3) PE中 C1的检测下限（测量时间：300秒）  
空气：20ppm                      真空：6ppm

## 3. 结果

### 3-1. Cl的测量

C1的X射线荧光受空气吸收的影响很大，所以在真空中进行测量。以下是C1的检量线以及印刷线路板的测量能谱。

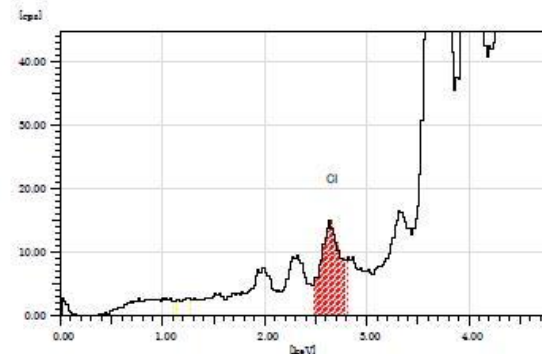


图4 真空中的印刷线路板能谱

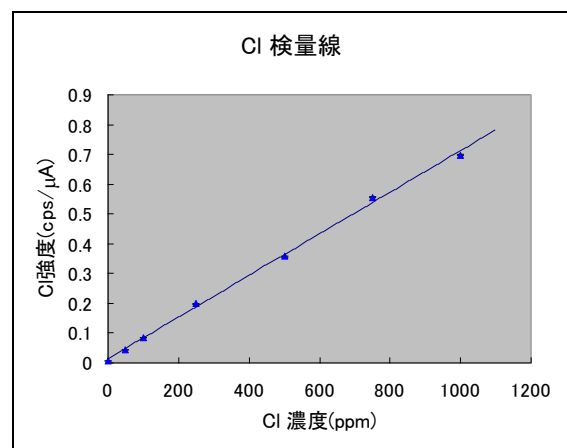


图5 真空中的Cl检量线

印刷电路板是有多层线路板和表面的涂漆构成的。正如前面所说的, CI的X射线荧光只能得到表面附近的信息, 所以有必要分离各个部位来进行测量。以下为环氧树脂材料中的低浓度的CI的测量例子。

表 2 PCB环氧树脂材料的测量

CI浓度	
测量次数	重复10次
平均值	66.9ppm
范围	7ppm
标准偏差	2.4ppm
CV值 (%)	3.6%

在浓度为 100ppm以下的重复测量结果中, 显示了变动系数为3.6%的良好重复性。

由于在 CI的测量中, 很难运用散射线方式进行修正, 因此在测量复杂形状样品时, 会造成X射线强度误差, 必须注意。这就要求检量线法要能够做到样品的平滑性和照射面积的统一等。

### 3-2. 溴的测量

在对应RoHS指令的测量中, 对溴的测量进行了充分的研究。塑料中的溴根据样品形状和厚度的不同, X射线强度会发生变化, 所以有必要进行修正。

以下是如同柔性线路板的薄样品的测量值的比较。

表3 线路板材料中溴的厚度和定量值 (ppm)

样品个数	样品1	样品2
1	1829	4025
4	1997	4589
8		4395
16	1962	3987
32		3956

(样品 1个约 0.05mm厚)

另外, 同样地燃烧分解样品, 以下是样品融解后发光分光分析仪 (ICP-OES) 以及离子色谱法测量溴的结果。对各样品进行分解和测量。

表4使用ICP-OES·离子色谱测量线路板材料中的溴

方法	样品1	样品2
ICP-OES 1	1499	3669
ICP-OES 2	1517	3643
ion chromat 1	1670	4020
ion chromat 2	1628	4055

发光分光分析以及离子色谱法的测量结果与X射线荧光分析的测量结果大致上相同。使用X射线荧光分析的情况下, 尽量把样品厚度控制在数个mm, 测量的结果会比较好, 对薄的样品的修正也比较有效。

### 4. 总结

X射线荧光分析可高灵敏度测量印刷电路板等的塑料样品中溴及氯。

另外, 在其它方面作为燃料的RPF (Refuse Paper & Plastic Fuel) 也同样要求CI的测量, 我们期待今后测量范围能够扩大。