

誘導結合プラズマ発光分析法による 鉛フリーはんだ中の有害元素の定量

山田圭二^{*1}、杉本賢一^{*1}

Determination of Toxic Elements in Lead-free Solder Alloy by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Keiji YAMADA^{*1} and Kenichi SUGIMOTO^{*1}Industrial Technology Division, AITEC^{*1}

鉛フリーはんだ試料中の有害元素(Pb、Hg、Cd 及び Cr)を誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)により定量するため、試料の酸による溶解法について検討した。試料 0.50g を硝酸 4ml + 塩酸 40ml の混酸中で、穏やかに加熱することにより完全分解でき、また、放冷後 100ml 定容時に塩酸濃度を 6N とすることで合金成分 Ag3.8wt%までの試料について沈殿を完全に阻止することができた。この前処理溶液を用いて試料中の各有害元素の定量分析を行ったところ、試料分解前に有害元素を添加して求めた回収率は、97~104%(相対標準偏差(RSD)3.7%以下 n=5)、また、標準物質により求めた回収率は 97~102%(RSD2.3%以下 n=5)であり、前処理による損失なく、かつ精度良く定量できた。なお、本法の検出下限値は、Pb が $16 \mu\text{g g}^{-1}$ 、Hg が $14 \mu\text{g g}^{-1}$ 、Cd が $0.84 \mu\text{g g}^{-1}$ 及び Cr が $2.4 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。

1. はじめに

近年、環境や生態系への影響を配慮した電気電子機器製品が求められていることから、2003年に Restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment(RoHS)指令¹⁾を制定した欧州連合(EU)を中心にして世界的に有害物質(Pb、Hg、Cd、Cr()、ポリ臭素化ビフェニル(PBB)及びポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE))の使用を制限する法規制が進んでいる。RoHS 指令における有害物質の使用制限の閾値を表 1 に示す。このような法規制に伴い、製品の品質と安全を保証するために有害物質の分析方法の確立が求められている。

表 1 RoHS 指令における規制物質とその閾値

規制物質	閾値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Pb	1000
Hg	1000
Cd	100
Cr()	1000
PBB	1000
PBDE	1000

RoHS 指令の適用範囲は、一部の項目を除いたほぼすべての製品に及んでおり、その部品ごとに閾値を満足する必要があるため、当然、材料成分のはんだも適用対象となる。このため、従来広く使われていた Sn-Pb 系のはんだは、主に Sn-Ag-Cu 系をはじめとする鉛フリーはんだに代替された。しかし、鉛フリーはんだ試料中にも有害元素(Pb、Hg、Cd 及び Cr)が存在する可能性があり、これらの分析方法が必要とされている。現在、JIS で定められているはんだ分析方法²⁾では、合金成分として Cu を考慮していない、有害元素である Hg 及び Cr の分析方法がない、前処理における過により有害元素の除去の可能性など、いくつかの問題点が考えられる。そこで本研究では、これらの問題を解決する分析方法を確立するために、試料の酸による溶解法について検討した。また、得られた試料溶液を用い、ICP-AES により有害元素を定量した結果等を報告する。

2. 実験方法

2.1 装置

ICP-AES 装置は、セイコーインスツルメンツ製 SPS-1200A(回折格子の溝数:2400本/mm)を用いた。ネブライザーはガラスネブライザー(同軸型)標準用、チャンバーはスプレーチャンバー及びトーチは石英トーチ

*1 工業技術部 材料技術室

チ標準用を用いた。

2.2 試料及び試薬

試料の分解試薬として、和光純薬製精密分析用の塩酸、硝酸、硫酸、有害金属測定用の過塩素酸、特級のリン酸及びふっ化水素酸を用いた。試料調製純水として、イオン交換後蒸留して得た蒸留水を更に日本ミリポア製のミリQラボで精製したものをを用いた。

マトリックスマッチングに用いた Sn の標準溶液(20mg/ml)は、和光純薬製の Sn(粒状、99.999%)2.0g を混酸(塩酸 60ml、硝酸 16ml 及び水 10ml)で穏やかに加熱分解し、放冷後 100ml としたものをを用いた。Pb、Hg、Cd 及び Cr の標準溶液(1mg/ml)は和光純薬製原子吸光分析用を用い、これより低濃度の標準溶液は、硝酸 0.1N になるように硝酸を加え、純水で適宜希釈した。

鉛フリーはんだ試料は、千住金属工業製 M705、日本スペリア社製 SN96Cl、SN100C 及びソルダーコート製 LLS138 を用いた。鉛フリーはんだ標準物質(保証値付き)は、MBH Analytical Ltd. の C74X E、C74X HA 及び C74X HB を用いた。表 2 に、これら試料の合金成分を示す。

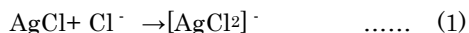
2.3 測定波長、測定条件及び検量線

各元素の測定波長は、共存元素によるスペクトル干渉を考慮し、文献³⁾⁴⁾を参考に選定し、ICP-AES にて実測定して確認後決定した。測定条件、測定波長を表 3 に示す。なお、検量線用標準液は、各有害元素の標準溶液を加え、Sn 及び酸濃度が試料溶液の組成とほぼ同じになるように調製したものをを用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 試料の分解及び溶液調製

種々の混酸を用いて、試料の完全分解について検討した結果を表 4 に示す。試料は M705 を用いて、0.50g を正確に量り取り、200ml のピーカーに Hg が揮発しないように硝酸をベースとした混酸を加え、穏やかに加熱分解した。硝酸 4ml + 塩酸 40ml の混酸を使用したときのみ、完全分解が認められた。同じ硝酸 + 塩酸系の混酸でも、硝酸 20ml + 塩酸 20ml には白色沈殿が生じて完全分解されなかった。この白色沈殿は、エネルギー分散式蛍光 X 線分析法で定性分析を行うと Ag 及び Cl が検出されたことから AgCl の沈殿と考えられる。硝酸 4ml + 塩酸 40ml のように塩酸が高濃度の場合には、式(1)に示すように AgCl は $[AgCl_2]^-$ として溶解したと考えられる。



次に、硝酸 4ml + 塩酸 40ml の混酸で完全分解後の希釈方法について検討した。ICP-AES の測定に用いる試料溶液は、物理干渉の影響⁵⁾を小さくするため、なるべく酸濃度を抑えながら、Sn、Bi 及び Ag などが沈殿を生じ

表 2 はんだ試料の合金成分

試料名	合金成分(wt%)						
	Ag	Cu	Bi	Sb	Zn	Ni	Sn
M705	3.0	0.5	-	-	-	-	残部
SN96Cl	3.8	1.0	-	-	-	-	残部
SN100C	-	0.7	-	-	-	0.05	残部
LLS138	-	-	58	-	-	-	残部
C74X E	0.6	3.0	-	-	-	-	残部
C74X HA	2.6	0.7	0.07	2.0	2.4	-	残部
C74X HB	0.06	4.4	-	4.7	-	1.0	残部

表 3 測定条件と測定波長

プラズマ条件	高周波出力	1.3	KW
	コイル上観測高さ	10.8	mm
測光	プラズマガス流量	16	L/min
	補助ガス流量	0.6	L/min
	キャリアーガス流量	0.45	L/min
バックグラウンド補正法	入口スリット幅	20	μm
	出口スリット幅	40	μm
発光強度	積分時間	3	sec
	積分回数	3	回
検量線測定点数 (Blank を含める)		4	点
定量法			検量線法
測定波長 (nm)	Pb	220.353	Hg 194.227
	Cd	226.502	Cr 267.716

表 4 混酸による分解結果

酸	分解状態
硝酸 40ml	×
硝酸 40ml + 塩酸 4ml	×
硝酸 20ml + 塩酸 20ml	×
硝酸 4ml + 塩酸 40ml	
硝酸 40ml + ふっ化水素酸 4ml	×
硝酸 20ml + ふっ化水素酸 20ml	×
硝酸 4ml + ふっ化水素酸 40ml	×
硝酸 40ml + 過塩素酸 4ml	×
硝酸 20ml + 過塩素酸 20ml	×
硝酸 4ml + 過塩素酸 40ml	×
硝酸 40ml + 硫酸 4ml	×
硝酸 20ml + 硫酸 20ml	×
硝酸 4ml + 硫酸 40ml	×
硝酸 40ml + リン酸 4ml	×
硝酸 20ml + リン酸 20ml	×
硝酸 4ml + リン酸 40ml	×

完全分解、× 不完全分解

ない酸濃度にする必要がある。試料は M705 を用い、重量を 0.20g から順に 0.05g ずつ増やし、硝酸 4ml + 塩酸 40ml の混酸で完全分解後 100ml 定容とした。このとき希釈後の試料溶液の塩酸濃度が 5N 及び 6N となるように塩酸を加えた。その結果は、塩酸濃度 5N の溶液調製のときは 0.40g まで溶解でき、0.45g から白色沈殿が生じた。塩酸濃度 6N の溶液調製のときは 0.80g まで溶解でき、0.85g から白色沈殿を生じた。RoHS 指令の閾値の 10 分の 1 まで定量できる検出下限値を得るには、本装置の検出下限値及び物理干渉を考慮して試料 0.50g まで溶解させた濃度の試料溶液が必要となる。そのため 0.80g まで溶解できる塩酸濃度 6N で溶液調製することにした。また、この白色沈殿はエネルギー分散式蛍光 X 線分析法より AgCl の沈殿と考えられ、M705 は Ag3.0wt% を含むので、試料 0.50g の場合には Ag 約 4.8wt% までの鉛フリーはんだ試料の溶液を沈殿なく調製できると考えられる。これらをまとめると図 1 のような前処理法となる。この前処理を、M705 以外の実試料 SN96Cl、SN100C 及び LLS138 について行っても、完全分解し、沈殿なく溶液調製できることが確認できた。

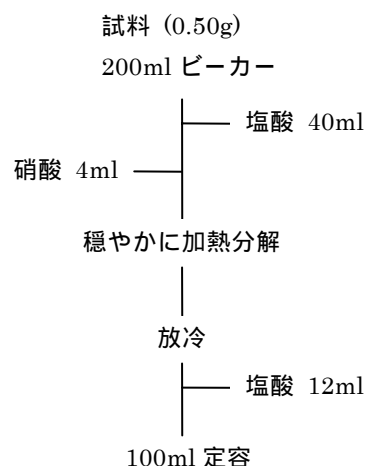


図 1 鉛フリーはんだの前処理法

表 5 添加による回収量及び回収率

(試料 M705)

添加量 (μg)	元素	回収量 (μg) [RSD(%) ^a]				回収率(%) ^b			
		Pb	Hg	Cd	Cr	Pb	Hg	Cd	Cr
1000		974	1024	1002	987	97	102	100	99
		(1.44)	(1.16)	(0.45)	(0.76)				
500		486	506	497	491	97	101	99	98
		(1.21)	(0.92)	(1.01)	(0.81)				
100		100	104	98.5	99.7	100	104	99	100
		(1.95)	(3.66)	(0.96)	(1.52)				
50		48.6	48.8	49.3	49.2	97	98	99	98
		(1.79)	(0.85)	(1.49)	(1.87)				

a) n=5 b) 回収率(%)=測定値/保証値×100

表 6 鉛フリーはんだ標準物質による回収率

標準物質	元素	保証値(%)	測定値(% ^a)	RSD(% ^b)	回収率(% ^c)
C74X E	Pb	0.0457	0.0444	0.99	97
	Cd	0.0016	0.0016	2.26	100
C74X HA	Pb	0.0325	0.0330	2.06	102
	Cd	0.00084	0.00083	2.31	99
C74X HB	Pb	0.080	0.0794	1.30	99
	Cd	0.0081	0.0082	0.70	101

a) 5 回測定の前平均値、b) n=5、c) 回収率(%)=測定値/保証値×100

3.2 添加回収試験及び標準物質の分析

M705 0.50g を、各有害元素 50 μg ~ 1000 μg とともにビーカーに採取後、図 1 の前処理を行い、各有害元素の分析値を求め、添加回収率の評価を行った結果を表 5 に示す。回収率は 97 ~ 104%、相対標準偏差 (RSD) は 3.7% 以下と良好な結果を得ることができた。

また、本法の有用性を確認するために、鉛フリーはんだ標準物質を用いて保証されている Pb 及び Cd について分析を行った結果を表 6 に示す。回収率は 97% ~ 102%、RSD は 2.3% 以下と良好な結果を得ることができた。

以上のことから、前処理による損失もなく精度良く定量できることがわかり、本法が鉛フリーはんだ中の有害元素の分析に利用できることが分った。しかし、本法では全 Cr を定量していることから、全 Cr が閾値を上回った場合には、溶液抽出などにより Cr() を定量して確認する必要がある。

3.3 検出下限値

各有害元素の検出下限値を求めた結果を表 7 に示す。検出下限値は有害元素の閾値の 10 分の 1 まで定量できる値が得られ、閾値に十分に対応できることが分った。

表 7 検出下限値

元素	検出下限値	
	溶液 (ng ml^{-1})	試料 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Pb	82	16
Hg	69	14
Cd	4.2	0.84
Cr	12	2.4

4 . 結び

有害元素の規制に対する産業界の対応は、蛍光 X 線分析法によるスクリーニングを行った後 ICP-AES など で定量分析を行うのが一般的であるが、スクリーニングを行わず全ての有害元素を定量分析で行うこともある。本法は、どちらの場合にも対応した分析方法であり、品質の信頼性を高めた製品を市場に出すことができるものと期待される。

文献

- 1) Directive 2002/95/EC (2003)
- 2) JIS Z 3910 (1990) , はんだ分析方法
- 3) P. W. J. M. Boumans : Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry , (1984) , Pergamon Press
- 4) Frederick M. Phelps : M.I.T. Wavelength Tables Volume 2 , (1982) , The MIT Press
- 5) 原口紘丞: ICP 発光分析の基礎と応用 P188 (1986) , 講談社