

蛍光 X 線分光法による電子部品中の レアメタルおよび貴金属の分析*

Eko HIDAYANTO¹ 山本 孝² 河合 潤³

Analysis of Rare and Noble Metals in Electric Devices by X-Ray Fluorescence Spectroscopy

by Eko HIDAYANTO^a, Takashi YAMAMOTO^b and Jun KAWAI^c

- a. Graduate student, Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan
- b. Assistant Professor, Kyoto University
(Corresponding author E-mail: t.yamamoto@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp)
- c. Professor, Kyoto University

Rare and noble metals contained in electric and electronic devices were analyzed by a commercially available energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. Several kinds of rare and noble metals such as nickel, cobalt, tungsten, zirconium, gold, silver, and bismuths were detected by analysis of the samples at inside part after removal of the package or crushing. Both bromine and antimony were detected in the most electronic part which contains plastics. The classification of elements contained and the procedures for identification of emission peaks in X-ray fluorescence spectrum were explained.

KEY WORDS: Rare Metal, Noble Metal, Electric and Electronic Devices, X-ray Fluorescence Spectroscopy

1. 結 言

現代の日常生活では多くの電子電気機器が使用され、これらの製品は多種多様のレアメタルおよび貴金属を含んでいる。資源の有効利用に関する意識の向上に加えて資源枯渇や価格の高騰など様々な要因から使用量削減や再資源化の必要性が唱えられるようになって久しく、廃家電製品などに含まれる貴金属およびレアメタルの回収、再資源化が当面の重要な課題の一つとして挙げられている。廃家電製品が廃棄される際のスクラップは都市鉱山とも例えられる良質の鉱石である^{1,2)}。(独)物質・材料研究機構の原田は2008年1月に「わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵」との題で日本国内に存在するレアメタル、貴金属などの金属総量に関するプレスリリースを行った³⁾。その中で国内にはベースメタル、レアメタルともに豊富な資源が存在し、特にインジウム、銀、アンチモン、金、スズ、タンタルの存在量が世界埋蔵量の一割を超えること、金属スクラップや使用済み製品などの「蓄積資源」が海外に流出していることへの危機を述べている。また人工鉱床構想⁴⁻⁶⁾を提案している白鳥と中村は、PC用、OA機器用および一般機器の三種類の基板類、液晶ディスプレイ、ブラウン管などについて平均的と考えられる代表的な金属含有量を算出している⁵⁾。例えばPC用の回路基板はAu 500 g/t, Ag 2000 g/t, Pd 50 g/t, Pt 10 g/t, Cu 15%, Zn 2%, Pb 2%, Sn 2%, Ta 0.3%,

Bi 0.04%, Ni 2%, Sb 0.04%, Co 0.2% および Ba 0.4% を含むと見積もっている。2007年には本誌で精錬・リサイクリング大特集号が発刊され、電子・電気機器からの貴金属の回収技術について実際に行われている工程が紹介されている⁷⁻⁹⁾。しかしリサイクリングの実施はあまり活発ではなく¹⁰⁾、処理費用に対する採算性などから廃棄プリント基板類の多くは再利用されることなく埋め立て処理されているとされる¹¹⁾。中野らによると携帯電話からは銅、銀、金およびパラジウムの四種類がリサイクルされているが、携帯電話自身の回収率が低く、また他のレアメタルは再資源化されていない¹²⁾。さきに記した白鳥らが見積もった貴金属およびレアメタル量⁵⁾は、基板全体の平均値である。個々のデバイスに含まれる元素種および濃度を把握し、対象元素に応じて回収した部品の選別などを行えば、効率的なリサイクリングにつながる事が期待される。

本報告では電子・電気機器に使用される各デバイスに含まれるレアメタルおよび貴金属類を小型蛍光 X 線 (X-ray fluorescence; XRF) 分光器で簡便にスクリーニング分析した結果について紹介する。廃家電製品中に含まれる金属元素は、粉碎、破砕したものや焼却後の残渣を溶解あるいは浸出させた溶液を調製し、原子吸光分光法、誘導結合プラズマ発光法およびプラズマ質量分析法を用いると高精度、高感度で分析可能である。また蛍光 X 線分光法¹³⁻¹⁵⁾による分析も有効である。蛍光 X 線による元素分析の利点のひとつとして、試料の形態を選ばず固体試料の測定が可能であることが挙げられる。また迅速な測定かつ測定の自動化が可能であることも大きな長所である。固体試料の測定では X 線エネルギー、構成元素種およびその濃度に大きく依存するが、試料表面からおおよそ数ミクロンから場合によっては数ミリメートルまで

*2008年2月27日受付 7月19日受理

1. 京都大学大学院生 工学研究科 材料工学専攻
 2. 普通会员 工博 京都大学大学院 助教 工学研究科
 3. 普通会员 工博 京都大学大学院 教授 工学研究科
- [著者連絡先] FAX: 075-753-5436

E-mail: t.yamamoto@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
キーワード: レアメタル, 貴金属, 電子・電気機器, 蛍光 X 線分析

の分析が可能である。表層のみを対象とする試料あるいはバルク全体が均一である場合は非破壊分析が可能である。

2. 実験

蛍光 X 線スペクトル測定はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 Rayny EDX-800 (島津) を用い、大気中で行った。X 線管は Rh ターゲット、検出器は Si (Li) 半導体検出器である。管電圧 50 kV とし、管電流は検出器の不感時間が 25% となるよう、最大 1 mA まで自動的に調整された。測定時間は 100 秒とした。フィルターは使用していない。本実験で使用されたサンプルは主に廃電気・電子機器から取り出した集積回路、抵抗器、ダイオード、トランジスタ、その他の電子部品であり、そのままの状態での測定のほか、適宜切断あるいは破壊して内部の測定も行った。固体試料中の元素の検出効率は元素種やマトリックス、蛍光 X 線の種類 (K, L 線) によって異なるが、本装置ではおよそ 100 ppm 以上で検出可能である。

3. 結果と考察

3・1 メモリー

まずデスクトップ型コンピュータ用メモリーの蛍光 X 線スペクトルを Fig. 1 に示す。このサンプルからはニッケル、銀、銅、臭素、チタン、アンチモン、鉛、スズおよびストロンチウムが検出された。またサンプルに含まれる元素由来の蛍光 X 線以外に X 線管由来の Rh K α 線およびそのコンプトン散乱線 (Rh K α C) が観察された。従って本装置では試料に含まれるロジウムを分析することは不可能であり、対象元素がロジウムである場合は異なる X 線管を使用する必要がある。特性 X 線のエネルギーは元素固

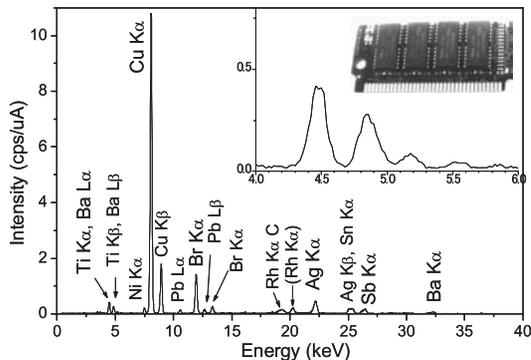


Fig.1 XRF spectrum of a computer memory. The inset shows details of the 4-6 keV region.

有である。各元素はそれぞれ多くの発光線を持つため、数多くの元素を含む本系のような試料のスペクトルは複雑である。市販の蛍光 X 線分析装置にはピークの同定を自動的に行う機能がついている。しかし特に低エネルギー領域では狭いエネルギー範囲に該当する K 線, L 線が多数存在し、誤った帰属を行うことがあるので注意が必要である。

ここで 4.5 および 4.9 keV 付近の二本ピークについて、その帰属手順について説明する。4.5 keV 付近の特性 X 線では Sc K β_1 (4.46 keV), Ti K α (4.51 keV) および Ba L α_1 (4.46 keV) 線のエネルギーが、4.9 keV 付近では Ti K β_1 (4.93 keV), V K α (4.95 keV) および Ba L β_1 (4.83 keV) 線のエネルギーがそれぞれほぼ同じであり、通常エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置に装着されている検出器では分離することができない。まず 4.5keV のピークが Sc K β 線でないことは、Sc K α 線に対応する 4.1 keV にピークが観察されないことから判断される。4.5 keV のピークに対する 4.9 keV ピークの強度比は、たとえばこのスペクトルでは Cu K α , K β 線のものと比較すると著しく大きい。3d 遷移金属では K α , K β 線の強度比はおよそ 10:1 である。従ってこれら二本のピークは Ti K α , K β 線単独ではないと考えられる。次に V K β 線に相当する 5.43 keV にピークが観察されないことから、バナジウム種を含有するとしてもその量は僅かであることは明らかである。また 32 keV に Ba K α 線が観察される。Ba K α 線に対する 4.5 keV (Ba L α) のピーク強度比は同じ条件で測定した他のバリウム化合物の XRF スペクトルより大きかった。以上より 4.5 および 4.9 keV 付近の二本このピークは Ba L 線と Ti K 線が重なっていると判断される。

3・2 集積回路 (IC)

Fig. 2 (a) は IC チップを外側から分析した蛍光 X 線スペクトルである。このサンプルからアンチモン、臭素、チタンおよび少量の鉄が検出された。レアメタルおよび貴金属元素由来の特性 X 線は外側からの分析では確認されなかった。パッケージ部を外して測定した IC チップの XRF スペクトルを Fig. 2 (b) に示す。挿入写真中の丸印が分析箇所である。内部のスペクトルは外側と大きく異なり、ニッケルおよび金のピークが検出された。Si K α 線も僅かながら観察された。

ケイ素は集積回路の主要元素であり、半導体装置の最も広く使用される材料である。本系でもシリコンが主成分であると考えられるが、低エネルギーである Si K α 線は空気成分に吸収され著しく小さなピークとなっている。金は接点としての利用であろう。アンチモン及び臭素は IC 内側からも検出されたが、その相対強度は外側より低かった。この IC チップのパッケージはプラスチック製であり、ここで検出された臭素はプラスチックや繊維製品、

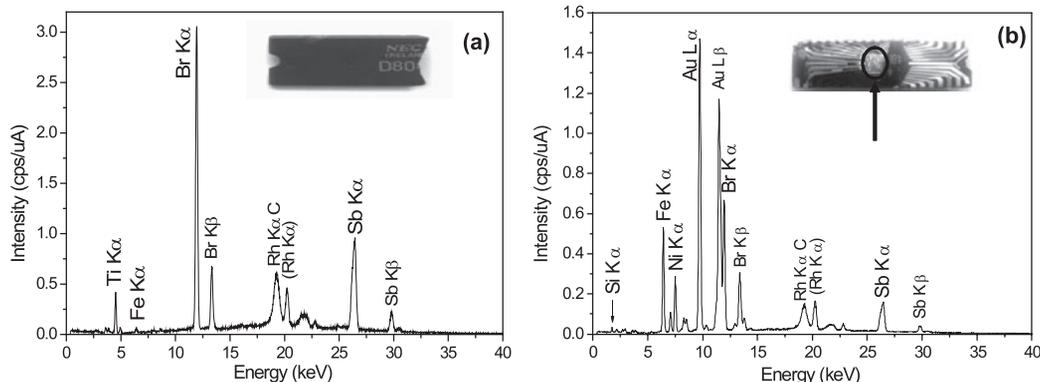


Fig.2 XRF spectra of an integrated circuit at outside part (a) and inside part (b). The spectrum (b) was obtained by analysis of the encircled area.

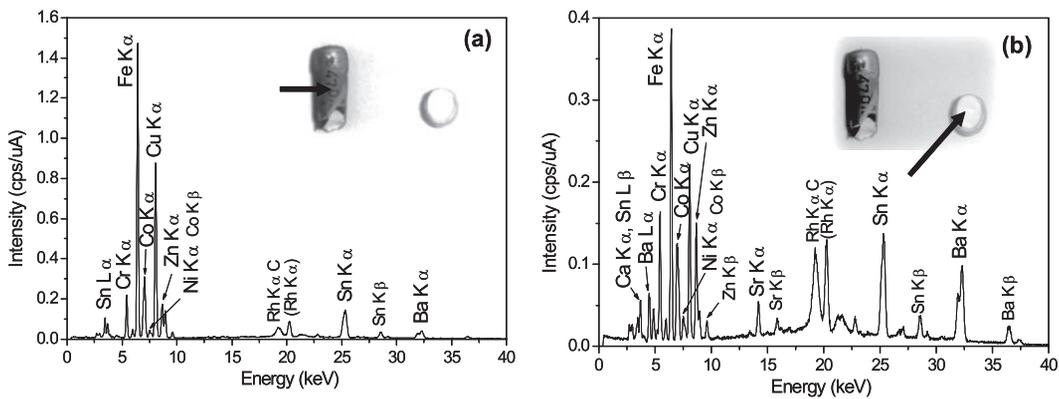


Fig.3 XRF spectra of a metal film resistor at outside part (a) and inside part (b). The analyzed section was indicated by arrow.

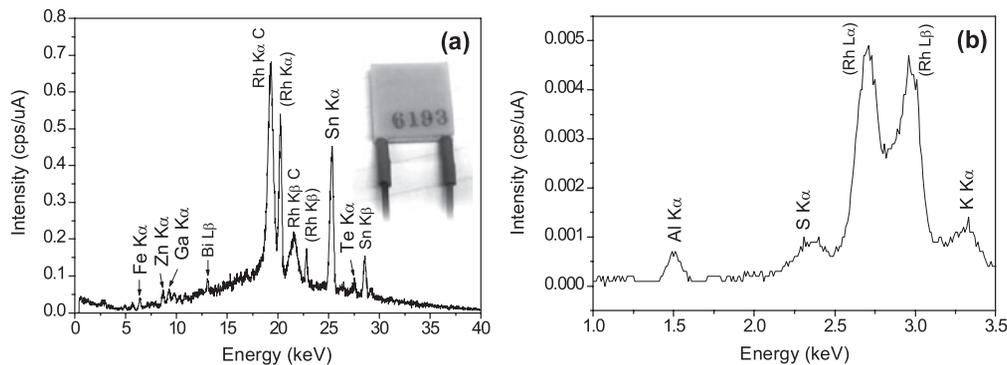


Fig.4 XRF spectra of a peltier device at outside part. The applied power of X-ray tube: (a) 50 kV, 26 μ A; (b) 15 kV, 1 mA. The spectrum (b) shows details of the 1-3.5 keV region.

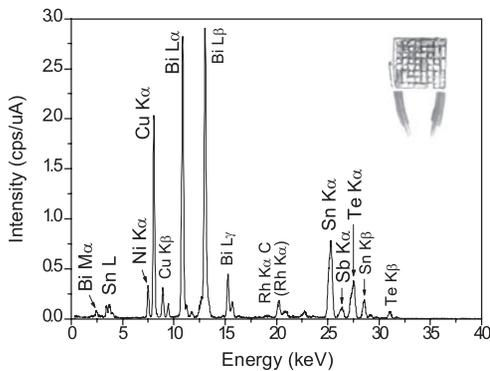


Fig.5 XRF spectrum of a peltier device at inside part.

家具などに難燃剤として広く用いられているポリ臭素化ビフェニール類 (PBBs) やポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) などの臭素化合物であろう。またアンチモンはプラスチックの難燃助剤として臭素化合物と併用して使用される三酸化アンチモンであると考えられる。尚、今回分析したプラスチック部位を含む試料の大半から臭素とアンチモンが同時に検出された。

3・3 抵抗器

470 Ω の金属被膜抵抗器をそのまま分析したもの (外側) および切断した断面 (内側) の XRF スペクトルをそれぞれ Fig. 3 (a), (b) に示す。内側、外側とも銅、スズ、クロム、亜鉛、チタン、およびバリウムなど様々な元素由来のピークが観察され、いずれも Fe K α 線が一番強かった。抵抗器の内側からは金属被膜の土台となるセラミック部分と考えられるバリウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属元素のピークが強く検出された。また

Fe K α 線に対する Co K α 線の強度は内側の方が大きかった。Fig. 3 の写真から明らかなように切断して測定した抵抗器の断面は外側より著しく小さい。そのため内側のピーク強度は外側のものより弱い。

3・4 ペルチェ素子

1.5 cm 角のセラミックタイプ小型ペルチェ素子をそのままの状態ですべて蛍光 X 線分析を行ったところ、スズを除いてごく小さなピークが観察されるのみであった (Fig. 4)。Fig. 4 (b) は、低エネルギー領域の蛍光 X 線をより効率よく検出するために X 線管の管電圧を 15 kV として測定したものである。検出された Al K α 線のピークは小さいが、実際はアルミニウム酸化物がこの材料の主成分であると考えられる。というのも Al K α 線のエネルギーは軟 X 線領域であり空気中での透過距離 (1/e に減衰する距離、ヘリウム中では 26 cm) は 7 mm と極めて短いからである (Ca K α 線では 8 cm)。

ペルチェ素子外側の絶縁体として用いられる厚いアルミナ系セラミック部分は入射 X 線自身を吸収し、また試料内部から発生する蛍光 X 線をも吸収する。アルミニウムの X 線吸収係数は低エネルギーほど大きい。以上よりセラミックで覆われた外側からの測定では、吸収による減衰量が比較的少ない高エネルギーの Sn K α 線のみが観察されたと考えられる。このセラミック部分を外して内部を直接測定すると熱電材料として広く使用されているビスマス-テルル成分以外にも多様な遷移金属元素が検出された (Fig. 5)。

3・5 メモリーカード

Fig. 6 に携帯電話に使用されている小型 SD カードの XRF スペクトルを示す。この試料からはタングステン、金が検出された。他はケイ素、チタニウム、銅、アンチモンおよび臭素のピークも確認された。この試料の外側のプラスチック部位は IC チップの

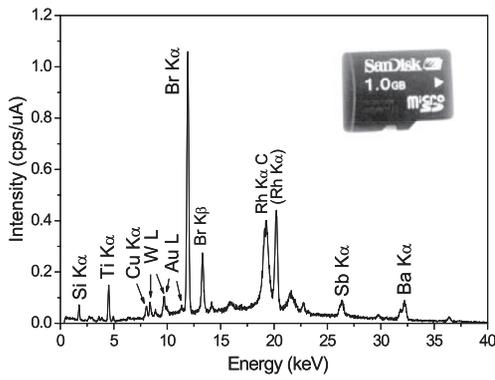


Fig.6 XRF spectrum of a memory card.

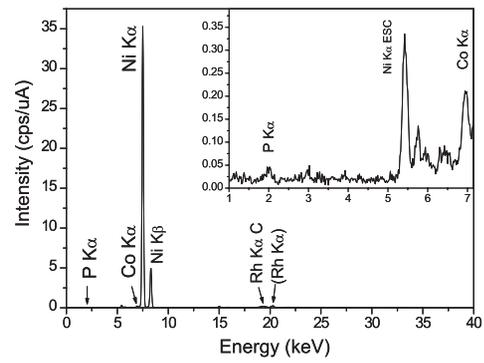


Fig.8 XRF spectrum of a computer hard disk.

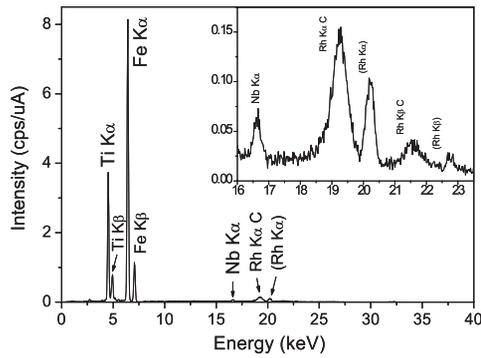


Fig.7 XRF spectrum of a train ticket card.

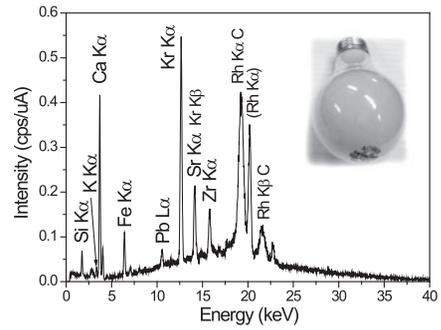


Fig.9 XRF spectrum of an incandescent light bulb. The part of spherical glass was analyzed.

Table 1 Detected elements by XRF analysis of various devices.

Entry	Samples name	Elements detected
1	IC outside part	Ti, Fe, Br, Sb
2	IC inside part	Si, Fe Ni, Br, Sb, Au
3	Metal film resistor	
	outside part	Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ba, Zr
4	inside part	Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Rb, Sn, Ba
5	Bipolar transistor	Si, Ni, Cu, Zn, Br, Sb, Pb,
6	Mylar capacitor	Cu, Zn, Sn, Pd, Pb
7	Ceramic capacitor	K, Ca, Ti, Zn, Zr Ag, Sn, I
8	PN diode	Si, Fe, Cu, Br, Sb
9	Computer memory	Ti, Ni, Cu, Br, Sr, Ag, Sn, Sb, Pb
10	Flash disk	Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Br
11	Micro disk 1GB	Si, Ti, Cu, Br, Sb, Ba, W, Au
12	Peltiert device (outside)	Al, K, S, Sn
13	Peltiert device (inside)	Ni, Cu, Sn, Sb, Te, Bi
14	Computer hard disk	P, Co, Ni
15	Electric plug	Ca, Ti, Fe, Cu, Br, Sr, Sb
16	Toggle switch	Ca, Ti, Fe
17	Alkaline battery (outside)	Ca, Fe, Ni
18	Crocodile clip connector	Cl, P, Ca, Ti, Zn
19	Soldering material	Cu, Sn, Pb
20	Floppy disk	Cr, Fe
21	Incandescent light bulb	K, Si, Ca, Fe, Kr, Sr, Pb
22	Train ticket card	Ti, Fe, Nb

ものと比較すると著しく薄い。そのため外側からの分析であるにもかかわらず内側の金、タングステンが分析された。

3・6 他のデバイス

Fig. 7-9 に鉄道用磁気カード、デスクトップ型コンピュータ用 3.5 インチハードディスクおよび白熱灯の電球部分の XRF スペクトルを示す。磁気カードからはチタンと鉄が多く検出され、少量

のニオブも検出された。ハードディスクからはニッケル，コバルトおよびリンが検出された。白熱灯からはガラス成分と思われるカルシウムやシリコン，ストロンチウムなどに加え，クリプトンが検出された。クリプトンはフィラメントの昇華を抑制するために電球内に封入されている不活性ガスである。また Kr K α 線には Pb L β 線が重なっている。

その他の電子電気部品のデバイスの測定結果を 3.1-5 の結果と合わせて Table 1 にまとめた。パイポーラートランジスター，PN ダイオード，マイラコンデンサー，セラミックコンデンサーおよびフロッピーディスクは内側，フラッシュディスク，マイクロディスク，電気プラグは外側の分析結果である。これらのデバイスからも多様な貴金属，レアメタルが検出された。またプラスチックカバーに覆われた電子部品の多くからアンチモン及び臭素が検出された。

5. 結 言

以上，電気・電子部品の蛍光 X 線スペクトルを市販の装置を用いて測定し，含まれるレアメタルおよび貴金属を分析した結果について述べた。多くの部品の外側はプラスチックや伝導性ポリマー，セラミックなどに覆われており，パッケージを通しての測定では内側に含まれる元素の情報を得ることは困難であった。パッケージを外す，あるいは破断して部品内部を直接測定すると，含まれる貴金属，レアメタル類は固体のまま簡便に検出可能であった。測定に際して行った破断あるいは粉碎などの処理は化学操作がなく簡便である。

蛍光 X 線分光分析法は簡便な測定操作，測定の自動化が可能，含有元素の情報を一度の測定で知ることが出来る，短時間測定が可能，再現性が良いなど，利点は非常に多い。蛍光 X 線分析装置は様々な携帯型のものも市販されており，更なる小型化，高感度化を目指した研究も盛んである¹⁶⁾。市販の装置ではピーク帰

属と定量を行うソフトウェアが付属している。当然ながらブラックボックスとして結果をそのまま使用するのではなく，測定および解析に際しては試料の形状や解析過程などを十分に意識する必要がある¹⁴⁻¹⁶⁾。

レアメタリサイクリングにはまず個々の部品にどのような元素が含まれているかを把握することは重要であり，その為のスクリーニング手段として蛍光 X 線分析は有効な手法である。また有害元素や使用が規制されている元素も同時に検出可能である。本報告では市販の装置をそのまま用いて空气中で分析を行ったが，測定を真空中あるいはヘリウム中で行う，あるいは検出器と試料との距離を短くすれば，Mg, Al, Si, P, Cl など軽元素の検出がより容易となる。

References

- 1) S. Takenaka, M. Nanjo, H. Nanjo, H. Suzuki, K. Taniuchi: Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall., Tohoku Univ., **37**(1981), 43-58.
- 2) M. Nanjo: Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall., Tohoku Univ., **43**(1988), 239-251.
- 3) <http://www.nims.go.jp/jpn/news/press/press215.html>
- 4) T. Shiratori, T. Nakamura: Journal of MMIJ, **122**(2006), 325-329.
- 5) T. Shiratori, T. Nakamura: Journal of MMIJ, **123**(2007), 171-178.
- 6) T. Shiratori, T. Nakamura: *Kikinzoku · Rare metal no Recycle Gijyutsu Shusei*, (NTS, Tokyo, 2007), pp.486-495.
- 7) K. Takahashi, A. Sasaki, H. Umeda: Journal of MMIJ, **123**(2007), 744-766.
- 8) K. Nakajima, K. Yoshikawa: Journal of MMIJ, **123**(2007), 796-798.
- 9) F. Inamasu: Journal of MMIJ, **123**(2007), 828-831.
- 10) T. Nakamura: *Kikinzoku · Rare metal no Recycle Gijyutsu Shusei*, (NTS, Tokyo, 2007), pp.165-171.
- 11) T. Takemoto: *Kikinzoku · Rare metal no Recycle Gijyutsu Shusei*, (NTS, Tokyo, 2007), pp.51-63.
- 12) K. Nakano, K. Nakajima: *Kikinzoku · Rare metal no Recycle Gijyutsu Shusei*, (NTS, Tokyo, 2007), pp.64-75.
- 13) R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz: *Handbook of X-ray Spectrometry -Methods and Techniques-*, (Marcel Dekker, Inc., New York, 1992).
- 14) I. Nakai: *Keiko X-sen no Jissai*, (Asakura Shoten, Tokyo, 2005).
- 15) H. Honma, M. Nishino: *Bunseki*, (2007), pp. 168-176.
- 16) J. Kawai: *Kensa Gijyutsu*, **11**(2006), 1-6.