

## 【補足技術情報】

金属成分蛍光X線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質（JSAC 0131～0134）

2022年6月

（公社）日本分析化学会  
標準物質委員会

### 1. 緒言

金属成分蛍光X線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質は2009年に供給を開始された<sup>1)</sup>。本報告では、当該標準物質について、開発時には分からなかった一部試料の濃度偏析について、知見を得たのでここで紹介する。

供給開始後、同年にCuの高濃度側で検量線が直線から外れるとの報告がS試験所から寄せられた。作製依頼試験所である環境テクノス（株）において、XRFによる検査が実施され、当初は出荷時全数検査の処置を取った。その後、全体の中で不良品の分布が解明され（後に図で示す）、検量線回帰直線の決定定数が1に近い( $R^2 > 0.995$ )と考えられる範囲の試料を頒布していくこととなった。

今回、新たに安定性試験を実施した<sup>2)</sup>際に、検量線が直線から外れた試料を用いたところ、バルク濃度には特別な偏りはなく、不確かさの範囲で認証値と一致する濃度を持つことが分かった。これらの分析結果について、表面偏析の知見も含めて考察した。

### 2. JSAC 0131～0134の認証値（Cuについて）

鉛フリーはんだ認証標準物質は、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、銅(Cu)の含有率を認証したスズ(Sn)ベースのディスク状に成型された鉛フリーはんだで、鉛フリーはんだに含まれるこれらの金属成分の蛍光X線分析にあたり検量線を作成するために使用される。

表1に標準物質名称とCuの認証値を示した。

表1 認証標準物質のCuの認証値

標準物質	元素	濃度
JSAC 0131	Cu	質量分率 0.102 %
JSAC 0132	Cu	質量分率 1.01 %
JSAC 0133	Cu	質量分率 0.756 %
JSAC 0134	Cu	質量分率 0.513 %

### 3. S試験所報告

S試験所からCuについて、図1のようにロットによって検量線に違いがあると報告された。片方の試料では、Cuの高濃度試料において検量線は明らかに直線から外れことが指摘された。

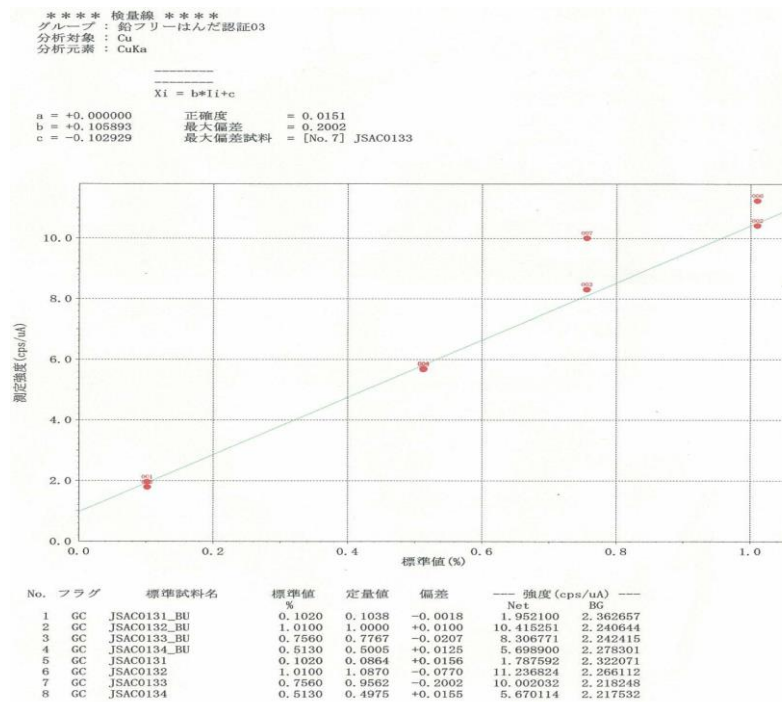


図 1 S 試験所による報告

#### 4. XRF による検査結果

検量線が直線から外れる場合があることが指摘されて、試料全体に対して系統的な検査を実施した。すなわち、系統的に選択した試料の XRF 測定を実施し、検量線を 1 次近似直線から求め、直線に対するあてはまりの尺度となる決定係数  $R^2$  を計算した。

図 2 に、Cu の信号強度について、試料番号と  $R^2$  の関係を示した。試料番号 60~120 の間で、 $R^2$  が低い値となる場合があることが分かった。

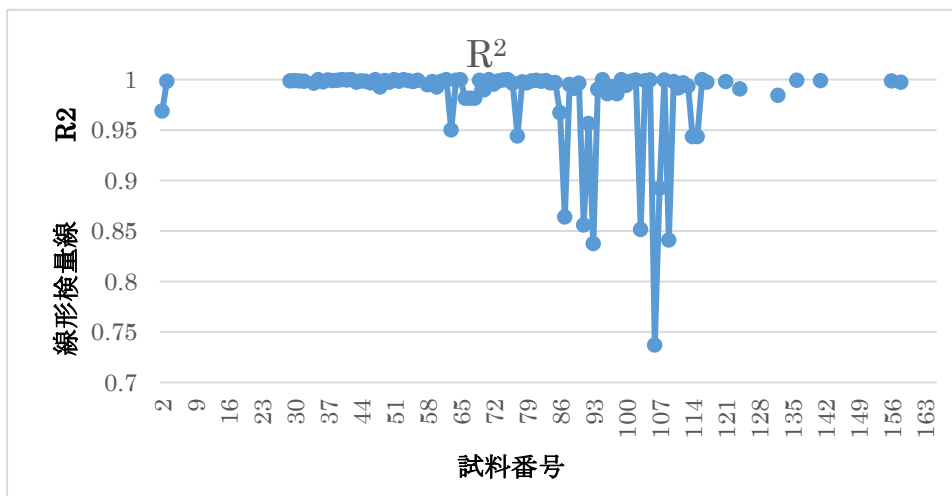


図 2 試料番号に対する  $R^2$  の分布

$R^2 > 0.995$  の場合、検量線からの測定値の偏差が相対標準偏差の 2 倍以下となり、検量線を用いて不確かさの範囲内で定量分析が可能と考え、試料番号の 60~120 を除いて、供給を継続した。

#### 5. 2022 年安定性試験時の結果

安定性試験の詳細は、学会ホームページにある報告書を参照してほしい<sup>2)</sup>。

表.2 に、安定性試験で用いた試料の試料番号、Cu 元素に対する  $R^2$  値、参加試験所の番号、及び Cu 元素分析に対して試験所が用いた分析方法を示した。

表 2 安定性試験に関する情報

試料番号	$R^2$ (XRF 分析)	安定性試験 試験所番号	安定性試験 分析方法
87	0.8639	4	ICP-AES
91	0.8501	6	ICP-AES
93	0.8376	8	SD-OES
103	0.8517	9	ICP-AES
107	0.8926	10	ICP- AES

図 3 には、認証値と安定性試験の分析値、及び XRF 測定値の関係を示した。安定性試験の結果は認証値と一致しており、検量線はほぼ直線を示した（オレンジ色直線）。安定性試験では、4 試験所が ICP-AES、1 試験所が SD-OES を用いた。ICP-AES では切り出したチップ片を溶解分析し、SD-OES では数 100 ミクロンの深さを分析するため、蛍光 X 線分析に比較して、バルク分析といえる。一方、環境テクノス（株）による蛍光 X 線分析値は、このバルク分析の検量線と比較すると、Cu 質量分率 0.756 %においてかなり大きく、質量分率 1.01 %でも少し大きい。

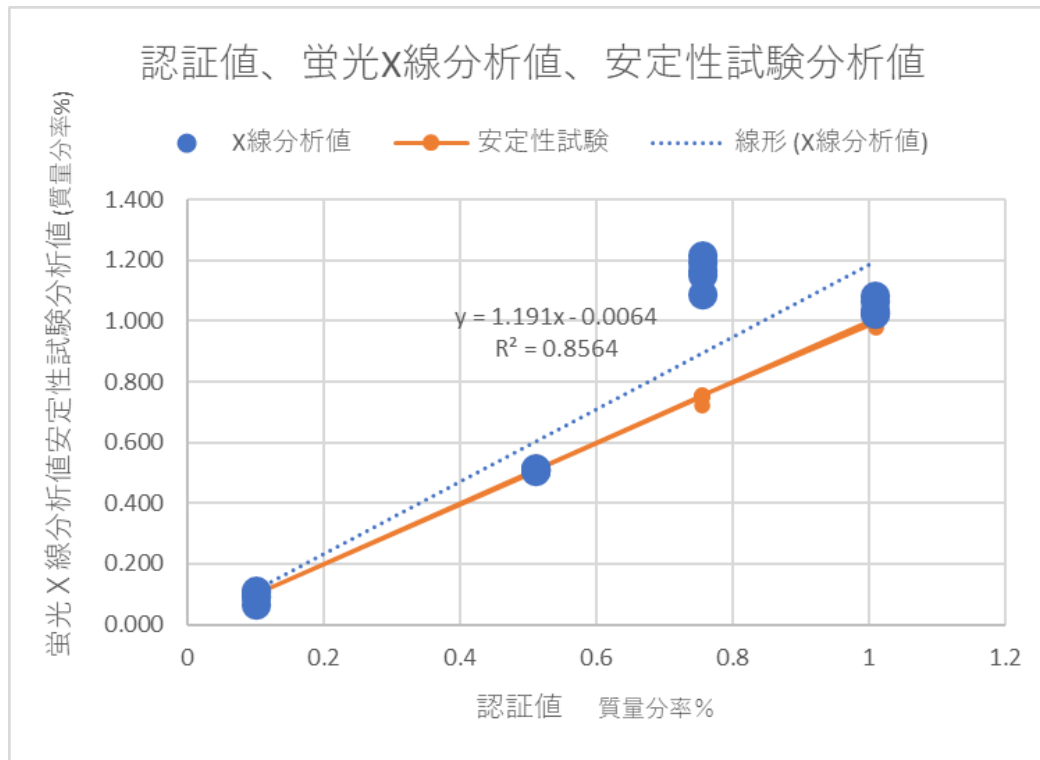
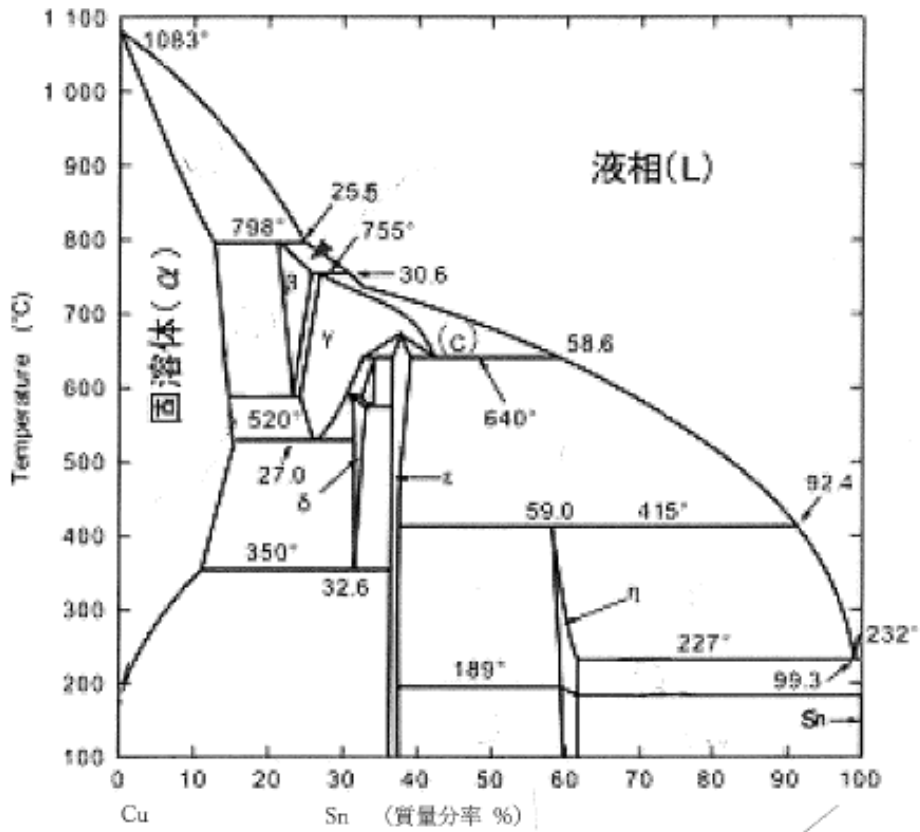


図3 認証値、蛍光 X 線分析値と安定性試験分析値

## 6. 考察

鉛フリーはんだ試料は、スズを添加物質とともに融解後、金属製鋳型の中に流し込み、水で急冷し凝固させ、その後、圧延冷間加工し、圧延板をディスク状に切り抜いて作製された。ディスクは、樹脂で固定した後、分析面を表面研磨し、標準物質候補としている。この鋳型に流し込み凝固する過程で、鋳型の中央部・端部等で冷却速度に差が生じると考えられる。図4に、Cu-Sn2元系合金平衡状態図を示した。下方の一部拡大した状態図から、特にCuの質量分率が0.7%付近において凝固温度が230℃近傍と低くなるために、急冷効果が十分でなく、表面付近に液相が残りやすいことが予想される。鉛フリーはんだ試料におけるCuの徐冷時表面偏析に関して、長野県工業技術総合センターにより同様の研究結果が報告されている<sup>3)</sup>。

鉛フリーはんだ認証標準物質で、一部の試料でCuの表面偏析が生じ、XRF分析の検量線が直線から外れたが、バルク組成は認証値と一致する組成を示すことが確認された。標準物質供給では、表面偏析がないと考えられる試料の頒布を継続する。



Cu-Sn 2元系平衡状態図

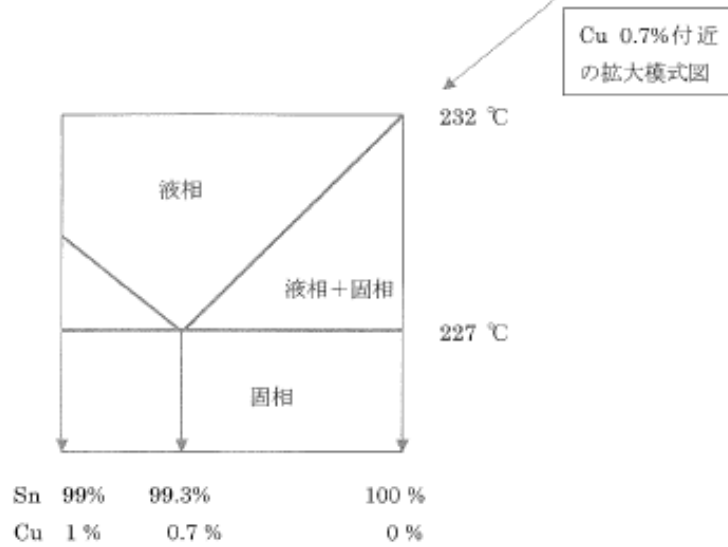


図4 Cu-Sn2元系合金平衡状態図及びSn 99%以上の230°C近傍部分の拡大図

文献

- 1) 開発成果報告書 鉛フリーはんだ認証標準物質 金属成分蛍光 X 線分析用、2009 年 8 月
- 2) 鉛フリーはんだ認証標準物質の安定性評価結果（第 2 回）、2022 年 4 月
- 3) 曾根原 浩幸、成田 博；「鉛フリーはんだの成分分析に関する研究－凝固過程と偏析－」  
長野県工業技術総合センター研究報告 -(6), 24-27, 2011  
長野県工業技術総合センターHP「技術紹介コーナー」No.340  
(<https://www.gitc.pref.nagano.lg.jp/pdf/gijutujoho/gijutujoho340.pdf>)

以上