



Gökhan Sengör

Kimyager / *Chemist*
Servis Müdür Yardımcısı
Service Assistant Manager
Ant Teknik

ED-XRF ile Kablo Ürünlerinde RoHS Ağır Metallerinin Analizi

ED-XRF Analysis of RoHS Elements in Cable Wires

Çalışmanın Amacı

RoHS; çevre ve insan sağlığının korumak maksatlı, elektrikli ve elektronik eşyalarda civa (hg), kurşun (pb), kadmiyum (cd) gibi zararlı maddelerin kullanımını sınırlandırmak, teknik esaslar çerçevesinde elektrikli ve elektronik eşya atıklarının çevreye uyumlu şekilde geri kazanımının sağlanması amaçlanmaktadır.

Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi 2002/95/EC (RoHS 1), elektrikli ve elektronik ekipmanlarda belirli tehlikeli maddelerin kullanımının kısıtlanmasına ilişkin direktifin kısaltmasıdır ve Avrupa Birliği tarafından Şubat 2003'te kabul edilmiştir.

Bu direktife uyumlu ürünler, aşağıdaki malzemelerin izin verilen miktarlarının fazlasını içeremez.

- Kurşun (1000 ppm),
- Civa (1000 ppm),
- Kadmiyum (100 ppm),
- Krom (1000 ppm),
- Brom (1000 ppm).

Bu direktif aşağıdaki ürünlerin üreticileri, yetkili temsilcileri, ithalatçıları ve distribütörleri için geçerlidir.

- Büyük ve küçük ev aletleri,
- Bilgi işlem ve iletişim ekipmanları,
- Aydınlatma,
- Elektrikli aletler,
- Oyuncaklar ve eğlence ekipmanları,
- Spor aletleri,

Purpose of the Study

The Restriction of Hazardous Substance (RoHS) regulation has been implemented in order to protect the environment and human health. It is aimed to limit the use of harmful substances such as mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd) in electrical and electronic equipment, and to ensure the environmentally compatible recycling of electrical and electronic equipment wastes within the framework of technical principles.

Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC (RoHS 1) is an acronym for the Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment and was adopted by the European Union in February 2003.

Products complying with this directive may not contain more than the permitted quantities of the following elements:

- Lead (1000 ppm),
- Mercury (1000 ppm),
- Cadmium (100 ppm),
- Chromium (1000 ppm),
- Bromine (1000 ppm).

This directive applies to manufacturers, authorized representatives, importers and distributors of the following products:

- Large and small household appliances,
- Information processing and communication equipment,

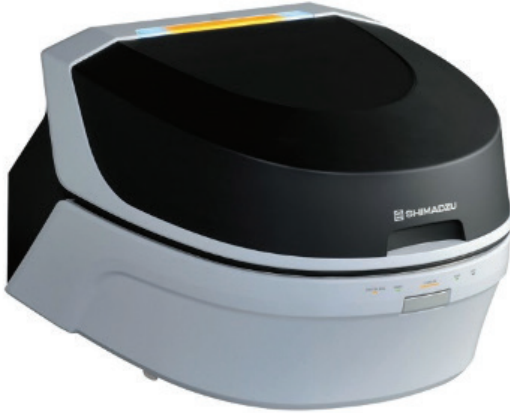
- ATM'ler ve otomatlar,
- Tıbbi cihazlar.
- İzleme ve kontrol aletleri.

Metod ve Materyaller

Çalışmamız, Shimadzu marka EDX-7000 model ED-XRF ile yapılmıştır.

ED-XRF katı, sıvı, toz tüm numune tipleriyle çalışırken kimyasal numune ön hazırlık gerektirmeyen, tahribatsız ve Na-U arasındaki tüm elementlerin % - ppm aralığındaki miktar tayinleri için en kullanışlı masa üstü sistem olduğundan tercih edilmiştir.

*Screening Metodu ile çalışma yapılmıştır.



Kullanılan Ekipman ve Kimyasallar

1. EDX Spektrometre
2. Polipropilen film ya da Mylar film

Analitik Koşullar

Cihaz	Shimadzu ED-XRF
Model	EDX-7000
Dedektör	SDD
X-Ray Tube	Rh Target
Tube Voltaj-Current	10, 30, 50kV- Auto
Kolimatör	10mm
Filtre	#1, #2, #3, #4
Süre	100-300 saniye
Atmosfer	Hava

- Lighting,
- Power tools,
- Toys and entertainment equipment,
- Sports equipment,
- ATMs and vending machines,
- Medical devices,
- Monitoring and control instruments.

Method and Materials

The analysis was performed using Shimadzu EDX-7000 ED-XRF.

ED-XRF is preferred because it is the most useful table-top system for the determination of all elements in the range of % - ppm using a non-destructive technique that can measure various sample states including solid, liquid and powder samples.

*Study was conducted using the Screening Method.

Enerji Dağılımlı X-Ray Floresans Spektrometre
EDX-7000
Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
Spectrometer

Instruments and Chemicals

1. EDX Spectrometer
2. Polipropilen film or Mylar film

Analytical Conditions

Instrument	Shimadzu ED-XRF
Model	EDX-7000
Detector	SDD
X-Ray Tube	Rh Target
Tube Voltage-Current	10,30,50kV- Auto
Collimator	10mm
Filter	#1, #2, #3, #4
Time	100-300 seconds
Atmosphere	Air

Ürün Tanıtımı Product Presentation

Numune Hazırlanması ve Analizin Başlatılması

Kablo numunesi 2 parçadan oluşmaktadır ve bu 2 parça metal ve plastik olmak üzere birbirinden ayrılır.

Sırası ile ilk önce metal parça, sonra plastik olan parça ayrı ayrı ölçülür.

Kamera yardımıyla numune hareket ettirilerek, dört farklı boyutlu kolimatörden (10mm-5mm-3mm-1mm) uygun olanı gelecek şekilde ayarlanır.

Amaç, X-ışınının hepsinin numune üzerine gelmesinin sağlanmasıdır.

PCEDX-Navi yazılım programı üzerinden Screening Metodu seçilir, numune ismi ve kullanıcı ismi yazıldıktan sonra 'Start' tuşuna basılır.

Sample Preparation and Analysis Start

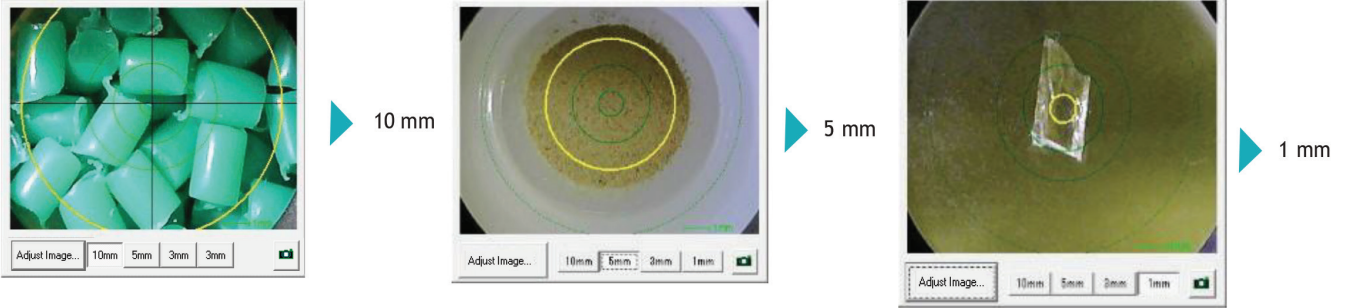
The cable sample consists of 2 parts and these 2 parts are separated from each other as metal and plastic.

First the metal part and then the plastic part are measured separately, respectively.

By moving the sample with the help of the camera, the appropriate collimator of four different sizes (10mm-5mm-3mm-1mm) is adjusted to come.

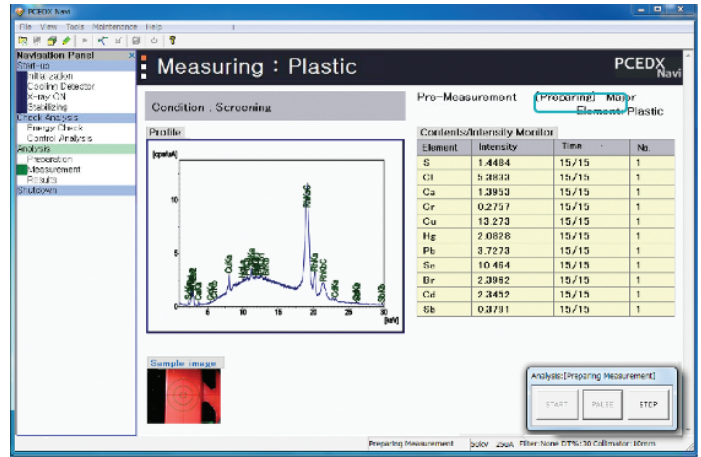
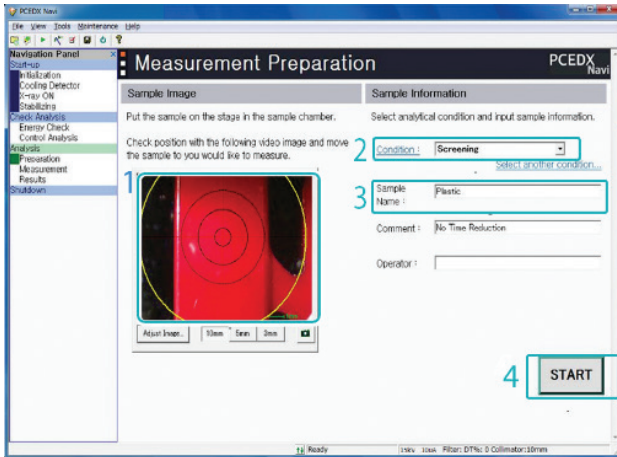
The goal is to ensure that all of the X-ray is on the sample.

Screening Method is selected over the PCEDX-Navi software program, the 'Start' button is pressed after the sample name and user name are written.



Numune yapısının belirlenmesi ve ön ölçüm (15 saniye).

Specimen structure determination and pre-measurement (15 seconds).



Otomatik kalibrasyon eğrisi seçimi
Automatic calibration curve selection

Analiz İş Akışı

1. Numune cihaza yerleştirilir.
2. Metot seçimi yapılır.
3. Numune ismi yazılır.
4. [START] tuşuna basılır ve analiz başlatılır.

Analysis Workflow

1. The sample is placed in the instrument.
2. Method selection is made.
3. Sample name is written.
4. (START) key is pressed and analysis starts.

Ürün Tanıtımı Product Presentation

Screening Analizi

Screening Metodu içinde plastik-Cu-Fe-Sn-Cu-Al matrislerine ait kalibrasyon eğrileri bulunmaktadır.

Screening Analysis

There are calibration curves of plastic-Cu-Fe-Sn-Cu-Al matrices in the Screening Method.

Numune sonuç ekranı.
Sample result screen.

Element	Judgment	Result	Unit	3σ
Cd	NG	165.9	ppm	10.2
Pb	OK	49.5	ppm	2.1
Cr	OK	ND	ppm	2.7
Hg	OK	ND	ppm	0.5
Br	OK	2.0	ppm	0.4
Cl	??	936.8	ppm	36.8
Sb	OK	34.6	ppm	7.2
S		0.106	%	0.018
Ca		0.014	%	0.003
Se		0.005	%	0.001
Plastic		98.748	%	0.000

RoHS

Analysis Report							
Report No:							
Report Date:	2013 / 09 / 18						
Operator:							
Meas. Date:	2013 / 09 / 18						
Sample Information							
Sample Name:	Plastic						
Group:	Screening						
Part No.:							
Weight:	g						
Material:	Plastic						
[Sample Image]							
Result							
Method:	by ED-XRF						
Sample prep.:	None						
Element	Cadmium	Chromium	Mercury	Lead	Bromine	Chlorine	Antimony
Content(ppm)	165.9	ND	ND	49.5	2.0	936.8	34.6
Std.Deviation*3(ppm)	10.2	2.7	0.5	2.1	0.4	36.8	7.2
Judgment	NG	OK	OK	OK	OK	??	OK
X-ray Spectra							
[X-ray Spectra Plot]							

Sonuçlar ve Değerlendirme / Results and Evaluation

- Otomatik Zaman Kontrolü Değerlendirmesi (ON / OFF) ve Numune Sonuçları.
1. Automatic Time Control Evaluation (ON / OFF) and Sample Results.

Otomatik Zaman Kontrolü Automatic Time Control	ON				OFF				
	Element	Kantitatif Sonuç [ppm] Quantitative Result (ppm)	3σ [ppm]	Sonuç Conclusion	Analiz Süresi*1 [saniye] Analysis Time*1 [seconds]	Kantitatif Sonuç[ppm] Quantitative Result [ppm]	3σ [ppm]	Sonuç Conclusion	Analiz Süresi*1 [saniye] Analysis Time*1 [seconds]
	48Cd	183.3	34.2	NG	11	165.9	10.2	NG	100
	51Sb	40.3	21.3	OK		34.6	7.2	OK	
	82Pb	49.7	6.2	OK	11	49.5	2.1	OK	100
	80Hg	ND	1.7	OK		ND	0.5	OK	
	35Br	2.6	1.4	OK	2.0	0.4	OK		
	24Cr	ND	7.7	OK	11	ND	2.7	OK	100
	17Cl	916.3	36.3	GRAY	100	936.8	36.8	GRAY	100
	Total				133	Total			400

Şekil 1. Analitik sonuçlar ve ölçüm süreleri (EDX-7000)

*Otomatik Zaman Kontrolü: Analiz esnasında bakılan elementin intensity (şiddeti) değeri belli bir süre sabit kalınca (\pm % 10) EDX-7000 otomatik olarak diğer elementin ölçümüne geçer ve süreden zaman kazandırır.

Figure 1. Analytical results and measurement times (EDX-7000)

*Automatic Time Control: When the intensity value of the element observed during the analysis remains constant for a certain period of time (\pm 10%), the EDX-7000 automatically switches to the measurement of the other element and saves time.

2. Tekrarlanabilirlik Çalışması / Repeatability Study

Element	48Cd	82Pb	24Cr	80Hg	35Br	17Cl	51Sb
Tekrarlanabilirlik / Standart Değer Repeatability / Standard Value	104	309	297	300	304	893	1029
1	100	309	298	299	305	875	1016
2	102	311	290	299	304	872	1020
3	100	308	298	299	303	882	1018
4	101	311	291	300	305	908	1034
5	100	309	296	300	307	902	1024
6	102	308	297	304	309	902	1021
7	103	312	291	304	306	901	1023
8	103	312	299	301	306	882	1044
9	103	308	297	303	307	892	1031
10	108	309	294	300	306	892	1040
Ortalama Değer Average Value	102.1	309.7	295	300.8	305.8	890.7	1027.0
Ölçülen Standart Sapma Measured Standard Deviation	2.2	1.4	3.2	1.9	1.6	11.7	9.6
Teorik Standart Sapma Theoretical Standard Deviation	2.5	2.0	3.1	1.9	2.3	9.2	8.8
Varyasyon Katsayısı [%] Coefficient of Variation [%]	2.1	0.4	1.1	0.6	0.5	1.3	0.9

Şekil 2. EDX-7000 RoHS Kalibrasyon Standart Numune Tekrarlanabilirliği

*Kalibrasyon Standart Değerleri

Cd: 100 ppm Pb: 310 ppm Cr: 300 ppm Hg: 300 ppm Br: 300 ppm Cl: 890 ppm Sb: 1030 ppm

Teşekkür

Gençler Kablo San. ve Tic. Ltd. Şti.'ne desteklerinden dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

Referanslar

- Ant Teknik Uygulama Notu KMY030 ED-XRF ile Kablo Ürünlerinde RoHS Ağır Metallerinin Analizi
- Shimadzu Uygulama Notu : X256 Screening Analysis with EDX-7000 Navi Software

Figure 2. EDX-7000 RoHS Calibration Standard Sample Repeatability

*Calibration Standard Values

Cd: 100 ppm Pb: 310 ppm Cr: 300 ppm Hg: 300 ppm Br: 300 ppm Cl: 890 ppm Sb: 1030 ppm

Acknowledgement

We would like to thank Gençler Cable Ltd. for their support.

References

- Ant Teknik Application Note KMY030 Analysis of RoHS Heavy Metals in Cable Products with ED-XRF
- Shimadzu Application Note: X256 Screening Analysis with EDX-7000 Navi Software