

Application News

No. X248

X線分析
X-ray Analysis

EDXによる樹脂中アンチモン (Sb) の定量分析

Quantitative Analysis of Antimony(Sb) in Plastics by EDXRF

EDXによる電機・電子機器類を中心とした規制物質の分析では、RoHS 5 元素 (Cd, Pb, Cr, Hg, Br), ハロゲン (Cl, Br) に加え、樹脂の難燃助剤としてのアンチモン (Sb) 化合物も要求されるようになってきました。背景には、世界的に高まる環境保護の機運の中、公的規制以外に企業独自の規制も追加されつつあることが挙げられます。

このたび、PE (ポリエチレン) 樹脂にアンチモンを添加した標準試料が市販されたことから、EDX-720/GP による感度等評価を行った結果を示します。

また現在これらの元素分析は、専用機による迅速な OK/GRAY/NG を判定するスクリーニング分析も多く利用されていることから、その一例もご紹介します。

S. Watanabe H. Nakamura

■ 試料 Sample

住化分析センター製プラスチックスタンダード Sb(4水準)
PE-1E4

試料	Sb含有量 [ppm]
①	0
②	310
③	630
④	1100

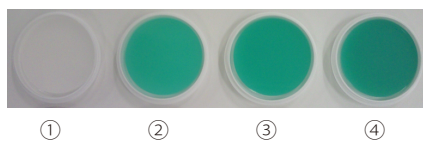


Fig. 1 プラスチックスタンダード Sb PE-1E4
Plastic Standard Sb

■ 検量線・検出下限

Calibration Curve, Lower Limit of Detection

試料 4 点による Sb の内標準補正検量線を Fig. 2 に、その強度プロファイルを図 3 に示します。積分時間 100 秒において、正確度は 0.8 [ppm] と良好で、理論検出下限も 9.8 [ppm] と ppm レベルでの定量分析が可能です。

<内標準補正検量線と検出下限>

NET (蛍光 X 線) 強度 ÷ BG (バックグラウンド, 散乱 X 線) 強度の強度比により、サンプルの密度や形状などを補正でき

るものです^{*1}。この方法の検出下限は、妨害線の重なりなどがなく原点付近を通る場合は NET 強度によるものと同等です。

また積分時間が 300 [秒] では理論検出下限^{*2}は 5.7 [ppm] で、Cd, Pb などの重元素と同等であることがわかります^{*3}。

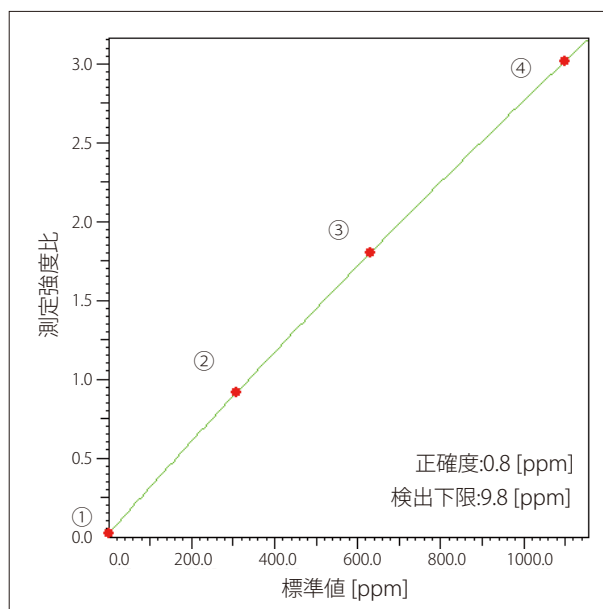


Fig. 2 樹脂中 Sb の検量線
Calibration Curve for Sb in Plastics

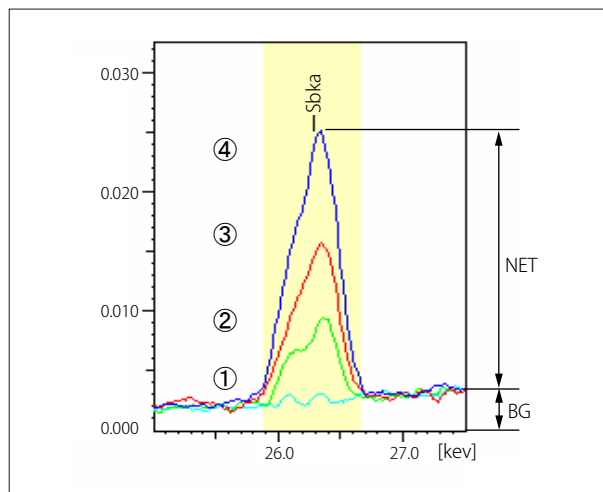


Fig. 3 SbKa のプロファイル
Profile of SbKa

再現精度

Precision of Repeatability

上記内標準補正検量線法による、試料③ 630 ppm の単純 10 回繰り返し再現性試験結果を Table 1 に示します。

Table 1 再現精度
Precision of Repeatability

平均値	630.9 ppm
標準偏差	14.0 ppm
変動係数	2.2 %

未知試料の定量分析

Quantitative Analysis of Unknown Sample

従来の RoHS 5 元素, および Cl を加えた 6 元素分析条件に, Sb を追加した 7 元素分析条件を作成し, 樹脂片 (Fig. 4) の定量分析を行いました。結果レポートから定量・判定部分の抜粋を Fig. 5 に示します。Sb の分析条件は Cd と同一であるため, トータルの分析時間は上記 5 元素, 6 元素の場合と変わりません。

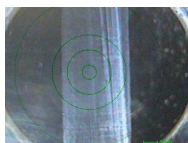


Fig. 4 樹脂片の試料画像
Sample Image of Plastic Piece

元素	含有量	3σ	単位	判定
Cd	132.0	9.3	ppm	GRAY
Pb	351.2	10.1	ppm	OK
Cr	116.4	7.3	ppm	OK
Hg	147.0	6.5	ppm	OK
Br	5.6	3.9	ppm	OK
Cl	97.4	30.7	ppm	OK
Sb	207.2	12.5	ppm	OK

Fig. 5 7 元素分析の結果レポートから抜粋
Extract from the Report Sheet of 7 Elements Analysis

スクリーニング分析

Screening Analysis

現状 RoHS 5 元素および Cl の分析は, 品種や材質ごとに設定した基準値をクリアするかしないか, あるいはその中間のグレーゾーンかを迅速に判定するスクリーニング分析が多く利用されています。

そこで EDX-GP に搭載されているスクリーニング分析条件に, Sb を追加した 7 元素のスクリーニング分析条件を作成し, 樹脂片を分析しました。

スクリーニング分析・判定結果画面を Fig. 6 に示します。Cd, Pb, Cr, Hg, Br, Cl, Sb の 7 元素の判定が凡そ 2 分で可能です。Sb は, 上限基準値を 500 ppm と設定した場合, 判定は以下のように OK となります。

$$\text{定量値} + 3\sigma = 242.3 + 26.1 = 268.4 < 500 \Rightarrow \text{OK}$$



Fig. 6 樹脂片のスクリーニング分析・判定結果画面
Window of Screening Result of Plastic Piece

まとめ

Conclusion

Sb も Cd, Pb, Cr, Hg, Br などの重元素と同様に ppm レベルで定量分析が可能です。また RoHS 分析に追加でき, トータル分析時間も変わらないことからスループットも従来と同じです。

このように, 既存の分析条件の追加・変更の対応など, 幅広い応用が可能です。

Analytical Conditions

Instrument	: EDX-720, EDX-GP
Elements	: Sb(Kα)
Analytical Group	: Working Curve
X-ray Tube	: Rh target
Tube Voltage[kV]-Current[μA]	: 50-Auto
Primary Filter ⁴	: #1 ⁴
Collimator [mmφ]	: 10
Atmosphere	: Air
Detector	: Si(Li)
Integration Time [sec]	: 100
Dead Time [%]	: 40

- *1 島津アプリケーションニュース No.X222, X235
- *2 島津アプリケーションニュース No.X231: 検出下限の計算式
- *3 島津アプリケーションニュース No.X224
- *4 RoHS 5 元素分析に追加した場合は, 1 次フィルタは Cd と同一で同時測定のためトータル分析時間はそのまま変わりません。