

Application News

No. X264A

X線分析

ビスマス青銅中の鉛の定量分析

—共存元素・形状補正、AA との比較—

銅合金には鉛 (Pb) が添加されるものがありますが、近年は RoHS などの環境負荷物質の規制に伴い、ビスマス (Bi) に代替されるようになってきました。蛍光 X 線分析では Pb には Bi が干渉する (スペクトルが重なる) ため、低含有量の Pb の定量精度が十分でない場合があり、その対策には共存元素による重なり補正を適用した検量線法が有効です。

金属試料は一般に切削・研磨した平面を測定しますが、切粉や配線等の不定形試料の場合もあります。共存元素がある不定形試料では、先述した重なり補正に加え、形状補正も必要となります。

平面試料と切粉試料にこれら補正を適用した場合の定量分析精度を、AA (原子吸光) 分析との比較により検証した事例をご紹介します。

K. Hori, S. Ueno

■ 試料

1. ビスマス青銅 4 点 (MBH : 32X SEB1,2,4,5) 及び純銅
2. 含有量 (認証値)

表 1 Pb,Bi,Se 含有量 [wt%]

試料 No.	SEB No.	Pb		Bi		Se	
		認証値	不確かさ	認証値	不確かさ	認証値	不確かさ
①	1	0.197	0.003	4.25	0.05	0.812	0.012
②	2	0.104	0.002	4.57	0.05	0.044	0.002
③	4	0.0357	0.0008	2.48	0.04	0.119	0.003
④	5	0.268	0.007	1.056	0.016	0.471	0.006

3. 形状 インゴット 40 mmφ × 18 mmH

■ 元素

Pb : 微量定量
 Bi,Se : 共存元素補正 (重なり補正) *
 * Pb には Bi および Se のスペクトルが隣接し重なるため
 Rh : 内標準補正

■ 平面試料の検量線法による定量分析

検量線法による定量分析を行いました。

1. 試料前処理

平面部表面を旋盤にて切削し、エタノール超音波洗浄後、測定しました。試料を図 1 に示します。

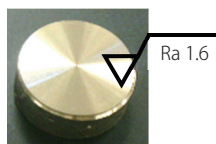


図 1 旋盤切削後の試料

2. 検量線

試料 5 点を用いて検量線を作成しました。Pb、Bi、Se の検量線を図 2 に示します。Pb は共存元素である Bi、Se による重なり補正 (dj 法) を適用しました。正確度および、バックグラウンド強度の理論統計変動から算出される検出下限を表 2 に示します。

Pb 検量線から Bi の重なりが大きいことが分かります。正確度は検量線範囲 0~0.268% において、0.0029% と良好です。

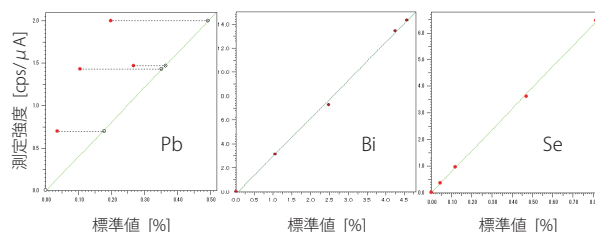


図 2 Pb,Bi,Se 検量線 (ゼロ点: 純銅)

表 2 検量線正確度・検出下限 [wt%]

	Pb	Bi	Se
正確度	0.0029	0.075	0.0079
検出下限	0.0015	---	0.00063
		(高含有量の為)	

3. 定量分析・再現性試験

試料 No.③につき、2.項の検量線による定量分析の単純 10 回繰り返し再現性試験を行いました。結果を表 3 に示します。

表 3 No.③の定量分析・再現性試験結果 [wt%]

	Pb	Bi	Se
平均値	0.0368	2.35	0.122
標準偏差	0.0012	0.043	0.0075
変動係数 [%]	3.2	0.18	0.62

■ 切削切粉の形状補正定量分析

切粉状のまま測定するために、検量線は形状補正に有効な内標準補正を適用しました¹⁾²⁾。検量線試料は前述の平面試料を用いました。



図 3 切削切粉

1. 試料

表 1 No.①~④の切削切粉

2. 前処理

エタノールによる超音波洗浄

3. セッティング

5 μm ポリプロピレンフィルムを張った試料容器を用い、分析径 10 mmφ を覆うように切粉をならしました。

4. 検量線

図2同様に作成しました(図省略)。計測量(縦軸)はPb、Bi、Seの分析線強度をそれぞれRhKa散乱線強度で除した強度比(内標準補正)¹⁾²⁾としました。正確度・検出下限を表4に示します。平面試料の場合と同程度であることが分かります。

表4 検量線正確度・検出下限 [wt%]

	Pb	Bi	Se
正確度	0.0038	0.11	0.0057
検出下限	0.0018	---	0.00075
		(高含有量の為)	

5. 定量分析・再現性試験

試料4点につき、定量分析の単純10回繰り返し再現性試験を行いました。Pbの結果を表5に示します。

表5 Pb定量分析・再現性試験結果 [wt%]

試料	①	②	③	④
平均値	0.183	0.105	0.0375	0.242
標準偏差	0.0020	0.0041	0.00073	0.0016
変動係数 [%]	1.1	3.9	2.0	0.68

6. AAによる分析

切粉を酸溶解し、AAで分析しました。

(1) 前処理

酸溶解手順を図4に示します。

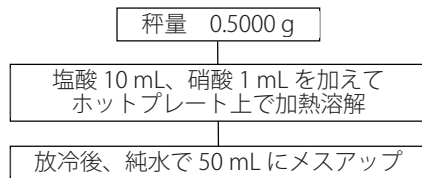


図4 酸溶解手順

(2) 測定方法

フレーム測定(検量線法)

(3) 検量線試料

Pb 5,10,20,30 mg/L (HCl 20%, HNO₃ 2%)

(4) 測定結果

表6 Pb測定結果 [wt%]

試料	①	②	③	④
固体中濃度	0.187	0.0995	0.0354	0.266

7. EDXとAAの比較

認証値に対する両機種種の相対誤差を表7に示します。AAの5%程度に対しEDXは最大10%弱とやや大きな値ですが、切粉状のまま簡便に分析できる利点があり、目的の精度に応じ、管理基準判定に利用できます。

例えば、環境負荷物質の管理基準に対する定量値の判定において基準を0.07wt%とした場合、試料③は以下式から管理基準未達となります(表5参照)。

$$\begin{aligned} \text{判定式 (定量値} + 3\sigma) &= 0.0375 + 3 \times 0.00073 \\ &= 0.040 < 0.07 \text{ [wt\%]} \end{aligned}$$

表7 EDXおよびAAの認証値に対する相対誤差 [%]

試料	①	②	③	④
EDX	-7.1	+1.0	+5.0	-9.7
AA	-5.1	-4.3	-0.8	-0.7

測定条件

EDX

装置	: EDX-8000/(7000)
元素一分析線**	: PbLβ ₁ , BiLα, SeKα, RhKa
分析法/形状補正	: 検量線法/BG内標準補正 ¹⁾²⁾
検出器/X線管球	: SDD/Rhターゲット
管電圧-電流	: 50 [kV]-Auto [μA]
コリメータ/1次フィルタ	: 10 [mmφ]/#4
測定雰囲気	: 大気
積分時間/デッドタイム	: 600[秒]/最大30[%]

AA

装置	: AA-7000
分析波長	: 283.3 nm
スリット幅	: 0.7 nm
電流値	: 10 mA
点灯モード	: BGC-D2

** 分析線

Pb, Biは原子番号が隣同士であることから、各蛍光X線スペクトルが隣接し重なります。加えて、AsやSeが共存する場合には、PbLα線にはAsKα線が、PbLβ₁線にはSeKβ線が重なります。分析線はPbLβ₁線を選択しましたが、SeKβ線およびBiLβ₁線が重なるため、SeおよびBiによる重なり補正を適用しました。分析線PbLβ₁付近のプロファイルを図5に、参考としてそれらエネルギー値を表8に示します。

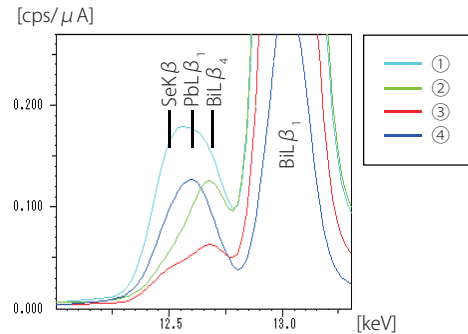


図5 分析線のスペクトル

表8 分析線と隣接線のエネルギー(参考)

蛍光X線	エネルギー [keV]
AsKα	10.53
PbLα ₁₍₂₎	10.55
BiLα ₁₍₂₎	10.84
SeKβ	12.50
PbLβ₁₍₂₎	12.61
BiLβ ₄	12.69
BiLβ ₁₍₂₎	13.02

まとめ

ビスマスが共存する低含有量の鉛の定量において、重なり補正の有効性が確認できました。また、切削切粉においても形状補正の併用により十分な精度が得られることから、不定形試料の多いRoHS分析の管理に利用可能です。これら手法を活用することにより、目的や用途(精度・試料形状・時間・前処理など)に応じて、他の元素や材料においても応用することができます。

1) 島津アプリケーションニュース X246

2) 越智寛友, 中村秀樹, 渡邊信次: X線分析の進歩, 38, 191 (2007)