

Application News

No. X250

X線分析
X-ray Analysis

EDX-LE による水溶液の分析—大気雰囲気での性能— Analysis of Aqueous Solution by EDX-LE – Performance in Air Atmosphere –

EDX-LE は RoHS スクリーニング分析を主用途とした Cd, Pb, Cr, Hg, Br, Cl, Sb が簡単に分析・管理・出力ができる装置です。その他、①液体窒素を必要としない、②大気雰囲気のまま分析が可能、など取扱いが簡便なため製造工程の品質管理や受け入れ・出荷検査にも向いています。

それら分析性能の例として、標準液など水溶液中の Al ~ Pb の 18 元素について大気雰囲気中で測定した結果および、それらから算出される検出下限・再現精度をご紹介します。

H. Nakamura

■ 元素・試料

Element, Sample

- ①標準液 1,000 ppm
Si, K, Ca, Cr, Zn, As, Se, Ru, Rh, Sb, Ba, Sm, Pb
- ②標準液 100 ppm
Ni, Zn
- ③多元素混合標準液
P 1,000 ppm
- ④調製液
Al 50,000 ppm, Cl 971 ppm

■ 前処理

Preparation

試料ごとにそれぞれ、5 μm 厚のポリプロピレンフィルムを張った容器にそのまま約 5 mL 入れました。

■ 検出下限

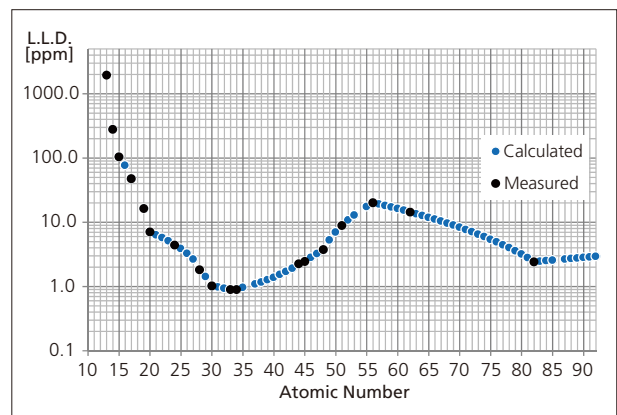
Lower Limit of Detection (L.L.D.)

測定元素のスペクトル強度 (NET, BG) から、以下の計算式によりそれぞれ理論検出下限を算出しました。

$$L.L.D. = 3 \cdot \frac{C}{NET} \cdot \sqrt{\frac{BG}{A \cdot T}}$$

強度 [cps/μA], C: 水溶液中濃度 [ppm],
A: 電流値 [μA], T: 積分時間 [sec]

測定した元素を基準に、未測定元素について補間計算により予想した全元素の検出下限を、Fig. 1 (a), (b) に示します。なお、積分時間は 100 秒のものです。



(a) 理論検出下限—原子番号
L.L.D. to Atomic Number

(b) 理論検出下限 [ppm]—周期表
L.L.D. [ppm] on Periodic Table

Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
												1950	278	104	77	48	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
17	7.1	6.4	5.8	5.2	4.4	3.9	3.3	2.7	1.9	1.5	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
1.1	1.2	1.3	1.4	1.6	1.8	2.0	2.3	2.5	2.9	3.3	3.8	5.3	7.0	9.0	11	13	—
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
18	21	*	7.1	6.6	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0	3.6	3.2	2.9	2.5	2.5	2.6	2.6	—
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		
2.7	2.8	**															
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	20	19	18	17	16	15	14	13	12	12	11	9.7	9.0	8.4	7.7		
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
	2.8	2.9	2.9	3.0													

* Lanthanide series, ** Actinide series

Measured, Calculated

Fig. 1 水溶液中 Al-U の理論検出下限 (100 秒)
Lower Limit of Detection for Al-U in Aqueous Solution (100 sec)

再現精度

Preparation of Repeatability

測定元素のスペクトル強度 (NET, BG) から、以下の計算式によりそれぞれ理論再現精度 (1σ) を算出しました。結果を Table 1 に示します。

$$\sigma = \frac{C}{NET} \cdot \sqrt{\frac{NET+BG}{A \cdot T}}$$

強度 [cps/μA], C: 水溶液中濃度 [ppm],
A: 電流値 [μA], T: 積分時間 [sec]

蛍光 X 線スペクトル

X-Ray Fluorescence Spectrum

測定元素の蛍光 X 線スペクトルを Fig. 2 に示します。Si など軽元素も大気雰囲気では検出および分析が可能です。

まとめ

Conclusion

大気雰囲気では一般に軽元素の検出、定量分析が難しいと考えられていますが、Si で数百 ppm ~ Ca で 1 桁 ppm など十分に分析が可能です。

また重元素も、As で 1 ppm 以下、再現精度も 1 % 以下が得られます。

よって、水溶液と同様に樹脂 (成型, 粉末)・フィルムなどの有機材料中の添加元素についても同等の性能が得られます。

さらに、鉄・非鉄製錬スラグ中の Cr, Fe, Cu, Zn など、特定の元素の管理分析に応用できます。

EDX-LE に搭載している検出器は Si-PIN 半導体型で、Si(Li) 半導体型や Si-ドリフト半導体型に比べスペクトル分解能がやや異なるものの、以上のように装置トータルとしての分析性能はそれらを搭載した装置と比肩します。

Analytical Conditions

Instrument	: EDX-LE
Elements	: Al, Si, P, Cl, K, Ca, Cr, Ni, Zn, As, Se, Ru, Rh, Cd, Sb, Ba, Sm, Pb
Analytical Group	: Qual-Quan
X-ray Tube	: Rh target
Tube Voltage[kV]	: 15(Al-Cr, Ba, Sm), 50(Ni-Sb, Pb)
Current[μA]	: Auto
Primary Filter	: without(Al, Si, P), #1(Ru, Rh, Cd, Sb), #2(Cl, K, Ca, Cr, Ba, Sm), #4(Ni, Zn, As, Se, Pb)
Collimator[mmφ]	: 10
Atmosphere	: Air
Detector	: Si-PIN
Integration Time[sec]	: 100
Dead Time[%]	: Max40 %

注 1) これら性能は材質 (主成分) や共存元素により変動するため一概ではありません。

注 2) 機能追加キット (オプション) を導入ください。

Table 1 理論再現精度 (1σ)
Theoretical Precision of Repeatability

元素	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Cr	Ni	Zn
濃度[ppm]	50,000	1,000	1,000	971	1,000	1,000	1,000	100	100
標準偏差[ppm]	891	97.9	38.3	21.7	8.79	5.13	2.58	1.21	0.85
変動係数[%]	1.8	9.8	3.8	2.2	0.88	0.51	0.26	1.2	0.85

元素	As	Se	Ru	Rh	Cd	Sb	Ba	Sm	Pb
濃度[ppm]	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
標準偏差[ppm]	1.78	1.68	2.86	3.87	4.00	5.56	8.85	6.04	2.46
変動係数[%]	0.18	0.17	0.29	0.39	0.40	0.56	0.89	0.60	0.25

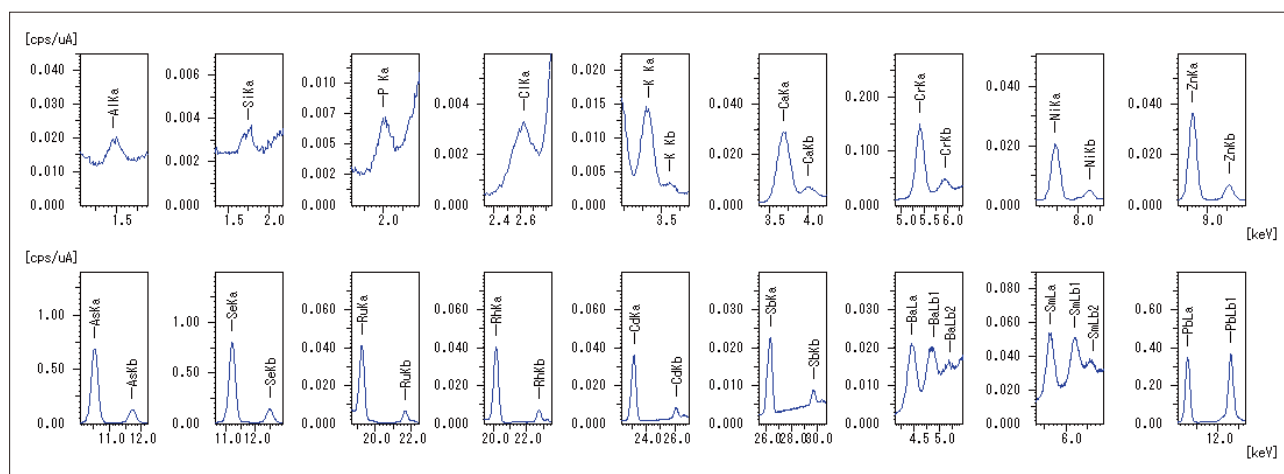


Fig. 2 測定元素の蛍光 X 線スペクトル
X-Ray Fluorescence Spectrum of Measured Elements

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2013年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。