

Application News

No. **X249A**

X線分析
X-ray Analysis

EDX によるフッ素 (F) の定量分析

Quantitative Analysis of Fluorine (F) by EDXRF

フッ素化合物は、難燃性、撥水性、防汚性、耐熱性など、あらゆる特性を持つ物質で、日用品から半導体まで幅広い分野で利用されています。しかしながら、1980年代以降、オゾン層破壊や地球温暖化、生体蓄積性などの問題が指摘されるようになり、法規制や自主規制が強化されるようになりました。

現在多くの企業ではこのような環境問題・安全性に対応し、代替フロン利用やパーフルオロオクタン酸 (PFOA) などの対策品の開発を行い、製品化が進められています。

これら製品やテストピースの EDX-800HS による分析例として以下2例を紹介します。

- (1) 撥水処理した布帛のフッ素含有撥水剤の濃度定量
- (2) 樹脂、食品、薬品などを代表して、粉末中 F の検出下限値と定量精度

T.Nakao S.Watanabe

(1) 撥水処理した布帛のフッ素含有撥水剤の濃度定量

Quantitation for the Content of Fluorine Contained Water-Repellent Its Treated on Fabric

試料

Sample

フッ素含有撥水剤（以下撥水剤）を、布帛に処理したもの (Fig. 1)。処理量は 100 g/m² で、処理後の付着量は 5.3 g/m² です。

（膜厚は約 1 ~ 1.3 μm：レーザー顕微鏡による観察）

撥水剤の添加濃度を変えた標準試料について Table 1 に示します。また、未知試料として試料 A を定量分析しました。



Fig. 1 フッ素含有撥水剤を処理した布帛
Fabric Treated F-Contained Water-Repellent

Table 1 撥水剤の添加濃度
Content of Water-Repellent

標準試料	濃度 [%]
①	0
②	3
③	7
④	14

F の定性プロファイル

Qualitative Profile of F

標準試料および未知試料 A の定性プロファイルを重ねあわせを Fig. 2 に示します。0.5 KeV 付近に検出されるピークは撥水剤または布帛に含まれる酸素のピーク (OKα) です。

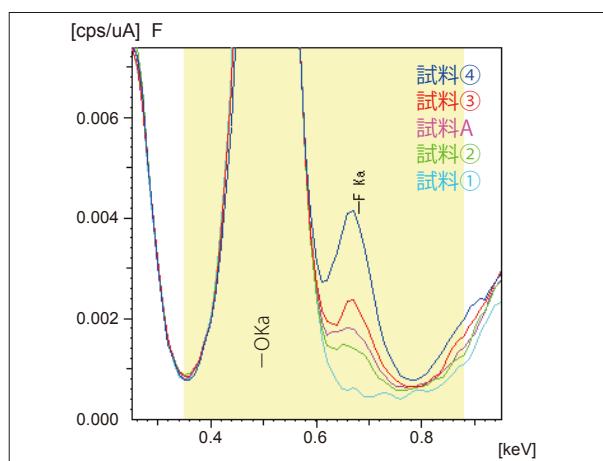


Fig. 2 FK αのプロファイル
Profile of FK α

検量線法による定量分析

Quantitative Analysis by Calibration Curve

標準試料 4 点による F の検量線を Fig. 3 に示します。正確度は積分時間 400 [秒] において 0.052 [%] です。

この検量線法による未知試料の定量分析結果を Fig. 4 に示します。撥水剤の濃度として 4.68 % で、標準偏差 0.15 % (変動係数 3.2 %) の精度で可能であることが判ります。

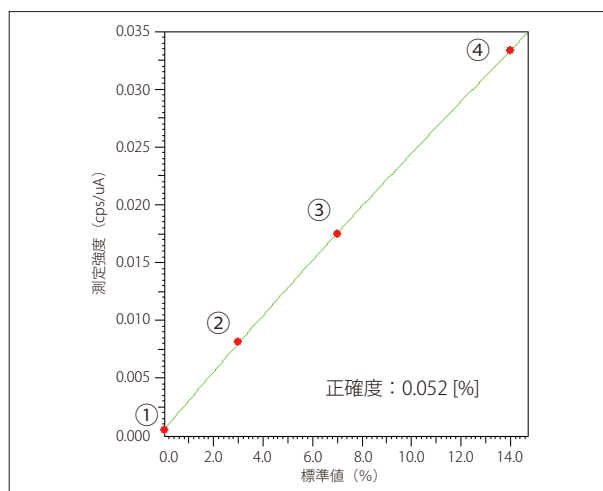


Fig. 3 撥水剤の検量線
Calibration Curve for F-Contained Water-Repellent

分析対象	分析結果	(標準偏差) 処理計算	分析線	強度
F	4.682 %	(0.148) 定量-EC	F Kα	0.0121

Fig. 4 試料 A の定量分析結果
Quantitative Result of Sample A

■フッ素化合物の膜厚定量

Quantitative Analysis of Fluorine Resin Film

フッ素樹脂 (CF₂) 膜厚の検出下限および定量上限を Table 2 に示します (BG-FP 法理論強度計算による)。また X 線強度と膜厚の関係を Fig. 5 に示します。

Table 2 フッ素樹脂膜厚の検出下限および定量上限
Lower Limit of Detection and Upper Limit of Quantitation of Thickness for Fluorine Resin Film

検出下限	2.0 [nm]
定量上限	2.7 [μm]

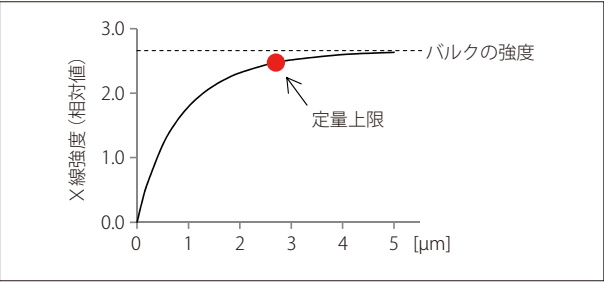


Fig. 5 フッ素樹脂膜の X 線強度と膜厚 [μm] の関係
Correlation between X-ray Intensity and Thickness

(2) 粉末中 F の検出下限値と定量精度

Lower Limit of Detection and Precision for Fluorine in Powder

■標準試料

Standard Sample

セルロース粉末にフッ化リチウム (LiF) 粉末を添加し、十分に混合した後、加圧成型によりブリケットを作製しました。F の含有量は Table 3 に示す 3 水準です。



Fig. 6 セルロース粉末のブリケット
Briquette of Cellulose Powder

Table 3 標準試料
Standard Sample

No.	F 含有量 [ppm]
①	0
②	2,500
③	5,000

■F の定性プロファイル

Qualitative Profile of F

標準試料 3 点のプロファイルを重ねあわせを Fig. 7 に示します。

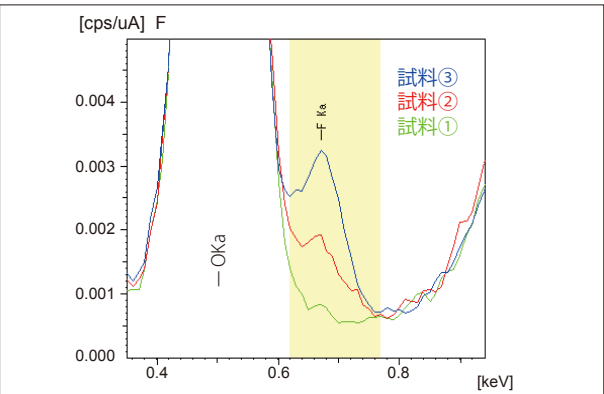


Fig. 7 F Kα のプロファイル
Profile of F Kα

■検量線

Calibration Curve

試料 3 点による F 検量線を Fig. 8 に示します。正確度は、積分時間 300 [秒] において 84 [ppm]、理論検出下限は 500 [ppm] と、1 % 以下で定量可能であることが判ります。

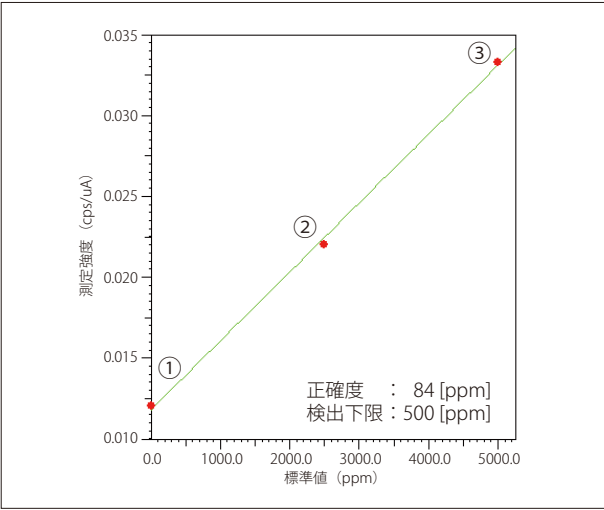


Fig. 8 セルロース粉末中 F の検量線
Calibration Curve for F in Cellulose Powder

■再現精度

Precision of Repeatability

試料③ 5,000 ppm の単純 10 回繰り返し再現性試験結果を Table 4 に示します。

Table 4 再現精度
Precision of Repeatability

平均値	5,066 [ppm]
標準偏差	182.6 [ppm]
変動係数	3.6 [%]

■まとめ

Conclusion

一般に EDX では困難と考えられている軽元素のフッ素も、組成定量において 1 % 以下で可能です (ただし重元素中では困難な場合もあります)。またフッ素化合物薄膜では主成分であることもあり感度良く測定できるため、組成分析におけるほど重元素との差はなく、薄い膜でも十分可能な場合が多いです。

Analytical Conditions

Instrument	: EDX-800HS
Elements	: F (Kα)
Analytical Group	: Working Curve
X-ray Tube	: Rh target
Tube Voltage-Current	: 15 [kV]-Auto [μA]
Primary Filter	: Without
Collimator	: 10 [mmφ]
Atmosphere	: Vacuum
Detector	: Si (Li)
Integration Time	: (1)400/ (2)300 [sec]
Dead Time	: Max 25 [%]

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

A 改訂版発行: 2013年2月
初版発行: 2012年12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。