

Application News

No. X264

X 射线分析

铋青铜中铅的定量分析 —共存元素·形状修正、与 AA 的比较—

以往的铜合金中有时会添加铅 (Pb)，近年来，随着 RoHS 等环境有害物质管控标准的出台，铋 (Bi) 开始逐渐取代铅。在荧光 X 射线分析中，由于 Bi 会干扰 Pb (光谱重叠)，因此，低含量的 Pb 有时无法确保足够的定量精度，针对该问题，通过共存元素进行重叠校正的校准曲线法是有效的。

金属样品一般会对经切削、研磨的平面进行测量，但有时也会遇到碎末和配线等不规则样品。对于具有共存元素的不规则样品，需要在前述重叠校正的基础上，加上形状修正。

本文将通过与 AA (原子吸收) 分析相比较，为大家介绍对平面样品和碎末样品在使用上述修正时的定量分析精度进行验证的实例。

K. Hori, S. Ueno

■ 样品

1. 铋青铜 4 点 (MBH: 32X SEB1,2,4,5) 以及纯铜
2. 含量 (认证值)

表 1 Pb, Bi, Se 含量

样品 No.	SEB No.	Pb		Bi		Se	
		认证值	不确定性	认证值	不确定性	认证值	不确定性
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. 形状铸锭 40 mm φ × 18 mm H

■ 元素

Pb : 微量定量

Bi, Se : 共存元素修正 (重叠校正)*

* 因为 Pb 中 Bi 和 Se 的光谱相邻重叠

Rh : 内标校正

■ 通过平面样品的校准曲线法进行的定量分析

通过校准曲线法进行了定量分析。

1. 样品前处理

用车床切削平面部表面，经乙醇超声波清洗后，对其进行测量。样品如图 1 所示。

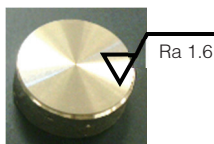


图 1 车床切削后的样品

2. 校准曲线

使用五块标样制作了校准曲线。Pb、Bi、Se 的校准曲线如图 2 所示。对 Pb 使用了共存元素 Bi 和 Se 的重叠校正 (dj 法)。根据准确度以及背景强度的理论统计变化计算的检测下限如表 2 所示。

可知 Pb 校准曲线中 Bi 的重叠较大。在校准曲线 0 ~ 0.268% 的范围内，准确度为 0.0029%，十分良好。

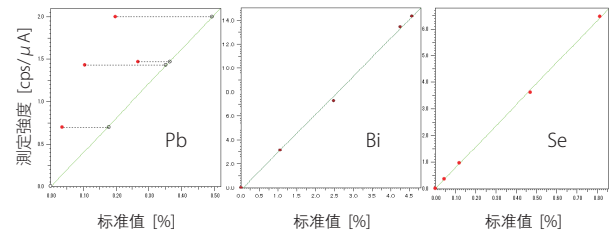


图 2 Pb, Bi, Se 校准曲线 (零点: 纯铜)

表 2 校准曲线准确度、检测下限 [wt%]

	Pb	Bi	Se
准确度	0.0029	0.075	0.0079
检测下限	0.0015	---	0.00063
		(因为含量高)	

3. 定量分析、再现性试验

取样品 No. ③，通过单纯重复 2. 项中校准曲线的定量分析进行了再现性试验。结果如表 3 所示。

表 3 No. ③的定量分析、再现性试验结果 [wt%]

	Pb	Bi	Se
平均值	0.0368	2.35	0.122
标准偏差	0.0012	0.043	0.0075
变异系数 [%]	0.0012	0.18	0.62

■ 切削碎末的形状修正定量分析

为在碎末的状态下进行测量，校准曲线使用了对形状修正有效的内标校正 1) 2)。校准曲线样品采用了前述的平面样品。

1. 样品

表 1 No. ① ~ ④ 的切削碎末

2. 前处理

乙醇的超声波清洗

3. 设置



图 3 切削碎末

使用贴有 5 μm 聚丙烯薄膜的样品容器，将碎末平放其中，使覆盖的分析径变为 10 mm φ。

4. 校准曲线

制作了如图 2 所示的校准曲线（图省略）。测量仪（纵轴）为用 Pb、Bi、Se 的分析射线强度分别除以 RhK α 散射射线强度的强度比（内标校正）1) 2)。准确度和检测下限如表 4 所示。可知其与平面样品处于相同水平。

	Pb	Bi	Se
准确度	0.0038	0.11	0.0057
检测下限	0.0018	--- (因为含量高)	0.00075

5. 定量分析、再现性试验

取样品 4 点，通过单纯重复定量分析进行了再现性试验。Pb 的结果如表 5 所示。

样品	①	②	③	④
平均值	0.0368	2.35	0.122	0.242
标准偏差	0.0012	0.043	0.0075	0.0016
变异系数 [%]	0.0012	0.18	0.62	0.68

6. 通过 AA 进行的分析

将碎末溶于酸中，通过 AA 进行了分析。

(1) 前处理

酸溶解步骤如图 4 所示。

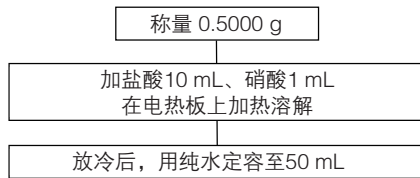


图 4 酸溶解步骤

(2) 测量方法

结构测定（校准曲线法）

(3) 校准曲线样品

Pb 5, 10, 20, 30 mg/L (HCl 20%、HNO₃ 2%)

(4) 测量结果

样品	①	②	③	④
固体中浓度	0.187	0.0995	0.0354	0.266

7. EDX 与 AA 的比较

两机种对认证值的相对误差如表 7 所示。虽然相对于 AA 的约 5%，EDX 的最大相对误差显得略高，接近 10%，但其具有能在碎末状态下直接简便分析的优点，根据目标精度，可用于对管理标准的判定。例如，在针对环境负荷物质的管理标准中，判定阈值设置为 0.07 wt% 时，根据以下公式，样品③没有超出管理标准（参考表 5）。

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

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

测量条件

EDX

装置	: EDX-8000/(7000)
元素 - 分析射线**	: PbL β 1, BiL α , SeK α , RhK α
分析法 / 形状修正	: 校准曲线法 / BG 内标校正 ^{1) 2)}
检测器 / X 射线管球	: SDD/Rh 目标
管电压 - 电流	: 50 [kV]-Auto [μA]
准直器 / 初级过滤器	: 10 [mm φ] / #4
测定气氛	: 空气
积分时间 / 死区时间	: 600 [秒] / 最大 30 [%]

AA

装置	: AA-7000
分析波长	: 283.3 nm
狭缝宽度	: 0.7 nm
电流值	: 10 mA
点灯模式	: BGC-D2

** 分析线

Pb, Bi 的原子序数相邻，因此其各 X 射线荧光光谱也相邻并重叠。除此以外，在 As 和 Se 共存的情况下，PbL α 线与 AsK α 线重叠，PbL β 1 线与 SeK β 线重叠。虽有选择 PbL β 1 线作为分析线，但因为与 SeK β 线和 BiL β 4 线重叠，因此采用了 Se 和 Bi 的重叠校正。分析线 PbL β 1 附近的剖面图如图 5 所示，作为参考的能量值如表 8 所示。

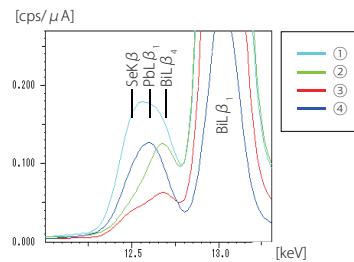


图 5 分析射线的光谱

表 8 分析线和相邻线的能量（参考）

荧光 X 射线	能量 [keV]
AsK α	10.53
PbLα₁₍₂₎	10.55
BiL α ₁₍₂₎	10.84
SeK β	12.50
PbLβ₁₍₂₎	12.61
BiL β ₄	12.69
BiL β ₁₍₂₎	13.02

总结

在对与铋共存的低含量铅进行定量时，确认了重叠校正的有效性。此外，由于通过对切削碎末使用形状修正能得到足够的精确度，因此可在不规则样品的较多的 RoHS 分析的管理中应用。由于上述方法的灵活性，根据目的和用途（精度、样品形状、时间、前处理等）的不同，也可将其应用到其他的元素和材料分析中去。

1) 岛津应用新闻 X222, X246

2) 越智宽友, 中村秀树, 渡边信次: X 射线分析的进步, 38, 191 (2007)



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。