

特別講演

化学計測技術の高度化に関する研究

大河内春乃
Haruno Ohkochi

金属材料技術研究所 特別研究官

Development of Chemical Analysis of Metals

1 はじめに

時代の“demand-pull”と“technology-push”により材料及びプロセス技術の発展は目覚ましい。プロセス技術の発展は清浄鋼をもたらした。材料の進歩及び高純度化は、分析技術の高度化を必要とし、高精度化・高感度化に対する要望は止まるところを知らない。Boumans¹⁾が過去40年間にわたる分光分析の歴史の論文を発表しているが、各種原子スペクトル分析の発展のめざましさは近年の大きな特徴である。

真値を追求する化学分析では、対象試料・定量元素・分析目的に適合した分析設計が重要となる。著者は永年にわたり、鉄鋼業の基盤技術として重要な化学分析技術の研究を遂行してきた。研究分野は黒鉛炉原子吸光分析 (GF-AAS)、ICP発光分析 (ICP-AES)、蛍光X線分析 (XRF)、発光分光分析、グロー放電質量分析 (GD-MS)、ICP質量分析 (ICP-MS)、ガス分析及び分離分析等の多岐にわたる。それらの中からいくつかを紹介させて頂く。

2 化学計測技術の高度化

L'vovプラットフォーム (PF) の適用による高感度・無干渉GF-AASに関する著者らの成果²⁾は、日本鉄鋼協会分析部会化学分析分科会において評価され研究費が与えられた。その結果、小林ら³⁾がGF-AASの鉄鋼分析系統化を確立した。

ICP-AESでは基礎的研究から実用分析法まで広範囲の研究を進めた。重要な課題である試料導入法の研究を実施すると共に高感度測光法の追求を行った。

固体試料直接導入法としてスパークアブレーションの研究^{4),5)}にいち早く着手した。スパーク発光分光分析に比較し、ダイナミックレンジが5桁の直線性に優れた検量線を得ると共に、特に、高速度鋼等に見られる析出物等による異常値の発生が起こらないことを見出した。励起にかかわるプラズマ容積の違いに起因していると考えられる。

試料導入の高効率化の観点からフローインジェクション (FI) / ICP-AESによる鉄鋼中sub ppmのSの研究を行った⁶⁾。本FI法はマトリックス (Mx) 元素からの分離・濃縮系 (酸性アルミナマイクロカラム) が組込まれているため濃縮係数が高く、かつマイクロインジェクションにより導入効率が向上する。還元蒸留メチレン青吸光度法と原理のことなる超微量Sの基準定量法が要望されている。その観点より意義あるものである。

その他、水素化物導入法⁷⁾、耐フッ化水素酸導入システム⁸⁾等による研究を行った。

ICP-AESにおける高感度測光法と技術の高度化を目指し、技術的に現在実行し得るあらゆる観点から徹底的に追求することを目的として研究を実施した。スペクトル干渉の解決に高分解能エッセル型分光器を導入し、プラズマの観測方向をコンピュータコントロールで縦軸方向 (End-on) と横軸方向 (Side-on) から観測出来るように改良した。End-onにより顕著な高感度化を達成した⁹⁾。1991年国際会議で発表後間もなく縦軸方向観測装置が数社から市販されるに至っている。本法に時間分解／加熱気化導入 (ETV) 法の適用の研究¹⁰⁾を実施した結果、更に著しい高感度化に成功した。ETV/ICP-AESに時間分解を適用した例はいまだ見られないが、後述のように興味深い効果が得られ、今後の発展が期待される。その後、中村ら¹¹⁾はロングトーチの適用によりEnd-on測光の一層の高感度化を達成している。

XRFにおいては「理論 α 係数法」及び「ファンダメンタルパラメーター (FP) 法」のMx効果補正法が、当時未だ実用分析に適用されていなかった。その有用性にいち早く着目し、精度・正確さに優れた各種分析法を確立した。

発光分光分析における試料調製法の研究として、高周波溶解遠心鑄造法により興味深い成果が得られた¹²⁾。その研究は発光分光分析における検量線の一元化へと発展した¹³⁾。例えば、強靱鋼・工具鋼・高速度鋼中N、S、C、Mo、Si、Ni、Mn、Cuの検量線を一元化することを可能とした¹⁴⁾。本研究において、鉄鋼中Nが発光分光分析で良好な結果を

与えることを、当時既に見出している。検量線の一元化の研究はほとんど行われていないが、一つの研究方向を示唆するものと考ええる。

鉄鋼中超微量Bの定量法として、ICP-AESの研究¹⁵⁾、及びGD-MS・スパーク質量分析・吸光光度法の比較研究¹⁶⁾等がある。また、希土類元素中微量希土類元素分析は化学分析の中でも非常に困難な課題であるが、GD-MS¹⁷⁾及び高分解能エッセル型分光器ICP-AES¹⁸⁾により有用な成果を上げた。

ガス成分分析の研究としては、燃焼—赤外線吸収法によるS定量^{19),20)}の他、不活性ガス融解赤外線吸収法によりO定量^{21),22)}の研究を行った。高純度鉄中低ppmレベルのO定量に重要なブランク値の低減化に成功した²²⁾。本成果は特許の取得につながった²³⁾。

3 黒鉛炉原子吸光分析

1978年L'vovは熱的に理想的な原子化を目的とするPFを提案した。近年のエレクトロニクスを駆使し、高速昇温($\text{ca.}2000^\circ\text{C s}^{-1}$)により、PFの機能を十分生かす無干渉原子化(Stabilized Temperature Platform Furnace)法を1981年Slavinが開発した。金属分析分野では本法が活用されていなかった。超微量分析に際しては、出来るだけ前処理をせずに試料分解後直接定量することが望ましい。STPF法の適用に着目し一連の研究を遂行した。

Ni基超耐熱合金(Ni基合金)中の低融点金属不純物合金はクリープ破断寿命等を低下させるため、米国航空宇宙局では厳しい規格を定めている。当研究所では既に、Ag、Al、Bi、Pb、Sn、Sb、Te、Ga、As、Bi、In、Zn、Seの各超微量定量法を報告した²⁾。Sb~SeはSTPF法を適用したが、一連の研究を通しその目覚ましい効果が実証された。従来は検量線に標準試料を必要とした。しかし、本法はMxのNi溶液に定量元素の標準溶液を添加する検量線で、多種類のNi基合金分析に対応可能である汎用性のあるものである。これらの成果は小林²⁾が解説しているが、鉄鋼分析においてもSTPF法により優れた定量法が確立された。

3.1. 微量分析

近年の超微粒子、蒸着膜等特殊材料の研究の進展と共に微量試料分析が要求されるようになった。そこで、1mg程度の微量鉄試料をテフロン密閉容器(23cm³)内で一定量の希酸溶液で分解し直接定量することを検討した²⁴⁾。高精度微量電子天秤(読み取り限度1 μg 、標準偏差 $\leq 1\mu\text{g}$)による正確な質量測定、少量溶液での定容化、試料分解時の溶液揮散の抑制等が重要となる。揮散の有無の評価は試料分解前後の質量測定と、モニター元素Auの添加

で行った。粒界偏析を起こしやすいAs、Sn、Sbと固溶性の良いNi、Cr、Coを検討し、1mg鉄試料でppmオーダーの10元素程度の定量を可能とした。本研究で使用したJSS CRMsの高純度鉄認証標準物質等は1mgの使用量でも認証値と良い一致を安定して与えることが判明した。NIST CRMsでは、通常、最小使用量を20mgとしている。本法は①認証標準物質の最小使用量の確認、②異同分析、③高付加価値の新材料分析、④マクロ偏析の有無、等に有用である。

3.2 高濃度マトリックスからの高効率原子化法

検出限界(LD)を改良するには固体試料直接分析が望ましい。しかし、試料の不均一性及び検量法等の問題がある。一方、測定時に高濃度試料溶液を用いることによりLDの向上が期待され、発展的には固体試料直接分析における検量法の解決の可能性も考えられる。以上の観点より、Mx元素としてFe(m.p.1535 $^\circ\text{C}$ /b.p.2750 $^\circ\text{C}$)を用い、定量元素として蒸気圧の異なるCd(321/765 $^\circ\text{C}$)、Tl(302/1457 $^\circ\text{C}$)、Ni(1455/2732 $^\circ\text{C}$)、Pd(1554/3167 $^\circ\text{C}$)、Pb(327.5/1744 $^\circ\text{C}$)、Mn(1244/2097 $^\circ\text{C}$)、及びCo(1494/3100 $^\circ\text{C}$)を選定して高濃度Mxからの高効率原子化を系統的に検討した²⁵⁾。Mx濃度と定量元素のLDの関係は、蒸気圧の高いCdではFe濃度が増加しても感度及びLDはFe濃度に比例して向上し、かつ精度に影響がなかった。蒸気圧がほとんどFeと同じNiでは、Fe濃度が5g/l¹に対し40g/l¹ではLDは4倍程度の向上で、正の相関が見られた。Mxが高融点のZr(1857/3578 $^\circ\text{C}$)及びMo(2610/5560 $^\circ\text{C}$)の場合も同様な結果が得られた。これらの結果から原子化機構を考察した。

4 ICP発光分析

ICP-AESは主成分分析にも有用である等多くの優れた利点を持つ。高分解能エッセル型分光器の適用、CCD(Charge Coupled Device)及びCID(Charge Injection Device)の2次元固体検出器の搭載等が加速されているが、分析線選択、スペクトル干渉等の点でも有利である。多分析線分析(multiple line analysis)も可能となり、古いアーク発光分析の方法論が再び脚光を浴びようとしている¹⁾。新しい発展と共に、ICP-AESの多機能性、信頼性、比較的安価等の利点は原子スペクトル分析に新展開をもたらす可能性がある。

4.1 縦軸方向観測ICP発光分析

測光条件の最適化は第一の検討課題であり、重要パラメーターは観測高さ、プラズマ出力及びキャリアーガス流量等で、これらが相互に影響しあう。End-onにより光量の増

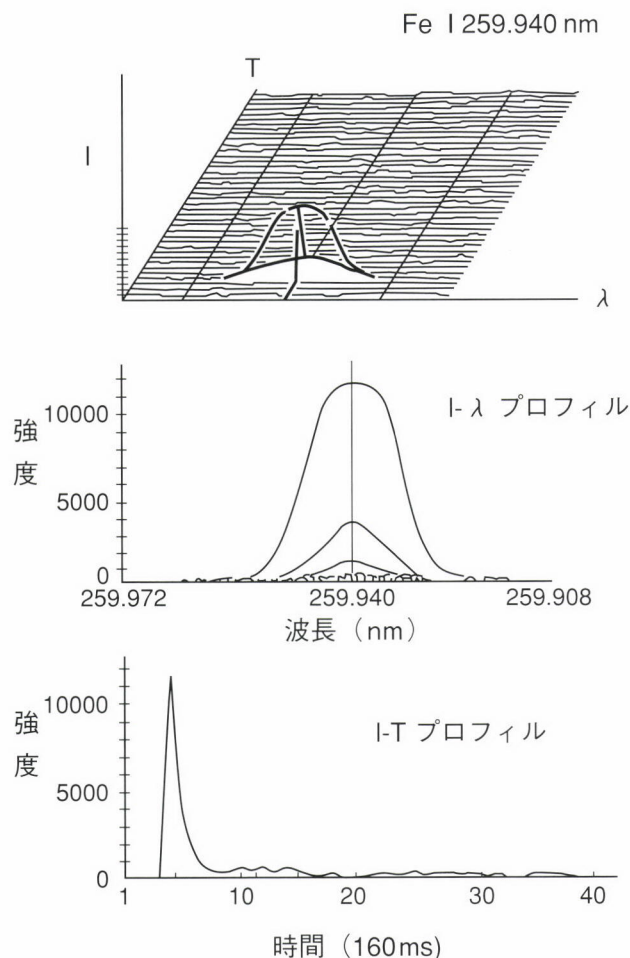


図1 I (強度) - T (時間) - λ (波長) 測光法

加と共にプラズマ周辺の発光 (Ar再結合、分子発光等) の観測系への導入が低減され、SN比の向上が期待される。更に、プラズマ条件の最適化が容易になることも考えられる。波長210 nm~770 nmの範囲の24元素を選んで双方同一の実験的条件で比較検討した。End-onでは感度の著しい増加と共にBG強度も増加した。BEC及びBGノイズは全元素が改善された。LD (3σ) は5~25倍向上し、0.10 mg l⁻¹におけるRSDsは3%以下と良好であった⁹⁾。

4.2 時間分解/加熱気化導入/ICP発光分析

ネブライザー方式は試料溶液の導入効率が低い。そこでm.p.及びb.p.が高く昇温速度が大で耐久性のあるWポートを使用しETV法を検討した¹⁰⁾。測光法は図1に示すI (強度) - T (時間) - λ (波長) 法の時間分解法を研究した。対象元素は、m.p.とb.p.の差の大きい元素 (Fe、Al)、及び、小さい元素 (Mn、Cr) を選び、気化特性を検討した。その結果、LDはICP-MSのオーダーに接近した。蒸発物質の化学種をX線マイクロアナライザーで同定した。

(1) Wポート中不純物鉄と試料溶液中鉄の時間分解：添加したFeとポート中に含まれる不純物のFeのピークの出現時間が明瞭に分離された。これは後者が蒸発エネ

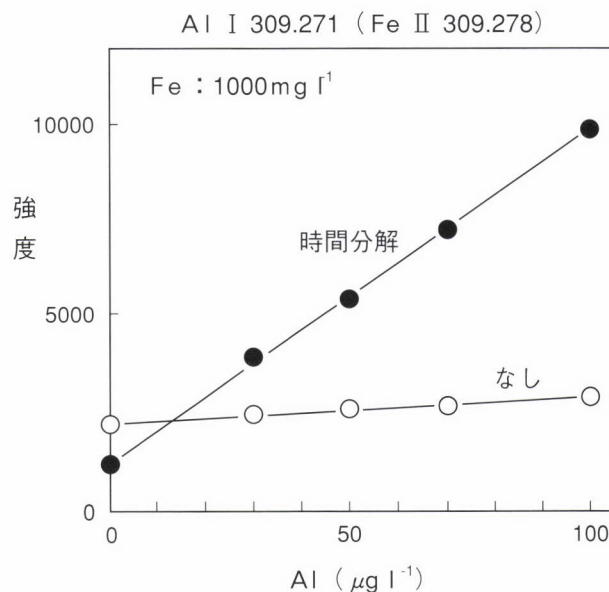


図2 鉄溶液中アルミニウムの検量線

ルギーの他に拡散エネルギーを必要とし、それが時間差となって現れることに起因すると考えられる。ポート中の不純物の除去には空焼きを多数回行う必要があり、炉材の寿命に影響する。時間分解法を用いれば、影響がなくなる利点がある。

- (2) Fe中Alの時間分解：Al I 309.271 nm (AlCl₃; b.p.182°C) とFe309.278 nm (FeCl₃·6H₂O; b.p.280°C) の波長差は0.007 nmである。図2に時間分解法と従来法の検量線を示す。LD (n=10, 3σ) は2.4 μg l⁻³、またAl70 μg l⁻³のRSDは10.1%であった。Side-onではこのような微量域の分離は非常に困難で、End-onの効果が良く現れている。
- (3) Mo中のMnの時間分解：Mn II 259.373 nm (MnCl₂; b.p.1190°C) とMo II 259.371 nm (MoCl₅; b.p.268°C) の波長差は0.002 nmである。I-T曲線は図3に示すようにMoとMnの分離が極めて明瞭であった。

5 蛍光X線分析

Mx効果の補正にde Jonghの「理論α係数法」及び「FP法」の適用による研究を行った。理論α係数補正法を金属直接分析としては、Ni基合金²⁶⁾、及びチタン合金²⁷⁾、ガラスビード/XRFとしては含Nbスラグ²⁸⁾、Ni基合金²⁹⁾、チタン合金²⁷⁾、及び酸化物超電導体³⁰⁾に適用し良好な結果を得た。

FP法は最小限1個の多元素認証標準物質で分析可能という利点がある。自家製多元素基準試料を作製し、Ni基合金²⁶⁾及びチタン合金²⁷⁾分析に適用し良好な結果を得た。また、ガラスビード法によるチタン合金³¹⁾分析においても1個の検量線用ガラスビード試料により良好な結果を得た。

ガラスビード法は試料形状が一定の必要がなく、検量線の作成が標準溶液で調製出来る。本研究では、試料を酸で

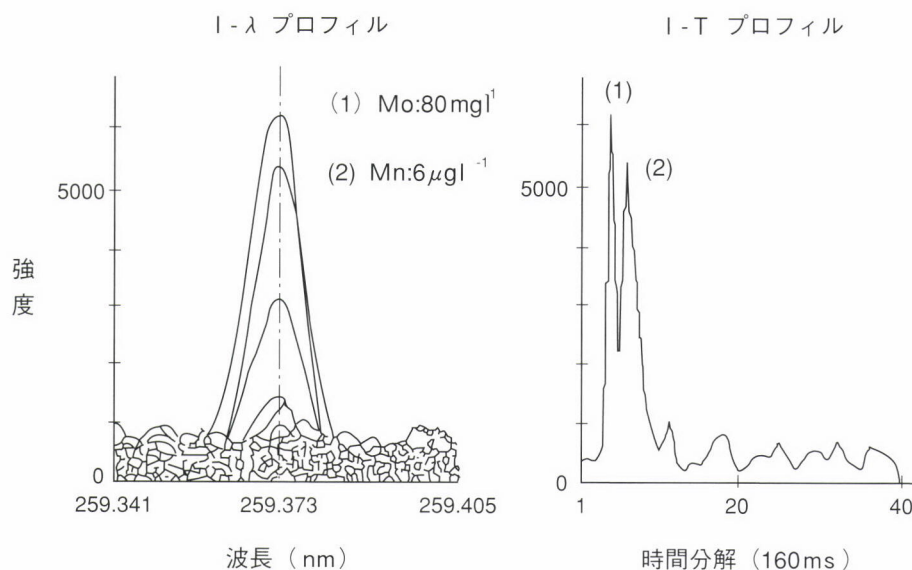


図3 モリブデン溶液中マンガンプロフィール

分解し、蒸発乾固後加熱し一部分酸化した塩の状態で良好なビード試料を作製可能とした。更に、希釈率の低下による感度低下を防ぐことを試みた。例えば深海底質土分析³²⁾では、試料2gに融剤0.4gで良好なガラスビードの作製を可能とした。従来、ガラスビード法は10倍希釈等が行われ、一方、希釈率を高くすることによりMx効果がなくなるという考えで補正せずに定量がされていた。著者らの研究では補正を行うことで、湿式化学分析の精度及び正確さに匹敵する各種分析法を確立した。

酸化物超電導体の研究では少量試料でガラスビード (φ 12mm) の調製を可能とするPt-5%Au融解鋳込み兼用型をつぼを新たに考案した。La系、Y系、Bi系、Tl系及びNd系酸化物超電導体の13元素の定量法を確立した。毒性が強く、b.p.の低いTl₂O₃を含むTl系超電導体では400℃という低温でガラスビード試料を調製可能とした。

6 おわりに

栄えある日本鉄鋼協会浅田賞という大きな意義深い賞を授与下さいましたことに対し、関係各位の皆様に深甚なる感謝の意を表する次第である。

今、世界的に分析値の信頼性の確保が、単に科学の分野のみならず産業、医療、環境保全等の分野で非常にクローズアップしている。例えば、環境基準が制定され、モニタリングにより分析値が出されても、信頼性のないデータでは無意味である。ある国では隣国の分析所に依頼をすれば安価であるという理由で隣国への依頼が増加しているという。このような背景のもと、分析所間あるいは国家間で相互に分析結果を容認する必要性が生じている。分析方法の国際標準化と共に分析の品質管理が国際的動きとなってい

る。試験所の認定、国際品質保証規格 (ISO9000)、優良試験所基準 (GLP) 等が関係している³³⁾。

鉄鋼及び金属の化学分析に対する認識がこれほど高まってきたことは近年にないことである。一方、化学分析の空洞化が危惧されていた。上記の国際的動向はこれらに歯止めをかけるかもしれない。

引用文献

- 1) P.Boumans : J.Anal.At.Spectrom., 8 (1993) , p.767
- 2) 小林剛 : まてりあ, 33 (1994) , p.313
- 3) 小林剛, 長谷川信一, 吉岡孝之, 長谷川良佑 : 日本金属学会誌, 58 (1994) , p.789
- 4) 高橋且征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃 : 日本金属学会誌, 48 (1984) , p.418, 49 (1985) , p.463
- 5) 高橋且征, 中村佳右, 鈴木俊一, 大河内春乃 : 分析化学, 35 (1986) , p.662
- 6) K. Yamada, C. W. McLeod, O. Kujirai, H. Okochi : J. Anal. At. Spectry., 7 (1992) , p.661
- 7) O. Kujirai, M. Kohri, K. Yamada, H. Okochi : Anal. Sciences., 6 (1990) , p.379
- 8) O. Kujirai, K. Yamada, M. Kohri, H. Okochi : Appl. Spectry., 40 (1986) , p.962
- 9) Y. Nakamura, K. Takahashi, O. Kujirai, H. Okochi : J. Anal. At. Spectry., 9 (1994) , p.751
- 10) Y. Nakamura, K. Takahashi, O. Kujirai, H. Okochi : Anal. Sciences. 投稿中
- 11) 中村佳右, 高橋且征, 長谷川良佑 : 分析化学, No.11 (1996) 印刷中
- 12) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子 : 日本金属学会誌, 43 (1979) , p.146, その他3報

- 13) 鈴木俊一, 佐藤幸一, 中村佳右, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 47 (1983), p.211, その他4報
- 14) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 45 (1981), p.100
- 15) K. Yamada, H. Yamaguchi, O. Kujirai, H. Okochi: Materials Transactions, JIM., 32 (1991), p.480
- 16) M. Saito, F. Hirose, H. Okochi: Anal. Sciences., 11 (1995), p.695
- 17) 広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 77 (1991), p.598
- 18) Y. Nakamura, K. Takahashi, O. Kujirai, H. Okochi: J. Anal. At. Spectry., 5 (1990), p.501
- 19) 伊藤真二, 大河内春乃: 分析化学, 31 (1982), p.153
- 20) 郡宗幸, 伊藤真二, 佐藤幸一, 大河内春乃: 分析化学, 32 (1983), p.57
- 21) 吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 49 (1985), p.450, 49 (1985), p.469
- 22) 吉岡孝之, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 56 (1992), p.81
- 23) 大河内春乃, 吉岡孝之, 森本行俊: 特願平2・111264, 2. 4. 25 (1990)
- 24) 小林剛, 井出邦和, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 50 (1986), p.921
- 25) T. Kobayashi, K. Ide, S. Hasegawa, H. Okochi: Progress of Analytical Chemistry in the Iron and Steel Industry (Luxenburg), (1992), p.234
- 26) 伊藤真二, 佐藤幸一, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, 35 (1986), p.T33
- 27) 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順二, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 52 (1988), p.797
- 28) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, 34 (1985), p.T57
- 29) 佐藤幸一, 伊藤真二, 中村佳右, 大河内春乃: 分析化学, 36 (1987), p.T46
- 30) 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 79 (1993), p.948
- 31) 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 77 (1991), p.179
- 32) 佐藤幸一, 郡宗幸, 井出邦和, 堀田宏, 大河内春乃: 分析化学, 44 (1995), p.143
- 33) 柿田和俊: 第8回分析科学フォーラム「分析業務におけるQC&QA」, 日本分析化学会, (1996), p.7
久保田正明: 第7回分析化学フォーラム「分析値の信頼性の向上」, 日本分析化学会, (1995), p.27
(1996年5月31日受付)