



入門講座

分析試験法編-1

総論「元素を定量する」

吉川裕泰

NKK 基盤技術研究所
物性解析研究部

Hiroyasu Yoshikawa

Element Analysis in Iron and Steel

1 はじめに

鉄鋼材料の分析技術について分析専門外の研究者・技術者のための入門としてその概要を示し、材料研究等により有効な形で利用するための講座としたい。まず、本稿は総論として「元素を定量する」というタイトルで分析全体の概観を述べることにする。なお、本講座はこの総論をはじめ、鉄鋼分析技術に関する各種の技術を紹介する予定である。

2 「分析」とは

「分析」とは何を意味する言葉であろうか？

物質を構成する元素を分離(化学反応を利用する分離、分光学的なスペクトル分離学を用いて)し、そこから得られる情報をもとに物質を解析することと定義できようか。よって、鉄鋼材料の分析とは材料中に含まれている炭素、けい素、マンガンなどの元素を化学的または物理的に分離し、そこから得られる情報(存在の有無、または量的情報)をもとに材料を解析することになる。

分析は定性分析と定量分析の二つに大別できる。定性分析とは目的の元素または化合物が含まれているか否かを判断する方法であり、定量分析とはその量を求める方法である。

定量分析の中で(1)主成分分析、(2)微量分析、(3)超微量分析、といった言葉もよく使われている。(1)～(3)は分析目的成分の量的関係から使用されており、主成分分析とは文字どおり材料中の主成分(例えばステンレス鋼中のニッケル、クロム)の分析を意味し、0.01%以下 1 ppm程度の濃度の分析を微量分析、それ以下を超微量分析と呼ぶことが多い。主として鉄鋼材料全体に含まれている量を把握することが多いことから、元素分析とも呼ばれている。

一方、形態(状態)分析、局所分析といった言葉もよく用いられている。形態(状態)分析とは鉄鋼材料中の介在物、析出物をその組成と量を把握するための分析方法を意味し、局所分析とは材料表面・結晶粒界等の特定の位置(場所)における分析(元素分析、形態分析)という意味で使用されている。

また、化学分析、機器分析といった言葉もよく用いられている。化学分析とは純粹には全て化学反応式で記述できる(すなわち化学量論的に事象を取り扱うことができる)分析方法を意味するが、現在ではこれに加えて測定は機器分析であるものの装置校正(キャリブレーション)を純粹な物質などを用いている分析(後述する吸光光度法、原子吸光法など)もこの範疇に入れている。

一方、機器分析法とは相対的に分析値を求める方法を意味し、例えば固体発光分光分析(通称カントバック)や蛍光X線分析法がこれにあたる。これら機器分析法は認証標準物質(認証値は化学分析法で決定してある)によって分析装置を校正し、それに対して相対的に供試材の成分分析を行う。

表1 主な分析方法の原理

原 理	具体的な分析方法
(1)質量・容量の測定	重量法 滴定法
(2)電気化学的な測定	pH測定 導電率測定 電位測定 電量測定
(3)電磁波を測定	吸光光度法 原子吸光法 化学発光法 蛍光光度法 ICP(プラズマ発光分析)法 スパーク発光法 蛍光X線分析法 赤外線吸収法、質量分析法
(4)核反応の利用	中性子放射化分析法 荷電粒子放射化分析法

3 分析の種類

近代化学の発展は18世紀末のラボアジェによるものと言われているが、分析の発展も同じである。19世紀における化学反応論の基礎とそれに伴う分析方法(前述した純粋な化学分析法)の確立、さらには20世紀初頭から起こった量子論、X線や電子線の発見とその分析化学への応用による分光学の進歩が、現在の分析全般に寄与しており、鉄鋼分析もその一つである。

現在利用可能な分析法は非常に数多い。表1にその一例を示した。質量・容量を測定するもの、電気化学的なもの、電磁波(可視光、紫外光、赤外光、X線、電子線等)を利用するもの、核反応を利用するもの等、非常に多くの現象を分析方法に応用していることがわかる。

4 鉄鋼分析に利用される分析

本稿は元素を定量するをテーマとしているので、ここからは鉄鋼の元素分析法を中心に解説を進めることとする。なお、本講座で今後取り上げられる予定になっている方法についてはその概略を示すのみとしたい。

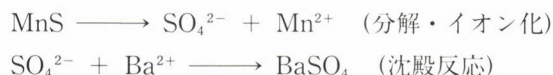
4.1 化学分析法

化学分析法とは化学反応として記述できる、すなわち化学量論的な絶対法と基準物質をベースとし測定は機器分析手法による相対法の2種類に大別できることは前述した。前者では重量法や滴定法が相当し、後者は吸光光度法等である。

4.1.1 重量法

鉄鋼材料を酸等で分解し、全元素をイオン化した後、分析目的元素のみを化学反応によって沈殿させ、固体として分離する。この沈殿をろ過操作等によってこし別けて、その質量測定から元素の濃度を求める方法である。

鉄鋼中の硫黄分析の例¹⁾を述べよう。分析試料を王水で分解・イオン化すると鋼中硫黄は硫酸イオンとなる。これにバリウムイオン(塩化バリウム溶液)を添加すると、白色の硫酸バリウム(BaSO_4)が直ちに生成し始める。この沈殿の質量を測定し、化学量論比から硫黄量を求める。反応式は以下のように記述できる。



4.1.2 滴定法

滴定法はその検出方法がいくつかある。代表的なもの

としてpH滴定(中和滴定もこの範疇)、酸化還元滴定、電位差滴定、導電率滴定および錯(錯体)滴定がある。鉄鋼材料の場合は酸化還元滴定および錯滴定が主として用いられている。滴定とは材料を酸等で分解・イオン化した後に分析目的元素のみと反応(酸化還元反応、錯体生成反応など)する物質(イオンまたは分子)を溶液としてビュレット等で滴下し、その当量(反応の終点)を電気化学的(pH、電位差等)に、または目視(錯体生成に伴う溶液の色の変化を判断する)で決定する方法である。この場合滴定に用いられるイオンまたは分子は第1次標準物質またはそれによって力価を決定してある物質である。

鋼中クロムの定量方法²⁾を紹介する。分析試料を酸等で分解した後、生成した3価クロムイオンを6価クロムイオンに酸化する。これを第一鉄イオン(モル塩を水に溶解したもので滴定(6価クロムの還元反応)し、還元に要した第一鉄イオン量からクロム量を反応のモル比に基づき求める。なお、ここで滴定に用いられるモル塩(硫酸第一鉄アンモニウム)は第一次標準物質ではないために、あらかじめその力価を第一次標準物質である二クロム酸カリウム(重クロム酸カリウム)を用いて決定しておく必要がある。

4.1.3 吸光光度法

溶液中に存在するイオンまたは分子に特定の光を照射すると物質の濃度に対応して光が吸収される現象を利用する方法である。一般には紫外・可視光が光源として用いられる。一定距離の中を光が通過するとき $A = -\log I/I_0 = \epsilon CL$ の関係(ここでA:吸光度、I:透過光の強度、 I_0 :入射光の強度、 ϵ :吸光係数、C:濃度、L:光の通過する層長、ランバート・ベールの法則)がある。

鉄鋼中のりん分析法³⁾を具体例としてその適用方法を述べる。試料を硝酸または王水で分解・イオン化した後、過塩素酸白煙処理によりりんを正りん酸イオンまで酸化する。これにモリブデン酸イオンを反応させるとモリブドリン酸錯体が生成する。この錯体は300nm付近で光を吸収する性質を持っており、錯体を酢酸ブチル等の有機溶媒に抽出して定量する方法がある。また、このモリブドリン酸錯体は2価のすずイオンで還元すると青色の還元錯体を生成することが知られており、これを780nm付近における吸光度を測定することで定量も可能である。これら方法は感度(錯体1モル当たりの吸光係数、一般にモル吸光係数と呼ばれる)が異なるために、予想濃度にあわせて分析方法を選択しているのが現状である。

4.1.4 原子吸光法

本方法も光の吸収を利用(利用する波長も紫外・可視領域

域)する分析方法である。前述の吸光光度法との相違点は吸光光度法が溶液中における分子・イオンの光吸収現象であるのに対して、本法は炎や高温(1000~3000℃程度)の雰囲気中で生成した原子蒸気の吸光を利用するものである。すなわち、溶液試料中に含まれるイオンを高温状態にすると原子蒸気層が形成される。この蒸気中にある原子を基底状態から励起させる波長の光を通過させてやると原子の数に応じて吸光現象が起こる。この吸光量から濃度を求めることができる。

理論的には前述の吸光光度法と同じランバート・ベールの法則が適用できる。分析可能な元素は金属元素が主であり、分析の操作性も良好である。

原子蒸気の作り方(加熱の方法)の代表的なものは以下のとおりである。一つは化学炎(フレイム、例えば、アルゴン-水素：約1000℃、空気-アセチレン：約2000℃、一酸化二窒素-アセチレン：約3000℃)による方法と、もう一つは黒鉛キューベットの加熱(小型の黒鉛キューベットに高電流を通じ、この時の抵抗加熱により瞬時に高温を得る)による方法がある。前者をフレイム原子吸光法、後者を黒鉛炉原子吸光法(フレイムレス原子吸光法)と呼んでいる。フレイム原子吸光法の装置概略を図1⁴⁾に示した。光源部、原子化部および測定部に大別できる。具体的には溶液試料をキャピラリーを通じて原子化部(フレイム中)へ霧化し、そこでの吸光現象を測定する。

一方、原子吸光測定時に試料中の共存元素がバックグラウンドの吸収を引き起こすことがある。すなわち、共存物質が加熱時に分子を生成し、測定対象元素の光を吸収することが主な原因となっている。このバックグラウンド吸収を補正しないと正しい分析値を得ることができない。補正方法としては重水素ランプ(3510nm以下の波長)、または強磁場中におけるゼーマン効果を利用する方法(全ての波長域)が主として用いられている。

原子吸光法による鉄鋼中の元素分析方法には例えば、マンガン以下18元素がJIS法⁵⁾として採用されている。通常は試料を塩酸・硝酸などの酸に分解後、そのまま分析に供される。分析可能濃度域は元素によって異なるものの、0.00X~2%程度まで定量可能である。

4.1.5 誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)およびICP質量分析(ICP-MS)法

ICP-AESおよびICP-MS法の詳細は今後本講座で解説予定であるので、ここでは簡単に述べる。図2に示したようにプラズマトーチにアルゴンを通じておき、誘導コイルに高周波を導くと、電磁誘導のために強力な電界が発生する。その結果としてアルゴン分子が電離されプラズマ状態

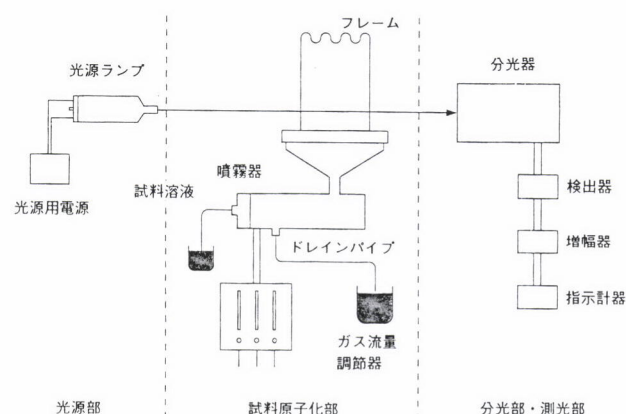


図1 フレイム原子吸光法の概要

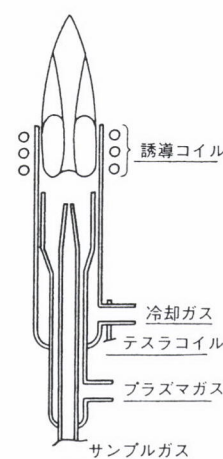


図2 トーチの構造

(温度8000~10000K)を生成することができる。ここに前述した原子吸光法と同じように溶液を霧化すると、プラズマの熱エネルギーによってほとんどの元素が発光する。この光を分光器で分光し、各元素特有の波長における発光強度から元素を定量する方法である。

一方、ICP-MS法はアルゴンプラズマ内で生成されるイオンを質量分析計に導き、そのイオン電流の強度を測定することによって各元素を定量する方法である。これら方法は金属、非金属関係なく多くの元素を同時に定量できる特徴を有している。

4.2 機器分析法

鉄鋼中の各元素の定量に主として用いられる機器分析法は固体発光分析法および蛍光X線分析法である。両者は1960年代に鉄鋼分析に適用されて種々の研究等により迅速にかつ多くの元素を同時に定量可能な方法として確立され、鉄鋼分析の生産性向上等に多くの成果をあげている。

なお、以降述べる分析方法については今後詳細な解説が予定されているため、ここでは概略を記すにとどめる。

4.2.1 固体発光分析法

分析試料と対極との間でスパーク放電を起こさせ、その時に発生する各元素特有の輝線スペクトル強度を光電的に測定し、濃度を求める方法である。

最近ではこの方法以外にグロー放電による発光分析も鉄鋼材料に適用されている。

4.2.2 蛍光X線分析法

RhまたはSc等のX線管から発生させた1次X線を分析試料に照射すると、各元素特有のX線(2次X線)が発生する。これを分光器で分光後、検出することで定量する方法である。分析機器には波長分散型およびエネルギー分散型の2種類がある。

以上述べた固体発光分析法および蛍光X線分析法は組成の類似した標準試料を用いた装置校正後の測定を行う相対的な分析方法である。

4.2.3 燃焼赤外線吸収法

鉄鋼中の炭素および硫黄分析に用いられる方法である。銅試料から採取したチップ状または内抜きされたペレット状試料をアルミナシリカ質のろつばに助燃剤(すずまたはタングステン)とともに入れ、酸素雰囲気化で加熱(高周波加熱または電気管状炉加熱)し、炭素は二酸化炭素、硫黄は二酸化硫黄として酸化し、気体として試料から分離する。発生したそれぞれのガスの赤外線吸収度合から定量する方法である。

4.2.4 不活性ガス融解法

鉄鋼中空素、酸素および水素分析に用いられる分析方法である。純黒鉛のろつばにチップ状、ペレット状またはピン状に試料調製した分析試料を入れ、ヘリウム雰囲気下で加熱(抵抗加熱)し、窒素は窒素ガス、酸素は一酸化炭素または二酸化炭素、水素は水素ガスとして気化させる。発生した窒素および水素ガスは熱伝導度法により、酸素(一酸化炭素または二酸化炭素)は赤外線吸収法によりそれぞれ定量する。

4.3 放射化分析

試料に熱中性子または荷電粒子を照射して特定の元素を放射性核種に転換させる。その後 γ 線等のエネルギー等から定量分析する手法である。原子炉等の特殊な装置が必要でどこでも分析できるというわけにはいかないが、超微量

分析には大きな力を発揮する分析方法である。

4.4 その他の分析方法

介在物・析出物分析は材料中の化合物をその形態ごとに定量する方法であり、原理的には酸による抽出または各種有機溶媒中における電解抽出分離操作を行った後に、前述した分析方法(例えばICP-AES、原子吸光法等)によって各元素を定量している。

5 分析方法のパフォーマンス

分析方法のパフォーマンスとは何であろうか?例えば感度、精度、正確さ、定量範囲および迅速性(分析時間)等と考えるとさしつかえない。

そこで、前項までに解説した分析方法のうち主たるものについて表2にそれをまとめた。意味のある分析を実施するには目的に応じた方法を選択することが重要である。

6 鉄鋼分析用認証標準物質

機器分析のための校正(キャリブレーション)や分析の正確さを実証するために多くの鉄鋼認証標準物質がある。これらは何箇所かの分析所間で同一試料を分析し、得られた結果を統計処理等によって処理し、認証値(標準値)を定めている。

例えば、日本鉄鋼認証標準物質(通称JSS CRMS)として現在は鉄鉄から超合金まで327種類の物質を日本鉄鋼連盟が発売・頒布している。JSS CRMSの製造は素材の製造、試料の調製、認証値決定用分析さらに認証値の決定のプロセスからなっている。特に認証値決定プロセスは重要であり、大学・国立研究機関および鉄鋼各社などの参加のもとに、約15箇所の分析所の共同実験として行われている。

その他にNIST(米国)をはじめ各国の認証標準物質がある。

表2 主な鉄鋼分析法のパフォーマンス比較

	感度	精度	正確度	定量範囲	迅速性
(1)重量法	△	◎	◎	主成分	X
(2)滴定法	△	◎	◎	主成分	X
(3)吸光光度法	○	◎	◎	微量	△
(4)原子吸光法	○	◎	◎	微量～超微量	○
(5)ICP法	○	◎	◎	微量	○
(6)ICPMS法	◎	○	○	超微量	○
(7)固体発光法	○	◎	○	微量	◎
(8)蛍光X線法	○	◎	○	微量～主成分	◎

7 分析法の公定化

鉄鋼材料商的取り引きの円滑化等を推進するために、分析方法の標準化が進んできた。JISではG部門に30規格の分析方法が制定されており、つねにリニューアルが計られている。特に最近ではISOに定められた方法のJIS化も進んでいる。これら規格標準化は日本鉄鋼連盟標準化センターを中心に作業が進められている。

一方、ISO 9000シリーズの取得をはじめ米国ファスナー法に基づく試験所認定、さらにはISOガイド25に基づく一般試験所認定など分析方法の規格化のみならず、分析室の質(能力)を認定する動きが起こっており、各分析所でそれぞれの対応を実施しているのが現状である。

規格化とは別に日本鉄鋼協会生産技術部門分析技術部会では製鉄所における共通する分析技術検討等を共同で進める体制ができており、例えば、フレイムレス原子吸光法による分析技術検討、発光分光法による酸素分析、ICP-AES分析法の適用拡大、高濃度域の新しい化学分析法検討が進捗している。また、学会部門の評価・分析・解析部会では極微量分析法検討、FIA(フローインジェクション分析)の検討等4つのフォーラム、7つの自主フォーラムが活発に活動しており、次世代の元素分析・形態分析方法の検討を共同で進めている。

8 おわりに

本稿では総論「元素を定量する」のタイトルで化学分析をはじめいくつかの分析方法、鉄鋼認証標準物質、分析方法の標準化等について分析全体にわたって述べた。参考にいただき、ぜひより有効な分析を実施して、研究開発等に役立てていただきたい。

最後になるが、分析(技術)は装置だけそろえればよいわけではない。むしろそれを十分に使いこなし、役立つ内容を情報として発信することが重要である。

より高い能力を有する技術者・技能者の育成(伝承)が必要であろう。

参考文献

- 1) JIS G 1215 (1994), 鉄及鋼—硫黄定量方法
- 2) JIS G 1217 (1992), 鉄及鋼中のクロム定量方法
- 3) JIS G 1214 (1992), 鉄及鋼中のりん定量方法
- 4) 機器分析のてびき, 化学同人, (1984) No. 3, 29.
- 5) JIS G 1257 (199), 鉄及鋼—原子吸光分析方法
- 6) 日本鉄鋼業における分析技術, 日本鉄鋼協会, (1982)
(1998年2月10日受付)