



ミニ特集・1

材料分析の高精度化への挑戦

イオン交換分離／ICP質量分析法による鋼中微量元素の迅速・高精度分析

Rapid and Accurate Determination of Trace Elements in High-purity Steel by ICP-MS after Ion Chromatographic Separation

藤本京子

Kyoko Fujimoto

志村 眞

Makoto Shimura

川崎製鉄(株)技術研究所 主任研究員 課長

同上 主任研究員 部長補

1 はじめに

鉄鋼材料の高純度化や高機能化に関する研究が進んで、高純度鋼中に微量含有される元素の添加効果や不純物制御による材料の高度化の可能性が明確になるにつれ、これらの微量元素の含有量を正確に定量できる高感度・高精度な分析手法の確立が必要不可欠となってきた。

鋼中微量成分の分析法としては、これまで湿式化学分析法、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) 等が用いられてきたが、これらの方法による定量下限は概ね数～数10 $\mu\text{g/g}$ レベルで、材料開発側が要求する $\mu\text{g/g}$ 以下の不純物分析には対応できない。また特定の元素を対象に湿式化学的手法により $\mu\text{g/g}$ 以下の不純物を分析している場合もあるが、単元素ずつの分析では材料開発研究に迅速にフィードバックできない。また昨今、微量分析の達人とでもいふべき、湿式分析の熟練技術者の減少が問題となっており、後継者の育成も容易でないのが現状である。

本稿では、このようなニーズ、現状を鑑みて、特別な熟練技術を必要とせずにできる簡便迅速な微量分析技術の確立を目的として開発した試料調製法と、高感度な検出手法である誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を組み合わせた鋼中 $\mu\text{g/g}$ 以下の微量金属成分の迅速かつ高精度な定量法を紹介する。

2 分析方法の原理と考え方

材料中の微量元素を高感度・高精度に定量するには、(1) 試料をできるだけ汚染の少ない方法で溶液化し、(2) 目的元素を測定時に妨害となる鉄マトリックスから分離・濃縮した後、(3) 高感度な分析装置で定量するのが理想的である。この3つのポイントを実現するために検討した方法を以下、順に述べていきたい。

(1) 試料調製法

鉄鋼分析に限らず、微量成分を分析対象とする場合に不可欠な課題の一つは、いかに試料調製時の汚染を低減するかという点である。分析装置の高感度化により $\text{pg/ml} \sim \text{ng/ml}$ (溶液濃度で $\text{ppt} \sim \text{ppb}$) という微量域でもかなり高精度の分析が可能になっている昨今、材料分析においてはこの試料前処理が定量下限を規定していると言っても過言ではない。試料調製に使用される多くの試薬や器具、作業環境、あるいは分析作業等からの汚染が分析値をばらつかせ、定量下限を引き上げている。クリーンルームなどの特殊な設備を使用すればこれらの影響はかなり低減できるし、電子材料分野などではクリーン分析室内での作業はあたりまえになっているが、設備や維持管理には多くの費用を要し、作業性にも問題があるので、迅速にしかも多数の試料調製を行いたいというニーズにはそぐわない。

そこで通常の実験室環境下で、できるだけ簡便に、試料調製時の汚染を低減させようという目的で試験管を用いた試料調製を試みた。方法の概要を図1に示す¹⁾。テフロンあるいは石英製試験管に0.1～0.5g程度の試料を秤り取り、1～5mlの酸を加え、アルミブロックバスを用いて加熱分解する。通常のピーカー等を用いた分解では数10mlの酸が必要なのに対し、わずか数mlの酸で分解が可能なることから、試薬からの汚染が低減すると同時に、通常は使用をためらうような

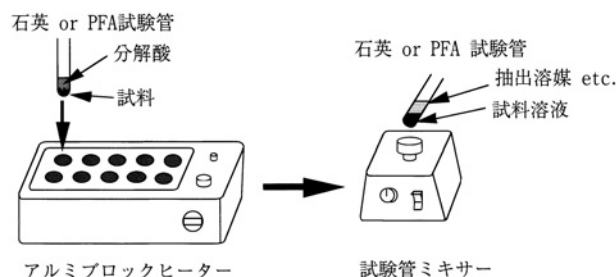


図1 試験管を用いた試料分解・抽出操作の一例

高価な高純度試薬も使用できるようになる。また試験管は洗浄が容易で、同時に数10本程度の試験管が酸で丸洗いできる。分解後の試料調製（例えば溶媒抽出や錯体生成等の操作）も同一の試験管内で行えば、器具の数、ひいては器具からの汚染も低減できる。さらに試薬の添加などすべてマイクロピペットで簡単に行えることで操作が簡便になり、経験の少ない分析者でも微量域の分析が大した困難もなく実施できるのも大きな利点である。

(2) 鉄マトリックスからの分離・濃縮

ICP-MSは高感度な多元素同時分析装置であるが、鉄鋼試料のように分析元素と共に多量のマトリックス元素が共存する場合には、測定時にさまざまな干渉を引き起こす。マトリックス干渉を低減させるためには試料溶液を希釈するのが一番簡便であるが、相対的に感度が低下していかに高感度な装置を用いても極微量の分析は困難になる。またマトリックスを含む溶液を直接ICP-MSで分析する場合には、元素を定量するための検量線に試料と同量の鉄マトリックスを添加する必要があるが、分析元素を全く含まない高純度なマトリックスは入手困難な場合が少なくない。そのため金属材料分析においては、試料溶液からマトリックスを分離し、目的元素を濃縮するのは不可欠の操作である。

金属試料からのマトリックス分離法としては、溶媒抽出法^{2,3)}やクロマトグラフィー^{4,5)}、気化分離^{6,7)}、沈澱分離^{8,9)}等さまざまな方法が検討されている。本稿では、同一の処理で多元素の濃縮分離が可能で、操作の簡便なクロマトグラフィーを用いた分離例を紹介する。昨今、環境への配慮から有害な有機溶媒の使用を削減しようという動きもあり、有機溶媒を必要としないクロマトグラフィー分離法は、近年鉄鋼⁴⁾、銅、亜鉛¹⁰⁾等の金属材料分析にも盛んに適用されるようになってきている。著者らが従来鉄マトリックス分離のために用いていた溶媒抽出法¹⁾では、溶媒の添加や分相（有機相と水相との分離）等人手の関与する操作が多いため、特にカルシウム、マグネシウム等作業者に起因する元素の空試験値が高く、異常値の発生も少なくなかった。また有機相と水相の相互溶解により抽出後の液量変動するため、内標準などによる補正が必要で、分析精度低下の一因になっていた。本稿で紹介するイオン交換樹脂を用いたクロマトグラフィー分離では、樹脂を充填したカラムに、試料溶液、洗浄液、溶離液を順に注入するという簡単な操作のみで、液量補正などの必要もない。

このイオン交換法を鋼中微量分析に適用するにあたり、前述の試験管分解法と組み合わせ、できるだけ少量の試料や試薬、イオン交換樹脂を用いて多元素を簡便に鉄マトリックスから分離することにした。塩酸、フッ化水素酸等様々な酸の共存下で、鉄と分析元素のイオン交換挙動を調査したところ、

1～2Mフッ化水素酸系でイオン交換を行うことにより、マグネシウム、銅、マンガン等の元素は陽イオン交換樹脂に、またジルコニウム、ニオブ、スズ等の元素は陰イオン交換樹脂に捕集されるが、鉄はどちらの樹脂にもほとんど捕集されないことがわかった（図2）。そこで容量2.5mlのポリプロピレン製のミニカラムに陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を積層して充填してイオン交換を行い、1回のイオン交換操作でマグネシウム、カルシウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、インジウム、スズ、バリウム、ランタン、セリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、鉛の20数元素を一気に鉄マトリックスから分離・濃縮した。方法の概要を図3に示す¹¹⁾。フッ化水素酸溶液下でイオン交換樹脂に捕集した分析元素は、少量の硝酸-過酸化水素水溶液で溶出させ、ICP-MSで測定する。この方法では、試験管内で分解した試料溶液に、一定量のフッ化水素酸を加えてイオン交換樹脂を充填したカラムに注入するだけの簡単な操作のみで、一度に20本程度の試料を処理しても半日から1日で試料調製は完了する。イオン交換樹脂は繰り返し使

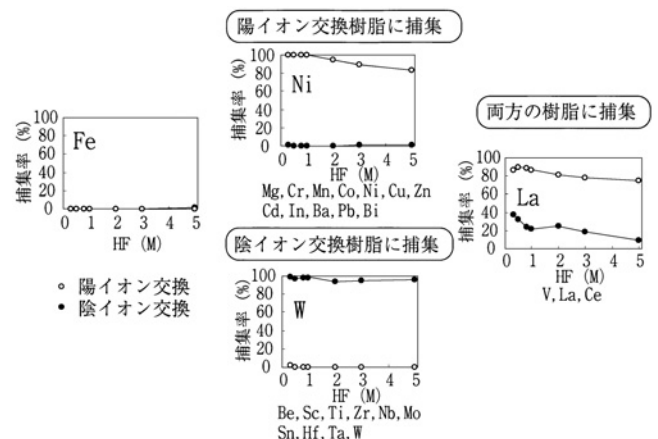


図2 フッ化水素酸系溶液における陽イオン・陰イオン交換樹脂への各元素の吸着挙動例

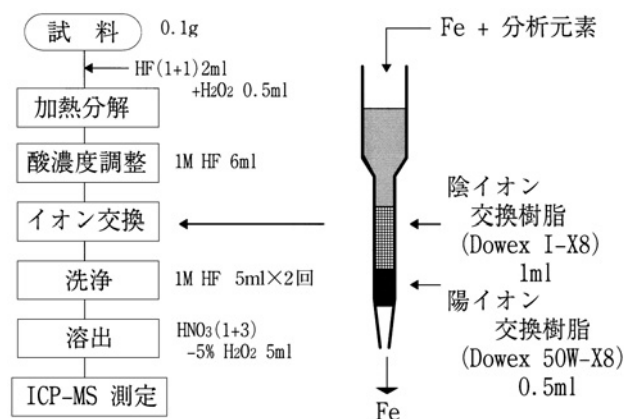


図3 イオン交換法による鋼中微量元素の分析フロー

用できるので、いったんカラムに充填して洗浄しておけば、常に汚染のない媒体として使用できる。

なお、この方法で鉄との分離が困難なアルミニウム、バナジウム、セレン、ベリリウムは、フッ化水素酸系でイオン交換した際に鉄と共に溶出した液を塩酸酸性にして陰イオン交換することにより、鉄マトリックスから濃縮分離できる。このうちバナジウムとベリリウムは、前述の方法で一部がイオン交換樹脂に捕集されるので、両溶液中の含量を銅中の含有量とする。

(3) 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) ¹²⁾

銅中微量元素を迅速・高感度に定量するためには、まず高感度な多元素同時分析装置の適用が不可欠である。近年溶液試料の高感度分析手法としてはICP-MSが盛んに用いられるようになり、半導体や環境関連分野から金属のような材料分析分野まで広く普及するようになってきた。

四重極型質量分析計を備えたICP-MSの構成の一例を図4に示す。ICPは従来のICP-AESの励起源として用いられていたものと同じ高周波の電磁誘導で形成される高温（ガス温度5,000～7,000K）のアルゴンプラズマである。試料溶液はネブライザーと呼ばれる霧吹き状の導入系を経てICPに導入され、高温のプラズマ中でイオン化されて真空の質量分析計に導かれる。質量分析計で質量数／イオン価数 (m/z) ごとに分離されたイオンは、検出器（主として二次電子増倍管であるチャンネルトロンが用いられる）で検出される。

検出下限は、通常、溶液濃度でpg/ml (ppt) レベルといわれ、イオン化ポテンシャルが高いハロゲンやリン、硫黄等の一部の元素を除けば、数10元素が数10秒～数分という短時間で同時分析できる。しかし前述したとおり鉄鋼のように多量のマトリックスを含む試料の場合には、様々な干渉やメモリーなどの問題が生じるため、微量成分を精度よく定量するにはマトリックス分離や濃縮などの前処理操作が必要となる。

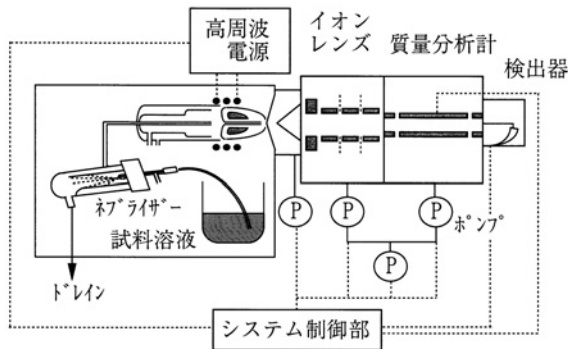


図4 四重極型ICP質量分析装置の一例

3 実際試料の定量と検出下限

ICP-MSを用いて前述のイオン交換法で調製した鉄鋼試料を測定した。鉄鋼認証標準物質の分析結果の一例を表1に示す。認証値の決定されている元素が少ないため、分析したすべての元素に対して正確さを評価することはできないが、コバルト、ニッケル、亜鉛、タンゲステン等銅中0.1 $\mu\text{g/g}$ レベルから数10 $\mu\text{g/g}$ まで認証値とよく一致した分析値が得られた。分析精度も良好で、コバルト、銅等0.1 $\mu\text{g/g}$ レベルでも相対標準偏差10%以下で分析できる。なお、通常の測定条件ではアルゴンの同重体干渉によりカルシウムは定量できないので、高周波出力を下げてアルゴンの干渉を低減したクールドプラズマを使用して測定した。

またこの方法による銅中微量元素分析の検出下限（空試験値の室内標準偏差の3倍）を表2に示す。従来法として湿式化学分析法を用いた高純度鉄分析の共同実験結果から求められた定量下限（室間標準偏差の2倍）¹³⁾、及び当所でこれまで用いていた従来の溶媒抽出法¹⁾、イオン交換法¹⁴⁾の定量下限も併せて示した。検出下限の求め方が異なるため一概には比較できないが、本法では従来の湿式化学分析法の数10～数100倍の高感度分析が可能になっている。また操作の簡易化、試薬量の低減等により、溶媒抽出法とイオン交換法の組み合わせによって分析した場合に比べても全体に1桁程度感度は向上した。この効果は前処理で人手の関与する部分の多い溶媒抽出法を適用していた元素で特に顕著である。

表1 鉄鋼認証標準物質の分析結果

元素	JSS001-4			JSS003-4		
	認証値	分析値		認証値	分析値	
		平均値	σ		平均値	σ
Be		<0.01	-		<0.01	-
Mg		0.21	0.032		0.11	0.059
Al		<0.39	-		5.2	0.41
Ca		0.20	0.05		0.20	0.05
Ti		0.11	0.09		0.17	0.19
V		0.05	0.013		<0.01	-
Mn		0.02	0.01		32.2	0.29
Co	0.3	0.30	0.027	29	28.6	0.39
Ni	<0.3	0.12	0.052	36	32.7	0.39
Cu	0.6	0.57	0.042	16	17.9	0.23
Zn	6.8	6.3	0.72		0.18	0.081
Se		<0.78	-		<0.78	-
Y		<0.01	-		<0.01	-
Zr		<0.01	-		<0.01	-
Nb		0.067	0.016		0.067	0.012
Mo	<0.3	0.018	0.002		0.72	0.011
Cd		<0.01	-		<0.01	-
In		<0.01	-		<0.01	-
Sn	<0.4	0.10	0.013		0.088	0.004
Ba		<0.01	-		<0.01	-
La		<0.01	-		<0.01	-
Ce		<0.01	-		<0.01	-
Hf		<0.01	-		<0.01	-
Ta		<0.01	-		<0.01	-
W	0.3	0.32	0.032		0.41	0.025
Pb	0.2	0.18	0.028		0.02	0.002

表2 鋼中微量元素の検出下限(空試験値の3 σ)

元素	本法	(μg/g)	
		当社従来法 (鉄分離/ICP-MS)	その他の化学分析法 ¹³⁾
		分析方法	分析方法
Be	0.005	0.018 A	-
Mg	0.036	0.60 A	0.3 黒鉛炉原子吸光法
Al	0.12	0.48 A	2.4
Ca	0.11	0.90 -	
Ti	0.033	0.06 A, B	
V	0.004	0.24 A	6.8 黒鉛炉原子吸光法
Mn	0.021	0.06 A	1.2
Co	0.004	0.024 A	3.2 鉄分離原子吸光法
Ni	0.042	0.15 A	2
Cu	0.009	0.03 A	2.4
Zn	0.054	0.09 A	0.2 黒鉛炉原子吸光法
Se	0.23	-	
Y	0.001	-	
Zr	0.002	0.027 B	
Nb	0.001	0.006 B	
Mo	0.007	0.06 B	
Cd	0.0006	-	
In	0.0003	-	
Sn	0.021	0.21 B	
Ba	0.009	0.009 A	
La	0.0003	0.045 A	
Ce	0.001	0.036 A	
Hf	0.001	0.003 B	
Ta	0.0003	0.009 B	
W	0.006	0.009 B	
Pb	0.022	0.024 A	1.2 砒化物抽出原子吸光法

A: MIBK鉄分離 /ICP-MS¹⁾B: 陰イオン交換分離/ICP-MS¹⁴⁾

を支えてきた分析の熟練技術者の減少は各社共通の大きな問題である。これに対応するため、熟練を必要としない分析技術、あるいはフローインジェクションなどを利用した分析の自動化へのアプローチも今後は材料分析開発の大きな課題となっていくものと思われる。

参考文献

- 1) 岡野輝雄, 松村泰治: 鉄と鋼, 77 (1991), 1951.
- 2) 高田九二雄, 庄子 勉, 檀崎祐悦, 石黒三岐雄, 板垣俊子, 広川吉之助: 材料とプロセス, 5 (1992), 394.
- 3) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治: 材料とプロセス, 5 (1992), 414.
- 4) 小熊幸一: 第40・41回白石記念講座講演要旨集, (1999), 65.
- 5) Y. Yamada, O. Kujirai and R. Hasegawa: Anal. Sci., 9 (1993), 385.
- 6) 武山主郎, 細谷 稔: 分析化学, 33 (1984), 80.
- 7) 今北 毅, 堀井浩子, 乾 信豊, 濱田啓司, 河村恒夫: 材料とプロセス, 5 (1992), 390.
- 8) 檀崎祐悦, 細谷 稔, 佐瀬正彦: 分析化学, 32 (1983), T28.
- 9) T. Ashino, K. Takada and H. Hirokawa: Anal. Chim. Acta, 297 (1994), 443.
- 10) 渡部武雄, 長岡 信: まてりあ, 33 (1994), 380.
- 11) 藤本京子, 志村 眞: 材料とプロセス, 13 (2000), 661.
- 12) プラズマイオン源質量分析, 河口広司, 中原武利編, 学会出版センター, (1994)
- 13) 稲本 勇: ぶんせき, (1990), 328.
- 14) 藤本京子, 花田一利, 志村 眞: 日本分光学会平成8年度春期講演大会講演要旨集, (1996), 41.

(2001年2月20日受付)

4 おわりに

高純度鋼中の微量元素を、イオン交換法によるマトリックス分離と高感度なICP-MSを用いて迅速・高精度に分析する方法を紹介した。

前述のように鉄鋼材料の高純度化に関する研究は日進月歩であり、その一翼を担う評価法としての微量成分分析法は、材料開発に更に先んずる進展を要求されている。高い正確性と精度、迅速性を有した分析法は、高純度材料の開発には欠くべからざるものである。今後は、さらなる微量域やこれまで分析対象とはされていなかった分析成分への分析要求の拡大も予想されることから、分析方法の一層の高度化への努力は怠ることができない。

もう一つ、はじめの項でも述べたようにこれまで微量分析