

高純度鉄中の微量含有成分の分析

Analysis of Trace Elements in High Grade Pure Iron

塚原 秀和*

Hidekazu Tsukahara

(2016年6月27日 受理)

キーワード：高純度鉄，微量分析，ICP-MS，溶媒抽出，汚染対策，吸光光度法，分離濃縮

1. はじめに

高純度鉄は，検量線作成のための標準溶液の調整，空試験など，鉄鋼材料の分析の際に必須となる重要な標準物質である．分析で使用するにあたっては，標準物質の各元素の含有量の正確な値が必要となる．しかし，高純度鉄に含まれる元素は ppm オーダーと微量であり，JIS 規格にあるような分析法のみで行うことは困難である．

近年，微量成分分析に対して，ICP 質量分析 (ICP-MS) が主流となってきている．しかし，ICP-MS 分析は高感度であるため，分析の際には高塩濃度の試料への対応，環境からの汚染の影響などが問題となる．このため，高純度鉄の分析の際には，どのような前処理手法を行うかが，高精度分析において重要となる．

本報では，高純度鉄の微量元素の分析法として，ICP-MS 分析，吸光光度法，燃焼赤外吸収法，ICP 発光分析および電気加熱原子吸光法 (ファーンズ法) などの様々な分析装置を用い，微量成分分析で問題となる環境からの汚染対策，主成分の分離手法，目的成分の分離，濃縮手法など，前処理手法に関する検討を実施し，分析精度の確立を行った．その結果について報告する．

2. 分析方法

分析にあたっては，日本鉄鋼連盟 (JSS)，鉄鋼認証標準物質高純度鋼シリーズ，001-6, 001-7, 003-6 を用

いて，精度を確認した．

分析で使用した試薬については，塩酸，硝酸および硫酸は関東化学製ウルトラピュアー 100 を，MIBK (メチルイソブチルケトン) は和光純薬工業製原子吸光分析用を用いた．吸光光度法で使用した試薬は全て特級試薬を供した．標準試料作製の際の標準液には SPEX 社製 No.XSTEC-622B および和光純薬原子吸光分析用標準液を利用した．なお，分析に使用した水は全て MILLIPORE 製 Milli-Q Element により精製した超純水を用いた．

ICP-MS 装置にはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 X Series II を，炭素，硫黄分析には LECO 社製 CS844 を，吸光光度計は島津製作所製 UV-mini1240 を，ICP 発光分析装置は島津製作所製 ICPS-2000 を，原子吸光分析装置はアナリティクイエナ社製 ZEE nit700P をそれぞれ使用した．

3. 分析結果

3.1 ICP-MS 分析 MIBK 抽出鉄分離法

高純度鉄中の微量元素の分析は濃度が ppm オーダーと微量であるため，ICP-MS による分析が主となる．微量元素の分析精度を上げるため，分析試料の秤量を多く取りたいが，ICP-MS では高塩濃度の試料を投入できないという問題を抱えている．このため，主成分の鉄を除去する必要がある．ここでは，JIS G 1224 鉄及び鋼-アルミニウム定量方法における鉄分離法を参考として，MIBK を用いる鉄の溶媒抽出による除去法を用いた．

分析試料は，秤量を 0.5 g とし，200 ml 石英ビーカー

* 金属表面処理科

を用いて王水 30 ml で加熱分解した。放冷後 MIBK による溶媒抽出を行い、鉄を分離除去した。水層を徐々に加熱し、残留 MIBK の蒸発後、硫酸 (1+1)5 ml を添加、硫酸白煙処理後、100 ml 定容とした。

溶媒抽出に分液漏斗を用いた場合、汚染の影響が認められ、分析精度に問題が生じた。このため、石英ビーカーに直接 MIBK を 30 ml 投入し、テフロンコート回転子によるスターラー攪拌を行い、上方からピペットを用いて MIBK を除去する形で溶媒抽出した。同様の操作を 2 回行ったところ、鉄抽出を十分に実施することができ、分析時の汚染の影響も抑えることができた。

検量線作成用の標準液には硫酸 (1+1)5 ml に各元素を段階的に添加したものを用いた。ICP-MS による分析結果を表 1 に示す。一連の操作により汚染の影響を低減でき、Mn, Cr, Cu, W, V, Co, Ti, As, Bi, Nb, Pb, Ta, Zr についての分析は良好であった。Ni, Zn は MIBK 中の不純物と推定される汚染があり、分析値が認証値よりも高く出る傾向が見られた。抽出に用いる溶媒については、蒸留などによる精製も適時必要になる。

3.2 ICP-MS 分析 直接法

溶媒側に抽出される Mo や Sn などの元素¹⁾、ならびに環境汚染が大きい Ni, Zn などの元素に関しては、分析試料の秤量を 0.1 g に減じ、溶媒抽出を行わない ICP-MS 直接法を検討した。

試料調整では、汚染対策として、加熱にブロックヒーター

表 1 鉄分離法による ICP-MS 分析結果 (試料: 00-7)

元 素	認証値 (ppm)	不確かさ	分析値 (ppm)
Mn	0.05*	----	0.030
Cr	<0.4*	----	0.105
Cu	0.33	0.06	0.355
W	<0.4	----	<0.10
V	<0.2	----	<0.10
Co	0.26	0.04	0.270
Ti	<0.2*	----	<0.10
As	0.3	0.10	0.225
Bi	<0.1	----	<0.10
Nb	<0.1	----	<0.10
Pb	0.11	0.02	0.115
Ta	<0.1	----	<0.10
Zr	<0.3	----	<0.10

* : 参照値

ターを使用し、容器には 50 ml の遠沈管を用いて、塩酸 5 ml、硝酸 5 ml で加熱分解を行い定容とした。遠沈管の材質は、PFA と PP 製 2 種を検討した。材質の特性上、PFA 製のものは 250 °C、PP 製のものは 100 °C までの加熱となる。両者とも分析値に関してはともに同じ値を示したことから、安価な PP 製での調整で問題がないと考えられた。標準液は高純度鉄の場合、マトリックスマッチングのための試料の確保が困難なため、標準添加法を用いた。その際、微量成分測定では、酸のみで作製した空試験で補正を行うことは必須である。表 2 に分析結果を示す。環境汚染による影響を大幅に抑えることができ、Ni, Mo, Al, Mg, Se, Sn, Sb, Te, Zn の各元素について本法で良好に分析が行えた。クリーンルームではない実験室で分解を実施する際には、このようなブロックヒーターを用い、分解から測定まで、使用容器を限定しての分解手法は環境汚染対策として非常に有効である。

3.3 炭素の分析

炭素の分析は燃焼赤外吸収法により実施した。分析は JIS G 1211-4 で規定されている手法を参照した。

微量の炭素分析では、試料に吸着している吸着炭素汚染が問題となる。そのため、使用するつぼは分析前に、電気炉で大気中で 900 °C で 2 時間加熱した。また、分析試料については 420 °C で 5 分間加熱処理した。助燃剤としては通常タングステンとすずの混合剤が用いられる。しかし、これは加熱処理を行うとタングステンが大気中の二酸化炭素と反応して、炭化タングステンを形成し汚染となる²⁾。そこで助燃剤はすずペレットのみとし、塩酸洗浄後、420 °C で 5 分間加熱した。この助燃剤では硫黄については同時分析が行

表 2 直接法による ICP-MS 分析結果 (試料: 00-7)

元 素	認証値 (ppm)	不確かさ	分析値 (ppm)
Ni	1.43	0.27	1.760
Mo	<0.3*	----	<0.10
Al	<1	----	0.170
Mg	<0.2	----	0.145
Se	<0.5*	----	<0.10
Sb	<0.1	----	<0.10
Sn	0.13	0.05	0.145
Te	<0.5	----	<0.10
Zn	2.91	0.41	3.460

* : 参照値

えない。

分析用検量線の作成には微量炭素の JSS 標準試料 4 種を用いた。表 3 に本法による分析結果を示す。該当規格は 3 ppm 以上であるが、それ以下の微量炭素でも良好な分析結果を示している。

3.4 硫黄の分析

硫黄の分析は、炭素と同様に、燃焼赤外吸収法をもちいた。分析は JIS G 1215-4 に規定されている手法を参照した。硫黄については、炭素のように試料への吸着汚染は少ないため、助燃剤は、通常のタングステン、すずの混合剤を使用できる。しかし、すずの燃焼ダストによる硫黄成分の吸収が分析誤差となるため²⁾、装置燃焼管の十分な清掃が必須である。

分析用検量線は微量硫黄の JSS 標準試料 3 種を用いて作成した。表 4 に分析結果を示す。該当規格は 5 ppm 以上であるが、極微量の硫黄でも良好な結果を示している。

3.5 けい素の分析

けい素の分析にあたっては比較的精度が高い JIS G 1212 モリブドけい酸青吸光度法を参照した。ただし、この規格はけい素が 100 ppm 以上という規定である。微量分析に対応するため、分析試料の秤量を 2 倍とし、使用セルを 1 cm から 2 cm へ変更、還元剤についてはバックグラウンドを低下させるため硫酸アンモニウム鉄(II)から L+ アルコールピル酸へと変更した。検量線用標準試料については分析試料と同程度の純度の高純度鉄を用い、けい素含有率が 0, 10, 20, 30, 40, 50 ppm となるよう標準液を添加したものを作製し、分析を実施した。なお、試料調整では汚染対策として、ICP-MS 直接法と同様、ブロックヒーターによる加熱を行い、遠沈管で分解、呈色までの操作を実施した。なお、この方法では分析下限値が検量線作成に使用した高純度鉄の認証値に限定される点が課題である。

モリブドけい酸の吸光度は呈色後の時間変化が顕著であるため、呈色時間を 1 分として測定したが、吸光度のばらつきが見られた。そこで、温度を 25 °C 一定に保持、呈色後 30 分放置した後に測定した。これにより、バックグラウンド値は上昇したが、吸光度は安定し、良好な分析値を得ることができた。

この手法を用いても、けい素 1 ppm オーダーの分析値では吸光度が低く、繰り返し精度に問題が認められた。そこで、ふっ化物分離-モリブデン青吸光度法^{3) 4)}を試みた。用いた装置の概観を図 1 に示す。この手法は、硫酸分解した試料溶液にふっ酸を加え、けい素をふっ化けい素とし、窒素气流で試料溶液から分離させ、ほう酸溶液に吸収させた後にモリブドけい酸とし

表 3 炭素分析結果

試料	認証値(ppm)	不確かさ	分析値(ppm)
001-7	1.6	0.3	1.65
001-6	2.4	0.3	2.95

表 4 硫黄分析結果

試料	認証値(ppm)	不確かさ	分析値(ppm)
001-7	0.7*	----	1.20
001-6	1.5	0.3	1.93

*：参照値



図 1 ふっ化物分離法装置の概観

表 5 けい素分析結果

試料	認証値 (ppm)	不確かさ	分析値 (ppm)	
			従来法	ふっ化物分離法
001-7	1.13	0.29	1.01	1.04

て呈色させ、吸光度測定を行うものである。本手法では標準液は硫酸にけい素標準液を添加するのみで、マトリックスマッチングが不要であり、分離段階でけい素の濃縮が行えるため、けい素の微量分析において非常に有用な手法である。

本法で得られた結果を表 5 に、検量線を図 2 に示す。この手法を用いることによって 1 ppm オーダーのけい素の吸光度は大幅に向上し、高い繰り返し精度を確保

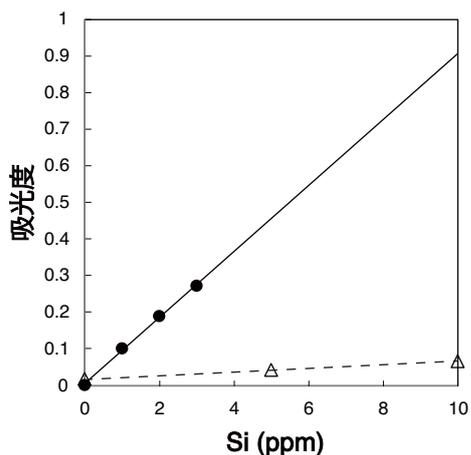


図2 けい素分析の検量線

表6 リン分析結果

試料	認証値(ppm)	分析値(ppm)
001-7	0.4*	0.15
001-6	0.5*	0.34

*：参照値

表7 カルシウム分析結果

試料	認証値(ppm)	分析値(ppm)
003-6	<1	0.09

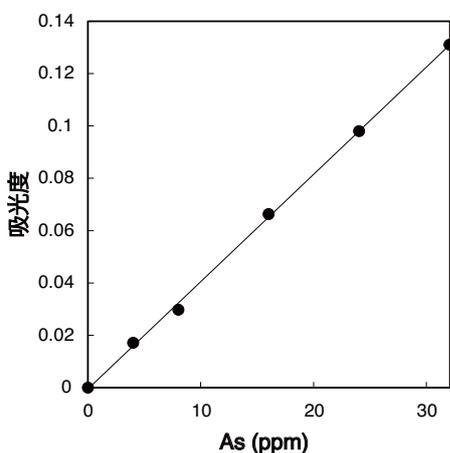


図3 ひ素分析の検量線

表8 原子吸光ファーンエス分析結果(試料:00-7)

元素	認証値(ppm)	不確かさ	分析値(ppm)
Mn	0.05*	---	0.02
Ni	1.43	0.27	1.36
Cr	<0.4*	---	0.15
Cu	0.33	0.06	0.34

できた。なお、本前処理では使用するゴム材などからのけい素の汚染に注意する必要がある。

3.6 リンの分析

リンの分析にあたってはJIS G 1214 モリブドリン酸抽出吸光度法を参照した。この手法は試料溶液をモリブドリン酸として呈色，酢酸イソブチルで抽出し，抽出した溶媒液の吸光度を測定する。表6に分析結果を示す。該当規格はりん3 ppm以上という規定であるが，良好な結果が得られた。この方法も，高純度鉄によるマトリックスマッチングが不要であり，標準液は酸溶液にりん標準液を添加するのみで作成でき有用な手法である。

3.7 カルシウムの分析

カルシウムは環境汚染元素の中でも，著しく環境汚染の影響を受けやすい。そのため，環境や使用する容器に由来する汚染が顕著となり，ブロックヒーター，遠沈管の使用などの対策を講じても，分析精度に問題が見られた。そのため，使用容器全てを使用直前に塩酸(1+3)で洗浄するとともに，使用する超純水，酸はすべて同一品を使用し，加熱分解も全ての試料で同時に行った。

また，カルシウムはICP-MSよりICP発光分析での感度が高い元素である。そこでICP発光分析を用いた。分析にはJIS G 1258-2の手法を参照し，分析時の洗浄水としては塩酸(1+10)を使用し，装置内を十分に洗浄しながら測定した。当該規格ではカルシウム10 ppm以上の規定である。その分析結果を表7に示す。鉄の妨害が見られない393.4 nmで測定を実施することで良好な結果が得られた。

3.8 原子吸光ファーンエス分析

ICP-MSで分析する元素の大多数は他の分析手法で確認が困難である。しかし，一部の元素では原子吸光のファーンエス法で分析が可能である。JISでもG 1257-19 ひ素定量方法-第1節：電気加熱法などでファーンエス法が規定され，その適用も拡大している。この分析装置による鉄鋼分析では，黒鉛炉の消耗が激しく，鉄や酸の影響による干渉も問題となることがあり，測定にあたっては条件の最適化を行う必要がある。その点に留意すれば，多くの元素において良好な値が得られる。図3に原子吸光ファーンエス分析におけるひ素の検量線，表8にマンガン，ニッケル，クロム，銅の分析結果を示す。

4. おわりに

高純度鉄を鉄鋼分析に使用する際，重要となる各種

微量元素の含有量分析について検討した。高精度な分析結果を得るには、各種分析装置において、試料の前処理が非常に重要であり、鉄成分の除去、環境汚染の除去対策、目的元素の分離濃縮手法など、微量元素分析特有の手法が必要であり、その有効性を確認できた。

現在、高張力鋼などの高性能鋼材において、トランプエレメントの影響が懸念されており⁵⁾、一般鋼材でも微量元素の分析に対する業界からの要望が強い。ここで得られた手法が有効に活用でき、広く普及されることを期待する。

参考文献

- 1) 神森大彦, 高張友夫, 坂東昭次: 分析化学, **16** (1967) 826.
- 2) 針間矢宣一: 鉄と鋼, **16** (1986) 2169.
- 3) 武山主郎, 細谷稔, 分析化学: 33 (1984) 80.
- 4) 清川政義, 山口仁志, 長谷川良佑: 分析化学, **42** (1992) 219.
- 5) (社)日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会: スクラップ利用拡大に伴う鋼中微量不純物分析法の開発研究会最終報告書 (2016).