



ORIST

Technical Sheet

No.17-18

鉄ホウ化物中のホウ素の定量分析

キーワード：金属ホウ化物、ホウ化鉄、ホウ素、定量分析、ICP 発光分析

はじめに

金属ホウ化物は高融点、高硬度であり、耐食性、導電性、熱伝導性が良好など、優れた特性を持っています。そのため超硬質材や耐食材、耐熱・耐火材など様々な分野で利用されています。その特性を評価する際、ホウ素の含有量を把握することは重要ですが、耐食性が高いため、分析を行う際の溶液化が困難であり、ホウ素含有量も数 10%オーダーと高いことから分析精度も問題となります。

本報では、金属ホウ化物の内、ホウ化鉄に着目し、FeB、Fe₂B の組成に関して溶解を検討し、ICP 発光分析装置によるホウ素の定量分析を試みた結果を紹介します。

分析手法と試薬

分析にはシーケンシャル型ICP発光分析装置 (SII 製 SPS3500) を用いました。使用器具は、ホウケイ酸ガラスでは試料分解の際ホウ素の溶出が生じるため石英ビーカーを用い、溶液の定容にも 100ml ポリプロピレン製遠沈管を用いました。分解に使用した酸としては塩酸、硝酸、硫酸に関東化学製、超高純度試薬 Ultrapur-100 を用い、リン酸はキシダ化学製特級試薬、水は精製した超純水を使用しました。標準試料作製に用いた標準液には和光純薬工業製のホウ素、鉄、イットリウムの原子吸光用標準液(1000ppm)を使用しました。定量性評価のためのホウ化鉄にはホウ素含有量が認証されている標準試料が入手できなかつたため、三津和化学薬品製 99%FeB、Fe₂B を用い、それぞれホウ素含有量 16.1%、8.7%として評価を行いました。

試料溶解

まず、ICP発光分析を行うために溶液化を試みました。難溶性ホウ化物が未分解となった場合、分析値が低値を示すため、完全分解する必要があります。そのため、難溶性ホウ化物の溶解を考慮した、鉄鋼中のホウ素の分析手法である JIS G12578-7 を参考にしました。まず、塩酸 10ml、硝酸 5ml で加熱分解を行ったのち、難溶性ホウ化物対策として、硫酸 5ml、リン酸 10ml を加え、液温約 290℃において硫酸白煙処理を 10 分間行い、完全分解を試みま

した。硫酸白煙処理を行う際には、加熱時間に注意しないとビーカーの破損に繋がるため注意深く行う必要があります。

試料量 100mg、50mg、10mg では未分解残渣が生じました。5mg においても、塩酸、硝酸では若干残渣が見られましたが、硫酸白煙処理を行うことにより完全分解できることを確認しました。

定量分析の検討

上記の結果より、分析試料の秤量値を 5mg とし、定量分析を行いました。秤量値の誤差が分析に大きく影響するため、測定には最小表示 0.01mg の電子天秤を用い、注意深く行いました。

標準試料は 4 点作製し、ホウ素を段階的に 0、0.2mg、0.5mg、1mg (濃度換算 0、4、10、20%B) 添加し、分析試料とのマトリックスマッチングを考慮して鉄をそれぞれ 5mg、4.8mg、4.5mg、4mg 添加し、試料同様の酸分解処理を行い作製しました。

溶液分解後、各試料は 100ml 遠沈管に移し入れ、内標準元素としてイットリウム溶液を 1mg 添加し、定容しました。

ICP測定に際し、まず、イットリウム内標元素の適正を確認しました。図 1 に ICP 測定時のホウ素とイットリウムの発光強度 10 回測定の値を、それぞれの平均値で割った値として標準化し、発光強度の変化を確認した結果を示します。

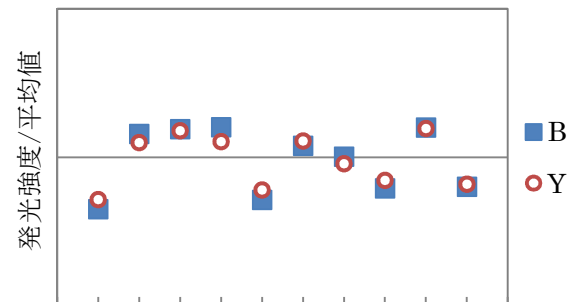


図 1 ホウ素、イットリウムの発光強度変化

ホウ素とイットリウムの発光強度の変化がほぼ一致していることがわかります。またイットリウムのホウ

素への波長干渉も見られなかったことから、内標準元素として良好に使用できることが確認できました。これらの結果から、定量分析ではイットリウムを内標準試料として、ホウ素の発光強度比を測定しました。

測定に際し、ホウ素の測定波長は発光強度の強い波長として 249.773nm と 249.678nm を選択しました。両波長とも、近接に鉄の妨害ピークがあることが知られているため、その波長プロファイルを測定し、使用波長の決定を行いました。

図 2 にホウ素 0%、20% の標準試料と FeB、Fe₂B 分析試料におけるホウ素各波長の ICP 発光ピークを示します。

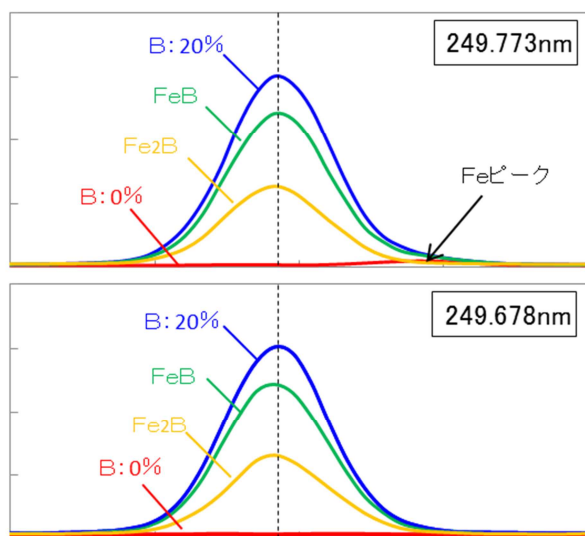


図 2 ホウ素各波長の ICP 発光ピーク

249.773nm の波長では、ホウ素 0% の標準試料において高波長側にわずかな鉄の干渉ピークが認められました。

一方、249.678nm の波長では、249.773nm の波長と異なり、ホウ素 0% の標準試料において、鉄の干渉ピークは見られませんでした。

この結果より干渉の少ない 249.678nm の波長を選択し、両端でバックグラウンド補正を行い、定量分析を行いました。

図 3 に 249.678nm の波長における検量線を示します。ホウ素は ICP ガラスチューブでのメモリー効果が強く、前試料の影響が残りがちであることが知られています。測定の際には 1 分間と比較的長く純水洗浄時間をとり、装置付属の発光値モニターでホウ素の発光ピークがベースラインまで下がることを確認して行いました。その結果、相関係数の良好な検量線が得られました。

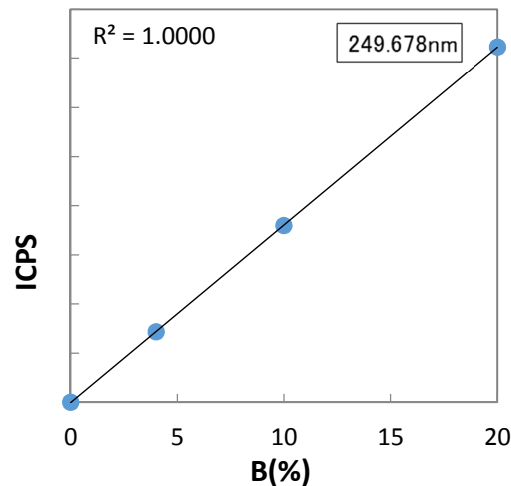


図 3 検量線

表 1 FeB, Fe₂B 試料の分析結果

	秤量値 (mg)	分析値 (%)	平均値 (%)	RSD%
FeB	4.87	15.9	15.9	0.43
	5.75	15.8		
Fe ₂ B	5.86	8.5	8.6	0.95
	4.64	8.6		

FeB, Fe₂B 試料の分析結果を表 1 に示します。FeB では 15.9%、Fe₂B では 8.6% の値が得られました。これは FeB の想定値 16.1%、Fe₂B の想定値 8.7% とほぼ同様の値となっており、繰り返し精度も高いものとなっています。この結果から、ホウ化鉄でのホウ素の定量分析は、主成分である鉄の影響は無視できる程度であり、良好に行えることが確認できました。

おわりに

鉄ホウ化物中のホウ素の定量分析を試み、良好な結果を得ることができました。

今回、鉄ホウ化物中のホウ素の分析は行いましたが、鉄以外のホウ化物を分析する際には、難溶性である為、その溶解手法を検討する必要があると思われます。

当所ではこのような試料の分析に関して、簡易受託研究などでの検討、対応を行っています。ホウ化物の種類により、検討期間を要すると思われますが、分析での御相談がございましたら、担当までご連絡ください。