
高純度鉄および高純度鋼中極微量元素の分析技術の開発

Development of Analytical Methods for Ultra-trace Elements in High Purity Iron and Steel

花田 一利(Kazutoshi Hanada) 藤本 京子(Kyoko Fujimoto) 志村 眞(Makoto Shimura)

要旨：

高純度鉄および高純度鋼中の微量元素分析方法を開発した。試料調製には試験管分解法を適用し、分析操作の迅速簡便化と、汚染の低減を図った。目的元素を鉄などのマトリックス元素から分離・濃縮するために試料調製法として、MIBK 抽出と陰イオン交換分離の併用法を確立し、Al, Mn, Mo, W など 30 以上の元素が簡便・迅速に分析できるようになった。また、これらの方法では同時分析の困難な Si, P, B, についてはゲル吸着およびイオン交換を用いた個別の分離法を確立した。検出には、高感度な多元素同時分析法として ICP-MS の適用を図り、Sb, Pb, Si, P, B 測定時には同位体希釈法を適用することで、より高精度な分析が可能となった。定量下限は全元素で $\mu\text{g/g}$ 以下であった。

Synopsis：

Analytical methods were developed to improve the sensitivity of detecting ultra-trace elements in high purity iron and steels. A method to decompose a sample in a single test tube was developed for the decrease of contamination and convenient sample preparation. Matrix Fe was eliminated by MIBK extraction and anion exchange chromatographic separation for the concentration of analytes and the removal of the interference of matrix on the measurement by ICP-MS. More than thirty elements including Al, Mn, Mo, etc. in high purity iron and steels were able to be determined using these two methods of sample preparation by ICP-MS. Because trace Si, P, and B could not be determined using the above-mentioned methods, the gel chromatographic separation for trace Si and P analysis and the ion exchange chromatographic separation for trace B analysis were developed respectively. The limits of determination were under $\mu\text{d/g}$ for all elements examined in high purity iron and steels.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

高純度鉄および高純度鋼中極微量元素の 分析技術の開発*

川崎製鉄技報
31 (1999) 2, 106-110

Development of Analytical Methods for Ultra-trace Elements in High Purity Iron and Steel



花田 一利

Kazutoshi Hanada

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(掛長)



藤本 京子

Kyoko Fujimoto

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(課長補)



志村 眞

Makoto Shimura

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(課長)・理博

要旨

高純度鉄および高純度鋼中の微量元素分析方法を開発した。試料調製には試験管分解法を適用し、分析操作の迅速簡便化と、汚染の低減を図った。目的元素を鉄などのマトリックス元素から分離・濃縮するために試料調製法として、MIBK抽出と陰イオン交換分離の併用法を確立し、Al, Mn, Mo, W など30以上の元素が簡便・迅速に分析できるようになった。また、これらの方法では同時分析の困難な Si, P, B, についてはゲル吸着およびイオン交換を用いた個別の分離法を確立した。検出には、高感度な多元素同時分析法として ICP-MS の適用を図り、Sb, Pb, Si, P, B 測定時には同位体希釈法を適用することで、より高精度な分析が可能となった。定量下限は全元素で $\mu\text{g/g}$ 以下であった。

Synopsis:

Analytical methods were developed to improve the sensitivity of detecting ultra-trace elements in high purity iron and steels. A method to decompose a sample in a single test tube was developed for the decrease of contamination and convenient sample preparation. Matrix Fe was eliminated by MIBK extraction and anion exchange chromatographic separation for the concentration of analytes and the removal of the interference of matrix on the measurement by ICP-MS. More than thirty elements including Al, Mn, Mo, etc. in high purity iron and steels were able to be determined using these two methods of sample preparation by ICP-MS. Because trace Si, P, and B could not be determined using the above-mentioned methods, the gel chromatographic separation for trace Si and P analysis and the ion exchange chromatographic separation for trace B analysis were developed respectively. The limits of determination were under $\mu\text{g/g}$ for all elements examined in high purity iron and steels.

1 緒 言

近年、高純度鉄および高純度ステンレス鋼の開発において、新しい特性を付与する目的で高純度化への関心が高まっており、材料中の微量元素の効果による新機能の発現や特性の向上などが見いだされている。これらの研究においては、高純度鋼の材料特性と純度レベルの把握が重要である。そのためには鋼中に極微量含有される成分を正確に定量できる高感度な分析手法の確立が必要不可欠である。

従来より鋼中の微量不純物成分の分析法として、化学分析法¹⁾、原子吸光法²⁾、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)³⁾ などを用いられている。これらの方法による定量下限はおおむね数～数十 $\mu\text{g/g}$ レベルであり、材料開発部門が要求する $\mu\text{g/g}$ レベル、またはそれ以下の定量には対応できない。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た報告例⁴⁾もあるが、単元素ずつの湿式分析では材料開発部門に分析値を迅速に提供することができない。また、湿式分析を行うためには熟練技術を要するという問題点もある。

そこで、簡便・迅速な高感度分析手法の開発を目的に、極微量分析に対応可能な試料溶液調製法の確立ならびに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) の鉄鋼材料への適用を検討した。その結果、従来法では得ることができなかった鋼中 $\mu\text{g/g}$ 以下の微量不純物元素の多元素同時にかつ高精度な定量を可能としたので以下に報告する。

2 試料溶液調製方法の開発

試料溶液の調製方法については、鉄鋼試料の分解方法ならびにマトリックス元素の除去方法の2つの観点から検討した。

* 平成11年3月11日原稿受付

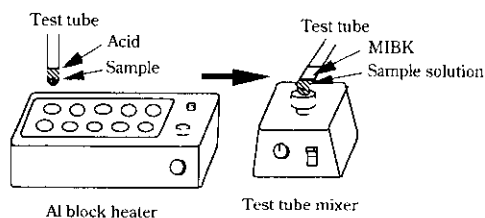


Fig. 1 Method of decomposition in a single test tube

Table 1 Recovery of elements after removal of Fe by MIBK extraction

Elements	Recovery (%)
Mg, Al, Ti (IV), Cr (III), Mn (II), Co, Ni, Cu (II), Pb, Bi, Y	>95
Zn, As (V)	90~95
Zr, Mo (VI), Sn (IV)	<90

2.1 鋼試料分解方法

極微量分析を行う場合には、鋼試料の分解やマトリックスの分離などの試料前処理は不可欠である。その際に、使用する試薬や器具からの汚染が高感度・高精度な定量を困難にすることも少なくない。そこで試料溶液調製時の汚染低減を目的に、Fig. 1 に示すような試験管分解法⁹⁾を適用した。

従来法では複数の分解容器と多量の試薬を用いて鉄鋼試料を分解するため、操作が複雑で長時間要していた。試験管分解法は 0.1~0.5g 程度の少量試料を用い、鉄鋼試料の分解からマトリックス分離などの試料前処理を 1 本の石英あるいはテフロン製の試験管内で行うものである。この方法は (1) 操作の簡便化 (2) 少試料・少試薬化 (3) 器具清浄の簡易化などが可能となり、定量下限を左右する空試験値の引き下げに大きな効果がある。特に日常的に微量分析を実施する場合には有用な手段である。

2.2 マトリックス除去方法

極微量分析では、ICP-MS 測定時のさまざまな干渉の除去に加え、マトリックスを含まない検量線溶液での定量を可能とするために、目的元素をマトリックスから分離・濃縮する操作が必要である。

材料開発部門へ分析値を迅速に提供するためには、できるだけ多くの元素を同時に処理できる方法が望ましい。そこで、4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) を用いる溶媒抽出法¹⁰⁾ および、ふっ化水素酸を用いた陰イオン交換分離法⁷⁾ による鉄の除去法を開発し、合わせて 30 元素以上の微量元素分析を可能にした。上記の方法では分析困難な Si, P および B の分析には、ゲル吸着分離法^{8,9)} およびイオン交換分離法¹⁰⁾ を用いた個別の前処理法を開発した。

2.2.1 溶媒抽出法

マトリックスである Fe は、塩酸酸性条件下で MIBK に定量的に抽出されるので、MIBK を用いた溶媒抽出法は高純度鉄分析の際のマトリックス分離に有用な手段である。Al, Cr, Ni などの金属不純物を分析する場合には、鉄鋼試料を少量の塩酸-硝酸で分解後、7M 塩酸溶液に調整し、MIBK 抽出法により Fe を分離した。Table 1 に塩酸 7M 条件下で MIBK 抽出を行ったときの各元素の回収率を示す。MIBK 抽出の際の水相の液量変動は、抽出時に MIBK 相に抽出されない Y を内標準として一定量添加して補正した。また、水相に多量に残存する塩酸は ICP-MS 測定時に分子イオンを生成

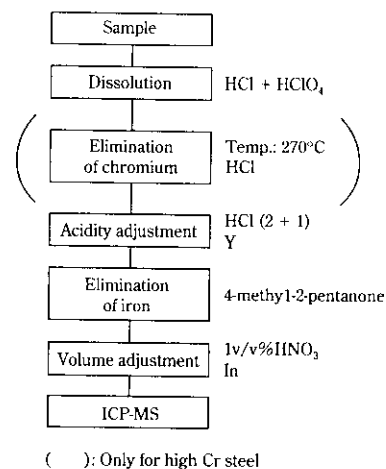


Fig. 2 Analytical procedure of high purity steel

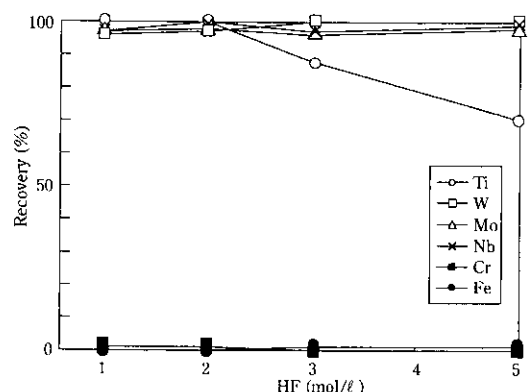
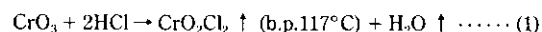


Fig. 3 Recovery of trace elements after separation by anion exchange chromatography

し、微量元素の定量の際に妨害となる。そこで、硫酸白煙処理を行い、塩酸を除去した後、1 vol% 硝酸で一定量に希釈して塩酸による影響を抑制した。フェライト系ステンレス鋼などの高 Cr 試料の場合は、Fe 抽出前に Cr を CrO_2Cl_2 として揮散・除去した¹¹⁾ (1式)。



方法の概要を Fig. 2 に示す。

この方法で Be, Al, Ca, Ti, V, (Cr), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, Pb, Bi および希土類元素 (Sc, La, Ce など) の定量が可能である。

2.2.2 陰イオン交換分離法

Mo, Sn, W および Zr などの定量には陰イオン交換分離法を用いた。Mo, Sn は上記の MIBK 抽出法では Fe と共に抽出されて分離の困難なためであり、W, Zr などは塩酸-硝酸の混酸では完全分解が困難なためである。鋼試料をふっ化水素酸を用いて完全に分解し、目的元素をふっ化物錯体 ($[\text{MoF}_6]^{2-}$, $[\text{NbF}_6]^{-}$, $[\text{ZrF}_6]^{4-}$ など) あるいはオキソ酸イオンとして強塩基性陰イオン交換樹脂 (たとえば Dowex I-X8) に捕集した。マトリックスである Fe, Cr, Ni は中性あるいは陽イオンとして存在し樹脂には吸着しないため、目的元素と分離される。樹脂に捕集された各元素は、 HNO_3 (1 + 3)/5% H_2O_2 溶液を用いて完全に溶出させた。Fig. 3 にイオン交換時のふ

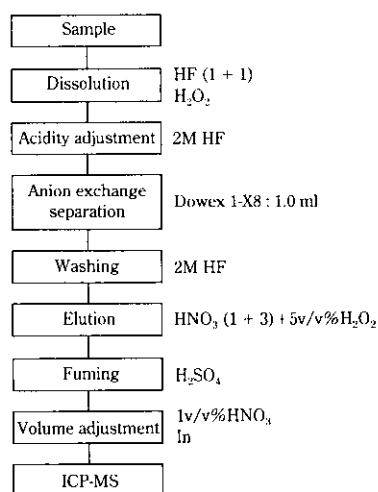


Fig. 4 Analytical procedure of high purity steel

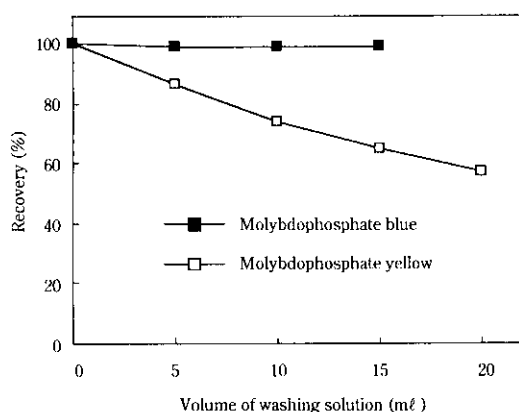


Fig. 5 Adsorption behavior of molybdophosphate in the gel column on washing process

つ化水素酸濃度の各元素の回収率への影響を示す。捕集時の液性は2M かつ化水素酸溶液が最適であることが分かった。本方法ではZr, Nb, Mo, Sn, Te, Hf, Ta, W が同時定量できる。方法の概要を Fig. 4 に示す。

2.2.3 その他の手法 (Si, P, B 分析)

Si, P は ICP-MS, AES とともに十分な分析感度の得られない元素であり、微量域での直接分析は困難である。

そこで、Si, P 分析の際には、これらの元素を含むモリブデン酸錯体を形成させ、デキストランゲル（たとえば Sephadex G-25）に選択的に吸着させて、マトリックスである Fe（および Cr, Ni）と分離する方法を開発した。モリブデン酸錯体はアンモニアで分解・溶出後、溶出液中の Mo を測定して Si⁶⁰, P³² を間接定量した。モリブドけい酸は酸性条件下で定量的にゲルに吸着する^{12,13)} が、モリブドリん酸黄はゲルへの吸着が弱く、そのままでは洗浄時に一部が溶出するので、ゲル上でモリブドリん酸黄をモリブドリん酸青に還元することで定量的な回収を可能にした (Fig. 5)。なお、P の共存は Si の定量に大きな正誤差を与える。そこで Si を分析する場合には、モリブドけい酸吸着後のゲルをシュウ酸-硝酸溶液で洗浄し、モリブドリん酸のみを選択的に分解・溶出させ、P 共存の影響を除去した (Fig. 6)。方法の概要を Fig. 7 に示す。

B は鉄鋼試料中の BN を硫一りん酸白煙処理により完全分解した後、多価アルコール基を有する弱塩基性陰イオン交換樹脂 (Amber-

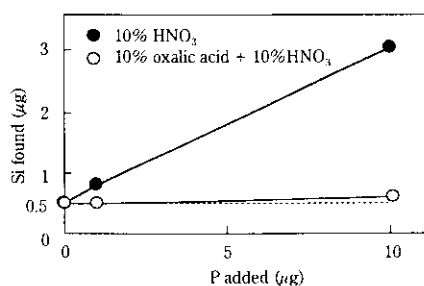


Fig. 6 Influence of P on the determination of Si

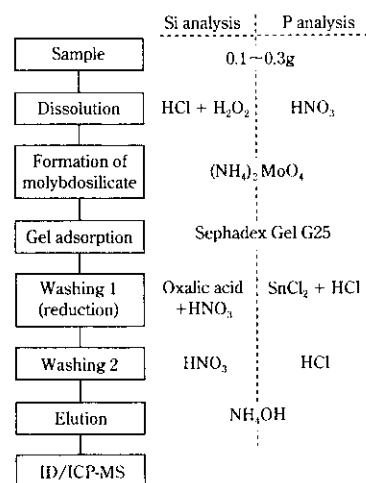
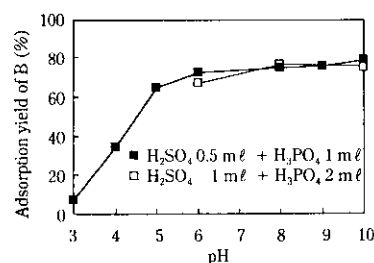


Fig. 7 Analytical procedure of Si and P in high purity steel

Fig. 8 Effect of pH on the adsorption yield of B in the H₂SO₄/H₃PO₄ solution (Amount of B: 1μg, Amount of ion exchange resin: 1 ml)

lite IRA-743) を用いて Fe と分離した。イオン交換時の最適 pH は 8~9 であるため、1, 2-シクロヘキサジアン四酢酸 (CyDTA) を添加して Fe をマスキング後、アンモニア水を添加して pH を調整した。分解に用いた硫酸、りん酸は B の回収率を低下させ、pH を変化させても全量回収は困難であった (Fig. 8)。Amberlite IRA-743 は第 3 級アミン基を持つので、弱塩基性陰イオン交換樹脂としても作用する。そのため共存する硫酸やりん酸を吸着して、その立体障害により B の吸着が阻害されるものと推定した。そこで、鋼試料分解時に ¹⁰B スパイクを添加して回収率の影響を受けない同位体希釈法により定量した。方法の概要を Fig. 9 に示す。

3 高感度検出法の開発

上述の方法によって調製した試料溶液を感度よく定量するための

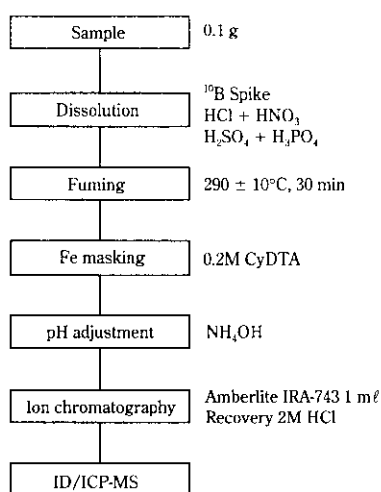


Fig. 9 Analytical procedure of B in high purity steel

検出法として ICP-MS の適用を図った。前処理時に全量回収が困難な Sb の定量、および装置変動の影響を低減した高精度な測定を行うために、前処理時の回収率や装置変動の影響を受けない同位体希釈法の適用を検討した。スパイク添加量などの測定条件の最適化によりサブ $\mu\text{g/g}$ 以下の、Pb, Sb などが相対標準偏差 1% 以下で分析できる高精度な定量を可能にした¹⁴⁾。また汎用の四重極型 ICP-MS では分子イオン干渉などにより微量分析の困難な Si, P の定量では、前述のようにモリブデン酸錯体を形成させ、ICP-MS で分析感度の良い Mo を測定した。この時 Mo は Si, P に対して質量比で 30~40 倍になるので、大幅な感度向上が図られた。

Si 同様 ICP-MS では十分な測定感度の得られない Ca の直接定量のためには、ICP-AES に金属フィラメント抵抗加熱気化法を用いた試料導入法¹⁵⁾を適用した。これにより通常数%といわれるプラズマ

への試料導入効率がほぼ 100% と大幅に向上し、上述の溶媒抽出による試料前処理法と組み合わせることによって、 $\mu\text{g/g}$ レベル以下の鋼中 Ca が定量可能となった。

また、固体試料を直接分析して、溶液化による希釈や分解時の汚染による感度低下を抑制するために、黒鉛炉直接挿入法¹⁶⁾の適用を検討した。軸部を細くして分離可能にした試料カップの開発により、通常の ICP-AES では感度の悪い Bi, Pb, Sb, Se などの元素が前処理なしで $\mu\text{g/g}$ レベルまで定量可能となった。

4 実試料の分析結果

確立した方法により高純度鋼中の微量不純物を定量した結果の例を Table 2 に示す。従来法では分析値の得られなかった鋼中 $\mu\text{g/g}$ 以下の微量不純物元素が、相対標準偏差数 % 程度の良好な精度で分析できた。

5 定量下限

本法による高純度鉄分析時の定量下限（空試験値の室内標準偏差の10倍）を Table 3 に示す。本法では従来法の数十~数百倍の高感度分析が可能となった。

高純度高 Cr 鋼中の不純物元素の定量下限値もあわせて示す。オキソ酸形成元素、Si, P, B の場合には、高純度高 Cr 鋼、高純度鉄とともに同一の方法で定量でき、定量下限はすべての元素で $\mu\text{g/g}$ レベル以下である。

一方、高純度高 Cr 鋼分析における金属元素の定量下限は高純度鉄の場合と比べて高い元素がある。これは、Cr 除去の操作による器具・試薬などからの汚染などによると考えられ、器具素材の選定や作業場所のクリーン化などを図ることで、より高感度な分析が可能となると考えられる。

Table 2 Analytical results of trace elements in steels

$(\mu\text{g/g}, n = 5)$										
Element	Mg	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
$\bar{X}$	<0.1	0.3	0.67	<0.1	<0.1	0.24	0.15	0.11	0.43	5.5
σ	—	0.07	0.03	—	—	0.02	0.02	0.002	0.13	0.13

Element	Zn	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Te	Ta	W	Pb
$\bar{X}$	0.07	<0.01	<0.01	0.14	0.09	<0.01	0.01	<0.01	0.06	<0.1
σ	0.02	—	—	0.01	0.01	—	0.006	—	0.02	—

Table 3 Determination limits (10σ of blank values) of trace elements in iron and steels

$(\mu\text{g/g}, n = 10)$											
Element	Be	B	Mg	Al	Si	P	Ti	Mn	Co	Ni	Cu
D.L.	Cr steel	0.7	0.05	2.8	5.7	0.05	0.5	0.7	0.3	0.9	0.9
	Iron	0.06*		0.6*	0.3*		0.2*	0.01*	0.01*	0.1*	0.02*
Method	A	B	A	A	C	C	A	A	A	A	A

Element	Ge	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Te	Ta	W	Pb	Bi
D.L.	Cr steel	0.06	0.02	0.01	0.08	0.09	0.05	0.08	0.01	0.04	0.6
	Iron	0.06	0.02	0.01	0.08	0.09	0.05	0.08	0.01	0.04	0.01*
Method	D	D	D	D	D	E	D	D	D	A	A

A: Chromyl chloride vaporization / MIBK extraction / ICP-MS (*: MIBK extraction / ICP-MS)

B: Ion exchange chromatographic separation / isotopic dilution / ICP-MS

C: Gel chromatographic separation / isotopic dilution / ICP-MS

D: Anion exchange separation / ICP-MS

E: Anion exchange separation / isotopic dilution / ICP-MS

6 結 言

高純度鉄および高純度鋼中の極微量不純物元素の分析方法を開発した。

(1) 試料溶液調製方法

試験管分解法を開発し、汚染の低減と分析操作の迅速・簡便化を可能とした。

(2) マトリックス除去方法

Al, Mn などの金属元素の分析については、MIBK 抽出で Fe

マトリックスを除去した。さらに、Cr を含有する鋼試料については CrO_2Cl_2 揮散により Cr を除去した。

オキシ酸形成元素の分析については、目的元素をふっ化物錯体として吸着させる陰イオン交換分離法、Si, P 分析は、ゲル吸着分離法で、B 分析は、イオン交換分離法でマトリックスを分離した。

(3) 定量下限

全元素で $\mu\text{g/g}$ 以下の定量が可能となった。

数種類の前処理で、高純度鋼中極微量不純物元素を迅速・簡便に、高感度・高精度に分析できるようになった。

参 考 文 献

- 1) たとえば, JIS G 1217:「鉄及び鋼中のクロム定量方法」, (1992)
- 2) JIS G 1257:「鉄及び鋼の原子吸光分析法」, (1988)
- 3) JIS G 1258:「鋼の誘導結合プラズマ発光分光分析法」, (1989)
- 4) 高田九二雄: ぶんせき, (1995), 640
- 5) 岡野輝雄, 松村泰治: 鉄と鋼, **77**(1991), 1951
- 6) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治: 材料とプロセス, **5**(1992), 414
- 7) 藤本京子, 岡野輝雄: 材料とプロセス, **6**(1993), 1314
- 8) 花田一利, 藤本京子, 志村 真, 吉岡啓一: 分析化学, **46**(1997), 749
- 9) K. Hanada, K. Fujimoto, M. Shimura, and K. Yoshioka: *Phys. Stat. Sol.* (a), **167**(1998), 383
- 10) 藤本京子, 岡野輝雄, 船橋佳子: 材料とプロセス, **7**(1994), 1305
- 11) 花田一利, 藤本京子, 志村 真: 材料とプロセス, **10**(1997), 685
- 12) 中村 靖, 小林義男: 分析化学, **38**(1989), 224
- 13) N. Yoza, H. Matsumoto, and H. Ohashi: *Anal. Chim. Acta*, **54**(1971), 533
- 14) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治: 材料とプロセス, **5**(1992), 1431
- 15) 藤本京子, 松村泰治: まてりあ, **33**(1994), 319
- 16) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治: 分析化学, **41**(1992), 609