

討28

鉄鋼分野における高周波誘導結合プラズマ・発光分光分析法の現況と将来

川崎製鉄㈱ 水島製鉄所 工博 遠藤芳秀 ○坂尾則隆

1. 緒言

発光分光分析，蛍光X線は鉄鋼分析における有力な機器とし、迅速性，効率化に著しく寄与した。これらの分析手法により製鉄所における大半の分析は処理されている。しかしながら、これらの機器で分析困難な試料は依然として化学分析法が用いられている。化学分析法は一般に極めて非能率的なため、分析業務の合理化に阻害を与えている。

Fassel 等により開発された高周波誘導結合プラズマ・発光分光分析法（以下ICPと略称）は化学分析の合理化に新風を与えるものの一つであり、最近各分析分野において著しい脚光をあびている。

著者らはいち早く鉄鋼を対象としてのICPの導入実験を行ない¹⁻²⁾ 報告した。ICPで鉄鋼を対象とするときは、実用鋼ではその成分範囲および濃度範囲をすべてカバーでき、加うるに迅速に多元素同時定量できる利点もあり、鉄鋼の溶液分析法として分析系態の中で確固たる位置づけをされるであろうことを示唆した。

さらにこの方法は、単に鉄鋼分析のみならず、鉄鉱石，非金属介在物等³⁻⁴⁾ に用いられ、その応用範囲の拡大がなされている。

本討論会では実験で得られた多くの知見に基づき、鉄鋼分野におけるICP分析法の特徴と、将来の展望などについて述べたい。

2. 装置

JARRELL ASH 製 Plasma Atom Comp. 96-975 型を用いた。本装置は高周波発生装置，プラズマトーチ部，分光器，ミニコンピュータより構成されている。ブロック・ダイアグラムを図1に示す。ネブライザーは図2に示すクロスフロータイプである。測定条件は表1による。

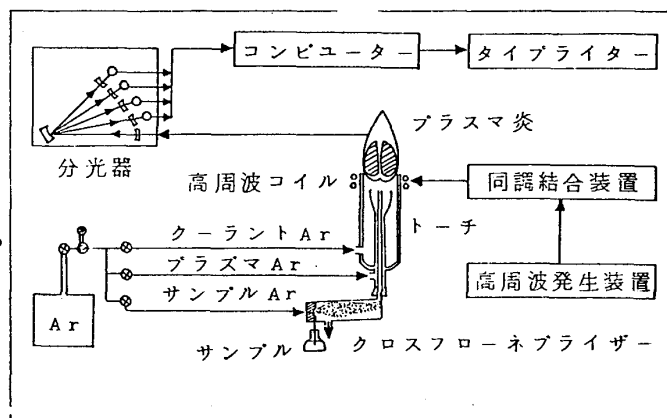


図1 ブロック・ダイアグラム

表1 測定条件

高周波出力	1.3 kW	W	2079.1	Ca II	3179.3
トーチの位置	16 mm	Zn II	2061.9×2	Cu I	3247.5
クーラント用Arガス流量	19 l/min	Co II	2286.2	Ti II	3349.0
プラズマ保持用Arガス流量	1 l/min	Sb I	2175.9	Zr II	3391.9
ネブライザー用Arガス流量	0.5 l/min	Mn II	2576.1	Al I	3961.5
サンプル吸い上げ量	1.4 nl/min	Cr II	2677.2	La II	3988.5
積分時間	10 s	Mg II	2795.9	Ce II	4186.6
内部標準	Fe	Si I	2881.6	P I	2136.2×2
分析線(A):		V II	2924.0	Ni II	2316.0×2
Fe II	2714.4	As I	1937.6	Nb	3130.8
Sn II	1899.9	Mo	2020.3	B I	2497.7×2

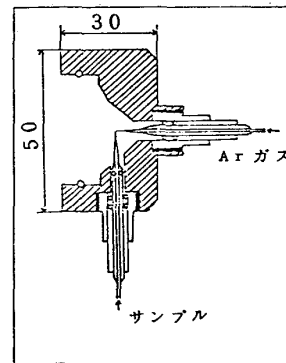


図2 クロスフローネブライザー

3. 実験および考察

3.1 基礎実験

(1) 分析精度

純鉄 0.5 g 相当溶液に目的元素溶液を単独に加え Fe を内部標準として 10 回のくり返し精度を求めた。結果は表 2 に示すようにほとんどの元素については 10^{-4} オーダまでの検出は可能であった。

(2) 定時間積分と内部標準

内部標準 (Fe) を用いた場合と用いない場合の短時間連続くり返し精度を表 3 に示す。これによれば内部標準を用いた場合の σ の方が小さい。これは内部標準と目的元素の挙動が一致するためであると考えられる。

(3) 物理干渉および化学干渉

物理干渉: Ar 流量, 高周波の出力, トーチの位置, サンプル吸い上げ量等はそれぞれ定量精度に影響をおよぼすので目的元素に適した測定条件を選ぶ必要がある。また分析線は今後の研究によりさらによりよい線が見い出される可能性が強く、それにより精度, 確度の向上が考えられる。

化学干渉: プラズマ炎は温度が高く、通常 7000~8000℃ に達する。したがって一般に原子吸光にみられるような化学的干渉は少ないことが予想されるが、皆無でない。図 3 に Ni に対する各酸の干渉を示した。特に H_2SO_4 の干渉は大きい。

(4) 共存元素の影響

IOP はその機構が発光であるため近接線による影響が極めて大きい。近接線による分光干渉は分光器の性能, スリット巾にも関係するが表 4 に示すようにほとんどの元素はその多少こそあれ、近接線の影響を受けている。この影響は一般にスペクトル線の重なりの影響として一次式により補正できる。

Fe の影響については図 4 に示

表 2 分析精度ならびに検出下限, 定量下限

濃度 元素					$(\sigma \times 10^{-4} \%)$	
	①	②	③	④	検出下限 ① $\times 2\sigma$	定量下限 ① $\times 3\sigma$
Si	0.94	0.94	2.8	4.2	1.88	2.82
Mn	0.06	0.06	1.0	8	0.12	0.18
P	3.20	3.20	6.0		6.40	9.60
Cu	0.90	0.90	1.10	8.4	1.80	2.70
Ni	0.68	0.68	2.7	13	1.36	2.04
Cr	0.50	0.50	1.4	12	1.00	1.50
Mo	0.44	0.44	2.5	36	0.88	1.32
W	1.60	1.68	3.6	25	3.20	4.80
V	0.28	0.28	2.4	16	0.56	0.84
Co	0.40	0.40	1.3	6	0.80	1.20
Ti	0.24	0.24	4.0	2.2	0.48	0.72
Al	0.76	0.76	1.10		1.52	2.28
As	4.00	4.00	17.0		8.00	12.00
Sn	4.00	4.00	6.0		8.00	12.00
B	0.70	0.90	1.0		1.40	2.10
Nb	0.80	0.80	2.2		1.60	2.40
Zr	0.12	0.12	2.0		0.24	0.36
Ce	1.70	1.70	1.8		3.40	5.10
La	0.36	0.36	2.6		0.72	1.08
Ca	0.74	0.74			1.48	2.22
Mg	0.08	0.10	1.6		0.16	0.24
Sb	2.50	2.50			5.00	7.50
Zn	0.50	0.72			1.00	1.50

※ 1 g 相当濃度 (%), Fe 0.5 g / 100 ml

表 3 定時間積分と内部標準 (Fe) 法との精度の比較

元 素	$(n=10)$			
	Si	Mn	Cr	V
含有率 (%)	0.47	1.00	2.90	0.050
内部標準 σ (%)	0.0009	0.0020	0.0052	0.0001
定時間積分 σ (%)	0.0075	0.0160	0.0465	0.0008

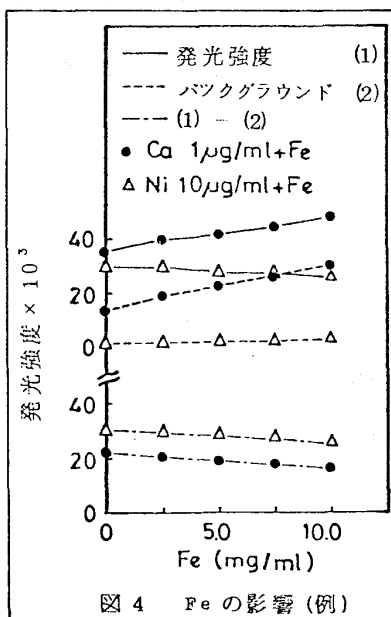


図 4 Fe の影響 (例)

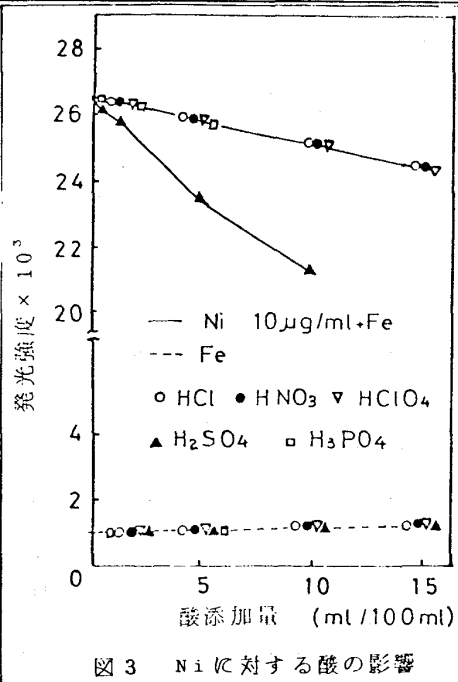


図 3 Ni に対する酸の影響

す。元素による差はあるが Fe の影響があるので標準化に用いる Fe 量は試料溶液と近似させるのが望ましい。

表4 共存元素の影響

測定元素	補正係数 ($\times 10^{-4}$)																			
	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B	Al	Zr	Nb	Co	Sb	La	As	Sn	Ti	W	Zn
Si	—	0	0	0	0	30	50	0	0	0	0	400	20	0	0	0	0	10	110	0
Mn	0	—	0	0	0	30	200	0	0	0	50	0	0	70	5	0	0	0	0	0
P	7	8	—	280	4	9	40	20	0	28	0	25	0	0	0	0	0	0	9	20
Cu	250	0	250	—	10	5	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	10	8	0
Ni	0	0	200	0	—	0	0	0	0	100	0	10	0	200	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	—	35	0	50	0	0	10	0	50	0	10	0	0	15	0
Mo	7	0	0	0	0	0	—	50	0	150	0	25	0	0	0	0	0	0	10	0
V	0	0	0	0	2	0	4	—	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0
B	1	1	0	1	0	2	1	0	—	2	0	40	1	0	1	0	0	0	20	0

一例 $Si(\%) \text{ true} = Si(\%) \text{ obs.} - (0.0030Cr + 0.0050Mo + 0.0400Nb + 0.0020Co + 0.0010Ti + 0.0110W + 0.0130Mg + 0.0330Ca)$

3.2 鉄鋼分析への応用

Mn, P, Cu, Ni, Cr, Mo, V の同時定量

分析操作： 試料 0.5 g を 100 ml ビーカーにはかりとり、HCl 10 ml, HNO₃ 5 ml および HClO₄ 15 ml を加えて分解する。さらに加熱を続けて白煙を発生させ、冷却後、水で正確に 100 ml にうすめ、IOP により各元素を定量する。結果を表5に示す。

上記以外に Si, Mn, P の同時定量および B の単独定量についても行つた。これらの値は化学分析法とよい一致をみた。

表5 Mn, P, Cu, Ni, Cr, Mo, V の同時定量結果

(%)

試料	Mn		P		Cu		Ni		Cr		Mo		V	
	標準値	本 法	標準値	本 法	標準値	本 法	標準値	本 法	標準値	本 法	標準値	本 法	標準値	本 法
JSS421-3 炭素鋼	0.41	0.41 0.41	0.024	0.024 0.023	0.096	0.094 0.093	0.026	0.026 0.025	0.021	0.019 0.021	0.008	0.009 0.009	0.007	0.007 0.007
NBS10g 炭素鋼	0.85	0.84 0.84	0.086	0.087 0.088	0.008	0.010 0.009	0.005	0.004 0.004	0.008	0.008 0.009	0.002	0.001 0.001	0.002	0.001 0.001
NBS65d 炭素鋼	0.73	0.73 0.73	0.015	0.014 0.014	0.051	0.051 0.051	0.060	0.062 0.063	0.049	0.047 0.047	0.025	0.026 0.025	0.003	0.002 0.003
JSS150-5 合金鋼	0.31	0.31 0.31	0.026	0.027 0.027	0.086	0.088 0.090	4.11	4.11 4.11	0.38	0.37 0.36	0.19	0.19 0.19	0.052	0.052 0.051
JSS151-4 合金鋼	1.50	1.51 1.52	0.026	0.025 0.026	0.46	0.47 0.46	2.92	2.91 2.90	0.15	0.15 0.15	0.054	0.057 0.055	0.004	0.004 0.004
JSS503-1 合金鋼	0.63	0.64 0.63	0.029	0.030 0.029	0.083	0.080 0.083	1.24	1.23 1.24	0.70	0.70 0.68	0.014	0.012 0.012	0.004	0.004 0.004
JSS604-3 合金鋼	0.34	0.33 0.33	0.020	0.020 0.020	0.062	0.065 0.063	0.17	0.18 0.18	4.92	4.94 4.95	1.07	1.09 1.08	0.51	0.52 0.52

3.3 鉄鉱石分析への応用

試料 0.2 g を白金るつぼにはかりとり、これに Na₂CO₃ 0.5 g, Na₂B₄O₇ 0.5 g を加え、ブンゼンバーナーを用いて融解する。これを HNO₃ (1+1) 40 ml で溶解し、水で正確に 100 ml にうすめ、IOP で各元素を同時定量する。これらの値は標準値とよい一致をみた。また IOP の精度は表6に示すように現行 JIS 化学分析法、ガラスビード・蛍光 X 線法に比し何ら遜色のない結果が得られた。

表6 分析精度の対比

(n=5, %)

成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	P	Cu	Zn	V	As
$\bar{x}$	5.24	2.13	1.05	0.68	2.03	1.95	0.038	0.059	0.053	0.011	0.028
IOP σ	0.041	0.041	0.025	0.011	0.004	0.002	0.0012	0.0011	0.0023	0.0009	0.0009
ガラスビード法 σ	0.062	0.063	0.028	0.020	0.006	0.006	0.0011	—	—	—	—
化学分析 σ	0.045	0.040	0.030	0.020	0.005	0.008	0.0020	0.0013	0.0027	0.0014	0.0008

※ JIS M8202 (1971) により算出した。

3.4 IOPの得失

前報¹⁾および本報告の実験により得られた知見を基とし、鉄鋼分野におけるIOPの得失について、最近著しく進歩した原子吸光法との比較をまじえながら論ずる。

まずその長所としては：(1)迅速に多元素の同時定量ができ、実用分析法として極めて効率的である。(2)プラズマトーチなど装置の安定性は良好で、標準化の頻度も多くを必要としない。(3)直線域のダイナミックレンジが広く、濃度に応じた分液，試料量の変更が不要である。(4)試料を溶液化するのみで、操作が簡単で熟練を要せず標準化も容易である。(5)溶液分析であるが原子吸光でみられるような化学的干渉防止剤の添加を必要としない。(6)鉄鋼では原子吸光で定量困難なP, B, Nb, La, Ceなど難解離元素も定量できる。特にPについてはその効果が大きい。また鉄鉱石ではFeを除くすべての成分の定量ができる。(7)微量域の定量も可能であり、ほとんどの元素について 10^{-4} %オーダーの検出ができる。(8)標準溶液で標準化できるので絶対法としての評価ができる。(1)～(8)までについては直接法について述べたが分離分析法を併用することにより、さらに極微量の定量の可能性が有ることなどがあげられる。

反面、短所としては：(1)原子吸光法との比較において原子吸光法は原子の吸光現象を利用するため、近接線による影響が極めて少ないのに反し、IOPでは発光現象を用いるため共存元素の近接線の影響を受け易い。(2)(1)の理由により微量域を対象とするとき、目的元素のシグナルに対し共存元素の近接線の重なりがあり、その度合いが大きい場合はたとえ目的元素のシグナルが正確であつても相対的に定量値の信頼性が乏しくなる。(3)微量を対象とするときバックグラウンドの補正の必要がある。バックグラウンドに目的元素に近接する点(複数のときはその平均値)で補正する機構をそなえた装置もあるが、この補正法はFeの分光干渉を受ける危険がある。したがってMIBKなどで精製した不純元素を含まないFeで検量線用溶液を作製するか、あるいは溶媒抽出などでFeを除去後目的元素を測定するなどの煩雑な操作が必要となる。前者の場合バックグラウンドの相対比が大きいときは、特に極微量域においては精度低下の原因となる。

4. 将来の展望

IOPは今後解決すべきいくつかの問題点を残すにしても、鉄鋼分野においてその価値を失うものではない。この方法のもつ原子吸光で定量できない元素を含めて多くの元素が同時定量でき、しかも精度がよいという利点は大量の分析処理を必要とする製鉄所ではその能率効果は大きい。

今後IOP装置のよりよい改善進歩とあいまって、鉄鋼分野では原子吸光法の進歩の過程と同様に直接法から、極微量を対象とした目的元素あるいは主元素の溶媒分離，As, Sb, Teにみられる気化分離などによる間接，直接分離分析法などの併用により、さらに応用範囲は拡大されるものと考えられる。

そしてIOPは現在の鉄鋼および原材料等の化学分析の形態の中にあつて溶液分析の多能的な方法として、固体に対する蛍光X線，発光分光分析と同様鉄鋼分野の有力な分析法として体系づけられ、原子吸光を含む従来の化学分析法の多くはその特長ある一部の分野のみに残して、次第にこの方法への移行へと向うであろう。

また鉄鋼業における分析分野では、単に鉄鋼分析のみならず鉄鉱石などの原材料分析，鋼滓分析へと次第にその範囲を広げており、精度のよい効率的な分析法として確固たる位置づけされるものと予想される。

(参考文献)

- 1) 遠藤ほか：鉄と鋼，64(1978)6, P797.
- 2) 遠藤ほか：A & R，17(1979)3, P105.
- 3) 遠藤ほか：鉄と鋼，65(1979)11, S989.
- 4) 田中ほか：鉄と鋼，65(1979)4, S362.