

© 1987 ISIJ

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法による チタンおよびチタン合金中の不純物元素の定量

技術報告

藤根 道彦*・成田 正尚*²・茂木 文吉*²

Determination of Impurities in Titanium and Titanium Alloy by ICP Atomic Emission Spectrometry

Michihiko FUJINE, Masanao NARITA and Fumikichi MOGI

Synopsis:

The application of ICP-AES method was investigated for the rapid analysis of impurities in titanium and its alloy. Elements for analysis were Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn, Zr, Fe, Y, Al and V. Good results were obtained by using titanium as an internal standard, which were enough preferable to the precision and the accuracy in the comparison with chemical analysis.

After the acid decomposition of metal sample (0.5 g) and fuming of H_2SO_4 , the solution is diluted to 100 ml with water for the ICP determination.

The detection limits in the present method are 0.0001% for Mn and Y, 0.001% for Cu, Ni, Cr, Mo, Zr, Fe and Al, and 0.01% for Sn and V, which mostly show better results than those of widely used analysis. In the determination of Ti-6Al-4V alloy, however, corrections are needed according to the contents of V and Al.

Key words: titanium and titanium alloy; impurities; ICP-AES; internal standard method; simultaneous analysis.

1. 緒 言

航空機、化学装置などの材料として使用されるチタンおよびチタン合金には耐食性や強度に悪影響をおよぼす不純物元素の共存量に規制がある。たとえば AMS 4928H では不純物元素の上限含有率を元素ごとに 0.10%, 総量で 0.40% と規制している。従つて不純物含有量の把握は品質管理上重要な課題である。

チタン・チタン合金中の不純物元素の分析方法としては日本工業規格¹⁾あるいは米国の ASTM 規格²⁾などがあり、化学分析法は両規格で、発光分光分析法は日本工業規格、蛍光 X 線分析法は ASTM 規格でそれぞれ規格化されている。また最近高感度で広い濃度範囲を精度良く定量できる高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP 発光分光分析法)が鉄鋼および非鉄金属の分析に活用されており、チタン・チタン合金の分析にも適用しているとの報告がある^{3)~5)}。しかしその定量元素は規格成分であるものが多い。

そこで著者らはチタン・チタン合金中の不純物元素の

ICP 発光分光分析法を研究した結果、本法がこれらに有用な分析法であることを確認したのでその内容を報告する。

2. 実 験

2.1 分析元素とその範囲

チタン・チタン合金で分析が必要な不純物元素として、本研究では ASTM で制定されている元素と品質管理上必要と考えられる元素を考慮して選択した。Table 1 に検討元素とその範囲を示す。なお試料の分解酸に HF が必要な Si と本法で分析が困難なガス成分などについては除外した。またチタン合金としては代表的な合金として Ti-6Al-4V について検討した。

2.2 装置と測定条件

使用した装置は(株)島津製作所製 ICPV-1000 型である。測定条件は Table 2 に示す。なお測定条件の中でキャリアーガス流量および測光位置はそれぞれ()内の範囲で検討し、分析感度の最も良い条件を決定した。またスペクトル線 Ti II 334.94 nm は内部標準元素として

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 12 日受付 (Received Sep. 12, 1986)

* 大同特殊鋼(株)新素材研究所 工博 (New Material Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

*² 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition for experiments.

Sample	Chemical composition (%)										
	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn	Zr	Fe	Y	Al	V
Ti	0~0.01	0~0.01	0~0.02	0~0.02	0~0.01	0~0.10	0~0.01	0~0.10	0~0.01	0~0.10	0~0.10
Ti-6Al-4V	0~0.01	0~0.01	0~0.02	0~0.02	0~0.02	0~0.10	0~0.01	0~1.0	0~0.01	4.0~8.0	2.0~6.0

Table 2. Analytical conditions and spectral lines.

Instrument	Shimadzu ICPV-1000				
Frequency	27.12 MHz				
Power output to plasma	1.3 kW				
Ar flow rate	Coolant gas	14 l/min			
	Plasma gas	1.5 l/min			
	Carrier gas	0.95(0.95~1.15) l/min			
	Purging gas	4.0 l/min			
Observation height	h=15 (13~15) mm				
Pre-spraying time	40 s				
Integration time	40 s				
Nebulizer	Concentric glass nebulizer				
Spectral lines (nm)	Mn II	257.61	V II	311.07	
	Cu I	327.40	Sn II	189.99	
	Ni II	231.60	Zr II	343.83	
	Cr II	267.72	Fe II	271.44	
	Mo II	202.03	Y II	371.03	
	Al I	396.15	Ti* II	334.94	

* Internal standard element

使用した測定線である。

2.3 標準溶液

(1) 標準マンガン溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.99% 以上の金属 Mn 0.2000 g を HCl(1+1) 25 ml で溶解, 水で 1 l に希釈した。

(2) 標準クロム溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.99% 以上の金属 Cr 0.2000 g を HCl(1+1) 25 ml で溶解, 水で 1 l に希釈した。

(3) 標準銅溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.99% 以上の金属 Cu 0.2000 g を HNO_3 20 ml で溶解, 水で 1 l に希釈した。

(4) 標準ニッケル溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.99% 以上の金属 Ni 0.2000 g を HNO_3 20 ml で溶解, 水で 1 l に希釈した。

(5) 標準モリブデン溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.99% 以上の金属 Mo 0.2000 g を HCl 20 ml と HNO_3 5 ml で溶解, 水で 1 l に希釈した。

(6) 標準スズ溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.99% 以上の金属 Sn 0.2000 g を HCl(1+1) 50 ml で溶解, HCl(1+1) で 1 l に希釈した。

(7) 標準ジルコニウム溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.9% 以上の ZrO_2 0.2703 g を H_2SO_4 10 ml と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 g で溶解, 水で 1 l に希釈した。

(8) 標準イットリウム溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) : 純度 99.9% 以上の Y_2O_3 0.2540 g を HCl(1+1) 30 ml で溶解, 水で 1 l に希釈した。

(9) 標準鉄溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$, 1 mg/ml) : 純度 99.99% 以上の金属 Fe 0.2000 g と 1.000 g を前者は HCl 20 ml と HNO_3 5 ml, 後者は HCl 30 ml と HNO_3 5 ml で溶解, それぞれ水で 1 l に希釈した。

(10) 標準アルミニウム溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$, 5 mg/ml) : 純度 99.99% 以上の金属 Al 0.2000 g と 5.000 g を前者は HCl(1+1) 25 ml, 後者は HCl(1+1) 70 ml で溶解, それぞれ水で 1 l に希釈した。

(11) 標準バナジウム溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$, 5 mg/ml) : 純度 99.99% 以上の金属 V 0.2000 g と 5.000 g を前者は HCl 20 ml と HNO_3 5 ml, 後者は HCl 60 ml と HNO_3 30 ml で溶解, それぞれ水で 1 l に希釈した。

(12) 標準チタン溶液 (5 mg/ml) : 純度 99.99% 以上の金属 Ti 0.5000 g を H_2SO_4 (1+2) 7 ml と HCl(1+1) 10 ml で溶解, H_2O_2 2 ml を加え硫酸白煙を発生, 水 30 ml で塩類を溶解し水で 100 ml に希釈, その後磁気水銀陰極電解装置 (条件: 15 A $\times$ 3 h) で不純物元素を除去した。

2.4 試料溶液の調製

実際試料は 0.5000 g をはかり取り, H_2SO_4 (1+2) 20 ml と HCl(1+1) 20 ml の混酸で加熱分解し, HNO_3 5 ml を加え加熱濃縮して硫酸白煙を発生させる。放冷後水 30 ml で塩類を溶解, ろ紙 5 種 C でろ過し, H_2SO_4 (1+200) で洗浄する。ろ洗液を水で 100 ml 定容とした。

なお検量線用試料溶液, 分析精度検討用試料溶液, 共存元素の影響検討試料溶液などは 2.3 で調製した標準溶液を配合し, H_2SO_4 濃度を調整後実際試料と同じ処理を行って調製した。

3. 結果および考察

3.1 測定条件の検討

分析感度の良い測定条件を選定するためにプラズマフレーム中の測光位置とキャリアーガス流量について検討

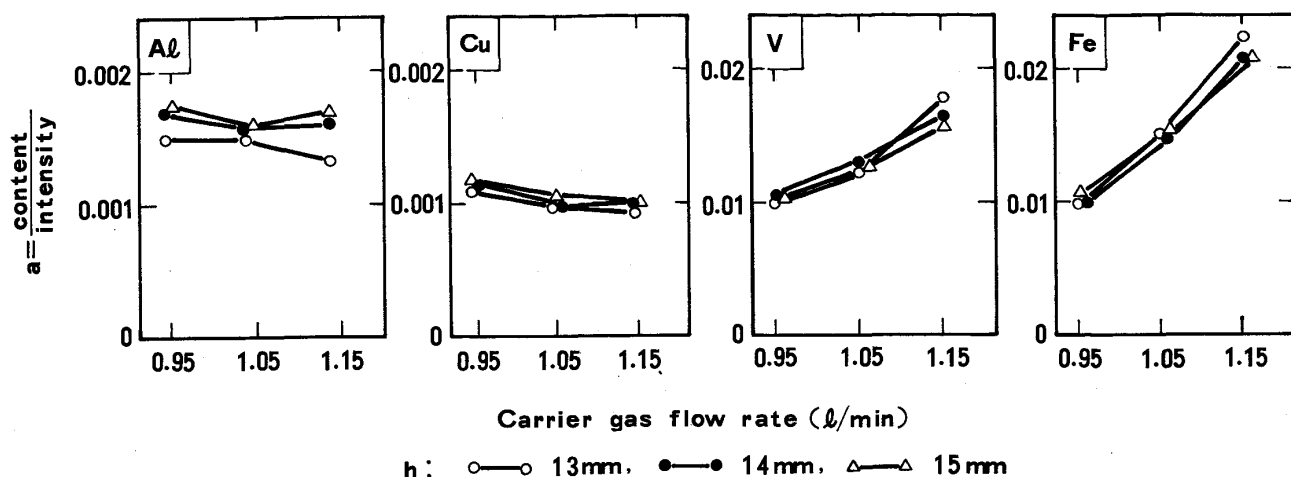


Fig. 1. Relation between sensitivity (a) and carrier gas flow rate on various observation heights (h).

した。測光位置については 13, 14, 15 mm, キャリヤーガス流量については 0.95, 1.05, 1.15 l/min について検討し、検量線の勾配から分析感度を評価した。検討した元素は原子線を用いる Al, Cu とイオン線を用いる V, Fe であり、検量線の範囲は Fe が 0~0.10%, その他の元素については 0~0.01% である。測光位置とキャリヤーガス流量との組合せで得られたそれぞれの検量線の勾配 ($a = \text{Content}/\text{Intensity}$) を Fig. 1 に示す。Al, Cu と V, Fe では測定条件によつて a の挙動に差異が認められる。原子線で測光する Al, Cu は測光位置が低く、キャリヤーガス流量が多い方が a が小さく感度が良くなる傾向がある。しかしイオン線で測定する V, Fe ではその傾向が逆になっている。これはフレーム中における縦方向の発光強度が原子線ではフレーム下部領域で、イオン線は上部領域でそれぞれ強く観測されること⁶⁾とキャリヤーガス量はプラズマフレームの温度勾配を変化させ原子線、イオン線の励起効率を変えること⁷⁾に起因していると推察される。本研究ではイオン線を利用する元素が多いことと原子線では測定条件による a の変化が比較的小さいという 2 点の理由から Fig. 1 に示す測光位置 15 mm, キャリヤーガス流量 0.95 l/min を選定した。

3.2 標準チタン溶液の高純度化

検量線用試料溶液を調合するとき、マトリックスとして使用する標準チタン溶液には分析元素が混入していないことが必要である。特に微量域を定量する場合、その純度が検量線の正確さを左右する。そこで 2.3 で述べたように標準チタン溶液の調製では不純物元素の除去に磁気水銀陰極電解法を利用した。この方法は Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Fe などの分離に効果がある⁸⁾。一例として Fe の検量線を Fig. 2 に示す。Fe の発光強度は磁気水

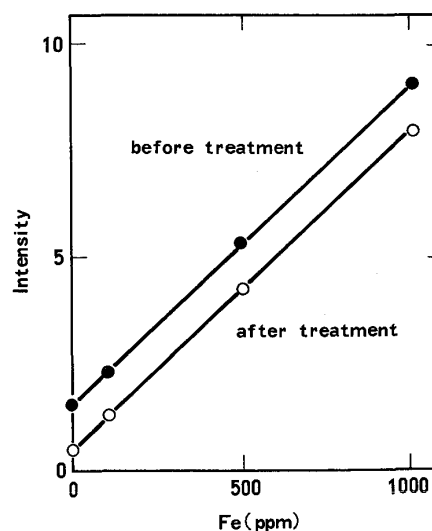


Fig. 2. Comparison of calibration curves of Fe before and after magnetic mercury cathode electrolysis treatment.

銀陰極電解処理前後で差が認められ、処理後の溶液ではバックグラウンド量はかなり小さくなっており、除去効果が確認された。なおこの標準チタン溶液を蒸発乾固させ粉末固化法によるスパークイオン源質量分析装置 (日本電子(株)製 JMS-01B(M)型) で分析した結果磁気水銀陰極電解法で分離が困難な Al, V, Zr, Y なども含めて 1 ppm 以下であり問題とならないことを確認した。

3.3 Ti 内部標準分析法による分析精度

ICP 発光分光分析法では試料導入過程などの物理的な干渉によつて測光値が変動することがある。このため一般には内部標準分析法を適用することにより分析精度の改善を図っている⁹⁾。内部標準元素としては Y の使用例が多い⁷⁾¹⁰⁾。またこの効果は高含有域で大きく、低含有域ではむしろ弊害があるとの報告もある¹¹⁾。本研究

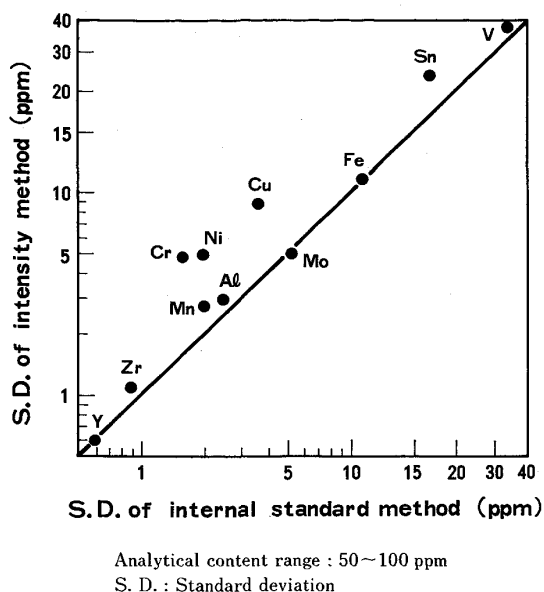


Fig. 3. Comparison of analytical precision between intensity method and internal standard method.

ではYが分析元素となっているので、マトリックス元素のTiを内部標準元素として適用した。Fig. 3は純Ti分析における定時間積分法とTi内部標準法との分析精度の比較である。これよりTi内部標準法の方が分析精度が良いことがわかったので、本研究ではTi内部標準法を用いることにした。またこの方法でTi-6Al-4V合金中の高含有元素の分析精度も調べたがTable 3に示すようにこの場合にも良好な精度が得られた。

3.4 検出下限

分析精度と含有量との一次回帰線から含有量0%付近の分析精度を推定し、その3倍を検出下限とする方法¹²⁾で検出下限を推定した。一例として、Fig. 4にMnとVについての分析精度と含有量との関係線を示す。Table 4は推定した検出下限である。この値はFig. 5に示す分析精度の変動係数と含有率との関係線で得られる変動係数30%を定量下限とする考え方¹²⁾と対比するとほぼ同程度の値であることから定量下限は実用桁数に丸めMn, Yは0.0001%, V, Snを除く他の元素は0.001%とした。またV, Snについては使用したスペクトル線にTiの近接線があり¹²⁾、これによるバックグラウンドが大きくなるためS-N比が小さく精度を悪くしていることから、その値を0.01%とした。

なお原子線で測定するAl, Cuについては最適な測定条件ではなかったが、それらの検出下限には実用上問題は認められなかった。

3.5 共存元素の影響補正

Ti-6Al-4V合金の分析をする場合のAl, Vの影響を

Table 3. Analytical precisions of Al, V and Fe in Ti-6Al-4V samples.

	Al	V	Fe
Content range	5.7~6.4	4.0~4.1	0.14~0.19
Mean value	6.16	4.10	0.16
Precision (σ)	0.027	0.018	0.003

Table 4. Detection limits evaluated from precision.

Element	Detection limit (ppm)
Mn	0.3
Cu	2.7
Ni	6.6
Cr	1.2
Mo	7.2
Al	5.4
V	93
Sn	33
Zr	1.2
Fe	5.0
Y	0.3

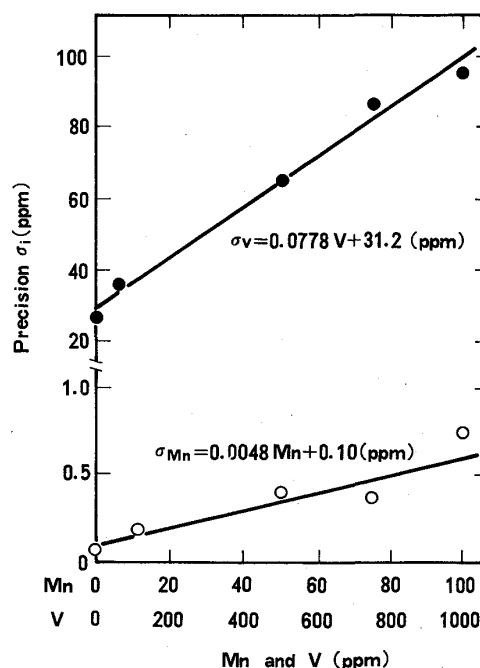


Fig. 4. Relation between precision and content on Mn and V.

調査した。それぞれの影響はTi-AlおよびTi-Vの二元系溶液と微量域を定量する分析元素の検量線溶液とを使用して、鉄鋼の蛍光X線分析法¹³⁾で用いられているスペクトル線の重なり補正係数算出法によつて求めた。なおこの場合、Ti内部標準法ではTi含有率によつて内部標準発光強度に差が生じるので純Tiの発光強度を基準として内部標準発光強度を補正した。求めた補正係数 I_j をTable 5に示す。V, Snの係数が他の元素より大きくなっているがこれはAl, V含有率の増加によりTi含有率が減少、それによるTiのスペクトル線の重

Table 5. Correction factors ($\times 10^{-4}$) used for the analysis of Ti-6Al-4V sample.

Analytical element Co-existent element	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	V	Sn	Zr	Fe	Y
Al	0	2.8	1.6	1.5	-2.6	—	90.0	16.5	0.3	1.5	0.1
V	0	1.8	1.0	-1.5	-1.7	0	—	16.0	0.2	0	0

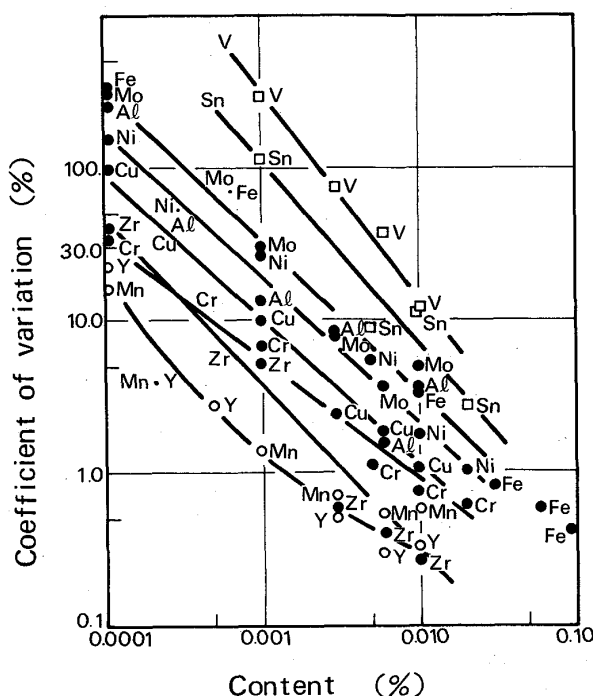


Fig. 5. Relation between coefficient of variation of analytical precision and content.

なり量の変化が大きいためである。

共存元素の影響は(1)式により補正した.

$$\hat{W}_i = (a_0 + a_1 I + a_2 I^2) + \sum l_j W_j \dots\dots\dots (1)$$

ここで

 $\hat{W}_i$: 補正後分析値 (%) $a_0 \sim a_2$: 検量線定数

I : 分析元素の内部標準発光強度比

 l_i : 共存元素補正係数

W_j : 共存元素含有率 (%)

Table 6 はチタン中の分析元素の検量線式の定数を示したものであり、検量線の直線性は良い。Table 7 は Ti-6Al-4V 合金について共存元素補正の効果を確認した結果であり、実用上満足しうる正確さである。なお発光分光分析法でマトリックス元素を内部標準元素とする場合、マトリックス元素の含有率が変化する時、その補正が必要となる¹²⁾。Ti 内部標準法によりチタンと Ti-6Al-4V 合金を同一検量線で定量する場合もこの補

Table 6. Constants of calibration curve for Titanium.

Element	Content range (%)	Number of samples	Constants of calibration curve and r		
			a_1	a_0	r
Mn	0-0.01	5	0.00039	-0.00529	0.9999
Cu	0-0.01	5	0.00089	-0.04599	0.9999
Ni	0-0.02	5	0.01076	-0.04954	0.9997
Cr	0-0.02	5	0.00083	-0.02334	0.9999
Mo	0-0.01	5	0.03904	-0.03831	0.9989
Al	0-0.10	5	0.00192	-0.04074	0.9985
V	0-0.10	5	0.01066	-0.66221	0.9989
Sn	0-0.10	5	0.04101	-0.31580	0.9986
Zr	0-0.01	5	0.00045	-0.00919	0.9999
Fe	0-0.10	5	0.01552	-0.15410	0.9997
Y	0-0.01	5	0.00031	-0.00252	0.9999

 τ : Coefficient of correlation

正が必要となるが、ここではこの補正の煩わしさを避けるためチタンと Ti-6Al-4V 合金ではそれぞれ類似の組成による専用検量線で定量した。

3・6 正確さ

本報で不純物を定量した実際試料に分析元素の標準溶液を一定量添加して定量し、その定量値から定量した不純物量を差引いた値と添加量を比較した結果を Table 8 に示す。いずれも標準溶液添加量と良く一致しており、本分析法の正確さが実用しうるレベルであることを確認した。

4. 結 言

ICP 発光分光分析法をチタンおよび Ti-6Al-4V 試料に適用するため分析関与因子について最適条件を明らかにし、Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn, Zr, Fe, Y, Al, V の分析を実施した結果、実用上満足する結果が得られ日常分析へ移行した。検討して得た知見はつぎのとおりである。

(1) 最適測定条件として測光位置 15 mm, キャリヤーガス流量 0.95 l/min を選定した. この条件はイオン線, 原子線いずれで測光する元素についても良好な分析精度が得られた.

(2) 検量線用溶液はチタン・Ti-6Al-4V と類似組成の合成溶液を調製して使用した。このときの標準チタン溶液は磁気水銀陰極電解装置で不純物元素を除去して純度を良くしたものを使用する必要があった。

(3) Ti 内部標準分析法により精度は改善され Mn, Y は 0.0001%, Cu, Ni, Cr, Mo, Al, Zr, Fe は 0.001%,

Table 7. Comparison of accuracy before and after correction for the influence of co-existent elements in Ti-6Al-4V sample.

		Chemical composition (Mn~Y : ppm, Fe~V : %)										
		Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn	Zr	Y	Fe	Al	V
Content range		0~100	0~100	0~100	0~100	0~100	0~100	0~50	0~50	0.14~0.19	5.7~6.4	4.0~4.1
Mean value		75	75	75	75	75	75	35	35	0.16	6.16	4.10
Accuracy (σ_d)	before correction	2.9	4.5	4.3	2.7	3.3	14.1	0.6	1.3	0.016	0.056	0.031
	after correction	2.9	4.1	4.3	2.6	2.9	10.0	0.5	0.6	0.008	0.056	0.021

Table 8. Analytical results of various impurities in Ti and Ti-6Al-4V samples.

Sample	Analy. * Add.	Analytical result ** (ppm)			
		20	50	100	200
Ti	Mn	20	50	102	—
	Cu	21	51	102	—
	Ni	19	50	99	203
	Cr	20	53	103	196
	Mo	20	49	97	—
	Al	23	51	104	198
	V	—	—	104	195
	Sn	—	53	98	207
	Zr	21	50	101	—
	Fe	24	50	97	200
	Y	20	52	99	—
Ti-6Al-4V	Mn	22	50	98	—
	Cu	18	53	104	—
	Ni	21	49	100	195
	Cr	18	49	103	205
	Mo	19	49	97	204
	Sn	—	46	103	210
	Zr	20	50	99	—
	Fe	22	48	100	196
	Y	21	52	98	—

* Addition value (ppm)

** Difference of analytical result of the solution containing Ti or Ti-6Al-4V sample plus definite addition of impurities, and that of plain sample; if these differences shown in the table correspond to the addition values above*, the accuracy of this method can be confirmed.

V, Sn は 0.01% が検出下限であった。

(4) Ti-6Al-4V では共存する Al, V の影響を無視できず補正する必要があった。

文 献

- 1) JIS H 1611~1623, H 1630
- 2) ASTM E 120, E 539
- 3) K. IWASAKI, H. UCHIDA and K. TANAKA: Anal. Chim. Acta, **135** (1982), p. 369
- 4) B. HAN, B. TAN and Z. HE: Fenxi Huaxue, **12** (1984), p. 45
- 5) 谷口政行, 諸岡鍊行, 河村恒夫, 川辺光之, 松田 清: R・D 神戸製鋼技報, **35** (1985), p. 30
- 6) 古田直紀: プラズマスペクトロスコーピー, **1** (1981), p. 53
- 7) 松岡 正, 関永宏一, 藤井親登: 日新製鋼技報, **44** (1981), p. 46
- 8) 後藤秀弘, 鈴木 進, 柿田八千代: 鉄鋼化学分析全書 (2) (学振 19 委編) (1964), p. 6
- 9) たとえば, 久保田正明: 日本金属学会会報, **21** (1982), p. 97
- 10) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 分析化学, **30** (1981), p. 433
- 11) 柴田 勉: '84 筑波セミナーテキスト (プラズマ分光分析研究会編) (1984), p. 21
- 12) JIS G 1253-1983
- 13) JIS G 1256-1982