

討43 マイクロインジェクション法を用いる誘導結合プラズマ発光分析法による鉄鋼及び高純度シリコン中微量成分の定量

川崎製鉄㈱鉄鋼研究所

○岡野輝雄 藤本京子
松村泰治

1. 緒言

鉄鋼材料に要求される特性が高度かつ多様化するに伴い、鋼中の不純物元素の低減化が図られ、添加元素も微量域で制御されるようになってきている。また、新素材開発においても、極微量成分がその特性に大きく影響することから、ppmあるいはそれ以下の極微量不純物の分析が重要となっており、さらに、迅速化、省力化などの要請も強い。このような観点から、従来の化学分析法に比べて多くの元素が、簡便・迅速にしかも高感度で定量できる誘導結合プラズマ発光分析（ICP）法が、広く活用されるようになってきている¹⁾。しかし、この方法も試料溶液を調製する際の希釈による元素濃度の低下の問題があり、一方試料量の増加は塩濃度の増大となって導入系の詰まりを生ずることなどから、数ppmないしそれ以下の濃度レベルでは充分な感度、精度が得られていない。このため目的元素を分離後定量する方法²⁾が研究されているが、溶媒抽出や蒸留分離など濃縮のための煩雑な前処理操作が必要であり、多元素が迅速に定量できるICP法の特長を発揮できなかった。そこで塩濃度の高い溶液及び微量溶液の測定が可能なマイクロインジェクション法³⁾⁻⁶⁾を鉄鋼あるいは高純度シリコン中微量成分の分析に適用し、分離操作を行うことなくICP法の定量下限の向上を図った。

鉄鋼については試料量増加の効果を目的に濃厚溶液の分析を試み、一方高純度シリコンについては濃縮効果を目的に微量溶液の分析を検討し、いずれも良好な結果が得られたので以下に報告する。

2. 実験

2.1 装置及び器具

(1) ICP発光分析装置：島津製作所製ICPQ100（常圧多元素同時分析型）及びICPS100V（真空波長走査型）を用いた。

(2) テフロン加圧分解容器：ユニシール社製（内容積70ml）を用いた。

2.2 鉄鋼試料溶液調製法

標準試料及び実際試料5gを秤り取り、混酸（塩酸：硝酸：水＝2：1：3）70mlで加熱分解し、冷却後水で100mlに希釈した。

2.3 試料溶液導入法

テフロン製サンプリングカップにマイクロピペットで一定量の試料溶液を採り、吸引、噴霧する。操作の概要をFig. 1に示す。このとき、試料溶液の拡散を防ぐために試料溶液と洗浄液との間に空気分節⁶⁾を作った。

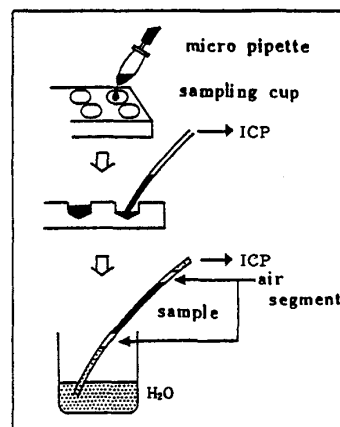


Fig.1 Sample injection procedure for ICP-AES

3. 結果及び考察

3.1 測定条件の検討

発光シグナルの測定には、再現性に優れ、マトリックス共存量や異常ピークの影響の小さいピーク面積積分法を用いることにした。試料溶液注入量については、りんを例に注入量を5～400μlと変化

させて最適量を調べた。注入量に伴う発光ピークの変化をFig. 2に示す。注入量 $100\mu\text{l}$ までは波高はほぼ注入量に比例して増大し、ピーク幅も狭いが、 $200\mu\text{l}$ 以上になると連続噴霧法に近い波高を示す。また、注入量増大に伴いピークの再現性は向上し、注入量 $300\mu\text{l}$ 以上では相対標準偏差(R. S. D)で1%以下と連続噴霧法にほぼ匹敵する精度が得られた。そこで濃厚溶液を連続噴霧しても溶液導入系の詰まりや発光強度の低下などを引き起こさず、しかも再現性の良い注入量として $300\mu\text{l}$ を選んだ。この注入量では鉄量を通常の20倍濃度の 100mg/ml ($10\text{g}/100\text{ml}$)まで増大しても繰り返し測定によるネプライザー、チューブの詰まり、トーチ先端への焼き付きなどは見られず、連続直接測定が可能であった。

3.2 鉄鋼試料の分析

3.2.1 マトリックスの影響

IOP分析では、試料分解酸と鉄がマトリックスとして発光挙動に大きな影響を及ぼすのでPI 178.29nm線を対象にこれらのマトリックスの発光強度への影響を調べた。

(1) 酸の影響

塩酸、硫酸、硝酸の影響を調べた結果、酸量が増加するといずれの場合も発光強度が低下したが、モル濃度で比較すると酸の種類による違いはほとんど見られなかった。また、インジェクション法では連続噴霧法に比べて、酸量の増加に伴う強度の低下が小さいことがわかった。これはインジェクション法では発光ピークを全積分して、注入した溶液中の元素の総量を求めるため、酸の共存による吸い上げ速度変動の影響が抑えられたものと考えられる。

(2) 鉄の影響

共存鉄量を変化させた場合及びバックグラウンド補正した場合のりんが発光ピークの変化をFig. 3に示す。鉄量が増加するにつれて、粘性、比重が増大し、試料溶液の吸い上げ速度が減少するためピーク波高が低下し、同時に噴霧時間が増加してピークがブロードになる。しかし、鉄のバックグラウンド補正後のピーク面積は波形の変化にかかわらず、注入した鉄の総量を示して一定であった。このことから、インジェクションピーク面積積分法にバックグラウンド補正を併用すれば、鉄量変動の影響を抑制できることがわかった。このことは鉄マトリックスの共存量にかかわらず検量線の一元化が可能であることを示唆している。

3.2.2 実際試料の分析結果

波長走査型の装置を用いてマイクロインジェクションバックグラウンド補正法により鋼中りんを分析した。結果をTable 1に示す。この場合、鉄を含まない検量線を使用した。標準値と良く一致した値が得られ、精度も従来の連続噴霧法に比べて著しく改善されている。本法によれば必ずしも検量線にマトリックスを添加する必要がないので、検量線用マトリックスとして純物質が得にくいような極微

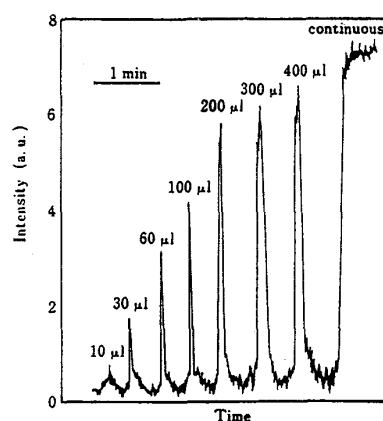


Fig.2 Effect of sample injection volume on emission signal for PI 178.29nm (P:2μg/ml)

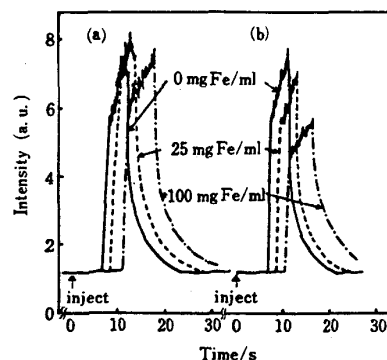


Fig.3 Effect of iron on emission signal of PI 178.29nm (Sample volume : $300\mu\text{l}$)
(a) before background correction,
(b) after background correction

量分析の場合に有用である⁷⁾。

Table 2はバックグラウンド補正機構を持たないマルチ型の装置による高純度鉄中微量元素の同時定量結果である。この場合は検量線に純鉄(99.999%)を添加し、ブランク補正を行った。このように、マイクロインジェクション法を適用することにより、通常の10倍濃度の溶液(50mg Fe/mL)を直接測定できるようになり、試料量増加の効果で定量下限が向上し、鋼中微量成分の迅速で精度の良い分析が可能となった。

3.3 高純度シリコンの分析

3.3.1 試料分解法の検討

(1) 試料分解法

ppmレベル以下の不純物を分析するには、試料分解時の容器、分解酸からのブランクを極力抑える必要がある。このため、例えばMitchell⁸⁾らは、テフロン容器を用いた酸蒸気分解法を高純度シリコンの分析に適用し、酸の蒸気を用いることで酸に含まれる不純物の影響を抑制している。しかし、この方法は大型のテフロン容器(内容積約2ℓ)中にシリコンの入った数個のテフロンつばを置き、容器全体を加熱するので均一な加熱がむずかしく、また多量のフッ酸を用いるため、その取り扱いや安全性に難点があった。そこでより簡便な方法としてFig. 4に示すような市販のテフロン加圧分解容器を用い、そのテフロン容器(内容積70mℓ)内にフッ硝酸を加え、テフロンミニカップ(内容積5mℓ)内のシリコン(約1g)の分解を試みた。その結果、この方法は、a) ステンレス外容器ごと乾燥器内で加熱するので、温度コントロールが容易、b) 密閉容器を使用するため周囲からの汚染の影響が少ない、c) 加圧状態で分解するので少量の酸で迅速な分解が可能などの利点があることがわかった。

(2) 揮散成分の確認

テフロンミニカップ内に各種元素の標準溶液を一定量添加し、乾固する。上述の方法で処理した後、残さを塩酸1mℓで抽出し、マイクロインジェクション

Table 1. Reproducibility of phosphorus determination (ppm)

Sample	* Chem value	Injection method			Continuous method	
		$\bar{X}$	σ	R.S.D. (%)	σ	R.S.D. (%)
Sample A	4.6	4.8	0.26	5.44	1.5	30.9
Sample B	9.9	9.4	0.21	2.19	2.8	18.3
NBS 365	11.3	10.8	1.33	12.28	3.4	20.7
JSSI72-2	19.9	20.3	0.70	3.43	2.3	10.0

*) By Molybdenum Blue spectrophotometric method after extraction by isobutyl acetate

Table 2. Analytical results of high-purity iron (ppm, n=6)

Sample		Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Co
JSS001-1	Std. value	40	91	17	8	11	30
	$\bar{X}$	42	89	18	9	11	29
	σ	7.2	4.4	2.5	3.4	0.5	3.5
JSS002-1	Std. value	5	2	9	2	4	29
	$\bar{X}$	2	3	9	1	4	28
	σ	1.3	0.4	1.3	0.5	0.4	1.8

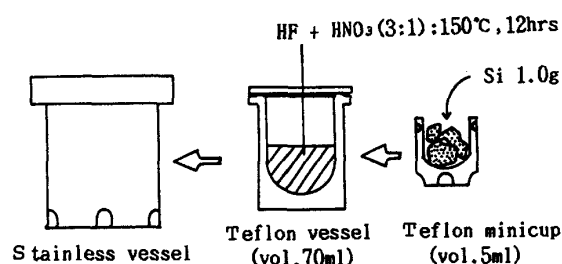


Fig. 4 Dissolution vessel and procedure

Table 3. Recovery of added elements (%)

element	Al	Ni	Cr	Ca	Mg	Fe	Ti
addition (μ g)	10	2	2	10	10	10	10
with Si	70	101	102	106	100	106	53
with Si + H ₂ SO ₄	101	101	102	101	102	100	99

法で定量し、各元素の回収率を求めた。結果を Table 3 に示す。Al、Ti では揮散のため回収率が低値を示したが、硫酸を添加することにより 100% の回収が可能になったことがわかった。

3.3.2 高純度シリコン中不純物の分析結果

3.3.1 の方法で市販の高純度シリコン (99.999%) を分解後、マイクロインジェクション法により不純物の多元素同時定量を行った。上述の分解法ではマトリックスであるシリコンは四フッ化ケイ素として揮散し、さらに硫酸白煙処理を行うことによりミニカップ内にはシリコンはほとんど残留しない。従って、ミニカップ内の不純物残さは少量 (0.3 ~ 1 ml) の酸又は水で完全に抽出され、微量溶液の測定が可能でマイクロインジェクション法を用いることにより、不純物成分を希釈することなく分析できる。結果は Table 4 に示すように、濃縮効果により ppm 以下の微量成分の多元素同時分析が可能になったことがわかった。

Table 4. Analytical results of high-purity silicon (ppm, n=6)

	Al	Ni	Cr	Ca	Mg	Fe	Ti
$\bar{X}$	0.14	<0.01	0.07	0.90	0.10	1.18	<0.01
σ	0.03	—	0.01	0.13	0.02	0.18	—

ッ化ケイ素として揮散し、さらに硫酸白煙処理を行うことによりミニカップ内にはシリコンはほとんど残留しない。従って、ミニカップ内の不純物残さは少量 (0.3 ~ 1 ml) の酸又は水で完全に抽出され、微量溶液の測定が可能でマイクロインジェクション法を用いることにより、不純物成分を希釈することなく分析できる。結果は Table 4 に示すように、濃縮効果により ppm 以下の微量成分の多元素同時分析が可能になったことがわかった。

4. 結 言

マイクロインジェクション法を ICP 分析に適用することにより、塩濃度の高い溶液あるいは微量溶液の分析が可能となり、多元素が簡便・迅速に定量できる ICP 法の特長を生かし、鉄鋼あるいは高純度シリコン中の ppm ないしはそれ以下の極微量不純物の定量が可能となった。本法の特長として、定量下限の向上と共に、バックグラウンド補正との併用で、マトリックス量によらない検量線の一元化の可能性があり、分析効率の向上あるいは純物質が得にくい極微量分析への応用が期待できる。

参考文献

- 1) 例えば、遠藤芳秀、坂尾則隆：鉄と鋼，68 (1982)，P 2578
- 2) 例えば、J. Ando, H. Uchida, K. Iwasaki, K. Tanaka: Anal. lett., 14, 1143 (1981)
- 3) J. A. C. Broekaert, F. Leis: Anal. Chim. Acta. 109, 73 (1979)
- 4) 藤本京子、岡野輝雄、松村泰治、針間矢宣一：分析化学、35、651 (1986)
- 5) 内田哲男、飯田忠三：プラズマスペクトロスコピー，5，135 (1985)
- 6) 伊藤哲雄、河口広司、水池敦：分析化学，29，332 (1980)
- 7) 藤本京子、岡野輝雄、松村泰治、針間矢宣一：分析化学第34年会講演要旨集、2008
- 8) J. W. Mitchell and D. L. Nash: Anal. Chem., 46, 326 (1974)