

討44

誘導結合プラズマ質量分析法の金属中極微量分析への適用

(株)コベルコ科研

河村恒夫

1. 緒言

近年、各種金属材料について高品質化を目的に高純度化が進められており、この傾向に伴って極微量域での不純物元素分析法の確立が望まれている。

誘導結合プラズマ質量分析計（以下ICP-MSと略す）は、その実用機が1983年頃より市販され始め、従来の誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下ICP-AESと略す）より約1～2けた高感度であることから、新しい極微量分析機器として注目されている。当社でも本装置を導入し、その極微量分析への適用について検討を行っており、本報告では金属中極微量分析への適用例として高純度鉄中の不純物元素、及びジルコニウム合金中のウランの定量について紹介する。

2. 実験

2.1 試料溶液の調製

(1) 高純度鉄

試料1gを塩酸5mℓ及び硝酸2mℓで加熱分解した後、酸不溶性残さをろ別し、ろ洗液は100mℓに希釈後、10mℓを分取し水で100mℓにうすめた。残さは、ろ紙とともに白金ろつぼに移し入れ、灰化後、炭酸ナトリウム0.2gで融解した。融成物を硝酸3mℓと水で抽出し、水で100mℓにうすめた。

(2) ジルコニウム合金

試料1gをふっ化水素酸3mℓで分解し、硝酸1mℓを加えて酸化した後、水で100mℓにうすめ、さらに、この溶液から10mℓを分取し、水で100mℓにうすめた。

2.2 測定

(1) 装置 : VG Isotopes Plasmaquad

(2) 測定条件 : RF出力1.25kW（反射波<10W）、Ar流量 クーラントガス12ℓ/min、プラズマガス0.5ℓ/min、キャリアーガス0.7ℓ/min、サンプル吸上げ量2mℓ/min、予備噴霧時間1min

3. 実験結果

(1) ICP-MSの検出限界

本法はICP-AESより、大多数の元素について1～2けた高感度であると言われており、これを確認するために検出限界を調べた。¹⁾ ブランク溶液として希硝酸溶液（濃硝酸1mℓ/100mℓ）を用い各元素について5回のくり返し測定を行った。検出限界はその測定値の変動（標準偏差）の3倍とした。なおICP-AESについても同様に行った。それらの結果をTable 1に示す。この結果から、多くの元素について本法は、ICP-AESより1～2けた高感度であることが確認された。

(2) 分解酸の影響

金属試料を溶液化する際、各種分解酸が用いられる。そこで酸の干渉について調査した。酸溶液は、濃硝酸、濃塩酸、及び濃硫酸について、それぞれ1mℓを水で100mℓにうすめたものを用いた。これらの溶液のマススペクトルについてm/eが2から80の範囲では種々のピークが検出されるが、m/eがそれ以上では、ピークはほとんど認められない。Fig. 1に水のマススペクトル

($m/e = 40 - 80$), Table 2 に水を溶媒として用いる場合の生成分子イオンによる主な干渉の一覧を示す。これらの分子イオンの生成源は、プラズマガスである Ar, 水, 及び大気であり, スペクトルが重なる元素については高感度で分析することはできない。これらの分子イオン以外に大きな干渉として $^{40}\text{Ar}^+$ があり, このため Ca の分析も困難である。

塩酸溶液, 及び硫酸溶液のマスマスペクトルについて, 水のバックグラウンドを差し引いたスペクトルをそれぞれ Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。また Table 3 及び Table 4 に, それぞ

Table1 Detection limits
 3σ (ng/ml)

Element	ICP-MS	ICP-AES
Be	0.2	0.2
B	0.4	4.1
V	0.3	6.6
Cr	1.0	0.3
Mn	1.4	0.4
Ni	2.0	2.8
Co	0.2	2.0
Cu	0.2	0.7
Zn	0.2	2.4
As	0.3	30.1
Sr	0.4	0.09
Mo	0.2	7.6
Ag	0.06	1.1
Cd	0.02	2.4
Ba	0.3	7.0
Tl	0.07	19.9
Pb	0.2	16.3
Bi	0.08	38.2

Table 2 Molecular interferences

Ion	m/e	Interference
$^{14}\text{N}_2^+$	28	^{28}Si
$^{14}\text{N}_2\text{H}^+$	29	^{29}Si
$^{14}\text{NO}^+$	30	^{30}Si
$^{16}\text{O}_2^+$	32	^{32}S
$^{38}\text{ArH}^+$	39	^{39}K
$^{40}\text{ArH}^+$	41	^{41}K
$^{40}\text{ArN}^+$	54	$^{54}\text{Fe}, ^{54}\text{Cr}$
$^{40}\text{ArO}^+$	56	^{56}Fe
$^{40}\text{ArOH}^+$	57	^{57}Fe
$^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	76	^{76}Se
$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	78	^{78}Se
$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	80	^{80}Se

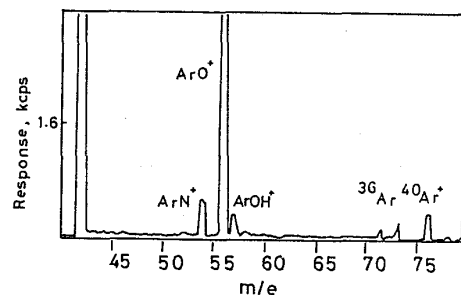


Fig.1 Mass spectrum of water

Table 3 Molecular interferences from HCl
(Conc. HCl 1ml/100ml)

Ion	m/e	Interference	Equiv. Conc. ng/ml
$^{35}\text{ClO}^+$	51	^{51}V	200
$^{35}\text{ClOH}^+$	52	^{52}Cr	9
$^{37}\text{ClO}^+$	53	^{53}Cr	
$^{37}\text{ClOH}^+$	54	$^{54}\text{Fe}, ^{54}\text{Cr}$	
$^{35}\text{ClO}_2^+$	67	^{67}Zn	
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	^{75}As	90
$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	^{77}Se	

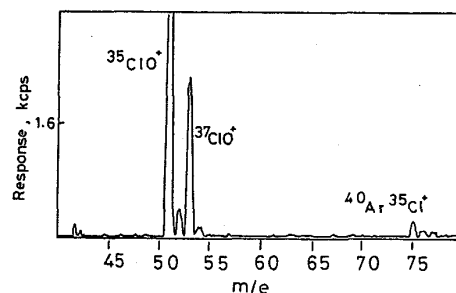


Fig.2 Molecular peaks from HCl
(Conc. HCl 1ml/100ml)

Table 4 Molecular interferences from H_2SO_4
(Conc. H_2SO_4 1ml/100ml)

Ion	m/e	Interference	Equiv. Conc. ng/ml
$^{32}\text{SO}^+$	48	^{48}Ti	1700
$^{32}\text{SOH}^+$	49	^{49}Ti	
$^{34}\text{SO}^+$	50	^{50}Ti	
$^{34}\text{SOH}^+$	51	^{51}V	6
$^{32}\text{S}_2^+$	64	^{64}Zn	100
$^{32}\text{S}_2\text{H}^+$	65	^{65}Cu	
$^{34}\text{SO}_2^+$	66	^{66}Zn	
$^{34}\text{SO}_2\text{H}^+$	67	^{67}Zn	

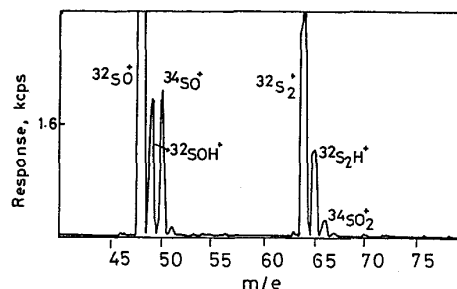


Fig.3 Molecular peaks from H_2SO_4
(Conc. H_2SO_4 1ml/100ml)

れ塩酸及び硫酸による主な干渉の一覧を示す。塩酸溶液の場合はバナジウム、硫酸溶液の場合はチタン及び亜鉛について大きな干渉があり、定量元素によって分解酸の選択の必要がある。なお硝酸溶液の場合については、窒素が関与する分子イオンの干渉の程度が大きくなるが、生成分子イオン種は最も少なく、本法では硝酸溶液が適している。Fig. 4

(3) 高純度鉄中の不純物元素の分析

日本鉄鋼協会標準試料高純度鉄1種並びに2種、及びNBS標準試料電解鉄中の不純物元素について分析した結果をTable 5に示す。アルミニウム、チタン及びクロムについては標準値とバイアスがあり問題を残しているが、マンガン、コバルト、銅及びニッケルについては標準値とよく一致した結果を得た。検量線の1例としてFig. 5にコバルトの例を示す。溶液濃度で0.5 ng/mlから500 ng/mlの範囲で良好な検量線が得られ、かつ鉄1 mg/ml（鉄0.1 g/100 ml相当）を含む場合の検量線は、鉄を含まない検量線とほぼ一致した。他の元素についてもコバルトと同様に良好な検量線が得られた。

Table 5 Analysis of standard samples of iron (ppm)

Element		JSS 001-2	JSS 002-1	NBS 365
Al	C	86	5	(47)
	E	76, 79	1.7, 1.9	5.2, 5.3
Ti	C	(<1)	0.6	6
	E	0.6, 0.8	0.9, 0.8	1.0, 1.6
Cr	C	8	2	72
	E	13, 13	5.5, 5.5	73, 72
Mn	C	90	2	56
	E	87, 90	1.9, 2.0	57, 56
Co	C	30	29	70
	E	32, 31	30, 31	63, 66
Cu	C	10	4	58
	E	10, 10	3.8, 3.5	54, 53
Ni	C	16	9	410
	E	18, 15	11, 9	440, 380

C = Certified

E = Experimental

Values in parentheses are not certified.

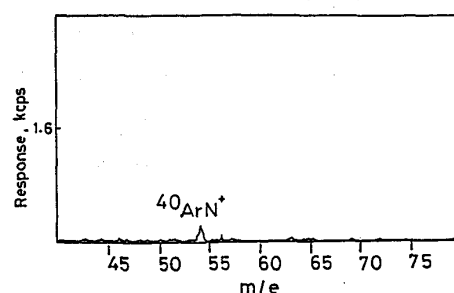


Fig. 4 Molecular peaks from HNO₃ (Conc. HNO₃ 1ml/100ml)

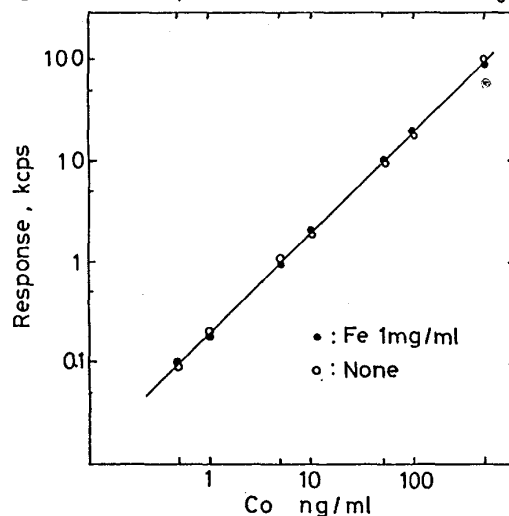


Fig. 5 Calibration curve for Co in pure iron

(4) ジルコニウム合金（ジルカロー-2）中のウランの分析

日本原子力研究所標準試料（JAE RIZ 3 Z 1 1 及び Z 1 2），及びNBS標準試料中のウランを定量した。ウランの検量線はFig. 6に示すように、ジルカロー-2のマトリックスであるジルコニウムを含む場合と含まない場合とでは相違が認められ、マトリックスを試料溶液とほぼ一致させる必要があった。

Table 6にそれぞれ同一溶液を5回くり返し測定した結果を示す。結果はNBS 360 aを除き標準値とよく一致した結果が得られ、

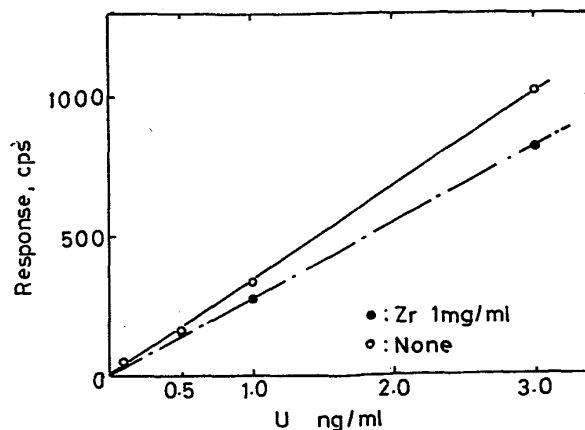


Fig. 6 Calibration curve for U in zircaloy-2

測定精度もほぼ満足できるものであった。

本法における定量下限は空試験溶液をくり返し測定した結果より推定すると、試料 0.1 g を用いた場合 0.05 ppm であった。

4. 結 言

ICP-MS を用い、高純度鉄及びジルコニウム合金標準試料中の不純物元素を分析した結果、1 部に定量結果が標準値と差があるものの、本法が金属

中不純物元素の極微量分析法として有望であることが確認できた。なお各種金属材料中の極微量成分分析への本法の適用については、マトリックス効果、酸化物イオン生成によるスペクトル干渉など検討を要する問題が残されており、データの積み重ねが必要である。また、これまでの経験より、プラズマと質量分析計との接合部であるオリフィスにマトリックス成分の塩の析出、酸によるオリフィスの侵食などによりシグナル強度が低下する問題があり、本装置の能力を最大限に発揮させるためには、出来る限りマトリックス成分や酸の希はくな溶液で分析することが望ましい。したがってさらに微量域の分析を行うためには、マトリックス分離濃縮技術と組み合わせることが必要であろう。

Table 6 Analytical results of U in zircaloy-2 (ppm)

Sample	JAERI Z3	JAERI Z11	JAERI Z12	NBS 360a
Certified V.	3.9	0.8	1.1	0.15
$\bar{x}$	3.8	0.81	1.06	0.07
Std. dev.	0.2	0.06	0.04	0.01
CV(%)	5.3	7.4	3.8	14.3

文 献

- 1) A.L.Gray and A.R.Date: Analyst, 108(1983), P.1033