

誘導結合プラズマ質量分析法による
高純度鉄の分析

岡 野 輝 雄*・松 村 泰 治*

Analysis of High-purity Iron with Inductively Coupled Plasma Source
Mass Spectrometry

Teruo OKANO and Yasuharu MATSUMURA

Synopsis:

The basic characteristics of inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS) were investigated and operating parameters were optimized.

For the determination of trace elements in high-purity iron, a rapid and precise method was developed. After dissolution of a small amount of sample in a PFA test tube, 4-methyl-2-pentanone extraction technique was applied for the separation of the analytes from Fe matrix. Consumption of reagent was suppressed and all procedure from dissolution to extraction was carried out in the same test tube to give a low blank value.

The use of the relationship between intensity and ionization potential enables a semiquantitative analysis without a calibration curve.

Key words: trace analysis; elemental analysis; mass spectrometry; ICP; ionization potential; high-purity iron; solvent extraction.

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が図られ、微量域でのコントロールが行われるようになってきている。また、一方で高純度鋼に微量元素を添加し、極微量成分の真の効果を明らかにするとともに、さらに新材料の開発へと展開する研究も進められている。このような場合、材料特性に影響を与えると予想される多数の成分の定量が必要なうえ、それ以外の本来含有されない成分に関しても濃度レベルを把握しておくことが望ましい。従って、一元素ずつしか測定できない化学分析法あるいは原子吸光分析法では迅速な対応はむずかしく、適用できない元素も多い。うえに分析サイドでも迅速化、省力化などの要請が強まっている。従来はこのような目的に誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) が活用されており、微量分析のためにマイクロインジェクション法¹⁾、黒鉛炉直接挿入法²⁾なども検討されているが、まだ、適用できない元素がかなり残されている。最近、さらに高感度な誘導結

合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)^{3,4)} が注目されている。この方法ではガス成分を除くほぼ全成分の測定が可能なので高純度材料中の不純物成分を分析するには有用である。しかし、マトリックスの影響が大きく、導入系 (特に質量分析計インターフェイス) での詰まりによる定量値のばらつきや汚染によるメモリー効果などの問題^{5,6)} も生じている。従って、高純度鉄の分析に適用するには、マトリックスである鉄の簡便な分離法の開発など解決すべき課題も多い。

鉄鋼分析の前処理操作の現状は、基本的には試料溶液の全量を使用することが多かった重量法、容量法の時代と大差がない。鉄の分離法としてもっとも広く使用されている溶媒抽出法にしても多量の溶媒を必要とするうえに操作が煩雑で、その結果としてブランクも高い傾向にある。従って試料の使用量が少ない ICP-AES、さらに高感度なフレイムレス原子吸光法、ICP-MS などでは、これらの検出法に見合った少量試料による前処理法の開発が必要である。

本報では ICP-MS の基本特性を調査し、BEC (Back-

平成2年9月本会講演大会にて発表 平成3年3月8日受付 (Received Mar. 8, 1991)

* 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

ground Equivalent Concentration) が最小となる条件を選定してプラズマ条件の最適化を図るとともに、高純度鉄分析への適用にあたり、少量試料分解-溶媒抽出法の検討を行った。少量試料の前処理法に関しては、フレームレス原子吸光法に適用した高圧容器による mg オーダーの鋼試料前処理法⁷⁾が報告されている。本実験では偏析の影響を抑えるため鋼試料数十～百 mg 程度を使用し、試料をテフロン製試験管内で分解した後、マトリックスの鉄を分離するためそのまま試験管ミキサーで溶媒抽出を行う方法を検討した。その結果、汚染の影響が少なく、迅速で精度の良い定量法を確立することができた。また、強度とイオン化エネルギーの関係を利用することにより検量線が不要な半定量分析が可能になったことがわかったので以下に報告する。

2. 実 験

2.1 装置

ICP-MS は VG Elemental 社製 Plasma Quad II plus を用いた。測定条件を、Table 1 に示す。試験管ミキサーはパリソナ NS-8 型を、加熱にはアルミブロックヒーターを使用した。試験管は PFA 製のものを用了。

2.2 試薬

基本特性の調査および検量線には原子吸光分析用標準溶液(和光純薬) 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を分取・混合した後 1 vol% 硝酸で希釈した溶液を用いた。4-メチル-2-ペンタノン は原子吸光分析用(和光純薬)、酸は超高純度分析用試薬(多摩化学工業)を使用した。

Table 1. Analytical condition.

ICP parameters	
Plasma power	1.35 kW
Coolant gas	14 l min ⁻¹
Plasma gas	1.0 l min ⁻¹
Nebulizer gas	0.8 l min ⁻¹
Sampling position	10 mm from load coil
Solution up take rate	1.0 ml min ⁻¹

2.3 高純度鉄試料溶液調製法

試料を適当な酸により試験管内で分解した後、4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)を加えて超音波洗浄器あるいは試験管ミキサーにより攪拌し、鉄を抽出分離した(Fig. 1)。

2.4 測定条件

ICP-MS の場合も、ICP-AES と同様に、検出下限を左右する要素として高周波出力、キャリアーガス(Nebulizer gas Ar)流量、サンプリング位置(測光位置に相当)が挙げられる。そこで、高周波出力を 0.9, 1.0, 1.1, 1.35, 1.5 kW と変え、一方キャリアーガス流量は 0.6, 0.8, 1.0 l min⁻¹ と変化させ、BEC を算出して最適条件を求めた。ただし、サンプリング位置はコイル先端から 10 mm に固定した。

3. 結果 と 考 察

3.1 最適プラズマ条件

BEC はバックグラウンド強度に相当する濃度で、その値が小さいほど検出下限は低く、最適条件選定の基準となる。そこで、まず、各パラメーターを変化させて BEC を求めた。高周波出力を 0.9～1.5 kW と変化させた時の BEC の変化を、Be (質量数 9, 第一イオン化エネルギー 9.32 eV 以下同様)、B (11, 8.30 eV)、Cr (52, 6.76 eV)、Ni (60, 7.63 eV)、Ba (138, 5.21 eV)、U (238, 6.10 eV)、の 6 元素を例として、Fig. 2 に示す。強度はいずれも出力が高いほど大きくなるが、ブランクも増大するため BEC は大きくなる。各元素を同一条件で測定しようとする、最適出力は 1.0～1.35 kW となる。B、Ni で見られる高出力側での BEC の著しい増大はブランクの増加によるもので、その理由は明らかでないが、高出力下での温度上昇に伴うサンプリングコーン(材質 Ni)からの溶出などが考えられる。さらに高周波出力(0.9, 1.1, 1.35 kW)とキャリアーガス流量(0.6, 0.8, 1.0 l min⁻¹)の両方を変化させて BEC を求めた結果では、出力が 0.9 kW と低くプラズマ温度が低い場合は

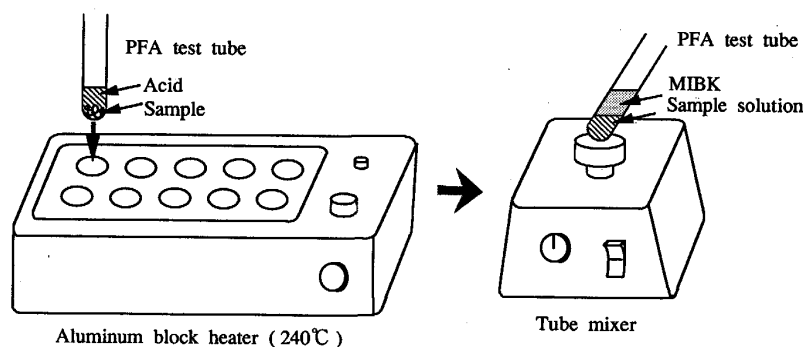


Fig. 1. Procedure for sample dissolution and solvent extraction.

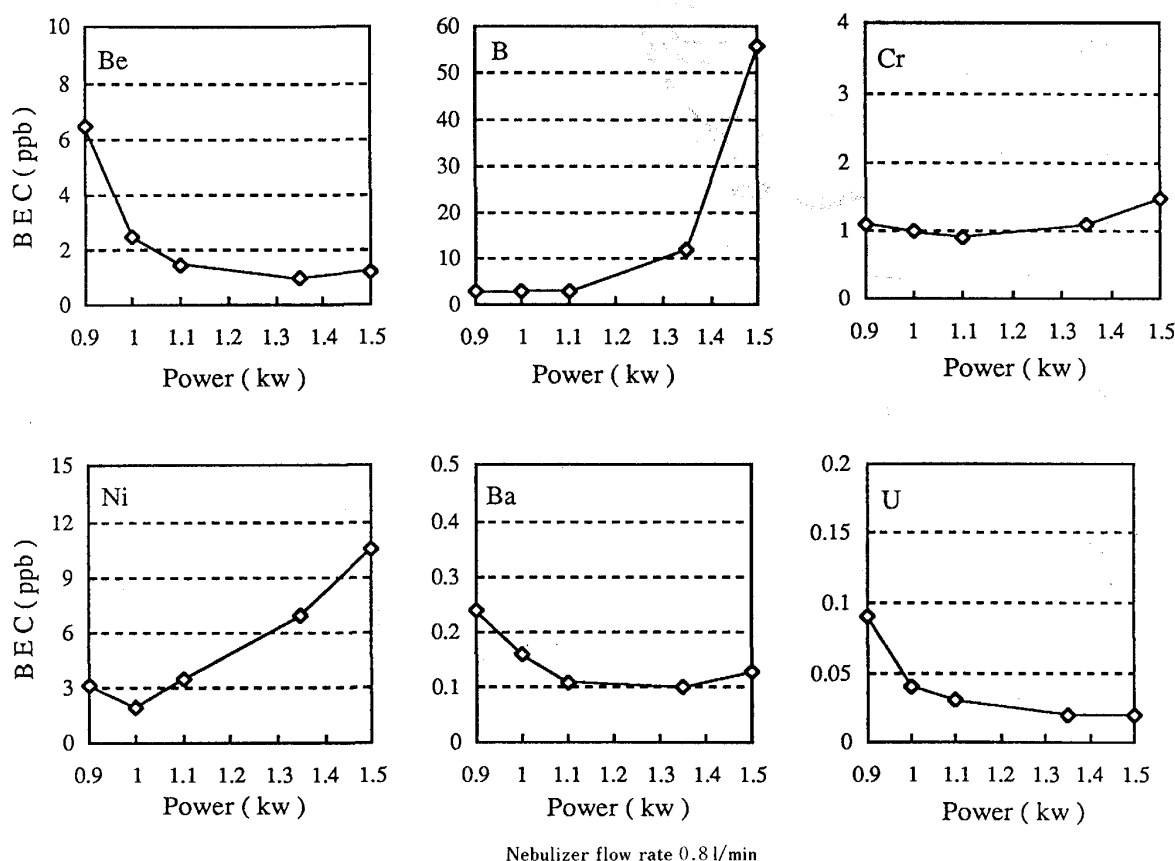


Fig. 2. Dependence of BEC on plasma power.

0.6 l min^{-1} と低流量で、出力が 1.35 kW と高くプラズマ温度が高い場合は 1.0 l min^{-1} と高流量で最小 BEC が得られた。これについては、単にプラズマ温度だけではなく、プラズマ中の目的イオンの最適取り込み位置が高周波出力とキャリアガス流量の変化により変動していることも考えられる。なお、試料溶液は毎分 1 ml をペリスタルポンプで定量導入しており、事前の調査でキャリアガス流量による試料溶液導入量の変化がないことを確認している。

上記の結果より BEC と強度を考慮し、最適条件として高周波出力 1.35 kW 、キャリアガス流量 0.8 l min^{-1} を選定した。また、ICP-MS では試料とともにプラズマに導入される水に起因する分子イオンが生成し、スペクトル干渉が大きくなる。そこで、その抑制のためにスプレーチャンバーを -5°C に冷却し、プラズマへの水の導入量を抑えた。

3.2 酸の影響

硝酸 $1\sim 10 \text{ vol}\%$ 、塩酸 $1\sim 10 \text{ vol}\%$ 、硫酸 $0.2\sim 5 \text{ vol}\%$ を用いて酸の種類および濃度による BEC への影響を調べた。結果を、Fig. 3 に示す。いずれの酸の場合も濃度の増加に伴い強度の減少がみられたが、硝酸の場合は濃度変化に伴う強度の減少が数%と少ないうえ、BEC

も小さく全般的に良好な結果であった。塩酸も強度の減少は硝酸とはほぼ同様で BEC も比較的小さいが、塩化物イオンに起因するスペクトル干渉が多く、例えば Cr の場合には、塩酸量の増加とともに ClOH のピークの影響で著しくブランクが増大し、大きな BEC となった。硫酸は BEC が大きいうえに、濃度が $0.2 \text{ vol}\%$ から $5 \text{ vol}\%$ まで増加すると強度が半分近くまで低下した。従って、試料溶液の液性は硝酸が望ましい。

Fig. 4 に $10 \text{ vol}\%$ 硝酸、 $10 \text{ vol}\%$ 塩酸、 $5 \text{ vol}\%$ 硫酸共存での繰返し再現性と経時変化を示す。硫酸の場合は強度の低下が見られるが、硝酸、塩酸では強度の変化はほぼ一定で、硝酸の場合の変動係数は 2% 前後である。

3.3 イオン化エネルギーと BEC

イオン化効率に関しては、SAHA の式⁸⁾が知られており、Houk ら⁴⁾⁹⁾の計算によるとプラズマ温度を 7500 K とすると、イオン化エネルギー 8 eV 以下の元素では 90% 以上がイオン化し、一定の強度を示すことになる。Fig. 5 は本実験で得られた各元素 100 ppb 溶液 ($1 \text{ vol}\%$ 硝酸)の強度の対数(同位体比 1 で換算)と第一イオン化エネルギーの関係を示したものである。イオン化エネルギー $5\sim 8 \text{ eV}$ の元素に関しては一定の強度とみなすこともできるが、かなりばらついており、プラズマ中

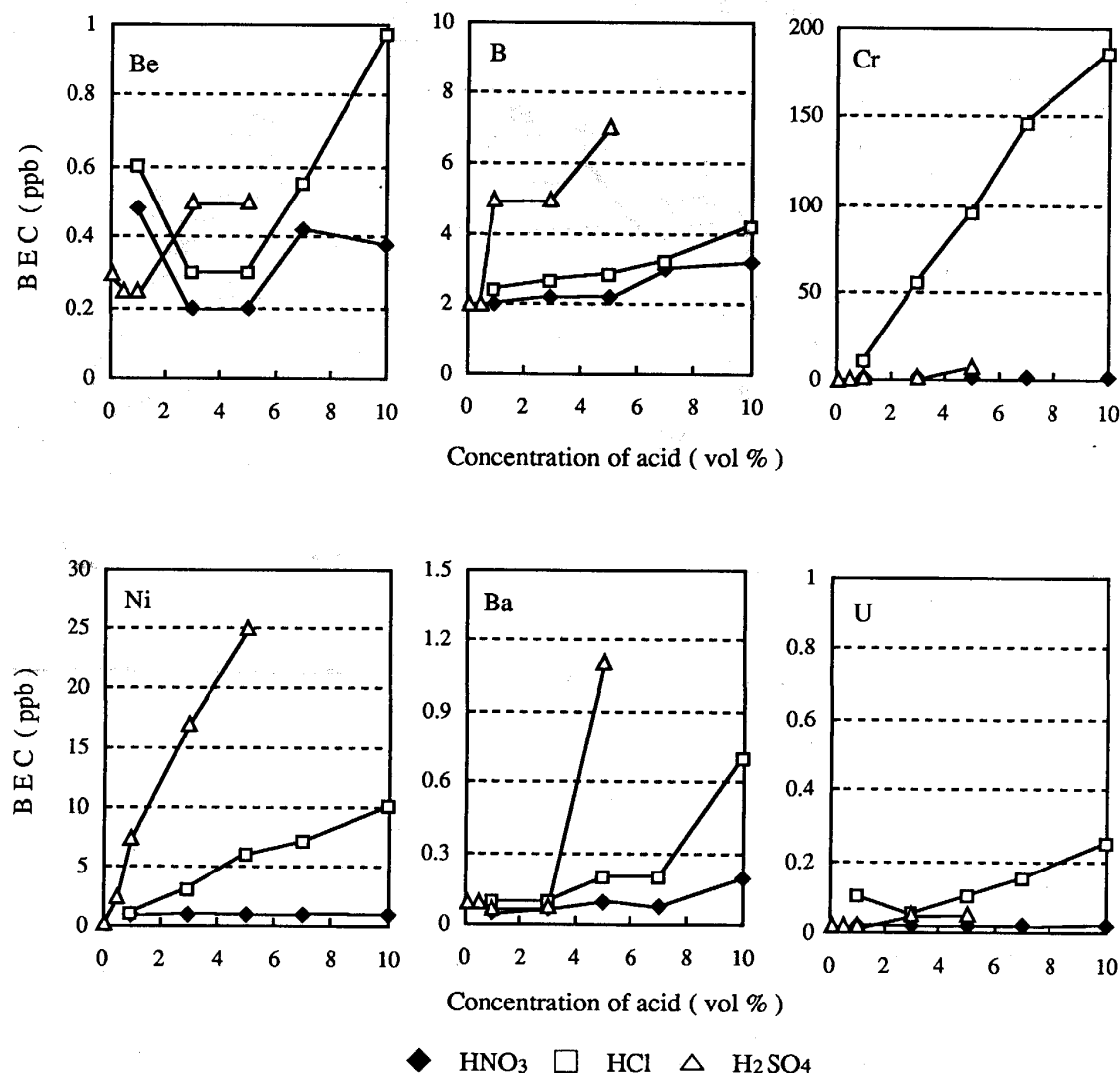


Fig. 3. Effect of kind and concentration of acids on BEC.

でのイオン化効率以外に生成したイオンが質量分析計に到達するまでのイオン透過率, 質量による感度差, 共存酸などの影響も考慮する必要がある。また, 例えば Fig. 5 で, 塩素 (イオン化エネルギー 12.97 eV) までを含めてみると, 強度とイオン化エネルギーの関係を直線関係 (相関係数 0.863) と見なすこともでき, 高純度材料の純度確認など全元素の測定が必要な場合には, この関係を利用した簡便な半定数量分析も可能である。Fig. 6 は BEC (同位対比 1 に換算した値) とイオン化エネルギーの関係を示したものである。バックグラウンドが比較的高い Na, Al, Si などを除いて, イオン化エネルギーが小さい元素ほど BEC が小さい傾向がみられる。参考のために ICP-AES の値を併記したが, ICP-MS の方が 2~3 桁 BEC が小さい。ただし, ICP-MS では ICP-AES に比べて感度の変動が大きく, バックグラウンドレベルも小さいため BEC の日間変動が大き

くなる傾向があった。

3.4 高純度鉄の分析

ICP-MS は ICP-AES に比べて高感度であるが大気圧のプラズマと高真空の質量分析計を 0.5~1 mmφ のオリフィスで接続しているため多量のマトリックス (鉄) が共存すると導入系での詰まりによる強度の低下や, 汚染によるメモリー効果のため微量分析に適用できないなどの問題を生じる。また, マトリックスが共存する場合は標準溶液単味の場合と比べて試料溶液の導入効率や噴霧効率が異なり, イオン化干渉や質量干渉などの影響も考えられる。そのため, 検量線溶液やブランク溶液にもマトリックスを共存させる必要があるが, 試料よりもさらに高純度なマトリックスの入手が困難なうえ, その純度の確認もむずかしい。従って, マトリックスである鉄を試料から分離除去することが望ましい。多成分の同時定量を考慮すると, 鉄の分離法としては 4-メチル-2-ペ

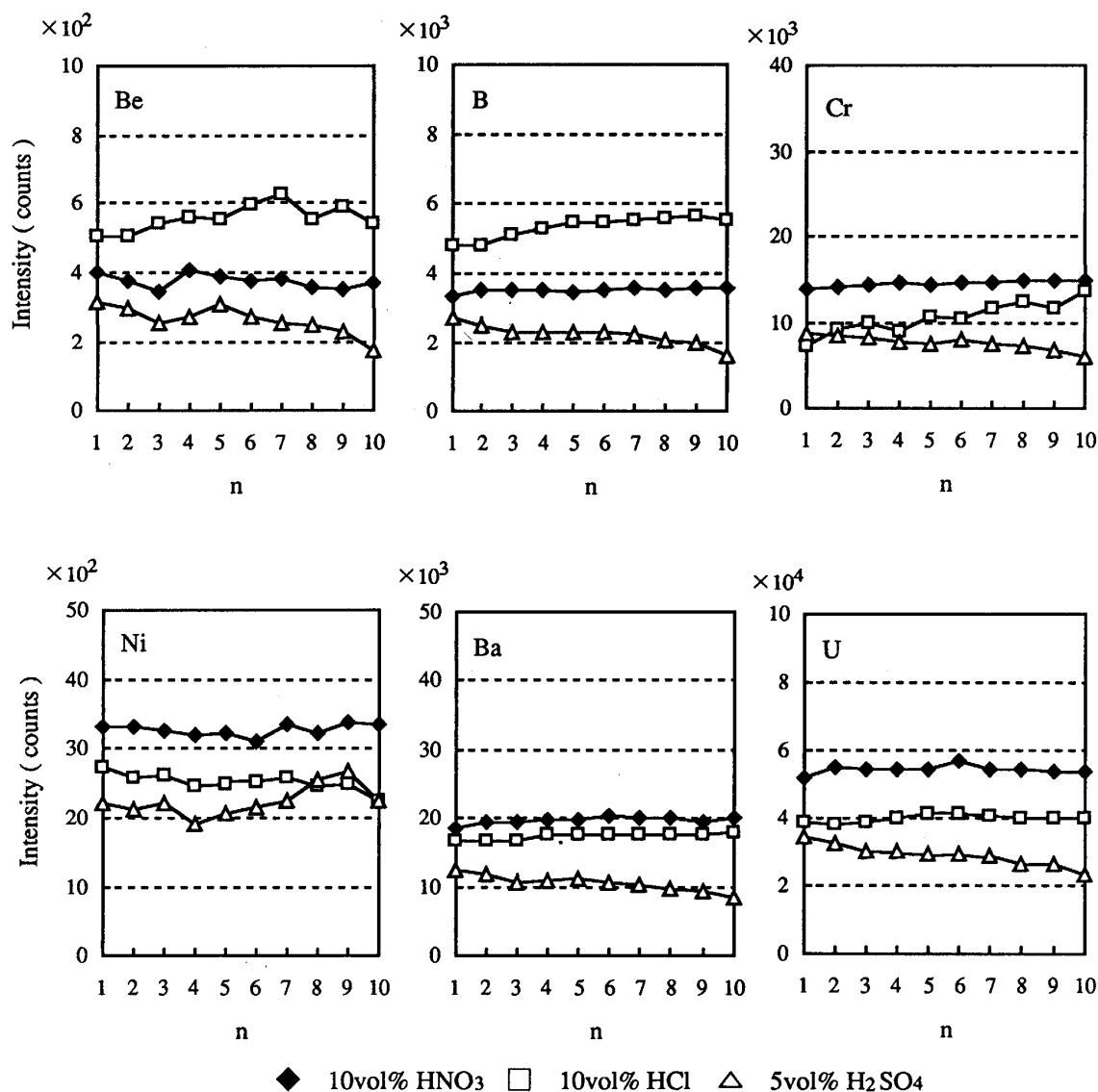


Fig. 4. Effect of acids on repeatability.

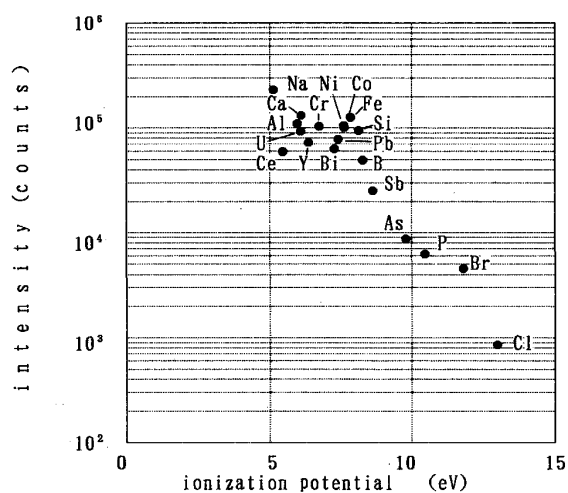


Fig. 5. Relationship between intensity of 100 ppb solution corrected by isotope ratio and ionization potential.

ンタノンを用いた溶媒抽出法が適しているが、従来の方法では有機溶媒の使用量が多く、例えば Al 原子吸光分析法¹⁰⁾では一試料あたり 75 ml の 4-メチル-2-ペンタノンが必要とし、操作も煩雑なうえブランクも高くなる。そこで、操作の迅速化、簡便化、さらにブランク値の低減を図るには少容量の溶媒抽出法が必要と考え、検討を行った。

まず、試料の分解は通常操作で、溶媒抽出のみを少量で行った。試料 1 g をテフロン製ヒータブルビーカー(グラファイトベース)内で混酸(HCl+HNO₃)により分解した後 50 ml 定容とする。PFA 製試験管に試料溶液 3 ml を分取し、4-メチル-2-ペンタノン 6 ml を加え、超音波洗浄器で 5 min あるいは試験管ミキサーで 1 min 攪拌する。この一回の抽出操作で 99.9% の鉄を分離することができる。鉄を抽出する際の最適 HCl 濃度は 7

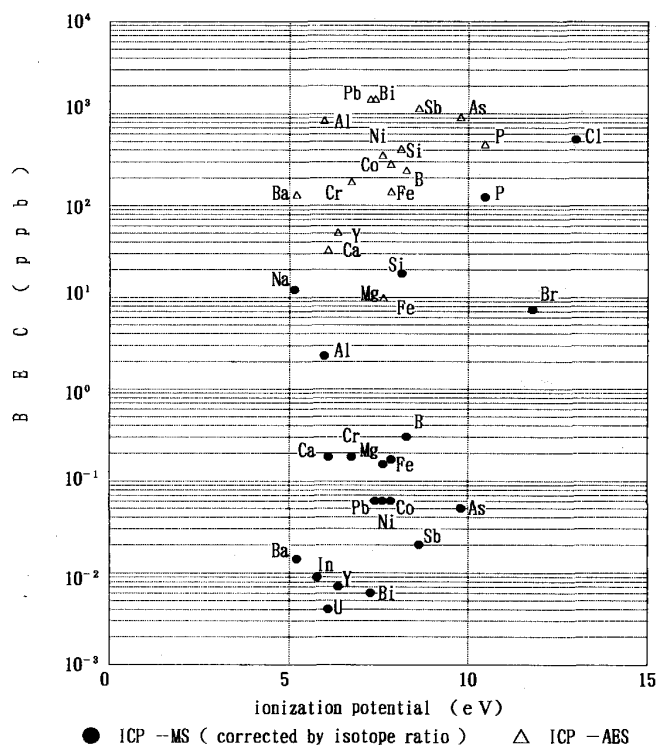


Fig. 6. Relationship between BEC and ionization potential.

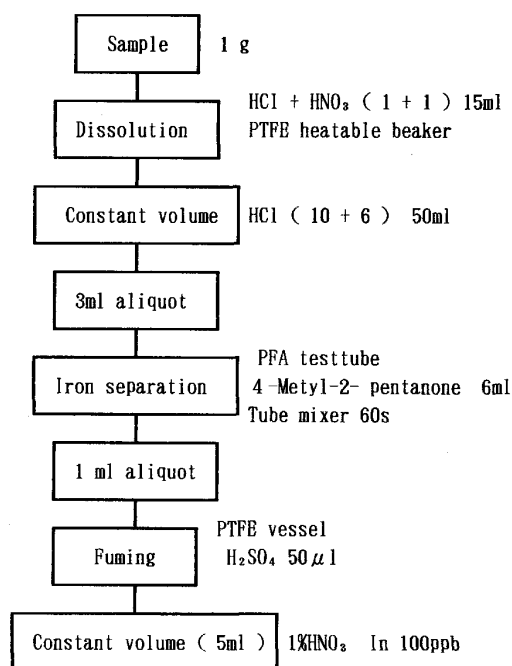


Fig. 7. Sample preparation procedure.

N と濃度が高く、塩化物イオンは測定妨害となるので鉄抽出後の試料溶液から 1 ml を分取し、硫酸を添加して白煙処理により塩酸を追い出す。測定時のドリフト補正のために内標準として In を添加し、1 vol% 硝酸で 5 ml 定容とする。Fig. 7 に分解フローを示す。

Table 2. Comparison of blank value (mass ppm).

Reagent	Aparatus	B	Al	Si
HCl (Semiconductor)	Quarts beaker	1.0	4.2	20
	PTFE beaker	0.5	3.0	12
HCl (Ultra pure)	PTFE beaker	0.3	0.4	1.1
	Glass testtube*	**	75	**
	PFA testtube*	**	4.0	**

* HClO_4 fume

** Loss percentage more than 50%

微量分析では容器、試薬からのブランクが問題となる。Table 2 にその比較例を示す。石英ビーカーではテフロンビーカーに比べ容器から溶出すると考えられる Al, B, Si などの元素のブランクが高値を示す。特に、ガラス試験管と PFA 試験管では過塩素酸白煙処理を行うと、操作中の損失が大きい B, Si では比較できないが、Al については大きな差を生じる。また、この方法では多量の塩酸を使用するため塩酸中不純物の影響も大きく、Al, Si のブランクは、不純物含有量が低く容器（テフロン容器）からの汚染も少ない超高純度酸では電子工業用の 10 分の 1 程度である。しかし、一試料あたり何十 ml もの塩酸を使用する方法では高価な超高純度酸をルーチン分析に使用することは難しい。そこで少量の試料をはじめから試験管内で分解し、そのまま溶媒抽出を行うことを試みた。この方法では分解と抽出分離操作を同一容器で行えるので、操作性が著しく向上し、試薬の使用量も少ないためブランクも低減できる。

PFA 試験管にはかり取った試料 60 mg に混酸 1 ml を添加し、アルミブロックヒーターで加熱して分解する。この試験管に 4-メチル-2-ペンタノンを加え、試験管ミキサーで攪拌し、鉄を抽出した後、下層の水層から 1 ml を分取する。試料分解後の定容操作を省略して分解から抽出までを同一容器で連続して操作しようとする。試料液量の補正が必要となる。その補正法として①乾固後一定量の酸で抽出する方法と、②目的以外の成分で 4-メチル-2-ペンタノンに抽出されない元素を内標準として一定量添加し、その強度で補正する方法を検討し、操作性の良い後者を選択した。内標準元素には発光分析でも使用されている Y を採用した。塩酸を追い出した後 1 vol% 硝酸で定容とし、ドリフト補正用に In をやはり内標準として加えた。Fig. 8 に分解フローを示す。

Table 3 に標準溶液により求めた本法での各元素の回収率を示す。塩酸除去の際に過塩素酸で白煙処理した場合は B, Si の回収率が低い。硫酸で処理した場合は、Mo, Sb など 4-メチル-2-ペンタノンに抽出される元素以外はほぼ 100% 近い回収率で、内標準元素として添加した Y も全量回収されている。また、W, Zr など加水

Table 3. Recovery of each element by MIBK extraction.

	B	Mg	Al	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Zr	Mo	Cd	Sn	Sb	W	Pb	Bi	Y
H ₂ SO ₄ 50 μ l	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	△	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	△	×	△	×	△	△	○	○	⊙
HClO ₄ 300 μ l	×	⊙	⊙	×	⊙	⊙	△	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	△	△	×	×	△	×	△	△	○	○	⊙

Recovery ⊙ : 95% ~ ○ : 90~95% △ : 50~90% × : ~50%

Table 4. Analytical results of high-purity iron ($n=8$, mass ppm).

		B	Al	Si	P	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Mo
JSS 002-2	Cert. val.	0.5	5*	8	2	2*	3	29	5	14	—
	$\bar{x}$	0.53	1.04	6.46	1.53	1.03	3.00	27.7	5.08	14.6	—
	σ_{n-1}	0.09	0.17	2.16	1.12	0.10	0.19	1.56	0.35	0.87	<0.1
JSS 003-2	Cert. val.	—	3*	34	11	13	18	25	33	18	4
	$\bar{x}$	<0.1	1.26	28.7	13.3	13.1	19.3	25.7	36.6	19.3	0.2
	σ_{n-1}	—	0.12	5.37	3.94	1.81	0.73	1.49	3.55	1.14	—

* Non certified value

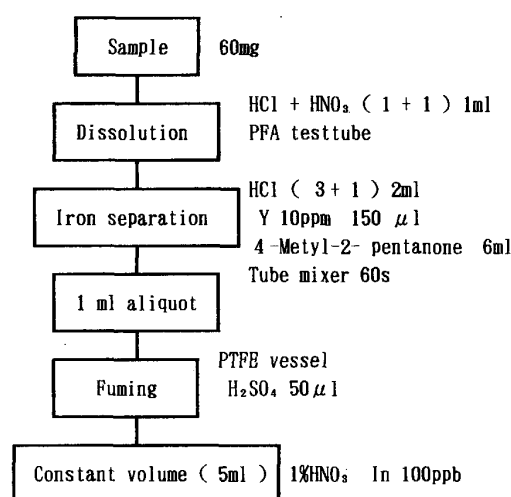


Fig. 8. Sample preparation procedure.

分解しやすい元素に関しては少量のふっ化水素酸を加えてふっ化物を生成させることにより回収率が向上することを確認している。

本法で高純度鉄標準試料を定量した結果を、Table 4に示した。Moは4-メチル-2-ペンタノンで抽出されるため定量できないが他の元素はほぼ標準値と一致した値が得られている。Si、Pなど質量分析計でのブランク(N₂, NOHなど重なり)が高い元素は、試薬ブランクの低減にもかかわらず、ややばらつきが大きい。しかし、重金属元素に関しては、例えばMnでは3ppmでCV6%とppmレベルまで良好な精度が得られている。Alについては試料1gを酸分解した後の残さを、Na₂CO₃で融解して求めた酸不溶性Alの値を加えても低値を示した。Alの場合、標準値ではなく参考値であり、他の文献¹¹⁾でも同様の値が得られることが報告されているが、試料分解法を含めてさらに検討が必要である。

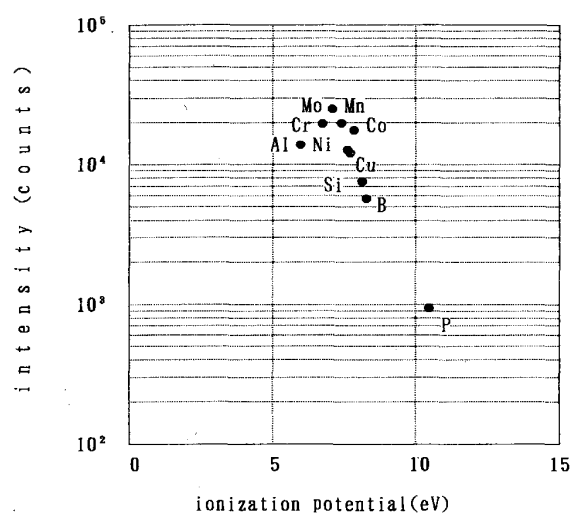


Fig. 9. Relationship between intensity of 100 ppb solution corrected by isotope ratio and ionization potential.

3.5 イオン化エネルギーを利用した半定量分析

3.3で述べたようにICP-MSにおいては強度とイオン化エネルギーの間には良好な相関関係が見られる。本報で確立した方法はマトリックスである鉄を分離しており、イオン化干渉や質量干渉は標準溶液系と同程度に少ないので、強度とイオン化エネルギーの関係を利用した半定量分析が可能と考え、検討した。

Fig. 9は、高純度鉄(Table 4)を定量する際に使用した検量線溶液(100ppb)の強度(同位対比1に換算)の対数とイオン化エネルギーの関係をFig. 5と同様に、分析対象元素についてプロットしたものである。Alがややはずれている以外は良好な直線関係(相関係数0.873)が得られている。そこで、まず、イオン化エネルギーの高いPと本抽出法では定量できないMoの二

Table 5. Calculated values obtained by the relationship between intensity and ionization (mass ppm).

		B	Al	Si	P	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Mo
JSS 002-2	Cert. val. x	0.5 0.73	5* 5.27	8 7.75	2 —	2* 1.82	3 2.76	29 18.8	5 6.04	14 16.6	— —
JSS 003-2	Cert. val. x	— <0.1	3* 6.39	34 34.4	11 —	13 23.2	18 17.8	25 17.5	33 43.6	18 22.0	4 —

* Non certified value

つの元素の強度を用いてイオン化エネルギーとの関係式を求めた。次に、この式により各成分のイオン化エネルギーから 100 ppb 溶液の強度を算出し、高純度鉄中の各成分の強度を補正して含有量を求めてみた。

結果を Table 5 に示す。標準値および検量線法で得られた値とかなり良い一致が得られており、マトリックス分離法と強度およびイオン化エネルギーの関係を利用した半定量分析法の組合せが有用なことがわかる。

従って、本法を用いて特性に影響する主要成分は検量線法で求め、本来含まれない他の多くの不純物成分については、このような半定量分析で測定することにより、高純度鉄などの純度の確認が迅速かつ確にできることになる。しかし、全成分の測定に適用するには、4-メチル-2-ペンタノン抽出法で鉄と共に抽出される Mo, Sb などに関してもやはり簡便な分離手法の確立が必要である。また、強度とイオン化エネルギーの関係は、キャリアガス流量やサンプリング位置などの違いにより変化するし、二価イオンや酸化物イオンの生成、さらには質量干渉や質量分析計の分解能や質量数による感度差などの影響も考慮する必要がある。このような半定量分析法の正確さ向上にはさらに詳細な検討が必要であろう。

4. 結 言

ICP-MS の測定条件の最適化を図り、少量試料による試験管分解-溶媒抽出鉄分離法を高純度鉄中微量成分の定量に適用し、迅速で精度の良い方法を確立することができた。試薬量の低減、超高純度試薬の使用、試料分解から溶媒抽出まで同一容器を使用することなどにより

ブランクの低減ができ、定量下限の向上が図れた。煩雑な溶媒抽出操作を簡便化できるので省力化も可能で、試薬の節減により、廃液処理を含めた環境問題の改善にもつながる。また、鉄を分離することにより、マトリックス効果、メモリー効果の抑制を図るとともに、強度-イオン化エネルギーの関係を利用した半定量分析により、高純度鉄中の不純物についての迅速で的確な評価が可能となった。

試験管分解-溶媒抽出法は原子吸光分析法や ICP 発光分析法の前処理法としても有用であり、今後適用対象の拡大を図ると共に、本法では回収率の低い元素に関して簡便な前処理法の検討をすすめていく予定である。

文 献

- 1) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治, 針間矢宣一: 分析化学, **35** (1986), p. 651
- 2) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 536
- 3) A. L. GRAY: Spectrochimica Acta B, **40** (1985), p. 1525
- 4) R. S. HOUK: Anal. Chem., **58** (1986), p. 97 A
- 5) J. J. THOMPSON and R. S. HOUK: Appl. Spectrosc., **41** (1987), p. 801
- 6) 河村恒夫: 分析化学, **37** (1988), p. 585
- 7) 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 921
- 8) G. ZHU and R. F. BROWNER: Appl. Spectrosc., **41** (1987), p. 349
- 9) A. L. GRAY: Analyst, **108** (1983), p. 1033
- 10) 日本工業規格 JIS G 1257, 鉄及び鋼の原子吸光分析法 (1988)
- 11) 河村恒夫: 鉄と鋼, **73** (1987), A 167