

同位体希釈-誘導結合プラズマ質量分析法による 高純度鉄中のMg, Cu, Zn, Ag及びPbの定量

稲本 勇*・千葉 光一*

Determination of Mg, Cu, Zn, Ag and Pb in Pure Iron
by Isotope Dilution Analysis/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Isamu INAMOTO and Koichi CHIBA

Synopsis : Isotope dilution analysis (ID) with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied to the determination of ultra trace levels of impurities, such as Mg, Cu, Zn, Ag and Pb in pure irons. Furthermore, a cation exchange method was combined with the ID as a pretreatment procedure in order to remove the iron matrix cation to preconcentrate impurities. It was found that the cation exchange method was very suitable for a pretreatment procedure for ID, because the cation exchange resin contained almost no contaminant elements after properly rinsing. Recoveries of elements by the cation exchange method were 50 to 86% for the above elements, and it was high enough to be combined with ID. Using ID-ICPMS, it was possible to measure 0.1 $\mu\text{g/g}$ levels of these elements with R.S.D. of less than 4%. In particular, 1 ng/g of Ag was determined with R.S.D. of less than 17%.

Key words : inductively coupled plasma mass spectrometry ; isotope dilution analysis ; cation exchange ; pure iron ; Mg ; Cu ; Zn ; Ag ; Pb ; quantitative analysis.

1. 緒言

最近、不純物の総量が50ppm(m/m)以下の高純度鉄を作製する技術が進歩し、高純度鉄の物性研究、新機能材料としての利用研究、あるいは高純度鉄認証標準物質の素材としての活用などが盛んになってきた。このため微量領域での正確な純度評価が必要となり、正確さが高く、かつ精度のよい高純度鉄中の不純物分析方法の開発が重要となっている。

純鉄中の微量元素の総合的な分析方法には、吸光度法による神森の報告¹⁾²⁾、ICP発光分光法と黒鉛炉原子吸光法による庄子らの報告³⁾、中性子放射化分析法による鈴木らの報告⁴⁾などがある。一方、近年急速に発達した誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、高感度な分析方法として多くの注目を集め、鉄鋼分析への適用例も多く報告^{5)~11)}されてきている。

またICP-MSは、同位体比の測定ができるので、同位体希釈法 (ID法) が適用できる。ID法は、原子量の基準となる同位体比とSI基本単位の質量だけを測定するので、基準分析法としての評価が高い方法であるが、従来は汎用性に乏しい表面電離型質量分析計を用いなければならなかったため、主に地球科学的分野に適用されていた¹²⁾。

金属分析の分野では、高感度で精度よく同位体比が測定できるICP-MSに着目して伊藤らが、ID/ICP-MS法によるNi合金中のPbの定量を報告¹³⁾し、また著者らは高純度金属中の微量元素の高感度・高精度定量法を検討し、既に高純度Al中のGa¹⁴⁾、高純度Cu中のAg¹⁵⁾及びSb¹⁶⁾¹⁷⁾を報告してID法を汎用性のある分析技術として確立してきた。今回、更に高純度鉄中のMg, Cu, Zn, Ag及びPbの高感度・高精度定量法を確立したので報告する。

2. 同位体希釈法¹²⁾

ID法は、濃度未知な試料に、地球上で天然には存在しない同位体存在比を持つ濃度既知の定量目的元素の濃縮同位体 (スパイク) を添加して、天然の同位体存在比を故意に変え、その同位体比を測定することにより目的元素の濃度を求める方法である。すなわちスパイクを添加した溶液では、測定される同位体比(R)は、次式で表される。

$$R = (XA + Sa) / (XB + Sb) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Xは試料中目的元素のモル (M) 数、Sは添加したスパイクのモル (M) 数、A, Bはそれぞれ目的元素の核種1, 2の天然同位体存在比、a, bはスパイク中の核種1,

平成4年7月7日受付 平成4年10月2日受理 (Received on July 7, 1992; Accepted on Oct. 2, 1992)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

2の同位体存在比である。

従ってID法は同位体比Rだけを測定することにより、(1)式から目的元素の量Xを定量する。このため検量線を作成する必要がないという大きな特徴がある。またスパイクを添加して一度同位体平衡が成立すると、以後の同位体比は不変であるから分離や濃縮などの予備処理段階における目的元素の損失や回収率を厳密に求める必要がなくなることや、スパイクを加えることで定量する元素の測定シグナル強度が増加するなど、従来の化学分析法にはない感度・精度向上の要因があることが特徴である。

3. 装置及び試薬

3・1 装置及び測定条件

ICP-MS装置は、VG elemental社製のPlasma Quadを使用した。またICP-MSの測定条件はTable 1に示した。各元素の同位体比は、スペクトル干渉のない核種を選び²⁵Mg/²⁴Mg、⁶⁵Cu/⁶³Cu、⁶⁷Zn/⁶⁶Zn、¹⁰⁷Ag/¹⁰⁹Ag及び²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pbを選択して測定した。

3・2 試薬及びスパイク溶液

3・2・1 天然金属標準溶液

スパイクの濃度の標定と、ICP-MS装置固有の質量差別効果（天然同位体存在比と測定される天然同位体存在比とのずれ）の補正係数を求めるために必要な天然金属標準溶液の原液(1000μg/ml)は、次の物質を溶解して10%硝酸溶液とし、使用の都度、適宜に希釈して使用した。

- Mg [99.995%MgCl₂・6H₂O (Aldrich製)]
- Cu [99.9999%Cu (日本鉱業製)]
- Zn [99.998%Zn (Johnson Matthey製)]
- Ag [99.999%Ag (Johnson Matthey製)]
- Pb [99.999%Pb (Johnson Matthey製)]

3・2・2 スパイク溶液

濃縮同位体は、Oak Ridge National Lab. (米国) より購入した。濃縮同位体の金属又は酸化物は、酸に溶解してから最終的に10%硝酸溶液として、テフロン瓶に保存した。スパイクの同位体存在比はICP-MSで測定して決定した。また3・2・1の天然金属標準溶液を用いてスパイクの濃度の標定し、その濃度はスパイク溶液1g当りのスパイク元素の量で表示した。その結果をTable 2に示す。

Table 1. Operating conditions.

ICP	
Power	1.3 KW
Coolant gas flow rate	12.4 l/min
Auxiliary gas flow rate	0.48 l/min
Carrier gas flow rate	0.82 l/min
Mass Spectrometer	
Mass range	24.0~209.0
Channel No.	512
Scanning No.	1300~1500
Exposure time per channel	80 μs

3・2・3 一般試薬

硝酸及びフッ化水素酸は、多摩化学工業製(TAMAPURE-AA-100)を使用し、水はイオン交換水を石英容器で2回蒸留してから更に非沸騰蒸留により精製した。陽イオン交換樹脂は、Dowex 50W X-8を使用した。

4. 実験及び結果の考察

4・1 最適スパイク添加量の決定

ID法では同位体比測定により定量値を求める際、定量値のばらつき (dispersion) を最小にできるスパイク添加後の適切な同位体比が存在する。同位体比測定のばらつきが定量値のばらつきへ与える影響を誤差拡大率F(%)と定義し、(1)式を展開するとFは次式で示される。

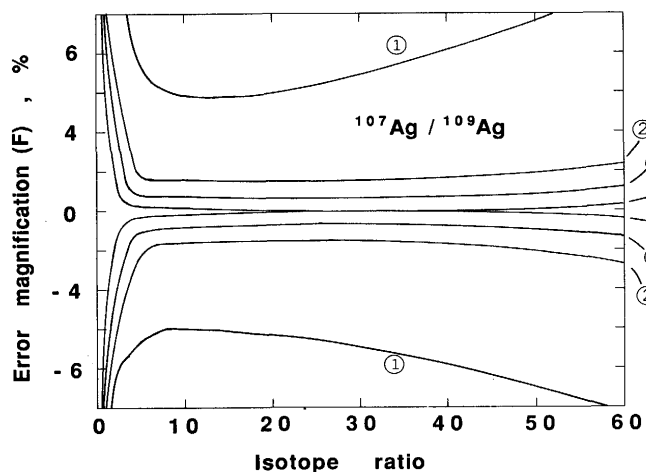
$$F = \frac{100[(1 \pm r/100)R - a/b](R - A/B)}{(1 \pm r/100)R - A/B(R - a/b)} - 100 \dots (2)$$

ここで、rは測定される同位体比Rの相対標準偏差(R.S.D.)(%)を表す。

Agの場合を例にして示す。(2)式に天然の同位体存在比A/B=¹⁰⁷Ag/¹⁰⁹Ag=1.076と、本実験で使用したスパイクの同位体存在比a/b=¹⁰⁷Ag/¹⁰⁹Ag=111.4を代入し、更にrに同位体比測定値のR.S.D.の代表値とRを変数として代入してFを計算し、誤差拡大率の変化を求めるとFig.1を得る。この結果から同位体比のR.S.D.が仮に1%であっても、同位体比が2~55であれば定量値のR.S.D.は2%以内に収めることができる。スパイクの消費量をできるだけ少なくするために、同位体比4近傍を目標とすることが理想である。一方、同位体比測定(r)のR.S.D.はFig.2に示すように濃度依存性が大きい。rを1%以下にすることに着目すればAg10ng/ml以上に保つ必要があるが、Fe中のAgのように極めて微量に存在する場合にはスパイクの添加量は多くなりFも再び大きくなる。実際には理想的な同位体比の4近傍より10~30程度で測定している。

Table 2. The spike solutions.

Elements	Isotope	Isotope abundance (Atom. %)	Concentration (μg/g)
Mg	²⁴ Mg	0.98	0.2470
	²⁵ Mg	98.81	
	²⁶ Mg	0.21	
Cu	⁶³ Cu	0.37	0.7280
	⁶⁵ Cu	99.63	
Zn	⁶⁴ Zn	1.11	0.4101
	⁶⁶ Zn	1.96	
	⁶⁷ Zn	94.62	
	⁶⁸ Zn	2.27	
Ag	¹⁰⁷ Ag	99.11	0.8164
	¹⁰⁹ Ag	0.89	
Pb	²⁰⁴ Pb	<0.001	0.9015
	²⁰⁶ Pb	99.76	
	²⁰⁷ Pb	0.21	
	²⁰⁸ Pb	0.026	



Relative standard deviation in measuring isotope ratio
①5%, ②1%, ③0.5%, ④0.1%

Fig.1. Relationship between error magnification and isotope ratio in Ag analysis.

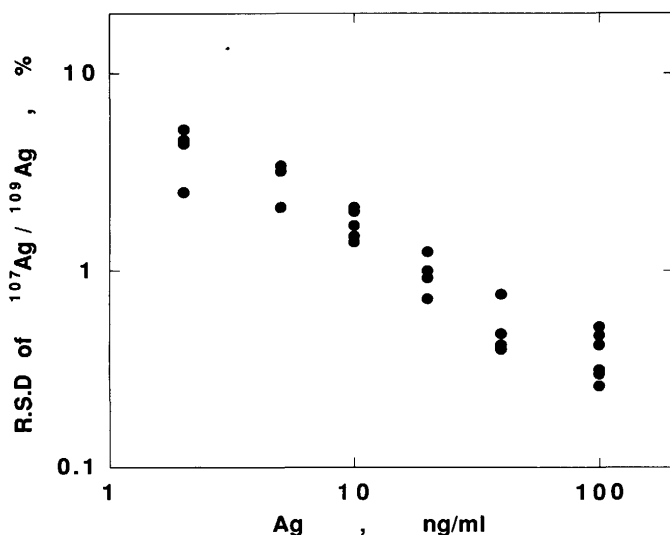


Fig.2. Dependence of R.S.D. of isotope ratio measurement on Ag concentration.

なお、各元素の100ng/ml溶液での同位体存在比測定結果は、Table 3に示すようにいずれもR.S.D. 1%以下であった。

4・2 質量差別効果の測定

ICP-MSでは一般に多量に共存する元素によって他の元素の感度が増加する質量差別効果 (mass discrimination) が

起こることが知られている。ただし、本実験では4・3で後述するようにイオン交換樹脂で定量目的元素をFeから分離濃縮しているため、共存元素の質量差別効果は無視できる。

しかし、Table 3に示すようにIUPACで報告されている天然同位体存在比とICP-MSで測定した同位体比とはいずれの元素も一致しなかった。この違いはICP-MS装置固有(主にイオンレンズ系)の質量差別効果によるものと考えられ、測定する元素の濃度が変わっても安定した一定の割合で影響を及ぼしている。従ってこの質量差別効果は、元素毎に、IUPACの同位体存在比と金属標準溶液を用いて測定した天然の同位体比との比を求めて補正係数とし、定量値の算出の際にはこの補正係数を測定した各元素の同位体比に乗じることによって解決できる。

4・3 イオン交換分離による鉄からの分離濃縮

鉄からの微量元素の分離濃縮には、一般に溶媒抽出法や共沈分離法が適用される。しかし、これらの方法は微量元素の回収率が高いものの、多量の酸やアルカリ、あるいはキレート試薬を使用するため、空試験値が高くなる。MIBK-鉄抽出分離法とBe(OH)₂-共沈分離法を検討した結果、特に前法では塩酸、後法ではマスキング剤のEDTAとアンモニア水からの汚染によって空試験値が高く、1 ppm(m/m)以下の極微量分析には不適當であった。

ID法は定量元素の回収率が変動しても定量値に影響しない特徴がある。そこで鉄からの分離濃縮法として100%の回収率は得られないが、空試験値の小さい陽イオン交換樹脂分離法を検討した。

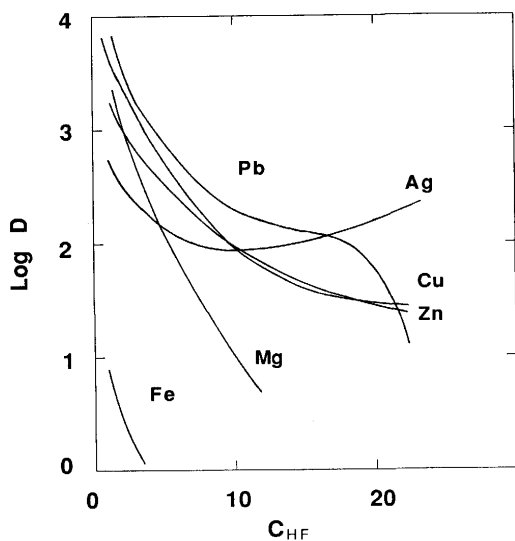
4・3・1 鉄の分離

陽イオン交換樹脂分離法は、R. Caletkaらの報告¹⁸⁾による1~24Mフッ化水素酸系での陽イオン交換樹脂(Dowex 50W X-8)に対する分配係数値、及びF. Strelowらの報告¹⁹⁾による0.1~4 M硝酸系での陽イオン交換樹脂(Bio-Rad AG50W X-8)に対する分配係数値を応用した。すなわち、フッ化水素酸系で定量目的元素をイオン交換樹脂に捕集して鉄と分離し、次に硝酸系で定量目的元素を溶離する。

R. Caletkaらの報告を追試して、得られた各元素の分配係数をFig.3に示した。4 M以上のフッ化水素酸ではFe(III)はほとんど陽イオン交換樹脂に捕集されないが、定量目的の元素は十分にイオン交換して樹脂に捕集されることを示

Table 3. Mass discrimination effects of ICP-MS.

Elements	Isotope ratio of standard(IUPAC)	conc.	Measured ratio	isotope ratio(ICP-MS) 1σ(n=10)	R.S.D.
²⁵ Mg/ ²⁴ Mg	0.1266	100ng/ml	0.1366	0.0007	0.51
		10ng/ml	0.1362	0.0028	2.06
⁶⁵ Cu/ ⁶³ Cu	0.4457	100ng/ml	0.4413	0.0010	0.23
		10ng/ml	0.4418	0.0047	1.06
⁶⁷ Zn/ ⁶⁶ Zn	0.1470	100ng/ml	0.1438	0.0011	0.76
		10ng/ml	0.1451	0.0038	2.62
¹⁰⁷ Ag/ ¹⁰⁹ Ag	1.076	100ng/ml	1.072	0.003	0.28
		10ng/ml	1.068	0.017	1.59
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁸ Pb	0.4599	100ng/ml	0.4698	0.0032	0.68
		10ng/ml	0.4683	0.0059	1.26



D: distribution coefficient(mol/g)
 C_{HF} : concentration of HF(M)

Fig.3. Distribution coefficients for the system cation-exchange(Dowex 50W X-8-hydrofluoric acid solution).

している。そこで、水で十分に膨潤した陽イオン交換樹脂 [Dowex 50WX-8(100-200mesh)] をポリプロピレン製カラム管 (ムロマック・ミニカラム, 室町化学工業製: 上管部20mm ϕ ×40mm下管部 8 mm ϕ ×60mm) [カラム管は事前に (1+1) 硝酸に浸しておき, 樹脂の充填前に (1+1) フッ化水素酸と超純水で洗浄する] に約3ml (上管部約 2 mm位まで) 充填し, 次の手順で樹脂をコンディショニングして精製した陽イオン交換樹脂カラムを作製した。

超純水10ml×2 → 5 M HNO_3 10ml×1 → 超純水10ml×1
→ 5 M HNO_3 10ml×1 → 超純水10ml×1 → 12M
 HF 10ml×1 → 超純水10ml×1

このカラムに, 硝酸濃度約0.5MのFe 1 g/100ml溶液にフッ化水素酸量を変えて加えた溶液を流し, カラムから流出液中のFe (III) を塩化チタン (III) 還元ニクロム酸カリウム滴定法で分析して各フッ化水素酸濃度におけるFe (III) の樹脂通過率を求めた。その結果, 0.5Mフッ化水素酸の場合で95.5%のFeが樹脂を通過し, 以下, 1 Mで96.5%, 2 Mで98.2%, 3 M以上のフッ化水素酸では99%以上のFe(III) が樹脂を通過した。一方フッ化水素酸濃度が高くなるにつれ, 定量目的元素の樹脂への捕集率も急激に低下するため, Feの分離には1 Mフッ化水素酸で樹脂に通すことにした。カラム内に付着して残存するFe (III) の洗浄は, 洗浄液中に硝酸が共存すると定量目的元素が一部溶離するので, 定量目的元素の溶離ができるだけ少なくすむよう, 1 M HF 5 ml×2 → 超純水 5 ml×2 とした。

4・3・2 定量目的元素の溶離

樹脂に捕集した定量目的元素の溶離には硝酸を用いた。樹脂からの溶離の割合を検討した結果をFig.4に示す。硝酸濃度が高いほど溶離しやすく, 各元素とも0.1M以上になる

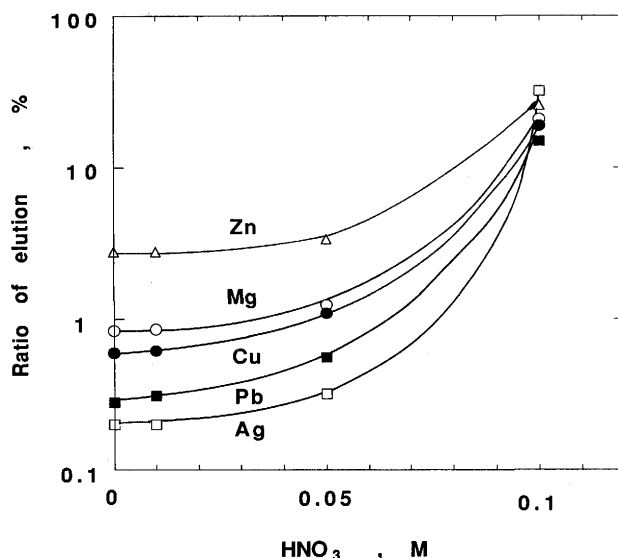


Fig.4. Elution curve from cation-exchange(Dowex 50W X-8)for nitric acid eluant.

と溶離割合は急激に増加する。そこで溶離液はICP-MSの測定に適した (1+1) 硝酸15mlを用いることにした。陽イオン交換樹脂による分離濃縮の回収率を各元素 2 μ gで検討した結果, 樹脂に捕集されるときロスもありMg:50%, Zn:56%, Cu:69%, Ag:80%, Pb:86%であったが, いずれもID法が十分適用できる回収率を得た。

4・4 確立した方法

以上の検討から, 確立した方法は次のとおりである。

試料1.0gをはかり取り, スパイク溶液の1種類又は2種類以上を溶液の質量計測で正確に添加する。(1+2)硝酸15mlで分解した後, (1+1)フッ化水素酸 4 mlを加え, 更に水で液量約100mlとする。次に十分にコンディショニングした陽イオン交換樹脂カラムに溶液を流し, カラムを1Mフッ化水素酸 5 mlで2回, 水 5 mlで2回洗浄する。カラムに溶離液として(1+1)硝酸15mlを少量ずつ流し, 樹脂に捕集した元素を溶離する。流出した溶離液を集め, 水で約50mlに希釈してからICP-MSにより同位体比を測定する。

5. 定量結果

本法により高純度鉄認証標準物質 (JSS002-3) と, 残留抵抗比が1000レベルの高純度電解鉄を定量した結果をTable 4に示す。表中のJSS 002-3の参考値は認証標準物質の成績表に掲載されている値で, 高純度電解鉄の参考値はICP-MSの標準添加法又は中性子放射化分析法で定量した値である。本法が従来の分析では定量が困難な, 1 ppm (m/m) 以下の極微量分析に適用できることがわかる。また, 定量結果が0.1ppm (m/m) レベルの元素は, R.S.D. 1~4%で平行分析精度, 繰返し分析精度もよい。特にAgでは1 ppb (m/m) レベルの極微量が, R.S.D. 9~17%で定量でき, 従来にない高感度分析技術を確立した。

Table 4. Determination of Mg, Cu, Zn, Ag and Pb in high purity iron by ID/ICP-MS.

ppm (m/m)

Elements		JSS 002-3 ^{*1}		High purity electrolytic iron		
		ID/ICP-MS	Other method ^{*2}	ID/ICP-MS	Other method ^{*3}	Other method ^{*4}
Mg	n1	0.582 ±0.004	1	0.0124 ±0.0003	<0.1	
	n2	0.583 ±0.004		0.0127 ±0.0005		
Cu	n1	1.749 ±0.014	2	0.599 ±0.004	0.6	
	n2	1.746 ±0.012		0.601 ±0.004		
Zn	n1	0.099 ±0.002	<1	3.810 ±0.024	4	4
	n2	0.100 ±0.002		3.800 ±0.031		
Ag	n1	0.0012±0.0002		0.00070±0.00009		<0.4
	n2	0.0013±0.0002		0.00068±0.00006		
Pb	n1	0.038 ±0.001	<1	0.227 ±0.004	0.2	
	n2	0.039 ±0.001		0.226 ±0.004		

Dispersion: $\pm 1\sigma$ (n=10)

*1 Japanese Iron and steel CRMs (pure iron series)

*2 JSS 002-3 Non-certified value

*3 ICP-MS (Standard addition method)

*4 Neutron activation analysis

なおPbについては鉱石に共存するUとThの壊変の時間経過によって、天然同位体存在比が鉱石の産地により多少異なることが知られており、厳密には4・2で述べた質量差別効果の補正をNISTの同位体存在比標準Pbを用いて行うことが必要であるが、他の元素と同じように金属標準溶液で補正しても定量値に与える影響は極めて小さく、実用上の弊害はないのでNISTによる補正は実施していない。

全操作を通して空試験値は、Zn:0.033 μ gで、Cu及びPbは1 ng以下、Mg及びAgは0.1ng以下であった。

6. 結言

(1) 同位体希釈/誘導結合プラズマ質量分析法による高純度鉄中の極微量Mg, Cu, Zn, Ag及びPbの定量方法を確立した。

(2) 本法は0.1ppm (m/m) レベルの同元素をR.S.D. 1～4%で定量でき、Agのように1ppb (m/m) レベルでは、R.S.D. 9～17%と従来の分杯技術にはない高感度・高精度分析法である。

(3) 定量元素のFeからの分離濃縮には、陽イオン交換樹脂によるフッ化水素酸系捕集-硝酸系溶離法を適用した。この方法によれば空試験値は定量に影響しない量である。また各元素の回収率は、十分ID法が適用できる50～86%で

ある。

文 献

- 1) 神森大彦: 分析化学, **15** (1966), p.1414
- 2) 神森大彦: 分析化学, **16** (1967), p.142
- 3) 庄子勉, 高田九二雄, 広川吉之助: 分析化学会40年会講演要旨集, (1991) p.33
- 4) 鈴木章悟, 平井昭司: 分析化学, **41** (1992) 6, p.T87
- 5) 稲本勇: ぶんせき, (1990), p.328
- 6) M. A. Vaughan and G. Horlick: J. Anal. At. Spectrom., **4** (1989), p.45
- 7) 河村恒夫: 鉄と鋼, **73** (1987), p.167
- 8) 岡野輝雄, 松村泰治: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1301
- 9) 望月正, 坂下明子, 岩田英夫, 石橋耀一, 郡司直樹: 材料とプロセス, **4** (1991), p.414
- 10) 今北毅, 堀井浩子, 乾道春, 濱田啓志, 河村恒夫: 材料とプロセス, **5** (1992), p.390
- 11) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治: 材料とプロセス, **5** (1992), p.414
- 12) 例えば, 室住正世, 中村精次, 藤井清志, 日向誠: 分析化学, **26** (1976), p.81
- 13) 伊藤浩一, 久保山繁, 大黒紘, 中村精次, 室住正世: 分析化学, **38** (1989), p.697
- 14) A. Makishima, I. Inamoto and K. Chiba: Appl. Spectrosc., **44** (1990), p.91
- 15) 梅田博司, 稲本勇, 千葉光一: 分析化学, **39** (1990), p.283
- 16) 梅田博司, 稲本勇, 千葉光一: 分析化学, **40** (1991), p.109
- 17) K. Chiba, I. Inamoto and M. Saeki: J. Anal. Atom. Spec., **7** (1992), p.115
- 18) R. Caletka and V. Krivan: Talanta, **30** (1983), p.543
- 19) F. W. Strelow, R. Rethemeyer and C. J. Bothma: Anal. Chem., **37** (1965), p.106