

金属材料の成分分析における試料処理方法の検討

松本 泰輔*

鉄鋼・鋳鉄材料の成分分析を ICP 発光分析装置で行うにあたり、試料の溶液化までの前処理方法が重要となっている。そこで本研究では鉄鋼・鋳鉄材料の標準物質を用いた ICP 発光分光分析法による定量分析を行い、その測定値と標準物質の校正値の違いについて評価を行ったので報告する。

1 はじめに

丹後地域は機械加工や鍛造、鋳造など金属材料を取り扱う企業が多く、金属の性能の因子となる元素組成の評価は研究開発・品質管理といった製造プロセスのあらゆる観点から必要不可欠である。

当センターに設置されている ICP 発光分析装置による元素の定量分析は試料の前処理方法によって、測定結果に影響することがあり、試料ごとの測定方法の検討が重要となっている。しかし、この装置を活用するためのノウハウがセンター職員に不足していることから、本研究を通して、当センターにおける定量分析方法の確立を目指した。

本研究では鉄鋼・鋳鉄材料の標準物質を用いた ICP 発光分光分析法による定量分析を行い、その測定値と標準物質の校正値の違いについて評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

鉄鋼・鋳鉄材料の標準物質には(一社)日本鉄鋼連盟が作製・販売している日本鉄鋼認証標準物質のうち、低合金鋼4号(JSS153-18)と鋳鉄1号(JSS120-1)を用意した。そのほか使用した試薬は以下のとおりである。

- ・ 硝酸：和光純薬製，有害金属測定用
- ・ 塩酸：和光純薬製，有害金属測定用
- ・ 過塩素酸：和光純薬製，有害金属測定用
- ・ 鉄，粉末， $-45\ \mu\text{m}$ ，99.9%：和光純薬製

- ・ 元素標準液(Cr, Cu, Mn, Ni, Si, P, Mo, V) (1000 mg/L)：和光純薬製

2.2 操作

低合金鋼4号の溶液はJIS G 1258-1¹⁾を参考に次のようにして調製した。低合金鋼4号約 500 mg を 200 mL コニカルビーカーに入れ、混酸(HCl:HNO₃:H₂O=1:1:2) 25 mL を注ぎ入れた後、時計皿でふたをした。250 °Cに設定したサンドバスに混酸を注いだコニカルビーカーをセットし、試料が溶けきるまで加熱した。試料片が溶けきったら、コニカルビーカーをサンドバスから移動させて、放冷した。コニカルビーカー内の溶液をろ紙(No.5C)でろ過し、100 mL メスフラスコでメスアップした。メスアップした溶液から 50 倍希釈した溶液と 1.67 倍希釈した溶液を調製し、それぞれ高濃度元素測定用溶液、低濃度元素測定用溶液とした。高濃度元素測定用溶液からは Cr, Cu, Mn, Ni, Si, Mo, V の測定を、低濃度元素測定用溶液からは P の測定を行った。

鋳鉄1号の溶液は JIS G 1212²⁾を参考に次のようにして調製した。鋳鉄1号約 1000 mg を 200 mL コニカルビーカーに入れ、過塩素酸を 20 mL、硝酸(HNO₃:H₂O = 1:1)を 15 mL を加えた後、時計皿でふたをした。250°Cに設定したサンドバスに試料を入れたコニカルビーカーをセットし、ある程度反応が進んだところで、コニカルビーカーをサンドバスの砂で覆った後、時計皿をとり、HNO₃と H₂O が蒸発するまで加熱を続けた。白煙が発生し始めたら、時計皿をかぶせた後、サンドバスの温度を 330°Cに変更して 20 分間加熱した。加熱後、コニ

* 技術支援課 技師

カルビーカーを放冷し、温水(約 50℃)を 50 mL 加えた。できた溶液はろ紙(No.5C)でろ過し、200 mL メスフラスコでメスアップした。メスアップした溶液から 50 倍希釈した溶液と 5 倍希釈した溶液を調製し、それぞれ高濃度元素測定用溶液、低濃度元素測定用溶液とした。高濃度元素測定用溶液からは Cr, Cu, Mn の測定を、低濃度元素測定用溶液からは、Ni, P, Mo, V の測定を行った。

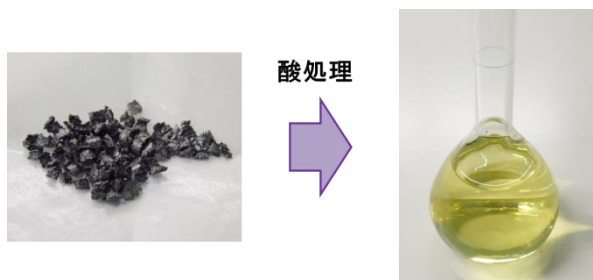


図1 鉄鋼材料の溶液化の例(鑄鉄1号)

検量線溶液は各元素標準液を希釈して調製した。このとき、検量線溶液は ICP 発光分析における分光干渉と物理干渉を補正するために鉄粉末を低合金鋼4号と同じように処理した溶液でマトリックスマッチングを行い、内標準元素としてイットリウム(Y)を添加し、検量線グラフは分析対象元素の発光強度と内標準元素の発光強度の比と元素濃度の関係線で作成した。表 1 ~ 4 に測定で用いた検量線溶液の各元素濃度を示す。

表1 低合金鋼4号の高濃度元素測定用溶液の測定で用いた検量線溶液の各元素濃度

濃度[mg/L]	Cal.1	Cal.2	Cal.3	Cal.4
Cr	0	0.8	1.0	1.2
Cu	0	0.1	0.3	0.5
Mn	0	0.6	0.8	1.0
Ni	0	0.8	1.0	1.2
Si	0	0.1	0.3	0.5
Mo	0	1.1	1.3	1.5
V	0	0.1	0.2	0.4
Y	0.1	0.1	0.1	0.1

(Fe マトリックス濃度: 100 mg/L)

表2 低合金鋼4号の低濃度元素測定用溶液の測定で用いた検量線溶液の各元素濃度

濃度[mg/L]	Cal.1	Cal.2	Cal.3	Cal.4
P	0	0.1	0.3	0.5
Y	0.1	0.1	0.1	0.1

(Fe マトリックス濃度: 3000 mg/L)

表3 鑄鉄1号の高濃度元素測定用溶液の測定で用いた検量線溶液の各元素濃度

濃度[mg/L]	Cal.1	Cal.2	Cal.3	Cal.4
Cr	0	0.1	0.3	0.5
Cu	0	0.1	0.3	0.5
Mn	0	0.5	0.7	0.9
Y	0.1	0.1	0.1	0.1

(Fe マトリックス濃度: 100 mg/L)

表4 鑄鉄1号の低濃度元素測定用溶液の測定で用いた検量線溶液の各元素濃度

濃度[mg/L]	Cal.1	Cal.2	Cal.3	Cal.4
P	0	0.3	0.5	0.7
Ni	0	1	1.2	1.4
V	0	0.1	0.2	
Mo	0	0.1	0.2	
Y	0.1	0.1	0.1	0.1

(Fe マトリックス濃度: 1000 mg/L)

各試料溶液と検量線溶液を ICP 発光分析装置(島津製作所製 ICPE-9000)で測定し、各試料の元素組成を算出した。



図2 ICP 発光分析装置(島津製作所 ICPE-9000)

ICP 発光分析装置の制御条件は以下のとおり設定した。

- 高周波パワー: 1.2 kW
- プラズマガス流量: 10.0 L/min
- 補助ガス流量: 0.6 L/min
- キャリアガス流量: 0.70 L/min
- Ar パージ: Low
- 冷却水バルブ: ON
- 観測方向: 軸方向

3 結果と考察

図3～17に各検量線溶液のICP発光分析による測定結果から作成した検量線グラフを示す。

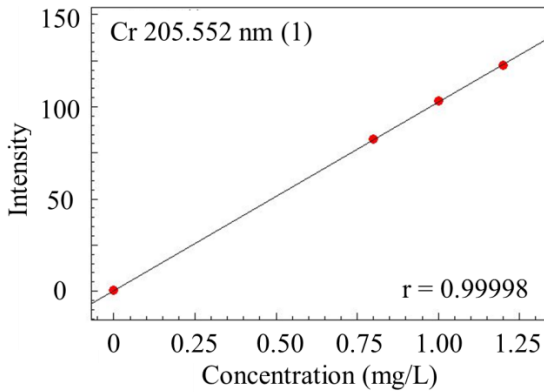


図3 低合金鋼4号の測定で使用したCrの検量線

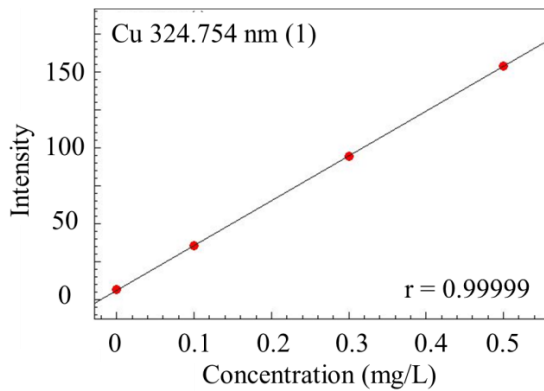


図4 低合金鋼4号の測定で使用したCuの検量線

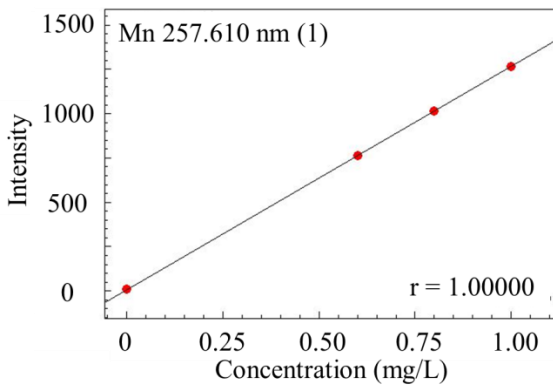


図5 低合金鋼4号の測定で使用したMnの検量線

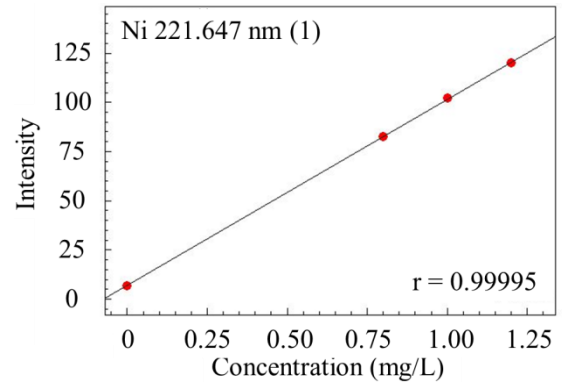


図6 低合金鋼4号の測定で使用したNiの検量線

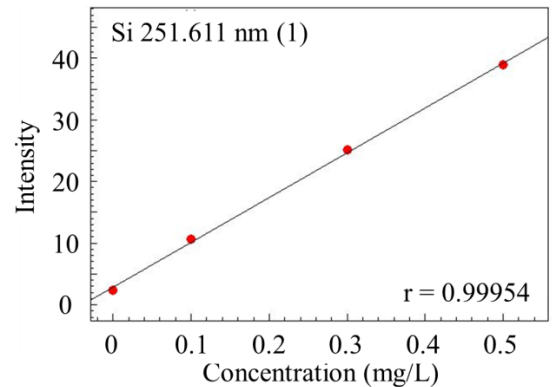


図7 低合金鋼4号の測定で使用したSiの検量線

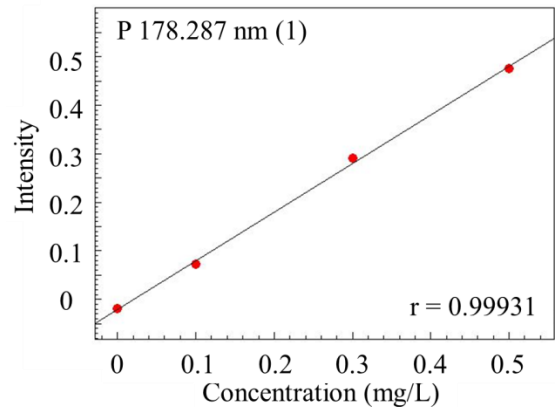


図8 低合金鋼4号の測定で使用したPの検量線

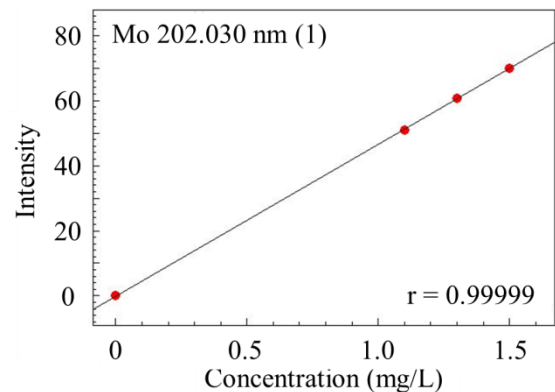


図9 低合金鋼4号の測定で使用したMoの検量線

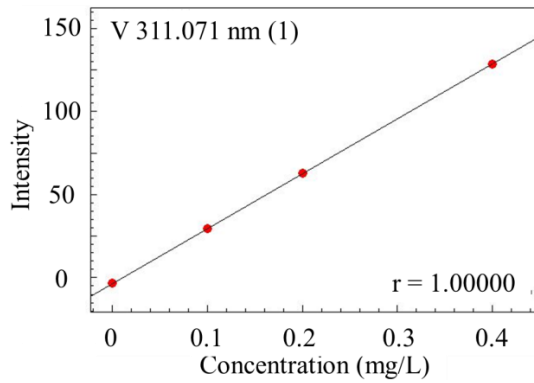


図10 低合金鋼4号の測定で使したVの検量線

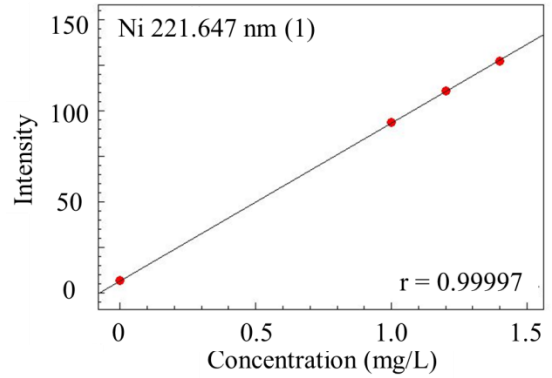


図14 鑄鉄1号の測定で使したNiの検量線

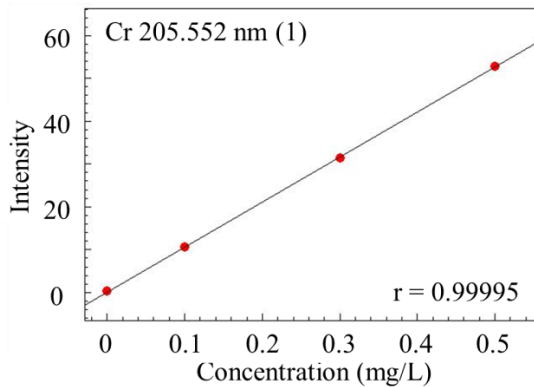


図11 鑄鉄1号の測定で使したCrの検量線

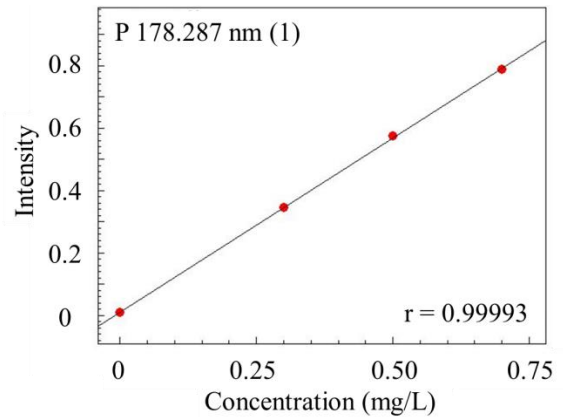


図15 鑄鉄1号の測定で使したPの検量線

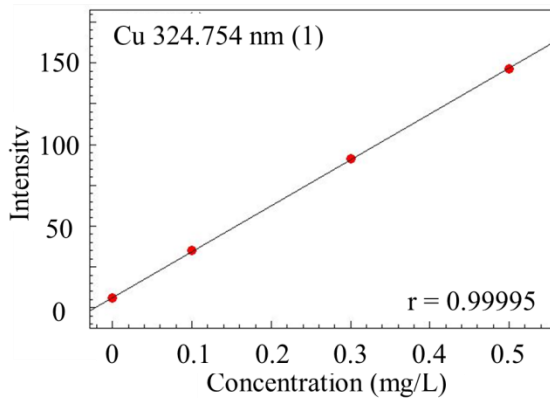


図12 鑄鉄1号の測定で使したCuの検量線

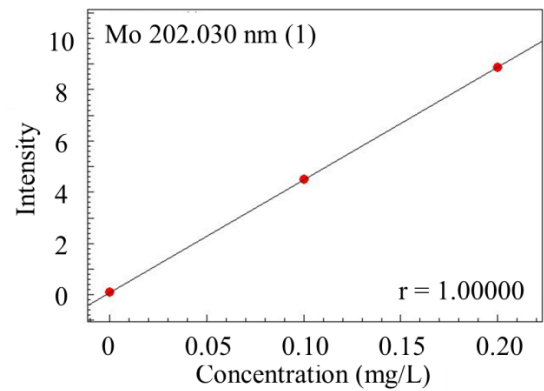


図16 鑄鉄1号の測定で使したMoの検量線

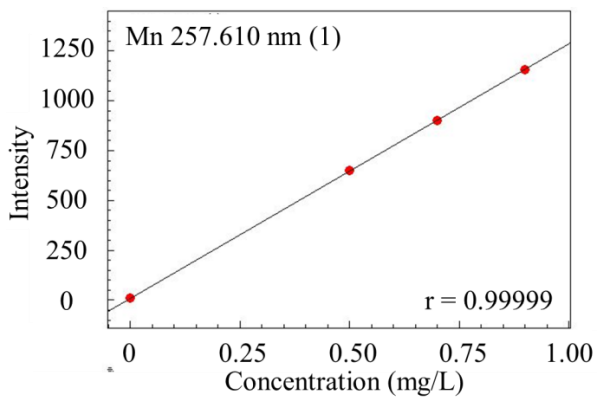


図13 鑄鉄1号の測定で使したMnの検量線

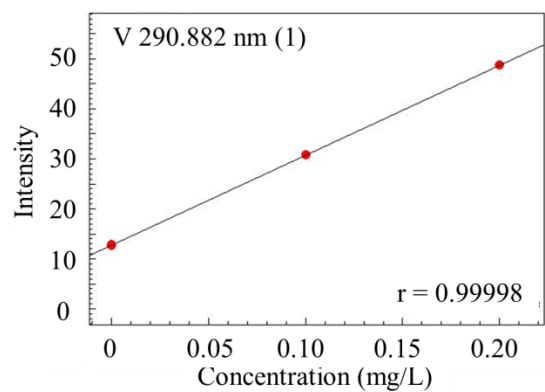


図17 鑄鉄1号の測定で使したVの検量線

各検量線は相関係数 r が1に近く、直線性が強くなっているため、この検量線と測定試料の強度から算出される測定濃度の妥当性は高いと思われる。図5のSiの検量線と図6のPの検量線は比較的 r 値が低くなっているが、Siの検量線は試料調製の際に使用したピーカーなどのガラス器具に含まれるSi成分が影響したため、Pの検量線は検量線濃度が全体的に低かったためと思われる。Siの検量線は試料調製にガラス以外の器具を用いること、Pの検量線は全体的な検量線濃度をもう少し上げることによって改善されると思われる。

表5に低合金鋼4号のICP発光分析による測定結果から算出した元素組成の結果と測定試料の校正値を示す。

表5 低合金鋼4号の元素組成の測定結果と校正値

	Si	Mn	P	Ni
校正値 [%]	0.300	0.804	0.009	1.007
測定値 [%]	0.308	0.812	0.009	1.011
	Cr	Mo	Cu	V
	0.998	1.290	0.300	0.199
	1.001	1.338	0.304	0.202

表6に鑄鉄1号のICP発光分析による測定結果から算出した元素組成の結果と測定試料の校正値を示す。

表6 鑄鉄1号の元素組成の測定結果と校正値

	Mn	P	Ni	Cr
校正値 [%]	0.700	0.053	0.120	0.280
測定値 [%]	0.693	0.051	0.109	0.268
	Mo	Cu	V	
	0.007	0.290	0.007	
	0.006	0.283	0.006	

鑄鉄1号にはSiも含まれており、ろ過の残さを重量法にて、測定することで定量可能であるが、センター内に重量法を行うための十分な設備・器具が整備されていなかったため、本研究では行わなかった。

表5、6の測定値と校正値を比べると多少のズレが見られるが、概ね校正値に近い測定結果が得られた。ズレの要因としては、試料調製のときの操作誤差、ICP発光分析における物理干渉・分光干渉が考えられる^{3),4)}。

試料調製のときの操作誤差はピペットマンで入れる

溶液量の誤差やメスフラスコをメスアップする際の溶液量の誤差などが考えられる。ICP発光分析における物理干渉は試料・検量線溶液の酸濃度のちがいによる粘度によるものだが、内標準法で補正しているため、その影響は小さいと思われる。分光干渉についてはマトリックスマッチング法やバックグラウンド補正法による補正を行い、分光干渉が見られる測定スペクトルは除外して、測定結果を求めているため、この影響も小さいと考えられるが、Feマトリックスで利用した鉄粉末の純度が99.9%であるため、微量の不純物が測定スペクトルに悪影響を与えている可能性が示唆される。

本研究では今回行った補正による測定結果への影響や測定結果の繰り返し精度についての評価を実施していないため、センター内での鉄鋼材料のICP発光分析の測定結果の精度向上のために今後の課題として取り組んでいく必要がある。

4 まとめ

本研究により、ICP発光分析装置を用いた鉄鋼材料の定量分析方法についての基礎が確立できた。しかしながら、今後センター内で鉄鋼材料のICP発光分析を行っていくにあたって、測定結果の精度向上のために測定試料ごとの試料前処理方法の使い分けや試料前処理方法のちがいによる測定結果についての検討を行い、データとノウハウを蓄積していく必要がある。

参考文献

- 1) JIS G 1258-1; 鉄及び鋼—ICP発光分光分析方法—第1部:多元素定量方法—酸分解・二硫酸カリウム融解法 (2014)
- 2) JIS G 1212; 鉄及び鋼—けい素定量方法 (1997)
- 3) 現場で役立つ金属分析の基礎, オーム社 (2009), pp.115-150
- 4) 分析化学実技シリーズ 機器分析編 4 ICP発光分析, 共立出版 (2013), pp.58-103