

論 文

鉄鋼の高周波誘導結合プラズマ・発光分光分析に
おけるバックグラウンドの影響遠藤 芳 秀*・坂尾 則 隆*²Influence of Background on Iron and Steel Analysis by Inductively
Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Yoshihide ENDO and Noritaka SAKAO

Synopsis :

The emission intensity of background spectrum occupies a large part of measured intensity, in determining micro amounts of elements in iron and steel by inductively coupled plasma emission spectrometry. Therefore, it is necessary to eliminate the background part in order to obtain the correct intensity of analytical spectrum. Two methods have been proposed to eliminate the background: 1) The sample is analyzed with calibration solutions containing same amounts of matrix elements as in the sample solution. 2) The intensity of background spectrum is measured with the neighbouring line and subtracted from that of analytical line. The former is valid for the analysis of samples with known chemical composition, the latter is applicable to all unknown samples. The difficulty, however, still remains for it to find the neighbouring line with which emission spectra of iron and other elements don't overlap. Both methods have been applied to the determination of trace amounts of cobalt and zinc in a steel. The background has been fully corrected by both methods, and the results obtained are well agreed with those obtained by conventional method of chemical analysis.

1. 緒 言

高周波誘導結合プラズマ・発光分光分析法（以下 ICP と略記）は鉄鋼中のほとんどすべての元素を迅速かつ同時定量できるという効率性から、鉄鋼分野においても急速な普及をみ、鉄鋼からその原材料^{1)~6)}へとしだいに分析対象を拡大し、いまや鉄鋼分析における主要機器となりつつある。

この方法はまた検出感度がすぐれているので微量域の分析にも適している。しかしながら微量域を正確に定量するためには正しいバックグラウンドの測定とその補正が必要である。ICP は極めて高温であり、バックグラウンドは小さいといわれてきたが、鉄鋼分析を対象とするときはマトリックスなどからくるバックグラウンドが比較的大きく、微量域定量ではバックグラウンドが定量値に及ぼす影響も大きい。

著者らは先に原子吸光法におけるバックグラウンド補正法について報告した⁷⁾。ICP も原子吸光法と同様に被検液と同じ組成のバックグラウンド溶液を調製し、被検液と同一条件で測定する方法（以下バックグラウンド溶

液法という）と近接線を用いる方法とが考えられる。前者の方法は分析線がたとえ鉄などの分光干渉を受けても、バックグラウンド溶液も同じように分光干渉を受けるのでこの影響が相殺される利点はあるが、試料の組成が分からないと適用できない難点がある。後者の方法は鉄の発光スペクトルが各波長域に数多く存在し、鉄及び共存元素の影響を受けないバックグラウンド測定波長を求めることの困難さはあるが、未知の試料に対しては極めて有効である。原子吸光法では原子の吸光現象を用いるためバックグラウンドの測定時共存元素の影響は比較的小さいが、ICP では発光によるため分光器の分解能が制約条件となり、前述の何れのバックグラウンド補正を用いても共存元素の重なりの影響には特に留意する必要がある、その点 ICP の微量分析への適用における難しさがある。

このような観点から著者らは鉄鋼分析におけるバックグラウンドの影響を明らかにするとともに測定、補正法について鉄鋼中の微量 Zn, Co の定量を対象として考察した。

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 26 日受付 (Received Oct. 26, 1981)

* 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

*² 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Mizushimakawasakidori Kurashiki 712)

2. 装置及び試薬

2.1 装置

JOBIN YVON 社製 JY48P 型を用いた。本装置にはバックグラウンドの自動補正機能があり、これは入射スリットを動かすことにより測定波長を中心として ± 10 Å の範囲内がプロファイルできる。このうち任意の 1 点または 2 点のバックグラウンドが測定でき、その後の補正計算は電算機により自動的に行われる。

2.2 測定条件

ICP の測定条件を Table 1 に示す。

2.3 試薬

(1) 純鉄溶液は 99.99% 以上の鉄粉を塩酸と硝酸で溶解乾固後塩酸を加えて 7~8 N とし、メチルイソブチルケトンで鉄の抽出を 3 回くり返して精製し、不純元素を除去して用いた。

(2) Co, Zn, Y 等の標準溶液は純金属を用い、塩酸または硝酸等で溶解後、水でうすめて所定の濃度とした。

(3) 試薬は特級もしくはそれに準ずるものを用いた。

3. 実験及び考察

3.1 近接線によるバックグラウンドの測定

3.1.1 鉄の発光スペクトルとバックグラウンド

Table 1 の分析条件で純鉄 5 mg/ml 溶液を用いて、CO の分析線 2286.2 Å を中心として ± 10 Å 走査し、Fig. 1 に示す鉄の発光スペクトルを得た。同じく純鉄 5 mg/ml 溶液を Zn の分析線 2138.5 Å を中心として ± 10 Å 走査した鉄のプロファイルを図 2 に示す。これらの図から明らかなように Co, Zn とともに分析線 \pm

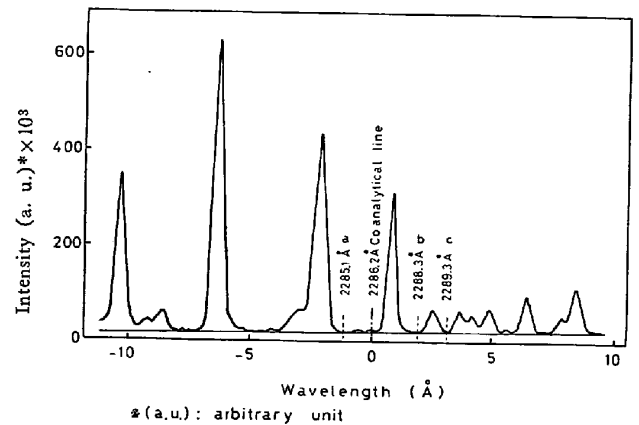


Fig. 1. Profile of emission spectrum of iron neighbouring with analytical line of Co.

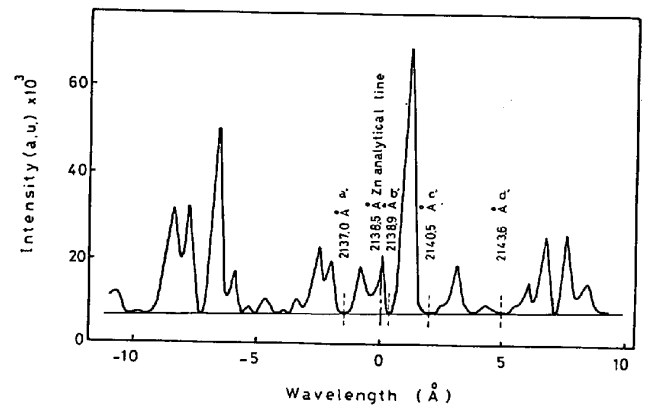


Fig. 2. Profile of emission spectrum of iron neighbouring with analytical line of Zn. (a.u.) : arbitrary unit.

10 Å の全波長域に鉄の発光スペクトルが数多くみられ、鉄の影響を受けない波長域が極めて少ないことがわかる。

Fig. 3 は Co の分析線 ± 10 Å におけるバックグラウンドの波長依存性をみたもので、波長が長いほどバックグラウンド値は大きくなり、(以下波長差によるバックグラウンド差という) 20 Å 間におけるバックグラウンド値の前後差は Co 約 19 ppm に相当する。これらはバックグラウンドの波長依存とスリット移動に伴う測定位置の相違によるバックグラウンド濃度の変化によるものである。したがってバックグラウンド測定線(以下補正線という)は分析線に近接していることがのぞましい。

Fig. 1 より分析線に近接し、かつ鉄の影響を受けない波長を補正線として選ぶとすれば、図中 a, b, c に示す各点が対象となるが、Fig. 4 に示すように b, c は鉄鋼の合金元素である Ni, Cr 等の影響を受けるため適当でない。a は少なくとも Ni 500 μ g/ml, Cr 1000 μ g/ml の影響がなく、補正線として最も適している。図中

Table 1. Operating parameters and analytical lines.

Radio frequency output	1.3 kW				
Observation height, above top of induction coil	16 mm				
Coolant gas	argon	17 l/min			
Plasma gas	argon	0.6 l/min			
Carrier gas	argon	0.4 l/min			
Sample uptake	2.5 ml/min				
Integration time	15 s				
Analytical lines (Å) :					
Sn	II	1899.9	Si	I	2881.6
As	I	1936.9	V	II	2924.0
Mo	II	2020.3	Nb	II	3094.2
B	I	2089.6	Ca	II	3179.3
Zn	I	2138.5	Cu	I	3247.5
Sb	I	2175.8	Ti	II	3349.4
Co	II	2286.2	Zr	II	3439.2
Ni	II	2316.0	Y	II	3600.7
Mn	II	2576.1	Al	I	3961.5
Cr	II	2677.2	La	II	3988.5
Fe	II	2714.4	Ce	II	4137.7
Mg	II	2802.7	P	I	2136.0†

† Second-order line was used.

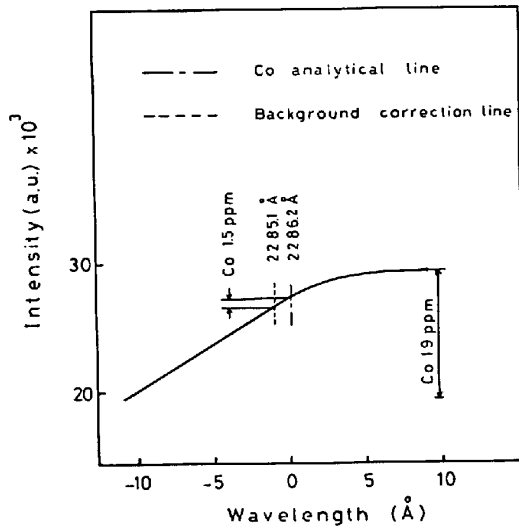


Fig. 3. Increase in emission intensity of background spectrum with wavelength and its effect on Co determination.

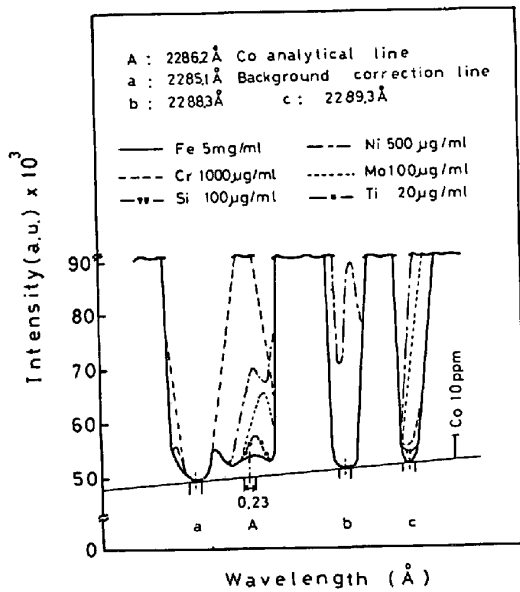


Fig. 4. Spectral overlap of coexisting elements to several background measuring lines of Co.

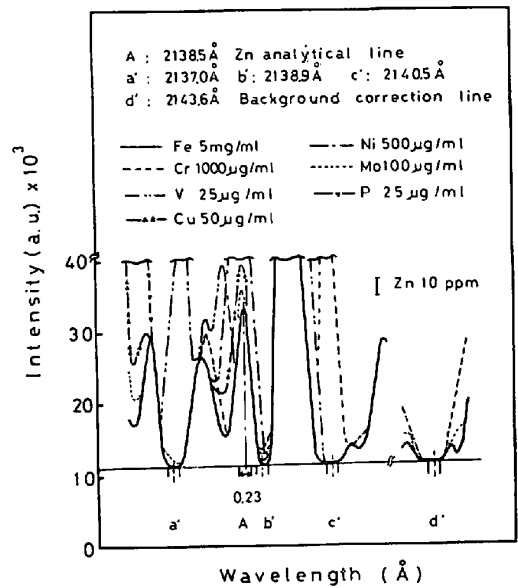


Fig. 5. Spectral overlap of coexisting elements to several background measuring lines of Zn.

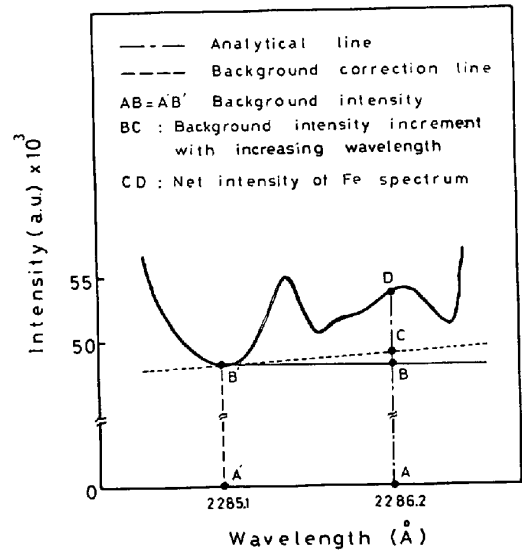


Fig. 6. Background spectrum of iron neighbouring with analytical line of Co.

の 0.23Å は用いた装置での発光強度が積分される波長幅を示している。これは回折格子の逆線分散と出口スリット幅から計算される。ここに a 点は 2285.1Å , b は 2288.3Å , また c は 2289.3Å である。

次に Zn の分析線 2138.5Å における補正線を選定した。鉄の影響を受けない補正線として Fig. 2 の a', b', c', 及び d' の各点を選ばれるが, a', b', 及び c' は Fig. 5 に示すように Ni, Cr 等合金元素の影響を受けるので適当でない。d' は少なくとも Ni 500 µg/ml , Cr 1000 µg/ml の影響がないので Zn の補正線として適している。ここに a' 点は 2137.0Å , b' は 2138.9Å , c' は 2140.5Å , また d' は 2143.6Å である。

3.1.2 バックグラウンドの測定と補正

Fig. 6 は Co の分析線近くにおける鉄のプロファイルであり, これには Co は含まれていない。図中 A 点は 2286.2Å の Co の分析線で, A' 点は Co 補正線である。近接線によるバックグラウンド補正は分析線の発光強度から補正線の発光強度を差し引くことにより行われる。しかし補正線から得られるバックグラウンドの発光強度は図中 A' B' 間であり, また分析線からの発光強度は AD 間である。A' B' 間は AB 間と等しく, たゞ補正線によるバックグラウンド補正が行われても Co の定量値は BD 間分の正の誤差を受けることになり, さらにその補正が必要となる。

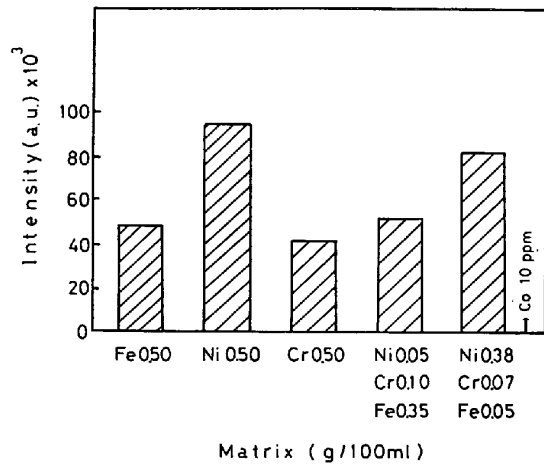


Fig. 7. Variation of background spectrum intensity with matrix composition. (background intensity of Fe 0.5 g/100 ml is equal to A' B' in Fig 6)

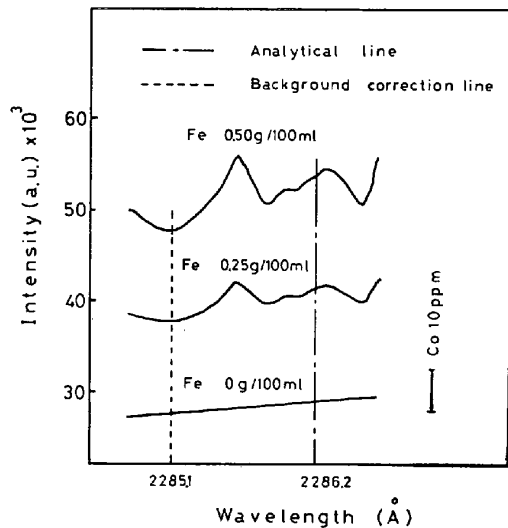


Fig. 8. Effect of iron spectrum overlapping to analytical line of Co.

BD 間は BC 間の分析線と補正線との波長差によるバックグラウンド値差と, CD 間の鉄の重なりの影響からなり, 前者は Fig. 3 より, 後者は鉄量補正より求められる。

A'B' 間のバックグラウンドは Fig. 7 に示すように鉄鋼の組成によりその大きさを異にする。

Fig. 8 は Co 2286.2 Å の分析線における鉄の影響をみたもので, 鉄の濃度増大に伴って発光強度が増加している。用いた鉄が脱 Co されていることは, 純鉄溶液を MIBK で再処理した場合, Co の分析線における発光度が処理前後において差がないことにより確かめられた。このことから Fig. 6 の CD 間は鉄の重なりの影響であり, 鉄 5 mg/ml のとき Co 13 ppm に相当する。これは試料 0.5 g を溶解後 100 ml とした濃度である。したがって CD 間は試料の大略の鉄含有量に

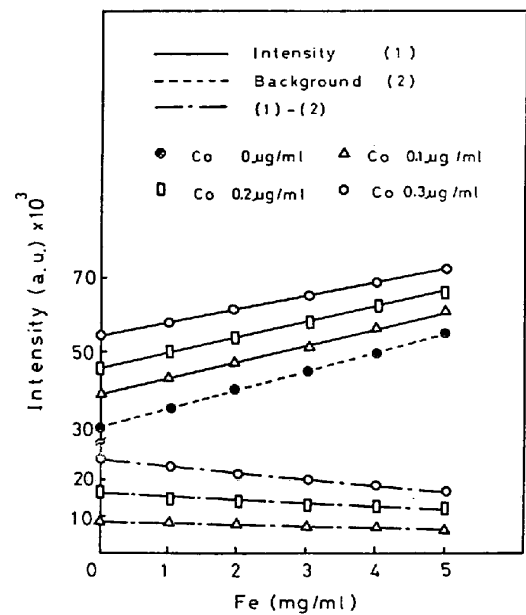


Fig. 9. Effect of iron amount on Co (method of constant time integration).

じての補正が必要である。

Co 2286.2 Å の分析線は鉄の重なりの影響のほか Ni, Cr, Mo 等の影響もあるので, 鉄に加えて, これらの補正も必要である。Fig. 6 の BC 間の波長差による補正值は Co 1.5 ppm 相当量である。

Zn については, Zn の分析線 2138.5 Å における鉄の重なりの影響は鉄 5 mg/ml で Zn の 73 ppm に, 波長差によるバックグラウンド補正值は Zn 1.0 ppm に相当する。

3.1.3 鉄の物理的干渉

Fig. 9 は Co に対する鉄量の影響をみたもので定時間積分による。これによれば鉄共存時の Co の発光強度から鉄の発光強度を差し引いた値は鉄量増加とともに漸減し, 負の干渉を示している。この負となる傾向は鉄量が多いほど, また Co 量が多いほど大きくなるが, 比率的には鉄濃度に応じ, Co 量に関係なくほぼ一定である。この関係はマトリックスが鉄以外のもの, 例えば Ni, Cr でもまた目的元素が Co 以外のもの, 例えば Zn についてもほぼ同じ傾向が得られた。この原因は鉄濃度増加によつて検液の粘性が高まり, それにより噴霧量の減少をもたらし, Co の発光強度が低下したものと考えられる。事実, 実験によれば鉄 2.5 mg/ml では噴霧量が 2.1 ml/min であるのに対し, 5 mg/ml では 2.0 ml/min と単位時間の噴霧量は鉄濃度が高いほど少ない。このことから鉄量増加に伴う Co の負となる傾向は溶液の粘性増加に基づく物理的干渉であると推定され, これは定時間積分に起因している。

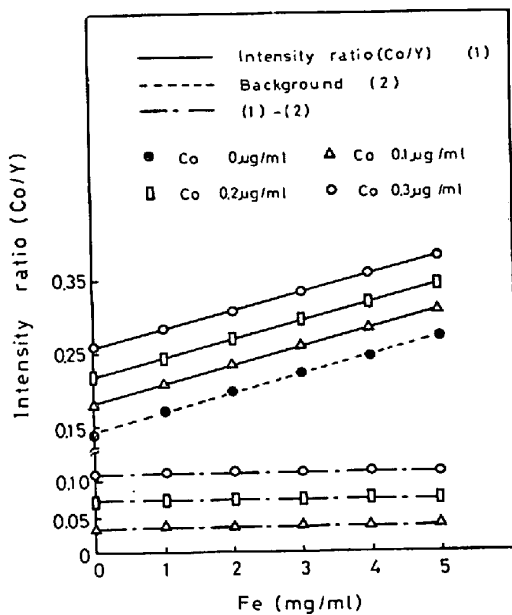


Fig. 10. Effect of iron amount on Co (method of internal standard).

Fig. 10 は内部標準に Y を用いた結果であり、この図から明らかなように内部標準積分法を用いることにより積分は内部標準でコントロールされ、鉄量増加に伴い Co の負となる傾向は抑制されている。

Zn についても Co と同様な挙動を示し、定時間積分では鉄量増加とともに Zn の発光強度は減少するが、内部標準法を用いれば鉄量の影響を防止できることを確認した。

3.2 鉄鋼中の微量 Co, Zn の定量

数種の標準鋼および鉄鉱石を用い、バックグラウンド補正には近接線による方法とバックグラウンド溶液法を用いて微量 Co, Zn を定量した。また近接線法の正確さを確認するために、鉄濃度を変化させてバックグラウンド値を異ならせた溶液を用い、添加した微量 Co, Zn を定量した。分析法を次に示す。

近接線法：試料 0.5 g を塩酸 (1+1) 20 ml, 硝酸 (1+1) 10 ml に分解後、Y 内部標準液 (0.5 mg/ml 溶液) 10 ml を加えて 100 ml に希釈する。鉱石類については試料 0.5 g を炭酸ナトリウム 1 g とホウ酸ナトリウム 1 g の等量混合剤で融解し、硝酸 (1+1) 80 ml で抽出後、Y 内部標準溶液を加えて 100 ml とする。Table 1 に示す分析条件で、まず分析線 (Co の場合は 2286.2 Å, Zn は 2138.5 Å) で Co あるいは Zn の発光強度を求め I_0 とする。次に補正線 (Co は 2285.1 Å, Zn は 2143.6 Å) でそれぞれのバックグラウンドを測定し I_b とする。 I_0 から I_b を差し引いて Co または Zn の発光強度とし、検量線によりそれぞれの仮の含有量を求

めて (C) とする。(C) からそれぞれの補正式により、共存元素の重なりの影響及び分析線と補正線との波長差によるバックグラウンド補正、さらには空試験値を差し引き、真の Co または Zn 量とする。

一方空試験は試料の分析と並行して行い、試料と同一処理、同一分析条件により Co または Zn を定量して空試験値とする。

試料の分析及び空試験に用いる Co あるいは Zn の検量線には鉄を添加する必要はなく、Co または Zn の標準溶液のみで作製したものを用いる。

また組成未知の試料に対しては補正線近くの発光プロフィールを求め、補正線に重なりの影響のないことを確かめたのち補正する必要がある。

$$\begin{aligned} \text{Co (ppm) true} = & \text{Co (ppm) obs.} - (0.13 \text{ Fe}\% + 3.5 \text{ Ni}\% \\ & + 4.1 \text{ Cr}\% + 8.2 \text{ Mo}\% + 17.6 \text{ Ti}\% \\ & + 5.7 \text{ Nb}\% + 17.0 \text{ Sb}\% + 1.5 * + \alpha) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zn (ppm) true} = & \text{Zn (ppm) obs.} - (0.73 \text{ Fe}\% + 0.6 \text{ Si}\% \\ & + 0.4 \text{ Mn}\% + 25.5 \text{ Cu}\% + 37.5 \text{ Ni}\% \\ & + 6.0 \text{ Nb}\% + 13.0 \text{ B}\% - 1.0 * + \alpha') \end{aligned}$$

* ; 波長差によるバックグラウンド補正值, α , α' ; Co または Zn の空試験値 (ppm)

バックグラウンド溶液法：試料 0.5 g を近接線法に準じて操作し、100 ml に希釈する。Table 1 の分析条件により Co は 2286.2 Å, Zn は 2138.5 Å を用い、それぞれの発光強度を求めて I_0 とする。鉄量及びマトリックス成分を試料とほぼ同じくしたバックグラウンド溶液を調製し、試料の分析と並行して試料と同一分析条件で Co または Zn の発光強度を求め、 I_b とする。 I_0 から I_b を差し引き、鉄不含の検量線からそれぞれを定量する。

実験に用いた試料の化学組成を Table 2 に、近接線法及びバックグラウンド溶液法で補正した Co の定量結果を Table 3 に、また Zn の定量結果を Table 4 に示す。これらの Co, Zn の定量結果から両補正法の考察を行つた。まず近接線法については、鉄鋼、鉱石ともバックグラウンドの大きさの変化にかかわらず補正は確実に行われ、定量値は原子吸光法による分析値とよい一致をみた。またバックグラウンドの水準を変化させた鉄溶液での定量結果も、添加した Co, Zn の量とよい一致をみ、近接線による補正法の正しさが立証された。一方バックグラウンド溶液による補正法は炭素鋼、鉄鉄、鉄鉱石では表中①に示す鉄のみによるバックグラウンド溶液でも補正は正しく行われたが、合金鋼ではバックグラウンド溶液に鉄のほか表中②に示すように Ni, Cr 等試料と同量の他のマトリックス元素を共存させないと誤

Table 2. Chemical composition of samples.

(1) Iron and steel												(%)
Sample		C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	
KSS*	No. 1 (Carbon steel)	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	Tr	Tr	Tr	
KSS	No. 2 (Carbon steel)	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	Tr	Tr	Tr	
KSS	No. 3 (Pig iron)	4.65	0.38	0.45	0.115	0.01	Tr	0.02	Tr	Tr	0.08	
KSS	No. 4 (Stainless steel)	0.05	0.45	1.53	0.035	0.35	9.50	17.90	0.43	0.04	Tr	

(2) Iron ore												(%)
Sample		T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	P	Cu	
KSS	No. 5	59.14	2.92	3.41	5.32	0.02	0.07	0.19	0.57	0.038	0.001	
KSS	No. 6	66.34	0.11	2.58	1.21	0.02	0.03	0.09	0.07	0.034	0.001	

* Kawasaki steel standard sample.

Table 3. Analytical results of trace amounts of Co by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

Sample	Standard value	Method of standard addition	Analytical results						
			Method of background correction						
			Neighbouring line		Background solution				
			Background intensity***	Corrected value	① Fe solution	② Matrix matching with sample solution			
Fe solution									
No. 1 (Fe 0 g/100 ml)	20**		56	20.1					
No. 2 (Fe 0.25 g/100 ml)	20**		79	19.7					
No. 3 (Fe 0.50 g/100 ml)	20**		102	20.0					
Carbon steel									
KSS* No. 1	30	132	102	30	30	30			
KSS No. 2	15	116	102	14	14	14			30
Pig iron									
KSS No. 3	48	150	101	49	52	49			14
Stainless steel									
KSS No. 4	860	974	116	858	982	863			
Iron ore									
KSS No. 5	16	103	88	15	15	14			49
KSS No. 6	4	93	89	4	6	5			14

** Added Co amount

*** Converted to corresponding Co concentration

Table 4. Analytical results of trace amounts of Zn by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

Sample	Standard value	Method of standard addition	Analytical results						
			Method of background correction						
			Neighbouring line		Background solution				
			Background intensity***	Corrected value	① Fe solution	② Matrix matching with sample solution			
Fe solution									
No. 1 (Fe 0 g/100 ml)	20**		24	19.8					
No. 2 (Fe 0.25 g/100 ml)	20**		34	20.0					
No. 3 (Fe 0.50 g/100 ml)	20**		44	20.0					
Carbon steel									
KSS* No. 1	4	48	44	4	4	4			4
KSS No. 2	<1	44	44	<1	<1	<1			<1
Pig iron									
KSS No. 3	7	49	43	6	10	5			
Stainless steel									
KSS No. 4	11	59	47	12	362	8			
Iron ore									
KSS No. 5	15	54	41	14	19	17			
KSS No. 6	9	49	40	9	10	8			

** Added Zn amount

*** Converted to corresponding Zn concentration

差の原因となつた。Table 3, Table 4 に標準添加法による値を付記したが、これらの値はいずれも高値を示した。このことは、鋼中の微量元素の定量においては必ずバックグラウンド補正が必要であることを裏付けてい

る。

以上の実験の結果から近接線とバックグラウンド溶液との特徴を比較すれば次のようである。

近接線によるバックグラウンド補正法ではマトリック

スの相違などからくるバックグラウンドの大きさの違いは問題でなく、組成未知の試料に対しては極めて有効である。しかし鉄鋼を対象とするとき鉄の発光スペクトルが広範囲に数多く存在し、鉄を始めとして、共存元素の重なりの影響を受けない補正線を求める困難さがある。また分析線も鉄あるいは共存元素の重なりの影響を受けている場合が多く、その補正が必要である。重なりの影響を受ける元素が多く、かつその補正係数の大きいときは誤差の原因ともなる。

一方バックグラウンド溶液法は目的元素を除く同一組成のバックグラウンド溶液を調製し、被検液と同一分析条件で測定して、これを被検液から差し引くことにより、諸種の分光干渉が相殺されて見かけ上影響を受けない利点がある。しかし被検液とバックグラウンド溶液との完全な一致は難かしく、組成の僅少な差でも微量元素定量の場合には誤差の要因となる場合がある。さらには組成未知の試料に対しては目的元素がたとえ一成分でも組成を知るためのマトリックス分析を必要とする大きな難点がある。

4. 結 言

ICP による鉄鋼中の微量元素の定量を目的とし、Co, Zn を例にとつてバックグラウンド値が定量値に及ぼす影響及びその補正法について考察し、次の知見を得た。

- 1) 鉄鋼中の微量元素を定量するときバックグラウンドが定量値に与える影響は大きく、その補正が必要である。
- 2) バックグラウンド値は鉄を始めとするマトリックス濃度によりその大きさが異なる。
- 3) 鉄濃度の増加は溶液の粘性を増し、噴霧量の減少を伴う。したがって定時間積分では鉄濃度の増加とともに

に目的元素の定量値が低値を示すことになる。しかしながらこの負となる傾向は内部標準法を用いれば解消することができる。

4) 近接線法によるバックグラウンド補正法を用い、鉄鋼中の微量 Co, Zn を定量した。その結果近接線法はバックグラウンドの大きさに関係なく補正は十分に行われ、定量値は標準値とよく一致した。これは近接線法の正しさを立証するものである。

5) 近接線法は鉄の発光スペクトルが広い波長域に数多くみられ、適当なバックグラウンド測定波長を選ぶ困難さはあるが、組成未知の試料に対しては極めて効果がある。

6) 一方、バックグラウンド溶液法は分析線が鉄などの分光干渉を受けても、バックグラウンド溶液もまた同じ干渉を受けるので、前者から後者を差し引けば影響が相殺される利点はあるものの、未知の試料では目的成分以外の組成分析が必要となる。さらには被検液とバックグラウンド溶液との組成の僅かの差でも誤差の原因となりやすい欠点をもつ。

文 献

- 1) 遠藤芳秀, 斎藤啓二, 中原悠紀: 鉄と鋼, 64, (1978), p. 797
- 2) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: A & R, 17 (1979), p. 213
- 3) 田中 勇, 田原貞夫, 大槻 孝, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分析化学, 28 (1979), p. 371
- 4) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1395
- 5) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 分析化学, 30 (1981), p. 433
- 6) 秋山正行, 坂井光一, 田中 勇, 佐藤公隆, 大槻孝: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S990
- 7) 遠藤芳秀, 中原悠紀: 鉄と鋼, 50 (1973), p. 850