

マイクロ波加熱分解／ICP分析法による 鋼中微量金属元素の分析

花田 一利*・賀嶋 能久*・藤本 京子*・志村 眞*・佐藤 進*²

Analysis of the Trace Amount of Metallic Elements in Iron and Steels Using
the Microwave Decomposition by ICP-AES and ICP-MS

Kazutoshi HANADA, Yoshihisa KAJIMA, Kyoko FUJIMOTO, Makoto SHIMURA and Susumu SATOH

Synopsis : Trace amount of metallic elements as Al, Ca and Mn, which form oxides in iron and steels, were determined by ICP-AES and ICP-MS after the decomposition of samples using HF/HCl/HNO₃ under microwave irradiation. The oxides in iron and steels, which were extracted by using Br₂-CH₃OH extraction, could be decomposed by two-steps acid decomposition using H₂SO₄ followed by addition of HF in a pressurized vessel at elevated temperatures. The limits of detection for Al, Ca, Mg, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn and Co by microwave decomposition/ICP-MS were 0.01~0.36 ppm.

Key words: trace analysis; determination; decomposition under pressure; external heating; sample preparation; microwave heating; oxide; alumina; aluminum; calcium oxide; total amount; iron; steel.

1. 緒言

鋼中に存在する微量元素の材料特性に与える効果を明確化し、鉄鋼材料の高性能化を促進させる上で、鉄鋼材料中 ppm レベル以下の極微量元素の定量は非常に重要である^{1,2)}。さらに、鋼中介在物制御による鉄鋼材料の高機能化、介在物起因の製造トラブル防止の観点から微量形態別分析への要求がある³⁾。

鉄鋼中の微量金属元素の分析については、酸分解後に共沈分離法⁴⁾、溶媒抽出法⁵⁾およびイオン交換分離法^{6,7)}を用いた試料調製を行い、ICP 発光分析法 (ICP-AES)、ICP 質量分析法 (ICP-MS)、黒鉛炉原子吸光法、吸光光度法等の高感度な検出法と組み合わせることによって、サブ ppm レベルまで定量する方法が報告されている。一方、金属元素の内、Al₂O₃等の難分解性化合物を形成する元素を溶液化する方法としては、従来から酸分解法と融解法を組合わせた方法が一般的に用いられている^{8,9)}。しかし、融解法は融剤や器具、融解作業中の環境からの汚染が大きいため、ppm レベルの微量成分を分析するためには、熟練を必要とする。また、環境からの汚染を低減するために、使用する器具、試薬等の選定に多大な注意が必要である。加えて、多量の融剤の混入は試料溶液中の塩濃度を増大させ、ICP 分析時の物理的、化学的干渉の要因となり、極微量分析の前処理方法としては好ましくない。鋼中 ppm 以下の微量酸化物を分析するためには、融剤を用いず、高純度な酸のみで、分

解する方法が必要である。

鋼中から抽出した酸化物の分解に塩酸と硝酸を用いて、加圧分解法により ppm 以下の CaO を形態別に定量した報告¹⁰⁾があるが、この方法は Al₂O₃の分解には適用できない。また、硫酸-リン酸により Al₂O₃を分解する方法^{11,12)}では、容器 (石英ガラス等) からの汚染が懸念される。一方、Al₂O₃系セラミックス試料に硫酸を添加し、加圧分解容器を用いて外部加熱により分解する方法が報告されている¹³⁾。加圧分解容器を用いた分解は、少量の酸・試薬で分解可能であるため、試薬からの不純物の混入を低減できる。また、密閉系であるため、分解中の環境からの汚染を低減できる利点があり、微量元素の定量に適した方法である。

近年、生物、岩石、セラミックスなど試料の分解にマイクロ波加熱を用いた加圧分解法の適用が報告されている^{14,15)}。マイクロ波加熱を用いた加圧分解法は、内部から加熱できるため分解効率が良く、短時間で分解できる。鋼試料中で Al₂O₃のような難分解性化合物を形成する元素の全量を ppm レベルで分析する場合にはマイクロ波加熱による加圧分解法は有用な分解方法と考えられる。

そこで、マイクロ波加熱による加圧分解法を鉄鋼分析へ適用し、鉄鋼中に含まれる酸化物を形成する元素の全量分析を行った。また、鋼中から抽出した微量酸化物の分析には、より汎用性の高い外部加熱による加圧分解法も適用し、良好な結果を得ることができたので、以下に報告する。

平成 15 年 1 月 31 日受付 平成 15 年 4 月 22 日受理 (Received on Jan. 31, 2003; Accepted on Apr. 22, 2003)

* JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratories, JFE Steel Corp., 1, Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba, 260-0835)

* 2 JFE スチール (株) 技術企画部 (Technology Planning Dept., JFE Steel Corp.)

2. 実験

2.1 器具

外部加熱用のステンレス製加圧分解容器は日本フロロ製のものを用いた（外容器はステンレス製、内容容器はテフロン製で容量20 ml）。分解用外部加熱恒温装置にはカトー製トランジヤップオープンTRO-31DPNを用いた。

2.2 装置

2.2.1 マイクロ波加熱分解装置

マイクロ波加熱分解装置はマイルストーンゼネラル製マイクロウェーブサンプルプロセッサーETHOS 1600に高圧分解容器HPS-100を装着して用いた。内部容器はTFM製で耐熱温度300°C、最高耐圧11.1 MPaである。

2.2.2 測定装置および測定条件

分解後の溶液中微量成分の測定にはICP質量分析装置（VG Elemental製PQII plusおよびAgilent technologies製HP 4500）およびICP発光分析装置（島津製作所製ICPV 1015W）を用いた。なお、ICP質量分析装置でのCa測定時にはシールドトーチを用い、クールプラズマ条件にしてArの同重体干渉を低減した。測定条件をTable 1に示す。なお、ICP装置での測定にはフッ化水素酸導入システムを用いた。

2.3 試料および試薬

酸化物の分解条件検討には、高純度化学研究所製の Al_2O_3 (99.99%), MnO (99.9%), CaO (99.99%), SiO_2 (99.999%) を、MgO (99.9%)は和光純薬工業製のものを用いた。鉄鋼試料分解条件の検討にはAl分析値（全量分析値）の認証された日本鉄鋼認証標準物質の普通鋼、ステンレス鋼および自社試料(Sample A, B)を使用した。

検量線調製のための標準溶液は和光純薬工業製および関東化学製原子吸光分析用標準溶液を適宜希釈して用いた。フッ化水素酸は弘田化学製半導体用、その他の酸は関東化学製電子工業用試薬を用いた。純水は蒸留水を日本ミリボア製MILLI Q精製システムで精製したものを用いた。

2.4 試料調製方法

(1) 全量分析操作

鉄鋼試料0.2 gを高圧分解容器に秤り取り、普通鋼の場合は塩酸2.5 ml、硝酸2.5 ml、とフッ化水素酸1 ml、ステンレス鋼の場合は塩酸3 ml、過塩素酸2 mlとフッ化水素酸1 mlを加え、マイクロ波加熱分解した。室温まで冷却後、ステンレス鋼ではCrを塩化クロミルとして揮散・除去した。塩酸と水を加えて塩酸濃度を約8 Mに調整後、溶媒抽出時の液量変動補正のため、Sc 0.5 μ gを添加した。4-メチル-2-ペンタノンを用いてFe(III)を抽出除去した。水相に硫酸50 μ lを加えて硫酸白煙が始まるまで加熱濃縮した。放冷後、1 vol%硝酸で5 mlに希釈し、ICP質量分析装置で定量した。

Table 1. Operating condition for ICP-MS and ICP-AES.

(1) ICP-MS

		Normal condition	Cool plasma condition
ICP condition	RF power	1.4 kw	0.8 kw
	Plasma gas	15.5 l/min	15.5 l/min
	Auxiliary gas	1.0 l/min	1.0 l/min
	Nebulizer gas	1.15 l/min	1.25 l/min
	Blend gas	—	0.3 l/min

Mass condition	Data mode	Peak Jump Mode
	Integration time	0.3 sec/mass \times 3 times

(2) ICP-AES

ICP condition	RF power	1.2 kw
	Plasma gas	15.0 l/min
	Auxiliary gas	1.0 l/min
	Nebulizer gas	0.9 l/min

(2) 鋼中酸化物の抽出および分解

鋼試料からの酸化物抽出は日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会推奨法である臭素-メタノール法に準じて行った。鋼試料約10 gを秤り取り、10 vol%臭素-メタノール溶液200 mlを加え、約2時間、60°Cで超音波振とうしながらマトリックスを溶解した。孔径0.2 μ mのPTFEフィルターを用いて、ろ過し、酸化物を捕集した。なお、CaO、MgOは少量の水で分解する恐れがあるため、捕集物の洗浄に脱水メタノールを用いた。捕集した残さ中にはAlN等の窒化物も存在するので、0.04 mol%炭酸ナトリウム溶液100 mlで残さを洗浄し、AlNを分解した。PTFEフィルター上に捕集した酸化物をフィルターごと加圧分解用テフロン製容器内に入れて、硫酸(1+1) 6 mlを加え、恒温槽内で210°C、16時間で分解を行った。恒温槽から取り出し放冷後、同一容器内にフッ化水素酸1 mlを加え、150°Cで12時間、加圧分解した。放冷後、水を加えて100 mlに希釈し、ICP発光分析装置で定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 マイクロ波加熱分解法による全量分析

3.1.1 マイクロ波加熱分解法による分解条件の検討

マイクロ波加熱分解法で鉄鋼試料を完全に分解するために分解酸や分解温度等の分解条件の最適化を検討した。通常、鉄鋼試料の分解には、塩酸、硝酸が用いられることが多い。また、 $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot SiO_2$ および $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$ を主成分とするセラミックスのマイクロ波加熱による分解にはフッ化水素酸の添加が有効であることが知られている¹⁵⁾。そこで、鉄鋼試料0.2 gを通常の分解酸（普通鋼は塩酸+硝酸、ステンレス鋼は塩酸+過塩素酸）を用いて加熱分解した試料と、これらの分解酸にフッ化水素酸を段階的に量を変化させて添加し、マイクロ波加熱分解した試料のAlおよびCa定量値を比較した。結果をFig. 1に示す。マイク

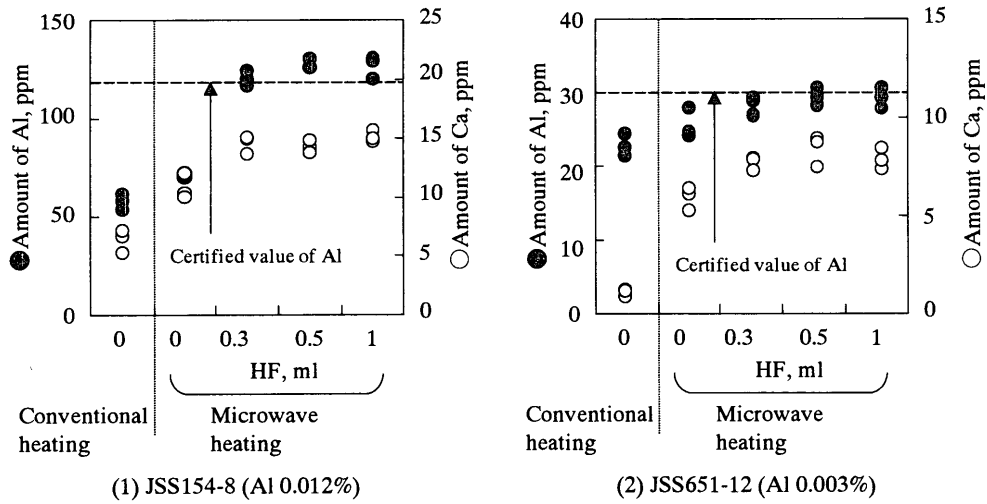


Fig. 1. Influence of the amount of HF on sample decomposition.

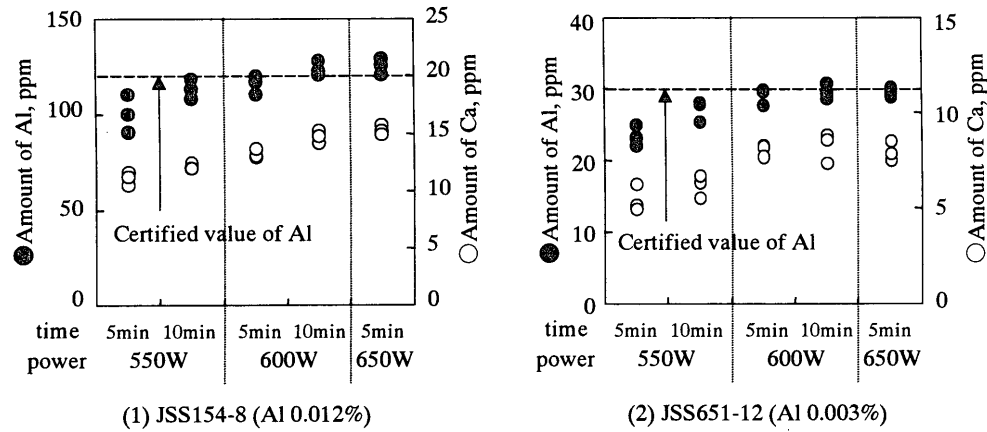


Fig. 2. Influence of microwave irradiation conditions on sample decomposition.

ロ波は出力250Wで5分間、400Wで15分間、600Wで10分間の3段階に変化させ、昇温加熱した。

JSS 154-5のような低合金鋼試料では通常の酸分解法でAlは認証値の50%程度しか定量されていない。しかし、フッ化水素酸を添加してマイクロ波加熱分解すると、Al定量値は増大した。フッ化水素酸0.5~1mlの添加で、各試料ともAlは認証値と一致した値が得られ、鉄鋼中に含まれるAlが完全に溶量化できることが確認できた。フッ化水素酸添加量の増大に伴ってAl₂O₃と複合酸化物を形成する可能性のあるCaも、同様に定量値が増大し、フッ化水素酸0.3~0.5mlでほぼ一定値を示した。分解酸には鉄鋼試料0.2gに対して、普通鋼では塩酸2.5ml+硝酸2.5ml+フッ化水素酸1ml、ステンレス鋼では塩酸3ml+過塩素酸2ml+フッ化水素酸1mlを用いることとした。

分解時のマイクロ波照射条件について検討した。急激な加熱による突沸を防止するため、マイクロ波出力250Wで5分間、400Wで15分間予備加熱し、予備加熱後の最高出力および印加時間について検討した。各条件で分解した際のAl, Ca分析値をFig. 2に示す。550Wで10分加圧分解してもAl定量値は認証値に比べて低値を示すが、600Wで

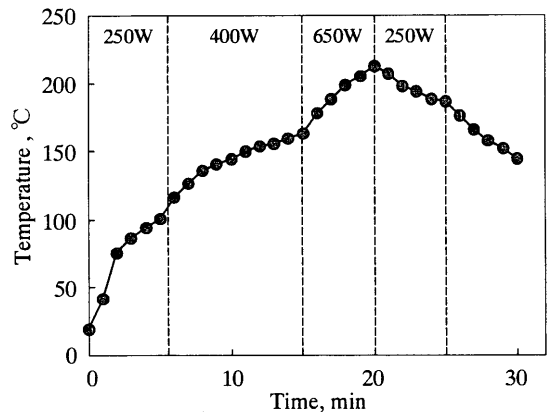


Fig. 3. Internal temperature of microwave decomposition vessel.

10分、あるいは650Wで5分間加熱すればAlは完全に溶量化できることが確認できた。マイクロ波照射条件は、短時間で分解可能な650Wで5分間とした。

上記マイクロ波照射条件下での分解容器内部の温度変化を測定した結果をFig. 3に示す。650W付加時の分解容器内の温度は200°C以上に上昇しており、通常の分解法に比べてもかなりの高温で分解が行われていることがわかっ

た。このことがAl₂O₃のような難分解性化合物を極めて短時間に溶液化できる一因と考えられる。

3.1.2 鉄鋼試料中微量元素の分析結果

上述の分解条件にしたがって溶液化した鉄鋼認証物質の分析値を Table 2 に示す。普通鋼，ステンレス鋼とも Al は認証値（ステンレス鋼は参考値）と良く一致しており，標準偏差も鋼中 ppm レベルと良好な精度で分析できた。Ca についても，本方法では ppm レベルで高精度な定量値が得られた。

さらに微量成分分析への適用として鉄鋼認証標準物質の高純度鉄を本法により定量した。結果を Table 3 に示す。各試料中の Al は参考値とほぼ同等の値を得ることができた。その他の元素も認証値と良好な一致を示し，方法の正確さが確認できた。これまで酸分解のみでは Al 以外に Cr や Ti も低値を示す場合のあることが，経験的に知られており，これらの元素の全量分析についても本法は有用であると考えられる。

本法による鋼中微量金属元素分析の検出下限（空試験値の 3σ）を Table 4 に示す。Al で 0.19 ppm，Ca で 0.36 ppm であった。これらの値は通常環境の実験室で得られたもので

あり，Ca，Mg 等環境からの汚染の影響が大きい元素はクリーンルーム等清浄度の高い環境で前処理を行うことで，さらに良好な検出下限を得ることができると考えられる。

3.2 外部加熱加圧分解による微量酸化物系介在物の分析

上述のように，マイクロ波加熱による加圧分解法で，鉄鋼試料を高精度かつ迅速に分析することができた。しかし，マイクロ波加熱法で試料分解を安全に行うためには，高価な専用装置が必要であることから，汎用的な分析方法とは言い難い。そこで，鉄鋼試料から抽出した残さ中の微量酸化物の分解・定量には汎用性の高い分析方法である外部加熱法の適用を検討した。外部加熱法では分解温度，圧力を精密に制御できないため，鋼などをそのまま用いるような多量試料の溶液化は煩雑さを必要とするが，抽出残さのように少量試料を溶液化する手段としては有効である。

3.2.1 外部加熱加圧分解による酸化物の分解条件の検討

外部加熱加圧分解法による Al₂O₃ 系セラミックスの分解には硫酸の添加が有効であることが知られている¹³⁾。そこで，硫酸による酸化物系介在物の加圧分解方法を検討した。まず，Al₂O₃ を 50 mg 秤り取り，分解温度，硫酸濃度および添加量を検討したところ，分解温度 210°C で，硫酸 (1+1) 6 ml を添加し，分解時間 16 時間で完全に分解できることがわかった。

SiO₂ はフッ化水素酸で容易に分解できる。開放系での分解では一部が SiF₄ として揮散してしまうので，密封状態で分解できる加圧分解法は有効である。SiO₂ 粉末を用いて分解温度，酸の添加量等を検討した結果，フッ化水素酸 1 ml，分解温度 150°C，分解時間 12 時間で完全に分解できることがわかった。また，分解後，試料溶液が完全に室温まで冷却してから分解容器を開封すれば SiF₄ の揮散がなく，ほぼ 100% の Si を回収できることが確認できた。

Table 2. Analytical results of Al and Ca in certified reference material by microwave decomposition.

		wt%, n=5			
Sample	Certified value	Al		Ca	
		Analytical value	σ	Analytical value	σ
JSS154-8	0.012	0.013	0.0006	0.0015	0.0001
JSS172-2	0.014	0.015	0.0002	0.0003	0.0001
JSS650-5	0.005*	0.0058	0.0004	0.0003	0.0001
JSS651-12	0.003*	0.0030	0.0004	0.0008	0.0001

* Reference value

Table 3. Analytical results of elements in high purity iron by microwave decomposition.

		ppm, n=5							
Sample		Al	Mg	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
JSS001-4	Certified value	0.7*	<0.4*	<1*	0.03*	0.3	<0.3*	0.5	6.8
	Analytical value	<0.65	0.31	0.59	0.04	0.29	0.15	0.42	6.8
	σ	—	0.12	0.29	0.02	0.02	0.05	0.07	0.3
JSS002-3	Certified value	6*	—	2	15	0.3*	0.6*	2	—
	Analytical value	4.5	1.6	1.5	14	0.26	0.58	1.5	0.15
	σ	0.7	0.59	0.4	0.8	0.02	0.19	0.3	0.02
JSS003-3	Certified value	3*	—	2	48	10	8	14	—
	Analytical value	1.8	0.53	1.4	48	11	7.7	14	0.13
	σ	0.8	0.05	0.4	5.0	2.0	1.7	2.9	0.1

* Reference value

Table 4. Limits of detection (3σ of blank values) of elements in iron and steels by microwave decomposition.

Element	ppm								
	Al	Ca	Mg	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Co
Limit of detection	0.19	0.36	0.03	0.17	0.01	0.04	0.01	0.07	0.01

ところで、実際の鋼試料中には Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 MnO 等の酸化物が複合して存在する場合が多い。そこで容器内に Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 MnO 30 mgを秤り取り、混合したものに硫酸(1+1) 6 ml、フッ化水素酸 1 mlを加え、 $180^\circ C$ で16時間加圧分解した後、溶液中の各元素をICP発光分析装置で測定した。結果をTable 5に示す。 MgO 、 MnO 、 SiO_2 はほぼ全量分解・回収できているが、 Al_2O_3 、 CaO は完全に溶液化できず、回収率は30%以下の低値を示した。比較的蒸気圧の高いフッ化水素酸を添加した分解法では加圧分解容器の耐圧限界から $180^\circ C$ 以上に加熱することはできないため、 Al_2O_3 が完全に溶液化できなかったことによると推測される。

そこで、第1段階目は蒸気圧の低い硫酸のみを添加して高温で Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO を完全に溶液化し、第2段階目にフッ化水素酸を添加し、主に SiO_2 を分解させるという2段階での加圧分解を考えた。また、この2段階の分解法では1段階目にフッ化水素酸を加えないため、不溶性の AlF_3 、 CaF_2 が試料表面に生成することを抑制する効果も期待できる。各酸化物を秤り取り、混合したものに、硫酸(1+1) 6 mlを添加し、恒温槽内で $210^\circ C$ 、16時間で分解を行った後、同一容器内にフッ化水素酸 1 mlを加え、 $150^\circ C$ で12時間、加圧分解した。放冷後、水で100 mlに希釈し、ICP発光分析装置でAl、Ca、Mg、Mn、Siを定量した。各元素の回収率をTable 5にあわせて示す。2段階の加圧分解をすることで、検討したすべての元素の回収率はほぼ100%であり、酸化物の完全な溶液化が可能であることが確認できた。

3・2・2 鉄鋼試料中酸化物の分析結果

臭素-メタノール抽出後の鉄鋼中酸化物抽出残さを上述の分解条件にしたがって溶液化し、定量した分析値をTable 6に示す。

Sample A中のAlおよびSample B中Mnなど含有率10 ppm以上の元素では、従来法(アルカリ融解/ICP-AES)による分析値と本法の分析値は良く一致している。このことは実際試料においても上述の分解条件下で Al_2O_3 を初めとする難分解性化合物は完全に分解され、かつ、散逸のないことを示している。また、ppmレベルの微量域でも相対標準偏差は10%以下で、本法で鋼中の微量酸化物が精度良く定量できることが示された。

酸化物の抽出から試料分解法までを含めた空試験値の繰り返し精度より求めた鋼中微量酸化物分析の検出下限(空試験値の 3σ)は、Al 0.15 ppm、Ca 0.06 ppm、Mg 0.03 ppm、Mn 0.03 ppm、Si 0.51 ppmであった。

4. 結言

マイクロ波加熱と外部加熱を用いた2種類の加圧分解法で鉄鋼試料および鋼中から抽出した酸化物を分解・溶液化

Table 5. Recovery of metallic elements from corresponding oxides after the decomposition under pressure.

Element	One step decomposition (H_2SO_4+HF)	Two steps Decomposition (first: H_2SO_4 , second: HF)
	Recovery(%)	Recovery(%)
Si	104	104
Mn	98.5	98.5
Al	26.9	98.6
Ca	27.7	99.3
Mg	95.2	95.6

Table 6. Analytical results of metallic elements in Br_2-CH_3OH extraction residue in steels.

Element	Sample A			Sample B		
	Analytical value			Analytical value		
	Previous method*	Developed method**	σ	Previous method*	Developed method**	σ
Si	—	<0.51	—	—	<0.51	—
Mn	45	42	3.0	—	<0.03	—
Al	—	7.4	0.6	20	17	0.5
Ca	—	1.3	0.1	—	<0.06	—
Mg	—	1.1	0.1	—	<0.03	—

*alkaline fusion method

**acid decomposition under elevated pressure

し、ICP-MSおよびICP-AESで測定する方法により、鋼中ppmレベル以下のAl、Ca等難分解性化合物形成元素の全量および酸化物の定量が可能になった。

マイクロ波加熱法ではフッ化水素酸を添加し、マイクロ波照射条件を最適化することで鋼試料を全量分解可能であった。鉄鋼からの微量酸化物抽出残さの分解には、汎用性の高い外部加熱法を適用し、硫酸-フッ化水素酸の2段階の加圧分解で酸化物を完全に分解できた。開発した方法による各元素の検出下限は、マイクロ波加熱法、外部加熱法ともに鋼中ppm以下であった。

文 献

- 1) H.Kimura: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 3.
- 2) K.Abiko: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 11.
- 3) Y.Nuri: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 217.
- 4) K.Takada, T.Shoji, Y.Danzaki, M.Ishiguro, T.Itagaki and K.Hirokawa: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 394.
- 5) T.Okano and Y.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1951.
- 6) M.Kohri, O.Kujirai, K.Yamada and H.Okochi: *Anal. Sci.*, **4** (1988), 293.
- 7) K.Fujimoto and T.Okano: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1314.
- 8) 鉄鋼の製造のための分析解析技術、日本鉄鋼協会分析技術部会編、日本鉄鋼協会、東京、(2002)、156.
- 9) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 84.
- 10) H.Kurayasu, T.Takayama, S.Hinotani and Y.Shirota: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1017.
- 11) F.Yamauchi and Y.Otaka: *Bunseki Kagaku*, **17** (1968), 1384.
- 12) T.N. van der Walt and F.W.E.Strelow: *Anal. Chem.*, **57** (1985), 2889.
- 13) H.Morikawa, Y.Iida, T.Ishizuka and F.Yokota: *Bunseki Kagaku*, **35** (1986), 636.
- 14) I.Kojima: *Bunseki*, (1992), 14.
- 15) T.Maruta, S.Yokoyama, K.Ninomiya and T.Yamane: *Bunseki Kagaku*, **43** (1994), 351.