

グロー放電質量分析法による鉄鋼中 トランプ元素定量

伊藤 真二*・山口 仁志*・浜野 勲*・保母 敏行*²・小林 剛*

Determination of Tramp Elements in Iron and Steel by Glow Discharge Mass Spectrometry

Shinji ITOH, Hitoshi YAMAGUCHI, Isao HAMANO, Toshiyuki HOB0 and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : We examined the capability of Glow Discharge Mass Spectrometry to quantitatively analyze iron and steel for tramp elements at 10 mass ppm or less. We used 28 JSS and NIST standard reference materials to experimentally obtain the RSF (relative sensitivity factor) values for Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb and Bi. Systematic difference between two groups of the samples was found in the RSF values of Sb. Variation of the RSF values was large in Sn, as resulted in RSD being 7.67%, whereas Zn and Bi gave favorable results with RSD within 2%. We confirmed that the GDMS could satisfy the desired 10% accuracy for analyzing iron and steel for most of the tramp elements.

Key words : tramp elements; iron and steel; relative sensitivity factors; glow discharge mass spectrometry.

1. 緒言

最近では地球環境問題に対する取組みを背景として、物質循環の一つである鉄鋼材料の資源リサイクルが進められている。自動車部品や飲料缶などのスクラップを鉄源として再溶解する場合が多く見られるが、スクラップ回収品に含まれるCu, Zn, As, Sn, Sb, Bi, Pbなど、いわゆるトランプ元素が混入し、材料の特性に影響することが指摘されている¹⁾。

鋼中トランプ元素分析法に関する調査²⁾が行われた。吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分析法/質量分析法など、主として溶液分析法について、試料前処理法や検出限界などが示されている。しかし、それらの分析法の多くは、目的元素を水素化物として発生させる方法やマトリックスであるFeを溶媒抽出により除去する方法を併用したものである。

グロー放電質量分析法(GDMS)は高感度な固体試料直接分析法として開発され、現在では合金成分を分析対象に、高精度な分析法として広く材料分析に利用されている^{3,4)}。そこで、鉄鋼中トランプ元素分析へのグロー放電質量分析法の適用について~10 mass ppm濃度域で正確さ10%以内で定量できる分析法の確立を目的に検討した。

GDMSでは分析信号である内標準元素(マトリックス元素)のイオン強度に対する分析元素のイオン強度の比(IBR: Ion Beam Ratio)を分析元素濃度に変換するために相対感度係数(RSF: Relative Sensitivity Factor)による補正が必要となる。マトリックス濃度が既知でない場合は全元素分

析が必要となる。そこで、既報⁵⁾と同様に内標準元素(Fe)濃度の迅速な測定をファンダメンタル・パラメータ/蛍光X線分析(FP/XRF)で行うこととした。分析対象元素Cu, Zn, As, Sn, Sb, PbおよびBiのRSF値を求め、更に認証値の信頼性や認証標準物質間でのRSF値の差異など、多くの知見を得た。

2. 実験

2.1 装置および測定条件

実験にはサーモエレメンタル社製VG 9000二重収束型質量分析計を使用した。測定条件をTable 1に示した。グロー放電は定電流モードで操作し、放電電圧はガス導入量を変化させることで1kVに調整した。放電セルはディスク試料用のMega flat cellを用い、試料、放電セルいずれも絶縁用窒化ホウ素板を介して液体窒素で冷却した。放電ガスには超高純度Ar(99.9999%)を用いた。ディスク試料の試料マスク(Ta製:陽極の一部)は内径12mmを用い、試料と陽極の絶縁には内径20mm、厚さ1mmのドーナツ型アルミナ(Al₂O₃)板を用いた。イオン電流の検出・測定にはファラデーカップおよびデイリー光電子増倍管・パルス計数器を用いた。各質量スペクトルは一定の質量範囲の60ポイントについて、低質量側から走査し、各ポイントでの積分時間はファラデーカップでは160ms、デイリー検出器では200msとした。データ取得後、ピークに対してバックグラウンド設定し、ピーク面積値に相当するイオン強度(電流)値を求めた。質量分解能(m/Δm: 5% peak高

平成14年11月13日受付 平成15年4月8日受理 (Received on Nov. 13, 2002; Accepted on Apr. 8, 2003)

* 物質・材料研究機構(National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

*2 東京都立大学大学院工学研究科(Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University)

Table 1. Instrumental parameters of glow discharge mass spectrometer and X-ray fluorescence spectrometer.

Mass spectrometer	Thermo Elemental VG 9000
Mass resolution	>4000 (m/Δm: 5% at peak height)
Detector and integration time	Faraday cup (for Fe), 160ms/point Daly multiplier-pulse counting (for tramp elements), 200ms/point
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3mA
Discharge voltage	1000V
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	Ar (99.9999%)
Pre-sputtering time	3.6ks(60min)
Sample mask	12mm(in diameter)
X-ray spectrometer	Philips PW2400
Sample mask	27mm(in diameter)
Measuring program	Super-Q (ver.3)
FP program	UniQuant (ver.4)

Table 2. Chemical compositions of JSS CRMs and NIST SRMs used for calculation of RSF-values.

Element	Certified values, w (mass %)				
	JSS165-2 Series	JSS168-6 Series	JSS190-1 Series	NIST 1200 Series	NIST 1700 Series
Cu	-	-	-	0.042~0.51	0.0013~0.51
Zn	-	-	0.0020~0.0055	-	-
As	0.010~0.089	0.031~0.046	-	0.010~0.095	0.0005~0.055
Sn	0.012~0.11	0.012~0.066	-	0.008~0.104	0.0010~0.046
Sb	-	0.0021~0.0190	-	0.002~0.034	0.0005~0.0020
Pb	-	-	-	0.000025~0.024	0.0003~0.003
Bi	-	-	0.0022~0.0098	0.0004	<0.0001
Fe*	97.1~97.8	98.7~99.0	97.6~99.1	94.4~96.7	94.2~99.6

* Values obtained from FP/XRF analysis

さ)は約4000に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入後、Arガスを導入し、圧力が安定した後、グロー放電を点灯し、3.6ks(60min)の予備放電を行った。⁵⁶Fe⁺のイオン強度に対する各元素のイオン強度比(IBR: Ion Beam Ratio)はいずれも予備放電終了後、測定5回の平均値とした。

また、後述の式(1)に用いるFe濃度を求めるために、フィリップス社製蛍光X線分析装置PW2400を使用した。各元素の蛍光X線強度の測定データはSuper-Q(Ver.3)を使用して取り込み、FPプログラムUniQuant(Ver.4)で処理、鉄を定量した。

迅速分析を考慮してスパーク放電発光分光分析(SP-OES)による測定を行った。実験には島津製作所製PDA5017発光分光分析装置を用いた。放電形態は微量濃度域に適したスペシャルコンパインドと呼ばれる方式で、各元素の測定波長は内標準元素Feは287.2nm、分析元素AsおよびSnはそれぞれ197.2nmおよび189.9nmである。スペクトル線強度に対する共存元素補正は行わなかった。

2.2 試料および試料前処理法

RSF値算出のために日本鉄鋼認証標準物質(JSS CRMs)165-2~167-2(標準化シリーズA)の3種、168-6~175-6(微量元素シリーズB)の8種、190-1~195-1(微量元素シリーズC)の6種およびNIST SRMs 1261a~1264a(低合金鋼シリーズ)の4種、SRMs 1761~1767(低合金鋼シリーズ)の7種の合計28種を用いた。それらの認証標準物質の化学組成およびFP/XRF法で求めたFe濃度をTable 2に示し

た。試料は測定面をジルコニア研磨布#120を用いた乾式ベルト研磨により、表面仕上げをした。次にエタノール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 相対感度係数(RSF)

JSS CRMsおよびNIST SRMsを測定して得られた分析元素のIBRからRSF値を次式により算出した。

$$RSF_{X,S} = \frac{C_X}{C_S} \times \frac{I_S}{I_X} \dots\dots\dots(1)$$

ここで添字XおよびSはそれぞれ分析元素および内標準元素(Fe)、CおよびIはそれぞれ質量濃度(mass%)およびイオン強度を表す。

Fig. 1およびFig. 2にそれぞれCuおよびSbについてRSF値と濃度の関係を示した。CuのRSF値は試料間での偏りは認められないが、変動は相対標準偏差(RSD)で4.23%であった。Sbの場合、図中(●)で示したJSS CRMsの4試料、(△)で示したNIST SRMs 1261~1264の4試料はSRM 1263a(0.002 mass%)を除いてRSF値はよく一致し、平均値4.648、RSDは2.23%であった。SRM 1263aの認証値の表示桁数の取り方に問題があるものと思われ、より精密な分析が望まれる。一方、(□)で示したSRMs 1765~1767の3試料の認証値はTable 2に示したように0.0010、0.0005および0.0020 mass%と認証値の表示桁数が1桁多い。それらのRSF平均

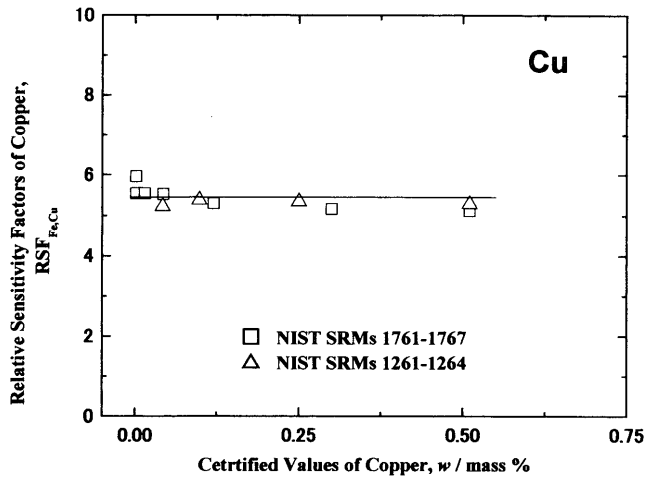


Fig. 1. Relative sensitivity factor for copper in iron matrix. RSF: 5.402, RSD (%): 4.23.

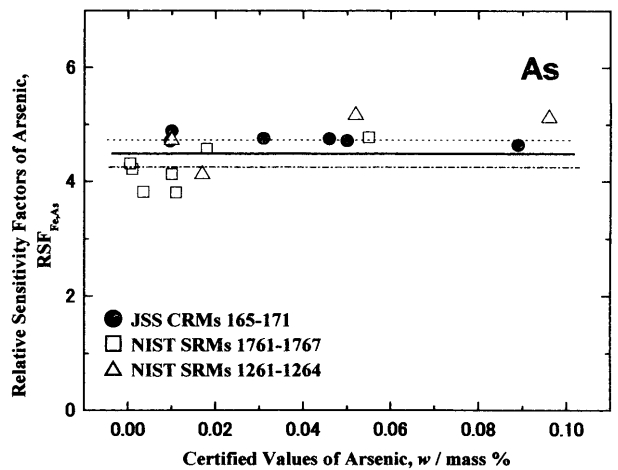


Fig. 3. Relative sensitivity factor for arsenic in iron matrix. RSF: 4.562, RSD (%): 5.68. --- JSS CRMs, — NIST SRMs.

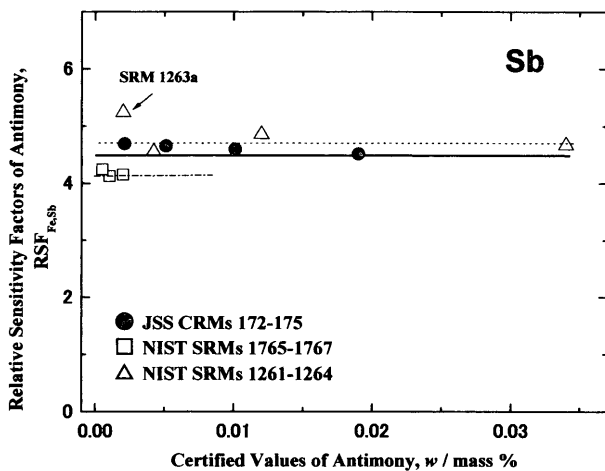


Fig. 2. Relative sensitivity factor for antimony in iron matrix. RSF: 4.505, RSD (%): 5.25. --- JSS CRMs+NIST SRMs 1261~1264, — NIST SRMs 1765~1767.

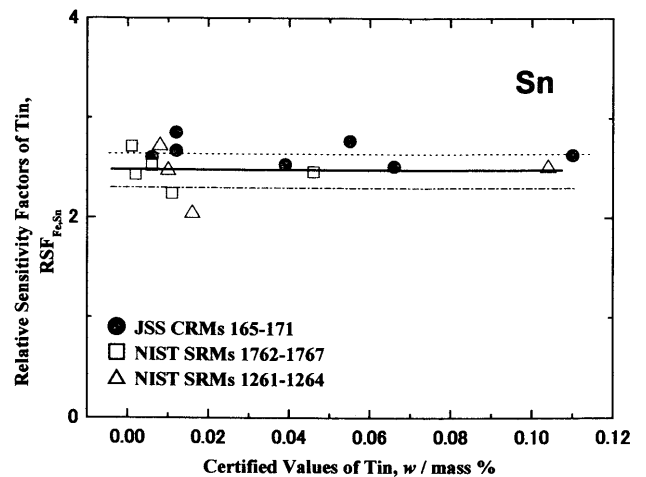


Fig. 4. Relative sensitivity factor for tin in iron matrix. RSF: 2.416, RSD (%): 7.67. --- JSS CRMs, — NIST SRMs.

値は4.171, RSDは1.21%であった。両者の差異は相対的に10%程度で認証標準物質間での偏りが見られた。全試料のRSF平均値は4.505, 変動はRSDで5.25%であった。

Fig. 3, Fig. 4およびFig. 5にはそれぞれAs, Sn並びにZnおよびBiの結果を示した。Fig. 3中(●)で表したJSS CRMsのAsのRSF平均値は4.744, RSDは1.59%で良好な結果であったが, 全試料のRSF平均値4.562, RSDは5.68%で, 認証標準物質間でのばらつきが大きい。Fig. 4で図中(●)で表したJSS CRMs 7試料のSnのRSF値のRSDは4.27%, 全試料のRSDは7.67%で他の元素に比べて最もRSDが大きかった。Snは m/z 112~124までの同位体があるが, Cd, In, Sbの同重体のほか, Arガスに起因する干渉がある。そのため, 存在比が小さい(8.58%)⁶⁾ m/z 119を測定したが, 同一試料の繰り返し測定精度は3%程度であり, 認証値の表示桁数が不足していることが正確さの劣る原因の一つと考えられる。Fig. 5でJSS CRMsの5試料のZnおよびBiの

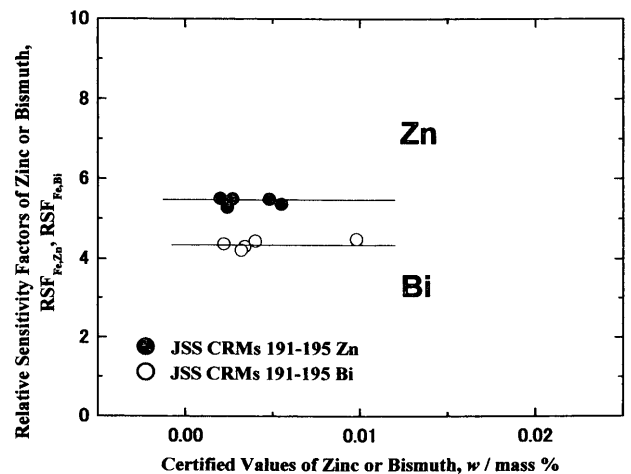


Fig. 5. Relative sensitivity factor for zinc and bismuth in iron matrix. Zn, RSF: 5.433, RSD (%): 1.67. Bi, RSF: 4.369, RSD (%): 2.22.

RSF 値の RSD はそれぞれ 1.67% および 2.22% と良好な結果であった。

Pb の結果を Fig. 6 に示した。Pb について、本研究で用いた認証標準物質の内、認証値の表示されている試料は NIST SRMs のわずか 6 試料である。図中矢印で示した SRM 1261a および 1766 は Pb 含有量がそれぞれ 0.000025 mass% および 0.003 mass% であり、前者は超微量濃度であ

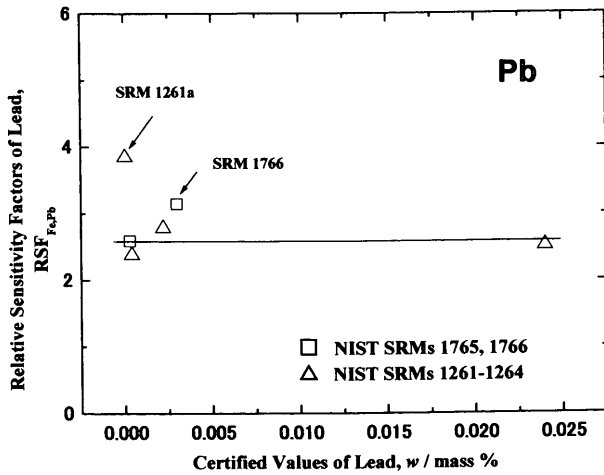


Fig. 6. Relative sensitivity factor for lead in iron matrix. RSF: 2.564, RSD (%): 5.76.

るための認証値のばらつき、後者は Sb と同様に表示桁数が不足していることによる偏りと考えられる。

3.2 標準試料の再分析結果

NIST SRMs 1761~1767 および SRMs 1261~1264 の Zn および Bi は参考値が与えられている。前述の JSS CRMs から得られた RSF 値、それぞれ 5.433 および 4.369 を適用し、GDMS 定量値を求め、参考値との比較を行った。また、認証値が与えられている Pb についても $RSF_{Pb,Fe}$ 値 2.560 を適用し、求めた。それらの結果を Table 3 に示す。

参考値であるものの、SRM 1261a の Zn は 1 mass ppm に対して 7.9 mass ppm, SRM 1264a の Bi は 9 mass ppm に対して 11.9 mass ppm と大きな差が見られる場合があった。また、Pb について、Fig. 6 で平均値を表す直線から外れた SRM 1261a は 0.25 mass ppm に対して 0.17 mass ppm, 同じく SRM 1766 の 0.003 mass% に対して 24.5 mass ppm と計算された。

3.3 スパーク放電発光分光分析(SP-OES)結果

迅速分析を考慮して SP-OES への適用を検討した。使用した装置に設定されているフォトマルチプライヤー検出器の制限から、ここでは As および Sn を対象とした。Fig. 7 に測定波長 197.2 nm の As, Fig. 8 に同じく 189.9 nm の Sn の結果を示した。横軸は GDMS 定量値、縦軸には内標準元素 Fe との発光強度比を表す。Fig. 7 で SRM 1263a の 1 点を

Table 3. Comparison between reference or certified values and GDMS analytical values.

Element	NIST 1765	NIST 1766	NIST 1767	NIST 1261a	NIST 1262b	NIST 1263a	NIST 1264a
Zn							
Reference	-	-	-	0.0001	0.0005	0.0004	0.001
GDMS	-	-	-	0.00079	0.00049	0.00044	0.00176
Bi							
Reference	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0004	0.002	0.0008	0.0009
GDMS	0.00006	0.00004	0.00002	0.00032	0.00246	0.00070	0.00119
Pb							
Certified	0.0003	0.003	-	0.000025	0.0004	0.0022	0.024
GDMS	0.00030	0.00245	-	0.000017	0.00043	0.00202	0.0246

Unit: mass %

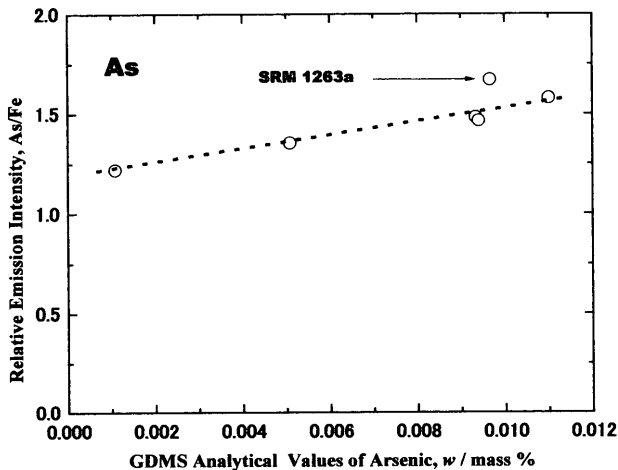


Fig. 7. Calibration line for determination of arsenic by SP-OES. Sample: NIST SRMs 1263a, 1764, 1765, JSS CRMs 167-2, 168-6, 169-6. Intensity = $33.54 \times As \text{ (mass\%)} + 1.179$, $r^2 = 0.987$.

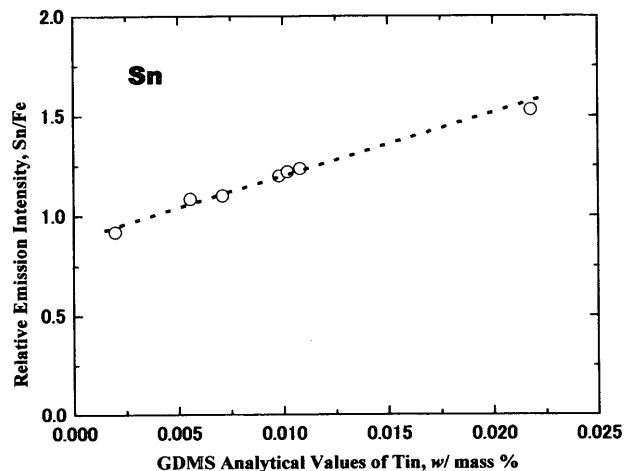


Fig. 8. Calibration line for determination of tin by SP-OES. Sample: NIST SRMs 1261a, 1264a, 1764, 1765, JSS CRMs 167-2, 168-6, 169-6. Intensity = $30.11 \times Sn \text{ (mass\%)} + 0.894$, $r^2 = 0.993$.

除いて直線性の良好な検量線が得られている。また、Fig. 8で、SnはGDMSでは最もRSDが悪かった元素であるが、SP-OESでは相関係数(r^2)で0.993と良好な直線性を示している。

4. 結言

グロー放電質量分析法による鉄鋼中トランプエレメント定量を検討した。得られた主な結果を以下に示す。

(1) JSS CRMs およびNIST SRMs を測定して得られたRSF値に系統的な差異が見られる元素として、例えば、アンチモン(Sb)があった。認証標準物質の認証値の表示桁数の違いが原因と思われる。

(2) JSS CRMsはSnのRSF値の変動がRSDで4.49%と他の元素よりも大きい値であったが、多くの元素で目標とした鉄鋼中トランプエレメント分析の正確さ10%を満足できることを確認した。

(3) 認証標準物質の認証値や参考値に対して信頼性の高い値付けを行えば発光分光分析での検量線の直線性が向上し、迅速定量が可能であると思われる。

従来判別できなかった微量濃度域において、各種分析法の高感度化により、十分な分析信号が得られるようになったが、市販されている認証標準物質には認証値の表示桁数が不足している場合がある。グロー放電質量分析法は、少量成分濃度の認証値の信頼性の高い多元系合金標準試料を用いることで、極微量濃度領域のトランプエレメント定量を高感度に、かつ信頼性高く行うことができる優れた分析法である。

文 献

- 1) K. Shibata, K. Kunishige and M. Hatano: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **7** (2002), 252.
- 2) 鉄鋼中トランプエレメント分析法文献集, 評価・分析・解析部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001).
- 3) S. Itoh, H. Yamaguchi, T. Hobo and T. Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 776.
- 4) S. Itoh, H. Yamaguchi, T. Hobo and T. Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 53.
- 5) S. Itoh, H. Yamaguchi, T. Yoshioka, T. Kimura and T. Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 660.
- 6) J. Emsley: *The Elements*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, (1990), 199.