

高純度鉄および高純度アルミニウムの組成評価

石橋 耀一*・平井 昭司*²・柿田 和俊*³

Evaluation of Chemical Compositions as to Pure Iron and Pure Aluminum

Yoichi ISHIBASHI, Shoji HIRAI and Kazutoshi KAKITA

Synopsis : Evaluation of trace elements in a pure iron and a pure aluminum was performed. The definitive analysis methods of steels and aluminums such as gravity, titrimetry and coulometry are applicable only for high concentration range of elements. In order to develop the definitive methods for low concentration ranges, a study group with national laboratories and steel maker laboratories was organized. The round robin tests showed that the found value by ID-ICP-MS (Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) have good accuracy and good coincidence with the certified values. The found values by ICP-MS have good coincidence with certified values and/or with the found values by NAA (Neutron Activation Analysis). Trace elements less than 1 ppm could be determined by ICP-MS, however the precision should be improved by standardizing the method. The found values by both ID-ICP-MS and ICP-MS have good repeatability. Oxygen in pure iron was evaluated by round robin test using the inert gas fusion method and CPAA (Charged Particle Activation Analysis) method. Evaluation of surface-oxygen at pure iron was investigated.

Key words : evaluation of pure iron and pure aluminum; definitive analysis methods.

1. はじめに

鉄鋼標準物質や高純度アルミニウム標準物質を用いて ICP-MS を中心とした化学分析法によるラウンドロビンをテストを実施し、中性子放射化分析法、加熱気化原子吸光法などとも比較して従来認証が困難であった元素につき組成評価を実施した。高純度鉄鋼標準物質のトレーサビリティについては基準法である中性子放射化分析法と ICP-MS や加熱気化原子吸光法の結果と比較し ICP-MS や原子吸光法の分析精度は鉄マトリックス分離や目的元素の濃縮分離による前処理法を用いることで向上し、中性子放射化分析法との比較結果によりその妥当性が確認できた。高純度アルミニウム標準物質についても同様の ICP-MS によるラウンドロビンをテストを実施し、中性子放射化分析法と比較して組成評価を実施し標準値が決定していない 10 元素についての組成評価を行った。高純度鋼中の酸素は不活性ガス融解法のラウンドロビンをテストを実施し表面酸素の影響の知見を得ることができた。また予備加熱不活性ガス融解法により鉄鋼表面酸素の影響を定量的に確認するための実験を行った。基準分析法である荷電粒子放射化分析法の放射線計測法や試料前処理法の検討を行い荷電粒子放射化分析法の鉄鋼中酸素定量の正確さ、分析精度の改善についての知見を得た。信頼性の高い認証標準物質の供給に資するため、放射化分析の SI へのトレーサビリティを高純度分析

法である ICP-MS や加熱気化原子吸光法等との比較を基準として研究するとともに較正分析法を確立し、これを用いて鉄鋼認証標準物質や高純度アルミニウム標準物質の組成評価と値付けを行った。荷電粒子放射化分析法の SI トレーサビリティを真空加熱抽出法や不活性ガス融解赤外線吸収分析法によって較正し、高合金鋼、軸受鋼など先端産業材料中酸素の基準分析法の開発と組成評価を行った。トレーサビリティ概念図を Fig. 1 に示す。

2. 標準物質の組成評価方法

2.1 鉄鋼認証標準物質の組成評価

既存の日本鉄鋼認証標準物質 (JSS 003-4, JSS 001-4) を用いて中性子放射化分析法を基準として ICP-MS、加熱気化原子吸光法でのラウンドロビンをテスト結果との比較検討を行い組成評価を行った。分析対象元素は Ni, Cr, Mo, Cu, W, Co, As, Sn, Pb, Zn, Bi, Se, Te, Sb, Ta, Cd, Ce, La, Ga, Hf の 20 元素である。選択した元素は一部認証値がないものや今後ランプエレメント (還流元素) として組成評価が必要とされるものである。基準分析法に位置付けられる放射化分析を行うことで鉄鋼認証標準物質の高純度鉄認証値の値付けと組成評価を行った。

ICP-MS による分析試料の前処理法の鉄マトリックス分離法は川崎製鉄が開発した方法に準拠した¹⁾。遷移金属

平成 15 年 1 月 22 日受付 平成 15 年 4 月 25 日受理 (Received on Jan. 22, 2003; Accepted on Apr. 25, 2003)

* 鋼管計測 (株) (Kokan Keisoku Co., Ltd., 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210-0855)

* 2 武蔵工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology)

* 3 (株) 日鉄テクノリサーチ (Nippon Steel Technoresearch Corp.)

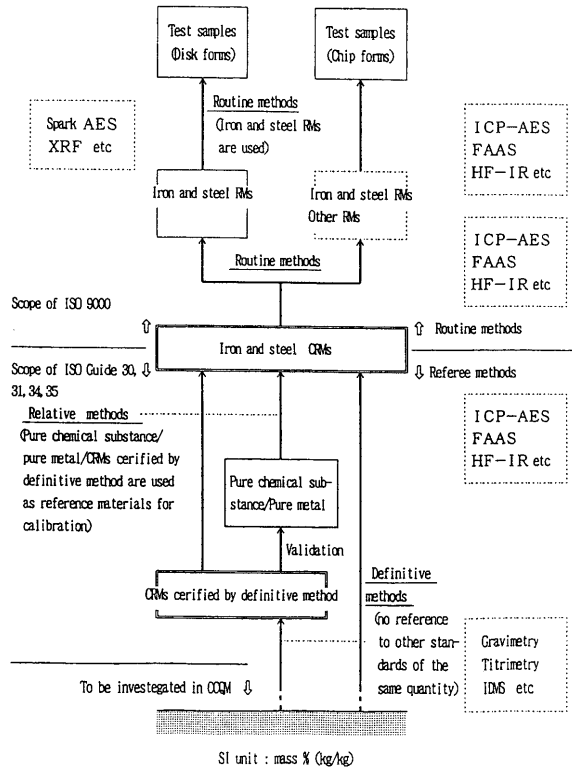


Fig. 1. Traceability of reference materials and analysis methods of iron and steel.

(Ni, Cr, Cu, Co, Pb, Zn, Bi, Na, Mn, Al, V) は4-メチル-2-ペンタノン抽出除鉄法を用い、オキソ酸系元素は陰イオン交換法を用いた。ブランク値を低減させるために使用する酸は電子工業用を用いた。

溶解用ビーカーなどは石英製またはテフロン製を用いた。フッ酸を使用する場合はテフロン製容器を用いた。一部の元素はイオン交換濃縮分離原子吸光法で定量した²⁾。基準分析法としての中性子放射化分析法 (NAA) による定量結果との比較を行った³⁾。

2.2 高純度アルミニウムの組成評価

LSI用高純度アルミニウム標準物質および高純度アルミニウム標準物質 (MCC-01) を用いて中性子放射化分析法を基準としてICP-MSラウンドロビンテスト結果と比較検討を行い組成評価を行った。対象元素は Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Zn, Ti, Cr, Zr, B の10元素である。化学分析法の試料溶解法はICP-AES, 原子吸光法に準拠しマトリックス効果を低減させた実験法案によってラウンドロビンテストを実施した⁴⁾。ICP-MSの測定法は内標準法を用いた。B, Mg, Fe, Mn, Ti, Cr, Cu, Zn は Co を内標準とし Zr は Y を内標準とした。使用する試薬は高純度試薬を使用した。試料溶解方法はICP-AESのJIS法に準拠した方法で実施した。ただしICP-MSのスキマーコーンの詰まりや安定した測定強度を得るために最終液量は100倍に希釈して用いた。高純度アルミニウムは塩酸(1+1)、過酸化水素のみでは溶解が困難な場合は濃硝酸を添加して溶解を促進した。空試験値の

低減を図るために試薬や試料調整法を改善した方法を用いた⁵⁾。

2.3 鉄鋼中酸素の組成評価

鉄鋼中の酸素分析は公定法 (JIS法, ISO法) は規定されているが、一部の高濃度域を除いてSI単位に準拠した基準分析法ではない。認証値の組成評価法として荷電粒子放射化分析法を基準法にして不活性ガス融解法によるラウンドロビンテストを実施して基準分析法についての評価・確認を行った。不活性ガス融解法は表面酸素の影響を除去するため試料前処理法に電解研磨法を用いた。また、不活性ガス融解法では表面酸素の影響を除去するため予備加熱法の検討も行った。

標準化については硝酸カリウム標準試薬添加法と鉄鋼認証標準物質を用いる方法とで比較し鋼中酸素分析法の正確さ、分析精度の検証を行った。

荷電粒子放射化分析法については

- ① 放射線検出器の変更
- ② 物質補正係数
- ③ エッチング補正係数

の3点についての検討を行い分析精度の向上を図った。

3. 組成評価結果について

3.1 鉄鋼認証標準物質の組成評価結果

鉄鋼標準物質を用いて中性子放射化分析法 (武蔵工業大学: 分析担当) を基準法としてICP-MSを中心としたラウンドロビンテストを実施し鉄鋼標準物質では約20元素について10機関 (日鉄テクノロジー、住友金属工業、川崎製鉄、鋼管計測、コベルコ科研、東北大金属材料研究所、東京都立産業技術研究所、千葉大学、東京理科大学、福岡県工業技術センター) が参加した。ICP-MSでは分析試料の前処理として鉄マトリックス分離法と直接分析法の比較検討を行い、Ni, Co, Cu, As, Sb, W は中性子放射化分析法と良く一致した結果が得られた。ICP-MSの分析精度の向上を図るため2回目は分析試料の前処理を鉄マトリックス分離法に統一してラウンドロビンテストを実施した。高純度鉄JSS 001-4でMo, Co, Zn, As, Wの5元素, JSS 1006-1ではNi, Cr, Mo, Cu, W, Co, V, Ti, Nb, Mn, Alの11元素がICP-MSと中性子放射化分析法の両方で定量値を得ることができた。ICP-MSは鉄鋼中のppm以下の極微量域の定量に適した方法であり、前処理に鉄分離法を採用したことによりブランク値が1ppm以下のレベルに低減され分析精度の向上が図られた。

JSS 001-4ではICP-MSの分析値はW, Co, Zn, Asで中性子放射化分析値と一致が見られた。ICP-AESや原子吸光法などの参照法との比較ではNi, Cu, Pb, Zn, Coで一致が見られた。ICP-MSの定量値と認証値のある5元素 (Cu, W, Co, Pb, Zn) の認証値とは一致した。Pbについては千葉大学で実施

したイオン交換濃縮原子吸光法で定量した結果と ICP-MS の定量結果は一致した。Table 1 にその結果を示す。

JSS 1006-1 では ICP-MS の分析値は Ni, Cr, Mo, Cu, W, Co, V, Ti, Zr, Nb について中性子放射化分析値と一致した。

ICP-MS の定量値は認証値のある 11 元素 (Ni, Cr, Mo, Cu, W, Co, As, V, Ti, Zr, Nb) の認証値と一致した⁶⁾。ICP-MS と中性子放射化分析法で JSS 1006-1 について追加ラウンドロビンテスト (2 回目) を実施した。1 回目のラウンドロビンテストの解析結果で ICP-MS と他の分析法とで分析値に差のあった Mn, Al, Sn, As, Zn の 5 元素について実験した結果, As と Sn は 1 回目と 2 回目ラウンドロビンテストの分析値は良く一致した。Al は 1 回目の 21.6 ppm に対して 2 回目は 1.5 ppm で大幅に低下した。各ラボ間のバラツキは小さくなっている。中性子放射化分析値より ICP-MS の分析値が低値を示しているのは残さ処理が関係し ICP-MS では酸

化物が定量されていないためと推定された。基準分析法として同位体希釈誘導結合プラズマ質量分析法 (ID-ICP-MS) による Ni, Pb 分析を国立物質工業技術研究所 (現産業技術総合研究所) が実施した。Table 2 にラウンドロビンテスト結果を, Fig. 2 に ICP-MS と ID-ICP-MS の再現精度を, Fig. 3 に ICP-MS と中性子放射化分析の比較結果を示す。

3・2 高純度アルミニウムの組成評価について

高純度アルミニウムでは 10 元素の値付けと組成評価を実施した。1 回目のラウンドロビンテストでは LSI 用高純度アルミニウム標準物質 (JAC 0021, JAC 0022, JAC 0023) の組成評価を行った。2 回目, 3 回目のラウンドロビンテストは高純度アルミニウム (MCC-01) について中性子放射化分析法を基準法として ICP-MS, ICP-AES, 加熱気化原子吸光法, 吸光光度法などの化学分析法による 10 機関 (住友化学, 三菱化学, 三菱マテリアル, 日軽分析センター, 昭和電工, 真空冶金, 日鉄テクノリサーチ, 住友金属テクノロジー, コベルコ科研, 鋼管計測) が参加してラウンドロ

Table 1. Determination results of steel samples by ID-ICP MS and ICP-MS.

Test sample: upper column JSS 001-4, under column JSS 1006-1. (R: Reproducibility) (Unit: mass ppm)

	Labo	N	Found	R
Ni	7		0.13	0.19
	7		140	24
Cr	8		0.25	0.02
	8		127	37
Mo	7		0.025	0.02
Cu	7		0.56	0.1
	8		95	22
W	8		0.28	0.13
	8		104	22
Co	8		0.31	0.2
	7		122	36
As	7		0.15	0.11
	6		0.4	0.44
Sn	6		0.3	0.14
Pb	8		0.2	0.15
Pb(IDMS)	1		0.186	0.052
Ni(IDMS)	1		0.032	0.005
Zn	8		7	2.1

Table 2. Comparison of determination results of steel samples by NAA and ID-ICP-MS and ICP-MS.

Test sample: upper column JSS 001-4, under column JSS 003-4. (Unit: mass ppm)

	Found	Certified	NAA	IDMS
Ni	0.12			
	35.05	36	39.7	
Cr	0.249			
	4.87	5		
Mo	0.67		0.63	
Cu	0.53	0.6		
	17.55	18	18.3	
W	0.33	0.3	0.25	
	0.37		0.332	
Co	0.282	0.3		
	29.41	29	27.5	
As	0.323		0.187	
	0.24		0.226	
Sn	0.19			
	0.19			
Pb	0.175	0.2		0.185
Zn	6.53	6.8	5.59	

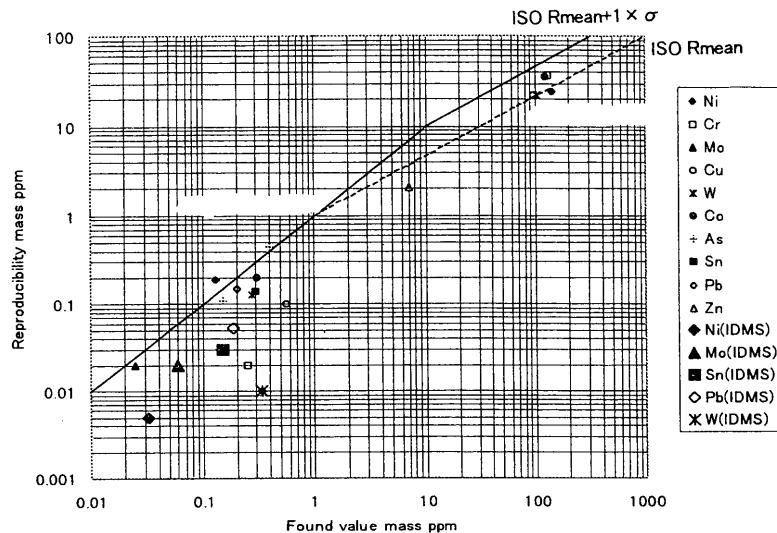


Fig. 2. Reproducibility of determination results of steel samples by ICP-MS and ID-ICP-MS.

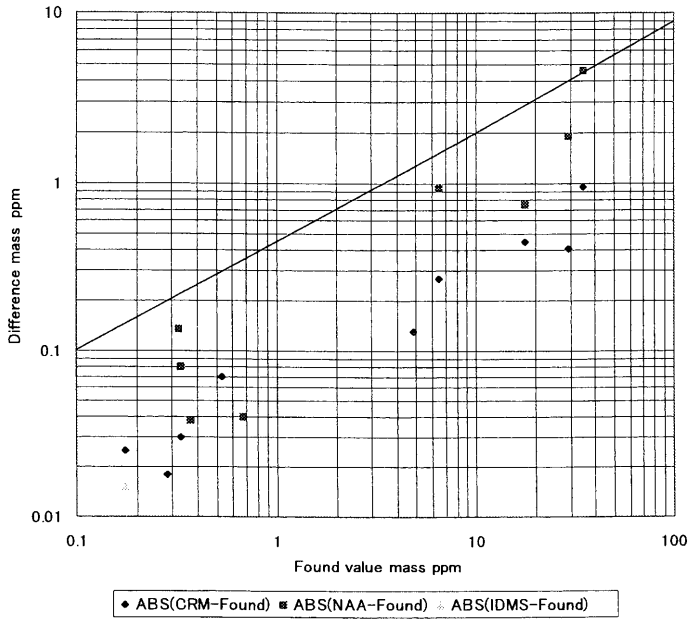


Fig. 3. Difference between found of ICP-MS and NAA values on steel samples.

Table 3. Determination results of pure aluminum samples (JAC 0021, JAC 0022, JAC 0023).

JAC 0021						Unit: mass ppm	
	ICP-MS	NAA	ICP-AES	ET-AAS	AP	Ave.	St. Devi.
Si			4.37		3.70	4.03	0.72
Fe	0.68	1.24		1.28	1.36	0.98	0.24
Cu	1.76		3.11	1.58		1.89	0.37
Mn	0.1		0.10	0.12		0.10	0.02
Mg	0.82		0.95			0.83	0.24
Zn	0.23	0.16				0.22	0.05
Ti	0.62		0.32			0.57	0.17
Cr	1.82	0.28		0.50		1.34	0.50
Zr	0.15					0.15	0.05
B	0.16					0.16	0.05

JAC 0022						Unit: mass ppm	
	ICP-MS	NAA	ICP-AES	ET-AAS	AP	Ave.	St. Devi.
Si			2.40		2.40	2.40	0.39
Fe	0.28	0.40		0.91	0.56	0.45	0.14
Cu	10.3		2.49	0.94		1.18	0.27
Mn	0.08		0.06	0.04		0.07	0.01
Mg	0.69		0.91			0.72	0.21
Zn	0.25	0.14				0.23	0.06
Ti	0.36		0.19			0.33	0.10
Cr	1.07	0.11		0.22		0.76	0.30
Zr	0.08					0.08	0.02
B	0.10					0.10	0.03

JAC 0023						Unit: mass ppm	
	ICP-MS	NAA	ICP-AES	ET-AAS	AP	Ave.	St. Devi.
Si			2.24		2.20	2.22	0.13
Fe	0.28	0.73		1.87	0.27	0.61	0.31
Cu	0.83		2.36	0.70		0.98	0.25
Mn	0.06		0.04	0.02		0.05	0.01
Mg	0.51		0.70			0.53	0.15
Zn	0.21	0.12				0.19	0.05
Ti	0.42		0.22			0.39	0.11
Cr	1.11	0.12		0.18		0.79	0.31
Zr	0.08					0.08	0.02
B	0.06					0.06	0.02

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
 NAA: Nuclear Activation Analysis
 ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
 ET-AAS: Electro Thermal Atomic Absorption Spectrometry
 AP: Absorption Photometry

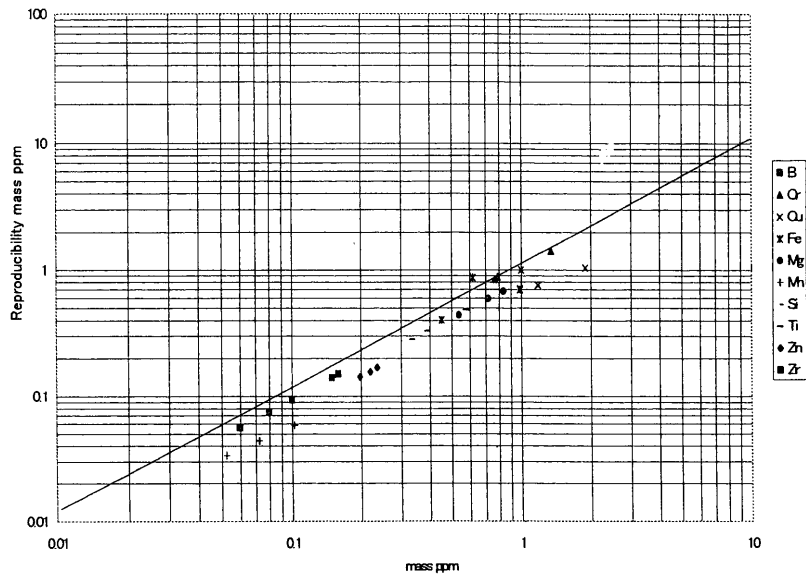


Fig. 4. Reproducibility of determination results on pure aluminum samples.

ピンテストを実施し比較を行った。化学分析法で指定した10元素の定量値を出したラボは3ラボのみであった。各ラボはICP-MS以外にICP-AES、加熱気化原子吸光法、吸光度法などで定量した。Fe, Cr, Znの3元素は中性子放射化分析法と化学分析法は良好な相関を示したが、他の元素はppm以下の濃度レベルであったことによりblank値のコントロールに問題があり、満足できる定量値が得られなかった。Table 3にラウンドロビンテスト定量結果、Fig. 4に再現精度を示す。

全体的にblank値が定量値に比較して高いが、特にFe, Cu, B, Tiのblank値が高い傾向を示した。これらは分子イオンの影響も考えられるがblank値のコントロールが定量精度の改善のポイントになることが明らかになった。LSI用高純度アルミニウムについては、不純物元素濃度が低すぎたため、添加元素濃度をシングルppm添加した高純度試料(MCC-01)を追加して組成評価を行った。ラウンドロビンテストではグロー放電質量分析法(GD-MS)も追加して実施した。方法間の比較についてもICP-MSと

Unit: ppm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Elements	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Zr	B
ICP-MS	1.27	9.24	3.48	1.74	2.87	1.98	1.94	1.11	1.94	2.00
GD-MS	10.22	9.46	3.21	1.64	2.69	1.82	1.85	1.13	2.06	2.52
NAA		9.66				2.1		1.15		

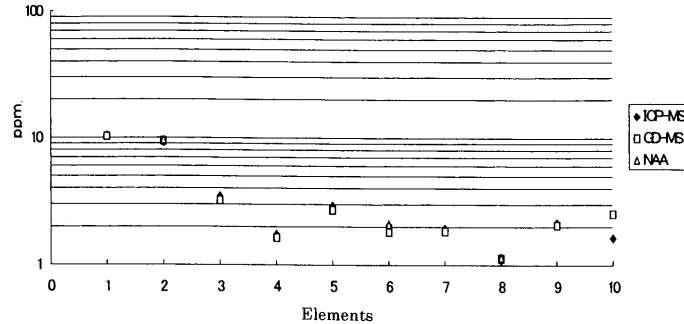


Fig. 5. Comparison of determination results of pure aluminum by NAA, GD-MS and ICP-MS.

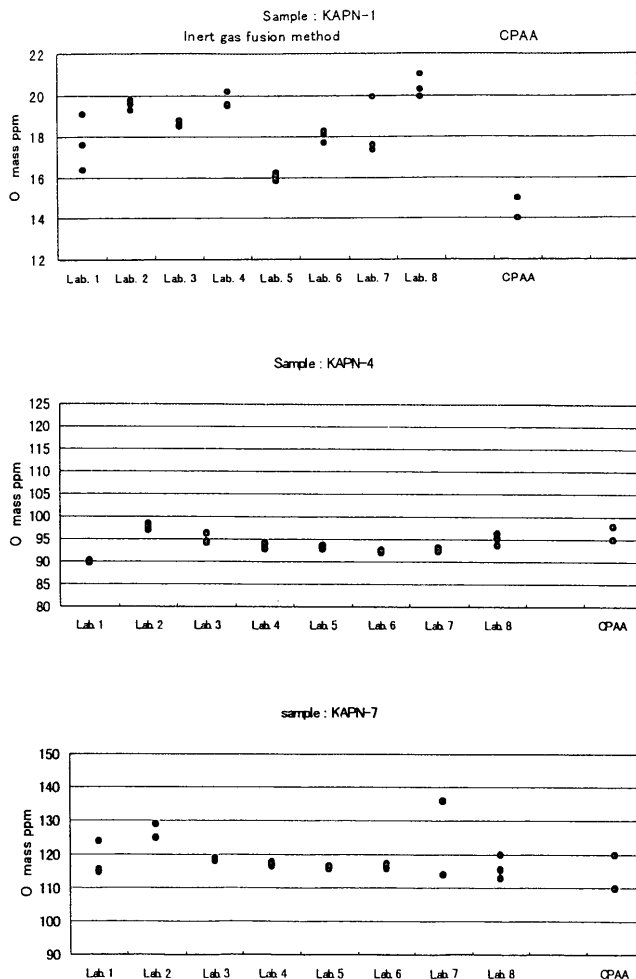


Fig. 6. Determination of oxygen in steel samples by inert gas fusion method and CPAA method.

GD-MSとNAAは良く一致した結果が得られた。結果をFig. 5に示す。

3.3 鋼中酸素の組成評価について

鋼中酸素分析の基準法である荷電粒子放射化分析法(住重試験検査)の分析結果を、不活性ガス融解法による11機

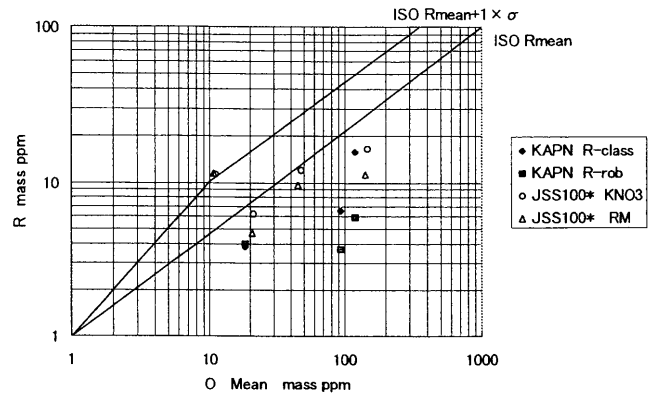


Fig. 7. Reproducibility of determination results of oxygen in steel by inert gas fusion method.

関(日鉄テクノリサーチ, 住友金属工業, 川崎製鉄, 鋼管計測, コベルコ科研, 東北大金属材料研究所, 愛知製鋼, 大同特殊鋼, 山陽特殊鋼, 日新製鋼, 金属材料技術研究所)が参加したラウンドロビテスト結果によって比較検討を行い, 表面酸素の分析値への影響を明らかにした。不活性ガス融解法では鉄鋼標準物質 (JSS 1002-1, JSS 1003-1, JSS 1004-1, JSS 1005-1, KAPN-1, KAPN-4, KAPN-7) を用いて前処理法として電解研磨により分析した。標準化法は基準試薬(硝酸カリウム)を用いる方法と認証標準物質による方法の比較も実施した。Fig. 6とFig. 7に定量結果を示す⁷⁾。

3.3.1 不活性ガス融解法による鋼中酸素分析法精度向上検討

不活性ガス融解法による鉄鋼中酸素定量精度向上のため助燃剤のSnの添加量適正化の実験を行った。Niカプセル入り硝酸カリウムによる検量線作成時, Fe浴にすると酸素信号が低くなるのに対し, Fe 0.5gにSn 0.17gの助燃剤を添加することでFeを添加しない場合とほぼ同じ信号になる。Fe浴にて検量線作成して基準とし, これをもとに鉄鋼試料定量時にSnを添加せずにマトリックスを同じにして定量を行うと酸素標準値より高値を示す。Fe+Sn浴に

て検量線を作成して基準とし、鉄鋼標準試料を測定するとほぼ標準値と同じ値を示す。Snと添加したことでゲッター作用が押さえられて定量性が向上した。鋼表面の酸素の影響を除去するために予備加熱不活性ガス融解法の検討を行い、表面酸素の鋼中酸素定量値への影響量を明らかにした。

荷電粒子放射化分析法では照射ビーム電流値のゆれの補正、放射線検出器の大口径化について検討した結果、測定データが安定し精度が向上した。荷電粒子照射時に表面汚染酸素が8 μ m以上試料内部に入り込むため、20 μ m程度のエッチングが必要であることが分かった。不活性ガス融解法の検討結果では、全酸素分析値に対し予備加熱による分析値は2~3 ppm程度の低値を示し表面汚染除去の可能性を示した。しかし分析前の研磨処理が異なると分析値に差が生じていることから、試料表面状態が変化すると最適加熱条件が変わる可能性が指摘された。硝酸カリウム基準試薬と鉄鋼認証標準物質による標準化では分析値に有意差は認められなかった。

酸素定量法では標準ガス検量線法は審判分析法として有効であり、鋼中内部ガスの完全抽出条件の検討を行う必要があった。不活性ガス融解法による酸素定量精度向上実験ではFeマトリックスに少量のSnを添加するとFeのみの場合と同等の検量線が得られたが、同じ条件で試料を融解することは現状の分析装置では困難であることが判明した。同じ条件で融解すると試料がるつぼの上部に到達し不完全な融解状態になり、定量値は大きくばらついた。鉄鋼試料の測定ではSnありでもSnなしでも標準値より若干低値を示すが、Arガスを注入するとばらつきは大きくなり高値を示した。るつぼ内の攪拌が激しく完全燃焼の時は高値を示し、攪拌が過剰で融解物がるつぼの上部に達すると不完全燃焼のため低値を示した。

4. まとめ

(1) 中性子放射化分析法のトレーサビリティを、高純度鉄、高純度鋼の標準物質を用いてICP-MSや加熱気化原子吸光法などによるラウンドロビンテストを比較法として

実施した。ICP-MSに鉄分離法を用いることで分析精度を向上させた結果、中性子放射化分析値と比較法は良好な相関を示した。認証値のない元素の分析値についても妥当な組成評価を得ることができた。

(2) LSI用高純度アルミニウム標準試料についても同様に、中性子放射化分析法を基準法としてICP-MSを中心とした化学分析法のラウンドロビンテストを実施し、標準値が決定していない10元素について組成評価を行うことができた。サブppmレベルの金属元素を添加した高純度アルミニウム標準物質(MCC-01)についてICP-MSを中心とした化学分析法でのラウンドロビンテストを実施し、認証値を得るに十分な結果を得ることができた。

(3) 鋼中酸素分析法については、荷電粒子放射化分析法を基準分析法として不活性ガス融解法によるラウンドロビンテストを実施し、認証値を得るに十分な結果を得ることができた。また、予備加熱法も検討し表面酸素の分析値への影響量を解明することができた。

(4) 中性子放射化分析法は組成評価の手段としてはSIトレーサブルな方法であり、高純度鋼や高純度アルミニウムの組成評価には有効であった。同様にICP-MSは微量域の組成評価には定量下限が低く高感度であるために、マトリックス分離法と組み合わせることで有効な組成評価結果を得ることができた。

文 献

- 1) K.Hanada, K.Fujimoto and M.Shimura: *CAMP-ISIJ*, **6** (1997), 685.
- 2) K.Oguma, K.Kato, S.Kurashima, T.Seki, A.Ono and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 35.
- 3) S.Hirai and N.Naoki: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 54.
- 4) 石橋耀一, 平井昭司: 標準物質の組成評価に関する研究-組成標準プロジェクト平成10年度研究成果, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会フォーラム研究会, 東京, (2000), 5.
- 5) 石橋耀一, 平井昭司: 標準物質の組成評価に関する研究-組成標準プロジェクト平成11年度研究成果, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会フォーラム研究会, 東京, (2001), 7.
- 6) 石橋耀一, 平井昭司, 磯部 健: ICP-MSラウンドロビンテスト結果報告, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会フォーラム研究会, 東京, (1999), 6.
- 7) 柿田和俊: 標準物質の組成評価に関する研究, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会フォーラム研究会, 東京, (1999), 10.