

内標準法 / 誘導結合プラズマ発光分析法による 少量ステンレス鋼の分析

横田文昭*¹ 清水彰子*¹

Analysis of Milligram Amounts of Stainless Steel Samples by an Internal Standard Method / Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Fumiaki YOKOTA and Akiko SHIMIZU

Technical Consulting Division, AITEC*¹

少量ステンレス鋼(2~10mg)中の主成分4元素(Cr, Ni, Mo, Mn)を正確に定量するため、内標準元素として Sc を用いる ICP 発光分析法の適用を検討した。Sc に対する各元素の発光強度の相関係数は全て 0.95 以上、各元素と Sc の発光強度比の繰り返し測定精度は 0.5%前後 (RSD, %, n=25) であり、通常の発光強度を用いる検量線法の約 1/2~1/9 であった。10、5、2mg の試料に適用したところ、2mg の試料を用いた場合でも、分析値の精度 (RSD, %で 1.2%以下、n=5) 及び正確さ (保証値からの相対誤差で-2.3~+2.6%) を損なうことなく、分析することができた。分析値の精度は検量線法のそれに比べ約 2~十数倍優れていた。

1. はじめに

ステンレス鋼は、耐食性を向上させるため Fe に Cr を十数%以上加えたものであり、大別すると Cr 系と Cr と Ni を加えた Cr-Ni 系に分けられる。ステンレス鋼は錆びにくい鋼として、日用品から工業製品に至るまで広く利用されており、鉄鋼材料を代表するものの一つである。そして、硬さや機械的性質(引張り強さ、伸びなど)を向上させるため、Cr、Ni 以外にも Mo、Cu、Co などが加えられている。

著者らは、依頼業務として鉄鋼材料の組成分析を行っているが、製品にされた物の分析や、異物として混入した場合の調査など、少量しか試料が得られない場合がある。そこで、少量の試料から JIS で定めたステンレス鋼の材質の推定ができる分析法の確立を検討した。

誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)は、近年急速に普及し、ステンレス鋼への適用はもちろん、金属材料の JIS¹⁾でも採用されている。しかし、これらの方法は試料量としてほとんどの場合 0.5~1.0g を対象にしており、10 又は数 mg 程度の少量金属試料の報告はあまり見当たらない^{2)、3)、4)}。

測定元素と内標準元素の発光強度を同時に測定し、その強度比を利用する内標準法は、発光強度のゆらぎを補正することが可能であり、高精度及び正確さに優れた分析法^{5)、6)、7)}として、金属をはじめ各種材料^{8)、9)、10)}に適用されている。しかし、その成否は適切な内標準元素の選定とその測定条件に左右される^{11)、12)}。そこで、本研究では、内標準元素を選定後測定条件を確立し、10 又は数 mg 程度の少量ステンレス鋼標準試料に適用した結果について報告する。

*1 技術支援部材料技術室

2. 実験方法

2.1 装置

ICP-AES の装置はセイコーインスツルメンツ製 SPS-1200A (回折格子の溝数: 2400 本/mm) を、内標準用分光器には同社製の焦点距離 50cm のモノクロメーター分光器 (回折格子の溝数: 1800 本/mm) を用いた。ネブライザーは同社製のガラスネブライザー (同軸型) を用いた。

2.2 試料及び試薬

試料の分解に用いた塩酸及び硝酸は、和光純薬製精密分析用を、試料調製に用いた純水は、イオン交換後蒸留して得た蒸留水を、更に日本ミリポア製のミリQラボで精製したものをを用いた。

Cr、Ni、Mn、Mo、Y 及び Yb の標準原液 (1mg/ml) は和光純薬製原子吸光分析用標準液を、Sc の標準原液 (1mg/ml) は関東化学製原子吸光分析用標準液を用いた。

マトリックスマッチングに用いた Fe の標準原液 (20mg/ml) は Johnson Matthey の Iron powder (grade1) 5.000g を王水 (塩酸 3、硝酸 1) 40ml で溶解し 250ml とした。

ステンレス鋼標準試料 (保証値付き) は、(社) 日本鉄鋼連盟の日本鉄鋼認証標準物質ステンレス鋼シリーズ JSSNo. 651 (SUS304)、652 (SUS316) 及び 654 (SUS310S) を用いた。

2.3 測定波長、測定条件及び検量線

各元素の測定波長は、共存元素 (Sc も含む) によるスペクトル干渉及び 2.4 で得た試料溶液を希釈することなく定量できること (直線領域) を考慮し、文献^{13) 14)} を参考に選定し、ICP-AES にて実測定して確認後決定した。測定条件及び測定波長を表 1 に示す。なお、検量線用標準液は、試料溶液とほぼ組成が同じになるよう試料量毎に Fe マトリックスと各元素の標準溶液を混合し、調製した。

2.4 試料分解及び定量操作

試料 10.5 又は 2mg を 0.01mg まで正確に量り取り、30ml の PFA (フッ素樹脂) ビーカー中で混酸 4ml (塩酸 3、硝酸 2、水 3) を用い、穏やかに加熱分解後、数分間煮沸した。放冷後、ろ過 (Advantec, No. 7、φ=70mm) し、HCl (1+50) で洗浄後、50ml メスフラスコに移し、内標準として Sc 100 µg/ml (1M-HNO₃) を 5ml 加え、HCl (1+50) で希釈した。この試料溶液を表 1 の測定条件下において測定し、測定元素と Sc の発光強度比を求め、各主成分元素 (Cr、Ni、Mn、Mo) を定量した。

表 1 測定条件と測定波長

高周波電源	出力	1.3	KW
	周波数	27.12	MHz
アルゴンガス流量	キャリアーガス	0.24	MPa
	補助ガス	0.50	L/min
	冷却ガス	16	L/min
測光位置 (コイル上)	主分光器	10	mm
	内標準用分光器	11	mm
スリット幅	入口	20	µm
	出口	40	µm
スリット高さ		4	mm
発光強度	積分時間	1	sec
	積分回数	25	回
測定波長 (nm)			
測定元素	Cr	267.716, Ni	231.604, Mo
	Mn	257.610	202.030,
内標準元素	Sc	335.373, Yb	328.937, Y
			371.030

3. 結果及び考察

3.1 内標準元素の選択

測定元素に対する適切な内標準元素の選定については、これまで種々な報告^{8), 15), 16)} がされているが、いまだ確立されたものはない。しかし、一般に 1) 発光強度及びダイナミックレンジが大きいこと、2) 試料中に含まれていないこと、3) 分光干渉のない発光線を持つこと及び 4) プラズマ中での挙動が測定元素とよく類似していることが必要である¹⁷⁾。このような観点から、これまで Y、Yb、Co、Sc、Be 及び Ti 等が推奨され、使用されている。そこで、今回内標準元素として、Y、Yb 及び Sc を用いて、適用の可能性について検討した。なお、内標準法を適用する元素は Cr 及び Ni の他に、今回用いたステンレス試料中に 1% 以上含まれている Mn 及び Mo の 4 元素とした。

内標準法が最も効果を発揮するのは、測定元素と内標準元素の発光強度比が時間の関数でなく、時間に対して一定になったときである。そこで、Fe 90、Ni 及び Cr 50、Mo 及び Mn 5 µg/ml 含む混合溶液に、3 種の内標準元素をそれぞれ加え、積分時間 1 秒で連続 50 回発光強度を測定し、各元素と内標準元素の発光強度の相関係数を調べた。なお、添加した各内標準元素の濃度は、Y 及び Yb は 5、Sc は 10 µg/ml である。また、相関係数は、主に、内標準用分光器の測光高さ及びキャリアーガス圧に影響されることが報告¹²⁾ されている。そこで、主分光器の測光高さを 10mm とし、内標準用分光器の測光高さを 10 及び 11mm と変化させ、3 種の内標準元素について相関係数を調べた。その結果、測光高さ 11mm においてより 1 に近い値が得られたため、内標準用分光器の測光高さは 11mm を採用した。次に、キャリアーガス圧を 0.14 から 0.26MPa まで 0.02MPa 間隔で変化させ、ガス圧の影響を検討した。

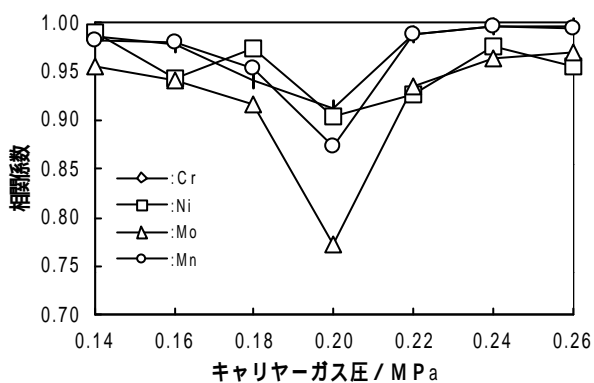


図 キャリヤーガス圧が各元素と Sc の発光強度の相関係数に及ぼす影響

Sc の結果を図に示す。図より明らかなように、各相関係数はガス圧により大きく影響を受け、かつガス圧 0.24MPa 以上とすることで、4 元素すべての相関係数が 0.95 以上となった。また、Yb 及び Y は Sc とほぼ同じ傾向を示し、ガス圧 0.24MPa 以上とすることで、Sc と同様 4 元素すべての相関係数が 0.95 以上となった。相関係数が 0.5 以上ないと内標準法の効果が期待できず、1 に近づくほど効果が顕著であり¹⁶⁾、一般に 0.9 以上が推奨されていることから、今回検討した Sc、Yb 及び Y はこれら 4 元素の内標準元素として有効と考えられる。そこで、今回 Sc を内標準元素として用いることにし、内標準法の効果を確認するための一法として、前述の混合溶液を用い、繰り返し測定精度を求めた。積分時間 1 秒で 25 回繰

返し測定した結果、Sc に対する発光強度比の繰り返し測定精度は、相対標準偏差 (RSD, %) で 0.50 前後であり、通常発光強度を用いる検量線法のそれと比べ 2~9 倍程向上した。

以上の結果から、Sc を内標準元素として ICP-AES によるステンレス鋼標準試料中の 4 主成分元素の定量を検討した。

3.2 少量ステンレス鋼標準試料への適用

本法を 3 種のステンレス鋼標準試料 2、5 及び 10mg に適用した。2、4 の分解 定量操作に従い、主要 4 元素を定量した分析結果及び保証値を表 2 に示す。また、試料量 10mg の場合は、通常発光強度による検量線法により得た値も表 2 に () 書きで示す。なお、正確さを示す指標として保証値からの相対誤差 {relative variance (%) = [(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100、RV 値と略記} を用いた。

表 2 に示すように、1% 以上含まれている元素の RV 値は、試料量が 10 から 2mg と減少しても余り変化はない。一方、定量値の精度 (RSD, %, n=5) は、試料量が少なくなるとほとんどの場合悪くなった。内標準法の効果は、測定元素の発光強度が大きく SB 比 (試料とバックグラウンドの発光強度比) が大きい場合にその効果が大きく現れ、検出限界に近づき発光強度が小さくなり SB 比が小さくなればその効果はほとんどなくなる⁶⁾ことから、試料量が少なくなるに従い発光強度と SB 比が小さくなったこと、ひ

表 2 ステンレス鋼標準試料の分析結果 (SUS304, SUS310S, SUS316)

SUS 304										
元素	保証値 (%)	10mg ^{a)}			5mg			2mg		
		測定値 (%) ^{b)}	RSD (%)	RV (%) ^{c)}	測定値 (%)	RSD (%)	RV (%)	測定値 (%)	RSD (%)	RV (%)
Cr	18.60	18.82(18.60) ^{d)}	0.07(0.96) ^{d)}	-1.18	18.48	0.26	-0.65	18.34	0.70	-1.34
Ni	8.88	9.22(9.16)	0.11(0.82)	3.83	9.08	0.34	2.25	8.87	0.72	-0.11
Mo	0.073	0.079	1.39	8.22	0.072	2.54	-1.34	0.058	16.0	-20.6
Mn	1.77	1.78(1.77)	0.15(1.19)	0.56	1.75	0.24	-1.13	1.73	0.87	-2.26
SUS 310S										
元素	保証値 (%)	10mg			5mg			2mg		
		測定値 (%)	RSD (%)	RV (%)	測定値 (%)	RSD (%)	RV (%)	測定値 (%)	RSD (%)	RV (%)
Cr	24.87	25.43(25.63)	0.43(1.19)	2.25	24.83	0.28	-0.16	24.39	1.19	-1.93
Ni	19.12	19.46(19.53)	0.10(0.23)	1.78	19.36	0.17	1.26	19.12	0.98	0.00
Mo	0.039	0.047	2.97	20.5	0.040	3.85	2.56	0.036	8.33	-7.69
Mn	0.97	0.98(0.98)	0.26(0.84)	1.03	0.96	0.27	-1.03	0.95	1.09	-2.06
SUS 316										
元素	保証値 (%)	10mg			5mg			2mg		
		測定値 (%)	RSD, %	RV (%)	測定値 (%)	RSD (%)	RV (%)	測定値 (%)	RSD (%)	RV (%)
Cr	17.44	17.70(17.17)	0.33(3.70)	1.49	17.24	0.58	-1.15	17.36	0.40	-0.46
Ni	11.79	11.94(11.82)	0.28(3.59)	1.27	12.08	0.55	2.46	12.10	1.01	2.63
Mo	2.46	2.49(2.46)	0.37(3.45)	1.63	2.38	0.37	-3.25	2.47	1.20	0.41
Mn	1.94	1.97(1.92)	0.26(3.69)	1.55	1.92	0.35	-1.03	1.96	0.73	1.03

a) 試料秤取り量、b) 5 回測定の平均値、c) Relative variance (%) = [(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100、d) 検量線法による値

よう量誤差及び少量試料における各元素の偏析が一因であろうと考える。また、10mgの試料量の場合、検量線法で得た定量値とその精度を()書きで示したが、本法は検量線法に比べ定量値の精度が2~十数倍よくなっていることが分かる。更に、2mgの量があれば、1%以上の主成分元素の定量値の精度はRSD値で1.2%以下(n=5)であり、かつ正確さを示すRV値は-2.3~+2.6%であった。したがって、Scを内標準元素としたICP-AESにより、2~5mg程度の少ない試料量でもJISで定めた材質の推定は可能と思われる。

4. 結 び

筆者らは、依頼業務として金属材料の組成分析を行っているが、異物として混入した場合の調査など数mgの試料量(JIS法の約1/100以下の量)から材質の同定ができないかという相談をよく受ける機会がある。そこで、本研究ではステンレス鋼を対象に検討し、Scを内標準元素としたICP-AESにより、2~5mg程度の少ない試料量で、材質の推定が可能である分析法を開発した。少量試料を分析する場合、分析の機会が制約されることを考慮すると、本法は優れた分析法であると思われる。

文 献

- 1) 例えば、JIS G 1258(2000)、鉄及び鋼 - 誘導結合プラズマ発光分光分析方法。
- 2) 清水彰子, 横田文昭: 愛知県工業技術センター報告,

36,9(2000)。

- 3) 横田文昭, 清水彰子: 分析化学, 49(12), 1043(2000)。
- 4) 横田文昭, 清水彰子: 分析化学, 51(3), 169(2002)。
- 5) F. J. Feldman: Anal. Chem., 42, 719(1970)。
- 6) G. J. Schdmit, W. Slavin: Anal. Chem., 54, 2491(1982)。
- 7) M. H. Ramsey, M. Thompson: Analyst (London), 109, 1624(1984)。
- 8) 遠藤芳秀, 板尾則降: 分析化学, 30, 433(1981)。
- 9) 江藤元則, 色川宏: 分析化学, 35, 849(1986)。
- 10) 山下務: 分析化学, 42, 111(1993)。
- 11) E. D. Salin, G. Horlick: Anal. Chem., 52, 1578(1980)。
- 12) S. A. Myers, D. H. Tracy: Spectrochim. Acta, 38B, 1227(1983)。
- 13) P. W. J. M. Boumans: "Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", (1984), (Pergamon Press, Oxford)。
- 14) F. M. Phelps, : "MIT Wavelength Tables", Vol. 2, (1982), (The MIT Press, Cambridge)。
- 15) W. B. Barnet, V. A. Fassel, R. N. Kniseley: Spectrochim. Acta, 25B, 139(1970)。
- 16) R. M. Belchamber, G. Horlick: Spectrochim. Acta, 27B, 1037(1982)。
- 17) 原口 紘: "ICP 発光分析の基礎と応用", p.169(1986), (講談社)。