

# 陰イオン交換分離を用いた高純度鉄中微量元素分析の改良

○坂本 冬樹

東北大金研 テクニカルセンター

## 1. はじめに

超高純度鉄及び鉄鋼の研究・開発が進み、その純度評価や品質管理を行うために、微量含有元素を高精度・高感度に定量する方法の確立が必要とされている。ここで、高純度金属・合金中 ppm レベル以下の微量元素を高精度・高感度に分析するためには、目的元素を多量のマトリックスから分離・濃縮する操作が必要である。陰イオン交換分離—ICP 発光分光分析法を用いた高純度鉄中微量元素分析は 2003 年に本技術研究会で報告して以来、分析対象元素・対象鋼種の拡大を進めてきた<sup>[1]</sup>。

この手法において、フッ化水素酸溶液中で主成分である鉄は中性又は陽イオンの形になり、陰イオン交換樹脂には吸着されない。一方、分析対象元素 (Ti, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W) は陰イオンとなり、樹脂に吸着される。その後、目的元素のみを溶出させて ICP 発光法を用いて分析する。

しかし近年高純度鉄の純度向上が進み、微量成分分析への要求がこれまで ppm レベルだったものが、0. x ppm レベル以下へと厳しくなってきている。このような要求にこたえるために、陰イオン交換分離を用いた高純度鉄中微量元素分析法の改良を行い、定量下限の向上を検討する。

## 2. 実験

### 2.1 装置

ICP 発光分光分析装置は、IRIS Advantage DUO (Thermo Fisher Scientific./2001 年導入、以下 old-OES と表記) と iCAP PRO XP (Thermo Fisher Scientific./2024 年導入、new-OES と表記)。ICP 質量分析装置は iCAP TQ (Thermo Fisher Scientific Inc./2021 年導入、ICP-MS と表記) を用いた。

### 2.2 試薬

HF は森田化学製電子工業用、HNO<sub>3</sub> は和光純薬製電子工業用、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は和光純薬製特級を用いた。イオン交換樹脂は強塩基性イオン交換樹脂 CA08P (三菱化学社製) を用いた。超純水はオルガノ社製ピュアリーック UP-α で精製したものをを用いた。

### 2.3 分離操作

試料 0.5 g を HF (1+1) 8 ml 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 ml で加熱溶解する。この試料溶液を 1 M HF 60 ml で希釈する。この溶液を陰イオン交換樹脂を充填したカラムに通して分析対象元素を吸着させる。次に、2 M HF 30 ml をカラムに通し、主成分である Fe を洗い流した後、分析対象元素を溶離液 (HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 70 ml で溶出させる。これを乾固近くまで加熱濃縮し、HNO<sub>3</sub> 1mL と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1mL で再溶解する。そして超純水で正確に 25 ml に定容した後、各装置で分析する。

## 3. 結果と考察

### 3.1 測定感度の向上

本法は当初、ICP 発光分析法による定量のみを想定し、old-OES で測定されていた。より高感度な分析のために、new-OES および ICP-MS での測定と比較した。試料溶液は、2023 年 11 月にブランクとして一

連の操作を独立に 8 回行ったものを装置共通で用いた。この溶液を測定した結果の 10 $\sigma$  を定量下限 (LOQ : Limit of Quantitation) に設定した。

まず、試料溶液を 2023 年 11 月に old-OES と ICP-MS で測定し、LOQ を求めた。また、保管しておいた同一溶液を 2024 年 6 月に new-OES と ICP-MS で再度測定し、同様に LOQ を求め比較した。結果を表 1 に示す。old-OES と new-OES の比較では、どの元素についても、装置性能向上によると思われるわずかな向上が見られた。W のみ大幅な向上が見られたが、同一装置である ICP-MS による測定値も大幅に向上して見える。これは、時間経過により、試料溶液中で W が沈殿してしまい、安定した低値を示したためと考える。さらに old-OES と ICP-MS の測定結果を比較すると、環境からの汚染機会が少ないと予想される Nb、Hf、Ta については一桁程度の向上が見られたがその他の元素は大幅な向上は見られなかった。

その他の元素、特に Sn と W は他の元素に比べて一桁 LOQ が高いため、感度向上だけではなく、環境からの汚染を低減

表 1 各測定における LOQ ( $\mu\text{g/g}$ ) 比較

	測定時期	Ti	Zr	Nb	Mo	Sn	Hf	Ta	W
old-OES	2023/11	0.6	0.3	0.7	1.2	5.0	1.2	0.6	11.2
new-OES	2024/06	0.3	0.1	0.3	0.7	2.8	0.2	0.4	0.6*
ICP-MS	2023/11	0.2	0.1	0.01	0.7	3.0	0.06	0.01	9.5
ICP-MS	2024/06	0.3	0.08	0.01	0.8	3.2	0.02	0.02	0.8*

\*長期保管により W が沈殿し、低値を示したものと予想

する必要があったことがわかった。

### 3.2 汚染の低減

#### 3.2.1 他の分析装置からの汚染

Sn と W の汚染が顕著なため、汚染源として近傍の実験室で運用されており、測定時に Sn と W を含んだ粉塵を発生する炭素・硫黄分析装置が原因であると予想した。

内径 73 mm、容量 250 mL の PE 製円筒型容器に 200 mL の超純水を入れ HNO<sub>3</sub> 2 mL、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 mL を添加した。この容器を、分離操作を行う実験室 (A 室) に蓋をして密閉したものを 2 か所、蓋を解放したものを 6 か所、粉塵発生可能性のある実験室 (B 室) の装置遠方 (約 5 m) に 2 か所、装置近傍 (約 30 cm) に 2 か所設置し、6h 粉塵を採取した。その溶液を ICP-MS で測定した。なお、検討に用いた PE 製容器および試薬の HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> からの汚染を確認したが、すべての元素について汚染は <10 ng であった。

各測定点の汚染を確認した結果、A 室での汚染量はすべての元素・容器で <10 ng であった。一方、B 室では装置遠方で Sn が 12 ng、13 ng、W が 31 ng、52 ng 検出され、その他の元素は <10 ng であった。さらに装置近傍からは、Sn が 98 ng、101 ng、W が 153 ng、430 ng と大量の汚染が検出された。B 室で分離操作を行った場合は汚染による甚大な影響が予想されるが、現在分離操作を行っている A 室での汚染は軽微で炭素・硫黄分析装置は主たる汚染源ではないことが確認された。

#### 3.2.2 器具からの汚染

試料分解に用いる 100mL PTFE 製ビーカー 12 個からの汚染を評価した。このビーカーは日常の各種依頼分析業務に利用しているもので通常の洗浄を行ったものである。ビーカーに超純水 100 mL、HNO<sub>3</sub> 1 mL、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 mL を加え、室温に 2days 放置し、容器から溶出してくる分析対象成分を ICP-MS で定量した。その結果、概ね汚染は <10ng であったが、一部の容器からは Zr、W が数百 ng レベル、Ti、Nb、Mo は数十 ng レベルの汚染が見られた。これまで処理機会の多かった分析試料に含まれており、加水分解等による

沈殿が生じやすい元素の汚染量が多かった。これらの容器を溶液が入ったまま 120℃ 5h 加熱し、同様の測定を行ったが、大きな変化は見られなかった。

そこで、超純水 100 mL、 $\text{HNO}_3$  2 mL、 $\text{HF}$  2 mL を加え 120℃ 5h 加熱洗浄した後、超純水 100 mL、 $\text{HNO}_3$  1 mL、 $\text{H}_2\text{O}_2$  1 mL を加え分析対象成分を ICP-MS で定量した。その結果、ほぼすべての成分の汚染は<10ng に低減された。ただし、W については 10 ng を超える程度の汚染が残った。

この結果から、実験器具は  $\text{HF-HNO}_3$  を用いた洗浄後に使用することとした。加熱洗浄のできない樹脂製メスフラスコは新規購入したものを室温で  $\text{HF-HNO}_3$  洗浄してから用いることとした。

### 3.2.3 樹脂・カラムからの汚染

イオン交換樹脂は洗浄処理を行ったうえで、繰り返し使用することが一般的である。これまで複数回使用している樹脂を充填したカラムについて通液洗浄後、一連の操作を独立に 5 回行い、ICP-MS で測定した。さらに、もう一度同一の容器・分離カラムを用いて一連の操作を独立に 5 回行い、ICP-MS で測定した結果を比較した。

その結果、どの元素についても 2 回目の汚染が少なく、特に Sn と W については、100 ng 以上あったものが 30 ng 程度まで低減されていた。このことから、樹脂充填カラムの洗浄は、簡易な通液洗浄では不十分で一連の操作を行ったうえで十分に汚染が低減されたことを確認してから実際の分析に取り掛かる必要がある。

### 3.2.4 ICP-MS 測定時の干渉・汚染

従来の分離手順では最終溶液の加熱濃縮時に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加していたが、ICP-MS 測定の場合はサンプリングコーンへの影響が強いこと、および  $^{48}\text{Ti}$  に  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$  の干渉があるため、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  の添加で濃縮・溶解を行うこととした。

汚染の事例として、直前の使用者が工具鋼（高 W 含有）を測定し通常の洗浄を行った後にブランク溶液 No. 1 から No. 16 まで順番に測定した。

その後、試料導入系を分解・洗浄後同じくブランク溶液 No. 1 から No. 16 までを測定し、2 回のブランク測定結果とその差を求めた。結果を図 1 に示す。一回目の No. 6 付近までは差が大きく W 汚染の影響を大きく受けている。その後は収れんしていくが、一回目のすべての測定結果が 2 回目の値を上回っている。また、特に W、Ti、Sn は超純水を測定した場合でもピークが見られ、かつメモリー効果も強く、洗浄が容易ではないように感じる。ng レベルの測定を行うためには、測定履歴の確認、適切な洗浄、標準的な値を把握しておき装置が安定した状態であることを確認してから測定する必要がある。

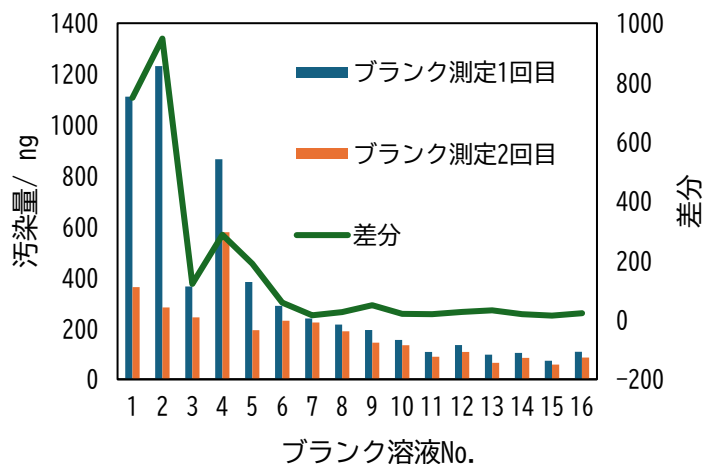


図1 ICP-MS測定におけるW残留の影響

### 3.3 添加回収実験

これまでの検討で影響が大きいと考えられる、器具の汚染、樹脂・カラムからの汚染、装置の汚染に十分配慮し、高感度な ICP-MS を定量に用いた。Fe 0.4 g に分析対象元素各 125 ng、および 2.5 µg を

添加したものについて分離・濃縮を行った時の回収率を表 2 に示す。添加回収実験では一部偶発的な汚染によるものと思われる異常値があったが、概ね 100% 程度の回収率が確認された。

表 2 添加回収実験 (回収率/ %)

	Ti	Zr	Nb	Mo	Sn	Hf	Ta	W
125 ng 添加	148	93	127	111	112	99	107	119
	288	94	134	113	125	101	107	115
2.5 mg 添加	122	111	112	111	137	106	106	114
	139	109	110	105	81	100	107	103

### 3.4 実試料の分析

次に、本法を用いて LECO 社製高純度鉄を分析した結果、および改良された LOQ を表 3 に示す。高純度鉄の分析では、独立 2 回の分析で再現性のある結果が得られた。LOQ は old-OES と比較すると少ない

もので約 1/2 から多いものでは一桁以上向上した。汚染の影響の大きかった Sn、W については、ICP-MS 法同士の比較でも従来の結果と比べて一桁以上の向上が達成された。

表 3 分析結果 (µg/ g)

	Ti	Zr	Nb	Mo	Sn	Hf	Ta	W
LECO 社製 Fe	<0.3	<0.2	<0.07	2.6	0.9	<0.02	<0.02	0.5
	<0.3	<0.2	<0.07	2.2	0.8	<0.02	<0.02	0.4
LOQ(改良 ICP-MS)	0.3	0.2	0.07	0.02	0.3	0.01	0.02	0.4
LOQ(old-OES)	0.6	0.3	0.7	1.2	5.0	1.2	0.6	11.2

### 4. まとめ

初めに主たる汚染源と想定した炭素・硫黄分析装置からの影響は軽微なものだったが、実験器具からの汚染、樹脂・カラムからの汚染、ICP-MS 装置の汚染・干渉に十分配慮することにより大幅な定量下限の向上が可能となった。本検討での ICP-MS 測定はソフトウェア推奨の標準的な条件でのみ行っているため、測定条件の最適化により更なる向上が期待できる。ただし、十分に注意して試料処理を行っても偶発的な汚染を完全に防ぐことは不可能なので、常に再現性の確認は必要である。

### 参考文献

[1] 坂本冬樹、高田九二雄、我妻和明、分析化学 54(2005)pp. 1039-1045

### 謝辞

本検討は東北大学金属材料研究所テクニカルセンター令和 5 年度技術開発助成の支援を受けて行った。