ノート

鉄鋼材料における蛍光 X 線定量分析の代替方法となる ICP 定量分析の検討

内藤　隆之*

An Examination of Quantitative Analysis on Steel Material by ICP spectrometry in place of Fluorescent X-rays analysis

NAITOU Takayuki*

1. 緒　　言

蛍光 X 線分析装置による鉄鋼材料の定量分析では，主に 10mm 程度の厚みで，20mmϕ 程度の平面を持つ試料について，一様な面粗さに調製してから分析している。分析時間は 1 試料当たり 15 分程度であり，安易な試料調製で迅速に多成分を分析できる装置として常用しており，高稼働率の状態にある。そこで，安定的な分析環境を整えるために当該装置の代替として多成分同時分析が可能な ICP 発光分光分析装置による定量分析について検討した。

ICP 発光分光分析（以下，ICP 分析）では，前処理として，適当な酸による溶解操作で水溶液に調製する必要がある。本研究では，蛍光 X 線分析（以下，XRF 分析）の代替を目指すことから JIS 法(G1258-1~3)操作の負担軽減を意図した調製方法（例えば，使用薬剤の減量化など）や，分析操作の短縮（例えば，含有量に応じた分取操作の省略など）について検討を行った。

2. 実　験

2.1 試　料

本研究で使用した試料は，（一社）日本鉄鋼連盟製の鉄鋼標準試料(1)～(4)である。

(1) 鋳鉄 1 号 3C(120-1)

(2) 低合金鋼 1 号(150-12)

(3) ステンレス鋼 316 種(652-10)

(4) 高純度鉄 3 種(003-5)

(1)～(3)の成分を表 1 に示す。また，(4)は検量線作成用のマトリックス試料とした。

2.2 試料調製容器

試料溶解工程における溶液成分の揮散に伴う分析成分の損失を防止する目的で，密閉容器である三愛科学（株）製高圧用反応分解容器 HU-25（内容積 25ml）を使用した。

2.3 分析装置

本研究で使用した ICP 分析装置はアジレント製 5110 ICP-OES VDV で，測定条件を表 2 に示す。また，XRF 分析装置はブルカー・エイエックスエス製 S8 TIGER 4kW であり，常時の依頼分析の測定条件とした。

2.4 試　薬

富士フィルム和光純薬（株）製の試薬を使用した。

・特級試薬：硝酸(1.40)，硫酸，フッ化水素酸

・金属標準液(1000mg/L)：以下の 11 元素

Si,Mn,P,Ni,Cr,Mo,Cu,V,Ti,Co,Y

表 1　分析試料の成分

成　分　(%)	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Ti	Co
(1) 鋳鉄1号3C（120-1）	1.32	0.70	0.053	0.12	0.28	0.007	0.29	0.007	0.006	－
(2) 低合金鋼1号（150-12）	0.19	0.115	0.041	4.34	0.32	0.22	0.045	0.016	－	－
(3) ステンレス鋼316種（652-10）	0.61	1.34	0.330	10.63	16.87	2.07	0.085	－	－	0.20

* 中越技術支援センター

表 2　ICP 測定条件

RF パワー(kW)	1.20
プラズマガス流量(L/min)	12.0
補助ガス流量(L/min)	1.00
ネブライザー流量(L/min)	0.70
試料溶液の送液ポンプ速度(rpm)	12
試料溶液の置換時間(s)	10
測定前の安定化時間(s)	30
測定時間(s)	5*,10
測定の繰返し回数(回)	3
ラジアル測定での測光高さ(mm)	8 , 9*
内標準元素	Y**

＊　ステンレス鋼の Mn,Ni,Cr,Mo に適用

** ステンレス鋼の Si,Mn,Ni,Cr,Mo,Cu,Co に適用

表 3　各成分の測定波長(nm)

成分	波長 1	波長 2
Si	288.158	－
Mn	257.610	293.305*
P	178.222	－
Ni	231.604	221.320**
Cr	267.716	－
Mo	202.032	－
Cu	327.395	－
V	292.401	－
Ti	336.122	－
Co	238.892	－
Y	377.433	－

＊　鋳鉄に適用

** 低合金鋼に適用

2.5　試料調製方法

試料調製容器に試料 100mg を量り取り，混酸 8ml（内訳：硝酸 2ml，硫酸 2ml，フッ化水素酸 2ml，水 2ml）を加えて密栓後，予め 130℃に調整しておいた乾燥器内で 3 時間静置して試料を溶解した。その後，乾燥器から密閉容器を取り出しドラフトチャンバー内で 1 時間空冷した。空冷後に開栓し，試料の溶解した水溶液を PP 製 100ml メスフラスコに移し入れ，少量の純水で内容器を濯ぎ（3 回繰り返し），純水を加えて定容した。なお、分析試料は 10 試料を調製(n=10)して ICP 分析を行った。

2.6　検量線作成

以下の 2 種類の検量線（濃度単位：mg/L）を作成した。

(1)鋳鉄・低合金用：0,5,20,50（全成分共通）

(2)ステンレス鋼用：0,5,20,50(Si,Mn,P,Mo,Cu)
0,10,50,100(Ni,Co)
0,50,100,200(Cr)

なお，内標準元素の Y は 10mg/L とした。

また，検量線は重み付けの有無を条件に加えて作成した。本研究での各成分の測定波長(nm)を表 3 に示す。

今回，分析成分にケイ素が含まれているため，溶液調製において使用薬品の中にフッ化水素酸が必要となり，そのため使用器具は全て樹脂製品とし，標準液の調製では PP 製ホールピペットを使用した。PP 製のホールピペットはガラス製のものと比べて種類が少なく，当所では 5ml と 10ml の 2 種類のみ所有している。このため，分析成分毎に個別の濃度を設定するよりも可能な限り全成分共通の濃度に設定することを優先させたかったことによる。更に，検量線の濃度範囲を様々な鉄鋼材料へ適用させることも考慮した。

3.　結果と考察

3.1　ICP 分析結果

結果を表 4 a）～c）に示す。各試料の成分毎に各々の検量線で重み付けの有無を採用することで，10 試料の平均値は鋳鉄・低合金鋼・ステンレス鋼の全てで認証値とほぼ同等な結果が得られ、本研究の試料調製の有効性を確認した。

検量線の濃度領域は 2.6 項のとおりであるが，本研究の試料では成分によって，検量線の低濃度領域での測定の場合（特に P,V など），重み付け無しではマイナスの結果となる場合があった。このようにマイナスとなった場合でも重み付けをすることで検量線の切片がブランク試料

表 4　ICP 分析結果

a)鋳鉄 1 号 3C(120-1)の場合

成　分	認証値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
Si*	1.32	1.356	0.026	1.95
Mn*	0.70	0.697	0.015	2.14
P*	0.053	0.047	0.004	8.34
Ni*	0.12	0.116	0.002	1.95
Cr*	0.28	0.277	0.006	2.23
Mo*	0.007	0.006	0.0001	2.40
Cu*	0.29	0.288	0.007	2.36
V*	0.007	0.006	0.001	11.96
Ti*	0.006	0.006	0.0002	3.46

b)低合金鋼 1 号(150-12)の場合

成　分	認証値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
Si*	0.19	0.189	0.002	1.23
Mn*	0.115	0.111	0.002	1.46
P*	0.041	0.043	0.002	4.44
Ni	4.34	4.313	0.051	1.18
Cr*	0.32	0.314	0.004	1.43
Mo*	0.22	0.212	0.004	1.71
Cu*	0.045	0.043	0.001	1.94
V*	0.016	0.015	0.001	5.06

c)ステンレス鋼 316 種(652-10)の場合

成　分	認証値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
Si	0.61	0.599	0.026	4.29
Mn	1.34	1.313	0.021	1.57
P*	0.033	0.025	0.003	12.88
Ni	10.63	10.515	0.231	2.19
Cr	16.87	16.681	0.285	1.71
Mo	2.07	2.010	0.030	1.49
Cu	0.085	0.085	0.002	2.08
Co	0.20	0.190	0.005	2.68

*検量線に重み付けを行った。

表 5　XRF 分析と ICP 分析の比較

成分	鋳　鉄		低合金鋼		ステンレス鋼	
	XRF (%)	ICP (%)	XRF (%)	ICP (%)	XRF (%)	ICP (%)
Si	1.56	1.603	0.29	0.303	0.39	0.392
Mn	0.88	0.904	0.72	0.770	1.81	1.829
P	0.056	0.060	0.023	0.022	0.056	0.059
Ni	−	−	0.08	0.096	7.97	8.457
Cr	0.03	0.028	0.97	1.017	17.1	17.84
Mo	−	−	0.18	0.160	0.24	0.239
Cu	0.50	0.504	0.16	0.156	0.17	0.179
V	−	−	0.002	0.002	−	−
Co	−	−	−	−	0.15	0.148

の分析値へ近づくように傾きが修正されたことにより認証値に近しい数値を得ることができた。

具体例としては，鋳鉄の Mo（認証値：0.007%）の場合に-0.025%（重み付け無し）に対して 0.006%（重み付け有り）となり，低合金鋼の V（認証値：0.016%）の場合に -0.016%（重み付け無し）に対して 0.015%（重み付け有り）となり，ステンレス鋼の P（認証値：0.033%）の場合に -0.031%（重み付け無し）に対して 0.025%（重み付け有り）となった。

3.2　XRF 分析との比較

汎用鋼種を用いた XRF 分析との比較結果を表 5 に示す。全成分でほぼ同じ数値を確認したが，ステンレス鋼の主成分（Ni と Cr）は測定条件の再検討（測光高さや測定時間）が課題となる。

4.　結　　言

(1)鉄鋼標準試料の ICP 分析について各分析成分の検量線毎に重み付けの有無を考慮に入れた結果，認証値に近い数値が得られた。

(2)汎用鋼種による XRF 分析との比較では，全成分でほぼ同等の数値を確認できた。