

金属材料中超微量成分分析のための試料前処理技術の開発と実用化

産業の高度化にともない、材料に求められる品質や性能がますます厳しくなっている。各種金属材料においても、工程・品質管理や新たな機能発現に向けた開発の中で、その純度評価や微量添加元素の濃度管理はきわめて重要である。よって、各種金属材料中の超微量元素を高精度かつ高感度に分析する手法の確立は、あらゆる産業分野において必要不可欠となっている。本稿では、超微量無機元素分析において多用される誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)の性能を最大限に発揮するために有効なイオン交換分離前処理技術について紹介する。さらに、近年普及しつつある二重収束型ICP-MS (HR ICP-MS)と組み合わせた適用事例を紹介する。



技術本部
応用化学事業部
西神分析室
遠藤 麻未



技術本部
応用化学事業部
西神分析室
佐藤 ちひろ

B-1 イオン交換分離とは

イオン交換とは、不溶性多孔質の高分子(イオン交換樹脂)に固定した陽イオンまたは陰イオン(荷電基)が、それとは異符号の対イオンと静電的に中和した状態で存在しており、この異符号のイオンが他の同符号のイオンと可逆的に交換する現象である(第1図)。イオン種によって荷電基に対する親和力が異なるため、イオンの移動速度に違いが生じ、分離が可能となる。これがイオン交換分離である。イオン交換樹脂は、陽イオン交換型と陰イオン交換型に分類される。たとえば、陽イオン交換型では主に金属陽イオンの捕捉に、一方、陰イオン交換型では金属オキソ酸の捕捉のほか、高濃度酸存在下での金属錯化体の捕捉または分離に用いられる。このようなイオン交換樹脂の特性は、金属材料分析にお

ける目的成分の濃縮や高マトリックスイオンの分離に適用于されてきた*1)*2)。

第1図 イオン交換のイメージ図

イオン交換樹脂の持つ荷電と反対の符号の可動対イオンがそれと同符号の溶質イオンと可逆的に交換する現象



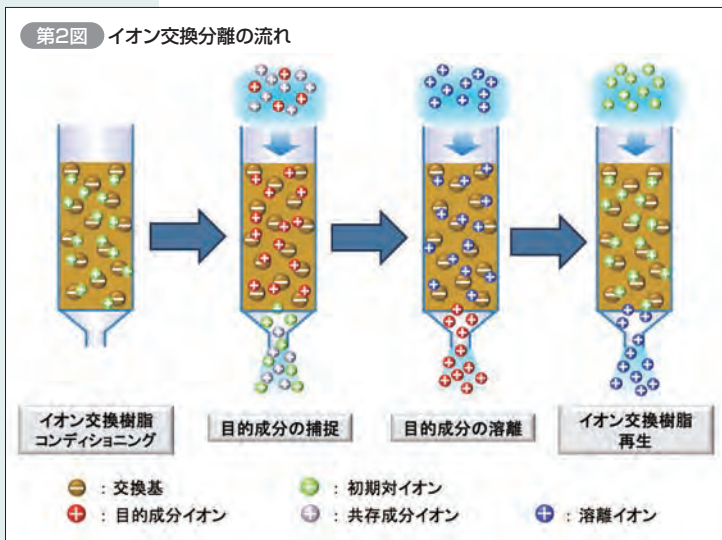
B-2 イオン交換分離を用いた超微量元素分析

超微量元素の高感度分析法としては、近年誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)が広く活用されている。ICP-MSによる金属材料中の超微量元素分析にお

いて、材料の溶液化は必須であるが、主成分元素が多量に溶液中に共存することによって起こる様々な影響がしばしば問題となる。このような影響を除去し、検量線を用いた適正な定量を可能にするためには、分析対象となる目的成分を他のマトリックス成分から分離する操作が必要不可欠である。その一つとしてイオン交換分離による試料前処理法が広く知られている*3)*4)*5)。イオン交換樹脂は種々な化学的または物理的特性を有しているが、それらを目的に応じた状態に調整することで、目的成分と除去対象のマトリックス成分との分離が可能となる。また、少容量の樹脂によって多量のイオンを捕捉できることから、目的成分の濃縮を行うこともできる。この分離・濃縮法により、主成分を分離・除去することで共存成分の影響を低減し、超微量元素の高感度・高精度分析が可能となる。

第2図に、カラム法によるイオン交換分離の流れを示す。イオン交換を再現性良く行うためには、試料溶液を流し込む前に、適切なイオン型に平衡化するコンディ

第2図 イオン交換分離の流れ



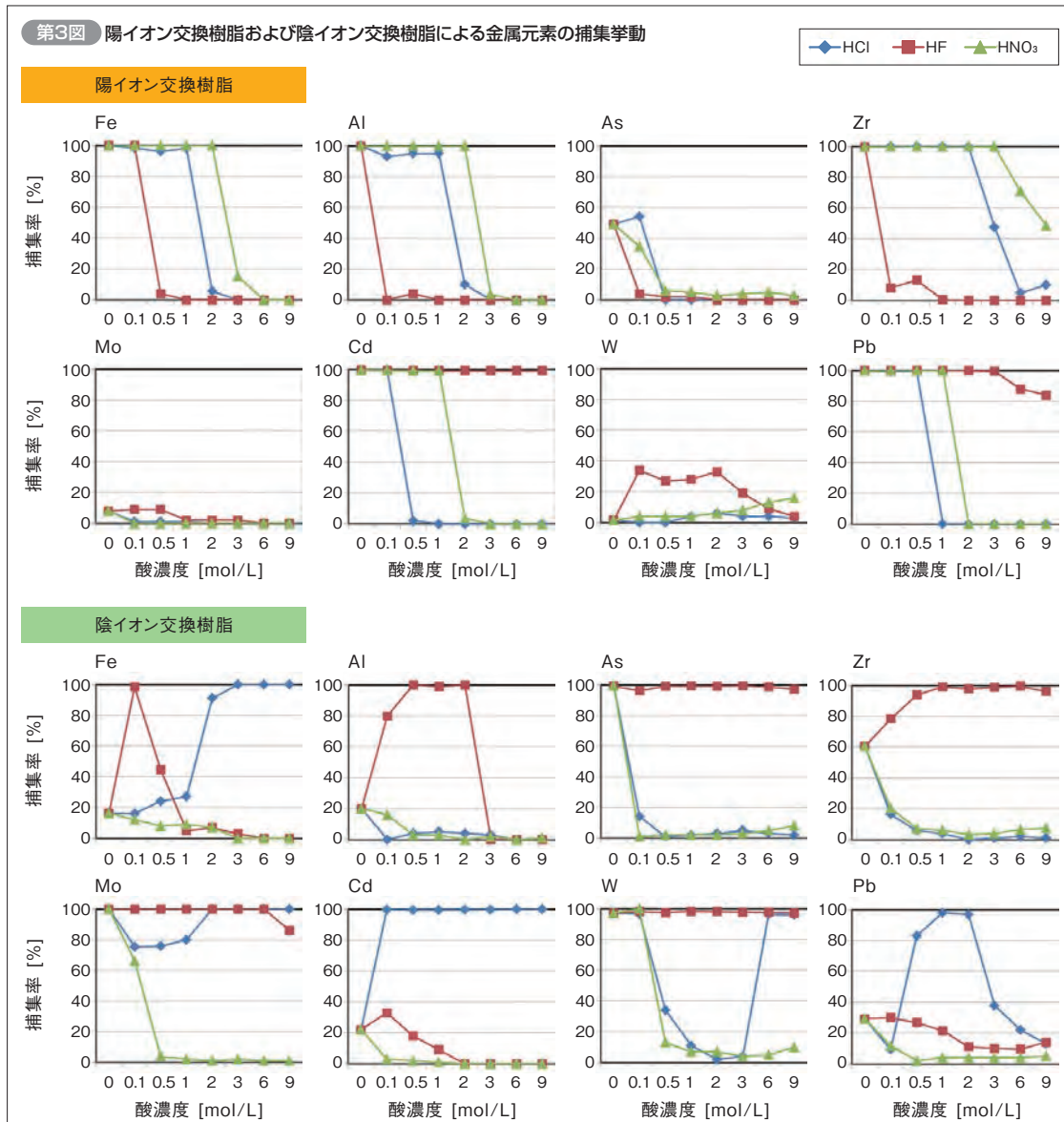
参考文献

- *1) 日本分析化学会編: 分離分析(1998) p.82, 朝倉書店
- *2) 古庄義明ほか: 分析化学, Vol.57(2008) No.12, p.969
- *3) 藤本京子ほか: 分析化学, Vol.50(2001) No.3, p.175
- *4) 藤本京子ほか: 鉄と鋼, Vol.88(2002) No.6, p.285
- *5) 坂本冬樹ほか: 分析化学, Vol.54(2005) No.11, p.1039

ショニングが必要である。その後カラム上端から試料溶液を適切な流速で流し込み、イオン交換反応により目的成分イオンを樹脂に捕捉させる。その後、目的成分イオンよりも選択性の高いイオンまたは選択性が同程度の高濃度イオン溶液を流し込むことで捕捉した目的成分イオンを溶離することができる。イオン交換樹脂は、適切なイオン型に再生することで、繰り返し使用することができる。

一方、イオン交換分離を金属材料中の微量元素分析に適用するにあたり、様々な液性におけるイオン交換樹脂の保持特性(選択性)を把握しておくことはきわ

で重要である。第3図に、代表的ないくつかの金属元素について、塩酸(HCl)、フッ酸(HF)、硝酸(HNO₃)の濃度を0から9Mまで変化させ、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による捕捉率を調査した結果を示す。捕捉率は、各溶液中に調製した金属元素の初期濃度に対する溶離液中に含まれる金属元素の濃度の割合として算出した。第3図に示すように、酸種や酸濃度によって、各金属元素のイオン交換樹脂による捕集率が異なり、試料溶液の液性をコントロールすることで、様々な金属マトリックスの分離や目的元素の濃縮が可能であることがわかる。



B-3 分析事例

3-1 金属材料中の微量元素分析

たとえば、高純度鋼中の $\mu\text{g/g}$ (ppm)レベル以下の超微量元素の定量は、鉄鋼材料特性に及ぼす微量元素の効果または悪影響を明確にすることから、高機能材料を開発する上できわめて重要である。先述の第3図に示すように、HFの濃度が1mol/L以上

では、Feは陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂のいずれにもほとんど捕捉されないことから、多くの元素を主成分のFeと分離することが可能であると予測できる。第1表に、鉄鋼材料を模擬して調製したFe: 500 $\mu\text{g/mL}$ (ppm)中の微量元素(いずれも1 $\mu\text{g/mL}$ (ppm))について、イオン交換分離後に定量した結果を示す。微量元素が陽イオンおよび陰イオ

参考文献

*6) 久保田正明監訳：誘導結合プラズマ質量分析法、(2000),p.449

第1表 Feマトリックス試料におけるイオン交換分離による微量元素の回収率評価 [単位：%]

元素	陽イオン交換分離 (HCl液性)	陰イオン交換分離 (HF液性)
Ti	0	101
Cu	104	0
Zn	100	11
Zr	0	102
Mo	0	99
Cd	101	0
Pb	101	2

ン交換樹脂に高効率に捕捉されていることがわかる。また、別途行ったFeの定量分析から、主成分のFeはほぼ100%除去されていることがわかった。

第2表に、ジルコニウム合金中の微量元素についてイオン交換分離を適用した例を示す。試料溶液は、ジルコニウム合金試料(JAERI-Z23)を溶解処理した溶液に既知濃度のCo、Cu、Nb、Uを添加して調製した。この試料溶液について、イオン交換分離処理を行った結果、主成分のZrが分離除去され、Co、Cu、Nb、Uはいずれかのイオン交換樹脂に高効率に捕捉することができた。とくに、ICP-MS測定においては、Zrが多く存在した場合、Zrに起因した多原子イオン(⁹²Zr⁺H)が同質量数の⁹³Nbに質量干渉を及ぼすため、Nbの正確な定量値を得ることが困難であったが、イオン交換分離処理によって微量のNbについても高精度な分析が可能となる。第3表に、Zrマトリックス試料において、イオン交換分離によってZrマトリックスの除去を行った場合と、希釈操作のみを行った場合の定量下限の比較を行った結果を示す。イオン交換処理を行った場合では1~2桁優れた定量下限を達成できることがわかる。

以上のように、金属材料中の様々な微量元素分析において、イオン交換分離による試料前処理は有効であるといえる。

第2表 Zrマトリックス試料におけるイオン交換分離による微量元素の回収率評価 [単位：%]

元素	陽イオン交換分離 (HCl液性)	陰イオン交換分離 (HF液性)
Co	103	—
Cu	95	—
Nb	—	103
U	101	—

第3表 Zr系試料における定量下限の比較 [単位：μg/g]

元素	イオン交換分離	希釈操作のみ
Co	0.0006	0.05
Cu	0.2	1.2
Nb	0.008	—
U	0.0009	0.05

3-2 イオン交換分離技術と高分解能・高感度ICP-MSの組み合わせ

近年、急速に普及しつつある二重収束型ICP-MS (HR ICP-MS)は、従来広く用いられてきた四重極型ICP-MS (ICP-QMS)と比較して様々な有効な特長をもつ*6)。とくに、HR ICP-MSは、その高イオン透過率によりきわめて高感度であることに加え、高分解能により高濃度で共存する成分に由来した質量干渉を回避して測定することが可能である。一方、ICP-QMSを測定手法として用いる場合、測定に影響を及ぼす様々な共存成分をほぼ完全に分離除去する必要がある。そのため、多元素を同時に分析したい場合やppbレベル以下の定量下限を達成するためには、多段階のイオン交換前処理が必要となることがある。その結果として、前処理操作が非常に煩雑かつ長時間に及ぶことになる。さらに、イオン交換分離処理によっても完全に除去されない悪影響成分が共存する場合は、一部の分析目的元素を黒鉛炉加熱原子吸光法などの他の測定手法で測定する必要があり、測定操作も煩雑となる。HR ICP-MSによる測定では、共存成分が完全に除去できない場合でも、多元素の高感度・高精度な測定が可能であるため、分析操作が簡便かつ迅速化することが可能である。したがって、イオン交換分離前処理とHR ICP-MSを組み合わせることは、金属材料分析においてきわめて優れた分析手法となると考えられる。

第4表に、高純度鉄認証標準物質CRM 001-6について、イオン交換分離とHR ICP-MSを組み合わせて分析した結果を示す。認証値に対して分析値は非常に良い一致を示しており、この手法が有効であることが明らかとなった。また、イオン交換分離とHR ICP-MSを組み合わせた分析法は、金属材料に限らず、海水や地下水などの環境水中の超微量元素の分析、高濃度共存成分を含む各種工業材料中からの選択的分離測定法、さらには土壌中の超微量元素の分析など様々な分野でその活用が期待される。

第4表 イオン交換分離とHR ICP-MSの組合せによる鉄鋼認証標準物質CRM 001-6の分析結果 [単位：μg/g]

元素	認証値	分析値
Co	0.32	0.31
Ni	0.2	0.3
Cu	0.36	0.38
Zn	1.9	2.2
Sn	0.3	0.2
Pb	0.18	0.18

* イオン交換分離条件：HF液性／陰イオン交換分離

イオン交換分離は、目的に応じた条件を選定することで、様々な金属材料中の超微量元素の分析に有効である。また、測定装置が日々進歩する中でも、イオン交換分離のような前処理技術をうまく組み合わせることでその性能が最大限発揮される。本稿では、

イオン交換分離およびHR ICP-MSの有効性の一端を紹介したが、今後も様々な分野への応用展開を図り、お客様の様々なニーズに当社の超微量分析技術が寄与できれば幸いである。