総合論文

化学分離/分光分析法による超高純度鉄、鋼、鉄-クロム合金
などに含まれる超微量不純物元素の定量

高田九二雄^{®*}, 芦野 哲也*, 板垣 俊子*

Determination of ultratrace amounts of elements in ultra-high-purity iron,
steel, iron-chromium alloy and other alloys by spectrochemical
analysis after chemical separation

Kunio TAKADA, Tetsuya ASHINO and Toshiko ITAGAKI*

*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

(Received 10 February 2001, Accepted 18 April 2001)

Recently, ultra-high-purity iron which contained ultratrace amounts of elements as impurity was made. Analytical methods were investigated for the determination of 37 elements as impurities in the iron samples. Trace carbon in the iron was determined by a combustion-infrared absorption method. The combustion of an analytical sample of iron was accelerated by mixing it and a combustion accelerator consisting of tungsten and tin. Because a blank of carbon in the accelerator and a ceramic crucible (or boat) could be removed, it became possible that trace carbon in the iron and carbon adsorbed on the surface of the iron were separately determined. Similarly, a blank of sulfur was decreased for the determination of trace sulfur in iron. For determining trace oxygen, an analytical sample had to be cleaned by chemical etching in acids or electrolytic polishing. Trace amounts of Ag, Au, Se and Te were separated from major elements of an analytical sample by coprecipitation with metallic Pd as a carrier. Trace P and As were coprecipitated with $\text{Be}(\text{OH})_2$ in an ammonium alkaline solution. This method was applied to the separation of P and As from major elements that were masked by EDTA. Trace V, Hf, Mo, Nb, Ga, Zr and Ti were separated as cupferron complexes. Trace B and Si were separated as gaseous compounds (trimethyl borate and silicon tetrafluoride), respectively. Trace Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti and Zn were separated from iron that was extracted by 4-methyl-2-pentanone. The trace elements were determined by ICP-AES, graphite furnace-AAS and spectrophotometry. The determinable content of each trace element was about $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$. Then, an iron sample better than 99.9987% was analyzed.

Keywords : ultra-high-purity iron; steel and alloys; ultratrace elements; chemical separation; spectrochemical analysis.

1 はじめに

鉄を高純度化することによって、従来の純鉄（おおよその純度 99.95～99.99%）と異なる新しい特性が発現することを探求する研究が行われている。そして、その研究を進める上で必要な超高純度鉄（純度 99.9989% 以上）を、

10 kg 単位の量で作製できるようになった^{1)～8)}。その特性は、例えば機械的特性などをとっても従来の純鉄と異なっている^{1)4)5)7)～9)}。これは、鉄中に含まれる不純物元素濃度が低減され、高純度化されたことに関係している。これら鉄の純度を残留抵抗比の測定によって求める方法がある⁵⁾⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾。しかし、この方法では鉄に含まれている個々の不純物元素濃度は分からない。つまり、超高純度鉄の特性と個々の不純物元素濃度との関係はとらえられない。また、

* 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

鉄中の不純物元素が酸化物などのような析出物の形で存在した場合、これらは残留抵抗比に関与しなくなる¹⁰⁾ため、鉄の純度が高いほうにあると誤った判断をすることになる。

そこで、超高純度鉄の開発研究と平行して、超高純度鉄中の個々の不純物元素を化学分析法によって定量し、純度評価することが行われる。金属の化学分析法としては、鉄及び鋼、各種非鉄金属を対象として規格化されたJIS法¹¹⁾¹²⁾(日本工業規格)や、ASTM(American Society for Testing and Materials)法¹³⁾がある。しかし、これらに記載された分析手法は、超高純度鉄や高純度金属中の微量元素の定量にそのまま適用できない。したがって、これら微量元素を定量するための分析方法が検討され、それらの結果が多数報告されている^{14)~24)}。そして、これら分析法によって超高純度鉄試料を分析した結果が示されている^{2)~8)}。更に、信頼できる分析値であるかどうかを判断する一つの方法として、同一試料について複数の分析所の共同実験により分析値の比較検討を行っている^{17)25)~28)}。ここで分析法を検討した定量元素は、鉄の特性に影響を与える元素を中心に次に示す37元素である。Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hf, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, Zr。そして、これら元素の定量値の合計から鉄の純度を評価²⁾⁷⁾¹⁴⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁵⁾している。

上記の定量元素の中で、C, S, O, Nは試料の燃焼や溶融熱分解によって気体として分離され、赤外線吸収法又は熱伝導度法で定量される。しかし、これら元素は空気中に多く存在し、それが金属試料表面と反応して吸着することで高い定量値を示すことが多い。そのため、試料表面吸着元素の除去法を検討した²⁶⁾。また、試料の燃焼の場合、試料に添加する燃焼促進剤及び燃焼容器からの測定空試験値の低減・除去法を検討した^{29)~31)}。その結果、試料表面吸着炭素の定量が可能になる²⁹⁾とともに、検出限界の低濃度化を図ることができた^{29)~31)}。

更に、Ag, Au, Ge, Sb, Se, Sn, Teは水溶液とした後、還元により金属とし、Pd担体と共沈分離させることで微量濃度域の定量ができた。Ag, Au, Se, Teはアスコルビン酸還元^{32)~35)}、Snはテトラヒドロホウ酸ナトリウム還元³⁶⁾³⁷⁾、Sbはホスフィン酸ナトリウム還元³⁶⁾³⁷⁾、Geはテトラヒドロホウ酸ナトリウム又はホスフィン酸ナトリウムのどちらの試薬による還元³⁶⁾³⁷⁾でも金属になり、担体のPd金属と共沈するため試料の主成分元素から分離できる。Ge, Sb, Se, Sn, Teは一般的に水素化物にして、試料の主成分元素から分離する方法が多く検討されているが、水素化物生成時の共存元素の影響が大きいため、水素化物分離法の適用試料種が少ない。しかし、アスコルビン酸還元によるAg, Au, Se, TeのPd共沈分離法は、Fe, Cr, Ni,

Cu, Alなど数多くの元素を主成分とする各種金属材料に適用できる^{33)~35)}。

ここでは、主に上記の元素の定量法について報告する。そのほかの微量元素の定量方法は、既に詳細な報告^{14)~17)19)}があるのでここでは簡単に述べるにとどめる。

2 微量炭素、硫黄及び酸素の定量

2.1 管状抵抗炉燃焼-赤外線吸収法による炭素の定量

2.1.1 空気巻き込み防止による炭素シグナル²⁹⁾ 燃焼に管状抵抗炉を使用する場合、使用した分析装置(堀場製微量炭素分析装置 EMIA U-511)である管状抵抗炉の構造に起因する、空気巻き込みによって生じる炭素ピーク及び試料からの炭素ピークについて考察した。その結果、空気巻き込みによる炭素ピークは、分析装置の構造を改良することで消去できた。それによって試料表面に吸着した炭素を定量できるようになった。これらの実験は次のようにして行った。

試料は日本鉄鋼認証標準物質微量炭素専用鋼 JSS 1201-1(炭素の認証値 $5 \mu\text{g g}^{-1}$, 日本鉄鋼連盟)を使用した。まず、試料は燃焼促進剤のスズと一緒にセラミック製ポートに入れる。セラミック製ポートはあらかじめ大気雰囲気中 1323 K のマッフル炉で 30 分加熱し、シリカゲルデシケーター中で放冷したものを用いる。これを陽圧酸素気流(80 kPa)の管状抵抗炉(1523 K)に装填し、炉のふたを閉める。このとき、炉内は陽圧酸素気流になっているにもかかわらず、炉内に空気が必ず巻き込まれる³⁸⁾³⁹⁾。したがって、空気に含まれる二酸化炭素(CO_2)や炭素を含む物質が炉内に入るにより、それに相当するシグナルが出現する(Fig. 1 のピーク A)。次いで、試料表面に吸着した炭素(ピーク B)、試料中の炭素(ピーク C)の順に出現する。ピーク D はセラミック製ポートに燃焼促進剤のスズのみを入れた場合の空気巻き込みによるシグナルであり、ピーク A に対応する。

管状抵抗炉のふたを閉じるときに空気が巻き込まれることを防止し、ピーク A 及び D を抑制するために、炉のポート挿入口周辺を窒素雰囲気とするようにチャンバーを取り付け、装置の改良を行った²⁹⁾。改良装置を用い、Fig. 1 のときと同じ実験を行った。しかし、ピーク A 及び D に相当するシグナルは、Fig. 1 に比べ小さくなったものの、空気巻き込みを防止したにもかかわらずなくならなかった。ピーク B 及び C に相当するシグナルは Fig. 1 の場合と同じであった。空気巻き込みからのシグナルと考えられていたピーク A 及び D には、次のような原因も考えられる。つまり、ポートはあらかじめ 1325 K で空焼きし、空气中で室温まで放冷した後を使用するが、放冷中に空気を取り込むことによって、ピーク A 及び D に相当するシグナルを示すというものである。そこで、ポートを窒素チャ

Fig. 1 Profile (1) of carbon signal in a sample by combustion in a tube furnace

—: sample (1 g) and tin (0.5 g);: tin alone (0.5 g); Sample: JSS 1201-1 (steel for determination of carbon, certified carbon content $5 \mu\text{g g}^{-1}$). A sample and boat for combustion were not baked.

Fig. 2 Profile (2) of carbon signal in a sample by combustion in a tube furnace

—: sample (1 g) and tin (0.5 g);: tin alone (0.5 g); Sample: JSS 1201-1 (steel for determination of carbon, certified carbon content $5 \mu\text{g g}^{-1}$). A sample was not baked. A boat for combustion was baked at 1523 K for 1 min in oxygen and then cooled in nitrogen.

ンバーから管状抵抗炉 (1523 K) に入れ, 加熱する。加熱後, ボートを炉から窒素チャンバーに取り出し室温まで放冷する。このボートにスズのみを入れ, または試料とスズの両方を入れたものを再び窒素チャンバーから炉に装填し, 炭素シグナルを測定した。その結果を Fig. 2 に示す。スズのみを入れたものからは, Fig. 2 の点線で示すように, Fig. 1 のピーク D に相当するピークは検出されなかった。但し, これらのシグナルは微弱信号であるのでアンプによる増幅率を大きくしてあるため, 電気的ノイズによるベースラインが揺らいでいるが, 炭素シグナルによるものではない。試料の場合も, Fig. 1 のピーク A に相当するピークはなく, ピーク B に対応するピーク E, 並びにピーク C に対応するピーク F だけが検出された。但し, ピーク E 及び F は Fig. 1 のピーク B 及び C より時間的に早期に出現しているが, これは管状炉にボートを装填し, 炉の入り口のふたを閉めてから装置による測定がスタートするまでは手作業であるため, その作業時間のばらつき, 並びに管状炉内に温度分布の勾配があるため, ボートを常に同一場所に置くことができないなどによるピーク出現時間のばらつきに原因があることによるものと考えられる。以上のことから, Fig. 1 のピーク A 及び D は, ボート装填後の炉のふたを閉じたときに巻き込まれた空気中の炭素分だけでなく, 試料を燃焼させるための容器であるボート

に含まれている炭素分からのシグナルも関与していたことが分かった。なお, Fig. 2 の点線で示した「Tin alone」のシグナルから, 燃焼促進剤として用いたスズには, 検出できるほどの炭素分の汚染がないことも同時に分かった。

2・1・2 試料表面吸着炭素分の定量²⁹⁾ 鉄鋼試料の炭素分析において, 試料表面上の汚染炭素分を除く方法として, 試料を空气中で数分間 673~723 K で加熱する方法⁴⁰⁾⁴¹⁾がある。723 K で 10 分間加熱した試料から得られた炭素のシグナルを Fig. 3 に示す。Fig. 1 のピーク B 及び Fig. 2 のピーク E に対応する試料表面に吸着した炭素によるピークはなく, Fig. 1 のピーク C 及び Fig. 2 のピーク F に対応する試料中の炭素ピーク G だけが認められた。このことは, 試料を加熱することにより, 試料表面に吸着した炭素が除去できることを示している。

Figs. 1~3 の各ピークの大きさを炭素質量に換算したものを Table 1 に示す。炭素質量はそれぞれ 7 回の測定の平均である。但し, 試料量が 1 g であるため, そのまま $\mu\text{g g}^{-1}$ [ppm (m/m)] と読み替えることができる。管状炉へのボート装填時の空気巻き込み防止, 及びややポーラスのセラミック製ボートに空気を取り込まれないようにした場合, 鉄鋼試料表面に吸着した炭素量を精度良く評価することができた。その吸着炭素量は約 $2 \mu\text{g g}^{-1}$ であり, 空

気巻き込みを防止することで精度良く定量できた。また、試料中の炭素に相当するピーク C, F 及び G からの値はいずれも $5 \mu\text{g g}^{-1}$ であり、測定精度も非常に良好であった。このことから、空气中で 10 分間 723 K の加熱で試料表面の吸着炭素分のみが除去され、試料中の炭素は損失しないことが分かった。

2.2 高周波炉燃焼-赤外線吸収法による炭素の定量

2.2.1 試料表面に吸着した炭素の除去 高周波炉による燃焼は管状炉と異なり燃焼速度が速いため、試料表面に吸着した炭素と試料中に含まれる炭素のシグナルは一緒

Fig. 3 Profile (3) of carbon signal in a sample by combustion in a tube furnace

—: sample (1 g) and tin (0.5 g);: tin alone (0.5 g); Sample: JSS 1201-1 (steel for determination of carbon, certified carbon content $5 \mu\text{g g}^{-1}$). The steel was baked at 723 K for 10 min in air. A boat for combustion was baked at 1523 K for 1 min in oxygen and then cooled in nitrogen.

になって測定される。したがって、試料表面に吸着した炭素は分析前に除去しておく必要がある。

試料表面に吸着した炭素の除去は次のようにして行った。セラミック製のつばは、あらかじめ空气中で 10 分以上 1623 K で加熱し、シリカゲルデシケーター中で室温にまで放冷したものを用いる。このつばに燃焼促進剤として粒状タングステン (LECO 製 LECOCEL II HP) 1.5 g 及び粒状スズ 0.5 g を入れ、これを空气中で 973 K のマッフル炉で 10 分加熱する。加熱後のつばを取り出し、約 10 秒放冷した後、まだ熱い燃焼促進剤の上に分析試料を載せ、60 秒間置いてから分析装置 (LECO 製炭素・硫黄同時分析装置 CS 444-LS) にセットし分析する。マッフル炉での加熱は燃焼促進剤に含まれる炭素の空試験値を下げる効果があり、更に試料を熱い燃焼促進剤の上に乗せて加熱することは、Fig. 3 に示した実験と同じように、試料表面に吸着した炭素を除く効果がある。分析試料として東邦亜鉛製高純度電解鉄 Mairon HP を用い、それをファインカッター (材質の主成分は炭化ケイ素) で切り出し、アセトン洗浄しただけのもの、それを更に過塩素酸と酢酸の混合水冷溶液 (Fig. 4)、又は水冷した 6 M 塩酸中で陽極電解研磨したもの、フッ化水素酸、過酸化水素水及び水の混合水冷溶液で化学研磨したもの (Fig. 5) について炭素の定量を行った²⁶⁾。その結果を Table 2 に示す。研磨なしで分析する場合、試料カット時の刃材である炭化ケイ素が試料に食い込むことによる影響が出ているためか、明らかに炭素定量値が高く、微量炭素定量のための試料状態としては不適であった。検討した 3 通りの研磨法による炭素定量値には有意の差はなかった。

純鉄以外の試料である高クロム-鉄合金、金属クロムでは、試料研磨法としては Fig. 4 に示す陽極電解研磨が有効であった。試料の燃焼のためには、高クロム-鉄合金の場合は試料を薄く切りだし (厚さ 1 mm 以下)、金属クロムの場合は鉄を添加することで十分に燃焼させることができた。

2.2.2 燃焼促進剤中に含まれる炭素空試験値の除去

Table 2 に示した分析結果の測定精度は良くない。この原

Table 1 Analytical results of carbon on surface of a sample^{a)} and in a sample^{a)}

Item	C contaminated	C adsorbed on surface of sample		C in sample		
Figure	Fig. 1	Fig. 1	Fig. 2	Fig. 1	Fig. 2	Fig. 3
Peak	D	[(A + B) - D]		C	F	G
Sample mass/g	—	—		1.00	1.00	1.00
C found/ μg		[(3.29 $\pm$ 0.11) - (1.30 $\pm$ 0.20)]				
	1.30 $\pm$ 0.20	= 1.99 $\pm$ 0.23		5.06 $\pm$ 0.07	5.02 $\pm$ 0.05	5.01 $\pm$ 0.05
RSD ^{b)} , %	15.4	11.6		1.4	1.0	1.0

Number of determination: 7 times. a) JSS 1201, C $5 \mu\text{g g}^{-1}$ (certified value).

b) Relative standard deviation

Fig. 4 Flow chart for cleaning of surfaces on a high purity iron by electrolysis in a mixture of perchloric acid and acetic acid

Fig. 5 Flow chart for cleaning of surfaces of a high purity iron by chemical etching in a mixture of hydrofluoric acid, hydrogen peroxide and distilled water

Table 2 Determination of carbon in high-purity electrolytic iron (Mairon-HP^{a)}) after polish of its surface

Method of polish	Electrolysis in a mixture of HClO ₄ -acetic acid	Electrolysis in HCl	Chemical etching in a mixture of HF-H ₂ O ₂ -H ₂ O	Not polished
C found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	3.22 2.92 3.23	3.06 2.91 2.67	1.99 2.58 2.29	13.7 15.0 14.0
Mean/ $\mu\text{g g}^{-1}$	3.21	2.88	2.29	14.2
SD ^{b)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	0.18	0.20	0.30	0.68
RSD ^{c)} , %	5.7	6.8	12.9	4.8

a) Toho Zinc Co., Ltd. b) Standard deviation. c) Relative standard deviation.

Fig. 6 Flow chart for removal procedure of carbon blank in reaction accelerator and a ceramic crucible

因は、燃焼促進剤の炭素空試験値が一定していないためであると考え、この炭素空試験値をできるだけ減少させるための実験を行った。実験法は、先に行った燃焼促進剤中に含まれる炭素の空試験値を減少させる方法と基本的には同じである。しかし、Fig. 6 に示す³⁰⁾ように、マッフル炉の温度を 973 K から 1003 K に上げ、加熱時間を 5 分から 15 分へと延ばすとともに、加熱の 5 分経過ごとに白金線で燃焼促進剤を 10 秒かくはんするところが異なる。かくはんすることにより炭素空試験値が十分に減少した。加熱温度と燃焼促進剤中の炭素空試験値の関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 から、873 K 以上であれば 15 分の加熱で、燃焼促進剤中の炭素空試験値は零になることが分かる。燃焼促進剤を空气中で加熱するため、その中のタンゲステンはほとんどが三酸化タンゲステンになるが、スズの酸化はタンゲステンに比べ遅いため、金属として残っている部分が多

い。

燃焼促進剤をつばに入れ、空气中において 1003 K で 15 分間（但し、加熱 5 分ごとに白金線でかくはんする）加熱する。加熱後、直ちに燃焼促進剤の上に分析試料を 1 分間載せて置く。これを分析装置にセットし、炭素を定量する。そして、試料質量（0.25 から 1.3 g）と定量された炭素質量の間の関係を Fig. 8 に示す。これらの間には良い直線関係が得られた。これは、分析した試料質量の範囲では、その質量にかかわらず試料からの炭素の抽出割合が同じであることを示している。また、直線を外挿した Y 軸との交点は、分析操作における炭素空試験値を表している。その直線の交点はグラフの原点にあることから、本操作により燃焼促進剤中の炭素空試験値が除去できることを確認した。

炭素空試験値を除去した燃焼促進剤を使用して、高純度

Fig. 7 The relationship between the heating temperature and carbon amounts in accelerator

Fig. 8 The relationship between a sample mass and carbon amount in JSS sample

Sample: ●, JSS 1201-1 (steel); ▼, JSS 003-4 (low sulfur iron); ▲, JSS 001-4 (high-purity iron)

Table 3 Analytical results of carbon in high-purity iron

Sample	Certified value/ $\mu\text{g g}^{-1}$	C found [slope in Fig. 8]/ $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD ^{b)} , %	Blank value [Intercept of Y axis]/ μg	Coefficient of correlation
JSS 001-4 (Pure iron)	(2.5) ^{a)}	$2.70 \pm 0.09_5$	3.5	-0.03_2	0.996
JSS 003-4 (Pure iron)	6	$6.21 \pm 0.06_7$	1.1	-0.00_2	1.000
JSS 1201-1 (Steel for determination of C)	5	$5.89 \pm 0.20_8$	3.5	-0.03_4	0.996
LECO 502-231 (High-purity iron)	<8	$2.20 \pm 0.11_4$	5.2	0.00_6	0.995
Mairon HP ^{c)} (High-purity electrolytic iron)	—	$2.24 \pm 0.06_9$	3.1	-0.02_1	0.997
A-iron ^{d)} (High-purity electrolytic iron)	—	$1.42 \pm 0.08_1$	5.7	0.02_3	0.988

Number of determination: 10 times. a): Non-certified value. b): Relative standard deviation. c): Toho Zinc Co., Ltd. d): Produced by K. Abiko.

鉄中の微量炭素を定量した。その結果を Table 3 に示す。Table 3 から分かるように、炭素含有率が微量であるにもかかわらず、定量値はその相対標準偏差が 1~5% と精度が良かった。但し、高純度電解鉄 Mairon HP は、Table 2 に分析値を示したものとロットの異なるものを使用した。

2・3 高周波炉燃焼-赤外線吸収法による硫黄定量における硫黄空試験値の低減化

微量硫黄の定量のために、燃焼促進剤中の硫黄空試験値を下げることを行った。操作法は基本的に炭素定量の場合と類似している。試料の研磨は陽極電解研磨 (Fig. 4), 又は化学研磨 (Fig. 5) で行う。燃焼促進剤は粒状タングステン (LECOCEL II HP) 0.5 g 及び粒状スズ 1.5 g を混合して使う。これらは、炭素の場合 (Fig. 6) と同様に、

空气中 28 分間 1003 K のマッフル炉で加熱してから使用する。但し、加熱中は燃焼促進剤をかくはんすることはしなかった。硫黄空試験値は炭素の場合と違い零とならなかったが、 $1 \mu\text{g}$ 程度のほぼ一定の値に減少させることができた。これは、炭素の測定の場合と同様に、試料質量と定量された硫黄質量の間の直線関係を外挿し、Y 軸との交点から求めることができる (Fig. 9)。この方法による高純度鉄中の硫黄定量結果を Table 4 に示す。これら硫黄空試験値の変動 (σ) の 3 倍を検出限界とすると、その値は $0.15 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。

高周波燃焼-赤外線吸収法で硫黄を定量する場合、試料の燃焼で金属酸化物粉が発生する。これが検出器へ到達し

Fig. 9 The relationship between a sample mass and sulfur amount in JSS sample

Sample: ■, JSS 001-4 (high-purity iron); ▲, LECO 501-078 (low sulfur iron); ●, A-Iron (high-purity electrolytic iron)

ないようにダストトラップで捕集するが、たまった粉末を取り除くために掃除した後のダストトラップは、硫黄のメモリー効果を出現させることから、これを軽減させる必要がある。このため、清掃後は少なくとも 10 から 15 回は予備試料を分析し、分析装置をウォーミングアップしてから使用することが、再現性の良い定量値を得るポイントである。

2.4 酸素定量のための試料研磨の効果

酸素分析のために金属試料を切り出した場合、切り出し条件によって表面酸化の程度が異なるため、そのままでは正確な酸素分析値が得られない。そのために、試料表面を金やすりで研磨する方法、酸による化学研磨や酸性溶液中での電解研磨により試料表面酸化層を取り除く方法が行われる²⁶⁾⁴²⁾。また、試料を黒鉛のつぼに入れヘリウム気流中低温で加熱する方法⁴³⁾や、試料表面をアルゴンスパッタリングする方法⁴⁴⁾により、試料表面酸素を除去することが行われている。

ここでは、同じ高純度鉄試料を 4 分析所で共同実験したときの分析値の推移²⁶⁾について述べる。分析試料は高純度電解鉄 A Iron (RRRH = 1570)、酸素分析装置は LECO 製酸素・窒素同時分析装置 TC-436、検量線作成用試料には LECO 製鋼試料 JAC 001-100 (酸素含有率: $420 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$) を用いた。試料はファインカッターで切りだし、氷冷した濃塩酸中で電解研磨後順次に水洗、エタノール洗浄、アセトン洗浄し、空气中で乾燥して分析試料とした。まず、4 分析所で、上記条件に沿って、それぞれ分析した結果を Table 5 の会合前の項に示す。Table 5 から分かるように、実験方法を規定したにもかかわらず各分析所間の分析値の差は大きい。この原因は試料取り扱い及び分析装置の保守管理にあると考え、4 分析所の分析者が 1 分析所に集まり、試料研磨法の比較実験、分析装置のガス流路に組み込まれている試薬類の点検ポイント、及び試料燃焼チャンバーの清掃などについて実地で確かめた。試料研磨法は Fig. 4 に示した方法、Fig. 4 で用いられている酢酸と

Table 4 Analytical results of sulfur in high-purity iron

Sample	Certified value/ $\mu\text{g g}^{-1}$	S found [slope in Fig. 9]/ $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD ^{a)} , %	Blank value [Intercept of Y axis]/ μg	Coefficient of correlation
JSS 001-4 (Pure iron)	1.9	$1.91 \pm 0.05_4^{*1}$	2.8	1.11	0.987
Leco 501-078 (Low sulfur iron)	—	$1.02 \pm 0.05_7^{*2}$	5.6	1.03	0.997
A-iron ^{b)} (High-purity electrolytic iron)	—	$0.71 \pm 0.03_8^{*3}$	5.4	1.03	0.987

Number of determination: *1; 15 times, *2; 12 times, *3; 10 times. a): Relative standard deviation. b): Produced by K. Abiko.

Table 5 Determination of oxygen in high purity iron (A Iron^{a)}, RRRH = 1570) before and after meeting on a chemical and an electrolytic polish of an analytical sample²⁶⁾

Experiment	Analyst	JA	JE	KS	TU
Before meeting	Polish	Electrolysis in HCl	Electrolysis in HCl	Electrolysis in HCl	Electrolysis in HCl
	Oxygen found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	3.9 ₁	8.7 ₇	3.6	<1
		2.9 ₀	10.5 ₂	3.0	1
		3.4 ₁	8.8 ₀	5.4	<1
	Mean/ $\mu\text{g g}^{-1}$	3.4 ₁ $\pm$ 0.5 ₀	9.3 ₉ $\pm$ 0.9 ₈	4.0 $\pm$ 1.2 ₅	—
After meeting	RSD ^{b)} , %	15	10	31	—
	Polish	Electrolysis in HCl	Coating with 1,10-phenanthroline after chemical etching in HCl	Electrolysis in a mixture of HClO ₄ -acetic acid	Electrolysis in a mixture of HClO ₄ -acetic acid
	Oxygen found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	3.9 ₆	3.7	5.6	5.2 ₁ 3.5 ₈
		5.9 ₆	4.0	4.2	5.1 ₄ 3.6 ₈
			3.6	4.5	2.5 ₈
	Mean/ $\mu\text{g g}^{-1}$	4.9 ₆	3.8 $\pm$ 0.2 ₁	4.8 $\pm$ 0.7 ₄	4.0 ₄ $\pm$ 1.1 ₂
	RSD ^{b)} , %	—	5.5	15	28

a): Produced by K. Abiko. b): Relative standard deviation.

過塩素酸の混酸を塩酸に変えた方法, 及び塩酸中で化学研磨後 1,10-フェナントロリンでコーティングし, 乾燥する方法²⁶⁾である。塩酸を電解液にした方法ではやや高い分析値となり, ほかの 2 方法の定量値はほぼ同じ分析値を得た。それらの結果を基に, 再度各分析所で分析した結果を Table 5 の会合後の項に示す。これらは会合前の分析値に比べれば, 分析所間の分析値がかなり一致してきたことが分かる。ガス分析のように, 装置性能に大きく依存する分析では装置の保守管理が重要であり, また試料取り扱いにも細心の注意が必要であることが分かる。

3 微量元素の化学分離と定量

3.1 Ag, Au, Ge, Sb, Se, Sn, Te の Pd 共沈分離

3.1.1 Ag, Au, Se, Te の定量 微量 Ag は塩化物, Se, Te は水素化物の形で主成分元素から分離され定量されることが多い。また, Au は金属にまで還元され吸光光度法で定量される。しかしここでは, これら元素の還元されやすさを利用して, 金属にまで還元し, Pd を担体とする共沈分離によって 4 元素を同時に分離した。分離後, それぞれの元素は黒鉛炉原子吸光法で定量する^{32)~35)}。このとき, 共沈分離では担体であった Pd は, 黒鉛炉原子吸光法では化学修飾剤となる。この分離/定量法は, 高純度鉄だけでなく, 各種の鉄鋼, 白金族を除く各種非鉄金属中のこれら元素の定量に適用できる。

分析操作を以下に示す。試料 (0.1~1.0 g) を塩酸と硝酸の混酸, 又はフッ化水素酸と硝酸の混酸で加熱分解する。これに, 担体となる Pd 溶液 (Pd として 3 mg) 及び硫酸又は硫酸とリン酸の混酸を添加し, 硫酸白煙が発生するまで加熱し分解酸を除く。冷却後, これを蒸留水で希釈するが, 主成分元素の種類によって, 必要に応じフッ化水素酸, シュウ酸, 酒石酸などを同時に添加し加水分解を防

ぐ。アスコルビン酸 (3.0 g) を固体のまま添加後, 密栓をして室温に 3 時間以上放置し, Pd 共沈させる。生じた金属沈殿を汙過によって分離後, 硝酸 (1.0 ml) と少量の塩酸 (0.2 ml) で溶解する。蒸留水で正確に 10 ml に希釈し, 黒鉛炉原子吸光法で定量する。黒鉛炉原子吸光装置は日立製作所製偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z-9000 であり, 原子化は管状黒鉛炉 (ノンパイロ) を用いて行った。

Pd を含め Ag, Au, Se, Te はアスコルビン酸還元によって金属として沈殿していることを, X 線回折により確認した。

ところで, 共沈の担体として使用する Pd は 99.99% の純度表示があっても, 製造所によっては Ag, Au が不純物として検出されるものがある³⁴⁾³⁵⁾ので, 注意が必要である。但し, Se, Te が検出されるものはなかった。

黒鉛炉原子吸光法における Pd の化学修飾剤としての効果を Fig. 10 に示す。Ag, Au, Se, Te は, それら元素が単独に存在する溶液に比べ, Pd が共存することで測定感度が増大する。Pd 共存の溶液を黒鉛炉に注入後, 更にアスコルビン酸溶液を同じ黒鉛炉に注入し原子吸光を測定した場合, Se, Te の感度は更に増大したが, Au については変化なく, Ag はむしろ吸光度が減少した。Fe 共存のデータは, 鉄試料中のこれら 4 元素を分離しないで定量することを想定した場合のものであり, Ag 以外の元素は定量元素が単独に存在する溶液に比べ吸光度が減少している。このことから, これら測定元素を Pd 共沈分離し, 得られた沈殿を酸分解して Pd が共存する溶液とした後, 黒鉛炉原子吸光分析する方法では高感度な測定が期待できる。

Ag, Au, Se, Te の吸光度は鉄の存在の有無で変化すると同様に, 各種の共存元素が存在する場合, 吸光度がそれぞれ影響されることが予想される。そのため, 各種の共存元素が存在する場合も, Ag, Au, Se, Te はそれら元素か

Fig. 10 Effect of chemical modifiers for atomic absorption of Se, Te, Au and Ag by ET-AAS

Se = 0.1, Te = 0.1, Au = 0.04, Ag = 0.02 $\mu\text{g ml}^{-1}$ in a mixture of 1.4 M HNO_3 -0.24 M HCl

ら分離したほうが良い。そこで、鉄鋼を構成する主な13種類の金属元素からSe, TeをPd共沈分離し、黒鉛炉原子吸光法で測定した。更に、これら金属元素溶液中にSe, Teを一定量添加し、それらが定量的に分離・測定されるか否かを検討した。それらの結果をTable 6に示す。Se, Teは検討した金属元素溶液から定量的に検出されることが分かる。同様に、Ag, Auについて、10種類の金属元素からPd共沈分離し、黒鉛炉原子吸光法で定量した結果をTable 7に示す。これらTable 6及び7には、試料の分解酸、Pd共沈時の液性を一緒に表示してある。実試料分析の結果をTable 8及び9に示す。これらの結果から、Se, Te, Ag, Auは各種金属元素が共存する場合でも、本操作により定量的に分離・測定されることが分かる。

3.1.2 Ge, Sb, Snの定量 黒鉛炉原子吸光法により高純度鉄中のGe, Sb, Snを定量することを目的として、これら元素の単独の溶液、この溶液に鉄又はPdなどを共存させたときの吸光度変化をFig. 11に示す。これら元素の吸光度は鉄の共存で減少する。これに更にPdを共存させても吸光度の増大はほとんど認められなかった。一方、Pdが単独で共存することで吸光度は増大する。Pdを共存

Table 6 Recoveries of selenium and tellurium in synthetic solutions containing metal matrices

Metal	Acid for dissolution	Acid for coprecipitation	Se			Te		
			Added/ μg	Found/ μg	Recovery, %	Added/ μg	Found/ μg	Recovery, %
Al	HCl	H_2SO_4	1.04	1.08	102	1.09	1.11	99.1
			—	0.02	—	—	0.03	—
Co	HNO_3	H_2SO_4	1.04	2.53	102	1.09	1.09	100
			—	1.47	—	—	<0.01	—
Cr	HCl	H_2SO_4	1.04	1.08	102	1.09	1.11	102
			—	0.02	—	—	<0.01	—
Cu	HNO_3	H_2SO_4	1.04	1.25	99.0	1.09	1.36	104
			—	0.22	—	—	0.23	—
Fe	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	1.04	1.04	100	1.09	1.08	99.1
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
Mn	HNO_3	H_2SO_4	1.04	1.02	98.1	1.09	1.07	98.2
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
Mo	HNO_3	H_2SO_4	1.04	1.06	102	1.09	1.07	98.2
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
Nb	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{oxalic acid}$	1.04	1.03	99.0	1.09	1.05	96.3
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04	1.06	102	1.09	1.08	99.1
Ni	HNO_3	H_2SO_4	1.04	1.06	102	1.09	2.29	101
			—	0.02	—	—	1.19	—
Ti	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	H_2SO_4	1.04	1.06	102	1.09	1.12	101
			—	<0.02	—	—	0.02	—
V	HNO_3	H_2SO_4	1.04	1.05	101	1.09	1.08	99.1
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
W	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	1.04	1.08	102	1.09	1.06	97.2
			—	0.02	—	—	<0.01	—
Zr	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	H_2SO_4	1.04	1.03	99.0	1.09	1.05	96.3
			—	<0.02	—	—	<0.01	—

Sample weight: Fe, Ni 1 g, the others 0.5 g. Mo, V; ascorbic acid 3 g was used.

Table 7 Recoveries of gold and silver in the sample solution containing several metals

Metal	Acid for dissolution	Acid for coprecipitation	Au			Ag		
			Added/ μg	Found/ μg	Recovery, %	Added/ μg	Found/ μg	Recovery, %
Al	HCl	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.200	98.0	0.101	0.101	100
			—	<0.003	—	—	<0.002	—
Co	HNO ₃	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.199	97.5	0.101	0.099	98.0
			—	<0.003	—	—	<0.002	—
Cr	HCl	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.199	97.5	0.101	0.104	97.0
			—	<0.003	—	—	0.006	—
Cu	HNO ₃	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.263	105	0.101	0.264	104
			—	0.049	—	—	0.159	—
Fe	HNO ₃ + HCl	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.199	97.5	0.101	0.098	97.0
			—	<0.003	—	—	<0.002	—
Mn	HNO ₃ + HCl	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.199	97.5	0.101	0.145	102
			—	<0.003	—	—	0.042	—
Mo	HNO ₃ + HCl	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.198	97.1	0.101	0.101	100
			—	<0.003	—	—	<0.002	—
Ni	HNO ₃	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.197	96.6	0.101	0.126	97.0
			—	<0.003	—	—	0.028	—
V	HNO ₃ + HCl	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.200	98.0	0.101	0.098	97.0
			—	<0.003	—	—	<0.002	—
Zn	HNO ₃	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.204	0.207	101	0.101	0.107	103
			—	0.004	—	—	0.003	—

Sample weight: Fe, Ni; 1 g, Cu; 0.010 g for determination of Ag, the others; 0.5 g.

Table 8 Determination of trace amounts of Se and Te in several samples

Sample	Method	Se			Te			n
		Certified value/ μg g ⁻¹	Found/ μg g ⁻¹	RSD, %	Certified value/ μg g ⁻¹	Found/ μg g ⁻¹	RSD, %	
Ultra high-purity iron ^{a)}	A	—	<0.02	—	—	<0.01	—	1
NIST SRM 364 ^{b)}	A	(2.1) ^{d)}	2.11 ± 0.03 ₃	1.6	(2) ^{d)}	1.99 ± 0.03 ₈	1.9	4
NIST SRM 898 ^{c)}	B	2.00	1.97 ± 0.01 ₃	0.6 ₆	0.54	0.55 ± 0.00 ₈	1.4	5
	C	—	1.99 ± 0.01 ₅	0.7 ₅	—	0.55 ± 0.00 ₈	1.4	5

a) Mairon HP (Toho Zinc Co. Ltd.). b) NIST SRM-364; Low alloy steel; Fe balance, Mn 0.255%, Cu 0.249%, Ni 0.144%. c) NIST SRM-898; "Tracealloy" B; Ni base high-temperature alloy; Ni balance, Cr 12%, Co 8.5%, Al 2%, Ti 2%, W 1.75%, Hf 1.2%, Nb 0.9%, Zr 0.1%. d) Non-certified value. Method A: HNO₃-HCl dissolution, H₂SO₄-H₃PO₄ fume; Method B: HNO₃-HF dissolution, H₂SO₄ fume, tartaric acid 2 g added; Method C: HNO₃-HF dissolution, H₂SO₄ fume, HF 5 ml added

Table 9 Determination of trace amounts of gold and silver in several samples

Sample	Au			Ag		
	Certified value/ μg g ⁻¹	Content/ μg g ⁻¹	RSD, %	Certified value/ μg g ⁻¹	Content/ μg g ⁻¹	RSD, %
Ultra high-purity iron ^{a)}	—	<0.003	—	—	<0.002	—
High-purity iron ^{b)}	—	1.53 ± 0.02 ₈	1.8	—	<0.002	—
NIST SRM 364 ^{c)}	1	0.91 ± 0.01 ₄	1.5	(0.2) ^{f)}	0.16 ± 0.00 ₄	2.5
NIST SRM 363 ^{d)}	5	3.90 ± 0.06 ₄	1.6	37	—	—
NIST SRM 2165 ^{e)}	—	<0.003	—	2	1.85 ± 0.07 ₃	3.9

a) Mairon HP (Toho Zinc Co. Ltd.). b) Iron melted in a cold crucible lined with gold. c) NIST SRM-364; Low alloy steel; Fe balance, Mn 0.255%, Cu 0.249%, Ni 0.144%. d) NIST SRM-363; Low alloy steel; Fe balance, Mn 1.50%, Cr 1.31%, V 0.31%. e) NIST SRM-2165; Low alloy steel; Fe balance, Mn 0.144%. f) Non-certified value.

させた溶液に, 更に Mg 又は Cu を共存させた場合, 吸光度が減少するためこれら元素の共存は好ましくない. このことから, Ge, Sb, Sn は鉄から分離し, Pd が共存した

溶液とすることが望ましいことが分かる. そこで, 鉄中の Ge, Sb, Sn を金属の形で Pd 共沈分離し, 黒鉛炉原子吸光度で定量することを検討した.

Fig. 11 Effect of chemical modifiers for atomic absorption of Ge, Sb and Sn by ET-AAS

Ge, Sb and Sn = 0.1 µg ml⁻¹

分析操作を以下に示す³⁶⁾³⁷⁾。鉄試料 1.0 g を塩酸と硝酸の混酸で加熱分解する。これに、硫酸又は硫酸とリン酸の混酸を添加し、硫酸白煙が発生するまで加熱することで分解酸を除く。蒸留水と EDTA-Na 塩を添加し、水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を 4 にした後、煮沸することで Fe-EDTA 錯体を生成させる。冷却後、Sb, Ge を共沈させる場合は水酸化ナトリウムで pH を 7 にし、担体である Pd 溶液 (Pd として 3 mg) を添加し、ホスフィン酸ナトリウム溶液を添加し 3 時間以上室温放置する。Sn, Ge を共沈させる場合は水酸化ナトリウムで pH を 10 にし、担体である Pd 溶液 (Pd として 3 mg) を添加し、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を添加し 4 時間以上室温放置する。これによって Pd 共沈した金属を濾過によって分離後、硝酸 (1.0 ml) と少量の塩酸 (0.2 ml) で溶解する。蒸留水で正確に 10 ml に希釈し、黒鉛炉原子吸光法で定量

する。

Sb, Ge, Sn のそれぞれの溶液について、種々の還元剤を使用したときのこれら元素の Pd 共沈で定量された割合を Table 10 に示す。Table 10 から、Se, Te, Ag, Au の還元を使用したアスコルビン酸では共沈は起こらず、ホスフィン酸ナトリウムやテトラヒドロホウ酸ナトリウムは、酸性溶液からでは Sb, Ge, Sn が水素化物として揮散し損失するためか定量されない。しかし、pH を中性からアルカリ性にするこで、これら元素は還元され金属として Pd 共沈分離された。

鉄溶液に Sb, Ge, Sn のそれぞれの溶液を添加した合成試料溶液を使い、この溶液からこれら元素が定量的に分離され、定量されることを Table 11 に示す。鉄溶液作製の鉄中の Sb 及び Ge は、本実験での測定下限以下の含有率であったが、Sn は十分定量できる程度に存在した。高純度鉄中のこれら元素を定量した結果を Table 12 に示す。

3・2 P, As の水酸化ベリリウム共沈分離⁴⁵⁾⁴⁶⁾

分析試料を酸分解後、P, As を十分酸化して正リン酸及びヒ酸の状態にする。これら元素以外の共存元素を EDTA 錯体とした後、ベリリウム溶液を加えアンモニアアルカリ

Table 10 Recoveries of Sb, Ge, Sn by Pd co-precipitation using several reductants

Reductants	Recovery		
	Sb, %	Ge, %	Sn, %
Ascorbic acid ^{a)}	N.D.	N.D.	N.D.
NaHSO ₃ -hydrazine sulfate ^{a)}	N.D.	N.D.	N.D.
NaPH ₂ O ₂ ^{a)}	N.D.	N.D.	N.D.
NaPH ₂ O ₂ -pH 4.0	3.45	19.7	19.2
NaPH ₂ O ₂ -pH 7.0	101	96.9	41.1
NaBH ₄ ^{a)}	N.D.	N.D.	N.D.
NaBH ₄ -pH 7.0	2.35	51.0	85.1
NaBH ₄ -pH 10.0	15.6	97.5	99.8
Zn metal ^{a)}	69.4	90.2	103

N.D.: not detected. a) Without pre-reduction by ascorbic acid and without addition of EDTA-Na.

Table 11 Determination of Sb, Ge and Sn in a mixed solution

Reductant	Major element + element added	Added/ µg	Found/ µg	Recovery, %	RSD, %	n
NaPH ₂ O ₂	Fe 1 g + Sb	1.05	1.05 ± 0.01 ₄	100	1.3	6
	Fe 1 g	—	<0.02	—	—	4
	Fe 1 g + Ge	1.00	0.98 ± 0.00 ₆	98	0.6	6
	Fe 1 g	—	<0.01	—	—	4
NaBH ₄	Fe 1 g + Sn	1.02	2.33 ± 0.00 ₉	98	0.4	5
	Fe 1 g	—	1.33 ± 0.04 ₄	—	3.3	4
	Fe 1 g + Ge	1.00	1.01 ± 0.00 ₆	101	0.6	5
	Fe 1 g	—	<0.01	—	—	4

n: Number of determination.

Table 12 Determination of trace amounts of Sb, Ge and Sn in pure irons

Sample	Reductant	Element	Reference ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	Found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD, %	n
Pure iron (JSS 001-4)	NaPH ₂ O ₂	Sb	—	$0.19 \pm 0.01_1$	5.8	5
		Ge	—	$0.05 \pm 0.00_6$	12	5
		Sn	<0.4	$0.29 \pm 0.00_6$	2.0	5
Pure iron (JSS 002-4)	NaBH ₄	Ge	—	$0.06 \pm 0.00_6$	10	5
		Sb	<1	$0.55 \pm 0.03_3$	6.0	5
	NaBH ₄	Ge	—	$0.57 \pm 0.01_8$	3.2	5
		Sn	<1	$0.64 \pm 0.03_4$	5.3	5
		Ge	—	$0.59 \pm 0.02_4$	4.1	5

a) Non-certified value. n: Number of determination.

溶液とし, 水酸化ベリリウム $\text{Be}(\text{OH})_2$ を担体とし, リン酸アンモニウムベリリウム BeNH_4PO_4 及びヒ酸アンモニウムベリリウム $\text{BeNH}_4\text{AsO}_4$ を共沈させる. これらの分離法は, EDTA でマスキングされる試料であれば基本的に適用できる⁴⁷⁾. 分離したリンはモリブドリン酸青吸光光度法などで定量する¹⁵⁾. ヒ素は Pd 共沈分離と一緒に共沈した P から分離するために, 更にアルシン AsH_3 として気化分離後モリブドヒ酸青吸光光度法で定量する⁴⁶⁾.

3.3 V, Hf, Mo, Nb, Ga, Zr, Ti のクペロン沈殿分離

古くから利用されている方法である. 高純度鉄中のこれらの元素の分離に適用するための詳細な沈殿条件を検討⁴⁸⁾した. クペロンで沈殿させるときの液性である塩酸濃度が, これら元素の沈殿分離の割合に大きな影響を与えることが分かった. 分離後は誘導結合プラズマ発光分析法により各元素を定量する.

3.4 B, Si の気化分離

ホウ素を分離するためトリメチルホウ酸として気化分離する方法は, 広く利用されている方法である. しかし, 蒸留及びそれに続く流出液の蒸発・乾燥に時間を要し実験能率が悪かった. これを改良し, 蒸留と流出液の蒸発・乾燥を同時に行い実験能率を上げた¹⁵⁾⁴⁹⁾. 分離後のホウ素は高感度定量法であるクルクミン吸光光度法で定量¹⁵⁾する.

3.5 Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn 定量のための 4-メチル-2-ペンタノンによる鉄抽出分離¹⁴⁾¹⁶⁾

4-メチル-2-ペンタノンによる鉄抽出分離は広く検討された方法である. しかし, 純度が 99.999% に近い鉄中の微量元素を定量するために, この方法を適用した例はない. 検討の結果, これら各元素は $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 以下の含有率でも定量的に鉄から分離でき, 測定可能であることが分かった. 但し, 鉄抽出の際, 水溶液に溶け込んだ 4-メチル-2-ペンタノンを除去するために, 微量元素が存在している水溶液

Fig. 12 Effect of phosphoric acid concentration on the absorbance of tin in iron solution

Solution: Sn $0.1 \mu\text{g ml}^{-1}$, Fe 10 mg ml^{-1} , HNO_3 1.4 M, HCl 1.2 M; Ashing temperature: 1300°C

相を硝酸と過塩素酸の混酸で加熱白煙処理すると, Cr の損失が認められる. このため硝酸と硫酸の混酸で加熱白煙処理するほうが良い¹⁶⁾. また, ガス成分を考慮した上での純度が 99.999% に近い鉄といえども, これに含まれる Al, Cr, Ti は介在物を作るためか, 必ず酸不溶性成分が検出される¹⁶⁾²¹⁾²⁵⁾. したがって, これら介在物は汙過して溶液と分離し, フッ化水素酸で加熱処理した後硫酸水素カリウム溶融分解することで, 水溶液化し定量しなければならない.

4 高純度鉄などの中の微量 Sn の黒鉛炉原子吸光法による定量⁵⁰⁾

試料を酸で加熱分解後, 定量元素を分離することなく溶

Table 13 Determination of trace amounts of Sn in high purity iron and steel

Sample	Sample taken/ g	Fe added/ g	Sn				Certified value/ $\mu\text{g g}^{-1}$
			Added/ μg	Found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Recovery, %	RSD, %	
High purity iron ^{a)}	1.0			0.3 ₇			2
Pure iron ^{b)}	A	1.0		0.7 ₃		9.1	4
	B	1.0		1.0 ₂		11.0	4
Iron-9chromium Alloy ^{c)}	A	1.0		1.4 ₇		5.81	4
	B	1.0		1.5 ₁		5.31	4
Stainless steel ^{d)}		1.0	—	8.3 ₈	—	1.23	4
		1.0	4.9 ₉	13.5	103	1.53	4
		1.0	9.9 ₇	18.5	102	1.08	4
Low alloy steel ^{e)}	A	1.0	—	3.8 ₆	—	1.71	4
		1.0	1.0 ₀	4.9 ₀	104	1.37	4
		1.0	4.9 ₉	9.0 ₄	104	0.62	4
	B	0.1	0.9	64.8		3.58	4
		0.25	0.75	62.3		2.53	4
		0.5	0.5	60.3		0.51	4
							65

n: Number of determination.

a) JSS 001-4. b) A: Johnson Matthey iron powder (99.99%), B: Mairon HP(Toho Zinc Co.Ltd.). c) A: Fe-9Cr, B: Fe-9Cr-0.1C.

d) JSS 654-10; Fe balance, Cr 16.18%, Si 0.45%, Mn 0.44%, Ni 0.39%. e) A: JSS 154-12; Fe balance, Cr 1.93%, Mn 1.16%, Ni 0.51%. B: JSS 168-7; Fe balance, Mn 0.43%.

液から直接測定する方法を Sn について検討した。試料は硝酸と塩酸の混酸で加熱分解後リン酸を添加し、Sn を黒鉛炉原子吸光法で定量する。ところで、試料分解酸中の塩酸の割合が増えるとともに Sn 吸光度が減少する。そこで、鉄の共存量及び混酸量を一定にし、リン酸の添加量を変化させたときの Sn 吸光度の変化を検討し、その結果を Fig. 12 に示す。Fig. 12 からリン酸の添加量の増加とともに Sn の吸光度が増大していき、ある量以上からは吸光度は一定になった。このことから、リン酸は Sn の原子吸光測定のための化学修飾剤の働きをしていることが分かる⁵¹⁾⁵²⁾。硫酸について、同様の検討を行ったがほとんど効果は認められなかった。Fe にいろいろの元素をそれぞれ共存させた場合、30% の Cr や Ni、20% の Co や Mn、10% の Mo、V 及び W、5% の Cu や Ti などは影響を与えなかった。

高純度鉄や鋼中の Sn の定量結果を Table 13 に示す。

5 ま と め

以上に記述した分析方法を使って高純度鉄を分析した結果、及び定量限界（バックグラウンドシグナル又は空試験シグナルの変動の 3 倍相当量）を Table 14 に示す。定量元素数は 33 であるが、Table 14 に示した元素の上から順に、Co、Cu、Ni、As、B、P、Si、W、C、S、O の 11 元素は定量値を得ることができた。それ以外の元素は定量限界以下であった。定量限界以下の元素はその含有率で存在していると仮定し、33 元素の含有率を合計すると 12.551 $\mu\text{g g}^{-1}$ となる。つまり、不純物元素量を最大に見積もってもこの程度であることから、高純度鉄は 99.99874% より

純度が良く、現段階では超高純度鉄と言えるものである。

文 献

- 1) 安彦兼次: 日経サイエンス (Scientific American 日本版), **30**, 32 (2000).
- 2) S. Takaki, K. Abiko: *Mat. Trans. JIM*, **41**, 2 (2000).
- 3) K. Abiko, T. Nakajima, N. Harima, S. Takaki: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **167**, 347 (1998).
- 4) K. Abiko: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **160**, 285 (1997).
- 5) K. Abiko: "Ultra High Purity Base Metals, Proceedings of UHPM-94", Edited by K. Abiko, K. Hirokawa, S. Takaki, p. 1 (1995), (The Japan Institute on Metals).
- 6) 大長利和, 安彦兼次: までりあ, **34**, 279 (1995).
- 7) 安彦兼次: までりあ, **33**, 11 (1994).
- 8) 高木清一, 安彦兼次: "高純度化技術大系 第 3 巻 高純度物質製造プロセス", 大矢晴彦監修, p. 522 (1997), (フジ・テクノシステム).
- 9) 高木清一: までりあ, **33**, 6 (1994).
- 10) 多田格三, 水池 敦: "超微量成分分析—高純度金属・半導体", p. 43 (1971), (産業図書).
- 11) JIS ハンドブック 40, 金属分析鉄鋼編, (1998), (日本規格協会).
- 12) JIS ハンドブック 41, 金属分析非鉄編, (1998), (日本規格協会).
- 13) "Annual Book of ASTM Standard 2000, Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures", Volume 03. 05, Analytical Chemistry for Ores and Related Materials(I): E32 to E354. And Volume 03. 06, Analytical Chemistry for Ores and Related Materials (II): E356 to latest.
- 14) 高田九二雄: までりあ, **33**, 84 (1994).
- 15) 高田九二雄: までりあ, **33**, 307 (1994).
- 16) 庄子 勉: 東北大学金属材料研究所技術部技術研究報告, **16**, 133 (1995).
- 17) K. Hirokawa, K. Takada: "Ultra High Purity Base

Table 14 Determination of trace amounts of elements in high purity iron²⁾ melted in a cold crucible induction furnace

Element	Determined/ μg g ⁻¹	Limit of determination/ μg g ⁻¹	Analytical method	Chemical separation method
Al	<0.4	0.4	ICP-AES	Extraction of Fe with
Ba	<0.1	0.1	〃	4-methyl-2-pentanone
Ca	—	0.1	〃	〃
Co	0.6	0.1	〃	〃
Cr	<0.5	0.5	〃	〃
Cu	0.2	0.1	〃	〃
Mg	<0.02	0.02	〃	〃
Mn	<0.01	0.01	〃	〃
Ni	0.2	0.1	〃	〃
Ti	<0.2	0.2	〃	〃
Zn	<0.1	0.1	〃	〃
Ga	<0.3	0.3	〃	Precipitation with cupferron
Hf	<0.07	0.07	〃	〃
Mo	<0.3	0.3	〃	〃
Nb	<0.04	0.04	〃	〃
Ta	<0.9	0.9	〃	〃
V	<0.03	0.03	〃	〃
Zr	<0.07	0.07	〃	〃
Bi	<0.1	0.1	Graphite furnace AAS	Extraction of Fe with
Cd	<0.001	0.001	〃	4-methyl-2-pentanone
Pb	<0.03	0.03	〃	〃
Ag	—	0.003	〃	Pd-coprecipitation
Au	—	0.002	〃	〃
Ge	—	0.01	〃	〃
Sb	—	0.02	〃	〃
Sn	—	0.03	〃	〃
Se	<0.04	0.04	〃	〃
Te	<0.02	0.02	〃	〃
Sn	<0.5	0.5	〃	(no separation)
As	1.4	0.3	Spectrophotometry	Be(OH) ₂ -coprecipitation-
			〃	AsH ₃ gas separation
B	0.12	0.048	〃	Tri-methyl borate gas separation
P	0.3	0.1	〃	Be(OH) ₂ -coprecipitation
Sb	<0.3	0.3	〃	Extraction
Si	1	1	〃	SiF ₄ gas separation
W	1	1	〃	Extraction
C	0.6	0.05	Combustion/IR absorption	CO ₂ gas separation
S	0.8	0.1	〃	SO ₂ gas separation
O	1.9	0.1	Inert gas fusion/ IR absorption	CO gas separation
H	—	0.01		H ₂ gas separation
N	<0.4	0.4	Inert gas fusion/ Thermal conductivity	N ₂ gas separation
Total	<12.551			

Metals, Proceedings of UHPM-94, Edited by K. Abiko, K. Hirokawa, S. Takaki, p. 161 (1995), (The Japan Institute on Metals).

18) K. Takada: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **160**, 561 (1997).

19) 高田九二雄: “最先端分析技術とその応用”, 田口勇編, p. 231 (1995), (アグネ技術センター).

20) 中村 靖: “最先端分析技術とその応用”, 田口 勇編, p. 245 (1995), (アグネ技術センター).

21) 高田九二雄: “最新の分離・精製・検出法—原理から応用まで”, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 中村 洋監修, p. 490 (1997), (エヌ・ティ・エス).

22) 佐山恭正, 林部 豊: “最新の分離・精製・検出法—原理から応用まで”, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 中村 洋監修, p. 506 (1997), (エヌ・ティ・エス).

23) M. Saeki: “*Ultra High Purity Base Metals, Proceedings of UHPM-94*”, Edited by K. Abiko, K. Hirokawa, S.

Takaki, p. 171 (1995), (The Japan Institute on Metals).

24) Y. Nakamura: “*Ultra High Purity Base Metals, Proceedings of UHPM-94*”, Edited by K. Abiko, K. Hirokawa, S. Takaki, p. 161 (1995), (The Japan Institute on Metals).

25) K. Takada, I. Inamoto, T. Okano: *Microchem. J.*, **49**, 291 (1994).

26) K. Takada, Y. Morimoto, K. Yoshioka, Y. Murai, K. Abiko: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **167**, 389 (1998).

27) K. Hirokawa: “*Ultra High Purity Base Metals, Proceedings of UHPM-94*”, Edited by K. Abiko, K. Hirokawa, S. Takaki, p. 520 (1995), (The Japan Institute on Metals).

28) K. Hirokawa, Y. Nakamura, K. Abiko, J. Le Coze: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **160**, 557 (1997).

- 29) K. Takada, T. Ashino, K. Wagatsuma: *Anal. Sci.*, **13**, 867 (1997).
- 30) T. Ashino, K. Takada, Y. Morimoto, H. Yasuhara, M. Kurosaki, K. Abiko: *Mat. Trans. JIM*, **41**, 47 (2000).
- 31) K. Takada, T. Ashino, Y. Morimoto, H. Yasuhara, M. Kurosaki, K. Abiko: *Mat. Trans. JIM*, **41**, 53 (2000).
- 32) T. Ashino, K. Takada, K. Hirokawa: *Anal. Chim. Acta*, **297**, 443 (1994).
- 33) T. Ashino, K. Takada: *Anal. Chim. Acta*, **312**, 157 (1995).
- 34) T. Itagaki, T. Ashino, K. Takada: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **368**, 344 (2000).
- 35) 芦野哲也, 板垣俊子, 高田九二雄, 広川吉之助: 有害試薬を用いない新高感度分析技術シンポジウム資料, p. 9 (2000), (日本鉄鋼協会).
- 36) T. Ashino, K. Takada: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 577 (1996).
- 37) 芦野哲也, 高田九二雄: 有害試薬を用いない新高感度分析技術シンポジウム資料, p. 16 (2000), (日本鉄鋼協会).
- 38) 伴 弘一: まてりあ, **33**, 391 (1994).
- 39) 高田九二雄, 今野栄行: 東北大学金属材料研究所共通施設技術研究報告, **15**, 37 (1993).
- 40) 猪熊康夫: 材料とプロセス, **6**, 1290 (1993).
- 41) JIS G 1211, 鉄及び鋼—炭素定量法 (1995).
- 42) H. Yasuhara, M. Shimura, K. Yoshioka: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **160**, 575 (1997).
- 43) T. Ise, Y. Nuri, Y. Kato, T. Ohishi, H. Matsunaga: *ISIJ International*, **38**, 1362 (1998).
- 44) 安原久雄, 志村 眞, 吉岡啓一, 安彦兼次, 岩井秀夫, 新井田 隆: 材料とプロセス, **13**, 663 (2000).
- 45) 檀崎祐悦, 細谷 稔, 佐瀬正彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, T23 (1983).
- 46) 細谷 稔, 石黒三岐雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 263 (1991).
- 47) 板垣俊子, 石黒三岐雄, 高田九二雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 569 (1994).
- 48) Y. Danzaki: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **356**, 143 (1996).
- 49) M. Hosoya, K. Tozawa, K. Takada: *Talanta*, **33**, 691 (1986).
- 50) 板垣俊子, 庄子 勉, 高田九二雄: 有害試薬を用いない新高感度分析技術シンポジウム資料, p. 23 (2000), (日本鉄鋼協会).
- 51) 小林 剛, 井出邦和, 須藤恵美子: 金属誌, **46**, 603 (1982).
- 52) 小林 剛, 鯨井 脩, 広瀬文雄, 大河内春乃: 金属誌, **47**, 676 (1983).

要 旨

最近, 従来の純鉄と異なる特性を示す極めて純度の高い鉄が作製されている. その特性は, 鉄中の不純物元素濃度が低減され, $\mu\text{g g}^{-1}$ [ppm (m/m)] オーダーを切るようになったことと関係している. このような鉄中の 37 種類の超微量元素について化学分離を中心とした分析法を検討した. 更に, それら分析法を各種の鋼, 鉄-クロム合金, 非鉄金属試料にも適用した. 炭素は燃焼-赤外線吸収法で定量するが, 炭素空試験値の除去及び試料表面に吸着した炭素を除去できたので $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ オーダーの炭素が定量できるようになり, 更に鉄試料の表面吸着炭素が定量可能になった. 硫黄も炭素の場合と同様に測定空試験値を減少させることができた. 酸素は, 試料洗浄などについて共同実験を行い, 分析所間の分析値の差をほとんどなくすることができた. Ag, Au, Se, Te は還元し, Pd 共沈法により主成分元素から分離できる. この方法は多種類の金属や合金試料に適用できる. P, As は水酸化ベリリウム共沈分離するが, この方法は主成分が EDTA でマスクされる元素から成る試料に適用できる. V, Hf, Mo, Nb, Ga, Zr, Ti はクペロン沈殿分離, B, Si は気化分離, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn は 4-メチル-2-ペンタノンによる抽出で試料主成分の鉄を分離することができる. 分離された微量元素は誘導結合プラズマ発光分析法, 黒鉛炉原子吸光法, 吸光光度法によって定量する. 以上の定量法による定量限界はほとんどの元素で $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ であった. 超高純度鉄中の 33 種類の超微量元素をこれらの化学分離/分光分析法によって定量した場合, 定量値及び定量下限以下の元素は定量下限値を含有しているものとし, それらを合計すると $12.551 \mu\text{g g}^{-1}$ となった. このことから分析した超高純度鉄は少なくとも 99.9987% の純度を持ち, それ以上の純度があるものと評価できた.