テクニカルレター

誘導結合プラズマ発光分析法によるホウ素を含む合金分析 のための溶液化

檀崎 祐悦^{®1}, 我妻 和明¹

Dissolution for the analysis of alloys containing boron by inductively coupled
plasma optical emission spectrometry

Yûetsu DANZAKI¹ and Kazuaki WAGATSUMA¹

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

(Received 5 September 2003, Accepted 4 March 2004)

This paper presents dissolution methods of several B-containing alloys to determine the amounts of B accurately by ICP-OES. It should be principally noted that boron is easily volatilized when the samples are dissolved in acid solutions, which may cause a serious error of the analytical result. Fe-B, Mn-Al-B, and Al-Pd-Mn-B alloy samples (30 mg) were dissolved in TEFE beakers by heating in 25 ml of an acid mixture: $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 2 : 5$. A Nd-Fe-B-Si alloy sample (100 mg) was dissolved in a TEFE beaker by heating in 30 ml of an acid mixture: $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 2 : 5$ and 4 ml of NaOH solution (8 mg/ml). The NaOH addition can prevent Si in the solution from precipitating because silicic acid can be dissolved in alkaline solutions. An Fe-Co-Nd-B alloy sample (30 mg) was dissolved in a TEFE beaker by heating in 30 ml of an acid mixture: $\text{HNO}_3 : \text{gliceline} : \text{H}_2\text{O} = 15 : 0.3 : 14.7$. A Nb-B alloy sample (100 mg) was dissolved in a polypropylene flask in 30 ml of HNO_3 (1 + 1) and 2 ml of HF at room temperature. An Fe-Zr-Co-Ni-B sample (50 mg) was dissolved in a polypropylene flask in 35 ml of an acid mixture: $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{gliceline} : \text{H}_2\text{O} = 15 : 2 : 0.1 : 17.9$ at room temperature. Ni-Al-Hf-B and Ni-Al-Ta-B alloy samples (40 mg) were dissolved in a TEFE beaker by heating in 35 ml of an acid mixture: $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 15 : 2 : 18$ and 5 ml of mannitol (1 w/v%).

Keywords : B-containing alloys; dissolution method; ICP-OES.

1 緒 言

非晶質合金は、構成元素の無秩序な原子配列に起因して優れた機械的・化学的性質を示すため、新しい機能性材料として広範に研究開発が推進されている¹⁾。Bは非晶質化を促進する元素として多くの合金系に添加されており、その含有量の制御は材料物性等の基礎的研究や工業的実用化のために必要であり、その基盤情報としての化学分析値は重要な役割を果たしている。

組成分析を誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) で

行う場合、合金を適正に溶液化する必要がある。Bを含む合金を溶液化するとき、最も留意すべきは酸分解時のBの揮散である。通常の溶解操作ではBの揮散を抑制するために H_3PO_4 あるいはマンニットなどを添加している。また従来の研究では、試料の種類に応じて様々な溶解方法が提案されている。例えば、Stashkovaは鋼試料を H_3PO_4 - HCl - HNO_3 で溶解し H_2SO_4 を加え白煙まで加温濃縮している²⁾。また、Parasharらは高純度Siを HNO_3 -HF-マンニットで溶解している³⁾。更に、DanzakiらはポリプロピレンフラスコにMo-Si-B合金試料と H_2SO_4 - HNO_3 -HFを入れ、軽く栓をして室温溶解しBの揮散を防止する方法を提案している⁴⁾。

¹ 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

Table 1 Instruments and operating conditions

ICP source	Hitachi P-5200 ICP emission analysis system		
	Plasma operating power	1.0 kW	
	Frequency	27.12 MHz	
	Argon flow rates		
	Outer gas	12 l/min	
	Intermediate gas	0.5 l/min	
	Carrier gas	0.5 l/min	
Spectrometer	Type	Vertical dualmonochromator	
	Mounting	Czerny-Turner type	
	Focal distance	750 mm	
		Spectrometer 1	Spectrometer 2
	Grating	3600 grooves/mm	1200 grooves/mm
	Slit width	30 μm	30 μm
	Slit height	10 mm	10 mm
	Reciprocal linear dispersion (1 st. order)	0.29 nm/mm	1.06 nm/mm
	Observation height	15 mm above load coil	
	Optical path	in air	
	Photomultiplier voltage	350 ~ 750 V	
	fixed-wavelength mode	integration time: 3 s × 3 times	
Spectral line used/nm (Spectrometer 1: analytical lines; Spectrometer 2: internal standard line)			
For Fe-B alloys			
	B(I) 208.959	Fe(II) 259.940	Zn(II) 206.200 (internal standard line)
For Mn-Al-B and Al-Pd-Mn-B alloys			
	B(I) 249.773	Al(I) 396.152	Mn(II) 259.373
	Zn(I) 213.856 (internal standard line)		Pd(I) 340.458
For Fe-Co-Nd-B alloys			
	B(I) 208.959	Fe(II) 259.940	Co(II) 228.616
	Zn(I) 213.856 (internal standard line)		Nd(II) 401.225
For Nd-Fe-B-Si alloys			
	B(I) 208.959	Si(I) 251.611	Fe(II) 238.204
	Mn(II) 259.373 (internal standard line)		Nd(II) 430.358
For Nb-B alloys			
	B(I) 249.773	Nb(II) 316.340	Mn(II) 260.569 (internal standard line)
For Fe-Co-Ni-Zr-B alloys			
	B(I) 208.959	Fe(II) 259.940	Co(II) 228.616
	Zr(II) 327.305	Zn(II) 206.200 (internal standard line)	Ni(I) 352.454
For Ni-Al-Hf-B alloys			
	B(I) 249.678	Al(I) 396.152	Ni(II) 231.604
	Zn(II) 206.200 (internal standard line)		Hf(II) 282.022
For Ni-Al-Ta-B alloys			
	B(I) 249.678	Al(I) 396.152	Ni(I) 352.454
	Zn(II) 202.548 (internal standard line)		Ta(II) 268.517

非晶質合金は優れた材料特性を得るため様々な元素が構成元素として使用されており、従来の溶解方法では対応が困難な場合もある。特に、Nb, Ta, Hf, Zr を含む合金では溶解時の酸選択や加水分解の抑制等に留意する必要がある。新たな溶解方法の検討が必要とされる。本研究では、非晶質合金系を中心とした B を含有する 9 種類の試料について、ICP-OES による定量分析を行うための最適溶解方法を検討した。

2 実 験

2・1 装置、試薬及び溶液

使用した日立 P-5200 ICP 発光分光分析装置の仕様、操作条件及び分析に使用したスペクトル線を Table 1 に示

す。

検量線作成用の標準試薬として、Fe (>99.9%, 東邦亜鉛製), Mn (99.95%, 和光純薬製), Al (99.99%, 和光純薬製), Pd (99.95%, ニラコ製), Si (99.999%, ニラコ製), Co (99.99%, 平野清左衛門商店製), Nb (99.9%, フルウチ化学製), Zr (99.9%, フルウチ化学製), Ni (99.99%, ニラコ製), Ta (99.99%, フルウチ化学製), Nd_2O_3 (99.99%, 三津和化学製), HfO_2 (99.8%, 三津和化学製), 及び H_3BO_3 (試薬特級, 和光純薬製) を使用した。分析用試薬としては、 HNO_3 (有害金属用), HCl (分析用), HF (特級), H_3PO_4 (特級), NaOH (特級), グリセリン (特級), マンニット (特級) は、いずれも和光純薬製の分析用試薬を使用した。標準物質溶液と分析用試

薬溶液は、以下の2・2・1から2・2・6に示す操作方法により準備した。

2・2 Bを含む合金の定量

Bを含むいろいろな合金に対して以下に示すように最適溶解方法を決定した。すべての合金系で共通して、単一元素の検量線用溶液、分光干渉率測定用の溶液、及び試料溶液の組成に類似した非分光干渉率測定用の混合溶液は、各標準物質溶液と試薬溶液を取り、試料と同様な溶解操作に従って調製した。

2・2・1 Fe-B, Mn-Al-B 及び Al-Pd-Mn-B 合金 試料 30 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、混酸 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 2 : 5$) 25 ml により加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、Zn 内標準溶液 {Zn(I) 213.856 nm 及び Zn(II) 206.200 nm に対してはそれぞれ 5 mgZn/ml-0.025 ml HNO_3 /ml 及び 10 mgZn/ml-0.05 ml HNO_3 /ml} 10 ml を加えて、蒸留水で 100 ml に希釈後 ICP-OES で測定する。

Fe (3.00 mg/ml), Mn (2.30 mg/ml), Al (1.30 mg/ml) 及び Pd (1.10 mg/ml) 標準溶液はそれぞれ金属 Fe 300.00 mg, 金属 Mn 230.00 mg, 金属 Al 130.00 mg 及び金属 Pd 110.00 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、混酸 25 ml で加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈することにより調製する。B (0.32 mg/ml) 標準溶液は硫酸デシケーターで乾燥した H_3BO_3 183.02 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、蒸留水で溶解し、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈することにより調製する。

2・2・2 Nd-Fe-B-Si 合金 試料 100 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、それぞれ混酸 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 2 : 5$) 30 ml と Si 標準溶液とマトリックスマッチングをとるために 8 mgNaOH/ml 4 ml を添加して加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、Mn 内標準溶液 (5 mgMn/ml-0.025 ml HNO_3 /ml) 10 ml を加えて、蒸留水で 100 ml に希釈後 ICP-OES で測定する。

Si (0.325 mgSi/ml-8 mgNaOH/ml) 標準溶液は Zr りつぽに金属 Si を 81.25 mg 量り取り、NaOH 2 g で融解後、200 ml テフロンビーカーに入れ蒸留水で溶解し、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 250 ml に希釈して調製する。B (0.13 mg/ml) 標準溶液は硫酸デシケーターで乾燥した H_3BO_3 74.35 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、蒸留水で溶解し、ポリプロピレンメスフラスコに入れ蒸留水で 100 ml に希釈することにより調製する。Nd 及び Fe 標準溶液は、白金るつぽで加熱して恒量とした Nd_2O_3 と金属 Fe をそれぞれ所定量を量り取り、試料と同様に混酸にて溶解し調製する。

2・2・3 Fe-Co-Nd-B 合金 試料 30 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、混酸 (HNO_3 : グリセリン : $\text{H}_2\text{O} = 15 : 0.3 : 14.7$) 30 ml により加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、Zn 内標準溶液 (5 mgZn/ml-0.025 ml HNO_3 /ml) 10 ml を加え、蒸留水で 100 ml に希釈後 ICP-OES で測定する。

Fe (2.70 mg/ml) 及び Co (0.42 mg/ml) 標準溶液はそれぞれ金属 Fe 270.00 mg と金属 Co 42.00 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、混酸 20 ml で加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈する。Nd (0.35 mg/ml) 標準溶液は白金るつぽで加熱して恒量とした Nd_2O_3 40.82 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、混酸 20 ml で加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈して調製する。B (0.17 mg/ml) 標準溶液は硫酸デシケーターで乾燥した H_3BO_3 97.23 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、蒸留水で溶解し、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈して調製する。

2・2・4 Nb-B 合金 試料 100 mg をポリプロピレンメスフラスコに量り取り、 HNO_3 (1 + 1) 30 ml と HF 2 ml を入れ、軽く栓をして室温溶解する。それに、Mn 内標準溶液 (5 mgMn/ml-0.03 ml HNO_3 /ml) 10 ml を分取して加え、蒸留水で 100 ml に希釈後 ICP-OES で測定する。

B (0.17 mg/ml) 標準溶液は、2・2・3 と同じ方法で調整する。金属 Nb は所定量を量り取り、試料と同様に HNO_3 -HF 混酸にて室温溶解する。

2・2・5 Fe-Zr-Co-Ni-B 合金 試料 50 mg をポリプロピレンメスフラスコに量り取り、混酸 (HNO_3 : HF : グリセリン : $\text{H}_2\text{O} = 15 : 2 : 0.1 : 17.9$) 35 ml を入れ、軽く栓をして室温溶解する。それに、Zn 内標準溶液 (10 mgZn/ml-0.05 ml HNO_3 /ml) 10 ml を加え、蒸留水で 100 ml に希釈後 ICP-OES で測定する。

Fe (3.50 mg/ml), Co (1.00 mg/ml), Ni (0.50 mg/ml) 及び Zr (1.00 mg/ml) 標準溶液はそれぞれ金属 Fe 350.00 mg, 金属 Co 100.00 mg, 金属 Ni 50.00 mg 及び金属 Zr 100.00 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、上記の混酸 35 ml で加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈する。B (0.25 mg/ml) 標準溶液は硫酸デシケーターで乾燥した H_3BO_3 142.99 mg を用い、2・2・3 と同じ方法で調製する。

2・2・6 Ni-Al-Hf-B 及び Ni-Al-Ta-B 合金 試料 40 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、混酸 (HNO_3 : HF : $\text{H}_2\text{O} = 15 : 2 : 18$) 35 ml とマンニット (1 w/v%) 5 ml を加え加温溶解する。Ni-Al-Hf-B 合金については、HF 標準溶液とマトリックスを同一にするために H_2SO_4 (1 + 1) 1 ml を加える。そして、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、Zn 内標準溶液 (10 mgZn/ml-0.05 ml HNO_3 /ml)

Fig. 1 Variations in the emission intensity of B I 249.773 nm as a function of the washing time with water after aspirating sample solutions of 20 v/v% HCl, 2 w/v% Na_2CO_3 and 2 w/v% NaOH

10 ml を加え、蒸留水で 100 ml に希釈後 ICP-OES で測定する。

Ni (3.70 mg/ml), Al (0.60 mg/ml) 及び Ta (0.15 mg/ml) 標準溶液はそれぞれ金属 Ni 370.00 mg, 金属 Al 60.00 mg 及び金属 Ta 15.00 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、上記の混酸 35 ml で加温溶解後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈する。Hf (0.15 mg/ml) 標準溶液は白金るつぼで加熱して恒量とした HfO_2 17.69 mg を 200 ml テフロンビーカーに量り取り、 H_2SO_4 (1 + 1) 10 ml と HF 10 ml で加温溶解後、白煙が発生するまで加温濃縮し、更に 3 分間加熱する。放冷後、ポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈する。B (0.010 mg/ml) 標準溶液は硫酸デシケーターで乾燥した H_3BO_3 57.19 mg をテフロンビーカーに量り取り、蒸留水で溶解しポリプロピレンメスフラスコに入れ、蒸留水で 100 ml に希釈した溶液 (0.100 mgB/ml) から更に 1/10 を分取して作製する。

3 結果と考察

ICP-OES にて B の発光強度を測定する場合、試料の噴霧後蒸留水に切り替えても、しばらくの間 B の発光強度が観察される場合がある (メモリー効果)。Fig. 1 は HCl, Na_2CO_3 及び NaOH 溶液 (1.00 mgB/ml) を用いた場合の B 発光強度の時間変化を示したものである。HCl 溶液では、蒸留水による 2 分間の洗浄噴霧後においても B 発光強度が残留しており、顕著なメモリー効果が認められる。他の酸、例えば HNO_3 -HF 溶液でもメモリー効果がある。 Na_2CO_3 溶液ではメモリー効果が若干あるが、NaOH 溶液では全くない。Fig. 2 は HNO_3 -HF を洗浄溶液として用いた場合、B 濃度 0.01, 0.05, 0.10, 1.00 mg/ml における

Fig. 2 Variations in the emission intensity of B I 249.773 nm as a function of the washing time with an acid mixture of 15 v/v% HNO_3 -2 v/v% HF after aspirating sample solutions having four different contents of B

メモリー効果を測定したものである。0.01 mgB/ml の場合は洗浄が 1 分間で十分であるが、B の量が増えるとメモリー効果のため長時間の洗浄が必要となる。これら結果から B の測定を行うために次のように測定操作が必要である。洗浄溶液は試料溶液と同じ酸濃度とし、ドレーンもあらかじめ洗浄溶液を満たしておく。1 分間の予備噴霧の後測定操作を行い、その後洗浄溶液を噴霧して洗浄する。洗浄時間は B 濃度 < 0.01, 0.01 ~ 0.05, 0.05 ~ 0.10, 0.10 ~ 1.00 mg/ml に応じてそれぞれ 1, 2, 3 及び 4 分とする。測定の際は、シリーズ中でできるだけ高濃度の B の試料溶液を最初に捨て試料として 2 分間噴霧する。更に高濃度の B を含む試料群の測定直後では低濃度の B 試料の測定は避けるべきである。その理由は、B の空試験強度が測定前後で著しく変化する可能性があり、誤差の要因となるためである。

B を含むいろいろな合金に対して次のような溶液化を検討した。 HNO_3 (Fe-Co-Nd-B 合金) あるいは HNO_3 -HCl (Fe-B, Mn-Al-B, Al-Pd-Mn-B 及び Nd-Fe-B-Si 合金) で加温溶解するときは、B の揮散を防ぐため H_3PO_4 , グリセリンあるいはマンニットを加えるべきである。 HNO_3 -HF (Ni-Al-Hf-B 及び Ni-Al-Ta-B 合金) により加温溶解するときは B の揮散を防ぐためグリセリンあるいはマンニットを加えたほうがよい。なお、Nd-Fe-B-Si 合金の溶解のとき、NaOH を加えたのは Si 標準溶液とのマトリックスマッチングのためと、Na 共存により Si の沈殿化が抑制されるためである。ただし、Zr あるいは Hf を含んでいる合金に対しては沈殿を防ぐため H_3PO_4 を加えるべきではない。 HNO_3 -HF により室温溶解が可能な Nb-B 及び Zr-Co-Ni-B 合金の場合には必ずしも B 揮散抑制剤を添加する必要はないが、加熱溶解を行う場合には H_3PO_4 , グリセリンあ

Table 2 Analytical results of alloys containing B ($n = 3$)

Alloy sample	Analytical results (mass%, average value $\pm$ standard deviation)										
	B	Al	Si	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Pd	Total
Fe-B(8.7%)	8.69 $\pm$ 0.01				90.94 $\pm$ 0.08						99.63 $\pm$ 0.08
Mn-Al-B(9%)	9.39 $\pm$ 1.03	19.62 $\pm$ 2.60		70.04 $\pm$ 1.29							99.04 $\pm$ 0.33
Al-Pd-Mn-B(4%)	3.43 $\pm$ 0.08	37.15 $\pm$ 0.28		28.54 $\pm$ 0.61						30.09 $\pm$ 0.47	99.21 $\pm$ 0.06
Nd-Fe-B(1%)-Si	1.06 $\pm$ 0.00		0.01 $\pm$ 0.00		15.89 $\pm$ 0.03						99.90 $\pm$ 0.18
Fe-Co-Nd-B(4.6%)	4.53 $\pm$ 0.05				73.51 $\pm$ 0.11	11.85 $\pm$ 0.06					100.02 $\pm$ 0.08
Nb-B(2.6%) a	2.59 $\pm$ 0.05								97.44 $\pm$ 0.06		100.03 $\pm$ 0.06
Nb-B(2.6%) b	2.51 $\pm$ 0.04								97.37 $\pm$ 0.07		99.88 $\pm$ 0.07
Fe-Zr-Co-Ni-B(4.2%) a	3.19 $\pm$ 0.00				64.43 $\pm$ 0.03	8.54 $\pm$ 0.01	8.27 $\pm$ 0.01	15.59 $\pm$ 0.10			100.02 $\pm$ 0.15
Fe-Zr-Co-Ni-B(4.2%) b	4.14 $\pm$ 0.01				54.53 $\pm$ 0.05	17.06 $\pm$ 0.06	8.00 $\pm$ 0.01	16.27 $\pm$ 0.05			99.99 $\pm$ 0.06
Ni-Al-Hf-B(0.1%)	0.10 $\pm$ 0.00	12.32 $\pm$ 0.04					83.82 $\pm$ 0.06			3.41 $\pm$ 0.01	99.65 $\pm$ 0.11
Ni-Al-Ta-B(0.1%)	0.11 $\pm$ 0.01	12.28 $\pm$ 0.04					83.82 $\pm$ 0.15			3.40 $\pm$ 0.01	99.60 $\pm$ 0.09

るいはマンニットを添加しないと B の揮散が起こる。

ICP-OES による B を含む合金 11 種 {Fe-B, Mn-Al-B, Al-Pd-Mn-B, Nd-Fe-B-Si, Fe-Co-Nd-B, Nb-B (2 種), Fe-Zr-Co-Ni-B (2 種), Ni-Al-Hf-B 及び Ni-Al-Ta-B 合金} の分析結果を Table 2 に示す。分析線は、実験により求めた各元素の分光干渉率のデータ⁵⁾⁶⁾から分光干渉率の低い最適の線を選んだ。そして、逐次補正法⁴⁾⁷⁾により定量を行った。逐次補正法とは、プラズマ状態の経時変化、標準試薬中の不純物、分光干渉、非分光干渉及び空試験値の補正を順次行う方法である。

文 献

- 1) 増本 健編: “アモルファス金属の基礎”, (1981), (オーム社).
- 2) N. V. Stashkova: *Zavod. Lab.*, **60**, 4 (1994).
- 3) D. C. Parashar, A. K. Sarkar, N. Singh: *Anal. Lett.*, **22**, 1961 (1989).
- 4) Y. Danzaki, K. Wagatsuma, T. Syoji, K. Yoshimi: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **369**, 184 (2001).
- 5) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 410 (1998).
- 6) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **364**, 549 (1999).
- 7) 檀崎祐悦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 613 (2002).