

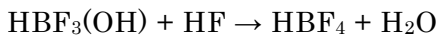
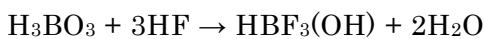
フッ酸溶液の ICP 発光分析におけるイットリウム内標準の適用手法表

キーワード：ICP 発光分析法、金属分析、前処理、酸分解、フッ酸、内標準、イットリウム

1. はじめに

強度、耐食性、耐摩耗性などの特性を向上させた新規金属材料の開発がますます必要とされています。合金の性能を十分に発揮させるためには組成管理が欠かせませんが、開発材にはスパーク放電発光分析法に適した固体標準試料がないことが多く、ICP 発光分析法などの湿式定量分析が必要となります¹⁾。

開発材は多様な合金元素を含み、ICP 分析の前処理で、硝酸、塩酸、硫酸による酸分解が困難なものがあり、フッ酸を用いることが多くあります。フッ酸は ICP 分析装置の石英製チャンバー、ネブライザを溶解するため、過剰のほう酸を加え、以下のように残余のフッ化物イオンのマスクングを行って分析に供することが一般的です²⁾。



しかし、分析成分に B がある場合には、ほう酸によるマスクングを行わず、フッ酸溶液に耐えられる PTFE 製チャンバー、ネブライザを用いて分析を行う必要があります。

金属材料のフッ酸分解溶液の ICP 分析において、高精度分析に必要な内標準元素として添加した Y (イットリウム) の発光強度が不安定な挙動を示すケースが多々生じました。このような場合には、Y 以外の内標準元素を代用することも考えられますが、Y は JIS で様々な材種の ICP 分析に規定されている内標準元素で汎用性が高いことから、Y を用いての安定な分析法が望まれます。本稿では、フッ酸分解溶液の ICP 分析において内標準として Y が適用できる手法の開発と注意点について紹介します。

2. Y に対するフッ酸とほう酸の影響

ほう酸マスクングの有無による Y の発光強

度への影響を明確にするため、Y50ppm 水溶液、それにフッ酸 0.5% を含む水溶液、さらにほう酸 0.5% を含む水溶液について、Y の 224.3nm の波長の発光強度を調べました。図 1 にそれらの結果を示します。図中の相対強度は、Y 水溶液での最初の分析を基準として示しています。Y 水溶液とほう酸マスクングを行ったものは同じ傾向で、低い変動係数 (RSD) となりました。一方、ほう酸マスクングを行わない場合には、変動係数は大きく、不安定化することがわかりました。そこで、ほう酸マスクングを行わない場合におけるフッ酸添加量による Y の発光強度への影響につ

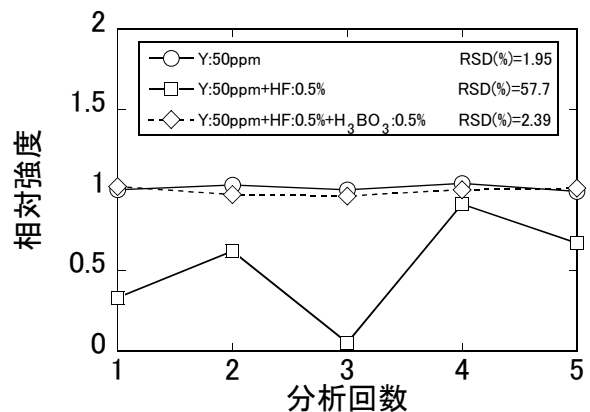


図 1 Y : 224.3nm の発光強度に及ぼすフッ酸とほう酸の影響

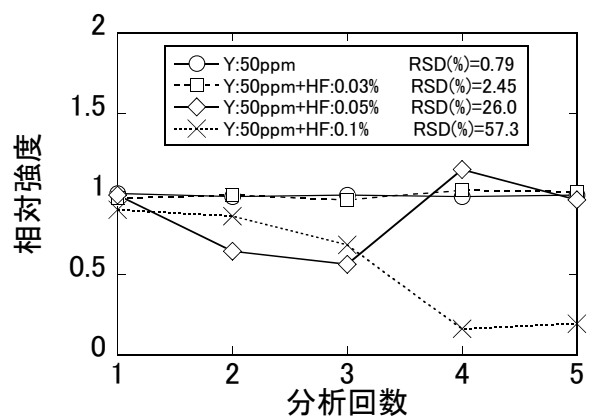


図 2 Y : 224.3nm の発光強度に及ぼすフッ酸添加量の影響

いて調べました。その結果を図 2 に示します。フッ酸が 0.05%以上では変動係数は大きく、Y の発光強度に及ぼすフッ酸の影響は非常に大きいことが明らかになりました。

ほう酸マスキングを行わない場合に Y の発光強度が不安定となる理由としては、Y とフッ酸が共存することで YF_3 などの不溶物が生成し³⁾、発光に影響を及ぼしたことが考えられます。一方、ほう酸マスキングで Y の強度が安定するのは、ほう酸の添加で生じた強酸の HBF_4 が、 YF_3 などの不溶物の生成を抑制したためと推定されます^{4,5)}。

3. フッ酸溶液中の Y の安定化

ほう酸マスキングが、強酸による不溶物の生成の抑制効果をもたらすと推定から、ほう酸の代わりに、硝酸、塩酸、硫酸などの強酸を添加することで同等の効果が得られないかについて検討しました。

Y50ppm とフッ酸 0.5% を含む溶液に硝酸 (60%)、塩酸 (35%)、硫酸 (97%以上) をそれぞれ添加した場合の Y の発光強度について調べました。図 3 に硝酸添加の結果を示します。硝酸量は、全量 100mL における添加量です。相対強度は、硝酸添加量が 30mL での最初の分析を基準として示しています。Y の発光強度は、硝酸 5mL では不安定ですが、10、30mL と増量することで安定化しました。図 4 に硫酸添加の結果を示します。硫酸量は全量 100mL における添加量、相対強度は硫酸添加量が 10mL での最初の分析を基準とし

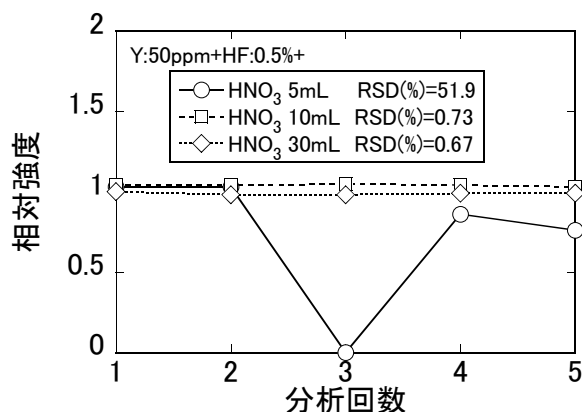


図 3 Y : 224.3nm の発光強度に及ぼす硝酸の影響

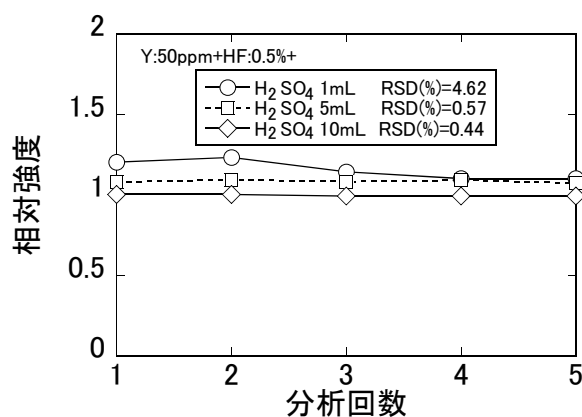


図 4 Y : 224.3nm の発光強度に及ぼす硫酸の影響

ています。Y の発光強度は、硫酸 1mL で不安定ですが、5、10mL と増量することで安定化しました。塩酸も硝酸とほぼ同じ挙動でした。

以上のことより、フッ酸溶液中でほう酸マスキングを行わず Y 内標準を用いる場合には、硝酸、塩酸、硫酸などの強酸を適量添加することで Y の発光強度を安定化できると結論できます。本方法を実合金のフッ酸分解溶液の ICP 分析に適用したところ、Y 内標準補正の効果を発揮でき、安定した分析値を得ることができました。

4. おわりに

ICP 分析では、材種や分析成分によって前処理を工夫し、精度良く安定した分析とすることが重要です。当所では多くの金属材料の依頼分析を通じて得た知見を蓄積しています。金属分析でお困りの際はご相談ください。

参考文献

- 1) 岡本明：大阪府立産業技術総合研究所報告, No.26(2012)33.
- 2) 石川延男, 小林義郎：フッ素の化合物-その化学と応用 (講談社), (1979)38.
- 3) 中根清, 上叢義則, 森川久, 柘植明, 飯田康夫, 石塚紀夫：BUNSEKI KAGAKU, 44(1995)4,319.
- 4) 日本化学会編：化学便覧基礎編改 5 版 (丸善), (2005) I -358.
- 5) 中里哲也：ぶんせき, (2012)7,352.