

報 文

燃焼-赤外線吸収法による高純度鉄中超微量炭素定量のための
試料表面洗浄方法の比較芦野 哲也^{®*}, 高田九二雄*, 奥 正 興*, 我妻 和明*Studies of sample cleaning for the determination of ultratrace amounts of
carbon in high-purity iron by infrared absorption after combustion

Tetsuya ASHINO, Kunio TAKADA, Masaoki OKU and Kazuaki WAGATSUMA*

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

(Received 20 January 2001, Accepted 23 April 2001)

For a precise and highly sensitive determination of ultratrace amounts of carbon in high-purity iron, cleaning methods of the sample surface were investigated. The cleaning methods tested were 3 kinds of chemical etching reactions (etching in HF-H₂O₂, electrolytic etching in acetic acid-HClO₄ and etching in HCl); the effects of these cleaning on the determination of carbon were investigated. Contaminated carbon amounts, not only by adsorption on sample surface, but also by invasion inside sample, the could be removed in all cleaning methods. In etching with HF-H₂O₂, the lowest analytical value of carbon was obtained by using an electric tube furnace for sample combustion, while the highest analytical value was obtained for oxygen. However, the analytical values of carbon using an induction furnace were in good agreement in all methods. When samples were allowed to stand in a CO₂-H₂O atmosphere, the amounts of carbon adsorbed on the sample surface was found for all cleaning methods. Moreover, when etching using HCl, contaminated the carbon amounts were found not only on the surface, but also inside the sample. Only adsorbed of carbon amounts on the sample surface could be removed by heating at 623 K for 10 minutes in an ambient atmosphere. Both contaminated carbon amounts could be removed by etching in HCl.

Keywords : determination of ultratrace carbon; infrared absorption after combustion; high-purity iron; sample cleaning; X-ray photoelectron spectroscopy.

1 緒 言

鉄の高純度化の研究・開発が進められており、それに伴いその中の不純物元素含有率が著しく低下している¹⁾。したがってそれら不純物元素を定量することは、純度評価や品質管理を行う上で必要不可欠である。特に、鉄ベース材料の高級化に伴い、材料特性に大きな影響を及ぼす炭素、硫黄、酸素及び窒素の低含有化が図られており、高精度かつ高感度な超微量ガス元素定量方法の確立が求められている。

金属試料中の炭素定量においては、燃焼-赤外線吸収法^{2)~4)}が用いられている。ほかのガス元素同様、超微量炭素を高精度かつ高感度で定量するためには、測定空試験値の低減化は必要不可欠である。測定空試験値の要因としては、試料燃焼用磁製ボート及びるつぼ中、助燃剤等の試薬中、及び試料表面に吸着する二酸化炭素や炭化水素など、炭素含有成分（以下、炭素分と称す）の存在などが挙げられるが、分析精度の向上のためには、このような誤差要因の量的評価及び低減化が必要とされる。

著者らはこれまで、窒素素囲気チャンバーを取り付けた管状炉燃焼-赤外線吸収法を用いて、空気巻き込みや試料燃焼用ボートの炭素分を除去し、試料表面吸着炭素分の量

* 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

的評価法⁵⁾や、助燃剤や磁製るつぽを予備加熱し、これらに起因する炭素空試験値の除去法⁶⁾⁷⁾について報告してきた。今回、試料表面に吸着する炭素分の除去方法の確立を目指し、試料表面洗浄方法の特性について検討した。高純度鉄試料を切断後、3種類の方法により洗浄を行い、試料洗浄直後及び二酸化炭素-水雰囲気中に放置した場合の燃焼-赤外線吸収法による炭素定量、不活性ガス融解-赤外線吸収法による炭素分析、及びX線光電子分光法(XPS)による測定データにより、試料洗浄方法の比較検討を行った。洗浄方法として、①フッ化水素酸-過酸化水素洗浄、②酢酸-過塩素酸電解洗浄、及び③塩酸洗浄について検討した。

2 実験

2.1 燃焼-赤外線吸収法

燃焼-赤外線吸収法とは、金属試料を酸素気流中で燃焼させて試料含有炭素分を抽出し、最終的に二酸化炭素に変換し赤外線吸収法にて測定する。その際、燃焼促進剤(アクセラレーター)として金属スズ、タングステン、銅などが用いられている。また、試料燃焼方法として、ふく(輻)射熱による一定温度で燃焼させる管状炉燃焼法と、高周波により発生するジュール熱で燃焼させる高周波燃焼法とが用いられている。管状炉燃焼法では、試料の昇温が比較的緩やかであるため、時間差によって複数のピークが生じ、それらを解析することで炭素分の帰属を考察できる。それに対し高周波燃焼法では、試料の昇温も急で、かつ高温で燃焼させる。したがって炭素抽出ピークは一つとなる。

2.2 装置及び器具

炭素の定量には、ステンレス鋼製窒素雰囲気チャンバー⁵⁾を取り付けた堀場製作所製 EMIA U-511 (管状炉燃焼-赤外線吸収法)と、LECO 製 CS-444LS (高周波燃焼-赤外線吸収法)を用いた。酸素の定量には、LECO 製 TC-436 (ヘリウム搬送融解-赤外線吸収法)を用いた。XPS 測定には、Surface Science Instrument 製の SSX-100 を用いた。これら測定装置の条件を Table 1 に示す。試料切断には、炭化ケイ素ファインカッターを用いた。

2.3 試薬

測定装置に用いる試薬及び反応促進剤は、堀場製作所並びに LECO 純正の物を用いた。試料洗浄に用いる酸類は、市販の特級並びに一級品を用いた。水は蒸留水を用いた。

2.4 試料

高純度鉄試料は、東邦亜鉛製マイロン HP を用いた。試料として1片を 0.3~0.5 g (4×4×2 mm) となるように切断した。その試料を水中で1分間2回超音波洗浄した

Table 1 Instrument and operating conditions

Carbon (1)	Horiba EMIA-U511
Furnace	Electric tube furnace
Temperature	1523 K
Pressure of oxygen	8.0×10^5 Pa
Detection	Infrared absorption
Detection time	60 s
Accelerator	Tin metal
Carbon (2)	LECO CS-444LS
Furnace	Induction furnace
Frequency	18 MHz
Power	2.2 kW
Pressure of oxygen	2.4×10^5 Pa
Detection	Infrared absorption
Purge time	30 s
Delay time	60 s
Detection time	50 s
Accelerator	Tungsten and tin metal
Oxygen	LECO TC-436
Furnace	Impulse electrode furnace
Outgas power	6000 W
Analysis power	5100 W
Pressure of helium	2.7×10^5 Pa
Detection	Infrared absorption
Purge time	10 s
Outgas time	30 s
Delay time	60 s
Detection time	30 s
Accelerator	No used
XPS	Surface Science Instruments SSX-100
X-ray	Al K α
Vacuum	1.1×10^{-7} Pa
Analysis area	300 μ m
Sputtering	Argon ion
Voltage and current	1 kV, 1 mA
Area	2 mm

後、アセトン中で1分間超音波洗浄した。最後にエタノール中で1分間超音波洗浄を行い、デシケーター中で自然乾燥した。

2.5 試料洗浄方法

2.5.1 フッ化水素酸-過酸化水素洗浄 (フッ化水素酸洗浄) 試料を氷冷した 47% フッ化水素酸 (7.5 ml) - 30% 過酸化水素水 (125 ml) - 水 (15 ml) 混液中で3分間かくはんしながらエッチングする。次に、氷冷した 30% 過酸化水素水 (50 ml) - 水 (50 ml) 混液中で3分間かくはんしながらエッチング反応を停止させる。室温にて水で洗浄した後、まず水中で、その後エタノール中でそれぞれ1分間超音波洗浄を行った後、デシケーター中で自然乾燥した。

2.5.2 酢酸-過塩素酸電解洗浄 (電解洗浄) 試料を氷冷した 99.7% 酢酸 (90 ml) - 60% 過塩素酸 (10 ml) 混液中で、20 V, 0.4 A にて5分間電解エッチングし、試料取り付け位置を変えて再度5分間電解エッチングする。その際、混液は氷酢酸が浮遊している状態まで冷却する。

電解エッチング後, まず水中で, その後エタノール中でそれぞれ1分間超音波洗浄を行った後, デシケーター中で自然乾燥した。

2・5・3 塩酸洗浄 試料を室温にて2.4 M 塩酸中で5分間かくはんしながらエッチングする。室温にて水で洗浄した後, まず水中で, その後エタノール中でそれぞれ1分間超音波洗浄を行った後, デシケーター中で自然乾燥した。

2・6 炭素定量

2・6・1 管状炉燃焼-赤外線吸収法⁵⁾ 試料燃焼用磁器ボートを1523 Kで1分間, 酸素雰囲気の中へ加熱し, ボートに吸着する炭素分を除去する。次に, 加熱したボートを窒素雰囲気チャンバー内へ移し, 5分間冷却する。そこへ試料1 gと反応促進剤として金属スズ1 gを載せ, 再び管状炉内へ挿入する。1523 Kで1分間酸素気流中にて燃焼させ, 抽出された炭素を二酸化炭素に変換し, 赤外線吸収法にて定量する。この方法では, 最初に試料表面に吸着する炭素分による抽出ピークが, 次に試料内部に含有する炭素分による抽出ピークが出現し, それぞれの量的評価が可能である。

2・6・2 高周波燃焼-赤外線吸収法⁶⁾⁷⁾ 試料燃焼用磁器つばを1623 Kで10分以上, 大気雰囲気の中へ加熱し, つばに吸着する炭素分を除去する。次に, そのつばへ反応促進剤としてLecocel II HP {タングステン-スズ(9:1)混合反応促進剤} 1.5 gと金属スズ0.5 gを入れ, 1003 Kで15分間, 大気雰囲気のマッフル炉内で加熱し, 反応促進剤中の炭素分を除去する。その間, 5分ごとに白金棒で反応促進剤をかくはんする。加熱後つばをマッフル炉から取り出し, 加熱された状態の反応促進剤上に試料0.5 gを載せ, 1分間室温にて放置する。高周波炉にセットし50秒間燃焼させ, 抽出された炭素分を二酸化炭素に変換し, 赤外線吸収法にて定量する。

3 結果と考察

3・1 試料表面洗浄の影響

炭素定量に及ぼす試料表面の洗浄効果について比較検討を行った。試料は, (a) 高純度鉄試料を炭化ケイ素ファインカッターで切断したもの, (b) ファインカッターで切断後水洗い, アセトン及びエタノール中で超音波洗浄したもの, 及び(c) 切断及び超音波洗浄後, フッ化水素酸洗浄を行ったもの, をそれぞれ管状炉燃焼-赤外線吸収法による炭素測定を行った。その結果をFig. 1に示す。(a)の試料では, 試料表面に炭化ケイ素が吸着し, また試料内部にも混入していると考えられる。また, (b)の試料でも, 表面及び内部への混入炭素分が完全に除去されなかった。ところが, フッ化水素酸洗浄を行った場合, 汚染炭素分は完全に除去することができた。また, フッ化水素酸洗浄に代わり, 電解洗浄や塩酸洗浄を行った場合の試料でも

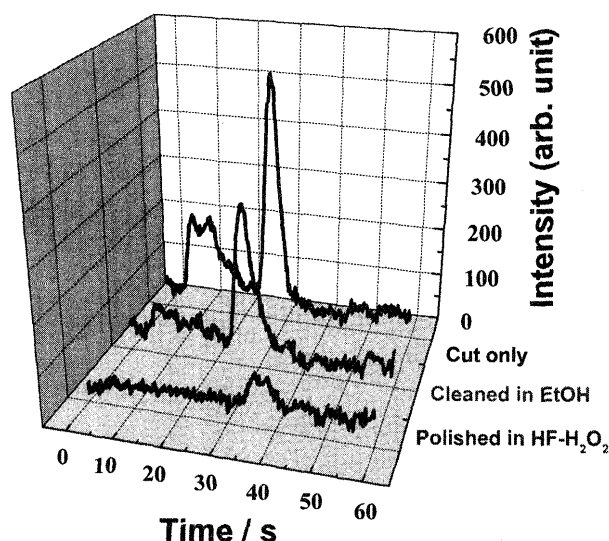


Fig. 1 Effects of sample cleaning after cutting on determination of carbon

Table 2 Carbon analysis in Mairon HP/ $\mu\text{g g}^{-1}$

Furnace	Electric tube furnace			Induction furnace		
Cleaning	HF-H ₂ O ₂ ^{a)}	Electrolytic ^{b)}	HCl ^{c)}	HF-H ₂ O ₂ ^{a)}	Electrolytic ^{b)}	HCl ^{c)}
1	2.03	2.35	2.66	2.70	2.43	3.15
2	1.85	2.82	2.56	2.77	2.67	2.69
3	2.25	2.66	2.44	3.03	2.69	2.63
4	2.08	3.03	3.02	3.12	2.93	3.41
5	1.77	2.86	2.82	2.52	3.14	2.38
Average	2.00 $\pm$ 0.17	2.74 $\pm$ 0.23	2.70 $\pm$ 0.20	2.83 $\pm$ 0.22	2.77 $\pm$ 0.24	2.85 $\pm$ 0.37
RSD, %	8.54	8.36	7.51	7.76	8.75	13.11

Instrument: Horiba EMIA-U511 (Electric tube furnace), LECO CS-444LS (Induction furnace). a): Etching in hydrofluoric acid-hydroperoxide. b): Electrolytic etching in acetic acid-perchloric acid. c): Etching in hydrochloric acid

同様の結果が得られた。このことから、高純度鉄中の炭素定量の際、試料切断後に試料表面や内部への汚染炭素分を除去するため、エッチング反応を伴う酸溶液又は電解による洗浄が必要であり、洗浄直後では大気からの試料表面吸着炭素分の影響を受けることなく測定できることが分かった。

3・2 試料洗浄による炭素及び酸素定量値の比較

3種類の試料洗浄を行った直後の高純度鉄試料中の、炭素定量値及び酸素定量値の比較検討を行った。まず、試料洗浄直後の炭素定量結果を Table 2 に示す。高周波燃焼法で測定した場合、いずれの洗浄方法を用いた場合でも一致した測定結果が得られた。しかし、管状炉燃焼法による測定では、いずれの試料も表面吸着炭素分の存在は認めら

れなかったが、フッ化水素酸洗浄の場合のみ低い炭素定量値を示した。また、電解洗浄及び塩酸洗浄を用いた場合、高周波燃焼及び管状炉燃焼法による測定結果は一致した。

次に、洗浄直後の酸素定量結果を Table 3 に示す。フッ化水素酸洗浄の場合のみ高い値を示し、電解洗浄及び塩酸洗浄を用いた場合、一致した測定結果が得られた。

続いて、XPS 測定により洗浄した試料表面状態を観察した。Fe2p_{3/2} のシグナルをそれぞれ Fig. 2～4 に示す。フッ化水素酸洗浄を行った場合の試料では、5 分間のアルゴンスパッタリングにおいて酸化物のみのシグナルが観察され、スパッタリング時間が長くなるのに伴って金属のシグナルが観察された。そして金属のみのシグナルが観察されるには、30 分以上のスパッタリング時間を要した。しかし、電解洗浄や塩酸洗浄を行った場合の試料では、5 分間のスパッタリングにおいて酸化物と金属のシグナルがそれぞれ観察され、10 分から 15 分間のスパッタリングを行うことで、金属のみのシグナルが観察された。また、塩酸洗浄を行った場合の試料では、Cl 1s シグナルが観察された。これらの結果より、フッ化水素酸洗浄を行った場合の試料は、ほかの洗浄方法を用いた場合に比べ、試料表面近傍に多量の、又はち密な酸化物層が存在していると考えられる。高周波燃焼法に比べ管状炉燃焼法では燃焼温度も低いため、このような表面酸化物の存在することで試料から炭素分の燃焼抽出反応の効率が下がり、炭素定量値が低減したと考えられる。

Table 3 Oxygen analysis in Mairon HP/ $\mu\text{g g}^{-1}$

Cleaning	HF-H ₂ O ₂ ^{a)}	Electrolytic ^{b)}	HCl ^{c)}
1	8.21	6.89	7.58
2	7.81	7.20	6.31
3	8.03	6.91	7.01
4	8.42	7.23	6.63
5	8.13	7.06	6.67
Average	8.12 $\pm$ 0.27	7.06 $\pm$ 0.16	6.84 $\pm$ 0.48
RSD, %	2.21	2.23	7.02

Instrument: LECO TC-436. a): Etching in hydrofluoric acid-hydroperoxide. b): Electrolytic etching in acetic acid-perchloric acid. c): Etching in hydrochloric acid.

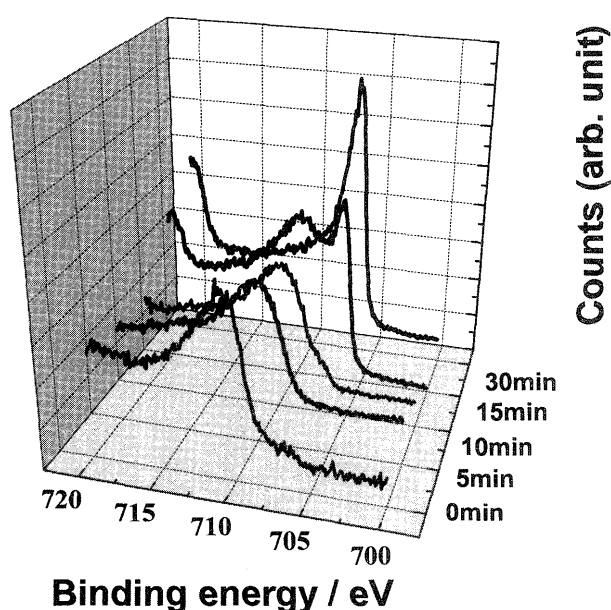


Fig. 2 XPS measurement of Mairon HP after cutting and cleaning

Cleaning: etching in hydrofluoric acid-hydroperoxide

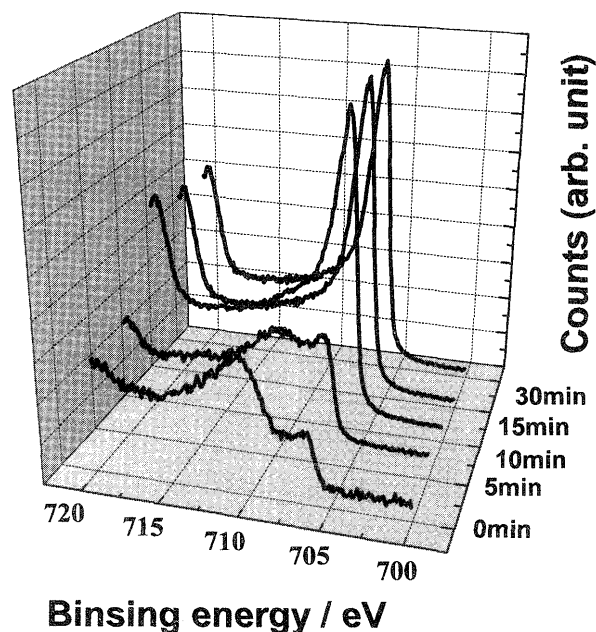


Fig. 3 XPS measurement of Mairon HP after cutting and cleaning

Cleaning: electrolytic etching in acetic acid-perchloric acid

3・3 デシケーター中に放置した場合の影響

大気中には、炭化水素や二酸化炭素等の炭素含有気体が存在し、測定試料を大気中にて放置・保存した場合には、それらが試料表面吸着炭素分の要因となる。そのため、洗浄・乾燥した試料を様々な環境において暴露実験を行い、試料洗浄方法の違いによる超微量炭素定量に及ぼす影響を比較・検討した。

まず、試料をデシケーター中に放置した場合の、炭素定量に及ぼす影響を比較検討した。3種類の洗浄後、乾燥させた試料をそれぞれ室温にてデシケーター中に7日間及び30日間放置し、管状炉燃焼法による炭素測定を行った。塩酸洗浄した試料を放置した場合の抽出パターンをFig. 5に、及び3種類の洗浄を行い、放置した場合の炭素定量

値をTable 4に示す。いずれの試料も放置時間が長くなるのに伴い試料表面吸着炭素が増大した。特に塩酸洗浄を行った場合は、単位面積当たりの表面吸着炭素量が最も多かった。しかし、試料内部の炭素定量値は放置前後で変化がないことから、試料内部への炭素分の侵入及び拡散は起きていないと考えられる。このことから、洗浄した試料は、デシケーター中においても表面に炭素分は吸着する。ましてや大気中に放置した場合は、更に試料表面の汚染が進むことが予想される。特に塩酸洗浄後の試料は、炭素分が表面に吸着しやすいことが分かった。したがって高純度鉄中の超微量炭素定量を行う場合、試料洗浄及び乾燥直後時間を置かず、速やかに測定する必要があることが分かった。

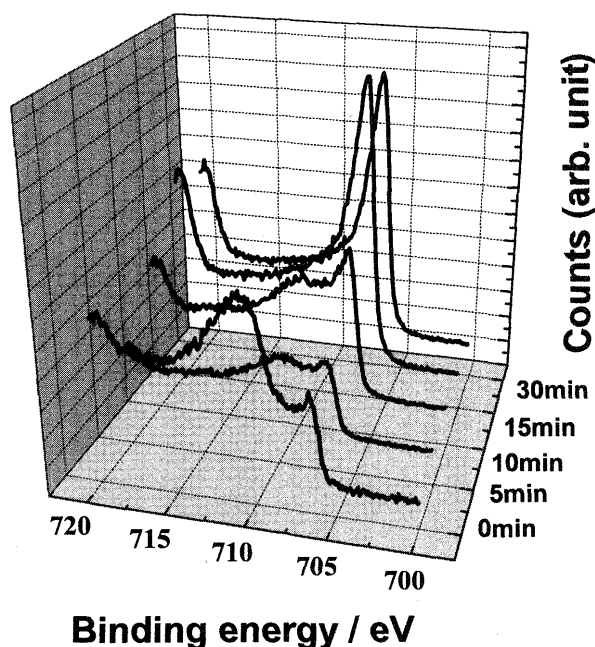


Fig. 4 XPS measurement of Mairon HP after cutting and cleaning
Cleaning: etching in hydrochloric acid

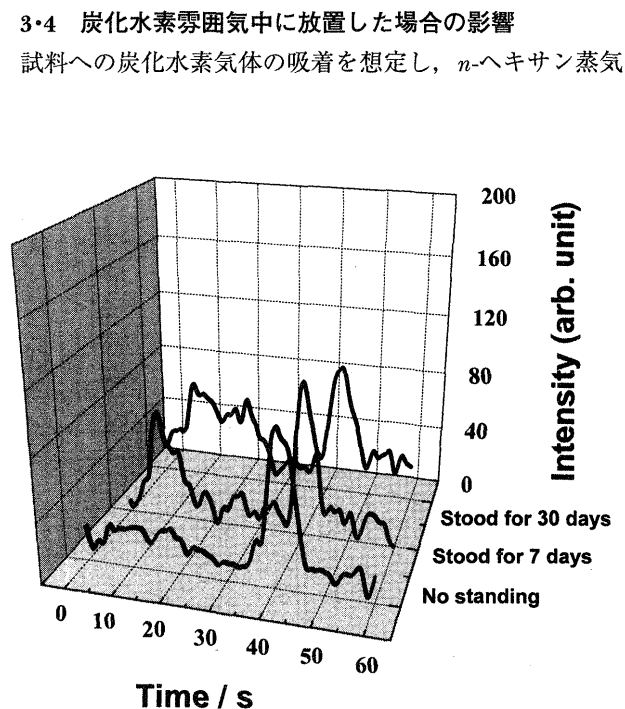


Fig. 5 Effects of standing in ambient atmosphere on determination of carbon
Cleaning: etching in hydrochloric acid

Table 4 Carbon analysis in Mairon HP standing in ambient atmosphere

Cleaning		No standing		7 days		30 days	
		Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$
HF-H ₂ O ₂ ^{a)}	Average	N.D.	2.00 ± 0.17	0.37	2.06 ± 0.07	0.42	2.05 ± 0.13
	RSD, %	—	8.54	—	3.47	—	6.24
Electrolytic ^{b)}	Average	N.D.	2.74 ± 0.23	0.38 ± 0.01	2.69 ± 0.26	0.44 ± 0.01	2.70 ± 0.17
	RSD, %	—	8.36	1.96	9.70	1.71	6.33
HCl ^{c)}	Average	N.D.	2.70 ± 0.20	0.56 ± 0.01	2.75 ± 0.22	0.85 ± 0.02	2.67 ± 0.15
	RSD, %	—	7.51	2.08	8.15	1.90	5.54

$n = 5$. Instrument: Horiba EMIA-U511. a): Etching in hydrofluoric acid-hydroperoxide. b): Electrolytic etching in acetic acid-perchloric acid. c): Etching in hydrochloric acid. N.D.: not detected, RSD: relative standard deviation

が充満した雰囲気中で放置した場合の、炭素定量に及ぼす影響を比較検討した。

ガラス容器に *n*-ヘキサンを染み込ませた脱脂綿を敷き、その上に 3 種類の方法により洗浄済みの試料を入れたガラスビーカーを置き、密閉しアスピレーターで減圧にする。その容器を 383 K で 12 時間又は 24 時間放置する。室温にて冷却後試料を取り出し、管状炉燃焼法にて炭素定量を行った。塩酸洗浄した試料を放置した場合の抽出パターンを Fig. 6 に、3 種類の洗浄を行い放置した場合のそれぞれの炭素定量値を Table 5 に示す。デシケーター中に放置した場合と同様、いずれの試料も放置時間が長くなるのに伴い、試料表面吸着炭素量が増大し、特に塩酸洗浄を行った場合は、単位面積当たりの表面吸着炭素量が最も多かった。また、試料内部への炭素分の混入も見られなかった。

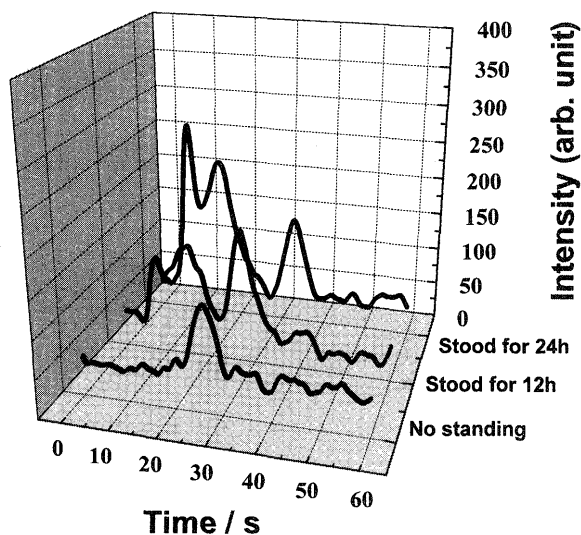


Fig. 6 Effects of hydrocarbon atmosphere on determination of carbon

Cleaning: etching in hydrochloric acid

3.5 二酸化炭素-水雰囲気中に放置した場合の影響

試料への二酸化炭素の吸着を想定し、二酸化炭素及び水蒸気が充満する雰囲気中で放置した場合の、炭素定量に及ぼす影響を比較検討した。ガラス容器に水を染み込ませた脱脂綿を敷き、その上に 3 種類の方法により洗浄済みの試料を入れたガラスビーカーを置く。ガラス容器内の雰囲気を二酸化炭素で置換した後密閉し、その容器を 383 K で 6 時間放置する。室温にて冷却後試料を取り出し、管状炉燃焼法にて炭素定量を行った。それぞれ試料の抽出パターンを Fig. 7 に、炭素定量値を Table 6 に示す。いずれの洗浄方法を用いた場合でも、試料表面に炭素分の吸着が見られ、特に塩酸洗浄を行った試料においては、試料内部に存在する炭素分も増大した。

また、XPS で深さ方向測定を行った結果、塩酸洗浄を

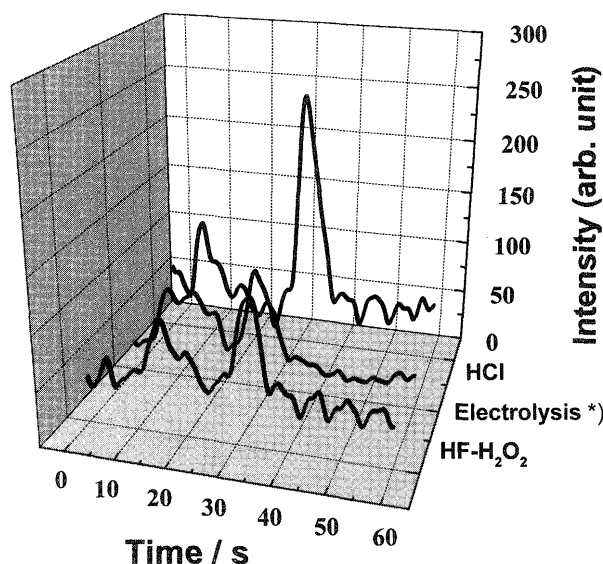


Fig. 7 Effects of standing in carbon dioxide-water atmosphere on determination of carbon

a: Etching in hydrofluoric acid-hydroperoxide; b: Electrolytic etching in acetic acid-perchloric acid; c: Etching in hydrochloric acid

Table 5 Carbon analysis in Mairon HP standing in hydrocarbon atmosphere

Cleaning		No standing		12 hours		24 hours	
		Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$
HF-H ₂ O ₂ ^{a)}	Average	N.D.	2.00 ± 0.17	4.05 ± 0.27	2.14 ± 0.14	7.80 ± 0.20	2.09 ± 0.20
	RSD, %	—	8.54	6.57	6.75	2.57	9.39
Electrolytic ^{b)}	Average	N.D.	2.74 ± 0.23	4.00 ± 0.20	2.73 ± 0.27	7.92 ± 0.14	2.65 ± 0.22
	RSD, %	—	8.36	5.00	9.86	1.77	8.46
HCl ^{c)}	Average	N.D.	2.70 ± 0.20	4.54 ± 0.22	2.71 ± 0.22	9.43 ± 0.29	2.77 ± 0.21
	RSD, %	—	7.51	2.08	8.11	3.05	5.54

n = 5. Instrument: HORIBA EMIA-U511. a): Etching in hydrofluoric acid-hydroperoxide. b): Electrolytic etching in acetic acid-perchloric acid. c): Etching in hydrochloric acid. N.D.: not detected, RSD: relative standard deviation

行った試料は、5 分及び 10 分間のアルゴンスパッタリングを行った場合で C1s のシグナルが確認されたが、フッ化水素酸及び電解洗浄を行った試料ではシグナルは認められなかった。これらのことから、塩酸洗浄を行った試料を二酸化炭素-水雰囲気中に放置することで、試料内部に炭素分が取り込まれていくことが分かった。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察では、塩酸洗浄した試料表面には空孔が見られ、ほかの洗浄法を行った場合の試料に比べ、炭素分は試料内部へ浸透しやすいと考えられる。

3・6 汚染炭素分の除去方法

塩酸洗浄し、続いて二酸化炭素-水雰囲気中に放置した試料を用いて、試料表面及び内部に混入した炭素分の除去方法について検討した。除去方法として、① 大気中 623 K で 10 分間加熱する方法 (予備加熱)⁸⁾、② もう一度塩酸中で洗浄する方法、及び ③ エタノール中で超音波洗浄する方法 (エタノール洗浄) の 3 種類について検討した。それぞれを管状炉燃焼法にて測定した炭素定量結果を Table 7 に示す。

まず、予備加熱を行った場合、試料表面に吸着する炭素分を除去することができたが、試料内部に含まれる炭素分は加熱処理前と同じであった。それに対し塩酸洗浄を行った場合は、試料表面に吸着する炭素分だけでなく、試料内部に含まれる炭素分も、二酸化炭素-水雰囲気中に放置する前の炭素測定値にまで減少した。また、エタノール洗浄を行った場合は、試料内部の炭素分は放置前の値まで減少

したが、表面に吸着する炭素分が確認された。これらのことから、二酸化炭素-水雰囲気中での放置による試料内部への混入炭素分は、塩酸によるエッチングの影響が及ぶ試料表面近傍の浅い範囲で取り込まれていると考えられ、再び試料を塩酸洗浄することで除去可能である。しかし、623 K での予備加熱では除去されず、またエタノール洗浄により試料内部への混入炭素分は大部分除去されるが、いくらかは表面に残り洗浄が不完全であると言える。したがって、試料表面に吸着する炭素分のみを除去する場合には、予備加熱法により除去可能である。また、試料内部にまで汚染されているような試料を測定する場合、エタノール洗浄では不十分で、エッチング反応を用いた方法を用いて試料洗浄する必要があることが分かった。

4 結 言

高純度金属中超微量炭素を高精度に定量するための試料洗浄方法について検討した。その結果、今回検討した 3 種類のいずれの洗浄方法を用いた場合でも、洗浄直後に測定することで、試料表面に吸着する炭素分の影響のない定量値が得られた。しかし、様々な環境下での暴露実験結果では、塩酸洗浄を行った試料は、ほかの洗浄を行った試料に比べ、表面に炭素分が吸着しやすく、試料内部への炭素分の侵入が起りやすいことも分かった。また、これらの洗浄方法は試料表面をエッチングする方法であるため、炭素定量値に差が見られた。

Table 6 Carbon analysis in Mairon HP standing in carbon dioxide-water atmosphere

Cleaning		No standing		6 hour	
		Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$
HF-H ₂ O ₂ ^{a)}	Average	N.D.	2.00 ± 0.17	1.15 ± 0.02	2.08 ± 0.14
	RSD, %	—	8.54	2.08	6.64
Electrolytic ^{b)}	Average	N.D.	2.74 ± 0.23	1.07 ± 0.03	2.73 ± 0.31
	RSD, %	—	8.36	2.49	11.34
HCl ^{c)}	Average	N.D.	2.70 ± 0.20	1.65 ± 0.02	6.88 ± 0.42
	RSD, %	—	7.51	1.51	6.10

n = 5. Instrument: Horiba EMIA-U511. a): Etching in hydrofluoric acid-hydroperoxide. b): Electrolytic etching in acetic acid-perchloric acid. c): Etching in hydrochloric acid. N.D.: not detected, RSD: relative standard deviation

Table 7 Carbon analysis in Mairon HP after removal of carbon amounts on sample surface

Removing	None		Baking ^{*)}		Cleaning in HCl		Cleaning in ethanol	
	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Surface/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	In sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Average	1.65 ± 0.02	6.88 ± 0.42	N.D.	6.63 ± 0.18	N.D.	2.70 ± 0.21	0.32 ± 0.02	2.62 ± 0.19
RSD, %	1.51	6.10	—	2.71	—	7.78	0.06	7.25

n = 5. Instrument: Horiba EMIA-U511. Sample: Cleaned by etching in hydrochloric acid. ^{*)}: Baking at 723 K for 10 min in ambient atmosphere. N.D.: not detected, RSD: relative standard deviation

文 献

- 1) 安彦兼次: 日経サイエンス, **23**, 20 (1993).
- 2) JIS G 1211, 鉄及び鋼—炭素定量方法 (1995).
- 3) JIS Z 2615, 金属材料の炭素定量方法通則 (1996).
- 4) ISO 9556, Steel and iron—Determination of total carbon content—Infrared absorption method after combustion in an induction furnace.
- 5) K. Takada, T. Ashino, K. Wagatsuma: *Anal. Sci.*, **13**, 867 (1997).
- 6) K. Takada, Y. Morimoto, K. Yoshioka, Y. Murai, K. Abiko: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **167**, 389 (1998).
- 7) T. Ashino, K. Takada, Y. Morimoto, H. Yasuhara, M. Kurosaki, K. Abiko: *Mater. Trans. JIM*, **41**, 47 (2000).
- 8) 猪熊康夫, 落合 崇, 蔵安浩文: 鉄と鋼, **71**, 1670 (1985).

要 旨

高純度鉄中含有超微量炭素を高精度かつ高感度に定量するための試料表面洗浄方法について検討した。高純度鉄試料を切断後、3種類の方法 (① フッ化水素酸-過酸化水素洗浄, ② 酢酸-過塩素酸電解洗浄, ③ 塩酸洗浄) を用いて洗浄しその効果を比較した。いずれの洗浄方法を用いた場合でも、切断による試料の汚染や表面に吸着する炭素分を除去することができた。また、高周波燃焼法を用いた場合、いずれの洗浄法においても炭素の定量値は一致したが、管状炉燃焼法を用いた場合、フッ化水素酸-過酸化水素洗浄法を用いた試料はほかの洗浄方法に比べ、低値を示した。二酸化炭素-水雰囲気中での暴露実験の結果、いずれの試料も表面に炭素分が吸着し、塩酸洗浄した試料のみ試料内部へも炭素分の侵入が見られた。その試料を大気中で加熱すると試料表面吸着炭素分のみ除去でき、また再び塩酸洗浄することで試料内部への浸入炭素分も除去できた。