

内標準法 / 誘導結合プラズマ発光分析法による 少量高速度工具鋼の組成分析

清水彰子^{*1}、加藤久也^{*2}、横田文昭^{*3}、菅沼幹裕^{*1}

Analysis of Milligram Amounts of High Speed Tool Steel Samples by ICP-AES with an Internal Standard Method

Akiko SHIMIZU, Hisaya KATO, Fumiaki YOKOTA and Motohiro SUGANUMA

Technical Consulting Division, AITEC^{*1*3} Department of Industry and Labor^{*2}

少量高速度工具鋼試料（2～10mg）中の主要5元素（Cr, Mo, W, Co及びV）の含有量を正確に定量分析するために、内標準法を用いたICP発光分析法による分析法を検討した。内標準元素にはScを用いることとし、ICP発光分析装置の最適測定条件を見出した。本測定法を用いた場合の繰り返し精度は、通常の検量線法を用いた場合に比べ、1.5～6.2倍優れていた。また、2mgの試料量があれば、精度良く（RSD, %で1.4%以下）、正確さ（保証値からの相対誤差で-2.5～1.1%）にも優れた測定をすることができ、鋼種の推定が可能であることがわかった。

1. はじめに

JISには様々な鋼種の成分が規定されているとともに、その分析方法が幾通りか示されている¹⁾。公定分析法であるJISに従い鋼材の組成分析を行うには、通常1g以上の試料が必要となる。しかし、近年、技術開発が進み、工業製品はますます小型化、軽量化される傾向にある。こうした背景のもと、実際の製品や混入した異物を分析する場合など、JISで必要な試料量を入手できない場合も多い。そこで、数mgの試料を対象にその分析方法を検討した。鋼種としては、切削工具として広く用いられている高速度工具鋼を対象とした。

高速度工具鋼は、英語名「High Speed Tool Steels」から、俗にハイスと呼ばれている。その名のとおり、高速切削に適した鋼であり、穴加工工具や歯切り工具、ブローチなどに広く用いられている。高速度工具鋼は、W系とMo系に大別でき、WやMo以外にCr、V、Coなどの元素が添加されていることが特徴である。

一方、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）は、原子吸光分析法等と比べて、各元素の検量線範囲が広いので、濃度範囲の大きく異なる多くの元素を同一溶液で測定することが可能である。少量試料を測定する場合、限られた試料溶液しか得ることができないため、多くの希釈溶液を調製するのは困難である。こうした点から、ICP-AESは少量試料の分析に適していると考えられる。

近年、ICP-AESは急速に普及しており、JISでも採用されている²⁾が、前述したとおり、JIS法による分析は、

0.5～1g以上の試料を対象としている。しかし、環境問題及び省資源化の観点から少量試料で測定を行うダウンサイズ化が注目されはじめ、数mg程度の少量試料を対象とした報告が少しずつ見られるようになってきた³⁻⁶⁾。

ICP-AESにおける内標準法は、測定元素と内標準元素の発光強度を同時に測定し、その発光強度比を用いて測定を行う分析方法である。そのため、噴霧効率の変化やプラズマのゆらぎなどの物理的変動に起因する発光強度のゆらぎを補正することができる。そこで、高精度及び正確さに優れた分析法⁷⁻⁹⁾として、金属をはじめ各種材料¹⁰⁻¹²⁾に適用されている。しかし、内標準法を適用する効果は、用いる内標準元素の種類と機器の測定条件に大きく左右される^{13), 14)}。

そこで、本研究ではICP-AESにおける適切な内標準元素の選定及び機器の最適測定条件を確立し、数mg程度の少量高速度工具鋼試料に適用した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 装置

ICP-AESの装置はセイコーインスツルメンツ（株）製SPS-1200A（回折格子の溝数：2400本/mm）を、内標準用分光器には同社製の焦点距離50cmのモノクロメーター分光器（回折格子の溝数：1800本/mm）を用いた。ネブライザーには、同社製のガラスネブライザー（同軸型）を用いた。

2.2 試料及び試薬

試料分解に用いた試薬は、塩酸、硝酸及び硫酸は和光

^{*1} 技術支援部 材料技術室 ^{*2} 産業労働部 商業流通課 ^{*3} 技術支援部 加工技術室

純薬工業（株）製精密分析用、リン酸及び過酸化水素は和光純薬工業（株）製試薬特級である。試料調製には、イオン交換後蒸留した水を、さらに日本ミリポア製のミリ Q ラボで精製して用いた。

Cr、Mo、W、V、Co、Y 及び Yb の標準原液(1mg/1ml) は、和光純薬工業（株）製原子吸光用標準液を、Sc の標準原液（1mg/1ml）は関東化学（株）製原子吸光分析用標準液を用いた。

高速度工具鋼標準試料は、（社）日本鉄鋼連盟の日本鉄鋼認証標準物質高速度工具鋼シリーズ JSS 606-8 (SKH2)、608-8 (SKH4)、609-9 (SKH55)を用いた。

2.3 測定波長、測定条件及び検量線

各元素の測定波長は共存元素（内標準元素を含む）によるスペクトル干渉及び直線範囲（2.4 で得た試料溶液を希釈することなく定量できること）を考慮し、文献^{15) 16)}を参考に選定し、実際に ICP-AES でブロファイルを確認した後決定した。測定条件及び測定波長を表 1 に示す。

また、内標準法及び検量線法に用いた検量線作製の標準溶液には、どちらにもマトリックスである Fe は添加せず、試料溶液の組成を考慮して、各測定元素の標準溶液を混合して調製した。Fe をマトリックスマッチングしなかったのは、Fe を添加した標準溶液と添加しない標準溶液を調製し発光強度を測定した結果、発光強度に差が認められなかったためである。

2.4 試料分解及び定量操作

30ml の PFA（フッ素樹脂）ピーカーに試料 10mg、5mg 又は 2mg を 0.01mg まで正確に量りとり、混酸 2ml（塩酸 1、硝酸 1）を加え、穏やかに加熱分解した。さらに混酸 5ml（硫酸 1、リン酸 3、水 2）を加え再び加熱分解した。その後、時計皿を取り除き、さらに加熱して完全な透明溶液を得た。この溶液を放冷後、過酸化水素 0.5ml を添加し、5 分間煮沸した。この溶液に内標準元素（Sc）を最終的に 10 µg/ml となるように添加し、水で 50ml として試料溶液を得た。表 1 の測定条件において、この試料溶液中の測定元素と内標準元素（Sc）の発光強度を同時に測定し、その発光強度比を求め、各主成分元素（Cr、Mo、W、Co 及び V）の含有量を測定した。

3．結果及び考察

3.1 内標準元素の選択及び最適測定条件の確立

内標準法が最も効果を発揮するのは、測定元素と内標準元素の発光強度比が時間に関係なく一定となる場合である。この相関の度合いを示す値を相関係数と呼び、-1 ～ +1 の値をとる。この係数が +1 に近ければ近いほど測定元素と内標準元素の発光強度の振舞いが酷似し、内標準法が有効であることを示している¹⁷⁾。

表 1 測定条件と測定波長

高周波電源	出力	1.3	KW
	周波数	27.12	MHz
アルゴンガス流量	キャリアーガス	0.26	MPa
	補助ガス	0.50	L/min
	冷却ガス	16	L/min
測光位置（コイル上）	主分光器	10	mm
	内標準用副分光器	11	mm
スリット幅	入口	20	µ m
	出口	40	µ m
スリット高さ		4	mm
発光強度	積分時間	1	sec
	積分回数	25	回
測定波長（nm）			
測定元素			
Cr	206.149, Mo	281.615, W	207.911,
V	292.402, Co	231.160	
内標準元素			
Sc	335.373, Yb	328.937, Y	371.030

測定元素と内標準元素の適切な組み合わせについては、様々な報告^{10) 17) 18)}がなされているが、確立されたものはない。内標準元素には、一般に Y、Yb、Co、Sc、Be 及び Tl などが推奨されている。これは、これらの元素が分光干渉のない発光線を持つこと、発光強度が大きいこと、検量線の直線領域が広いこと、試料中に含まれていないこと、など、内標準元素に必要なと考えられる条件¹⁹⁾を備えているからである。本研究では、この中から Y、Yb 及び Sc を候補として選び、内標準元素として適当かどうかを検討した。測定元素は、高速度工具鋼に添加されている Cr、Mo、W、V、Co の 5 元素とした。

高速度工具鋼の成分及びその含有量を考慮し、Fe 100、W 50、Co 20、Cr 及び Mo 10、V 5 µg/ml 及び 1 種類の内標準元素を添加した混合溶液を調製した。内標準元素として添加した Y、Yb 及び Sc の濃度は、それぞれ 10、5 及び 5 µg/ml である。この 3 種類の混合溶液を用いて、各測定元素と内標準元素の発光強度の相関係数を積分時間 1 秒、積分回数 50 回の測定条件で調べた。なお、ここで用いた Fe の標準原液(2mg/ml) は、Johnson Matthey の Iron powder (grade1) 0.500g を王水（塩酸 3、硝酸 1）10ml、混酸（硫酸 1、リン酸 3、水 2）15ml 及び過酸化水素(1+1)10ml を用いて溶解し、水で 250ml とした。

相関係数は、測定元素と内標準元素の組み合わせによ

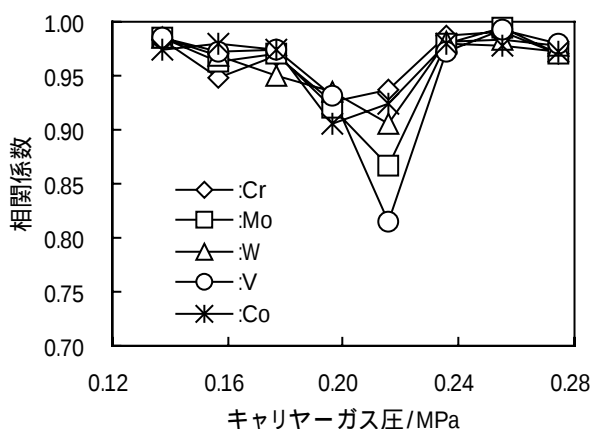


図 キャリヤーガス圧が各測定元素とScの発光強度の相関係数に及ぼす影響

っても異なるが、一方で ICP 発光分析装置の測定条件、特に測光高さ及びキャリアーガス圧によっても大きく異なることが報告¹⁴⁾されている。そこで、まず、主分光器（測定元素の発光強度を測定）の測光高さを 10mm に固定し、副分光器（内標準元素の発光強度を測定）の測光高さを 10mm 及び 11mm と変動させ、キャリアーガス圧 0.16 及び 0.24MPa における 5 測定元素とそれぞれの内標準元素との相関係数を調べた。その結果、内標準元素の種類及びキャリアーガス圧に関わらず、副分光器の測光高さは 11mm の方が 1 に近い相関係数が得られた。この結果より、主分光器及び副分光器の測光高さをそれぞれ 10mm、11mm と決定した。次にキャリアーガス圧を 0.14MPa から 0.26MPa まで 0.02MPa 間隔で変化させ、キャリアーガス圧が相関係数に及ぼす影響を調べた。内標準元素として Sc を用いた場合の各測定元素の相関係数とキャリアーガス圧の関係を図に示す。図より明らかなように、各測定元素の相関係数はキャリアーガス圧によって変動し、キャリアーガス圧を 0.24MPa 以上と

表 2 高速度工具鋼標準試料の分析結果 (SKH2, SKH4, SKH55)

SKH 2												
		10mg ^{a)}					5mg			2mg		
元素	保証値(%)	測定値(%) ^{b)}		RSD (%)		RV (%) ^{c)}	測定値(%)	RSD(%)	RV (%)	測定値(%)	RSD (%)	RV(%)
Cr	4.00	4.07	(4.08) ^{d)}	0.40	(1.30) ^{d)}	1.75	3.94	0.54	-1.50	3.92	1.07	-2.00
Mo	0.58	0.55	(0.57)	1.04	(1.73)	-5.17	0.55	2.12	-5.17	0.54	5.23	-6.90
W	17.16	17.09	(17.06)	0.43	(1.31)	-0.41	17.01	0.89	-0.87	16.97	1.38	-1.17
V	0.83	0.84	(0.85)	0.78	(1.76)	1.20	0.82	1.13	-1.20	0.82	3.26	-1.20
Co	0.12	0.096	(0.094)	4.90	(11.4)	-16.7	0.13	16.7	8.33	0.041	171	-66.7

SKH 4												
		10mg				5mg			2mg			
元素	保証値(%)	測定値(%)		RSD(%)		RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)
Cr	3.99	3.98	(4.11)	0.53	(1.92)	-0.25	3.88	0.46	-2.76	3.89	1.40	-2.51
Mo	0.41	0.37	(0.27)	1.25	(3.95)	-9.76	0.38	1.53	-7.32	0.39	4.52	-7.32
W	17.03	16.84	(17.19)	0.44	(1.13)	-1.12	17.06	0.36	0.18	17.13	0.56	0.59
V	0.99	1.00	(1.03)	0.37	(1.06)	1.01	0.99	0.76	0.00	0.99	1.00	0.00
Co	9.09	9.05	(9.24)	0.26	(0.66)	-0.44	8.81	0.27	-3.08	9.05	0.80	-0.44

SKH55												
		10mg				5mg			2mg			
元素	保証値(%)	測定値(%)		RSD,%		RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)
Cr	4.01	4.02	(4.22)	0.36	(2.23)	0.25	3.92	0.44	-2.24	3.96	0.82	-1.25
Mo	4.84	4.74	(4.95)	0.37	(1.36)	-2.07	4.76	0.70	-1.65	4.79	1.08	-1.03
W	6.11	5.92	(6.22)	0.28	(0.67)	-3.11	5.98	0.61	-2.13	6.11	0.92	0.00
V	1.85	1.87	(1.96)	0.40	(1.38)	1.08	1.85	0.56	0.00	1.87	1.35	1.08
Co	4.66	4.61	(4.80)	0.45	(0.88)	-1.07	4.54	0.42	-2.58	4.67	0.74	0.21

a) 試料秤取り量、b) 5 回測定の前平均値、c) Relative variance (%) = [(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100、d) 検量線法による値

すると、5 元素すべてにおいて 0.95 以上の相関係数を得ることができた。内標準元素として Yb 及び Y を用いた場合もほぼ同じ傾向を示し、キャリアーガス圧 0.24MPa 以上で 0.95 以上の相関係数を得ることができた。

相関係数が 0.95 以上あれば、内標準法を適用する効果が十分期待できることから、検討した Sc、Yb 及び Y は全て内標準元素として適当であると考えられる。本研究では、この中から少量試料の銅合金^{4・6)}及びステンレス鋼³⁾にも適用可能な Sc を内標準元素として選定した。

前述の混合溶液を用いて、積分時間 1 秒で 25 回繰り返し測定した場合の繰り返し測定精度を求めた。その結果、Sc に対する発光強度比の繰り返し測定精度は、相対標準偏差（以下 RSD,%）で 0.30 前後であり、通常の検量線法の発光強度の繰り返し測定精度の 5～13 倍向上した。

3.2 少量高速度工具鋼標準試料への適用

本測定法を 10mg、5mg 及び 2mg の 3 種の高速度工具鋼標準試料に適用した。2.4 の分解—定量操作に従い、5 元素を測定した測定結果及び標準試料の保証値を表 2 に示す。また、10mg の試料量の場合には、通常の発光強度による検量線法により得た値も()で示す。なお、正確さを示す指標として保証値からの相対誤差 { Relative Variance (%) = [(測定値 - 保証値)/保証値] × 100、RV と略記} を用いた。

表 2 からわかるように、10mg の試料量の場合、内標準法の繰り返し精度が検量線法のそれより 1.5～6.2 倍良くなっている。また、正確さを示す RV は試料量が少なくなっても、ほとんど変化しない。それに比べて、精度（RSD, %, n=5）は、試料量が減少するに従い、悪くなる傾向にあった。しかし、含有量 1%以上の成分に限って言えば、試料量 2mg の場合において、精度は RSD で 1.4%以下（n=5）、正確さは RV で-2.5～1.1%であり信頼できる測定値を得ることができた。従って、2mg の試料が入手できれば、Sc を内標準元素とした ICP-AES を用いることで、JIS で定められている材質の推定は可能であると考えられる。

4 . 結び

本研究では、試料が数 mg しか入手できない場合を想定して、ICP 発光分析法を用いた高速度工具鋼の定量分析法を検討した。その結果、Sc を内標準元素とする内標準法を用いた ICP-AES 法により、2mg の試料量で正確さ、精度ともに信頼できる分析を行えた。

少量試料を分析する場合には、得られる試料溶液も少なく、繰り返し測定はほとんどできないものと考えられる。このことを考慮に入れると、繰り返し精度の高い内標準法を用いた ICP-AES 法は優れた分析方法だと考え

られる。

文献

- 1) 例えば、JIS G 1256 (1997), 鉄及び鋼 - 蛍光 X 線分析方法
- 2) 例えば、JIS G 1258 (2000), 鉄及び鋼 - 誘導結合プラズマ発光分光分析方法
- 3) 横田文昭, 清水彰子: 愛知県産業技術研究所研究報告, **1**, 1 (2002)
- 4) 横田文昭, 清水彰子: 分析化学, **51** (3), 169 (2002)
- 5) 清水彰子, 横田文昭: 愛知県工業技術センター報告, **36**, 9 (2000)
- 6) 横田文昭, 清水彰子: 分析化学, **49** (12), 1043 (2000)
- 7) F. J. Feldman: *Anal. Chem.*, **42**, 719 (1970)
- 8) G. J. Schdmitt, W.Slavin: *Anal. Chem.*, **54**, 2491 (1982)
- 9) M. H. Ramsey, M. Thompson: *Analyst* (London), **109**, 1624 (1984)
- 10) 遠藤芳秀, 板尾則隆: 分析化学, **30**, 433 (1981)
- 11) 江藤元則, 色川宏: 分析化学, **35**, 849 (1986)
- 12) 山下努: 分析化学, **42**, 111 (1993)
- 13) E. D. Salin, G. Horlick: *Anal. Chem.*, **52**, 1578 (1980)
- 14) S. A. Myers, D. H. Tracy: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 1227 (1983)
- 15) P. W. J. M. Boumans: "Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", (1984), (Pergamon Press, Oxford).
- 16) F. M. Phelps, : "MIT Wavelength Tables", Vol.2, (1982), (The MIT Press, Cambridge).
- 17) W. B. Barnet, V. A. Fassel, R. N. Kniseley : *Spectrochim. Acta*, **25B**, 139 (1970)
- 18) R. M. Belchamber, G.Horlick: *Spectrochim. Acta*, **27B**, 1037 (1982)
- 19) 原口紘丞: "ICP 発光分析の基礎と応用", p.169 (1986), (講談社)

