

デュアルビューモードの Agilent 5100 ICP-OES を用いた GB/T 20125- 2006 規格にもとづく鋼およびその合金の分析

アプリケーションノート
金属の分析と生産

著者

John Cauduro
Agilent Technologies
Melbourne, Australia



はじめに

鉄鋼メーカーでは、最終製品のグレードと性能を確保するために、幅広い金属および微量元素の品質管理試験が実施されています。こういった鋼製品の品質を管理するための手段として、中国国家標準化管理委員会では、同機関が規定する GB/T 20125-2006 規格「低合金鋼 – 多元素含有量の測定 – 誘導結合プラズマ発光分光分析法」を使用することを推奨しています。

鋼はグレードによって元素成分の仕様が異なりますが、多くの鋼およびスチール鋼のグレードは、硫黄の重量含有量を 0.05 % 未満、リンについては 0.04 % 未満にすることが要求されます。このレベルの濃度でサンプルに存在する元素は、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) により容易に測定することができます。そのため、ラボにとっては、機器で「この測定が可能か」どうかよりも、特定の機器がサンプルスルーットを高めることができるか、コストを削減できるか、サンプル前処理や機器の操作が簡単か、大量のサンプルを分析する場合にも常に信頼性の高い結果が得られるかどうか重要です。



Agilent Technologies

このアプリケーションノートでは、GB/T 20125-2006 メソッドによる鋼サンプルの分析における Agilent 5100 パーティカル・デュアルビュー (VDV) ICP-OES 機器の性能と利点について検証します。一連の調査により、このアプリケーションに Agilent 5100 ICP-OES を利用することで、分析困難な多数の鋼サンプルの高速分析など、さまざまな優位性が得られることが実証されました。

実験

使用機器

分析には、Agilent 5100 VDV ICP-OES を使用しました。この機器には、難度の高い鋼サンプルの分析において、高いサンプルスループットと再現性および真度に優れた結果をもたらす幅広い機能が備わっています。

Agilent 5100 ICP-OES に搭載されている Vista Chip II 検出器は、ICP-OES の電荷結合素子 (CCD) としては最速の 1 MHz という処理スピードで動作します。この高速処理により、ハイスループット、高感度、きわめて広いダイナミックレンジが実現されます。

Agilent 5100 ICP-OES の VDV 構成では、測定をアキシシャルモードとラディアルモードで行うことができます。リンおよび硫黄をアキシシャルビューで測定し、ニッケルおよびクロムのパーセント濃度をラディアルビューで測定するなど、低濃度で存在する元素の高感度測定が可能です。しかも、サンプルの希釈は不要です。各元素の測定に用いたプラズマビューについては、表 2 を参照してください。

Agilent 5100 VDV ICP-OES には、きわめて分析困難なマトリックスサンプルにも対応できる垂直配置トーチが搭載されています。垂直配置トーチは、クリーニングおよび交換の頻度が少なく済むことから、分析困難なマトリックスサンプルを測定する際の標準構成として徐々に受け入れられるようになってきました [1]。この垂直配置トーチと、27 MHz で動作する堅牢なソリッドステート高周波 (SSRF) システムを組み合わせることで、信頼性の高い堅牢なプラズマが実現され、分析困難なサンプルにも対応できる優れた長期安定性がもたらされます。つまり、多数の鋼サンプル分解物を測定した後でも、正確な結果が得られるということです。また、プラグ & プレイ型のトーチローダーは、垂直配置トーチを自動的に正しい位置にセットし、ガスを接続して迅速に起動します。そのため、複数のオペレーターが操作する場合も、再現性の高い結果が得られます。

分析では、高 Fe マトリックス中の S や P など測定困難な元素の検出下限を向上させるために、RF 出力を 1.5 kW に上げ、ネブライザの流量を 0.55 L/min に設定しました。プラズマ流量の設定は、低流量 (12 L/min) のままにしました。高い RF 出力や複雑なマトリックスを扱うために流量を上げる必要はありませんでした。装置の使用条件を表 1 に示します。

このアプリケーションでは、Agilent 5100 VDV ICP-OES に、OneNeb ネブライザ、ダブルパスガラス製サイクロニックスプレーチャンバ、および 5100 デュアルビュートーチ (取り外し可能、石英製、1.8 mm インジェクタ) で構成されるサンプル導入システムを装着しました。機器へのサンプルの導入には、SPS 4 オートサンブラを使用しました。

表 1. 操作パラメータ

| パラメータ | 設定 |
|-------------------|--|
| トーチ | 取り外し可能デュアルビュートーチ (内径 1.8 mm インジェクタ) |
| ネブライザ | OneNeb |
| スプレーチャンバ | ダブルパスガラス製サイクロニック |
| 読み取り時間 (秒) | アキシシャルで 20、ラディアルで 5 |
| 繰り返し回数 | 3 |
| サンプル取り込み遅延 (秒) | 15 |
| 安定化時間 (秒) | 10 |
| 洗浄時間 (秒) | 50 |
| 高速ポンプ (80 rpm) | 使用 |
| ネブライザガス流量 (L/min) | 0.55 |
| RF 出力 (kW) | 1.5 |
| プラズマガス流量 (L/min) | 12.0 |
| 補助ガス流量 (L/min) | 1.0 |

サンプル前処理

メソッドを検証するために、GH-135 6934 および GSBH 40031-93 (China National Analysis Center for Iron and Steel) の 2 種類の認証標準物質 (CRM) を分析しました。これらの CRM に含まれる各元素の認証濃度を表 3 に示します。

サンプル前処理では、GB/T 20125-2006 メソッドに従い、硝酸、塩酸、および過塩素酸を用いて CRM 0.5 g をホットプレート上で加熱分解しました。分解物を 100 mL 計量フラスコに入れ、18 M Ω の脱イオン水を加えてメスアップし、総溶解固形分 (TDS) 濃度を約 0.5 % にしました。

標準溶液の前処理

多元素標準溶液は、アジレントの単元素原液から調製しました。ブランクおよび標準溶液はすべて、5000 mg/kg の Fe サンプルとのマトリックスマッチングを行いました。Fe サンプルは、高純度の 6N 鉄線を使用してサンプル前処理と同じ分解方法で調製しました。

補正手法

Mn、Mo、および Ti の干渉を受けることから S について、また Cr の干渉を受けることから As について、元素間干渉補正 (IEC) が必要でした。分析を容易にするために、IEC 分析対象物標準として標準溶液を使用しました。単元素干渉物質標準の調製には、標準溶液と同じ Fe マトリックスを使用しました。IEC 係数は、ICP Expert 7 ソフトウェアを使用して設定しました。算出した係数は、テンプレートに保存し、以降の分析に再利用しました。内部標準補正は必要ありませんでした。

スペクトル干渉の補正には、フィッティングバックグラウンド補正 (FBC) 法とオフピークバックグラウンド補正法 [2] を組み合わせて使用しました。FBC 法では、各元素のオフピークバックグラウンド補正ポイントを決定する必要がないため、メソッド開発が容易になり、すばやく正確にバックグラウンド補正を行うことができます。表 2 に、各元素に使用した補正手法を示します。

表 2. 各元素に使用したバックグラウンド補正法とプラズマビュー

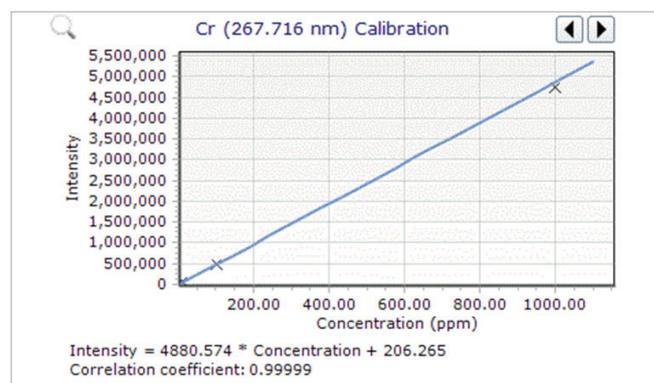
| 元素/波長 (nm) | 使用したバックグラウンド補正 | プラズマビュー |
|------------|----------------|---------|
| Al 396.152 | フィッティング | ラディアル |
| As 193.696 | オフピーク右 | アキシヤル |
| Co 228.615 | フィッティング | アキシヤル |
| Cr 267.716 | フィッティング | ラディアル |
| Cu 327.395 | フィッティング | アキシヤル |
| Mn 257.610 | フィッティング | ラディアル |
| Mo 202.032 | フィッティング | ラディアル |
| Ni 231.604 | フィッティング | ラディアル |
| P 178.222 | オフピーク左 | アキシヤル |
| S 181.972 | フィッティング | アキシヤル |
| Si 251.611 | フィッティング | アキシヤル |
| Ti 334.941 | フィッティング | ラディアル |
| V 309.310 | フィッティング | アキシヤル |

結果と考察

検量線の直線性

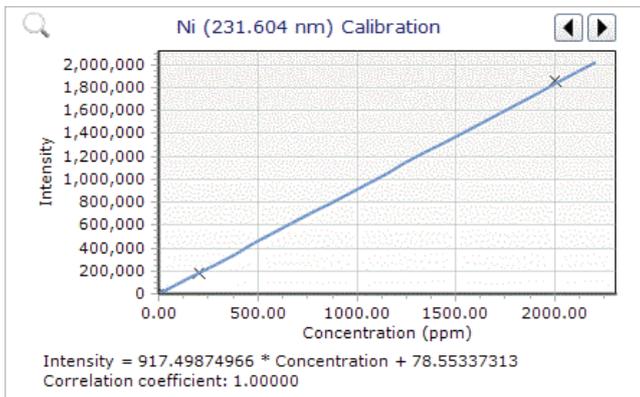
幅広い濃度範囲に渡り、すべての波長で直線性に優れた検量線が得られました。相関係数は 0.99999 以上でした。この直線性の高さは、さらに希釈しなくても、鋼サンプルで予測される幅広い濃度の測定が可能であることを示します。これにより、サンプルスルーブットが高まり、希釈に伴う誤差やサンプル汚染の可能性を排除することができます。

図 1～3 は、このアプリケーションに使用した Cr、Ni、および P の代表的な検量線です。



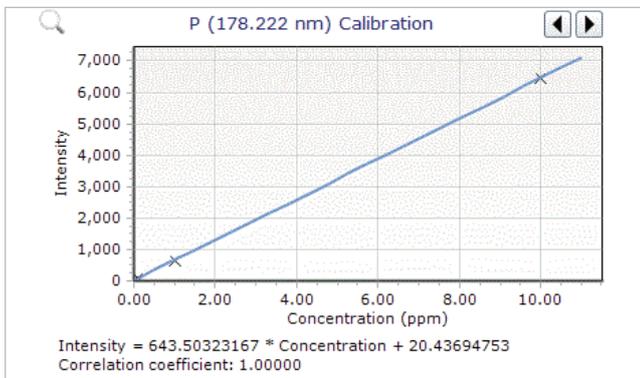
| 標準溶液 | 濃度 (ppm) | 誤差 % |
|--------|----------|------|
| ブランク | 0 | N/A |
| 標準溶液 1 | 10 | 0.44 |
| 標準溶液 2 | 100 | 0.60 |
| 標準溶液 3 | 1000 | 2.82 |

図 1. 検量線と標準溶液濃度 – Cr 267.716 nm



| 標準溶液 | 濃度 (ppm) | 誤差 % |
|--------|----------|------|
| ブランク | 0 | N/A |
| 標準溶液 1 | 20 | 0.08 |
| 標準溶液 2 | 200 | 2.32 |
| 標準溶液 3 | 2000 | 1.08 |

図 2. 検量線と標準溶液濃度 – Ni 231.604 nm



| 標準溶液 | 濃度 (ppm) | 誤差 % |
|--------|----------|------|
| ブランク | 0 | N/A |
| 標準溶液 1 | 0.1 | 5.06 |
| 標準溶液 2 | 1.0 | 0.06 |
| 標準溶液 3 | 10.0 | 0.14 |

図 3. 検量線と標準溶液濃度 – P 178.222 nm

メソッド検出限界と CRM 回収率

このアプリケーションのメソッド検出限界 (MDL) を決定するために、5000 mg/kg の Fe マトリックスブランク溶液を 10 回分析しました。これにより得られた 10 個の測定値の標準偏差 (SD) を 3 倍し、その値を MDL としました。この分析は 3 回実施しました。

CRM (GH – 135 6934 および GSBH 40031-93) を 2 回繰り返し分析し、この分析を 3 回実施してその結果を平均しました。表 3 に示す結果からわかるように、認証値の ±10% 以内という優れた回収率が得られました。これは、分析困難なマトリックスを含むサンプルの分析における機器の真度の高さを表しています。

長期安定性試験

メソッドの長期安定性および精度を調査するために、鋼サンプルを 8 時間にわたり連続分析しました。その結果 (図 4 および表 4)、8 時間にわたる分析の測定精度は、すべての元素について相対標準偏差 (RDS) が 1.5 % 未満でした。これは、鋼分解物のような分析困難なサンプルの長時間に渡る分析においても、Agilent 5100 により正確な測定値が確実に得られることを示しています。

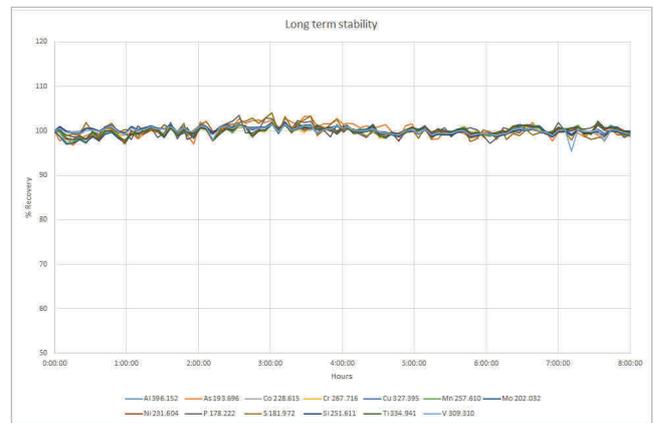


図 4. 8 時間にわたる鋼サンプルの連続分析の長期安定性プロット

表 3. 2 種類の CRM に含まれる元素 13 種に関する、固体サンプルの MDL と回収率。MDL は 5000 mg/kg の Fe マトリックスでの算出値です。

| | CRM GH – 135 6934 | | | | | CRM GSBH 40031-93 | | | |
|------------|-------------------|----------------|---------------|-----------------|------------|-------------------|---------------|-----------------|------------|
| | MDL (mg/kg) | 測定値 (mg/kg) | SD (mg/kg) | 認証濃度 (mg/kg) | 回収率 (%) | 測定値 (mg/kg) | SD (mg/kg) | 認証濃度 (mg/kg) | 回収率 (%) |
| Al 396.152 | 3.8 | 30761 | 465 | 31500 | 97.7 | 183.5 | 1.7 | 170 | 107.9 |
| As 193.696 | 2.0 | 38.9 | 1.7 | NA | | 66.7 | 1.5 | 66 | 101.0 |
| Co 228.615 | 1.4 | 71.1 | 0.9 | NA | | 57.0 | 0.5 | 58 | 98.4 |
| Cr 267.716 | 1.7 | 143030 | 1955 | 139400 | 102.6 | 370.1 | 3.1 | 350 | 105.7 |
| Cu 327.395 | 0.23 | 216.3 | 3.7 | NA | | 328.6 | 2.8 | 340 | 96.7 |
| Mn 257.610 | 0.43 | 4719 | 65 | 4500 | 104.9 | 5940 | 46 | 5500 | 108.0 |
| Mo 202.032 | 2.2 | 18526 | 232 | 18400 | 100.7 | 57.7 | 2.4 | 59 | 97.8 |
| Ni 231.604 | 5.2 | 366424 | 4984 | 358500 | 102.2 | 270.0 | 2.7 | 260 | 103.9 |
| P 178.222 | 2.6 | 40.6 | 1.6 | 40 | 101.5 | 167.6 | 2.1 | 170 | 98.6 |
| S 181.972 | 3.4 | 39.7 | 10.9 | 37 | 107.3 | 170.3 | 2.8 | 170 | 100.2 |
| Si 251.611 | 1.6 | 4391 | 36 | 4520 | 97.1 | 2342 | 15 | 2280 | 102.7 |
| Ti 334.941 | 0.60 | 25809 | 310 | 24490 | 105.4 | 2.3 | 0.2 | NA | |
| V 309.310 | 0.81 | 1007.4 | 7.9 | NA | | 4.4 | 0.2 | NA | |

表 4. 鋼サンプルの長期安定性データ (%RSD)

| 元素 | Al 396.152 | As 193.696 | Co 228.615 | Cr 267.716 | Cu 327.395 | Mn 257.610 | Mo 202.032 | Ni 231.604 | P 178.222 | S 181.972 | Si 251.611 | Ti 334.941 | V 309.310 |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| %RSD | 0.88 | 1.47 | 0.76 | 0.93 | 0.71 | 1.04 | 1.05 | 0.88 | 1.24 | 1.35 | 0.79 | 0.92 | 0.88 |

結論

デュアルビューモードで動作する垂直配置トーチ搭載の Agilent 5100 VDV ICP-OES を使用し、GB/T 20125-2006 規格「低合金鋼 – 多元素含有量の測定 – 誘導結合プラズマ発光分光分析法」に従って、2 種類の鋼 CRM を測定しました。

この機器のデュアルビュー機能を用いた GB/T メソッドによる分析では、分析困難なサンプルであるにも関わらず、真度の高い結果が得られました。回収率は、認証値の ±10 % 以内でした。

Agilent 5100 に搭載されている垂直配置トーチと堅牢な SSRF システムにより、優れた長期測定安定性がもたらされました。8 時間にわたる分析により得られた測定値の %RSD は、すべての元素について 1.5 % 未満でした。

Agilent 5100 が備える広いダイナミックレンジにより、サンプル希釈の必要性が軽減されるため、サンプル前処理の時間を節約し、希釈に伴う誤差のリスクを排除できます。このことから、Agilent 5100 は、多忙なラボにおける鋼サンプルのルーチン分析に最適な機器であると言えます。

Agilent 5100 に付属のソフトウェアには、厳選されたバックグラ

ウンド補正機能が含まれています。この機能を利用することで、分析困難なサンプルマトリックスで生じるあらゆるスペクトル干渉を補正し、正確な結果を導き出すことができます。

Agilent 5100 VDV ICP-OES により、鋼分解物サンプルをすばやく正確に、高い信頼性で測定することができました。分析対象物の濃度に大きなばらつきのある難度の高いマトリックスに対しても、きわめて優れた性能を発揮することが実証されました。

参考文献

1. Benefits of a vertically oriented torch— fast, accurate results, even for your toughest samples, Agilent publication, (2014), 5991-4854EN
2. Fitted Background Correction (FBC) – fast, accurate and fully automated background correction, Agilent publication (2014), 5991-4836EN

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様などは予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2015

Published November 27, 2015

5991-6157JAJP