

# Agilent 4210 マイクロ波プラズマ原子 発光分光分析装置による フッ酸分解ニッケル合金中の Al、B、Co、 Cr、Mo、Ti、V、および Zr の直接測定

アプリケーションノート

## 著者

Alejandro Amorin

Agilent Technologies  
Melbourne, Australia



## はじめに

ニッケル合金は、高温および低温強度と耐腐食性が必要とされる状況で使用されています。化学および石油化学プロセス容器やガスタービン部品の製造などの工業用途の他、航空宇宙および軍事産業もニッケル系合金の重要ユーザーであり、タービン翼などのジェットエンジン部品の製造にも広く用いられています。ニッケル合金で目的とする材料特性を得るために、添加元素とその濃度が慎重に選択されます。例えば、合金の耐腐食性と強度密度比を高めるために、チタン (Ti) が添加されます。



Agilent Technologies

また、低濃度のホウ素 (B) およびジルコニウム (Zr) が材質の硬度を高めることも知られています [1、2]。しかし、その組成のわずかな変化が合金の特性に悪影響をおよぼす可能性もあります。そのため、冶金学的および工学的観点では、ニッケル合金の正確な元素分析がきわめて重要になります。

ニッケル合金の元素分析は、蛍光 X 線 (XRF)、X 線回析 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、アークスパーク発光分光分析法などの非破壊手法により行えます。ただし、これらの手法には、分析対象が金属の露出面に限定されるものもあります。バルク材料に含まれる総量を分析するには、サンプル全体を酸混合物に溶解 (分解) する必要があり、その分解物を ICP-OES や新たな MP-AES など適切な分光分析法で分析することができます。今回の調査では、Agilent 4210 MP-AES を用いてニッケル合金中の Al、B、Co、Cr、Mo、Ti、V、および Zr の濃度を測定するメソッドを紹介します。



図 1. Agilent 4200/4210 MP-AES 用の Easy Fit 耐フッ酸トーチ。

Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Ge、Sn、Sb などの元素を含む合金を完全に溶解させるには、サンプル前処理時にフッ酸 (HF) を使用する必要があります。ところが、HF で前処理したサンプル分解物は、標準的なガラス製および石英製サンプル導入システムで直接分析できません。これは、HF がガラスおよび石英部品を腐食させ、劣化を引き起こすためです。この劣化を防ぐには、分析前にホウ酸 ( $H_3BO_3$ ) を添加して残留 HF を中和する必要があります。この中和プロセスによってサンプル前処理ステップが増え、結果的にラボ効率が低下するだけでなく、潜在的な汚染源を増やすことにもなります。また、この前処理プロセスは、ホウ素が分析対象元素になっている場合には不適切です。そのため、この種の分析を実施するラボでは、耐フッ酸性サンプル導入システムの使用が適しています。これにより、分析前の中和ステップを省略し、HF 分解物を直接分析できるようになります [3]。ここで紹介するアプリケーションでは、事前の中和を行わずに HF 分解物の直接分析を円滑化するために、Agilent 4200/4210 シリーズ MP-AES 用の耐フッ酸トーチと、耐フッ酸ダブルパススプレーチャンバおよび OneNeb シリーズ 2 ネブライザを組み合わせ使用しました。

## 実験方法

### 使用機器

Agilent 4210 MP-AES は、マイクロ波誘導プラズマによってサンプルを励起させる発光ベースのファーストシーケンシャル多元素分析装置です。Agilent 4210 MP-AES では、プラズマの形成に窒素が用いられ、アセチレンなど高価で危険なガスを使用しないため、安全性が高く、遠隔地での自動分析も可能です。窒素はボンベまたは Agilent 4107 窒素ジェネレータ (エアコンプレッサから供給された空気を利用) から供給できます。このアプリケーションでは、MP-AES での分析に窒素ボンベを使用しました。

使用したサンプル導入システムは、耐フッ酸ダブルパススプレーチャンバ、耐フッ酸 MP-AES トーチ (図 1)、OneNeb シリーズ 2 ネブライザを含む耐フッ酸性のコンポーネントで構成しました。また、長期安定性を高め、ネブライザへの分解物中の総溶解固形分 (TDS) の堆積を抑制するために、Agilent ネブライザガス加湿器アクセサリを装着しました。

装置本体はパワフルで使いやすい MP Expert ソフトウェアで制御しました。MP-AES は連続した波長範囲をカバーしているため、分析に必要な濃度範囲に適した、比較的干渉の少ない波長を選択することができます。このメソッドで使用した装置の使用条件を表 1 に示します。

表 1. Agilent 4210 MP-AES の使用条件。

装置パラメータ	設定
トーチ	アルミナインジェクタ付き Easy Fit 耐フッ酸トーチ
ネブライザ	OneNeb シリーズ 2 ネブライザ
ネブライザ流量	元素に応じて個別に最適化、表 5 を参照
ネブライザガス加湿器	フィッティング
スプレーチャンバ	耐フッ酸ダブルパススプレーチャンバ
サンプルおよび内部標準チューブ	オレンジ/緑 Solvaflex
廃液チューブ	青/青 Solvaflex
ポンプスピード (rpm)	15
繰り返し回数	3
分析対象元素	Al, B, Co, Cr, Mo, Ti, V, Zr (内部標準として Lu を使用)
読み取り時間 (秒)	B: 5, Lu: 3, Zr: 10, Al, Co, Cr, Mo, Ti, および V: 1
安定化時間 (秒)	15
取り込み時間 (秒)	30 (高速ポンプ)
洗浄時間 (秒)	75 (高速ポンプ)

### 標準参照物質

この調査で用いたメソッドを検証するために、Bureau of Analysed Samples 社の認証標準物質 (IN 100 合金铸件 (BCS/SS-CRM No. 345)) を分析しました。IN 100 合金は、高温破壊強度の高いニッケル系合金です。また、高濃度の Al と Ti を含有しているため、高い強度密度比が求められる用途に対して非常に魅力的な材質で、タービン翼、ベーン、およびノズルから一体型ホイールまで多様な形状で利用されています [4]。表 2 に、IN 100 合金の認証濃度を示します。IN 100 ニッケル合金は Graham B. Jackson, 社 (Aust) から入手し、そのまま使用しました。

表 2. 今回の調査で使用した IN 100 ニッケル系合金 CRM の認証濃度。

IN 100 合金 (BCS/SS-CRM No. 345) 認証濃度 (重量 %)			
Al	5.58 ± 0.07	Mo	3.01 ± 0.06
B	0.019 ± 0.003	Ti	4.74 ± 0.06
Co	14.71 ± 0.07	V	1.00 ± 0.04
Cr	9.95 ± 0.08	Zr	0.044 ± 0.001

### 標準溶液とサンプルの作成

サンプル前処理手順では、約 0.15 g のわずかなサンプル重量で HNO<sub>3</sub>-HCl-HF 分解を実施しました。サンプルを正確に計量して PTFE 製反応バイアルに直接入れました。このバイアルに 3 mL の 69 % 硝酸 (Merck 社) と 9 mL の 37 % 塩酸 (Merck 社) を加え、十分に混合しました。次に、2 mL の 48 % フッ酸 (Merck 社) を 2 回に分けて加えました。サンプルの分解には、Milestone UltraWave Single Reaction Chamber (SRC) マイクロ波分解システムを使用しました。この装置はマイクロ波キャビティおよび反応容器として機能し、高温処理が可能です。SRC を 45 bar の窒素ガス圧で加圧したため、バイアルの密封は必要ありませんでした。その後、分解物に 18 MΩ の脱イオン水を加えて 40 mL に調整しました。このサンプル前処理は 3 回以上繰り返しました。マイクロ波分解プロセスで使用した温度プログラムを表 3 に示します。

表 3. マイクロ波分解に使用したパラメータ (t は時間、T1 および T2 はプログラムされたベッセルの初期温度と最終温度)。

手順	t (分)	T1 (°C)	T2 (°C)	出力 (W)
1	25	室温	250	1500
2	25	250	250	1500

標準溶液はアジレントの単元素認証標準物質から作成しました。分解物の酸マトリックスと合わせるために、すべての標準溶液を希釈する際には、20 % 王水/5 % HF を含む 18 MΩ 脱イオン水溶液を使用しました。検量線範囲は、使用した IN 100 ニッケル合金の分解完成物中の予測元素濃度にもとづいて決定しました。使用した標準溶液とその濃度を表 4 に示します。

表 4. 今回の調査で使用した標準溶液。

溶液	分析対象元素と標準溶液中の濃度							
	Al	B	Co	Cr	Mo	Ti	V	Zr
キャリブレーションブランク	0	0	0	0	0	0	0	0
標準溶液 1	24		48	40		20	6	0.8
標準溶液 2	72		144	120		60	18	2.4
標準溶液 3	144		288	240		120	36	4.8
標準溶液 4	288		576	480		240	72	9.6
標準溶液 5					50			
標準溶液 6					100			
標準溶液 7					200			
標準溶液 8		1.5						
標準溶液 9		2.5						
標準溶液 10		5						
標準溶液 11		8						

#### 波長の選択、バックグラウンドと干渉の補正

表 5 に、分析対象物に対して選択した波長と、バックグラウンドと干渉の補正に使用した手法を示します。選択した波長ではスペクトル干渉が最小になり、広いダイナミックレンジが提供されるため、時間のかかるサンプル希釈と再分析が不要になります。

内部標準 (Istd) 溶液には、50 mg/L のルテチウムの 2% HNO<sub>3</sub> 溶液を使用しました。内部標準は、Y 形コネクタでオンライン移送し、噴霧化前にサンプルと混合しました。

表 5. 各元素の波長、ネブライザ流量、およびバックグラウンドと干渉の補正手法。

元素	波長 (nm)	ネブライザ流量 (L/min)	バックグラウンド/干渉の補正	干渉元素	検量線タイプ	検量線の相関係数
Al	394.401	0.35	自動		直線近似	0.999
B	249.772	0.45	FLIC + IStd	Ni	レーショナル	0.997
Co	344.917	0.35	自動		直線近似	0.999
Cr	435.177	0.45	FLIC + IStd	V	直線近似	0.999
Mo	553.305	0.45	自動		直線近似	0.999
Ti	453.324	0.35	自動		直線近似	0.999
V	327.612	0.80	自動 + IStd		直線近似	0.999
Zr	383.676	0.40	FLIC + IStd	Ti, V, Ni	直線近似	0.999
Lu	261.542	0.45	自動		内部標準として使用	

金属合金を分析する場合、多様な元素が数百 ppm から % レベルまで幅広い濃度で存在し、これがさまざまなスペクトル干渉の原因になる可能性があります。MP Expert ソフトウェアには、分析者が強度とスペクトル干渉の可能性に基づいて最適な分析波長を選択できるようにするための包括的な波長データベースが含まれています。干渉元素が存在し、必要な感度を提供する波長や干渉の生じない波長が他にない場合は、アジレントの Fast Linear Interference Correction (FLIC) [5] により補正を適用できます。

スペクトルウィンドウ内で部分的に重なる複数のスペクトル成分が存在するか、または単一成分のみが存在する場合に FLIC を使用できます。FLIC には、構造化されたバックグラウンドを補正できる柔軟性もあります。FLIC モデルの構築には、ブランク、分析対象物、およびサンプル中に予測される干渉物質の純粋溶液を使用します。このモデルをもとに、サンプルスペクトル内で同定された干渉物質を自動的かつ正確に補正することができます。

今回の調査では、分析した参照物質中で検出された干渉元素の解決に FLIC が有効なことがわかりました。FLIC モデルの作成に使用したブランク、分析対象元素、および干渉元素の各溶液を表 6 に示します。

表 6. FLIC モデルの作成に使用した溶液の FLIC シーケンスマトリックス (括弧内は溶液濃度 (mg/L))。

元素/波長 (nm)	ブランク溶液	分析対象元素溶液	干渉要素溶液 1	干渉要素溶液 2
B 249.772	キャリブレーションブランク	B (10)	Ni (10000)	
Cr 435.177	キャリブレーションブランク	Cr (1000)	V (1000)	
Zr 383.676	キャリブレーションブランク	Zr (100)	Ti (1000)	V (1000)

IN 100 合金 CRM 中のクロムの測定結果を見れば、干渉元素が存在する分析困難なサンプルを測定する際に、FLIC モデルがいかに干渉除去に役立つかがわかるでしょう。IN 100 合金には、高濃度のクロムが含まれています。そこで、分析波長として Cr 435.177 nm を選択しました。この波長には、感度に影響する要素がほとんどなく、隣接する V(II) の信号 (435.287 nm) 以外に干渉元素がほぼ存在しないためです。図 2 に、FLIC (緑のライン) でモデル化した Cr 435.177 nm の信号 (赤のライン) と干渉元素 (V) の信号を示します。このモデルを用いることで、サンプル中の Cr を直接測定できるようになります。

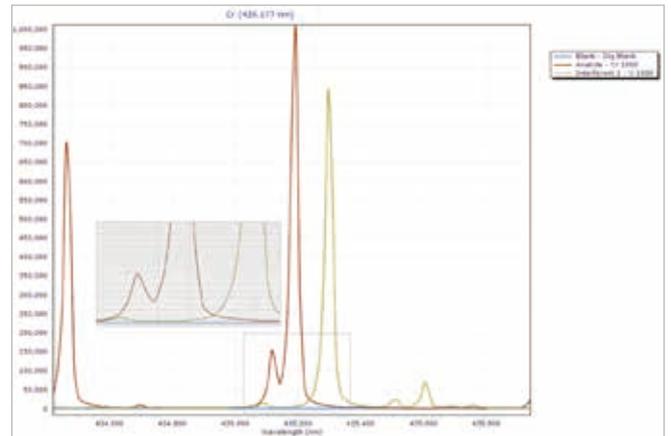


図 2. FLIC を使用して除去した波長 435.177 nm の Cr に対するスペクトル干渉。

## 結果と考察

### メソッド検出下限

検量線作成後にメソッド条件で酸分解ブランク溶液を 10 回分析し、メソッド検出下限 (MDL) を求めました。MDL は、各元素の濃度測定値の標準偏差 (S) を 3 倍した値として定義されています。また、この分析の定量下限 (LOQ) を、濃度測定値の標準偏差の 10 倍に、サンプル前処理時に使用した平均希釈係数 (267x) を掛けた値として推定しました。

表 7. メソッド検出下限と推定定量下限。

	元素/波長 (nm)							
	Al 394.401	B 249.772	Co 344.917	Cr 435.177	Mo 553.305	T 453.324	V 327.612	Zr 383.676
溶液の MDL (mg/L)	0.007	0.003	0.10	0.02	0.03	0.03	0.03	0.004
固体サンプルの LOQ (mg/kg)	6.2	2.8	89	20	24	26	23	3.5

## 長期的な安定性

長期測定時の装置の安定性を評価するために、連続 8 時間に渡って 4 分おきに IN 100 ニッケル合金分解サンプルを分析しました。その際、3 時間おきに、ブランク溶液と 1 種類の標準溶液 (標準溶液 3) を用いて定期的に再キャリブレーションを行いました。その結果、8 時間に渡る分析で、このメソッドのすべての分析対象元素について、平均回収率が認証値の ±10 % 以内 (図 3)、長期的測定精度が RSD 5 % 未満 (表 8) という優れた長期安定性が示されました。

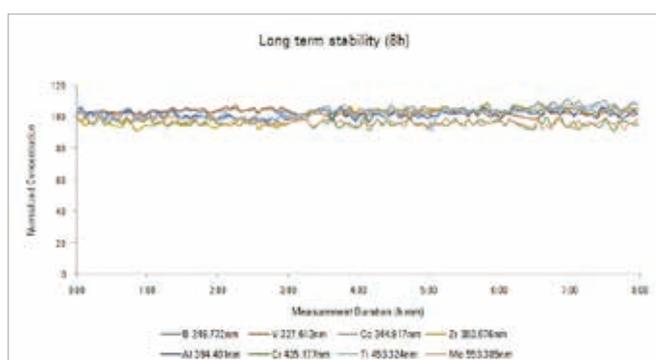


図 3. 8 時間に渡る IN 100 ニッケル合金 CRM の連続測定における長期安定性。

表 8. 8 時間に渡る IN 100 ニッケル合金 CRM の連続測定における長期的精度。

元素/波長 (nm)	Al 394.401 nm	B 249.772 nm	Co 344.917 nm	Cr 435.177 nm	Mo 553.305 nm	Ti 453.324 nm	V 327.612 nm	Zr 383.676 nm
精度 (% RSD)	2.1	1.3	3.1	2.2	2.1	3.0	1.7	4.5

表 9. IN 100 ニッケル合金 CRM で測定された各元素の回収率と不確か性の計算値。

元素/波長 (nm)	認証濃度 (重量 %)	認証不確か性* (重量 %)	濃度測定値 (重量 %)	不確か性計算値* n = 22 (重量 %)	回収率 (%)
Al 394.401 nm	5.58	0.07	5.33	0.12	95.4
B 249.772 nm	0.019	0.003	0.020	0.0003	105.4
Co 344.917 nm	14.71	0.07	15.52	0.20	105.5
Cr 435.177 nm	9.95	0.08	10.68	0.14	107.4
Mo 553.305 nm	3.01	0.06	3.01	0.05	100.0
Ti 453.324 nm	4.74	0.06	4.55	0.08	96.0
V 327.612 nm	1.00	0.04	0.95	0.01	95.0
Zr 383.676 nm	0.044	0.001	0.041	0.001	93.1

\* この値は、 $t \times S_m / \sqrt{n}$  で計算される半値幅の信頼区間 C(95 %) を表します。ここで、「t」は信頼度 95 % における適切な検定値、 $S_m$  は (CRM のラボ内平均、または IN 100 合金サンプルの測定により得られた繰り返し測定値の) 標準偏差です。

## IN 100 ニッケル合金 CRM の回収率

IN 100 ニッケル合金 CRM で測定されたすべての元素について、認証値の ±10 % 以内の回収率が得られました。この結果から、ニッケル系合金の測定に対するこのメソッドの優れた適合性が明らかになりました (表 9)。表中の結果は、サンプル前処理を 3 回以上繰り返し行って調製した 3 セットの分解物をそれぞれ 2 回分析して得られた測定値の平均です。また、希釈することなく 1 回の分析で ppm から % レベルまでの広い濃度範囲に渡って各元素を測定できたことから、Agilent 4210 MP-AES の広いダイナミックレンジが実証されました。

## HF を用いない場合の IN 100 ニッケル合金 CRM の回収率

サンプルを完全に溶解させ、IN 100 ニッケル合金 CRM 中の Ti、Mo、および Zr について良好な回収率を実現するには、分解プロセスでフッ酸を使用する必要があります。完全な分解における HF の効果を実証するために、2 つの IN 100 ニッケル合金 CRM サンプルを HCl-HNO<sub>3</sub> のみで分解し、分析しました。これにより得られた各元素の回収率を、HF を含む酸混合物で得られた回収率と比較しました。予測したとおり、王水のみで分解した場合の Mo、Ti、および Zr の回収率はかなり低い結果となりました (図 4)。

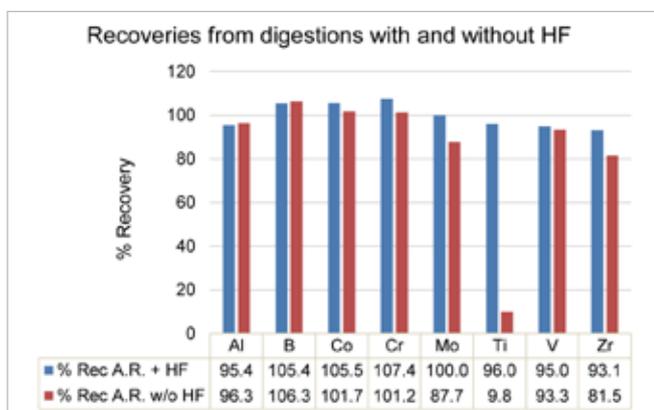


図 4. IN 100 ニッケル合金 CRM 中の特定元素について、王水のみで前処理した分解物 (赤) と HF + 王水で前処理した分解物 (青) の回収率の比較。

## 結論

IN 100 ニッケル合金 CRM の分析結果から、Agilent 4210 MP-AES が分析困難な冶金学サンプルの分析に最適な手法であることが実証されました。分析前に希釈することなく 1 回の分析で、同一サンプル中の数百 ppm から % レベルに渡る幅広い濃度範囲の分析対象元素を優れた回収率で測定できたことから、この機器の広いダイナミックレンジも明らかになりました。さらに、8 時間に渡る IN 100 ニッケル合金 CRM の連続測定により、良好な長期安定性を備えていることも示されました。また、FLIC を用いることで、複雑な干渉スペクトルを適切にモデル化し、補正を適用することができました。これにより、すべての元素について、濃度範囲に渡って 3 桁の優れた回収率で良好な結果を得ることができました。

## 参考文献

1. R.F.Decker and J.W.Freeman, Mechanism of beneficial effects of boron and zirconium on creep-rupture properties of a complex heat resistant alloy, 1958, National Advisory Committee for Aeronautic Technical Note 4286, (2016 年 7 月に閲覧: <http://naca.central.cranfield.ac.uk/reports/1958/naca-tn-4286.pdf>)
2. P. Kontis et al, On the effect of boron on grain boundary character in a new polycrystalline superalloy, *Acta Materialia*, 2016, 103, pp. 688–699
3. D. McDonald and A. Amorin, Direct determination of Cu, Fe, Mn, P, Pb and Ti in HF acid-digested soils using the Agilent 4200 Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Agilent publication, 2015, 5991-5991EN.
4. Engineering Properties of IN-100 Alloy, Nickel Institute (2016 年 7 月に閲覧: [https://www.nickelinstitute.org/en/TechnicalLiterature/INCO%20Series/0483\\_IN\\_100\\_Alloy\\_EngineeringProperties.aspx](https://www.nickelinstitute.org/en/TechnicalLiterature/INCO%20Series/0483_IN_100_Alloy_EngineeringProperties.aspx))
5. Agilent MP Expert Software, Agilent Publication, 2011, 5990-8975EN

ホームページ

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, September 1 2016

5991-7283JAJP



**Agilent Technologies**