

トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号 : 2004A0499-NXb-np-TU
実施課題名 : 高濃度塩化物中の極微量金属元素の定量
実施責任者 : 株式会社 YAKIN 川崎 技術開発室 谷内 俊彦
共同研究者 : 株式会社 YAKIN 川崎 技術開発室 小林 裕
使用ビームライン : BL37XU
実施結果

1. 緒言

ステンレス鋼の表面を覆う不動態皮膜は、1～3nm 程度と極めて薄い酸化物系皮膜であり、材料の耐食性はこの不動態皮膜が材料と環境を遮断することにより得られている。この皮膜は、環境中の塩化物イオンによりその一部が破壊されると電気化学的な反応が進行し、金属の溶出集中的に進む局部腐食を形成する。このような腐食を低減或は防止するためには、皮膜の耐食性強化に効果のある Cr,Mo および N を多く含有した高耐食ステンレス鋼が適しているが、溶液中の電極電位の変化は不動態領域においても存在し、皮膜と溶液間に流れる極微小電流は皮膜からの極微量イオンの溶出を示唆するものである。一方、ステンレス鋼の不動態皮膜の細部構造は、今だ確定に至らず、皮膜改質についてもその薄さ所以の評価技術の困難さがネックとなっている。また、溶出イオンの分析技術においても、特に高濃度の塩化物環境では多量に存在する塩化物の妨害により既存の分析装置(ICP、原子吸光法)では精度を維持しつつ正確な分析値を得られないのが現状である。

本研究は、超微量金属元素の分析に極めて有効な SPring-8 の高輝度放射光を用いて、高濃度塩化物環境中での溶出イオン種を見極め、皮膜構造評価および皮膜改質技術の確立を試み、今後の化学プラントや食品プラントへの適材供給を目指すものである。

2. 目的

ステンレス鋼表面に形成する不動態皮膜構造と合金元素の相関を知るために、高濃度塩化物中での不動態皮膜より溶出する極微量金属イオンの定量方法を確立し、耐溶出性と合金元素の効果を把握することを目的とした。

本実験では、その一步として標準溶液を用い、高濃度塩化物共存下における微量金属イオンの定量方法の確立を試みた。

3. 試験方法

3. 1 標準溶液

分析に供した標準溶液は調味液を模擬した 17%NaCl+4%CH₃COOH をベースに、Fe、Cr および Ni イオンを微量添加したものであり、その溶液組成を表 1 に示す。調製用の試薬として塩化ナトリウムは容量分析用標準物質(99.98±0.1%)を酢酸は原子吸光分析用試薬を用いた。各金属イオンは原子吸光用金属標準溶液(100ppm)を適宜希釈して調製した。また、使用した水は蒸留後、超純水製造装置(ヤマト科学 AUTO PURE WR600A)によって精製した超純水を用いた。

表 1 標準溶液組成

	液量 (ml)	NaCl (%)	CH ₃ COOH (%)	Fe (ppb)	Ni (ppb)	Cr (ppb)
STD-0	100	17	4	0	0	0
STD-1	100	17	4	1	1	1
STD-10	100	17	4	10	10	10
STD-100	100	17	4	100	100	100

3. 2 測定試料の調製

溶液試料からマイクロシリンジを用いて 0.5 μl を正確に取り、Rigaku 社製マイラー膜(3.6 μm)上に採取し、デシケーター中にて乾燥後、分析に供した。

4. 分析方法

分析は BL37XU で行った。試料をパルスモーター付きの XY ステージに図 1 に示す如く設置した。

X 線(エネルギー:20KeV)を試料に直角に入射し、入射 X 線に対して 90° の位置に検出器を設置し、試料から放射された蛍光 X 線を検出した。蛍光 X 線の強度は、図 2 に示す Ge-SSD によりモニターし析出した塩化物より最大のエネルギー強度を得る位置を分析測定位置とした。

測定条件は以下の通り。

- ・ X 線ビームサイズ : 500 μm
- ・ 分析時間 : 10min

5. 結果

本測定での観点は、液滴の乾燥による塩化物析出にともなう X 線強度のずれ、原子番号が近い極微量の Cr, Fe, Ni の分離であり、試料の調製方法とともにビームライン測定条件等の問題点の抽出を計った。

図3はCr, Fe, Ni それぞれ0~100ppbを含む標準溶液 $0.5 \mu\text{l}$ をマイラー膜上に滴下・乾燥させた後、測定したスペクトルを示す。各元素のエネルギーピーク $\text{CrK}\alpha$ (5.4KeV)、 $\text{FeK}\alpha$ (6.4KeV)、 $\text{NiK}\alpha$ (7.4KeV) に対し、X 線強度のずれは見られず明確な分離が認められた。また、当初懸念されていた Cl^- イオンによるバックグラウンドの上昇影響も少なく、各元素とも濃度変化に応じたピーク強度の変化が認められ、極微量領域での検出の可能性を得た。

図4に各金属イオン濃度とピーク強度の関係を示した。同濃度でのピーク強度では、Fe イオンの強度が高く得られた。一方 Cr, Ni イオンは同程度の低い強度を示し、共存する多量の Cl^- が影響しているものと示唆された。また、高濃度領域では各元素ともピーク強度の低下傾向が認められ、検量線としての明確な関係を得るには至らなかった。このような高濃度領域でのエネルギーピークの低下は、析出結晶による立体障害および結晶表面・内部に分布すると思われる金属イオンの存在状態が大きな原因として考えられた。

6. 今後の検討課題

今回は、実験手法の試行的な面もあったため、詳細な定量議論をするためには精度が不十分であるが、以下を今後の検討課題とした。

- ①析出結晶の微細化：立体障害回避
 - ・極微量溶液量の採取技術(有効径内)
 - ・溶液の希釈・乾燥技術(個数・サイズ制御)
- ②ビームライン測定条件把握
 - ・析出結晶に存在する元素分布状況
 - ・蛍光 X 線強度と結晶サイズの影響
 - ・ Cl^- 抑制による X 線強度(S フィルター)

謝辞

今回得た結果は、高濃度塩化物環境中微量金属イオン定量方法の一手法として重要な結果でありデータの定量化が期待できるものと考えています。

本課題遂行にあたり、測定方法の検討から測定立ち上げまでお世話を頂いた JASRI 古宮聡博士、BL37XU 担当寺田靖子博士に感謝致します。

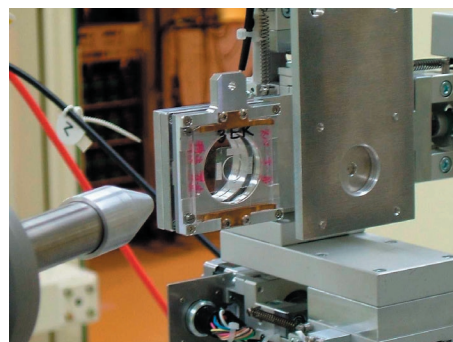


図1 試料設置状況

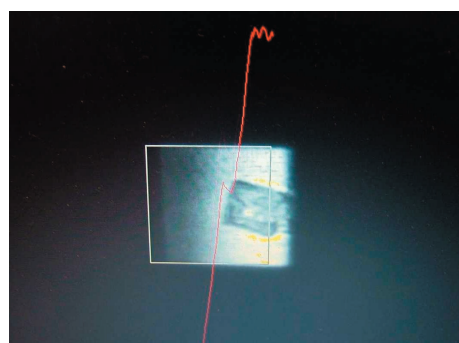


図2 結晶の分析位置

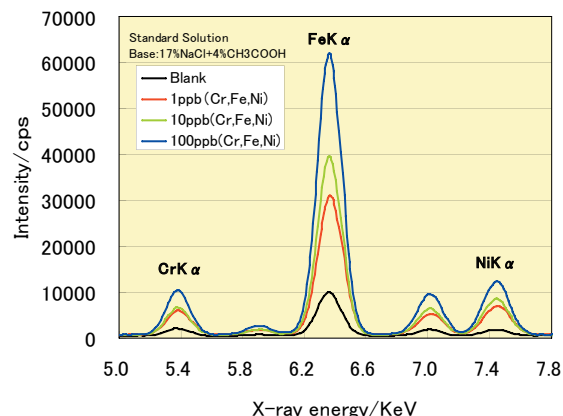


図3 標準溶液の蛍光 X 線スペクトル

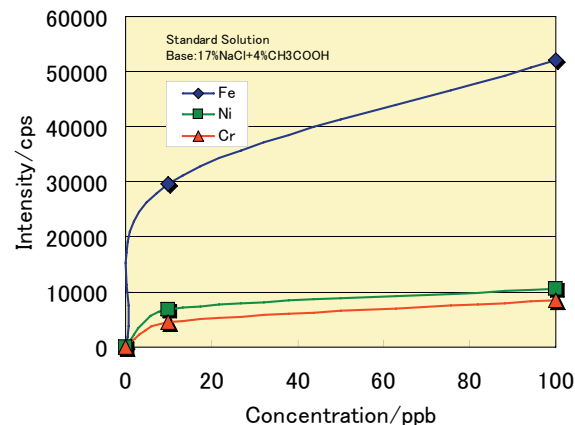


図4 金属イオン濃度とピーク強度の関係