

## 高分解能 ICP-OES によるエッチング溶液の成分分析

### はじめに

機械加工された金属部品の表面処理は、自動車、航空宇宙、機械工学などの産業における機械の製造および組み立て工程で重要な工程となっています。この点においてエッチング溶液は、銅鉄合金、アルミニウムや真鍮などの合金の金属のばりや界面活性剤の残留物の除去や表面の粗さや他の材料にコーティングまたは接着する能力（例えば、めっき）などの表面特性を変更するための表面洗浄に使用されます。

エッチング溶液は、主に塩酸、硫酸、フッ酸、硝酸、リン酸などの酸を様々な割合で混合して使用します。エッチング処理には、洗浄やエッチングの速度を上げるため、あるいは電気めっき処理を行うために、電流を流すことがよくあります。電気めっきは、表面の平滑化、色彩効果（光沢など）、耐摩耗性などの物理的特性の向上を目的として、機能性材料を母材に塗布するために使用します。これらの工程の効率は、エッチング溶液やめっき液の性質に大きく依存します。電解プロセスでは、酸化還元反応のある金属の不純物がめっき処理の正常な処理を妨げます。そのため、使用する溶液の頻繁な品質管理は、電気めっき業界の QC ラボにおける重要な要素となっています。

エッチング溶液の品質管理における分析上の課題は、様々な比率の高濃度の酸からなるマトリックスの複雑さと、様々な濃度のマトリックス元素の存在です。

### キーワード

高マトリックスなエッチング溶液中の微量不純物と主成分元素の同時測定

### 概要

高分解能光学系と優れた感度・マトリックス耐性により、高マトリックス電解めっき液中の微量元素分析を実現

また、地金や添加成分（クロム、ニッケル、コバルト、バナジウム、モリブデンなど）の溶出は、その多くの輝線により複雑なスペクトルとなり、分光干渉が生じます。このため、電解エッチング溶液の Ag、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mg、Mo、Pb、Sn、Sr、Ti、V やマトリックス成分の Fe、K、Mn、Na、Ni、P、Si、Zn などの微量不純物を正確に分析するには、マトリックスが多い試料に対応できる高い堅牢性を持ったプラズマと不純物の規格値を下げるための高感度、微量不純物とマトリックス成分を同一測定で定量するための広い測定範囲が必要です。

ここでは、航空宇宙産業で使用されている市販のエッチング溶液を、耐フッ酸導入キットを使用した高分解能 ICP 発光分光分析装置、PlasmaQuant 9100 Elite を用いて分析しました。PlasmaQuant 9100 Elite は、プラズマの堅牢性（RF ジェネレーター）、優れた分解能、業界最高レベルの感度（高分解能光学系）と広い測定範囲（デュアルビュープラス）の機能により、エッチング溶液の分析における課題に対応します。V シャトルトーチをはじめとする高性能なサンプリング設計や、自動ベースライン補正（ABC）などの強力なデータ処理アルゴリズムにより、使いやすさを実現しています。

ここで適用した方法では、最も感度の高い発光線が PlasmaQuant 9100 Elite で干渉を受けないため、17 の微量元素のうち 13 の元素について電解エッチング液に対する定量限界は 1 µg/L 未満となりました。さらに、メソッドの堅牢性を証明するために、50 µg/L の EPA メソッド 200.7 検量線溶液による添加回収テストも行いました。

## サンプルと測定条件

### サンプルと試薬

PlasmaQuant 9100 Elite を用いて、航空宇宙産業で使用されている市販のエッチング液と EPA 200.7 標準溶液による添加回収試験を行いました。

### サンプル前処理

サンプルは 200 倍と 50 倍に希釈しました。この 2 つの溶液をマトリックスマッチングなしの検量線法 (A) と標準添加法 (B) にて測定を行いました。検量線用の標準溶液は、1000 mg/L 多元素および単元素の標準溶液（SIGMA-ALDRICH 社製）を用いました。メソッドの堅牢性を証明するための添加回収試験には、HIGH-PURITY STANDARDS 社製の 50 µg/L の EPA メソッド 200.7 検量線溶液を用いました。

## 検量線

表 1: 検量線および標準添加検量線法用の標準液濃度

元素	単位	Cal.0	Cal.1	Cal.2	Cal.3	Cal.4	Cal.5	Cal.6
Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, K, Mg, Mn, Pb, Sn, Sr, Ti, V <sup>1</sup>	µg/L	0	10	20	330	50	100	200
Mo, Na, Ni, Zn <sup>2</sup>	mg/L	0	0.2	2.5	5	10		
Ag, P, Si <sup>2</sup>	mg/L	0	1.0	12.5	25	50		
Y <sup>3</sup>	mg/L	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

1 ... 多元素標準を使用

2 ... 単元素標準を使用

3 ... 内標準

## 装置設定とメソッドパラメーター

分析には、耐フッ酸導入キットと ASPQ 3300 オートサンプラーを用いた PlasmaQuant 9100 Elite を使用しました。詳細なシステム構成を表 2 に示します。

表 2: 耐フッ酸導入キットと PlasmaQuant 9100 Elite 装置の構成

パラメーター	設定
出力	1200 W
プラズマガス	12 L/min
補助ガス	1.0 L/min
ネブライザーガス	0.6 L/min
ネブライザー	PFA パラレルパスネブライザー, 1.0 mL/ min
スプレーチャンバー	PTFE サイクロンスプレーチャンバー, 50 mL
インジェクター	アルミナインジェクター, 内径 2 mm
アウターチューブ / インナーチューブ	サイアロン / アルミニウム
ポンプチューブ	PVC
サンプル流量	1.0 L/min
洗浄 / 遅延時間	45 s
オートサンプラー	ASPQ 3300

## 測定パラメーター

表 3: 測定条件

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	積分時間 [s]	測定パラメーター			
					ピクセル数	ベースライン補正	多項式次数	内標準元素
Ag	328.068	axial	スペクトル	3	3	ABC <sup>1</sup>	auto	Y <sup>2</sup>
Al	396.152	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
B	249.773	axial	スペクトル	10	3	ABC	auto	Y
Ba	455.403	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Ca	396.847	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Cd	214.441	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Co	228.615	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Cr	267.716	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Cu	324.754	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Fe	259.940	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
K	766.491	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Li	670.791	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Mg	279.553	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Mn	257.610	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y

1 ... 自動ベースライン補正 (ABC)

2 ... 内標準としてイットリウム (Y) を使用

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	積分時間 [s]	測定パラメーター			
					ピクセル数	ベースライン 補正	多項式次数	内標準元素
Mo	202.030	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Na	588.995	radial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Na	589.592	radial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Ni	341.476	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
P	213.618	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Pb	220.353	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Si	251.611	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Sn	189.927	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Sr	421.552	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Ti	334.941	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
V	292.401	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y
Zn	206.200	axial	スペクトル	3	3	ABC	auto	Y

### 結果と考察

電解エッチング溶液の分析法の開発は、検量線法(A)および標準添加法(B)という異なる検量線法を使用して行いました。酸組成の多様性、およびリン、ナトリウム、亜鉛、マンガン、ニッケルなどのマトリックス元素の含有量が異なるため、マトリックスマッチングによる検量線は適用できません。

得られた結果の整合性は、各検量線に対して2つの希釈倍率のサンプルを測定することで検証しました。

表 4: 2つの希釈液について、マトリックスマッチングを行わない検量線(A)と標準添加検量線(B)により得られた結果

元素	規定濃度 [mg/L]	200倍				50倍				LOQ <sup>5</sup> [μg/L]	添加回収率 <sup>6</sup> [%]
		A [mg/L]	RSD <sup>1</sup> [%]	B [mg/L]	RSD [%]	A [mg/L]	RSD [%]	B [mg/L]	RSD [%]		
Ag	< 1	< DL <sup>2</sup>	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.87	101.4
Al	≤ 1	0.48	6.12	0.74	3.5	0.61	2.59	0.662	1.8	1.68	100.8
B	1	0.98	2.03	n.d.	-	1.33	1.5	n.d.	-	1.41	99.2
Ba	< 1	0.10	0.47	0.01	4.43	0.02	0.64	0.002	10.5	0.03	96.6
Ca	≤ 1	0.81	0.17	1.10	1.22	0.78	0.45	1.01	1.68	0.21	102.4
Cd	< 1	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.24	102.2
Co	1	1	1.48	0.99	3.13	1.06	2	1.06	0.81	0.66	102.7
Cr	< 1	< DL	< DL	(0.10) <sup>3</sup>	12.7	0.10	1.99	0.09	2.64	0.42	102.6
Cu	< 1	< DL	< DL	< DL	< DL	(0.02) <sup>3</sup>	30.9	0.03	1.9	0.54	100.8
Fe	16	16.8	0.88	16.8	0.97	16.5 <sup>4</sup>	1.16	17.5	1.71	0.27	99.7
K	2	3.15	0.53	2.44	2.33	3.85	0.67	2.43	0.16	1.92	98.2
Li	< 1	0.33	0.44	0.08	0.88	0.09	0.28	0.02	0.26	0.06	103.8
Mg	< 1	0.34	0.29	0.30	0.31	0.28	0.04	0.29	1.07	0.02	100.8

元素	規定濃度 [mg/L]	200倍				50倍				LOQ <sup>5</sup> [μg/L]	添加回収率 <sup>6</sup> [%]
		A [mg/L]	RSD <sup>1</sup> [%]	B [mg/L]	RSD [%]	A [mg/L]	RSD [%]	B [mg/L]	RSD [%]		
Mn	1400	1350	0.84	1463	0.84	1052 <sup>4</sup>	0.17	9964	0.36	0.12	99.3
Mo	< 1	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2.19	101.2
Na	2400	2280	0.39	2220	2.38	2239 <sup>4</sup>	0.4	2284	0.58	0.18	101.0
Ni	1100	1061	3.25	1119	1.48	1074 <sup>4</sup>	0.66	1063	0.16	5.16	98.9
P	6000	5940	1.99	5713	0.38	5908 <sup>4</sup>	0.81	5843	0.37	11.2	100.7
Pb	< 1	< DL	< DL	(0.18) <sup>3</sup>	27.8	(0.14) <sup>3</sup>	14.7	(0.17) <sup>3</sup>	15.9	3.36	97.8
Si	7	< DL	< DL	7.58	1.31	< DL	< DL	7.27	0.98	2.04	103.4
Sn	< 1	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.48	99.5
Sr	< 1	0.07	0.04	< DL	< DL	0.023	0.52	0.01	2.33	0.03	95.1
Ti	< 1	0.24	1.08	0.07	3.38	0.11	0.84 <sup>4</sup>	0.07	0.48	0.15	97.2
V	< 1	(0.03) <sup>3</sup>	28.4	(0.04) <sup>3</sup>	28.2	(0.02) <sup>3</sup>	12.2	(0.02) <sup>3</sup>	11.1	0.36	102.6
Zn	1400	1385	0.39	1506	0.54	1357	0.09	1540	1.18	0.60	100.5

1 ... 3回繰り返し測定で得られた相対標準偏差 (RSD%)

2 ... 検出限界 (DL) 以下の値

3 ... 検出限界以上だが、RSD%が高い

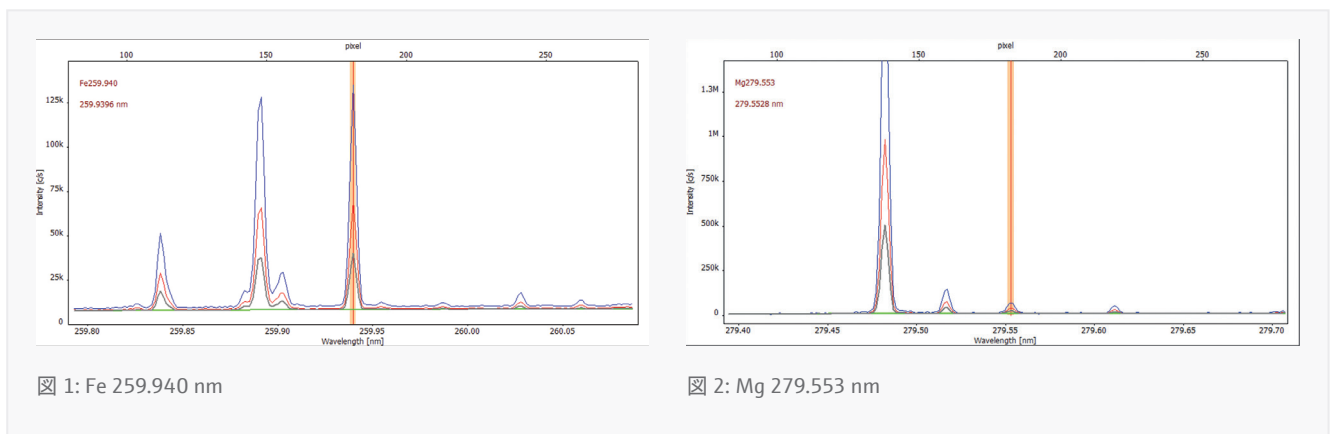
4 ... 検量線範囲外の値

5 ... 3 × DL (検量線から得られる DL) に等しい方法定量下限 (LOQ)

6 ... HIGH-PURITY STANDARDS 社製「EPA method 200.7 calibration standard」から調製した 50μg/L QC サンプルの回収率 (メソッドの堅牢性を証明するもの)

微量不純物の定量を行う場合は、50倍希釈での標準添加検量線を推奨します。しかし、マトリックスマッチングを行うことなく検量線法によりすべての主成分を定量することができ、すべての微量不純物について優れた定量下限を実現することができました。RSD 値は 0.5% ~ 2%、EPA 200.7 標準溶液の添加回収率は 95% ~ 104% で、メソッドの堅牢性と精度を実証しています。

図 1-6 に、50倍希釈 (青) と 200倍希釈 (灰) の高分解能スペクトルの一部と、自動ベースライン補正 (ABC、緑) を示します。





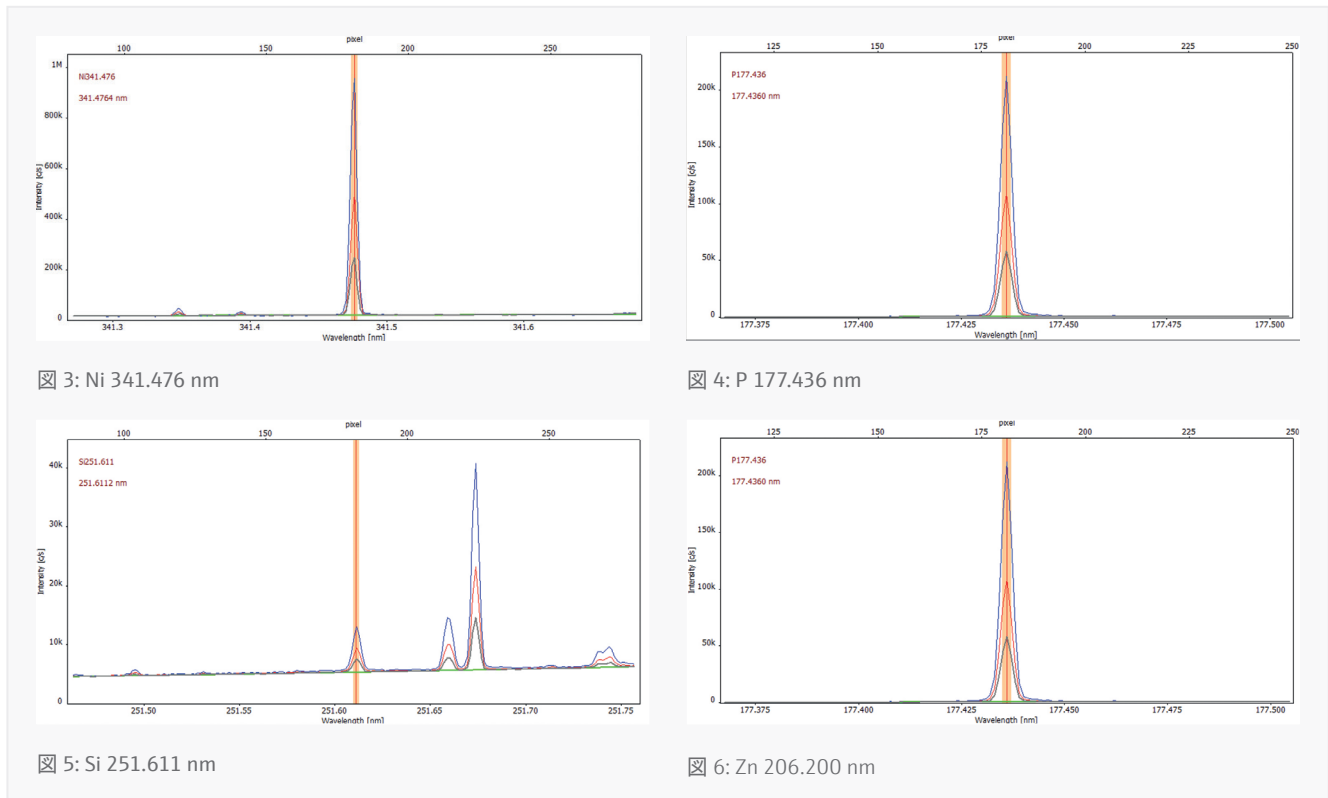


図 3: Ni 341.476 nm

図 4: P 177.436 nm

図 5: Si 251.611 nm

図 6: Zn 206.200 nm

## 結論

エッチングや電気めっきに使用される電解エッチング溶液中の微量元素不純物とマトリックス含有量のモニタリングは、自動車や航空宇宙などの機械製造業における QC ラボの重要な業務です。エッチング液の主要な元素成分の濃度を適正に保ちつつ、不純物のレベルを最低限に抑える必要があります。このような分析のためには、マトリックスを多く含むサンプルを高精度で分析できる堅牢性、深刻なスペクトル干渉を解消する能力、不純物の規格値を低減する高感度、同じサンプルから微量成分と主要成分を分析できる広い測定範囲が要求されます。

PlasmaQuant 9100 Elite は、このような分析要求に完璧に適合しています。業界最高水準の高分解能光学系により、深刻なスペクトル干渉も分離することが可能です。したがって、スペクトル干渉のために波長選択を妥協することはほとんどなく、最も感度の高い波長を微量不純物の定量に使用することができます。このアプリケーションでは、PlasmaQuant 9100 Elite で最も感度の高い発光線が干渉を受けないため、17 種類の微量元素のうち 13 種類で電解エッチング液に対する定量下限が 1 µg/L 未満という結果が得られています。

また、デュアルビュープラス機能による PlasmaQuant 9100 Elite の広い測定範囲と、V シャトルーチと高周波ジェネレータによってもたらされる高い堅牢性により、厳しいマトリックスにおいても優れた精度と堅牢性を持つ分析結果が得られ、微量成分と主成分の同時定量を可能にします。

この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。