

# フローインジェクション分析(FIA)システムの鉄鋼関連分析への応用

Flow Injection Analysis (FIA) System as a New Technology for Chemical Analysis of Samples Relating to Iron and Steel Making

山根 兵

山梨大学 教育人間科学部化学教室 教授

Takeshi Yamane

吉川裕泰

鋼管計測株式会社 分析解析事業部 部長

Hiroyasu Yoshikawa

## 1 はじめに

製鋼工程管理分析では短時間に製造品質管理に必要な元素情報を取得し提供することが求められ、今日ではスパーク発光分析や蛍光X線分析などが主として用いられている。しかし、これらの機器分析法を十分に信頼できるものとするには基準となる化学分析法による分析値の精度管理(標準試料の値付けも含めて)を絶えず行う必要がある。鉄鋼材料の特性評価のための微量成分分析には吸光光度法(UV・VIS)、原子吸光法(AAS)や誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)などの機器を計測手段とする化学分析がなくてはならないものになっている。また、標準試料のない新製品の分析や高精度で正確な分析値を必要とする特殊な成分については重量分析や容量分析のような古典的な化学分析に頼らざるを得ない状況も依然として現存している。ところが、化学分析では一般に試料の溶液化、分離濃縮や検出のための化学反応、及び測定といった精密で複雑な操作を伴うため、多大の労力と時間がかかることに加えて相当の知識と熟練技術が必要である。このようなことから、これまでのような化学分析の在り方では分析業務の省力化、迅速化、低コスト化などの面で大きな問題があり、また、環境評価や工程管理などに必要なオンラインモニタリングなどへの適用には迅速性や連続性などにおいて限界がある。加えてすぐれた分析化学技術者の養成は莫大な時間、費用や根気が必要なため、化学分析をこなせる技術者の数は年々減少していく傾向にあるといわれ、化学分析の質的向上が望めないだけでなく、将来、その維持すら困難になるのではないかと憂慮されている。

近年、細管中の連続的な溶液の流れの中で目的成分と検出試薬との反応、及び反応生成物の特性の検出を連続的に行うというフローインジェクション分析システム(FIA)が化学分析の迅速化、簡便化、さらには精度や正確さの向上のため、また、化学分析の自動化の有力な手法として注目を浴びてい

る。このFIAシステムをベースにして熟練技術者でなくとも迅速、かつ正確な分析が可能となるような新規な鉄鋼化学分析法の研究がすすめられており、興味深い成果も発表されている。(社)日本鉄鋼協会学会部門の評価・分析・解析部会でも平成12年度から「鉄鋼製造プロセス化学分析技術のスキルフリー化」研究会を設置し、このような研究開発の推進をはかっている。本稿ではこのFIAシステムを用いた化学分析の簡易迅速化や自動化(スキルフリー化)の基本的な考え方やこれをベースにした鉄鋼関連化学分析法の研究開発の現状について解説する。

## 2 FIAシステムの特徴と概要

### 2.1 FIAシステムの特徴

一つの化学分析を達成するために必要な操作は、試料の採取、秤量、希釈、試薬の添加、分解、かき混ぜ、反応、加熱、温度コントロール、溶液の移し替え、測定、洗浄など実に多数に上る。そして、ピペット、メスフラスコ、ピーカー、分液ロート、ろ過器などの器具を目的に応じて上手に使う必要があり、全体として化学分析では長時間と熟練が必要となるわけである。したがって、分析の簡易・迅速化のためにはこれらの操作を出来るだけ省くこと(単純化)や操作を人手に頼らない(自動化)という観点からの対策が必要である。分析技術の自動化については、これまでもディスクリットタイプとかロボットを使ったものなどによる努力も行われている。ところが、これらの場合、上に述べたような一連の分析操作がメカニカルに行われ、それだけシステムが複雑、かつ大規模になりやすく、しかも機械的な可動部が多いので長時間の安定な運転やコスト面などで未だ問題点が多いとされている。

これに対してFIAシステムでは、これまでの化学分析で人手に依存する操作の大部分は細管内での溶液の連続的な流れ

による物質移動の過程で自動的に行われる (実際には、人手による各単位操作のような概念のものではないが) ので化学分析の自動化のみならず、溶液を取り扱う実験操作の自動化やシステム化にふさわしいものとしてFIAが注目されている理由である。分かりやすくいえば、これまでの化学分析で人手によって行われる各分析操作を単純にロボットや機械に代行させてそれを繋いでいくというものではなくて、内径0.5 mm程度の細いチューブ内を溶液が流れながら移動する過程で人手による操作で得られるものと同様の結果を達成しようというものである。このようなFIAシステムの特徴を簡単にまとめると次のようである。(a) システム構成が単純で低コスト、(b) 各種検出器が適用できる (例えば、紫外可視吸収、赤外吸収、原子吸光、誘導結合プラズマ発光、蛍光、化学発光、屈折率などの光学的検出、ポテンシオメトリー、アンペロメトリー、ボルタンメトリーなどの電気化学的検出など)、(c) 精度の高い測定が可能である (RSD<1%の場合によっては可)、(d) 分析速度が大 (試料注入後、数分でシグナルが得られる)、(e) 触媒反応や反応速度差による動的分析法の活用極めて有利、(f) 試料や試薬の使用量の大幅な削減 (廃液量も減少)、(g) 閉鎖系 (クリーンアナリシス、コンタミネーションの防止)、(h) 各種前処理をオンラインで検出器と結合できる、(i) 自動化に不可欠なコンピューターとの適合性も良い。

## 2.2 FIAシステムの基本構成

FIAシステムは基本的には①送液部 (ポンプ)、②試料注入部 (インジェクター)、③輸送・反応部 (反応コイル)、④検出・記録部、から成り立っている。③は特殊な例を除き、内径0.5 mm程度で、長さ数十cmから数m程度のチューブ (材質はPTFEなど) でできており、①から④までは同様なチューブで最短でつながっている。一般的なFIAシステムの模式図をFig.1に示す。試料を輸送する役目のキャリアーと呼ばれる溶液 (C) と試薬溶液 (R) を連続的に流しておき、②から一定容積の微量の試料溶液を注入する。試料溶液はC

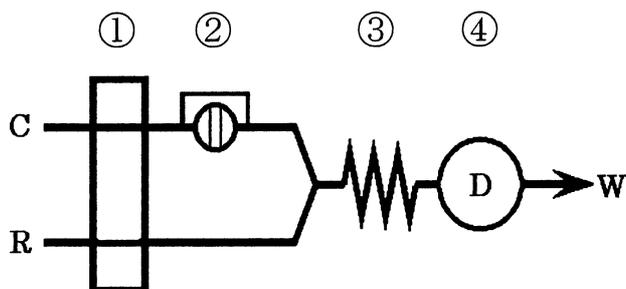


Fig.1 Schematic diagram of FIA system consisting of ① pump to propel the carrier and reagent solutions, ② an injection port, ③ a micro reactor forming a species to be detected, ④ a sensing and recording port by a flow-through detector and recorder

の流れに乗って下流に運ばれる過程でRと合流し、混合され、試料中の目的成分がRと反応しながら③を経て更に下流の検出器 (D) に運ばれ、反応生成物の特性 (例えば吸光度など) が連続的に検出記録される。典型的なFIAシグナルは横軸に時間、縦軸にシグナル強度を変数としたFig.2に示されるようなもので、このシグナルピークの高さ、または面積から試料中の目的成分の濃度が算出される。フローインジェクション分析法 (Flow Injection Analysis) という用語はRuzickaとHansenによって1975年に発表された論文<sup>1)</sup>に登場してから、今日では世界的に用いられるようになった。

## 2.3 FIAシステムの基本特性

キャリアーに注入された試料溶液が流れによって細いチューブ内を移動する時、(a) 試料ゾーンの拡がり希釈 (分散)、(b) 分析対象成分と試薬との化学反応、の二つのプロセスが生じている。前者は液体の混合に関係し、後者は検出対象となる化学種の生成に関係する。プラグ (栓) 状として注入された試料溶液は細いチューブ内を移動するうちにキャリアーや試薬と混合され、希釈されながら軸方向へ拡がる。これはチューブ内壁近くの溶液の流れが著しく遅いのに対して中心付近の流れが速いことによる。このような試料ゾーンの拡がり希釈は分散 (Dispersion) と呼ばれ、検出反応のための試薬との混合に関係する重要なものである。分散の程度を表わすパラメーターとして分散係数Dが定義されている。実験で求めるには、まず、キャリアー中に試料を注入して記録されたベースラインからのシグナルピークの高さH<sub>max</sub>を測定する。次に、キャリアーの代わりに試料溶液を送液し、キャリアーが流れていたときのベースラインからのシグナルの増分である定常値H<sub>0</sub>を測定すれば次式でD<sub>max</sub> (ピークにおける分散) が計算できる。

$$D_{max} = H_0 / H_{max}$$

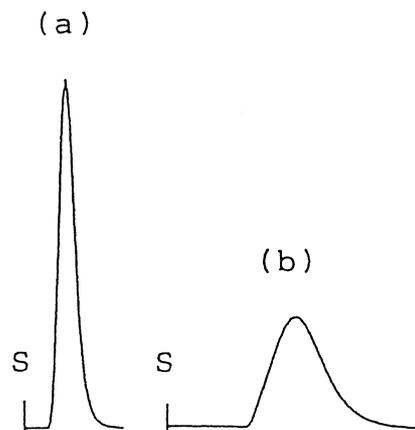


Fig.2 FIA recordings obtained for different geometry of reactor tubings having same length; (a) tubing of 0.5 mm i.d. (less dispersion) and (b) tubing of 1.0mm i.d. (larger dispersion)

FIAでは混合や反応が必ずしも完全な状態での測定ではなく、非平衡、過渡的状态での測定であることが大きな特徴であり、FIAは物理的及び化学的に動的特性を持つといわれる所以である。したがって高精度分析という観点からは分散とタイミング(反応時間)の厳密な制御が、また、迅速分析の点からは非平衡での測定と小さなキャリーオーバーなどが関係する。分析感度に影響する重要な因子としては、分散の程度、及び反応時間があり、前者の増加は感度の低下を招き、後者を大きくすることは感度の上昇につながる。このようにFIAでは分散と反応時間(及び反応温度)の厳密な制御が極めて重要であり、これらに関係する流速、チューブ径、試料注入量、反応速度、反応チューブ長さ、チューブの形状(コイル状、または直線状というような)、溶液の粘性などについて適正な条件を設定しなければならない。試料ゾーンの分散についてはTaylorの対流-拡散方程式を応用したり、数値解析などによってゾーンの変形の様子を調べるなどの試みがなされているが、軸方向の分散はチューブの半径、チューブの長さ、及び送液の速度が大きくなるほど増大することが分かっている<sup>2)</sup>。反応コイルの長さが同じであっても内径が大きいチューブを用いた方が分散の増大のためにより幅ひろく、かつ低いピークを与える様子をFig. 2に示した。

### 3 鉄鋼関連分析へのFIAシステムの導入の意義

前述のような特徴を持つFIAシステムを鉄鋼関連分析に導入する主な目的は、熟練技術者でなくとも必要な精度や正確さが確保できる迅速、簡便な鉄鋼化学分析法の開発及びその自動化である。鉄鋼関連分析といっても感度や精度、分析コスト、分析試料数など要求される内容や質的レベルは分析の目的や状況に応じて様々である。このような様々な要求に対してFIAシステムの特徴を生かした化学分析法の開発が検討されているが、特に分離や濃縮などの前処理がカギとなるような微量成分分析においてFIAシステムは大きな期待がかけられており、この点について少し詳しく述べることにする。

鉄鋼分析ではマトリックスである鉄が多く試薬と錯体を生成しやすいことや、鉄の発光スペクトル線が極めて多数にのぼるために原子スペクトルによる微量成分の分析を困難にする場合が多々あり、鉄マトリックスの分離(あるいは、鉄マトリックスからの目的成分の分離)は昔から重要課題であった。ICP-AESのように優れた検出手段が利用出来る今日でもそのような事情はそれほど変わっていない。例えば、鉄鋼中のAlの吸光度定量(JISG1224)や鉄鉱石中のBiの吸光度定量(JIS 8230-1991)では試料を酸で分解し、4-メチル-2-ベンタノンで鉄を抽出分離した後、発色操作が行われ

る。ステンレス鋼中のNiの定量(JISG1216)のように多量に共存するクロムを塩化クロミルとして揮散分離する例もある。これまではこの前処理が人手によるバッチ操作で行われている例がほとんどで、操作が煩雑で時間がかかるうえ、コンタミネーションや損失の可能性があり、再現性よく、かつ正確な結果を得るには当然ながら熟練も必要である。FIAシステムでは、このような前処理を容易にシステム内に導入し、かつ自動化することができ、しかも検出系とインラインで結合することが可能である(具体例については後述の4.1~4.4項を参照)。また、システム自体が耐薬品性の高いテフロン製の細管で構成され、ほとんど閉鎖系であるために器具や操作によるコンタミネーションの恐れをほとんどなくすることも可能である。FIAシステムで用いられる分離濃縮には、溶媒抽出、イオン交換、沈殿、吸着、ガス拡散、透析など通常の分析化学で利用されるほとんどの手法が適用可能であるが、連続的かつ自動的な前処理を可能とするための工夫がもちろん必要である。例えば、FIAシステムにおける溶媒抽出分離では一般的に用いられる分液漏斗の代わりに疎水性の高いテフロン膜から成る相分離器により水相から連続的に分けられた有機相のみが検出器に入るように工夫されている。

分離、濃縮と検出をインライン直結したFIAシステムでは検出シグナルへの変動要因が少なくなるので分析の高精度化につながり、またコンタミネーションや損失の可能性が減れば結果として高感度化(検出下限の低減)につながることになる。

このようにFIAシステムは鉄鋼関連化学分析における操作の自動化、分析時間の短縮、精度や正確さの向上において大きな可能性を持っている。更には、これまで不安定なためにバッチ操作では利用できなかった反応系とか、マイクロスケールでの分析システムによる試薬の使用量や廃液量の軽減などにおいても、新規化学分析法の設計、開発に新たな展望がひらけるものと期待される。

## 4 FIAシステムを用いた鉄鋼化学分析法の実例

### 4.1 鉄鋼中微量窒素の定量

鉄鋼中の微量窒素の定量法としてJISでは試料を酸で分解後の溶液に強アルカリを添加し、 $\text{NH}_4^+$ を $\text{NH}_3$ に変換して水蒸気蒸留分離し、留出アンモニアをビス(1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン)、またはインドフェノールブルー発色で吸光度定量する方法が規定されている<sup>3)</sup>。この方法では特殊なガラス器具を用いる水蒸気蒸留と発色操作に手間と時間がかかり、そのうえ、かなりの熟練を必要とする。FIAシステムの導入に当たってはその特徴を最大限に発揮するものと

して水蒸気蒸留の代わりにガス拡散膜分離を流れ系に取り入れ、また、より高感度が得られ、かつFIAシステムに適合するように1-ナフトールをインドフェノール発色試薬とする検出反応系を開発し、これら分離と吸光度検出とをインラインで直結するシステムを構築した<sup>4)</sup>。ガス拡散膜チューブによるアンモニアの分離の概念図および分離ユニット (セパレーター) の構造図をそれぞれ Fig.3 (a) 及び (b) に示す。分離ユニットは Fig.3 (b) に示すようなテフロンまたはガラスチューブ (外管) の内側にそれよりも径の小さいガス透過性膜チューブ (細孔径1  $\mu\text{m}$  の多孔性テフロン膜) を組み込んだ二重構造のものである。内管と外管の間を流れる溶液中の  $\text{NH}_3$  は容易に膜を透過して膜チューブの内側を流れる溶液中に移動出来るのに対して、イオンなどは透過しにくいので、鉄マトリックスや塩類からの分離が達成できる仕組みである。Fig.4に鉄鋼中微量の窒素定量のFIAシステムの模式図を示す。試料溶液中の  $\text{NH}_4^+$  は  $\text{NaOH}$  の流れと合流して  $\text{NH}_3$  に変換されるとともに膜分離ユニットで分離されて発色試薬の流れに吸収され、その流れの中でインドフェノール系色素の生成反応が進行しながら検出器に運ばれて反応にともなう

吸光度の増加が自動的に検出される。

本FIAシステムでは、試料溶液の注入と得られたピーク高さの測定を除けば、ほとんど人手の不要な分析法となった。この人手の関与する注入操作やピーク高さの測定もオートサンプラーや適当なデータ処理装置の導入により自動化できる。本FIAシステムによる日本鉄鋼認証標準物質及び炭素鋼の分析結果 (Table 1, Table 2) はそれぞれ認証値及びJIS法による分析結果と良い一致を示した。また、定量下限は従来法の  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  (試料採取料: 2 g) から  $2 \mu\text{g g}^{-1}$  (試料採取料: 1 g) へと改善され、また、分離と吸光度測定を合わせた分析時間は約30分であったものが5分へと短縮された。相対標準偏差は4%以下で再現性も良好であった。

#### 4.2 鉄鋼中微量マンガンの定量

JISの鉄および鋼中のマンガンの定量方法 (吸光光度法) ではペルオキソ二硫酸アンモニウム酸化吸光光度法<sup>5)</sup> が用いられているが、操作の簡易迅速化と精度の向上を計るためにFIAシステムの導入が検討されており、その概略を Fig.5 に示す<sup>6)</sup>。

FIAシステムの導入による主な利点は次の通りである。① JIS法<sup>5)</sup> では、各種試薬溶液のピペットによる採取と添加、反応溶液のかき混ぜ、加熱 (煮沸) および冷却、反応後の溶液のセルへの移しかえ、吸光度の測定、さらに反応溶液に亜硝酸ナトリウム溶液を加えて再び吸光度を測定 (ブランク測定) するまでの単位操作が合わせて14回あるのに対して本システムでは試料溶液の注入と検出記録されたピーク高さの測定のわずか2回にまで減少された。② JIS法<sup>5)</sup> では酸化促進のための煮沸時間を一定とし、酸化が終了したら速やかに吸光度を測定しないと  $\text{MnO}_4^-$  の分解が起こりやすく再現性

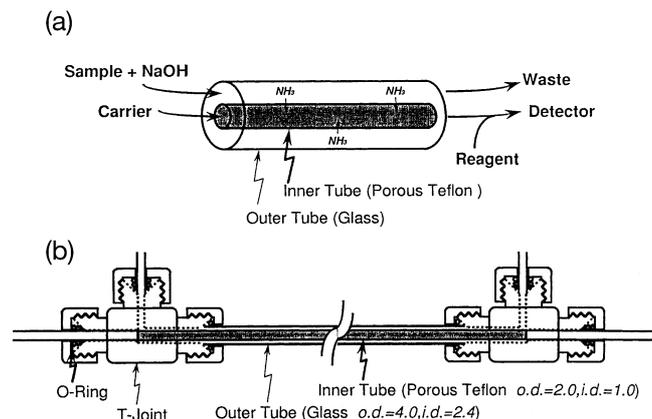


Fig.3 Schematic presentation of (a) the principle of gas-diffusion separation of  $\text{NH}_3$  using porous PTFE membrane tubing and (b) a separation unit designed for in-line gas-diffusion separation of  $\text{NH}_3$  in a continuous flow system.

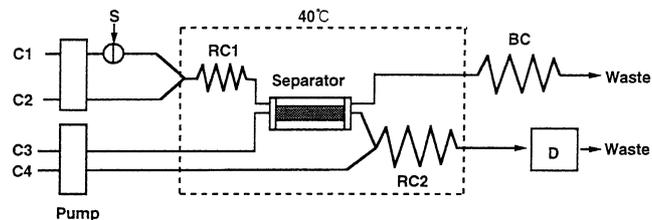


Fig.4 Block diagram of FIA for determination of nitrogen in iron and steel.

S: sample injection (1.4ml), RC1: reaction coil (100-cm long, 1 mm i.d.), RC2: reaction coil (500-cm long, 0.5 mm i.d.), BC: back-pressure coil (200-cm long, 0.5 mm i.d.), D: spectrophotometric detector (732 nm), C1: carrier (water, 0.2ml/min), C2: 150g/l + 5M NaOH solution, 0.2ml/min, C3: NaOCl (0.05% available Cl) + 0.2M NaOH solution, 0.4ml/min, C4: 0.5% 1-naphthol in 35 (v/v) acetone solution, 0.4 ml/min

Table 1 Analytical results for nitrogen in steel samples (CRM) by the proposed FIA system ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

CRM	Certified value	n=1	n=2	$\bar{X}$	$\bar{R}/d_2$
JSS 001-3	(2)	2.8	2.4	2.6 <sub>0</sub>	0.36
JSS 366-4	9	8.0	9.0	8.5 <sub>0</sub>	0.89
JSS 003-3	14	11.3	13.0	12.1 <sub>5</sub>	1.51
JSS 003-1	31	29.0	31.4	30.2 <sub>0</sub>	2.13

Table 2 Analytical results for nitrogen in carbon steel samples by the proposed FIA system ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Sample	JIS method	This method (n=3)
A	11	12.3 ± 0.3
B	16	15.5 ± 0.6
C	55	55.9 ± 1.5

が乏しくなるので非常に厳密な操作が要求されるが、FIAシステムでは酸化と検出が直結され、しかも自動化されているので簡単に、かつ精度の高い分析が可能である。③分析時間も注入後5分でシグナルが記録され、大幅な時間短縮となった。

本FIAシステムにより4種類の日本鉄鋼認証標準物質および3種類の鉄鋼試料を分析した結果 (Table 3) はそれぞれ認証値及びICP-AESによる結果と良い一致を示し、本分析システムの正確さが確認された。相対標準偏差も日時を変えて分析したにもかかわらず、1%以下であり、これまでのJIS法<sup>5)</sup> よりもすぐれた精度が得られた。

### 4.3 鉄鋼中の極微量ホウ素の定量

鉄鋼中のホウ素は極微量でも材料としての特性に大きな影響を及ぼすことが知られており、各種鉄鋼材料の特性を一層向上させるために、また鉄鋼の品質を管理保証するための鉄鋼中の微量ホウ素の高感度、かつ迅速な定量法の要求が強まっている。鉄鋼化学分析法としてクルクミンまたはメチレンブルー吸光光度法がJIS<sup>7)</sup> に規定されているが、数  $\mu\text{g g}^{-1}$

までの定量が限界とされる。クルクミン法では蒸発乾固操作が必要であり、強酸中での発色と蒸留分離という煩わしい操作を伴う欠点があり、メチレンブルー法も面倒な抽出操作が必要で、しかも抽出溶媒として1,2-ジクロロエタンを使う点においても新しい分析法の開発が望まれる。このような問題点を解決するためにFIAシステムによる鉄鋼中の高感度定量法が開発された<sup>8)</sup>。その模式図をFig.6に示す。流れ系に挿入されたSephadex充填カラムで鉄マトリックスからの極微量ホウ素を分離濃縮し、これとクロモトロープ酸との錯体生成による高感度な蛍光光度検出をインライン直結することにより操作の単純化と自動化を図っている。この例においても、人手の関与するのは試料溶液の注入と、ピーク高さの測定だけである。

日本鉄鋼標準認証物質のうちのJSS 001-4、JSS 361-1、及びJIS法による分析値がある二つの鉄鋼試料を本FIAシステムで分析した結果は、認証値または参考値と良く一致し、精度も良好であった (Table 4)。とくに、日本鉄鋼標準認証物質のうちの001-4は高純度鉄であって、 $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ という極微量のホウ素を本分析システムにより熟練の必要なしに分析できることが確認された。新しく開発したFIAシステムでは、定量下限が $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$  (鉄鋼中)、一回の分析に要する時間は10分と迅速である。これまでのJIS化学分析法にくらべて、定量下限、分析時間、及び精度において格段の向上を図ることができた。また、良く知られているように微量ホウ素の定量においてはガラス器具からの汚染が重大問題なので、通常は石英製ガラス器具やテフロン製器具の使用が不可欠である。この新しいFIAシステムは反応から検出まですべてがテフロンチューブ内で行われ、しかも閉鎖系なのでコンタミネーションの危険が少なく、極微量成分分析において望ましい要件を備えたものと言える。

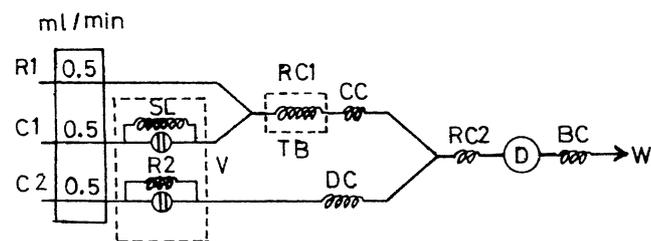


Fig.5 Manifold of FIA system for determination of manganese in iron and steel.

C1: Carrier (0.25M phosphoric acid solution), C2: carrier (water), R1: ammonium peroxisulfate solution (5.0%), R2: 0.05% sodium nitrite solution (200-cm loop), SL: sample loop (600-cm long, 0.5mm i.d.), RC1: reaction coil (500-cm long, 0.5mm i.d.), RC2: reaction coil (100-cm long, 0.5 mm i.d.), CC: cooling coil (100-cm long, 0.5 mm i.d.), DC: delay coil (300-cm long, 0.5mm i.d.), TB: temperature-controlled bath (60°C), D: spectrophotometer (525 nm), V: double 6-way valve, W: waste, BC: back-pressure coil

Table 3 Analytical results for manganese in CRM and standard steel samples by the proposed FIA system

Sample	Mn found(%)	Mn certified(%)
JSS 154-1	1.05*(0.3)	1.04
JSS 154-2	1.18(0.3)	1.15
JSS 156-3	0.10(0.5)	0.10
JSS 061-1	0.48 <sub>4</sub> (0.3)	0.49
C	0.789(0.4)	0.776**
D	0.16 <sub>4</sub> (0.6)	0.160**
E	1.68(1.0)	1.657**

JSS standard samples are supplied by the Iron and Steel Institute of Japan.  
 \* The values in the parenthesis show relative standard deviations of 5 to 6 determinations.  
 \*\* Analytical values determined by ICP-AES.

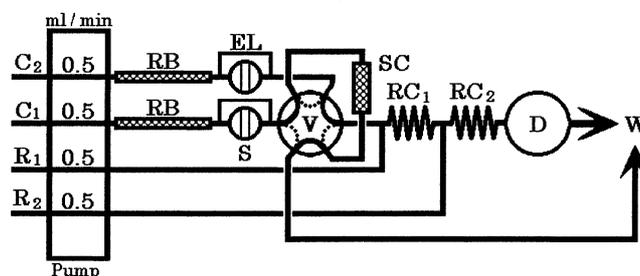


Fig.6 Schematic diagram of FIA system for determination of trace boron in iron and steels.

C1, C2: Carrier (0.04M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -0.16M  $\text{NH}_3$ -0.05M EDTA), R1: DHN solution (2.0x10<sup>-4</sup>M, pH 6.1), R2: NaOH solution (1.0M), S: sample injection valve with a sample loop (500-cm long, 0.5 mm i.d.), EL: elution valve with a loop (300-cm long, 0.5 mm i.d.), RC1: reaction coil (150-cm long, 0.5 mm i.d.), RC2: reaction coil (300-cm long, 0.5 mm i.d.), SC: separation column (Sephadex G-25, 5-cm long, 4 mm i.d.), RB: suppressor column (Sephadex G-25, 300-cm long, 0.5 mm i.d.), D: fluorimetric detector, W: waste

#### 4.4 鉄鋼中の微量鉛の定量

鉄鋼中の鉛をオンラインで鉄マトリックスから分離濃縮したのち、フレイム原子吸光法で検出定量するFIAシステムが報告されている<sup>9)</sup>。その流路図をFig.7に示す。

鉄鋼試料をHNO<sub>3</sub>で分解して得られた試料溶液の全量がポンプで自動的にFIAシステムの鉛選択性樹脂Pb・Spec<sup>TM</sup> (ElChrom Industries) を充填した濃縮分離カラムに導入される。カラムに吸着濃縮されたPbは0.1M シュウ酸アンモニウム溶液の流れにより溶離され、直接に原子吸光光度計のネブライザーに導入されて検出される。本FIAシステムでは人手の関与が必要な部分はバルブ切り替えと得られたピーク高さの測定だけであり、これらはもちろん自動化が可能である。また、すべての反応が閉鎖系で行われているので、コンタミネーションの恐れが少ないのも特長の一つとして挙げられよう。検出限界は0.05 μgと記載されているので、1gの試料を分解した溶液の全量が分析に供されたとすれば鉄鋼試料中0.05 μg g<sup>-1</sup>までのPbが検出できることになる。本FIAシステムによる日本鉄鋼標準認証物質 (JSS 001-4) の分析値は認証値と良く一致した。

#### 4.5 その他の応用例

鉄鋼分析へのFIAシステムの応用例として上に挙げたもの他に、これまでに鉄鋼中の次のような成分の分析法が報告されている。検出手段別にまとめて示す。

- (a) 可視吸光検出を用いたFIA—P<sup>10-13)</sup>, Si<sup>14,25)</sup>, N<sup>6,15,16)</sup>, B<sup>17,18,24)</sup>, S<sup>19)</sup>, Sn<sup>20)</sup>, Zn<sup>21-23)</sup>, Fe<sup>21,22,27)</sup>, Cr<sup>26,27)</sup>, Mo<sup>28)</sup>, Ce<sup>29)</sup>, Mn<sup>6)</sup>,
- (b) 原子吸光、原子蛍光検出を用いたFIA—Pb<sup>31)</sup>, Cr<sup>30)</sup>, Bi<sup>31-34)</sup>, Sn<sup>35)</sup>, Sb<sup>31,34,36)</sup>, As<sup>34,36)</sup>
- (c) ICP-AES, ICP-MS検出を用いたFIA—B<sup>37)</sup>, Ti<sup>38)</sup>,

Pb<sup>9,38)</sup>, Bi<sup>38)</sup>, S<sup>39)</sup>, Mo<sup>40)</sup>

(d) 化学発光検出を用いたFIA—N<sup>41)</sup>, S<sup>42)</sup>

これらの例では主として鉄鋼中の微量成分分析を目指したものであるが、最近では、ステンレス鋼中の主成分であるNi<sup>43)</sup>及びCr<sup>44)</sup>を迅速、簡便かつ高精度に定量する方法も検討されている。

## 5 まとめ

最近では製鉄所の分析室は分社化が進展しており、合理化にともなって鉄鋼各社の分析研究者、分析技術者、及び分析技能者の減少が著しいものとなっている。すぐれた化学分析技術者や技能者の確保ができなくなってくると、汎用的に使用されている機器分析の精度管理や鉄鋼標準試料の値付けが困難となり、更には今後の鉄鋼製造技術開発のポテンシャルを低下させ、世界的な鉄鋼製造競争力を損なうことにつながりかねない。ここにご紹介したFIAシステムを導入しての熟練技術や技能者を必要としない鉄鋼化学分析法の開発研究はこのような問題を解決し、さらには、21世紀の鉄鋼プロセスの高度化にも対応した革新的なスキルフリー分析技術を生み出すものとして今後の発展が大いに期待されることである。前述の「鉄鋼製造プロセス化学分析技術のスキルフリー化」研究会を中心にすでに熟練技術を必要としない鉄鋼中のS, P, B, N, Mo, Zn, Ni, Crなどの迅速簡便な定量法が開発されつつあり、一部には実用化に向けての検討も始まっている。なお、鉄鋼化学分析において不可欠な試料の分解については、なお人手によるバッチ操作に頼るといふ旧態依然の域を出ない状況であるが、完全な自動化を計るためには、これが今後の重要な検討課題である。このFIAシステムを試料の酸分解に使うことも検討され始めており、将来は完全に自動化されるに至るまで発展することを期待している。

Table 4 Analysis of steel samples by the proposed FIA method

Sample	B in sample (μg g <sup>-1</sup> )	Certified value (μg g <sup>-1</sup> )
JSS 001-4	0.16 ± 0.01 (0.15) <sup>a</sup>	0.2 <sup>b</sup>
JSS 361-1	9.7 ± 0.2 (10.0) <sup>a</sup>	9 <sup>b</sup>
JSS 362-1	18.3 ± 0.3 (18.5) <sup>a</sup>	18 <sup>b</sup>
Steel A	1.23 ± 0.06 (1.2) <sup>a</sup>	1 <sup>c</sup>
Steel B	2.17 ± 0.02 (2.1) <sup>a</sup>	2 <sup>c</sup>
Steel C	3.04 ± 0.07	3 <sup>c</sup>
Steel D	6.31 ± 0.09 (6.2) <sup>a</sup>	6 <sup>c</sup>
Steel E	9.70 ± 0.08	9 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Parentheses denotes the result of standard additions by the proposed method.

<sup>b</sup> Certified value of Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials.

<sup>c</sup> Reference value by ICP-AES after separation of boron by distillation technique.

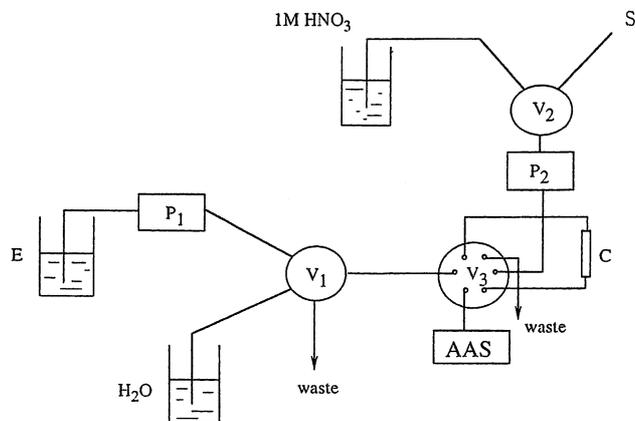


Fig.7 Block diagram of FIA system for determination of Pb. E: eluent (0.1M ammonium oxalate); P1: HPLC pump; P2: peristaltic pump; V1, V2 and V3: six-way valves; C: Pb-Spec column (7.5 mm i.d., 10 cm); S: sample

## 参考文献

- 1) J. Ruzicka and E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975), 145.
- 2) J. Ruzicka and E. H. Hansen: *Flow Injection Analysis*, 2nd Ed., (1988), (John Wiley and Sons, New York).
- 3) JIS (G1218-1991)
- 4) 薦田光徳, 小野昭紘, 金子真也, 山根 兵: *分析化学*, 44 (1995), 725.
- 5) JIS (G1213-1991)
- 6) 山根 兵, 齊藤真佐恵: *鉄と鋼*, 79 (1993), 62.
- 7) JIS (G1227-1993)
- 8) T. Yamane, Y. Kouzaka, and M. Hirakawa: *Talanta*, 55 (2001), 387.
- 9) T. Seki, H. Takigawa, Y. Hirano, Y. Ishibashi, and K. Oguma: *Anal. Sci.*, 16 (2000), 513.
- 10) 剣持孝子, 吉川裕泰, 高野陽造: *鉄と鋼*, (1983), S1039.
- 11) 阿部敬子, 神道千秋, 黒石忠文, 山根 兵, 第54回分析化学討論会 (1993), 1D15.
- 12) 杉本和臣, 秋吉孝則: *材料とプロセス*, 2 (1989), 1627.
- 13) 渡辺邦洋, 後藤弘嗣, 板垣昌幸: *材料とプロセス*, 12 (1999), 1432.  
渡辺邦洋, 後藤弘嗣, 板垣昌幸: *材料とプロセス*, 15 (2002), 638.
- 14) 今北 毅, 松原一夫, 諸岡鍊平, 谷口政行: *鉄と鋼*, S407 (1986).
- 15) 蔵保浩文, 猪熊康夫: *材料とプロセス*, 1 (1988), 6645.
- 16) 相本道弘, 薦田光徳, 千葉光一: *分析化学*, 45 (1996), 193.
- 17) 杉本和臣, 角田恭通, 内田雅章, 吉川裕泰, 志村正明, 船曳佳弘: *材料とプロセス*, 5 (1992), 438.
- 18) 角田欣一: *材料とプロセス*, 12 (1999), 1436.
- 19) 角田欣一, 梅村知也: *材料とプロセス*, 15 (2002), 656.
- 20) 阿部正三, 村沢常嘉, 本田智雄, 岩田年一, 杉本和臣, 吉川裕泰: *材料とプロセス*, 9 (1996), 158.
- 21) 杉本和臣, 吉川裕泰, 志村正明: *材料とプロセス*, 4 (1991), 1421.
- 22) 厚東直毅, 阿部正三, 杉本和臣, 吉川裕泰: *材料とプロセス*, 9 (1996), 159.
- 23) 板橋英之, 浅野 比, 川本 博: *材料とプロセス*, 15 (2002), 636.
- 24) 桜川昭雄, 谷合哲行, 土屋真樹, 奥谷忠雄: *材料とプロセス*, 12 (1999), 1434.
- 25) 鈴木美穂, 三角 武, 望月 正, 石橋耀一: *分析化学*, 44 (1995), 971.
- 26) S. A. Barakat, D. T. Burns and M. Hariot: *Anal. Chim. Acta*, 272 (1993), 135.
- 27) P. B. Martelli, B. F. Reis, E. A. M. Kronka, H. Bergamin, M. Korn, E. A. G. Zagatto, J. L. F. Costa Lima, and A. N. Araujo: *Anal. Chim. Acta*, 308 (1995), 397.
- 28) Tomas Perez-Ruiz, Carmen Martinez-Lozano, Virginia Tomas, and Concepcion Paredes: *Mikrochim. Acta*, 118 (1995), 203.
- 29) D. T. Burns, C. D. P. Dangolle, and M. Hariot: *Mikrochim. Acta*, 119 (1995), 49.
- 30) J. F. Tyson and A. B. Idris: *Analyst*, 109 (1984), 23.
- 31) N. Zhou, W. Frech, and E. Lundberg: *Anal. Chim. Acta*, 153 (1983), 23.
- 32) J. B. Borba da Silva, A. J. Curtius, and M. B. Oss Giacomelli: *Analyst*, 124 (1999), 1249.
- 33) M. Bettinelli, S. Spezia, and G. Bizzarri: *At. Spectrosc.*, 13 (1992), 75.
- 34) M. Bettinelli, S. Spezia, U. Baroni, and G. Bizzarri: *At. Spectrosc.*, 15 (1994), 115.
- 35) H. W. Chen: *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 51 (1996), 1829.
- 36) B. Welz and M. Sucmanova: *Analyst*, 118 (1993), 1425.
- 37) H. Wang, Y. Chen, and J. Wang: *Microchem. J.*, 53 (1996), 88.
- 38) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, and N. Gunji: *Anal. Sci.*, 1990, 6, 191.
- 39) 山田 圭, 鯨井 修, 大河内春乃, C. W. MacLeod: *材料とプロセス*, 3 (1990), 1300.
- 40) 関 達也, 小熊幸一, *材料とプロセス*: 15 (2002), 646.
- 41) 大沢能丈, 溝口一徳, 林 金明, 山田正昭, 石井幹太: *材料とプロセス*, 12 (1999), 1450.
- 42) 石井幹太, 今井修吾, 山田正昭: *材料とプロセス*, 12 (1999), 1447.  
石井幹太, 臣 直毅, 山田正昭: *材料とプロセス*, 15 (2002), 652.
- 43) 山根 兵, 樋屋由美, 田中康浩: *材料とプロセス*, 15 (2002), 642.
- 44) 武藤健二, 林 金明, 山田正昭: *材料とプロセス*, 15 (2002), 648.

(2002年5月23日受付)