

特別講演

□浅田賞受賞記念

鉄鋼化学分析の高度化・無害化

Development of Precise and Nontoxic Methods of
Chemical Analysis for Steelmaking

小熊幸一 千葉大学 工学部共生応用化学学科 教授
Koichi Oguma



*脚注に略歴

1 はじめに

表題に含まれる高度化とは、分析方法の高感度化・高精度化を指し、無害化とは有害な試薬を用いない分析方法の開発、換言すればグリーン化を意味する。

近年、従来の純鉄とは特性が異なる高純度の電解鉄が生産されるようになり、これを用いた鉄-50クロム合金などの新特性の合金が作られている。このような高純度鉄の研究開発には、微量不純物元素の正確な測定が不可欠である。さらに、スクラップ利用精錬における鋼中不純物元素の管理が重要課題になってきていることを考慮しても、高感度分析法の開発は意義深いものがある。

使用できる測定装置が決まると、検出限界あるいは定量限界がおのずと決まってくる。その定量限界を超えた微量あるいは低濃度を測定するには、分析成分を適切な方法で濃縮することになる。この濃縮のためには、JIS鉄鋼分析方法にみられるように、従来は溶媒抽出法が汎用されてきた(表1参照)。その際に用いられる有機溶媒は、分析成分の抽出率の高さと水相との分液のしやすさなどから選択されてきたが、それらの多くが人体に悪影響を与えることが明らかとなり、可能な限り使用しないことが望まれている。よって、著者らは有機溶媒を用いない分析法を構築するため、イオン交換及び固相抽出を鉄鋼分析に導入することを試みてきた。

鉄鋼化学分析のグリーン化の研究は、分析技術部会からの強い要望を受けて1996年4月に発足した「有害試薬を用いない新高感度分析技術研究会」の活動の一環として行ったものである。なお、研究会の成果を踏まえて2000年4月「有害試薬を用いない分析法の実用化技術検討会」を分析技術部会に設置し、2年半にわたり鉄鋼会社の方々に協力戴きイオン交換分離を利用した微量成分の定量法を構築した。

最近、鉄鋼化学分析における優れた熟練分析者が激減し、技能伝承が危惧されている。そのような状況下で高精度な分析値を確保するには、分析法自体を熟練を要しないものに変えていくことが対応策の一つと考えられる。このような観点から、2000年4月に発足した「鉄鋼プロセス化学分析技術のスキルフリー化研究会」で山根 兵主査のもとに他の委員とともにフローインジェクション分析法の適用による脱熟練化(高精度化)を検討してきた。

以上のように、著者がこれまでに行った鉄鋼分析に関する

表1 有毒有機溶媒が用いられているJIS鉄鋼分析方法の例

試 薬	元 素 (方 法)
クロロホルム	Al (クロムアズロール S 吸光光度法)
	Se (ジアミノナフタリン抽出吸光光度法)
	V (N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン抽出吸光光度法)
	W (チオシアン酸カリウム吸光光度法)
ベンゼン	As (モリブデン青吸光光度法)
	Co (2-ニトロソ-1-ナフトール抽出吸光光度法)
	Pb (ジチゾン抽出吸光光度法)
	Sn (フェニルフルオロン吸光光度法)
	Ta (ビクトリアブルー B 抽出吸光光度法)
1,2-ジクロロエタン	B (メチレン青抽出吸光光度法)
	Cu (ネオクブロイン抽出吸光光度法)
トルエン	Sb (ブリリアントグリーン抽出吸光光度法)

本表の作成にあたり分析技術部会のご協力を戴いた。

*昭和42年3月東教大大学院理学研究科化学専攻修士課程修了し、直ちに通産省工業技術院東京工業試験所技官(研究職)、43年10月千葉大助手(工学部)、同講師、同助教授を経て平成4年4月同教授、現在に至る。

研究は本協会の研究会活動の中で展開したものが大半である。それらの概略をイオン交換分離（固相抽出を含む）とフローインジェクション分析に分けて以下に紹介したい。

2 イオン交換分離の利用

2.1 硫酸系陰イオン交換分離を用いるMoの定量¹⁾

通常の陰イオン交換分離では、ポリスチレンを骨格とする強塩基性陰イオン交換樹脂を用いることが多い。ここでは疎水性ポリマー上にジデシルメチルオクチルアンモニウム塩を担持させたTEVA樹脂（粒径100～150 μm, Eichrom Industries, Inc., Darien, IL, USA）を使用した。Fe (III) はHNO₃系、H₂SO₄系ともTEVA樹脂に事実上吸着しない。一方、Mo (VI) はHNO₃溶液からTEVA樹脂に弱く吸着し、希H₂SO₄から強く吸着する。

実試料の分析では、酸分解した試料を0.05 mol/L H₂SO₄溶液としてTEVA樹脂カラムに流した。カラムに吸着したMoは7 mol/L HNO₃で溶離して誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) で定量した。JSS 503-6 (Ni-Cr Steel SNC 236) 及びJSS 650-10 (Stainless Steel SUS 430) の分析値は認証値とよく一致し、精度も良好であった。

2.2 シュウ酸－塩酸－過酸化水素系陽イオン交換分離を用いるAl, Mn, Ni, Coの定量¹⁾

0.5 mol/L HCl-0.05 mol/L シュウ酸-1.5% H₂O₂溶液において、H₂O₂がシュウ酸によるFe (III) の還元を防止し、Fe (III) はオキサラト錯体として保たれる。その結果、本溶液系でFe (III) は陽イオン交換樹脂カラムに吸着されずに溶出する。他方、Al (III), Mn (II), Ni (II), Co (II) は、本系において陽イオン交換樹脂カラムに吸着され、4 mol/L

HClにより容易に溶離できる。

鉄鋼試料をHCl/H₂O₂で溶解し、0.5 mol/L HCl-0.05 mol/L シュウ酸-1.5% H₂O₂溶液として陽イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG50W-X8) カラムに流してAl (III), Mn (II), Ni (II), Co (II) を吸着させ、4 mol/L HClで溶離してICP-AESまたはフレイム原子吸光法 (FAAS) によって測定した。結果を表2に示す。JSS 174-5のAlについて分析値が保証値よりも高くなっているのは、何らかの汚染によるものと推測される。

2.3 リン酸セルロース－塩酸／クエン酸系分離を用いるCr, Mo, Mn, Ni, Cu, Coの定量²⁾

本研究では、クエン酸を錯形成試薬に用いて分析元素をリン酸セルロース (P-1, Whatman製) に非吸着とし、マトリックスのFeをP-1に吸着させた。

Fe (III) は0.5 mol/L HCl-0.5 mol/L クエン酸溶液からP-1に吸着され、6 mol/L HClで溶離することができた。他方、Co (II), Cr (VI), Cu (II), Mo (VI), Mn (II), Ni (II), Sb (III), Sn (IV), W (VI) は0.5 mol/L HCl-0.5 mol/L クエン酸溶液からP-1に吸着されず、溶出液をそのまま用いてFAASあるいはICP-AESにより測定することができた。

鉄鋼試料はHClとH₂O₂で分解し、0.5 mol/L HCl-0.5 mol/L クエン酸溶液としてカラム分離に供した。定量結果を表3に示す。正確さ、再現性ともに良好である。

2.4 ビスムチオールⅡ担持樹脂－塩酸系分離を用いるSeの定量³⁾

ビスムチオールⅡは、Sを配位原子とするキレート試薬であり、As, Se, Te, Reとは強酸性溶液で錯形成する。本研

表2 鉄鋼認証標準物質中のAl, Mn, Ni, Coの定量 (m/m%, n=4)

試料	Al	Mn	Ni	Co
JIS 650-10 ^{a)} *		0.45 ± 0.001 (0.44)	0.40 ± 0.003 (0.39)	0.022 ± 0.0001 (0.024)
JIS 174-5 ^{b)} *	0.046 ± 0.0024 (0.038)	0.41 ± 0.001 (0.40)		0.020 ± 0.0021 (0.021)
JSS 003-4 ^{c)} **		0.0035 ± 0.0001 (0.0038)		0.0029 ± 0.00002 (0.0029)
BCS/SS-CRM No.486/1 ^{d)} *	0.014 ± 0.001	0.20 ± 0.006 (0.21)	0.083 ± 0.002	0.080 ± 0.002 (0.08)

カッコ内の数字は認証値。a) ステンレス鋼 SUS 430, b) 微量元素シリーズ B, c) 高純度鉄シリーズ, d) 高速度工具鋼。*ICP-AES 使用, **1 滴 FAAS 使用。

究では、ビスムチオールⅡを強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG1-X8 上に固定化して用いた。

鉄鋼試料を HCl/HNO₃ を加えて加熱分解した。白濁を生じた NIST-SRM 898 については、H₃PO₄ 及び混酸 (HCl/HNO₃) によって加熱分解した。2 mol/L HCl 溶液としてビスムチオールⅡ担持樹脂カラムに流し、カラムに吸着した Se は 0.1 mol/L ペニシラミン/0.1 mol/L HCl 溶液で溶離し、Pd をマトリックスモディファイヤーとして電熱原子吸光法 (ETAAS) によって定量した。鉄鋼標準物質 BCS-CRM 346, NIST-SRM 361, NIST-SRM 898 の分析結果は、認証値あるいは参考値とよく一致した。

2.5 ヨウ化カリウム-塩酸系陰イオン交換分離を用いる

Bi, Cd, Cu, Pb, Sb の定量⁴⁾

本研究では、ヨード錯体の選択的形成を利用して Bi, Cd,

Cu, Pb, Sb を Fe から陰イオン交換分離し、ICP-AES で測定した。

鉄鋼試料を HCl, H₂O₂, HNO₃ を加えて加熱分解し、最終的に 0.1 mol/L KI-0.5 mol/L HCl 溶液としたものにアスコルビン酸を加えて Fe (III) を還元、陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG1-X8) カラムに流した。カラムに吸着した金属イオンを 3 mol/L HNO₃ により溶離し、ICP-AES により定量した。

アンチモンは揮発性であるため、NIST 361 は王水により加熱分解し、H₂SO₄ 処理した後、上記と同様に目的元素を分離、定量した。

得られた分析結果を表 4 に示す。

表 3 鉄鋼認証標準物質中の Cr, Mo, Mn, Ni, Cu, Co の定量 (m/m%, $n=4$)

試料	Cr	Mo	Mn	Ni	Cu	Co
JSS 516-5	1.72 ± 0.08 (1.7)	0.401 ± 0.03 (0.41)	1.00 ± 0.04 (0.97)	3.11 ± 0.11 (3.02)	0.0885 ± 0.0046 (0.083)	
JSS 155-7	3.00 ± 0.06 (3.08)	0.700 ± 0.009 (0.7)	0.270 ± 0.012 (0.26)	0.109 ± 0.006 (0.11)	0.362 ± 0.006 (0.36)	
JSS 517-5	1.57 ± 0.04 (1.54)	0.520 ± 0.019 (0.52)	1.11 ± 0.01 (1.07)	3.03 ± 0.04 (2.97)	0.0722 ± 0.0003 (0.07)	
NIST 101c	17.6 ± 0.2 (17.98)	0.448 ± 0.009 (0.426)	1.838 ± 0.009 (1.77)	9.76 ± 0.06 (9.48)	0.371 ± 0.004 (0.359)	0.195 ± 0.002 (0.18)

表 4 鉄鋼認証標準物質中の Bi, Cu, Pb, Sb, Te の定量 (μg/g, $n=3$)

試料	Bi	Cu	Pb	Sb	Te
JSS 191-1	19.2 ± 0.2 (22 ± 0.5)				18 ± 0.5 (16 ± 0.4)
JSS 194-1	40.4 ± 0.5 (40 ± 0.8)				31 ± 0.5 (31 ± 1.7)
JSS 519-1		(1.20 ± 0.03) × 10 ³ (1.05 × 10 ³)	(0.93 ± 0.02) × 10 ³ (0.97 × 10 ³)		
NIST 361		407 ± 4 (420 ± 10)		39 ± 1 (42 ± 1)	
NIST 1765		13.6 ± 1.7 (13)	2.1 ± 0.2 (3)	6.6 ± 0.3 (10)	26 ± 5 (30*)
NIST 1763		396 ± 4 (430)		100 ± 1 (110)	

カッコ内の数値は認証値。*は参考値。

2.6 TBP担持樹脂－臭化水素酸系分離を用いるIn, Sn, Teの定量⁵⁾

本研究では、リン酸トリブチル (TBP) をポリスチレンージビニルベンゼン共重合体の微粒子に塗布して固定化し、HBr系でFeからIn, Sn, Teを分離するのに利用した。

MCI-GEL CHP20P (三菱化学製) にメタノールとTBPを加え、一晚放置した後、赤外線ランプ下でメタノールを揮散させた。

鉄鋼試料を王水で加熱溶解し、H₂SO₄処理後2 mol/L HBr溶液としてTBP担持樹脂カラムに流した。カラムに吸着した分析元素を0.1 mol/L HClで回収、ICP-AESで測定した。

NIST及びJSS鉄鋼標準物質のSnとTeの分析結果を表5に示す。

3 フローインジェクション分析法の利用

3.1 鉛の定量⁶⁾

これまでPbの選択的分離法が見あたらなかったが、近年、Amberchrom™ CG-71 md (Supelco) に bis-4, 4' (5') - [tert.-ブチルシクロヘキサノ]-18-クラウン-6を担持したPb用逆相吸着剤Pb・Spec™ (EiChroM Industries, Darien, IL) が市販されている。本研究では、この吸着剤を充填したカラムをフローインジェクション分析システムに組み込み (図1参照)、オンラインで鉄鋼中のPbを分離濃縮してFAASで定量する方法を確立した。

試料をHNO₃とHClで溶解し、1 mol/L HNO₃溶液として全量を一度に分析システムに注入し、Pb・Spec™ 充填カ

表5 鉄鋼認証標準物質中のSn, Teの定量 (μg/g, n=3)

試料	Sn	Te
NIST 361	96 ± 2	4.6 ± 0.2
	(100 ± 10)	(6*)
NIST 1765	22 ± 3	32 ± 2
	(20 ± 10)	(30*)
JSS 191-1		14.6 ± 0.1
		(16)
JSS 195-1		40.7 ± 0.2
		(42)

カッコ内の数値は認証値。*は参考値。

ラムにPbを吸着させた。次いで、0.1 mol/Lシュウ酸アンモニウム溶液を試料溶液とは逆の方向から流してPbを溶離し、流出液を直接FAASのネブライザーに導入してPbを定量した。JSS 001-4 (高純度鉄) のPb定量値は0.19 ± 0.01ppm (n=6) であり、認証値0.2ppmによく一致し、再現性も良好であった。本分析システムの検出限界 (3σ) は0.05 μg Pbであるが、これを100 mLの溶液から濃縮可能であるので、溶液濃度では0.5 ng/mLとなる。

3.2 モリブデンの定量⁷⁾

本法は、上記2.1のMo定量法のイオン交換分離とICP-AES定量を高速液体クロマトグラフを流用して自動化したものである (図2参照)。

試料にHNO₃, HCl, HF, H₂SO₄を加え、マイクロ波分解した。残留酸を除去した後、0.05 mol/L H₂SO₄とし、この溶液の一部を分析システムに注入した。7 mol/L HNO₃

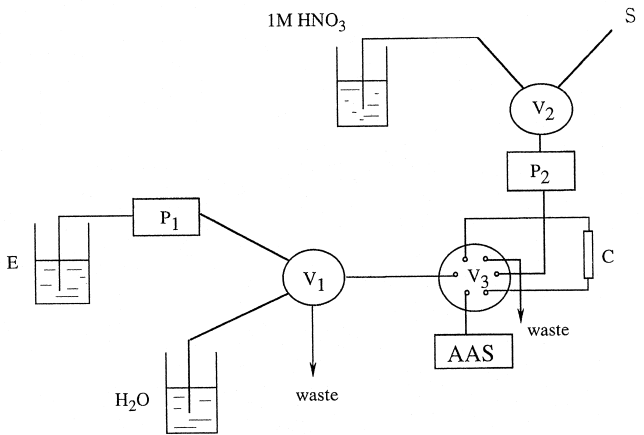


図1 Pb定量用フローインジェクション分析システム
E：溶離液 (0.1mol/L シュウ酸アンモニウム)；P1：HPLC用ポンプ；P2：ペリスタ型ポンプ；V1, V2, V3：6方バルブ；C：Pb・Specカラム (7.5mm i.d.×100mm)；S：試料溶液。

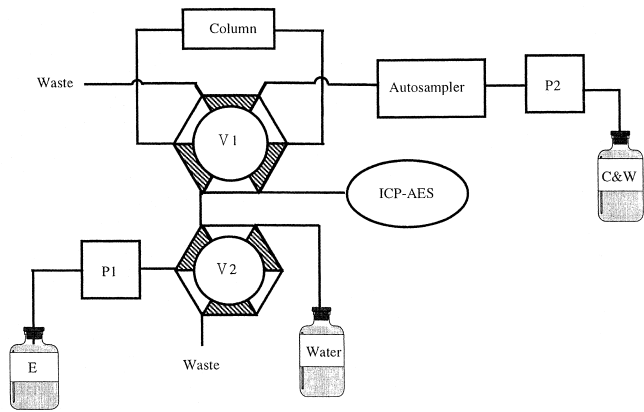


図2 Mo定量用フローインジェクション分析システム
E：溶離液 (7mol/L HNO₃)；C&W：コンディショニング及び洗浄溶液 (0.05mol/L H₂SO₄)；P1, P2：HPLCポンプ；V1, V2：6方バルブ。

を試料溶液とは逆の方向からTEVA樹脂充填カラムに流して吸着したMoを溶離し、溶出液を超音波ネブライザー付ICP-AESに直接導入した。なお、流路の制御は、Micro Chrom上のタイムシーケンス画面で作成したタイムテーブルによって行った。

鉄鋼標準物質JSS 503-6, JSS 650-10の分析値は認証値とよく一致し、JSS 503-6については2.1の分析値よりも再現性に改善がみられた。

4 おわりに

鉄鋼分析において今後必要とされる検出感度がどの程度まで低濃度あるいは微量となるのか定かでないが、既存の分析機器で対応するとすれば、分離濃縮法の開発が感度改善に不可欠である。これには、環境保全を考慮したイオン交換を含む固相抽出技術の利用が有望である。それに加えて精度改善のために実験操作を自動化することが望ましく、その具体策として熟練を要しないフローインジェクション分析法の活用が期待される。

参考文献

- 1) 小熊幸一, 加藤宏治, 島倉義博, 関 達也, 小野昭紘, 石橋耀一: 鉄と鋼, 85 (1999), 119.
- 2) 清水克敏, 小熊幸一: 材料とプロセス, 13 (2000), 28.
- 3) 小熊幸一, 鷺巣正人: 材料とプロセス, 13 (2000), 511.
- 4) 五十嵐香, 小熊幸一: 材料とプロセス, 16 (2003), 58.
- 5) 田中宏治, 小熊幸一: 日本鉄鋼協会第147回春季講演大会学生ポスターセッションアブストラクト集, (2004), PS-38.
- 6) T. Seki, H. Takigawa, Y. Hirano, Y. Ishibashi and K. Oguma: Anal. Sci., 16 (2000), 513.
- 7) 関達也, 小熊幸一, 石橋耀一: 鉄と鋼, 89 (2003), 939.

(2004年4月22日受付)