

特別講演

□浅田賞受賞記念特別講演

鉄鋼分析のための分離技術の開発

Development of Separation Techniques for the Analysis of Iron and Steel

平出正孝

名古屋大学 大学院工学研究科
教授

Masataka Hiraide



*脚注に略歴

1 はじめに

1950～1960年代、微量成分分析のための分離濃縮法が盛んに研究され、今日の分離化学の基礎が築かれた。その後、この半世紀の間に、対象とする微量元素の濃度は益々低下する傾向にあり、これに伴い、分析機器の開発・改良が絶え間なく続けられてきた。しかし、これらの高感度分析法をもってしても、極微量元素の定量には、依然として化学的前処理が必要な場合が多い。すなわち、計測を干渉・妨害する主成分元素（マトリックス元素とよぶ）を除去し、目的微量元素をさらに濃縮する。こうすることにより、分析機器の優れた性能が遺憾なく発揮され、精度・正確さに共に優れた信頼性の高い分析値を得ることができるのである。

鉄鋼分析において、マトリックス元素である鉄を分離除去することは、鉄の化学反応性が高いため、他の金属試料の分析と比較して容易ではない。筆者らは、鉄鋼分析（特に高純度鉄の分析）をマイクロトレースアナリシス¹⁾と環境調和型分離分析の観点から研究し、いくつかの有用な新規分離技術を開発してきた。本稿では、これらの分離法について、原理と特徴を概説する。

2 分離技術の評価項目

分離技術を設計する場合、満たすべき重要な条件は、目的微量元素が完全に回収できること、良好な分離係数が得られること、コンタミネーションの恐れが少ないこと、である²⁾。回収率は、95%以上（場合によっては90%以上でも可）が要求される。分離係数は、分離前後のマトリックス元素の量を A_M° 及び A_M 、分離前後の微量元素の量を A_T° 及び A_T とする

と、 $(A_M/A_T) / (A_M^\circ/A_T^\circ)$ と定義され、マトリックス元素がいかに効率よく分離除去されたかを示す尺度となる。組み合わせる計測機器に大きく依存するが、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ で良い場合が多い。コンタミネーションは、試薬、容器、器具、実験室の大気雰囲気、実験者等から、目的微量元素が分析系に混入して起こる。分析結果の再現性や検出感度に大きく影響するため、適切な対策を講じてコンタミネーションを無視できるレベルにまで減少させる必要がある。

そのほか、多元素が同時分離できること、分離操作が迅速簡便であること、環境に配慮した操作・試薬を用いていること、等々が分離の評価項目としてあげることができる。

3 界面活性剤を用いる分離技術

3.1 界面活性剤支援吸着分離（アドミセル分離）

鉄マトリックスの典型的な分離技術は、鉄のクロロ錯体をイオン対（例えば H^+ 、 $FeCl_4^-$ ）としてジエチルエーテルやジイソプロピルエーテルに抽出する方法³⁾であろう。しかし、揮発・引火性で悪臭のする有機溶媒が必要であり、さらに鉄の抽出率は塩酸濃度に大きく依存する。筆者らは、Fig.1に示すポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤（PONPEやTriton X）がジエチルエーテルと類似した構造の親水基を持つことに着目し、Fig.2のようなアドミセルを調製した⁴⁾。通常のアドミセルは、陰イオンまたは陽イオン界面活性剤を固体粒子表面に静電的に吸着させて調製する⁵⁻⁷⁾が、本法では疎水性相互作用を用いている。非イオン界面活性剤で修飾したXAD樹脂（スチレンジビニルベンゼン共重合体、粒径 $0.1 \sim 0.2mm$ ）は小さなカラムに充てんし、分離に使用した。Fig.3に示すように、鉄マトリックスは6～10M塩酸溶

* 昭和51年名古屋大学大学院工学研究科博士課程を修了（工学博士）後、昭和52年名古屋大学工学部助手、昭和59年講師、同年マックスプランク研究所高純度材料部門研究員（1年間）、平成2年助教授を経て平成9年工学研究科教授に昇任し、現在に至る。

液からアドミセルカラムにほぼ完全に吸着捕集され、最適濃度8Mでは99.9%以上の鉄が除去できた。一方、多種類の微量元素はカラムを完全に通抜けため、流出液を蒸発乾固後0.1M硝酸溶液とし、誘導結合プラズマ-質量分析法(ICP-MS)または黒鉛炉原子吸光分析法(GFAAS)により定量し

た。Table 1に示すように、本法の検出下限（鉄鋼試料中の含有率）はいずれの元素も ppb レベルに達しており、なかでも Mn、Co、Ag、Cd、Bi は特に高感度測定が可能であった。本法の正確さを評価するため、NIST 及び CMSI の鉄標準試料を分析した結果を、Table 2 に示す。多種類の微量元素が ppb

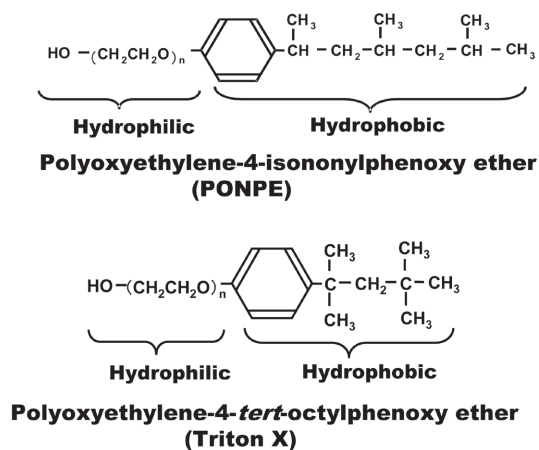


Fig.1 Chemical structure of polyoxyethylene-type nonionic surfactant

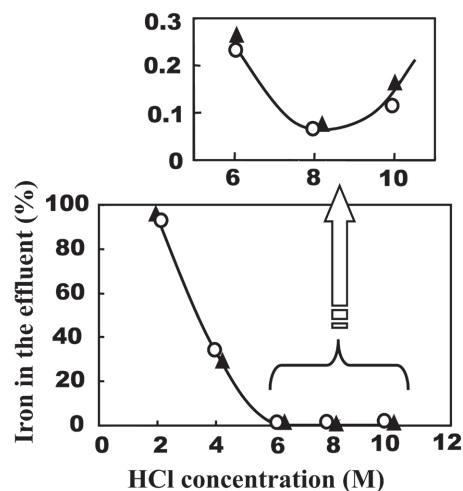


Fig.3 Iron removal as a function of acidity of hydrochloric acid

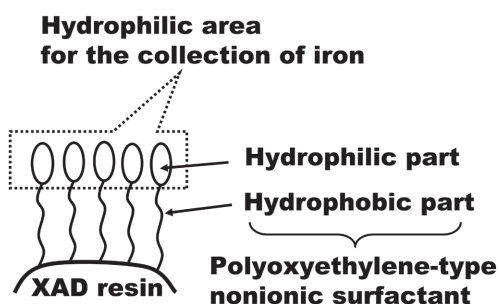


Fig.2 Surfactant aggregate formed on XAD

Table 1 Detectability of the admicellar separation method ($\mu\text{g/g}$)

Ag	0.003	Bi	0.001	Cd	0.002
Co	0.002	Cr	0.04	Cu	0.03
Mn	0.004	Ni	0.03	Pb	0.06
Ti	0.03	Zn	0.2		

Table 2 Determination of trace elements by ICP-MS

Element	Concentration (µg/ g)			
	NIST 2168		CMSI 1010b	
	Certified	Determined	Certified	Determined
Ti	< 3	< 0.03	< 1	0.55 ± 0.05
Cr *	3	3.0 ± 0.1	2.1	2.1 ± 0.1
Mn	6	5.8 ± 0.2	1.3	1.3 ± 0.1
Co	6	5.8 ± 0.2	1	0.93 ± 0.03
Ni	12	11 ± 1	15	15 ± 1
Cu	5	4.9 ± 0.2	1.4	1.4 ± 0.1
Zn	< 5	4.7 ± 1.6	1	1.5 ± 0.6
Ag	—	0.045 ± 0.005	—	0.072 ± 0.003
Cd	< 1	0.23 ± 0.03	< 1	0.35 ± 0.01
Pb	< 1	0.63 ± 0.07	1	1.0 ± 0.1
Bi	< 3	0.12 ± 0.02	< 1	0.21 ± 0.01

* Determined by GFAAS.

レベルまで精度良く定量でき、保証値ともよく一致した。

なお、試料溶液の酸性度をpH1.5にすると、鉄マトリックスはアドミセルカラムを素通りし、一方、PとAsのヘテロポリ酸は、カラムに吸着されることを見出した⁸⁾。水酸化テトラメチルアンモニウム溶液で脱着後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で計測したところ、PとAsのピークは、過剰のモリブデン酸塩の大きなバックグラウンドから良好に分離できていることがわかった。PとAsは保持時間が重なるが、Asのヘテロポリ酸をクエン酸であらかじめ分解することにより、分別定量が可能となった。

3.2 w/oエマルション分離

液-液界面に界面活性剤を配置することにより、有機相の液滴中に微細な水相が分散するw/oエマルションを調製することができる。筆者らは、このエマルションに粒度識別能があることを見出し⁹⁾、これを鉄鋼分析に応用した¹⁰⁻¹²⁾。w/oエマルションは、トルエン、*n*-ヘプタン、非イオン界面活性剤Span-80(ソルビタンモノオレイン酸エステル)、1M塩酸、キレート試薬(8-キノリノール、kelex-100など)をバイアルに取り、超音波ホモジナイザー(20kHz)で激しく混合して調製した。これを鉄の試料水溶液(pH3.5)に添加し、マグネチックスターラーでかき混ぜて微細な液滴とした。微量元素はキレート試薬と反応し、有機相を経由して塩酸相へと移行した(Fig.4参照)。一方、鉄マトリックスは、含水酸化鉄(III)コロイドとなっているため、有機相に侵入できず、試料水溶液中に残留した。本法の分離係数は 10^{-2} であり、エマルションを解乳化後、ICP-MSにより各種微量元素(Ti、Cu、Ga、In、Biなど)が定量できた。

3.3 凝析捕集分離

非イオン界面活性剤の水溶液に多量の塩類を添加すると、

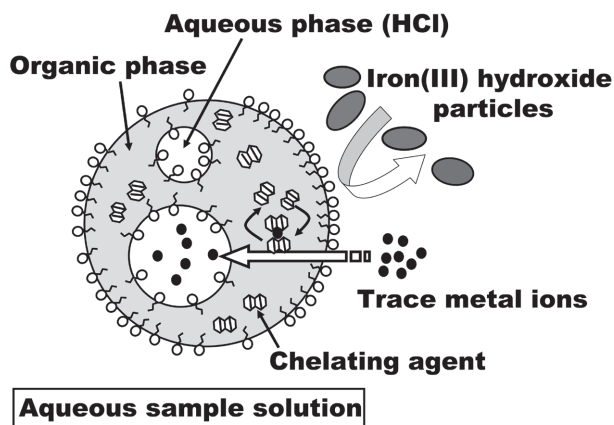


Fig.4 Separation of iron with w/o emulsion

界面活性剤が凝集し析出してくる。この現象は古くから知られているが、界面活性剤がポリオキシエチレン系のPONPEやTriton Xである場合、凝析と同時に鉄マトリックスが捕集分離される可能性がある。PONPE-7.5を用いた場合の鉄の除去率を、Fig.5に示す¹³⁾。塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムのいずれかの添加により界面活性剤は凝析し、同時に鉄マトリックスがほぼ完全に除去された。鉄を含有した界面活性剤相は遠心分離により除去され、溶液中には多種類の微量元素が残留した。この溶液をイミノ二酢酸型キレート樹脂層に通して微量元素を濃縮し、同時に多量の塩類から分離した。各種微量元素(Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Bi)は、5M硝酸と水で脱着後1M硝酸溶液とし、ICP-MSとGFAASで定量した。

なお、非イオン界面活性剤の曇点抽出を利用した鉄マトリックス除去法も検討した¹⁴⁾。鉄はチオシアナト錯体にあらかじめ変換し、EDTAを添加して微量元素の損失を防いだ。本法は界面活性剤(PONPE-7.5)の析出に加熱が必要であるが、多量の塩類を必要とせず、用いるチオシアナト酸アンモニウムもGFAASを妨害しないため、直ちにMn、Ni、Biなどが定量できた。

4 その他の分離技術

4.1 電解析出

従来から行われている水銀陰極電解法³⁾を、マイクロレースアナリシス¹⁾の観点から改良し、コンタミネーションの極めて少ないフローシステム電解析出法を提案した¹⁵⁾。Fig.6に示すように高純度鉄試料そのものを陽極としており、電解と同時に電解液(塩化カリウムを含む酢酸緩衝液)中で鉄は徐々に溶解し、直ちに水銀表面に析出した。水銀は、少量ずつ連続的に供給されているため、常に清浄な表面で効

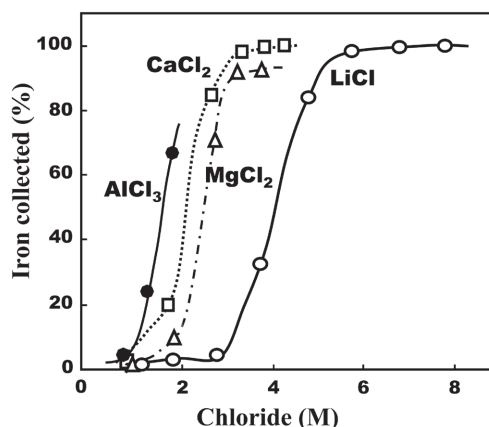


Fig.5 Collection of iron by salting-out of nonionic surfactant

率のよい電着分離が達成できた。電解液に残留する微量元素は、GFAASなどで直ちに定量が可能である。なお、環境調和の観点から水銀の使用を避ける傾向にあるが、水銀は水素過電圧が大きく、精製が容易、さらにポーラログラフの従来の豊富なデータが参考になる。注意深く管理された環境下、電極としての優れた特長を活かすことが望まれる。

4.2 温度感応性ポリマー捕集

水溶性高分子であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)やポリビニルメチルエーテルは、加熱により凝集して塊状となり、同時に疎水性化合物を捕集する。容易な操作で高度に濃縮できる特長があり、すでにアルミニウムマトリックスからの微量元素(あらかじめ疎水性キレートに変換)の分離に応用した¹⁶⁾。しかし、使用したキレート試薬(ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム)は鉄とも反応するため、鉄分析に適用することはできない。現在、選択的キレート試薬の探索と、鉄マトリックスのマスキングの両方面から実験を行っている。

4.3 イオン液体抽出

種々の分野でイオン液体の応用が盛んに研究されているが、筆者らもイオン液体の不揮発性と捕集特性に魅力を感じ、鉄鋼分析への応用を試みている。例えば、Si、P、Asをヘテロポリ酸に変換後、 μ l量の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに抽出し、HPLCで分析した¹⁷⁾。アドミセル分離法と比べ、脱着操作が不要なため微量元素の回収率が完全であり、かつSiのコンタミネーションが極めて少なかった。なお、イオン液体を用いる微量重金属元素の多元素同時分離についても、現在検討中である。

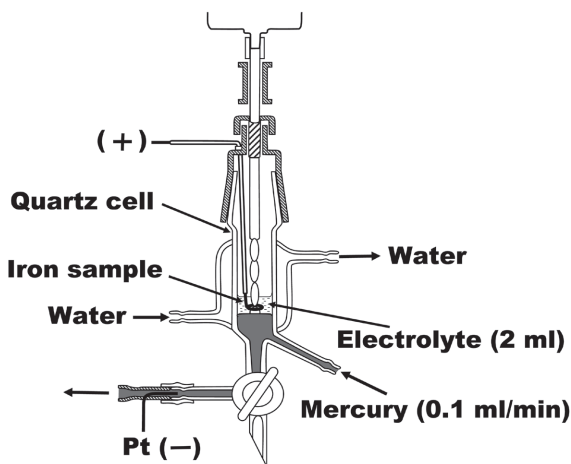


Fig.6 Flow-system electrodeposition of iron matrix

5 おわりに

今日までに多数の分離技術が研究され、報告されてきた。対象とする微量元素の種類・数・含有率、用いる分析機器、実験室環境等を考慮し、分離の化学を理解した上で、最も適した分離法を選ぶ必要があろう。なお、分離濃縮法と高感度分析機器を組み合わせれば、どんな低濃度の超微量元素でも定量できるかということ、そうではない。分離操作中に起きるコンタミネーションが、分析の成否を大きく左右する。コンタミネーションがなく、分離係数の優れた、新しい原理に基づいた分離技術の創出が強く期待される。

参考文献

- 1) G.Tölg, A.Mizuike, Yu.A.Zolotov, M.Hiraide and N.M. Kuz'min : Pure & Appl. Chem., 60 (1988) , 1417.
- 2) 平出正孝 : ふえらむ, 7 (2002) , 436.
- 3) A.Mizuike : Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer, Berlin, (1983) .
- 4) H.Matsumiya, S.Furuzawa and M.Hiraide : Anal. Chem., 77 (2005) , 5344.
- 5) M.Hiraide, J.Iwasawa, S.Hiramatsu and H.Kawaguchi : Anal. Sci., 11 (1995) , 611.
- 6) M.Hiraide, J.Iwasawa and H.Kawaguchi : Talanta, 44 (1997) , 231.
- 7) M.Hiraide and W.Shibata : Anal. Sci., 14 (1998) , 1085.
- 8) H.Matsumiya, T.Kikai and M.Hiraide : Anal. Sci., 25 (2009) , 207.
- 9) M.Hiraide, M.Ogoh, S.Itoh and T.Kageyama : Talanta, 57 (2002) , 653.
- 10) 景山知洋, 平出正孝 : 分析化学, 51 (2002) , 741.
- 11) T.Kageyama, H.Matsumiya and M.Hiraide : Anal. Bioanal. Chem., 379 (2004) , 1083.
- 12) 松宮弘明, 平出正孝 : 鉄と鋼, 93 (2007) , 85.
- 13) H.Matsumiya, Y.Sakane and M.Hiraide : Anal. Chim. Acta, 653 (2009) 86.
- 14) 松宮弘明, 黒宮雅大, 平出正孝 : 鉄と鋼, 97 (2011) , 61.
- 15) M.Hiraide , P.Tschöpel and G.Tölg : Anal. Chim. Acta, 186 (1986) , 261.
- 16) M.Hiraide, A.Morishima and H.Kawaguchi : Anal. Sci., 13 (1997) , 295.
- 17) 稲垣育亮, 松宮弘明, 平出正孝 : 材料とプロセス, (2010) , 85.

(2011年4月25日受付)