

# 4-メチル 2-ペンタノン除鉄原子吸光法による 鉄鉱石中微量含有成分の多元素同時定量

石橋 耀一\*・三角 武\*・磯部 健\*

Multi-elemental Determination of Trace Amounts Impurities in Iron Ores by Atomic Absorption Spectrometry using Iron Excluding Method by means of 4-methyl 2-pentanone Extraction

Yohichi ISHIBASHI, Takeshi MISUMI and Ken ISOBE

**Synopsis :** In recent year, the high quality steel products were developed by decrease of impurity elements in the steel. Generally speaking the determination of impurity elements of iron ore were performed by JIS (Japanese Industrial Standard) Method. But these JIS method (published in 1983) were specified that the determination limit of impurity elements in iron ores were ranged from 0.01% to 0.003%. To be suited to control of the steel production process, the determination limit of impurity elements were required to 0.001% contents level. At the same time the establishment of multi-elemental determination of impurity elements were required to the time saving on the analytical procedures.

Analytical precision on the iron excluding atomic absorption method was significantly improved than the direct atomic absorption method. The determination limit at 0.001% contents level were obtained by the iron excluding atomic absorption method. Sulfate ion interfered in the atomic absorption by the molecular absorption from 200 nm to 300 nm. Therefore in the case of the pretreatment of analytical samples for the trace amounts determination the use of the sulfate reagents must be avoided in the atomic absorption method. The improvements of the accuracy of the calibration were obtained that the standard addition method was applied to compensate of the effect on the residual iron amounts. The multi-elemental determination can be applied to the same pretreatment solution in this method.

**Key words :** iron ore; iron excluding atomic absorption method; multi-elemental determination; trace amounts determination.

## 1. 緒言

現在鉄鋼精錬技術の進歩によって、鉄鋼製品の不純物含有元素の低減による鉄鋼製品の品質が高まっている。鉄鋼製造の主原料である鉄鉱石中の微量不純物金属元素の定量法は一般的には日本工業規格法 (JIS法) によっている。(社) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会鉄鉱石分析方法JIS改訂WGでは鉄鉱石のJIS法の制定、改訂を行ってきた経緯がある<sup>1)</sup>。ここに述べる検討結果はJIS法改訂に際して化学分析分科会WG主査直属幹事として著者等が自主検討を行った結果についてまとめたものである。1994年~1997年にかけて鉄鉱石分析法の改訂JIS法が発刊されているが、改訂以前の鉄鉱石分析JIS法で規定されている鉄鉱石中の金属元素定量下限は0.01~0.003%レベルであった。鉄鋼製造品質管理対応のために鉄鉱石中の不純物元素の定量下限は0.001%濃度レベルまでの拡大が要望されていた<sup>2)</sup>。また、分析作業効率改善のため同一溶液からの多元素同時分析法の確立も求められていた。鉄鉱石中の微量含有元素の定量を行う場合、マトリックス元素である鉄の影響を受ける。目的元素の定量法としては、定量目的元素をマトリックスから分離する方法と<sup>3)</sup>、マトリックス元素である鉄を除去して鉄の影響を防ぐ方法があ

る<sup>4)</sup>。今回は4-メチル2-ペンタノンを用いて鉄を除去しマトリックスの影響を低減させる方法を検討した。4-メチル2-ペンタノンはエーテルやクロロホルムなどに比較して毒性も少なく、引火の危険性がないのと、エーテル抽出の場合は硝酸、硫酸、過塩素酸などの混合が鉄の抽出を妨害するが、4-メチル2-ペンタノンはこれらの酸の混合が2 mol程度まではまったく妨害しないので試料の処理が容易である<sup>5)</sup>。また、微量域の定量を行う場合は、鉄除去を行っても若干の鉄が残存する。分析値の正確度を向上させるために検量線の作成時からマトリックスの鉄量に応じた鉄を添加して残存鉄量の影響を補正する方法も検討した。鉄鉱石中の微量含有元素 (Bi, Pb, Ni, Co, Zn, Cu, Ca, Cr, V, Mn) の0.001%濃度レベルまでの定量下限の拡大と、原子吸光法による、同一溶液からの多元素同時定量法を確立した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

酸類は原子吸光分析用を用いた。水は蒸留イオン交換して得られた純水をさらに石英二段蒸留装置で再精製したものを用いた。金属標準溶液は純度99.99%以上の純金属を適切な酸に溶解して100  $\mu\text{g ml}^{-1}$  溶液を調整した。この溶

Table 1. Analytical conditions of atomic absorption spectrometer.

Spectrometer	Jarrel Ash AA-1 M2
Analytical lines (nm)	Bi: 223.1, Pb: 283.3, Ni: 232.0 Co: 240.7, Zn: 213.9, Cu: 324.7 Ca: 422.7, V: 318.4, Cr: 357.9 Mn: 279.5
Slit width	0.15 mm
Lump current	10 mA
Acetylene gas pressure	2.0 kg/cm <sup>2</sup>
Burner slit width	100mm
Measurement position of spectrum	5mm

液を必要に応じて希釈して使用した。標準添加用の酸化鉄(III)はできるだけ純度の高い酸化鉄で金属元素を含まないか、または金属元素の含有率ができるだけ低く既知であるものを使用した。

## 2.2 装置

実験に用いた原子吸光装置は日本ジャーレルアッシュ社製(AA-1型)である。最終的な操作条件をTable 1に示す。

## 2.3 実験試料

実験に用いた試料は、各種の日本鉄鋼認証標準物質(鉄鉱石JSSシリーズ; JSS800-1, 804-1, 813-3, 814-1, 009-1)と旧JSS用標準物質の予備として保管していた鉄鉱石試料であるロンピン、赤谷、ゴア、ヤンピ等を用いた。これらの試料は分析前に100°Cで恒量になるまで乾燥してから使用した。

## 2.4 分析操作

試料1gをビーカー(300 ml)にはかり取り12 mol 塩酸30 ml, 14 mol 硝酸5 ml, 9 mol 過塩素酸15 mlを順次加えて分解後、ろ過洗浄し、不溶解残さはふっ化水素酸、過塩素酸で溶解処理後、主液に合わせて濃縮し、7.5 mol 塩酸で40 mlに希釈し、4-メチル2-ペンタノンを用いてマトリックスの鉄の抽出分離を2回繰返してほとんどの鉄を除いた主液を濃縮して定容(50ml)とし、各元素を原子吸光法で定量する。鉄の除去法は主液と不溶解残さ処理液を合わせた液を加熱蒸発し、白煙が発生し塩類が析出し始めるまで濃縮する。放冷したのち、7.5 mol 塩酸40 mlで分液ロートに洗い移し、4-メチル2-ペンタノン50 mlを加えて抽出操作を行い、水相を別の分液ロートに移してこれに4-メチル2-ペンタノン50 mlを加えて再度抽出操作を行う。検量線は酸化鉄(JSS-003)1gを数個のビーカーにはかり取り、金属標準溶液20 $\mu$ g~500 $\mu$ g相当量を加えて上記分析操作と同様に処理し、定容(50 ml)として検量線とする。ただし、ろ過から残さ処理までは省略し、3~4元素を一組として調製する。除鉄原子吸光法ではBi, Zn, Pb, Crなどの金属元素の微量濃度域の定量では微量残存鉄の影響を受けるため、残さ処理後に除鉄操作を行った。また、金属元素の微量濃度域の定量の場合原子吸光法は硫酸イオンの分子吸収の影響が大きいので最終分析処理溶液は塩酸酸性とした<sup>6,7)</sup>。

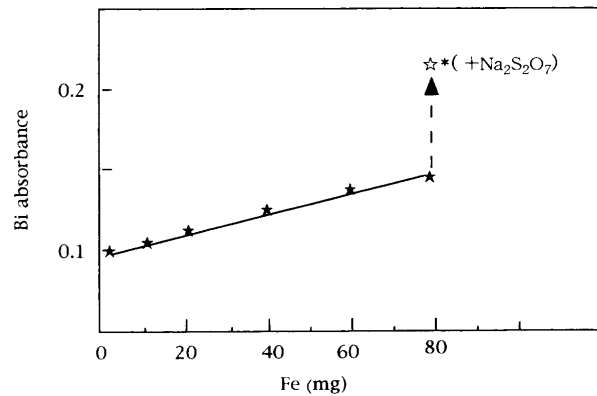


Fig. 1. Absorbance increasing to Bi by iron coexisting and sulfate ion coexisting (☆\*).

Table 2. Increasing effect to measurement elements by iron coexisting. (ppm)

Element	Fe (mg)			
	1.0	5.0	10.0	20.0
Cu	1.3	1.8	1.8	2.2
Co	0.8	0.8	1.4	5.4
Ni	-1.0	-0.7	-1.6	-0.7
Cr	0	2.6	5.2	11.6
Bi	0	0	0	0.6
Pb	0	0.7	0.7	4.0
Zn	0	0	0.6	1.1

## 3. 結果と考察

### 3.1 鉄の影響

原子吸光法で鉄鉱石の定量を行う場合は鉄鉱石の主成分である鉄が測定元素に対して干渉を与えることが指摘されていた<sup>7)</sup>。鉄は4-メチル2-ペンタノンによる塩酸酸性抽出では塩酸濃度5.5 mol以上で99.9%が抽出される。Biの一定量に鉄を段階的に加えたBiの吸光度の変化をFig. 1に示す。鉄量に比例して吸光度は増加し、鉄80 mgの共存でBiは50 ppmの高値を示す。この結果で、10 ppmレベルの微量濃度を原子吸光法で定量する場合、分析値の正確度を保証するためには検量線を作成する段階で、酸化鉄をマトリックス相当量標準添加してから一連の分析前処理操作を行った検量線、つまり鉄共存での検量線作成処理を行った検量線を使用して、鉄抽出除去後の残存鉄量の影響を補正する必要性が推定された。Cu, Co, Ni, Cr, Bi, Pb, Znで鉄を1~20 mg共存させた場合の原子吸光法での吸光度の変化を調査し、その結果をTable 2に示す。Ni以外は全て正誤差の影響があった。鉄5 mgの共存でCu, Crなどは約2 ppm高値を示し、Co, Pbは約1 ppmの高値を示す。鉄1 mgの共存ではCu, Coは1 ppmの高値を示した。Niはいずれの鉄共存でも約1 ppmの低値を示した。これらの結果から、10 ppm濃度レベルの金属元素の定量を行う場合は、検量線作成の段階から酸化鉄をマトリックス相当量標準添加して分析試

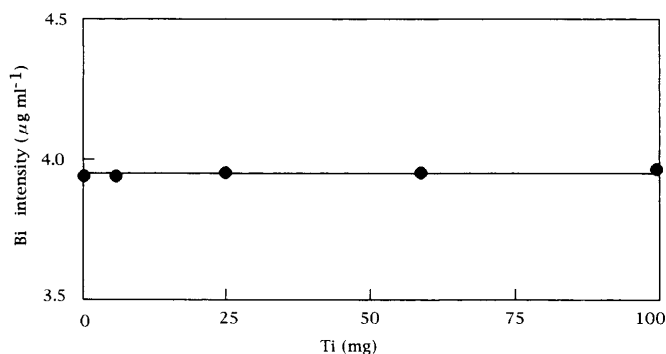


Fig. 2. Effect to Bi intensity by Ti coexisting.

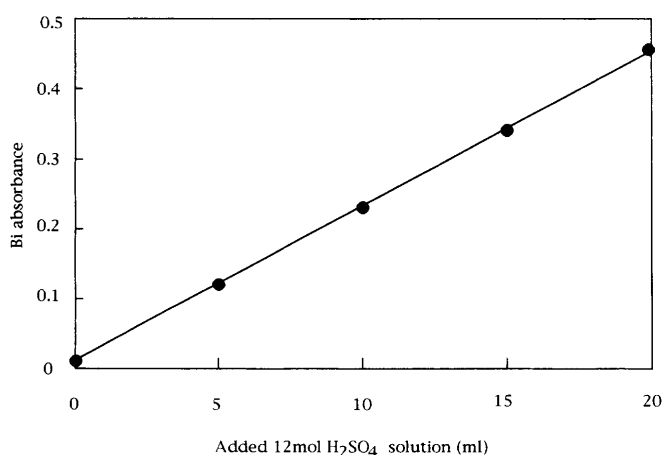


Fig. 3. Increasing effect to Bi by coexisting of sulfate ion.

料と同様に処理して、4メチル2-ペンタノン抽出による除鉄後の残存鉄量による干渉の影響を補正する必要があることが分かった<sup>8)</sup>。

### 3.2 チタンの影響

鉄鉱石（焼結鉱，ペレット）の場合，比較的Ti含有量が多い銘柄があるためTi含有量のBi測定値への影響を調査した。酸化鉄にBiとTiを段階的に加え2.4に示す分析操作に従って，Biの吸光度を測定した。測定結果をFig. 2に示す。Ti30mg以上の共存濃度では測定液中に沈殿（Ti水酸化物）が析出したが，上澄み液を測定すればBiの回収率はほぼ100%であった。Ti100mgまでは影響はなかった。今回の検討はBiのみの実験なのでBi以外の元素にTiがどのように影響するかは不明であるが，Tiが多量に存在して，試料の溶解処理中に沈殿が生じた場合でも，上澄み液を使用すれば定量目的元素の回収率にはほとんど影響しないことが推定できる。

### 3.3 硫酸イオンの影響

測定溶液中の硫酸添加量とBiの吸光度の関係をFig. 3に示す，硫酸イオン濃度が増加するとBiの吸光度も増加する。Fig. 1の☆印はBiにマトリックスの鉄を標準添加した溶液に二硫酸ナトリウムを加えた場合の吸光度をプロットしたものであるが，Fig. 3と同じ傾向を示す。旧JIS法制定時の原子吸光法による鉄鉱石分析の検討の際にも，硫酸，

りん酸の干渉が指摘されており，そのときは分光干渉よりも硫酸，りん酸の物理干渉による吸光度の減少が問題にされていた。今回の検討結果でBiの吸光度が硫酸イオン濃度に応じて増加するのは硫酸イオンの分子吸収によるものであることが確認された。硫酸イオンの分子吸収は200nm~300nmの吸光波長領域に出現するため<sup>6)</sup>，微量の金属元素を原子吸光法で定量する場合の試料溶液は塩酸酸性が望ましい。また，不溶解残さ処理時の二硫酸カリウム融解法の適用は不相当であるため，残さ処理はふっ化水素酸，過塩素酸で行うことにした。最近の原子吸光装置はバックグラウンド(B.G.)補正機能がついているがイオン干渉を完全に補正することは難しい。個別に干渉要因を検討して最適な測定条件を得ることが必要である。

### 3.4 4-メチル2-ペンタノン抽出鉄除去時のCr, Mn, Vの回収率の確認

4-メチル2-ペンタノン抽出による鉄除去時にCr<sup>6+</sup>, Mn<sup>7+</sup>, V<sup>5+</sup>は有機層に移行することが知られているが，塩酸溶液中ではCr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, V<sup>4+</sup>に還元されて塩酸相に移ると推定されるため各元素の回収率への影響を調査した。酸化鉄にCr, Mn, Vの3元素を同時に加えたものと，酸化鉄に各単元素を加えたものをそれぞれ2.4に示す分析操作に従って抽出処理したものと，3元素単味を合成し最終酸処理したものと，3種類の溶液についてCr, Mn, Vの吸光度を測定した。測定結果をFig. 4, Fig. 5, Fig. 6に示す。抽出処理を行ったCr, Mnは若干低値を示したが，Vは影響がなかった。各元素とも500μg/g含有濃度までは4-メチル2-ペンタノン抽出処理による回収率低下の影響が認められなかった。このことからCr, Mn, Vは塩酸処理時には還元されて塩酸相に移行することが確認できた。Crについては過塩素酸白煙発生時の温度が200°Cを超えると低値を示すという報告もあったが，残さ処理後に主液と合わせて塩類が析出するまで濃縮し塩類を塩酸濃度7.5mol HClで洗いだしてから除鉄操作を行うことでCrの損失は起きないことが確認できた。

### 3.5 多元素同時定量時における共存元素の影響

鉄鉱石試料の場合，共存成分としてAl, Ca, Mgなどが比較的多量に含まれている。流通している鉄鉱石の最大含有量としてAl3%（酸化物換算で5.7%），Ca10%（酸化物換算で14%），Mg3%（酸化物換算で5%）を共存させて，定量目的元素への影響を調べた。その際，マトリックスである鉄も共存した場合と，鉄を共存しない場合の2方法で確認した。酸化鉄1gをはかり取り，定量目的元素溶液50μg相当量を加え，これにAl, Ca, Mgを最大含有量推定値まで加えて，2.4の分析操作に従って除鉄処理した試料溶液(A)と，同様に定量目的元素50μg相当量を加えて酸処理のみ（酸化鉄は加えない）を行った試料溶液(B)を作製し，測定した。定量結果をTable 3に示す。この結果，Cu, Co, Znは試料溶液(B)ではAl, Ca, Mgの有無に関係なくほぼ100%の回収率を示すが，試料溶液(A)ではCu, Coは

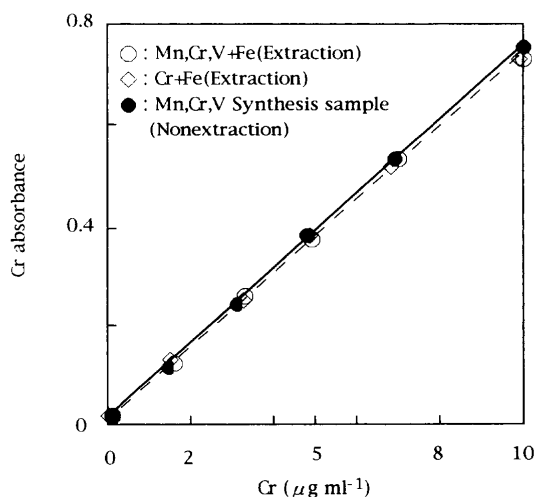


Fig. 4. Relation between extraction treatment and nonextraction treatment of Cr.

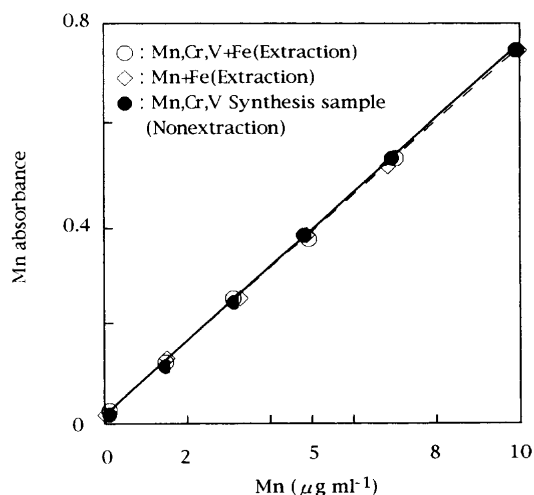


Fig. 5. Relation between extraction treatment and nonextraction treatment of Mn.

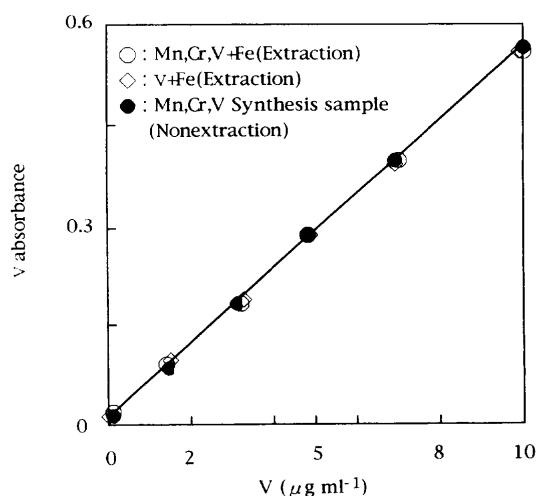


Fig. 6. Relation between extraction treatment and nonextraction treatment of V.

Table 3. Effects of coexisting elements.

Coexisting elements	Al(3%)		Ca(10%)		Mg(3%)	
	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
Bi	⊙	⊙	☆	☆	⊙	⊙
Pb	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Ni	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
V	☆	☆	☆	☆	⊙	⊙
Cr	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Mn	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Cu	○	⊙	○	⊙	○	⊙
Co	○	⊙	○	⊙	○	⊙
Zn	●	⊙	●	⊙	●	⊙

(A): Extraction treatment samples  
 (B): Nonextraction treatment samples  
 ⊙: Recovery rate is about 100%  
 ☆: Recovery rate is slightly increased by coexisting elements.  
 ○: Recovery rate is about 90%  
 ●: Recovery rate is about 70%

90%, Znは70%の回収率しか得られなかった。BiはCa2%以上の共存で、VはAlが2%以上の共存、Caが6%以上の共存でそれぞれ正の影響を受ける。影響するCaやAlの共存量は流通している鉄鉱石中の最大含有量の範囲にあるためBiやVの測定時にはその影響量の補正を考慮することも必要である。

### 3.6 4-メチル2-ペンタノン鉄除去抽出時のCu, Co, Zn回収率に及ぼす塩酸濃度の影響

4-メチル2-ペンタノンによる鉄抽出時の塩酸濃度は7.5 molに設定して実験を行ったが3.5の実験結果から、Cu, Co, Znはその一部が鉄除去時に同時に除去されていると推定された。そこで各元素毎に塩酸濃度を変化させたときの各元素の回収率と抽出後の鉄の残存量を調査した。結果をそれぞれFig. 7, Fig. 8に示す。塩酸濃度7.5 molにおける鉄除去操作の結果では残存鉄量は20 μg程度であったが塩酸濃度が4 molでの鉄除去操作では残存鉄量は2 mgであった。これらの結果は4-メチル2-ペンタノンの塩酸酸性下での鉄と各元素の抽出分離係数がpHによって規定されていることを示している<sup>9)</sup>。金属のイオン対抽出を行う場合は定量的分離の目安として、金属Maの抽出率が99%のとき、金属Mbの抽出率が1%とすると抽出分離係数 $\log \alpha (=D_d/D_b)$ ;  $D$ は抽出後の有機相と水相の金属イオン濃度分配比)は4以上すなわち、 $\log K_{ex}$  ( $K_{ex}$ は抽出定数)に4以上の差があることが必要である<sup>10)</sup>。4-メチル2-ペンタノンによる鉄と今回検討したZn, Cu, Co以外の定量目的元素と鉄との抽出分離係数 $\log \alpha$ は塩酸濃度7.5 molでは4以上であると推定される。Cu, Coは塩酸濃度5~6 molで100%の回収率を示し、Znは塩酸濃度4 molで100%の回収率を示した。従って、Cu, Coを定量目的元素とするときは、鉄抽

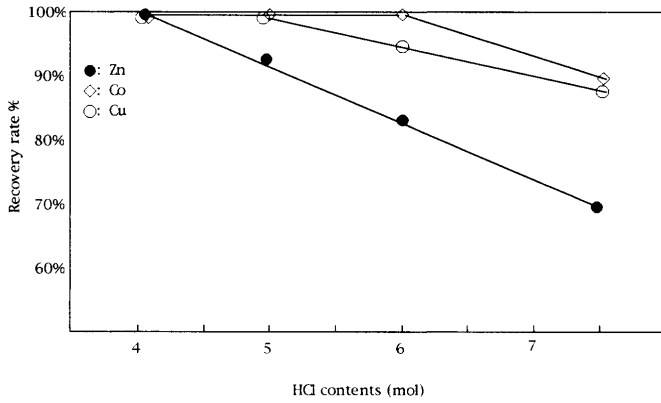


Fig. 7. Effect of HCl contents on recovery rate.

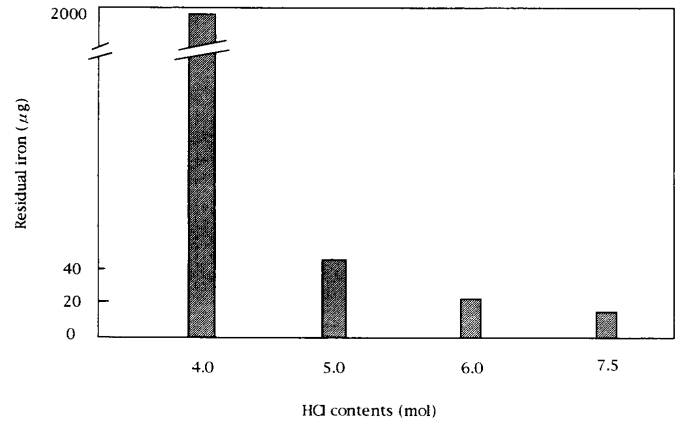


Fig. 8. Effect of HCl contents on recovery iron.

Table 4. Analytical results of iron ores by proposed method.

Unit:  $\bar{X}$ =ppm

Element	Bi		Pb		Ni		Co		Zn		Cu		Ca		V		Cr		Mn		
	$\bar{X}^A$	CV% <sup>B</sup>	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	$\bar{X}$	CV%	
Articles																					
Lonpin	367	1	232	4	10	40	17	9	*	*	*	*	244	7	56	5	32	9	*	*	
Akatani	86	7	137	5	4	40	10	7	433	18	*	*	*	*	14	9	245	8	*	*	
Goa	4	50	8	36	20	6	10	10	22	20	13	11	67	4	27	7	32	9	*	*	
JSS800-1	237	2	217	5	4	30	11	13	*	*	*	*	77	5	65	3	34	6	*	*	
Yanpi	3	48	7	39	3	47	7	17	10	21	12	13	98	17	45	9	24	8	99	3	
JSS 804-1	3	47	11	27	23	8	5	16	6	37	4	8	312	5	47	9	40	10	171	2	
JSS 813-3	5	28	*	*	76	2	71	6	26	19	146	5	*	*	*	*	23	9	*	*	
JSS 814-1	3	57	174	6	70	4	96	5	357	8	394	5	*	*	492	2	10	20	252	2	
JSS 009-1	1	130	-	-	5	10	-	-	2	100	2	25	11	36	-	-	12	7	3	77	

$\bar{X}^A$ : Mean value of analytical results (n=8)  
 CV%<sup>B</sup>: Coefficient of variation (n=8)  
 \*: Abbreviation of measurement values >500ppm

Measurement times: n=8

出除去時の4-メチル2-ペンタノンの塩酸濃度は5~6 molで処理し、Znを定量目的元素とするときは塩酸濃度は4 molとする必要がある。また4-メチル2-ペンタノンによる鉄抽出時の残存鉄量はFig. 8に示すように塩酸濃度により大きく異なる。このためこれらの元素を個別に定量する場合は検量線作成時の鉄共存での処理操作でも塩酸濃度をそれぞれ5~6 mol, 4 molに合わせる必要がある。

3.7 残さの灰化処理

残さの灰化処理検討時に高温処理 (1000°C)を行うと金属塩化物の揮散が起きて、分析値が低値を示す場合もあることが指摘された、このため残さの灰化処理は700°C以下で行うことが望ましい<sup>12)</sup>。PbCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>などの金属塩化物は950°C前後で昇華が起きることが示されている<sup>11)</sup>。

3.8 実試料への適用

確立した分析方法により、各種鉄鉱石を定量した結果をTable 4に示す。今回検討した元素のうちAl, Mgを除く10元素では約5 ppmレベル濃度での変動係数(CV%)が

10~30%の分析精度で定量可能であった。この結果より各元素とも0.001% (10 ppm)の定量下限値がほぼ確定できた。Alは今回検討した試料では検量線の上限0.05%を全て越えていた、またMgもほとんどが0.05%以上の含有率であったため検討対象から除いた。

4. まとめ

(1) 鉄分離原子吸光法の分析精度は直接原子吸光法よりも大幅に向上した。定量下限が直接原子吸光法では30~100 ppmであったが、除鉄原子吸光法を用いると今回検討した10種類の金属元素では10 ppmの定量下限が得られた。

(2) 従来JIS法などでは残さ処理には二硫酸カリウムを用いていたが、硫酸イオンは200~300 nmに分子吸収による化学干渉があるため微量成分を定量する場合は問題があることが分かった。このため微量域の金属元素を原子吸光法で定量するための分析試料処理には硫酸系試薬の使用

を行わない方法とし、不溶解残さはふっ化水素酸、過塩素酸で処理し最終試料溶液は塩酸酸性とした。

(3) 測定時のマトリックスの影響を取り除くため4-メチル2-ペンタノンによる除鉄操作を行ったが、4-メチル2-ペンタノン抽出でも完全には鉄を除去できず極微量ではあるが鉄が残存する。したがって、検量線作成時にも鉄を共存させた状態で試料処理操作を行い、原子吸光法で測定する際の残存鉄量による干渉の影響の補正を行って、分析精度(正確度)の向上を図った。

(4) 確立した方法によれば、同一試料溶液から10元素の定量が可能であり、多元素同時定量型原子吸光装置などを用いると多元素同時定量が可能である。

(5) 著者等の検討結果の一部は鉄鉱石中ビスマス定量方法として改訂JIS法の中に取り込まれている<sup>12)</sup>。

## 文 献

- 1) JIS M 8202: 鉄鉱石-分析方法通則, 日本規格協会, 東京, (1993).
- 2) 岩田英夫, 吉川裕泰: 共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会(化学368-53), 日本鉄鋼協会, 東京, (1990).
- 3) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1995), 11.
- 4) H.Gotoh, Y.Kakita, M.Hosoya: *Kinzoku-shi*, **24** (1960), 321.
- 5) 後藤秀弘, 鈴木 進, 柿田八千代: 鉄鋼化学分析全書第2巻, 日刊工業新聞社, 東京, (1964), 8.
- 6) H.Daidohji: *Bunsekikiki*, **15** (1976), 72.
- 7) 鈴木好道: 鉄鋼及び原材料の原子吸光法(特報No. 20), 日本鉄鋼協会, 東京, (1975), 157.
- 8) 三角 武, 石橋耀一, 岩田英夫, 磯部 健, 郡司直樹: 第52回分析化学討論会予稿集, (1991), 39.
- 9) Y.Marcus, A.S.Kertes: *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley and Sons, London, (1969), 959.
- 10) 井村久則: 最新の分離・精製・検出法, エヌ・ティー・エス, 東京, (1997), 87.
- 11) 化学便覧基礎編, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1984), I-126.
- 12) JIS M 8230: 鉄鉱石-ビスマス定量方法, 日本規格協会, 東京, (1994).