

# 鋼中微量成分分析のための試料前処理技術

藤本 京子\*・志村 眞\*・佐藤 進\*

Development of Sample Preparation Techniques for Analyses of Trace Elements in Steel

Kyoko FUJIMOTO, Makoto SHIMURA and Susumu SATOH

**Synopsis** : Precise and accurate determination of trace elements in steel is required in order to estimate the relationship between the material properties and the amounts of trace elements. This paper deals with the sample preparation including sample decomposition, matrix separation, and pre-concentration, which are indispensable for the trace analysis.

Several decomposition techniques such as single test tube decomposition, acid digestion in a pressure bomb, and microwave digestion were applied to the steel sample. The contamination, which was caused by the large amounts of acids used and the atmosphere, was decreased by these techniques. In addition, simple operation was achieved.

For the matrix separation and pre-concentration of trace elements in steel, several methods including solvent extraction, chromatographic separation, precipitation separation, and vapor phase separation have been developed. Some of the techniques can be applied to the pre-concentration of multiple elements, and are applicable for the simultaneous analysis by ICP-AES and/or ICP-MS. Furthermore, flow injection analyses coupled with these pre-concentration techniques were developed and the good repeatability and simple operation were achieved.

**Key words**: trace analysis; sample decomposition; sample preparation; pre-concentration; solvent extraction; chromatographic separation; co-precipitation; vapor phase separation; flow injection analysis; stripping analysis.

## 1. 緒言

鉄鋼材料の高純度化に関する研究が進み、高純度化された鉄鋼材料について従来の知見とは異なった新しい機能の発現や特性の向上などが見いだされるようになってきた。これにともない、高純度鉄中に存在する微量成分の真の添加効果の明確化や高純度材料をベースにした新しい機能材料の開発を志向して、鋼中微量成分分析へのニーズは、より微量域まで、より高精度にと、いっそう高度なものになってきている。

鉄鋼業界では、鋼中微量成分を対象として、従来から化学分析法や原子吸光法などを用いて分析手法の検討、開発を進めてきた。1970年代に入って微量元素の多元素同時分析の可能な誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)が市販されるようになると、他の業種に先駆けて早くからその実用化に取り組み、工程管理、製品評価などにも積極的に適用を図ってきた。近年では、さらに高感度な誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)の開発・普及にともない、その高い感度と多元素同時分析機能を生かして、鋼中のppmレベル、あるいはそれ以下の極微量成分の分析に適用研究が進められるようになってきている。また黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)は、単元素ごとの分析ではあるけれども、元素によってはICP-MSを凌ぐ高い感度と、ICP法に比べてマトリックスなど共存元素の干渉を受けにくいという特

徴を生かし、鋼中微量分析には欠かせない手法として定着してきている。鉄鋼協会ではGF-AASの実用化に関する共同研究も進められ、鋼中セレン、スズの分析法としてJIS<sup>2)</sup>にも採択されるようになった。

本報では、検出系に主としてこれらのICP法や原子吸光法などを用いた湿式操作をとまなう金属不純物分析法についてとり上げ、とくにそれらの高感度検出機能を生かすための試料調製法の現状と取り組みについて述べる。

## 2. 分析試料の溶液化

湿式操作をとまなう分析法では、試料の溶液化ならびにマトリックスからの分離・濃縮といった試料調製は定量下限や分析精度を左右するきわめて重要な操作である。

微量成分の分析を目的に試料を溶液化する際の留意点としては、試料の完全分解、目的成分の揮散抑制など従来の分析法と変わるところはないが、定量下限に大きな影響を与える分析室雰囲気などの環境や試薬、および分析器具からの汚染には、とくに留意する必要がある。器具の洗浄の容易さや、すり合わせ部分などの汚染が付着しやすくまた溶出しやすい部分を避けるなどの目的から、器具はできるだけ小型化、単純化することが望ましい。Fig. 1に示すように、石英あるいはフッ素樹脂製の試験管を用いて、試料の分解から、抽出、測定溶液の調製までを1本の試験管で

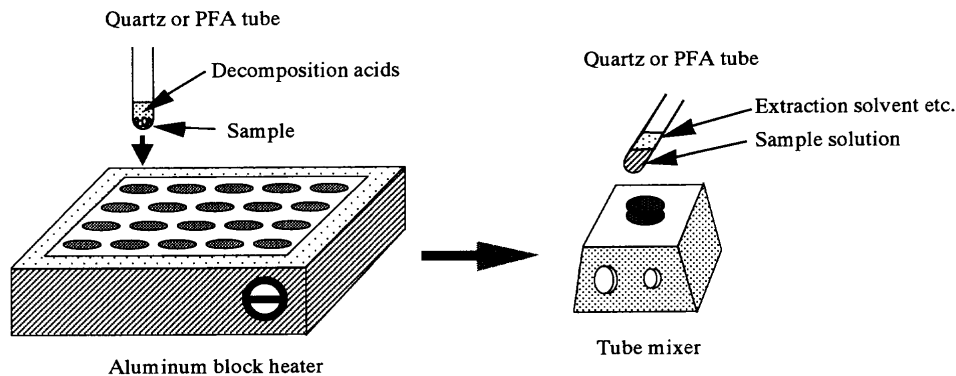


Fig. 1. Example of sample preparation procedure for trace analysis.

行っている例<sup>3)</sup>もあり、器具の洗浄の容易さにとまなう汚染の低減や、使用する試薬量の節減、あるいは操作の簡便化などの点から、作業分析など日常的に微量分析を実施する場合には有用な手段の一つと考えられる。

微量成分分析を目的とする場合、鉄鋼試料は比較的高純度品の入手しやすい塩酸、硝酸などの酸を用いて溶液化されることが多い。しかし通常の開放系で行われる酸分解法では、鋼中で酸難溶性の酸化物や炭化物などを形成するアルミニウム、カルシウム、クロムなどの元素を完全に溶液化することは困難である。従来、このような酸不溶解残さの分解には、炭酸ナトリウムや二硫酸カリウムなどを用いた融解法が有用な手段として用いられてきた。しかし、融剤中の不純物や融解に用いられるるつぼからの汚染の混入、あるいは多量の融剤が共存することによる測定時の干渉などの問題があるため、微量分析にはあまり適さない。炭化物や窒化物の分解には、過塩素酸あるいは硫酸とリン酸の混酸を用いた強熱・白煙処理や、過マンガン酸カリウムなどの強酸化剤の添加も有効であるが、アルミナなどの酸化物は完全に分解するのが困難である。そのため、小型の加圧容器を用いた分解法がしばしば用いられる<sup>4,5)</sup>。これはステンレスやニッケル製の外筒内に、試料と酸を入れたテフロン製の密閉容器を入れ、オープン中で加熱分解する方法である。この方法では、用いる試薬の量が少なく、密閉系で分解できるので分解時の空試験値を大きく低減できる。最近ではマイクロ波を用いた試料分解も広く行われるようになり、耐圧100気圧、耐熱温度300℃程度の樹脂製の密閉容器を用いた加圧分解が可能になったことにより、適用範囲がますます拡大してきている。分解容器の一例をFig. 2に示す。鉄鋼分析においても酸に難溶性酸化物を形成するppmレベル以下のAl, Caなどの全量分析に適用された<sup>6)</sup>。マイクロ波分解では前述の金属容器を用いた外部加熱方式とは違って、被加熱物（主に酸）自体が発熱体となって試料が分解されるため、分解時間が大幅に短縮される。またマイクロ波出力の調節により昇温条件をある程度制御できることから、鉄鋼試料とその中に存在する介在物のように金属と酸化物という溶解挙動の全く異なる物質

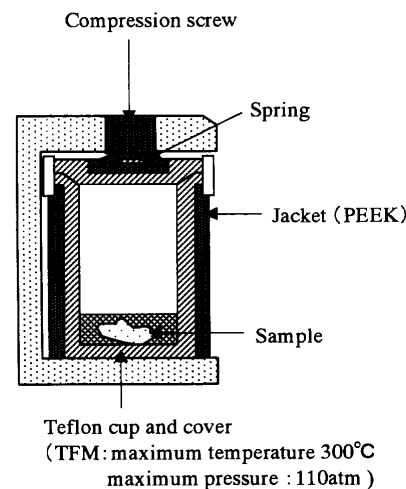


Fig. 2. Example of pressurized microwave digestion vessel.

も同時に、しかも短時間で分解できるという利点をもつ。

### 3. 分析元素の分離・濃縮

微量分析を行う際には、目的成分をマトリックスから分離・濃縮して測定溶液中の目的元素濃度を増大させるという操作がしばしば行われる。とくに、微量分析の検出系としてICP法や原子吸光法などを用いる場合には、溶液中に共存する多量のマトリックスは測定時にさまざまな干渉（スペクトル干渉、化学干渉、物理干渉など）をもたらして測定を妨害する<sup>7,8)</sup>ので、このような影響を除去するためにもマトリックスの分離は有用である。また通常原子吸光法やICP法では、定量に用いる検量線溶液中に分析成分を含有しない高純度のマトリックス（鉄鋼試料では鉄）を共存させる（マトリックスマッチング）必要があるが、分析試料自体が非常に高純度になっている昨今、目的成分を含まない、さらに高純度のマトリックスを入手することが困難なこともしばしばある。目的元素をマトリックスから分離すれば、検量線にマトリックスを添加する必要はなくなり、このような問題もなくなる。

鉄鋼からのマトリックス分離法としては、溶媒抽出、ク

Table 1. Solvent extraction methods adopted in Japanese Industrial Standard (JIS) of iron and steel analysis.

| Element            | JIS No.     | Method  | Solvent              | Detection                            |
|--------------------|-------------|---|----------------------|--------------------------------------|
| P                  | G 1214-1998 | Molybdovanadophosphate extraction                             | 4-methyl-2-pentanone |                                      |
| Mo                 | G 1218-1994 | Molybdophosphate extraction                                   | iso-butyl acetate    |                                      |
| Cu                 | G 1219-1997 | Thiocyanate extraction  | butyl acetate        |                                      |
| W                  | G 1220-1994 | Neocuproine extraction  | 1,2-dichloroethane   |                                      |
| V                  | G 1221-1998 | Tetraphenylarsonium chloride<br>thiocyanate extraction        | chloroform           |                                      |
| Co                 | G 1222-1999 | N-benzoylphenyl hydroxylamine<br>extraction                   | tri-chloromethane    |                                      |
| Ti                 | G 1223-1997 | 2-nitroso-1-naphthol extraction                               | benzene              | Spectro-<br>photometry               |
| As                 | G 1225-1992 | Ammonium thiocyanate ·<br>tri-octylphosphine oxide extraction | cyclohexane          |                                      |
| Sn                 | G 1226-1994 | Iodide extraction   | benzene              |                                      |
| Pb                 | G 1229-1994 | Iodide extraction   | benzene              |                                      |
| Se                 | G 1233-1994 | Diphenylcarbazone extraction                                  | benzene              |                                      |
| Te                 | G 1234-1981 | 2,3-diaminonaphthalene extraction                             | chloroform           |                                      |
| Sb                 | G 1235-1981 | Bismuthiol-II extraction                                      | carbon tetrachloride |                                      |
| Ta                 | G 1236-1992 | iso-propylether extraction                                    | iso-propylether      |                                      |
| Nb                 | G 1237-1997 | Brilliant Green · toluene extraction                          | toluene              |                                      |
| S                  | G 1215-1994 | Fluoride · Victoria blue B extraction                         | benzene              |                                      |
| Al                 | G 1224-1981 | Sulfochlorophenol S extraction                                | butanol              |                                      |
| Pb                 | G 1229-1994 | Iron chloride extraction                                      | 4-methyl-2-pentanone |                                      |
| P                  | G 1257-1994 | Molybdophosphate extraction                                   | iso-butyl acetate    | Atomic<br>absorption<br>spectrometry |
| Al                 |             | Iron chloride extraction                                      | 4-methyl-2-pentanone |                                      |
| Pb, Zn, Bi, Sb, Te |             | Iodide extraction   | benzene              |                                      |

ロマトグラフィー、沈殿分離などさまざまな手法が検討、報告されているので、そのいくつかの例を以下に紹介する。

### 3.1 溶媒抽出分離

溶媒抽出は、水と有機溶媒のように互いに混じり合わない2つの液体間における溶質の分配を利用するもので、目的元素あるいは共存物質を電荷をもたない錯体、あるいはイオン会合体などの一部にして有機溶媒中に抽出する方法である。Table 1に示すように、鉄鋼分析のJIS<sup>9)</sup>ではベンゼンやクロロホルムなどの有機溶媒を用いた液-液抽出によるマトリックスと目的元素との分離がリン、モリブデンなど約20元素の分析に適用されている。その多くは目的元素を有機溶媒に選択的に抽出・濃縮して吸光光度法により定量するもので、0.001%レベルの成分を分析対象にするものが多い。一方、4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) のようなイオン会合系の抽出剤を用いると、主成分である鉄(III)が塩酸酸性条件下で99.9%以上と効率よくできるため、アルミニウム、ニッケル、クロム(III)、銅、コバルトなどの金属元素と鉄マトリックスとを1回の操作で分離できる。しかも目的成分が水層に残ることから、原子吸光法やICP法などと組合わせて、同一の前処理で調製した溶液で多元素分析を行った報告例<sup>3,10,11)</sup>も多い。この方法は上記の元素以外にもベリリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、モリブデン、亜鉛、ストロンチウム、イットリウム、バリウム、ランタン、セリウム、鉛、ビスマスなどを鉄マトリックスから分離・濃縮するの

に利用できる。

その他の多元素分析に適用可能な方法としてはスズ、鉛、アンチモンなどの元素をヨウ化物錯体としてトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)-MIBKで鉄から抽出分離する方法がある。この方法では目的元素が過剰のヨウ化物イオンと共に有機層に抽出されるので、定量時にはこれらの共存物質の影響も考慮する必要がある。そのため、検出には有機溶媒の導入が容易で共存元素の干渉が比較的小さい原子吸光法<sup>12)</sup>やGF-AAS<sup>10)</sup>が用いられることが多い。

### 3.2 クロマトグラフィー

現行の鉄鋼分析のJISでクロマトグラフィーが適用されている分析法は、イオウのアルミナカラム分離(JIS G 1215-1994)とコバルトの陰イオン交換分離(JIS G 1222-1999)の2法のみであり、日常的な鉄鋼分析に用いられる機会は前述の溶媒抽出法に比べてきわめて少ない。しかし、同一の処理で多元素の分離・濃縮が可能であるという特性がICP法などを用いて多元素同時分析しようという要求と合致すること、および環境化学的な観点からベンゼン、四塩化炭素などの有害な有機溶媒の使用を削減しようという動きと相まって、近年鉄鋼分析にも盛んに適用研究が進められるようになってきた。

金属元素をクロマトグラフィーで分離する代表的な手法としてはイオン交換分離が挙げられる。イオン交換は、イオン交換体の解離性基に結合しているイオンと溶液中のイオンを可逆的に交換する現象である。イオン交換体には不溶性の合成樹脂やセルロースを基体として、官能基を付与

したものが多く、これをカラムに充填して試料溶液を通液させるカラムクロマトグラフィーがよく用いられる。

試料溶液中の陽イオンをイオン交換体に保持する陽イオン交換を用いた方法では、塩酸で溶解した試料にシュウ酸を添加<sup>13)</sup>、あるいは硝酸-過塩素酸で溶解した試料に酒石酸を添加<sup>14)</sup>して、鉄マトリックスをイオン交換樹脂で捕集する方法が報告されており、モリブデン、ニオブ、アンチモン、スズ、タンタル、タングステン、ジルコニウムなどの元素に適用できる。この方法ではマトリックスの捕集と目的元素の溶出が同時に行えるためイオン交換操作は簡単であるが、樹脂の洗浄などにより目的元素を含む溶出液量が増え、濃縮などの操作が必要となる場合もある。またイオン交換容量の点から試料処理量に制約がある。一方、鉄を溶離して分析元素を捕集する方法としては、試料を硝酸-フッ化水素酸で溶解後、シュウ酸を加えて陽イオン交換し、銅、マグネシウム、銀、鉛、亜鉛を樹脂に吸着させて鉄と分離した例<sup>15)</sup>や、塩酸-過酸化水素溶液中で鉄-シュウ酸錯体を形成させて鉄を溶出し、アルミニウムや2価金属イオンだけを樹脂に捕集した例<sup>16)</sup>もある。同じくアルミニウムの分離では、塩酸系にテトラヒドロフランを添加してイオン交換に溶媒抽出機能を付与したCIESE (combined ion exchange-solvent extraction) 分離によって、微量のアルミニウムを樹脂に捕集し、多量の鉄マトリックスと分離した報告<sup>17)</sup>もある。

一方、陰イオン交換を用いた例としては、試料をフッ化水素酸-過酸化水素で分解した後、モリブデン、ニオブ、スズ、タンタル、タングステン、ジルコニウムなどをオキソ酸あるいはフッ化物の陰イオン錯体として樹脂に吸着させて鉄を溶出させる方法<sup>14,18,19)</sup>が報告されている。この方法では、上述のMIBKを用いた溶媒抽出で鉄との分離が困難なモリブデンやスズ、あるいは通常試料分解によく用いられる塩酸-硝酸の混酸では溶液化の困難なニオブ、タングステンなどの定量が可能のため、MIBK抽出法の相補的な前処理法として有用である。また目的元素を樹脂に吸着させるので、少量の液で溶出でき、目的元素の濃縮を効率的に行うことができる。

試料中に存在する難溶性の窒化ホウ素を硫酸-リン酸白煙処理により完全分解した後、多価アルコール基を有する弱塩基性イオン交換樹脂 (例えば Amberlite IRA-743) を用いてホウ素を捕集し、鉄と分離した例<sup>20)</sup>もある。この場合、ホウ素の捕集に最適な酸濃度がpH 8~11のアルカリ性領域にあるので、シクロヘキサジアン四酢酸 (CyDTA) などのマスク剤を添加して、鉄の加水分解を抑制する必要がある。

陽イオン交換と陰イオン交換を同時に行う方法もある。1~2Mのフッ化水素酸溶液中では、鉄(III)は陽イオン交換樹脂にも陰イオン交換樹脂にも吸着しない。そこでFig. 3に示すような2種類の樹脂を積層させたカラムを用い、カ

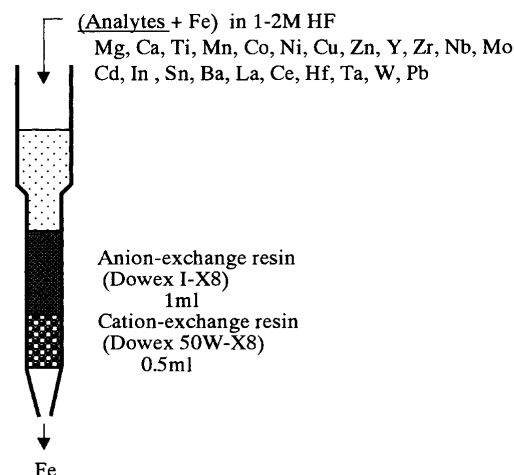


Fig. 3. Cumulated bed of cation- and anion-exchange resin.

ルシウム、ニッケル、銅など溶液中に陽イオンとして存在する元素と、タングステン、モリブデンなどオキソ酸を形成して陰イオンとして存在する元素を同時に1本のカラム内に捕集し、併せて20数元素を1回の操作で同時に鉄から分離することができる<sup>21)</sup>。

イオン交換以外では、鋼中のリンと硫黄の定量を目的にこれらを $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$ とした後、活性アルミナカラムに吸着させた報告<sup>22,23)</sup>、あるいは吸着剤 (Amberlite XAD-8) にモリブデンのチオシアン酸錯体を吸着させて鉄と分離した報告<sup>24)</sup>がある。またポリメタクリレート樹脂にクラウンエーテルを担持させた樹脂を用いて、鋼中の鉛をフローインジェクション (FIA) でインライン濃縮した報告<sup>25)</sup>や、ビスムチオールIIを担持した樹脂を用いてセレンを鉄マトリックスから濃縮分離した報告<sup>26)</sup>もあり、それぞれ目的元素を選択的に単離濃縮する方法として有用である。

また試料溶液中のケイ素、リンをモリブデン酸錯体とした後、デキストランゲル (例えば Sephadex G-25) に選択的に吸着させて鉄、クロムなどのマトリックスおよび錯体形成に用いた過剰のモリブデン酸と分離する方法もある。モリブデン酸錯体を少量のゲルに吸着させ、これを直接吸光度測定用セルに入れて吸光度を測定することにより従来の吸光光度法の高感度化を図った例<sup>27)</sup>や、いったんゲルカラムに吸着させたモリブドケイ酸およびモリブドリン酸をアンモニア水で溶出し、ICP-MSでモリブデンを定量することにより、汎用の四重極形ICP-MSでは十分な感度の得られないケイ素、リンを間接定量した報告<sup>28,29)</sup>もある。同様のデキストランゲルはホウ素の捕集にも適用できる。ゲルカラムをFIAに組み込んで、鉄をEDTAでマスクした後、pH 8.5で微量のホウ素を鉄マトリックスから分離・濃縮した報告<sup>30)</sup>がある。

近年、クロマトグラフィーの一手法として、固相抽出と呼ばれる方法が、医薬、環境などの分野で有機化合物の分離・濃縮に盛んに用いられている。固相抽出は固体によ

Table 2. Precipitation methods adopted in Japanese Industrial Standard (JIS) of iron and steel analysis.

| Element | JIS No.     | Method                                 | Detection         |
|---------|-------------|--|-------------------|
| S       | G 1215-1994 | Barium sulfate precipitation           | Gravimetry        |
| Ni      | G 1216-1997 | Dimethylglyoxime precipitation         | Gravimetry        |
| Mo      | G 1218-1994 | Benzoin- $\alpha$ -oxime precipitation | Gravimetry        |
| W       | G 1220-1994 | Cinconine precipitation                | Gravimetry        |
|         |             | Niobium tanninate co-precipitation     | Spectrophotometry |
| Co      | G 1222-1999 | 1-nitroso-2-naphthol precipitation     | Gravimetry        |
| Al      | G 1224-1981 | Oxine precipitation                    | Volumetry         |
| As      | G 1225-1992 | Beryllium hydroxide co-precipitation   | Spectrophotometry |
| Pb      | G 1229-1994 | Lead sulfide precipitation             | Gravimetry        |
| Zr      | G 1232-1980 | Fluoride co-precipitation              | Spectrophotometry |

て溶液あるいは気体中の目的成分を捕集する方法の総称であり、最近では各種の固相がプラスチック製のカラムに充填されたカートリッジが市販され、生体、環境分野などを中心に広く用いられるようになってきた。固相抽出剤はイオン交換樹脂に比べて粒径が小さく、表面積が大きいことから、少ない抽出剤で多量の試料が迅速に分離でき、溶出液量を少なくして濃縮倍率を上げることもできる。鉄鋼分析にも適用が検討され、オクタデシル基を官能基にもつシリカゲルを抽出剤に用い、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと錯形成させたコバルト、銅、カドミウムなど6元素を固相に選択的に吸着させて、鉄マトリックスから分離した報告<sup>31)</sup>がある。

クロマトグラフィー用として樹脂製の小型カラム管や微量分析用に不純物溶出量を低減したイオン交換樹脂なども市販されており、器具や樹脂からの汚染が問題となることも少なくなった。一見煩雑そうに見えるカラム分離操作であるが、いったんカラムに樹脂を充填しておけば、同じカラムを繰り返し使用することができ、他の手法に比べて人手の関与する操作が少ないため、分析者に起因する汚染が低減できる。また多試料が同時に処理できるので操作性も良好である。今後、クロマトグラフィーを用いた分離・濃縮は、微量分析の前処理手法としてさらに活用されていくものと期待される。

### 3.3 沈殿分離

Table 2に示すように、鉄鋼分析のJISに採用されている沈殿分離法は、高含有成分を不溶性化合物として沈殿させ、そのまま重量法で定量する場合が多い。鋼中微量成分の濃縮に沈殿分離法を適用した方法としては、水酸化ベリリウムやフッ化物を沈殿剤としてヒ素やジルコニウムを共沈し、捕集する方法が代表例として挙げられる。

水酸化ベリリウム共沈分離法では、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)で鉄をマスクした後に水酸化ベリリウムを沈殿させてヒ素を捕集する。その後、ヒ素を水素化物として気化分離して定量することにより、いっそうの高感度化を図っている。この方法ではヒ素と同時にリン(オルトリン酸)も共沈するので、ヒ素を気化分離した後の溶液からリンも定量できる<sup>32)</sup>。

一つの試料溶液から同時に多元素を沈殿分離する方法としては、パラジウム<sup>33,34)</sup>やクペロンを共沈剤として用いた報告がある。前者は、試料溶液に添加したパラジウムイオンをアスコルビン酸や水素化ホウ素ナトリウムを用いて金属に還元する際に、同時に金属に還元されるセレン、テルル、ゲルマニウムなどを、パラジウムを共沈剤として捕集するものである。これを再溶解して測定に供するが、測定にGF-AASを用いる場合には共沈剤であるパラジウムがマトリックス修飾剤としても機能する。後者のクペロン分離法はバナジウムやモリブデン、チタン、ジルコニウムなどの共沈分離法として古くから用いられてきた方法であるが、微量成分を効率よく共沈させるための沈殿条件が再検討されたことにより<sup>35)</sup>、微量分析への適用が可能になった。

また試料中の鉄を水酸化鉄として共沈剤に用い、クペロンによる溶媒抽出と合わせてハフニウム、モリブデン、ニオブ、スズなどを定量した報告<sup>10)</sup>もある。

一方、マトリックスである鉄を除去する方法としては、TritonX-100共存下で鉄を難溶性のクロマゾールB錯体として沈殿分離し、ろ液中のマンガン、コバルト、ニッケルなどを定量した報告<sup>36)</sup>がある。この方法では、試料溶液中に沈殿剤がほとんど残存しないことから、共存元素の干渉を受けやすいICP-MSの前処理法として適用されている。

共沈分離法を用いる場合には、共沈剤として加える試薬中の不純物の混入に留意すること、および共沈剤自体が新たなマトリックスとなりうることを十分考慮して、適切な検出法を選択することが必要である。

なお、リンの水酸化ベリリウム共沈分離法をFIAに組み込んで、テフロン製のフィルターチューブにより沈殿の捕集、溶解を行った例<sup>37)</sup>も報告されており、沈殿分離操作の簡便化や自動化への取り組みも始められている。

### 3.4 気化分離法

気化分離法は、目的元素を低沸点の化合物にし、気体として分離する方法であり、多量のマトリックスからきわめて特異的に目的元素を単離できるという利点をもつ。Table 3に鉄鋼分析のJISに採用されている気化分離法を示す。

Table 3. Gas separation methods adopted in Japanese Industrial Standard (JIS) of iron and steel analysis.

| Element | JIS No.     | Method                           | Detection         |
|---------|-------------|----------------------------------|-------------------|
| S       | G 1215-1994 | H <sub>2</sub> S gas separation  | Spectrophotometry |
| As      | G 1225-1992 | AsH <sub>3</sub> gas separation  |                   |
| B       | G 1227-1999 | Tri-methyl borate gas separation |                   |
| N       | G 1228-1997 | Ammonia distillation separation  |                   |

水素化物発生法は気化分離の代表的な手法であり、JISに規定されている吸光光度法のみならず、原子吸光法やICP-AES<sup>38)</sup>、ICP-MS<sup>39)</sup>、マイクロ波誘導プラズマ発光分析法(MIP-AES)<sup>40)</sup>を検出器として、鋼中のヒ素、アンチモン、スズなどの高感度分析が行われている。還元剤としては取り扱いの容易な水素化ホウ素ナトリウムが用いられる場合が多く、FIA方式で試料溶液と混合し、気液分離管や気液分離膜などを利用して気体の水素化物だけを検出系に導入する。鉄鋼試料の場合にはマトリックスとして共存する大量の鉄やニッケルが目的元素の還元や水素化を妨害するので、チオ尿素や酒石酸など適切なマスキング剤の添加が必要である。

リンや硫黄は試料を塩酸で溶解したり<sup>41)</sup>、塩酸中で電解する<sup>42)</sup>ことにより、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)および硫化水素として気化分離することができる。その他、ホウ素をホウ酸メチルとして気化分離し、ICP-AESで定量する方法も報告され<sup>43)</sup>、ホウ酸メチルの生成をICPのプラズマ直下に設置した黒鉛炉内で行って直接ICPに導入し、分析の迅速化、高感度化を図った例<sup>44)</sup>もある。ケイ素に関しては、硫酸酸性でフッ化物<sup>45)</sup>、あるいは塩化物として気化させる方法<sup>46)</sup>などがあり、いずれも鋼中 $\mu\text{g/g}$ レベル以下の微量分析の前処理として適用されている。

窒素はアルカリ性にした試料溶液中からアンモニアとして蒸留分離される。蒸留分離操作をより簡便に行うものとして、多孔質なガス拡散分離膜をFIAに導入し、アンモニアの気化分離を行うシステムも開発され、鉄鋼分析にも適用された<sup>47)</sup>。このシステムでは検出に吸光光度法を用いているが、測定溶液よりも屈折率が低いテフロン(FEP)を光導波長光路吸収管として吸光セルに採用し、いっそうの高感度化を達成した報告<sup>48)</sup>もある。

### 3.5 電気化学的濃縮法

試料溶液中の微量元素を電氣的に濃縮する方法として、ストリッピング分析法<sup>49)</sup>がある。この方法は目的元素を微小な作用電極上に電解濃縮した後、再び電極から電解溶出させ、その際の溶出曲線から目的成分の定量を行うものである。このうち溶出過程で電位走査を行って溶出曲線を作成するストリッピングボルタンメトリーは、鉄鋼試料においてもアンチモン<sup>50)</sup>、ヒ素<sup>51)</sup>、ケイ素<sup>52)</sup>などの微量分析に適用されている。さらに工程管理分析を指向して、鉄鋼試料の電解溶解システムと組合わせて試料の電解から分離・

濃縮・定量を連続して行うシステムも開発された<sup>53)</sup>。ストリッピングボルタンメトリー自体は本来、分析元素の分離・濃縮、および定量操作を連続的に行う方法ではあるが、微小電極上への微量元素の電解析出を濃縮操作の一手法として、他の高感度検出法、例えばICP-MSなどと組み合わせることにより、今後、さらに広汎な元素への適用も可能になっていくことが期待される。

## 4. 試料調製の自動化、迅速化

以上、鋼中微量分析の前処理法について述べてきたが、湿式分析では、試薬の添加、攪拌、希釈など人手の関与する操作が多く、分析室の雰囲気や分析者自身に起因する汚染の影響を免れない。さらに、昨今の分析技術者の減少により分析技術の維持、伝承が危ぶまれている。このような現状を受けて、複雑な操作や熟練を必要としないスキルフリーな分析手法の開発を目指して、鉄鋼分析分野においてもフローインジェクション分析法(FIA)の適用研究が活発に行われるようになってきた。FIAは、一連の反応や分離を一定の溶液の流れの中で行う方法である。

鉄鋼試料では分解時に多量のガスが発生するという問題があるため、試料の溶液化は開放系で行われることが多く、マトリックスからの分離・濃縮などの前処理、および検出にFIAが用いられる。鋼中微量成分の分離・濃縮をFIAで行った例としては、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸を抽出試薬として用いた鉄(III)の溶媒抽出分離<sup>54,55)</sup>、クラウンエーテル担持樹脂などの分離カラムを用いた微量の鉛<sup>25)</sup>、ホウ素<sup>30)</sup>の濃縮・分離、水酸化ベリリウムに共沈したリンをフィルターチューブを用いて捕集した沈殿分離<sup>37)</sup>、鋼中の窒素をアンモニアとしてガス拡散分離膜で選択分離する気化分離<sup>47)</sup>などがあり、これまで述べてきたさまざまな手法がFIA化されている。アルミナマイクロカラムとICP-AESを直接接続して微量硫黄の分析に適用した報告<sup>22)</sup>もある。

FIAは先に述べたような利点に加え、使用する試薬が少量で、しかも密閉系で反応が行われることから、使用する酸や有機溶媒による実験室環境の汚染も少ない。今後、スキルフリーや迅速化の要望に加えて、環境への配慮からもFIAの適用範囲はさらに広がっていくものと思われる。

## 5. 結言

湿式化学的な手法による鉄鋼中微量成分分析の分離・濃縮操作を中心に、試料調製法の現状について述べた。本報では、検出法の詳細についてはとくに記述しなかったが、それぞれの前処理法は、元来、用いられる検出法の特長を最大限に発揮すべく開発されたものである。例えば、共沈分離法では共沈剤がそのままGF-AAS測定時のマトリック

ス修飾剤としての機能を果たすものがある一方、この方法をICP-MSなどに適用しようとする場合には、共沈剤自体が新たなマトリックスとなって測定感度を低下させたり、干渉の原因となったりする。また、吸光光度法や原子吸光法での検出を目的として、特定の元素だけを選択分離できるように工夫された前処理法もあれば、ICP法などの多元素同時分析機能を生かすために、できるだけ多くの元素を同時に分離・濃縮できるように工夫された手法もある。このように前処理法を選択、検討する場合には、目的元素や目的とする感度はもとより、どのような検出方法が適用可能で、そのためにどのような工夫を加えなければならないかを考えることも重要である。

先にも述べたように、金属元素を検出する装置の感度は近年飛躍的に向上しており、例えばICP-MSでは溶液濃度でppt (pg/ml) からppq (fg/ml) の感度を有する装置が市販されてきている。しかし、このような装置を用いても鉄鋼分析ではppm ( $\mu\text{g/g}$ ) からサブppmレベルの分析を行うのにかなり苦労しているのが実状である。これは、分析元素と化学的性質のよく似た多量の鉄マトリックスの影響を除去しなければならぬという鉄鋼試料の前処理の困難さに起因している。またその際の汚染、すなわち空試験値をどこまで低減できるかが、定量下限向上の最大のブレイクスルーポイントになる。

昨今、分析の迅速化や効率化、さらには前述のような熟練技術者の減少にともない、従来の湿式化学分析の多くが機器分析に移行しつつあるが、機器分析の横軸となり、その正確さを支えるのが化学分析法である。ことに機器分析の検量線となる標準試料の入手が困難な微量域の分析では、その重要性はさらに大きなものであり、高純度材料開発を支える基盤技術として今後もいっそうの検討、開発が進められていくものと期待している。

## 文 献

- 1) S.Suzuki, M.Obata, K.Abiko and H.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 86.
- 2) JIS G 1257: 鉄及び鋼—原子吸光分析法 (追補2), 日本規格協会, 東京, (2000).
- 3) T.Okano and Y.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1951.
- 4) H.Kurayasu, T.Takayama, S.Hinotani and Y.Shirota: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1017.
- 5) K.Hanada, K.Fujimoto, K.Fujimoto and M.Shimura: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1341.
- 6) K.Fujimoto, M.Shimura, Y.Kajima and N.Yoshida: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 743.
- 7) 液体試料の発光分光分析, 高橋 務, 村山精一編, 学会出版センター, 東京, (1993).
- 8) プラズマイオン源質量分析, 河口広司, 中原武利編, 学会出版センター, 東京, (1994).
- 9) JIS G 1211: 鉄及び鋼—炭素定量法~JIS G 1258: 鋼の誘導結合プラズマ発光分光法, 日本規格協会, 東京.
- 10) K.Takada, T.Shoji, Y.Danzaki, M.Ishiguro, T.Itagaki and K.Hi-rokawa: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 394.
- 11) T.Okano, K.Fujimoto and Y.Matsumura: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 414.
- 12) K.Venkaji, P.P.Naidu and T.J.P.Rao: *Talanta*, **41** (1994), 1281.
- 13) R.Kuroda and T.Seki: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **296** (1979), 146.
- 14) K.Fujimoto and T.Okano: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1314.
- 15) I.Inamoto and K.Chiba: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1424.
- 16) K.Oguma, K.Kato, Y.Kurashima, T.Seki, A.Ono and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 119.
- 17) H.Okochi: *Bunseki Kagaku*, **20** (1971), 1381.
- 18) K.Yamada, H.Yamaguchi and O.Kujirai: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991), 480.
- 19) K.Yamada, O.Kujirai and R.Hasegawa: *Anal. Sci.*, **9** (1993), 385.
- 20) K.Fujimoto, M.Shimura and K.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 114.
- 21) K.Fujimoto and M.Shimura: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 175.
- 22) K.Yamada, C.McLeod, O.Kujirai and H.Okochi: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1300.
- 23) K.Omuro, M.Hatanaka, T.Sugihara and S.Harimaya: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 426.
- 24) M.Soylak, U.Sahin and L.Elci: *Anal. Chim. Acta*, **322** (1996), 111.
- 25) T.Seki, H.Takizawa, Y.Hirano, Y.Ishibashi and K.Oguma: *Anal. Sci.*, **16** (2000), 513.
- 26) K.Oguma and M.Washizu: *CAMP-ISIJ*, **6** (2000), 1438.
- 27) T.Imakita, K.Matsubara, M.Taniguchi and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1902.
- 28) K.Hanada, K.Fujimoto, M.Shimura and K.Yoshioka: *Bunseki Kagaku*, **46** (1997), 749.
- 29) K.Hanada, K.Fujimoto, M.Shimura and K.Yoshioka: *Phys. Status Solidi (a)*, **167** (1998), 383.
- 30) T.Yamane and Y.Kosaka: *CAMP-ISIJ*, **6** (1999), 1440.
- 31) S.Hasegawa, K.Sato, K.Ide, T.Kobayashi, T.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 1212.
- 32) M.Hosoya and M.Ishiguro: *Bunseki Kagaku*, **40** (1991), 263.
- 33) T.Ashino, K.Takada and K.Hirokawa: *Anal. Chim. Acta*, **297** (1994), 443.
- 34) T.Ashino and K.Takada: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996), 577.
- 35) Y.Danzaki: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **356** (1996), 143.
- 36) S.Hasegawa, T.Kobayashi, K.Sato, T.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1069.
- 37) K.Watanabe, H.Goto and M.Itagaki: *CAMP-ISIJ*, **6** (1999), 1432.
- 38) T.Ichioka, Y.Kurakake, Y.Sukenobu and K.Tanaka: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1609.
- 39) T.Imakita, H.Horii, M.Inui, K.Hamada and T.Kawamura: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 390.
- 40) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 449.
- 41) Y.Hayakawa, A.Ono, M.Saeki, M.Nishifuji, T.Kawahara, T.Tanaka and A.Mizuike: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 430.
- 42) Y.Hayakawa, A.Ono, E.Tateo, T.Tanaka, A.Mizuike and M.Midori-kawa: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1275.
- 43) K.Tanaka, T.Ichioka, M.Sera, Y.Kurakake and Y.Sukenobu: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S1285.
- 44) Y.Yoshikawa, K.Isobe, I.Ida and Y.Ishibashi: *Proc. 37th Annual Meeting Jpn. Soc. Anal. Chem.*, (1988), 1266.
- 45) S.Takeyama and M.Hosoya: *Bunseki Kagaku*, **33** (1984), 80.
- 46) T.Akiyoshi, T.Takahashi and T.Kondo: *Bunseki Kagaku*, **38** (1989), 486.
- 47) M.Komoda, A.Ono, S.Kaneko and T.Yamane: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 725.
- 48) M.Aimoto, M.Komoda and K.Chiba: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 976.
- 49) T.Miwa and A.Mizuike: *Bunseki*, (1975), 356.
- 50) T.Tanaka, T.Ishiyama and K.Okamoto: *Anal. Sci.*, **16** (2000), 19.
- 51) T.Tanaka, T.Sato and T.Takayama: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 129.
- 52) T.Ishiyama, T.Kobori and T.Tanaka: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 531.
- 53) K.Shitan, T.Tanaka and H.Kondo: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1439.
- 54) H.Itabashi, H.Asano and H.Kawamoto: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1444.
- 55) H.Asano, H.Itabashi and H.Kawamoto: *Anal. Sci.*, in press.