

除鉄フローシステムを利用した鉄鋼試料中の 亜鉛の原子吸光分析

浅野 比*・板橋 英之*・川本 博*

Determination of Zinc in Steel Samples by Atomic Absorption Spectrometry
Using Flow System Removing Iron(III)

Hitoshi ASANO, Hideyuki ITABASHI and Hiroshi KAWAMOTO

Synopsis : An extractive-flow system, to remove iron(III) from a steel sample solution, was developed. In the flow system, the iron(III) was precipitated as hydroxide and then quantitatively extracted into the organic phase containing di(2-ethylhexyl)phosphate as extractant. The system was applied to atomic absorption spectrometry (AAS) of zinc in a standard steel sample. The result, in which the zinc concentration obtained was consistent with the certified one, showed feasibility of the proposed method as pretreatment system for the AAS of zinc in a steel sample.

Key words : extractive-flow system; determination of zinc; atomic absorption spectrometry; di(2-ethylhexyl)phosphate.

1. 緒言

鉄鋼中の微量成分の分析は、鉄鋼の材料特性を評価するうえで極めて重要である。特に最近では、鉄鋼の高純度化に伴い、より低濃度のレベルを精度良く測定することが要求されている。近年の機器分析法の発達により、超微量分析が可能な装置も多々市販されているが、鉄鋼中の微量成分の分析に当たっては、マトリックスである鉄の除去は必須の前処理操作となる。一般に、除鉄の方法としては、溶媒抽出法^{1,2)}、イオン交換樹脂法³⁾などが用いられているが、操作が煩雑であり、多くの試料を迅速に処理することは困難である。

これまで、著者らは、簡便な除鉄の方法として、リン酸ジ(2-エチルヘキシル)(D2EHPA)を錯形成剤に用いた溶媒抽出法について検討してきた⁴⁾。その結果、4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)を有機相とした抽出系を用いれば、鉄鋼試料を酸に溶解した試料からマトリックスである鉄(III)を2回の抽出操作で定量的に分離除去できることがわかった。また、この2回の抽出操作を細管の流れの中で行う除鉄フローシステムも開発した⁵⁾。

一方、本研究で取り上げた亜鉛は鉄鋼中には通常ppmレベルで存在しているが、粒界破壊やクリープ割れを引き起こすため、鉄鋼中の亜鉛含量の評価は極めて重要である。亜鉛は原子吸光分析法(AAS)による定量感度が最も良い元素の一つであり、共存成分の少ない溶液試料であれば、

AASによりppbレベルまで定量できる。したがって、上記の抽出系をAASの前処理法として利用すれば鉄鋼試料中の亜鉛の簡便かつ迅速な定量法が確立できるものと考えられる。また、以前の検討では、本抽出操作は鉄(III)の水酸化物沈殿が生じない酸性条件で行っていたが、今回新たに、pHの上昇に伴って生成する水酸化第二鉄の沈殿が定量的に有機相に移行することを見出した。この現象を利用すればより簡便なシステムで除鉄が行えるものと考えられる。

本報では、水酸化第二鉄の沈殿抽出を利用した除鉄フローシステムとこれを利用した鉄鋼試料中の亜鉛の定量について述べる。

2. 実験

2.1 試薬

D2EHPA溶液：東京化成工業製のリン酸ジ(2-エチルヘキシル)を各種有機溶媒に溶解し、 1 mol dm^{-3} 溶液を調製した。

鉄(III)溶液：和光純薬工業製の硫酸アンモニウム鉄(III)・12水和物を 0.1 mol dm^{-3} の塩酸に溶解したものを用いた。

亜鉛(II)溶液：和光純薬工業製の酢酸亜鉛(II)・2水和物を 0.1 mol dm^{-3} の塩酸に溶解したものを適宜希釈して用いた。

検量線溶液：和光純薬工業製の原子吸光分析用標準溶液

(Zn: 1000 ppm)を適宜希釈して用いた。

試薬はすべて特級品を使用し、水はmillipore製超純水装置で精製したものを用いた。

2.2 装置

水相の鉄および亜鉛の定量には日立製作所製の偏光ゼーマン式フレイム原子吸光度計Z-6100を、pH測定には堀場製作所製のpHメーターF-22を使用した。また、試料と試薬の送液にはサヌキ工業製ダブルプランジャー型ポンプRX-703Tを用い、抽出コイルには内径2mmのテフロンチューブにテフロン片(0.5mm×1mm×1mm)を充填したものを使用した。

2.3 鉄鋼試料の調製

鉄鋼試料1.00gをビーカー(200cm³)にはかり取り、混酸(塩酸1, 硝酸1, 水2の割合で混合したもの)20cm³を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱分解した。放冷後、溶液をろ紙(5A)でろ過した後、100cm³に定容した。これを2倍希釈し、pH調整したものを試料溶液とした。

2.4 操作

鉄(III)の分配比の検討：鉄(III)の分配比に及ぼす反応条件の検討に用いたフローシステムをFig. 1に示す。ポンプP₁のSからpHを2に調整した0.1 mol dm⁻³の鉄(III)溶液を、R₁から1 mol dm⁻³のD2EHPAを含む有機溶媒をそれぞれ流速0.95 cm³ min⁻¹で送液した。この流れの中にポンプP₂のR₂から1 mol dm⁻³の水酸化ナトリウム溶液を流速0.2~0.9 cm³ min⁻¹で送液した。抽出コイルECで抽出後、溶出液を静置分相し、水相の鉄濃度をAASにより求め、鉄の分配比*D* ((有機相の鉄濃度)/(水相の鉄濃度))を算出した。また、水相のpHも測定した。

亜鉛(II)定量のための前処理：亜鉛(II)の抽出挙動の検討と亜鉛(II)定量の前処理に用いたシステムをFig. 2に示す。ここでは、上記のシステムに加え、ポンプP₃から1 mol dm⁻³の塩酸溶液を送液し、Sからは0.1 mol dm⁻³の鉄(III)溶液に亜鉛(II)を添加した試料または2・3によって調製した試料を送液した。溶出液を試料ビンに取り静置分相後、水相の鉄濃度と亜鉛濃度をAASにより測定し、あわせてpHも測定した。なお、試料中の亜鉛の濃度は、R₂とR₃の溶液の流れにより希釈された分を補正して求めた((試料中の亜鉛濃度)=(AASで測定された亜鉛濃度)×(S+R₂+R₃の流速)/(Sの流速))。

3. 結果と考察

3.1 鉄(III)の抽出に及ぼす実験条件の検討

鉄(III)濃度を0.1 mol dm⁻³、pHを2に調整した水溶液を試料として、鉄(III)の抽出に及ぼすpH、抽出コイル長さおよび有機溶媒の影響について検討した。

抽出pHの影響について検討した結果をFig. 3に示す。本実験条件では、鉄(III)はpH 2以上で水酸化物の沈殿を形

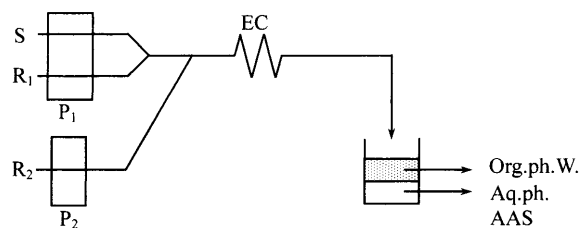


Fig. 1. Schematic diagram of the flow system for separation of iron(III). S: sample solution containing 0.1 mol dm⁻³ iron(III), pH 2; R₁: 1 mol dm⁻³ D2EHPA; R₂: 1 mol dm⁻³ NaOH solution; P₁, P₂: pump; EC: extraction coil packed with Teflon chips, 3 m long, 2 mm i.d.; AAS: atomic absorption spectrometer.

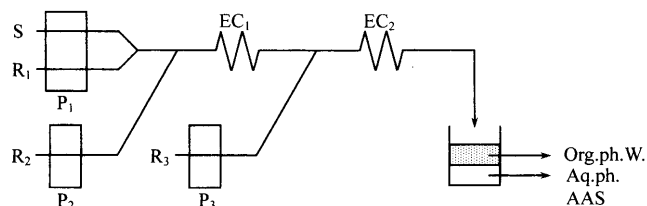


Fig. 2. Schematic diagram of the proposed flow system for determination of zinc(II). S: sample solution; R₁: MIBK solution containing 1 mol dm⁻³ D2EHPA; R₂: 1 mol dm⁻³ NaOH solution; R₃: 1 mol dm⁻³ HCl solution; P₁-P₃: pump; EC₁: extraction coil packed with Teflon chips, 3 m long, 2 mm i.d.; EC₂: extraction coil packed with Teflon chips, 1 m long, 2 mm i.d.; AAS: atomic absorption spectrometer.

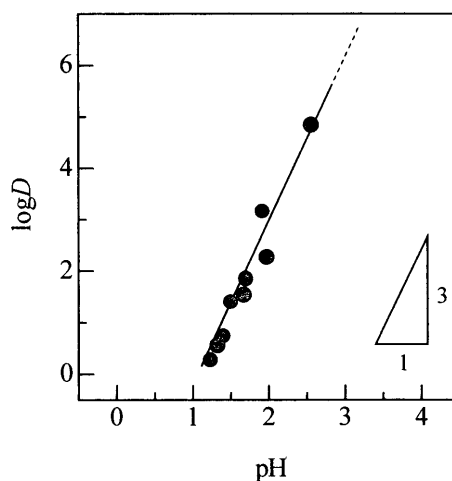


Fig. 3. Effect of pH on log*D* for iron(III). [Fe^{III}]: 0.1 mol dm⁻³; pH 2; [D2EHPA]_{org}: 1 mol dm⁻³; solvent: MIBK; EC: Teflon tube packed with Teflon chips, 3 m long, 2 mm i.d.

成するが、この沈殿は瞬時に有機相に移行し、水相の鉄(III)濃度は極めて小さくなるのがわかった。水酸化物沈殿の抽出機構は不明であるが、Fig. 3のプロットの傾きが3となることから、前報で示したように、鉄の抽出にはD2EHPAの2量体が3分子関与しているものと推定される⁴⁾。また、pH 3以上では、水相中の鉄の濃度はAASの検出限界以下となり、log*D*を算出することはできなかったが、

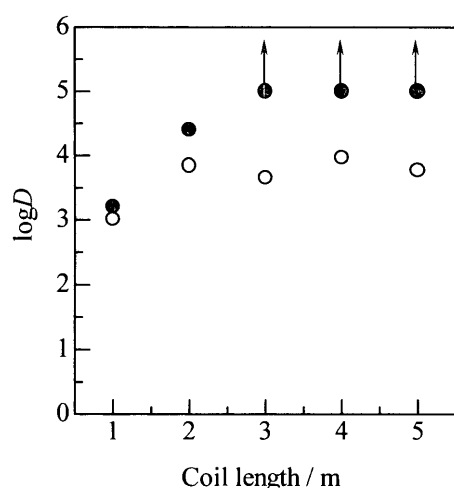


Fig. 4. Effect of extraction coil length on $\log D$ for iron(III). ●: extraction coil packed with Teflon chips, 2 mm i.d.; ○: open Teflon tube, 2 mm i.d.; $[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 0.1 mol dm^{-3} ; pH 2; $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$: 1 mol dm^{-3} ; solvent: MIBK.

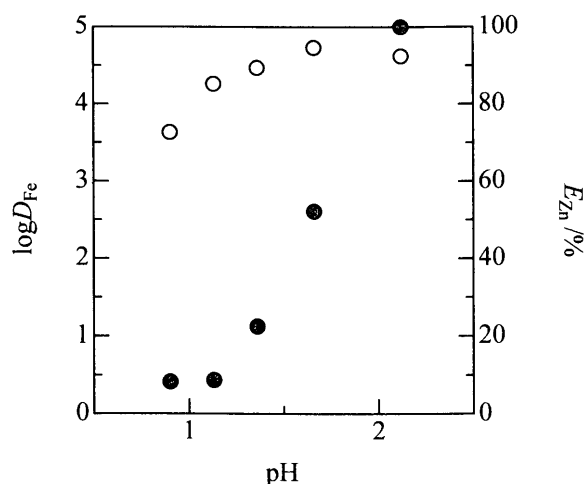


Fig. 5. Effect of pH on $\log D$ for iron(III) and extractability (E_{Zn}) for zinc(II). ○: $\log D_{\text{Fe}}$; ●: E_{Zn} ; $[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 0.1 mol dm^{-3} ; $[\text{Zn}^{\text{II}}]$: $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; pH 2; $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$: 1 mol dm^{-3} ; solvent: MIBK.

Table 1. Effect of solvent on $\log D$ values for iron(III).

solvent	$\log D$
<i>o</i> -xylene	2.97
benzene	3.22
chloroform	4.16
1,2-dichloroethane	4.34
carbon tetrachloride	4.96
MIBK	>5

$[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 0.1 mol dm^{-3} ; pH 2; $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$: 1 mol dm^{-3} ; EC: extraction coil packed with Teflon chips, 3 m long, 2 mm i.d..

pH 5の条件においても鉄(III)は定量的に有機相に抽出されることを確認した。しかしながら、pH 5以上ではD2EHPAが水相に分配してくるため、本実験における鉄(III)の抽出pHは4とした。

次に抽出コイル長さの検討を行った結果をFig. 4に示す。抽出コイルには内径2mmの中空のテフロンチューブおよび内径2mmのテフロンチューブにテフロン片(0.5mm×1mm×1mm)を充填したものの2種類について検討した。その結果、中空のテフロンチューブを用いた場合には、鉄の $\log D$ は4で頭打ちとなり、定量的な抽出には至らなかった。一方、テフロン片を充填したコイルでは、3m以上の長さを用いた場合、溶出液の水相の鉄の濃度はAASの検出限界以下となり、定量的に抽出できることがわかった。したがって本システムでは、抽出コイルにはテフロン片を充填したものを使用し、その長さは3mとした。

次に、有機相に用いる溶媒の検討を行った結果をTable 1に示す。ここでは、MIBKの他 *o*-キシレン、ベンゼン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素について検

討した。その結果、クロロホルムや1,2-ジクロロエタンおよび四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素を溶媒に用いた際も比較的高い分配比を与えたが、MIBKを溶媒として用いたときに最も高い分配比が得られることがわかった。したがって、本抽出系では有機相の溶媒としてMIBKを用いた。

3・2 亜鉛(II)の抽出に及ぼすpHの影響

Fig. 1のシステムを用いて亜鉛(II)の抽出挙動について検討したところ、pH 4の条件では亜鉛(II)も有機相に抽出されてしまうことがわかった。そこで、Fig. 2のシステムを用いて、亜鉛(II)の抽出に及ぼすpHの影響について検討した。なお、ここでは鉄(III) 0.1 mol dm^{-3} に亜鉛(II) $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ を添加したものを試料として用いた。亜鉛の抽出率 E_{Zn} (= (有機相の亜鉛のモル数) / (亜鉛の総モル数) × 100) に及ぼすpHの影響を鉄の分配比とともにFig. 5に示す。これより、亜鉛の抽出率はpHの減少とともに小さくなり、pH 1付近における抽出率は10%以下になることがわかる。一方鉄(III)の分配比もpHの減少に伴い減少し、いったんシステムのEC₁で定量的に有機相に抽出された鉄(III)がEC₂内で水相に逆抽出されていることがわかる。しかしながら、pH 1付近でも水相の鉄濃度は $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ オーダーであり、AASによる亜鉛の定量を妨害しなかったため、本システムのpHは亜鉛の抽出率が低い1.1とした。

次に本システムの有用性を確認するため添加回収実験を行った。ここでは鉄(III) 0.1 mol dm^{-3} に、 $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ オーダーの亜鉛(II)を添加したものを試料とし、本システム通過後の水相の亜鉛の濃度をAASにより測定した。結果をTable 2に示す。これより添加した亜鉛の回収率は概ね100%前後であり、本法では試料中の亜鉛の濃度が $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ オーダーであれば充分定量可能であることが

Table 2. Recovery of zinc(II) in a composite sample by the proposed flow system.

[Zn] _{added} /mol dm ⁻³	[Zn] _{found} /mol dm ⁻³	Recovery/%
0	4.4×10 ⁻⁷	-
2.0×10 ⁻⁷	7.0×10 ⁻⁷	130
4.0×10 ⁻⁷	8.7×10 ⁻⁷	110
6.0×10 ⁻⁷	11×10 ⁻⁷	100
8.0×10 ⁻⁷	12×10 ⁻⁷	99
10×10 ⁻⁷	16×10 ⁻⁷	120

Sample, [Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O]: 0.1 mol dm⁻³, pH 2.

わかった。また、亜鉛を添加していない試料においても 10⁻⁷ mol dm⁻³ レベルの亜鉛が検出されているが、これは用いた鉄(III)溶液あるいは他の試薬に亜鉛が混入しているためであると推定される。

3.3 標準鉄鋼試料中の亜鉛の定量

本システムを実際の鉄鋼試料（日本鉄鋼認証標準物質 JSS 001-4）中の亜鉛の分析に応用した。試料調整は2・3に示す方法に従った。なお、試薬からの汚染を考慮するため、鉄鋼試料の代わりに0.15 mol dm⁻³の塩酸をP₁のSから送液し、その溶出液の水相を試薬ブランクとして用いた。

その結果、亜鉛の定量値は6.5 ppmとなり、認証値6.8 ppmと一致した。また、同じ試料を3回測定した際の相対標準偏差は9.0%であった。

4. 結論

本研究では、鉄鋼中の亜鉛定量のための除鉄フローシステムを構築した。本システムはポンプのスイッチを入れるだけで、マトリックスである鉄(III)を除去した試料を調製することができる。本システムを用いて鉄鋼標準試料中の亜鉛を分析したところ、認証値と一致した結果が得られた。本法は鉄鋼中の亜鉛定量のための有用なシステムになり得るものと結論される。

文 献

- 1) T.Okano and Y.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1951.
- 2) A.G.Coedo, T.Dorado, B.J.Fernandez and F.J.Alguacil: *Anal. Chem.*, **68** (1996), 991.
- 3) I.Inamoto and K.Chiba: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 175.
- 4) H.Asano, H.Itabashi and H.Kawamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 623.
- 5) H.Asano, H.Itabashi and H.Kawamoto: *Anal. Sci.*, **17** (2001) Supplement, a347.