

フローインジェクション-オンラインイオン交換前濃縮-ICP発光分析法による鉄鋼中モリブデンの高感度定量

関 達也*・小熊 幸一*²・石橋 耀一*³

Sensitive Determination of Molybdenum in Steel by Flow Injection-On-line Ion-exchange Preconcentration-ICP-Atomic Emission Spectrometry

Tatsuya SEKI, Koichi OGUMA and Yoichi ISHIBASHI

Synopsis : A sensitive method for the determination of molybdenum in steel has been developed by flow injection-online ion-exchange preconcentration-ICP-AES. Sample is decomposed with a mixed acid by a microwave-assisted digestion. Excess acids are removed by evaporation and the residue is taken up in 0.05 M sulfuric acid and an 50 μ l aliquot of the sample solution is injected into the flow injection analysis system. Molybdenum in the sample solution is adsorbed on a TEVA resin column and then eluted with 7 M nitric acid. The effluent containing molybdenum is introduced directly into a ultrasonic nebulizer of ICP-AES. The valves and pumps in the flow system are operated automatically by a personal computer. The analytical results obtained for molybdenum at a 0.01 m/m% level in the steel certified reference materials are in good agreement with certified values and the precision (R.S.D.=2.3-2.5%) is satisfactory. The detection limit estimated as 3 σ of the background noise is 0.8 ng molybdenum, which corresponds to 8 μ g Mo/g when 50 mg of steel sample is analyzed.

Key words : flow injection analysis; ion-exchange separation; ICP-AES; quantitative analysis; molybdenum; steel.

1. 緒言

モリブデンは、鋼材に対し抗張力、硬さおよび強靱性を付与する性質があり、必要に応じてフェロモリブデン又はモリブデン酸カルシウムの形で添加される。従って、鋼の特性制御の上から鋼中のモリブデンの定量は重要である。JIS法¹⁾においては、モリブデン-チオシアナート錯体の抽出吸光度法が採用されている。本法は人体に有害な有機溶媒と塩化スズ(II)を使用し、操作が煩雑で熟練を要する。これに対してイオン交換分離の利用も試みられている。例えば、藤本ら^{2,3)}およびYamadaら⁴⁾は、ICP-AESによるモリブデンの定量に先立ってフッ化水素酸系陰イオン交換により鉄を分離しているが、フッ化水素酸の取り扱いがやかいかである。また、強塩基性陰イオン交換樹脂-硫酸系⁵⁾では、モリブデンの吸着に過酸化水素の添加が必要であり、この過酸化水素はFe(III)によって分解され、カラム中に気泡を発生するため鉄鋼分析に応用するには制限があった。

一方、現著者らは、硫酸溶液系における高分子量アンモニウム担持樹脂 (TEVA樹脂) に対する金属イオンの吸着特性を調べ、モリブデンが過酸化水素を添加しなくても本樹脂に選択的に吸着されることを見出した。この知見に基づき、鉄鋼中のモリブデンをTEVA樹脂カラムで分離し、

ICP-AESで定量する方法を先に報告した⁶⁾。

ところで、フローインジェクション分析法は、密閉系内ですべての化学操作を自動的に行うため、分析時間の短縮に加え、実験環境からの汚染を低減させることができる利点を有する⁷⁾。これまでに鉄鋼中モリブデンのフローインジェクション分析法が報告されているが、その数はさほど多くはない⁸⁻¹²⁾。伝統的なチオシアン酸塩吸光度法を検出に利用した例としては、試料を王水で分解するもの⁸⁾とオンライン電解溶解するもの⁹⁾とがあり、比較的高含有率(数%)のモリブデンの定量に適用されている。セチルトリメチルアンモニウムプロミドの存在下でカルミン酸を発色試薬とする方法¹⁰⁾、ジョーンズ還元器でオンライン還元して生成したモリブデン(III)とルシゲニンとの化学発光反応を利用する方法¹¹⁾も報告されている。オンライン電解溶解とICP-AESを直結して、工具鋼中の鉄、タンゲステン、モリブデン、バナジウム、クロムを定量すると、1時間に30個の固体試料の直接分析が可能である¹²⁾。

本研究では、TEVA樹脂を用いる陰イオン交換分離とICP-AESとによる定量⁶⁾とをフローインジェクションシ法によって直結し、分析システムのポンプ、バルブ、オートサンプラーをコンピュータで制御して自動連続分析を可能とした。なお、ここではICP-AESに供される段階の試料溶

平成15年1月16日受付 平成15年4月9日受理 (Received on Jan. 16, 2003; Accepted on Apr. 9, 2003)

* 日産化学工業(株) 物質科学研究所 (Chemical Research Laboratories, Nissan Chemical Industries)

*² 千葉大学工学部 (Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho Inage-ku Chiba 263-8522)

*³ 鋼管計測(株) (Kokan Keisoku Co., Ltd.)

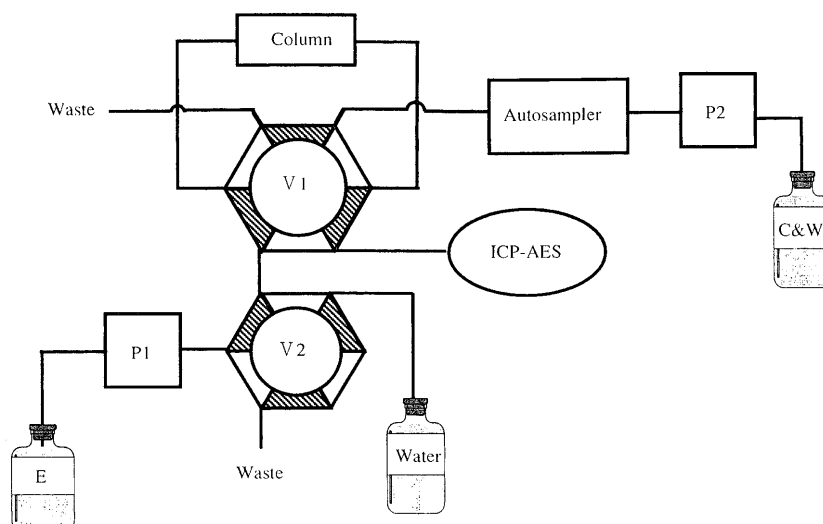


Fig. 1. Block diagram of FIA system for determination of Mo. E: eluent (7 M nitric acid); C&W: conditioning and washing solution (0.05 M sulfuric acid); P1 and P2: Shiseido 3001 type HPLC pump; V1 and V2: Shiseido 3011 type six-way valves.

液にはマトリックスが含まれないため超音波ネブライザーが使用でき、その結果としてICP-AESの高感度化を図り、試料はかり取り量を低減することができた。

2. 実験

2.1 試薬

モリブデン標準溶液は関東化学製原子吸光分析用標準溶液(1000 ppm)を用いた。この溶液を適宜希釈して検量線用標準液を調製した。

硝酸、塩酸は関東化学製電子工業用試薬 (EL級)、フッ化水素酸はダイキン工業製半導体用、硫酸は関東化学製超高純度試薬(Ultrapur)をそれぞれ使用した。試料および試薬の調製に用いた純水は日本ミリポア株式会社製ICP-MS分析用純水製造器Milli-Q SP ICP-MSシステムで製造した。

モリブデンの陰イオン交換分離には、TEVA樹脂(粒径100~150 μm, Eichrom Industries, Inc., Darien, IL, U.S.A.)を用いた。本樹脂は、疎水性樹脂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ものである。

2.2 装置

使用したフローインジェクション分析システムの構成をFig. 1に示す。ポンプ、バルブ等の主要装置は、資生堂製を使用した。試料注入にはオートサンプラー3023を、流路の切り替えには2個の高圧六方バルブ3011をそれぞれ用い、キャリアーおよび溶離液は2台のイナートポンプ3001によって送液した。これらの装置は、Windows98をOSとするパーソナルコンピュータ用プログラムMicro ChromV5.1上で作成したタイムプログラムによって制御した。配管には内径0.25 mmのPEEK製チューブを使用した。前濃縮カラムは、内径2.1×100 mmのPEEK製カラムにTEVA樹脂を充填して作成した。また、ICP-AESの測定に

Table 1. Operating conditions of the ICP-AES.

ICP-AES	Seiko Instruments SPS7800
Rf power	1.2kw
Nebulizer gas flow	0.4 L/min
Plasma gas flow	10.0 L/min
Auxiliary gas flow	1.0 L/min
Observation height	10 mm
Wavelength (Mo)	202.03 nm
Ultrasonic nebulizer	CETAC U-5000AT ⁺
Sample flow rate	2ml / min
Ultrasonic nebulizer heating temp.	140℃
Ultrasonic nebulizer cooling temp.	3℃

は、超音波ネブライザー (CETAC社製U-5000AT⁺) を装着したセイコーインスツルメンツ製ICP発光分析装置SPS7800をTable 1の条件で使用した。

試料分解にはマイルストーン社製マイクロウェーブ分解システムMLS1200MEGAを使用し、分解後の残留酸の除去には同社製マイクロウェーブ濃縮システム(濃縮ローターMCR-5Eとガス洗浄モジュールSSM-60)を用いた。本装置では、6試料を同時に分解できる。

2.3 分析操作

2.3.1 鉄鋼試料の分解

50 mgの試料をはかり取り、2 mlの硝酸、1 mlの塩酸、2 mlのフッ化水素酸、0.5 mlの(1:1)硫酸とともにテトラフルオロメタキシル製試料分解容器(内容積100 ml)に

Table 2. Operating programs of the sample decomposition.

Step	Time (min)	Power (W)	Temp. (°C)
1	5	250	100
2	5	400	100
3	10	650	100
4	20	250	100
Evaporation of residual acids			
Step	Time (min)	Power (W)	Temp. (°C)
1	40	200	100

Table 3. Operating time program for determination of molybdenum.

0.0	Valve 1	Position A
	Valve 2	Position A
	Pump 1	ON
	Pump 1	Flow 500
0.1	Auto Sampler Start	
WAIT START*		
3.0	Pump 2	ON
	Pump 2	Flow 2000
3.5	Valve 1	Position B
	Valve 2	Position B
6.0	Valve 1	Position A
	Valve 2	Position A
6.2	Pump	OFF
6.2	Pump 1	OFF
	Pump 2	OFF

*The waiting time for injection (about 90 s, assigned for conditioning)

入れ、Table 2に示すプログラムで試料を分解し残留酸を除去した。放冷後、0.05 M硫酸で25 mlとした。モリブデンの定量に際しては、この試料溶液の50 µlをフローインジェクション分析システムに注入した。

2.3.2 FIA-ICP-AESによる定量操作

溶液の流量はモリブデンの溶離液(2 ml/min)以外はすべて0.5 ml/minとし、次のようにモリブデンを定量した。(1) 0.05 M硫酸でカラムをコンデショニングする(1.5 min)、(2) 50 µlの試料溶液をカラムに流してモリブデンを吸着させる、(3) カラムを0.05 M硫酸で洗浄する(3.5 min)、(4) 7 M硝酸をカラムに(1)~(3)の流れ方向とは逆向きに流してモリブデンを溶離し、溶出液を超音波ネブライザー付きICP-AESに直接導入する(2 min)。波長202.03 nmにおけるピーク高さを用いて外部検量線法により定量する。これら流路の制御は、あらかじめ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 (Table 3参照) によって行った。また、検量線は、

0.50 µg Mo/ml 標準溶液を10~80 µl注入することにより作成した。

3. 結果と考察

3.1 TEVA樹脂カラムによるモリブデンの分離

TEVA樹脂はジデシルメチルオクチルアンモニウム塩を疎水性樹脂に担持したもので、強塩基性陰イオン交換樹脂の一種と見なすことができる。本樹脂は、硝酸溶液系においてTc(VII)、Pu(IV)、Np(IV)、Th(IV)、塩酸溶液系においてTc(VII)、Pu(IV)、Np(IV)、U(VI)をそれぞれ選択的に吸着するため、これら高原子価の放射性核種の分離濃縮に適用された¹³⁾が、その他の金属イオンの挙動については不明であった。よって、バッチ法を用いてMo(VI)の分配係数 K_d を求めたところ、0.05 M硫酸系からTEVA樹脂に強く吸着されるが($K_d=5150$)、Fe(III)は同系でTEVA樹脂に吸着されない($K_d=0$)ことが明らかになった。この結果に基づき、前報⁶⁾では20 mlの0.05 M硫酸溶液とした100 µg Mo(VI)と1~50 mg Fe(III)の相互分離を1gのTEVA樹脂を充填したカラムを用いて試みた。その結果、Fe(III)の共存量が5 mgでは試料溶液の負荷を終えた直後から、50 mgでは試料溶液の負荷の途中でMo(VI)がカラムから流出し、Mo(VI)のカラム溶離挙動はバッチ法で求めた K_d 値から予想される溶離挙動とは著しく異なることが判明した。結局、Mo(VI)の漏洩をなくするにはFe(III)の量を1 mgに減らす必要があった。Fe(III)は、硫酸溶液系のTEVA樹脂に対し分配係数がほぼゼロであるにもかかわらず、Mo(VI)のTEVA樹脂への吸着を妨害する結果となり、その機構は目下のところ推測不可能である。

以上の結果を踏まえ、本研究では検出器であるICP-AESに超音波ネブライザーを接続してその検出感度を高め、1回の試料注入量を低減することにした(1回の試料注入量は鉄鋼試料として100 µgに相当)。また、内径2.1 mm、長さ100 mmのTEVA樹脂カラムに80 µlの溶液として40 ngまでのMo(VI)を定量的に吸着させることができた。なお、試料溶液注入時の流量は0.5 ml/minが適切で、これを2.0 ml/minとするとMo(VI)の回収率が低下した。Mo(VI)の溶離液には、前報⁶⁾同様、7 M硝酸を利用した。

また、Mo(VI)の絶対量が同一であれば、異なる体積の溶液からMo(VI)をTEVA樹脂カラムに吸着させても等しい高さのピークシグナルが観測された。そのため、0.50 µg Mo(VI)/mlのモリブデン標準溶液を調製し、この溶液の10~80 µlを分析システムに注入することにより検量線を作成することができ、実験操作を簡便化できた。

TEVA樹脂カラムは、連続して少なくとも60回使用しても吸着、溶離挙動に変化は認められなかった。

3.2 高感度化

超音波ネブライザーは、プラズマ内への試料導入効率を

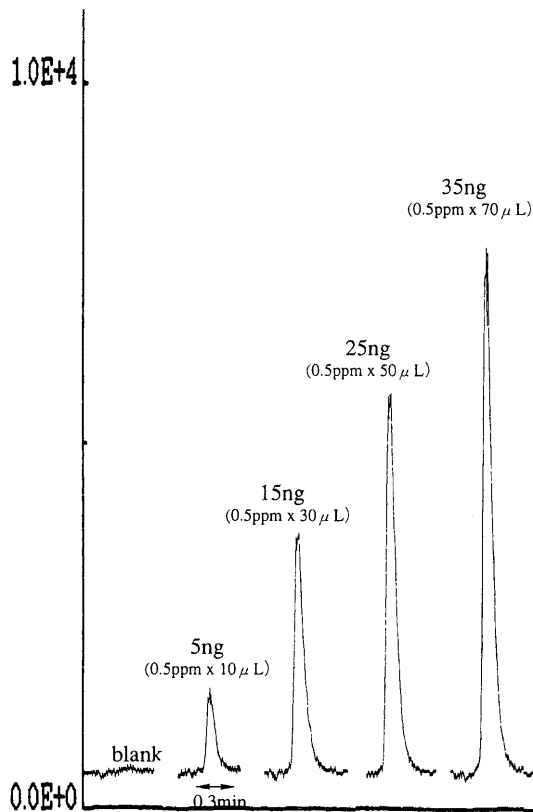


Fig. 2. Flow injection signals for molybdenum(VI).

改善し、ICP-AESの高感度化をもたらすが、欠点としてメモリー効果とシグナルの不安定性がある。特に、試料溶液が高濃度の塩を含む場合には、トランスデューサー部が汚染され定量値に影響する恐れがある。本研究では、TEVA樹脂カラムを組み入れたフローインジェクションシステムによりマトリックスの鉄を除去し、超音波ネブライザーを接続したICP-AESを検出器としてモリブデンの高感度定量を達成することができた。バックグラウンドノイズの 3σ として求めた検出限界は0.8 ngである。この検出限界は、50 mgの鉄鋼試料を2・3・1に示す方法で分解して調製した試料溶液を用いて、2・3・2に示す操作によって測定するとすれば、 $8 \mu\text{g/g}$ のモリブデンに相当する。Fig. 2にフローシグナルの例を示す。

3.3 分析システムの操作

定量には、Table 3に示すタイムプログラムを含むシーケンステーブルを作成し、これに従ってオートサンプラーによって注入する試料溶液の種類とその注入体積およびポンプとバルブの制御を自動化した。1回の測定に要する時間

Table 4. Determination of molybdenum in steel certified reference materials.

Sample	(m/m %, n=3)	
	Found	Certified
JSS 503-6 ^{#1}	0.0118±0.0003	0.013
JSS 650-10 ^{#2}	0.0221±0.0005	0.021

#1: Nickel chromium steel SNC236; #2: Stainless steel SUS 430.

は、コンデショニングに1.5分、洗浄に3.5分、溶離に2分で計約7分であり、1時間に8回の測定ができる。

3.4 実試料の分析

鉄鋼試料の分解は、硝酸-塩酸-フッ化水素酸-硫酸の混酸系で行った。なお、フッ化水素酸を加えないと一部の鉄鋼試料に不溶物が認められた。分析した試料はTable 2に示すように40分間で分解でき、残留した酸は濃縮システムとガス洗浄モジュールによって除去した。発生したガスはモジュール内のアルカリにより捕捉され、外部には排出されない。

2種類の日本鉄鋼認証標準物質中0.01 m/m%レベルのモリブデンを本法により定量した。分析結果をTable 4に示す。得られた分析値は認証値とよく一致し、相対標準偏差($n=3$)は2.3~2.5%であり、再現性も良好である。

文 献

- 1) JIS G 1218: 鉄及び鋼—モリブデン定量方法, 日本規格協会, 東京, (1980).
- 2) K.Fujimoto and T.Okano: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1314.
- 3) K.Hanada, K.Fujimoto and M.Shimura: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 685.
- 4) K.Yamada, O.Kujirai and R.Hasegawa: *Anal. Sci.*, **9** (1993), 385.
- 5) F.W.E.Strelow and C.J.C.Bothma: *Anal. Chem.*, **39** (1967), 595.
- 6) K.Oguma, K.Kato, Y.Kurashima, T.Seki, A.Ono and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 35.
- 7) T.Seki, H.Takigawa, Y.Hirano, Y.Ishibashi and K.Oguma: *Anal. Sci.*, **16** (2000), 513.
- 8) F.Krug, F.O.Bahia and E.A.G.Zagatto: *Anal. Chim. Acta*, **161** (1984), 245.
- 9) H.B.Filho, F.J.Krug, B.F.Reis, J.A.Nobrega, M.Mesquita and I.G.Souza: *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988), 397.
- 10) T.P.-Ruiz, C.M.-Lozano, V.Tomas and C.Paredes: *Mikrochim. Acta*, **118** (1995), 203.
- 11) Z.Zhu: *Chin. Chem. Lett.*, **11** (2000), 427.
- 12) A.P.G.Gervasio, G.C.Luca, A.A.Menegario, B.F.Reis and H.B.Filho: *Anal. Chim. Acta*, **405** (2000), 213.
- 13) E.P.Horwitz, M.L.Dietz, R.Chiarizia, H.Diamond, S.L.Maxwell, III and M.R.Nelson: *Anal. Chim. Acta*, **310** (1995), 63.