

化学結合型シリカゲルを固相抽出剤に用いた固相抽出／ICP-MSによる高純度鉄中微量元素の定量

長谷川 信一*・井出 邦和*・小林 剛*・佐藤 幸一*²・五十嵐 淑郎*³・内藤 久仁茂*³

Determination of Trace Elements in High Purity Iron by Solid Phase Extraction Using Bonded Silica/ICP-MS

Shin-ichi HASEGAWA, Kunikazu IDE, Takeshi KOBAYASHI, Koichi SATO, Shukuro IGARASHI and Kunishige NAITO

Synopsis : We attempted a simple pretreating method consisting of solid phase extraction using bonded silica with benzenesulfonic acid (SCX) as the solid phase sorbent to determine trace elements in pure iron samples by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The isotope dilution method was used along with the method mentioned above to ensure precise determination of Zn. We dissolved the sample of 1.00 g by nitric acid, subsequently adding citric acid as masking agent. The analytes could be separated by 1-10 phenanthroline as chelate from the matrix by solid phase extraction after adjusting the pH and adding 1-10 phenanthroline. The optimum condition for iron separation was $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 1-10 phenanthroline, 10 cm^3 ; citric acid (10 w/v%), 10 cm^3 ; pH, 5.5; SCX, 0.5 g as the solid phase sorbent; and nitric acid, 2 cm^3 as eluate. In this method, some trace elements such as Ni, Cu, Cd and Zn were determined by ICP-MS using the eluate. The limits of detection in ng/g were Ni 0.29, Cu 0.10, Cd 0.20 and Zn 0.15. We precisely determined the Zn content by jointly using the isotope dilution method.

Key words : ICP-MS; isotope dilution; solid phase extraction; bonded silica; 1-10 phenanthroline; trace analysis; pure iron.

1. 緒言

高純度鉄の研究開発等に関連して、化学分析における定量下限および分析精度の向上が要望され¹⁾、多くの超微量元素分析法の研究が行われている²⁾。高純度鉄中の微量元素の定量については黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)などが用いられている。

GF-AASは通常、マトリックスである鉄の分離を行うことなく酸分解した試料溶液を直接定量できる利点を有する^{3,4)}。しかし、この方法は単元素定量法であることから、多元素定量には長時間を要する。更に、一部の高融点元素や希土類元素には適応できない。他方、ICP-AESは多元素同時定量法であり、分析適応元素数が多いが、鉄が共存した場合、分光干渉などが存在する。そのため一般的にはクペロン^{5,6)}などを用いた共沈分離、イオン交換分離⁷⁾、4-メチル2-ペンタノンを用いた溶媒抽出分離⁸⁾などによる鉄の分離を行っている。また、GF-AASやICP-MSに比べ検出感度に劣る。ICP-MSも多元素同時定量法であり、検出感度に優れているが、マトリックスが高濃度の場合、スキマーコーンの目詰まりやメモリー効果により、その後の分析に悪影響を与える。そのため通常はICP-AES同様イオン交換分離^{8,9)}等の前処理を必要とする。

著者らは既に、極めて簡単な前処理法^{10,11)}を用いたICP-MS法により高純度鉄中微量元素定量法を行い良好な結果を得た。本研究においても既報と同様に環境等に配慮した分離法として固相抽出法を適用し、更なる操作の迅速性、簡便性を追及した。

固相抽出法は広義にはイオン交換樹脂を用いた分離も含まれるが、本研究では樹脂ではなく化学結合型シリカゲル¹²⁾を固相抽出剤に用いた。その特徴として、イオン交換樹脂に比べ粒径が小さく(約 $15 \sim 100 \mu\text{m}$)、表面積が大きい。従って、少ない量の固相抽出剤(0.25~1 g程度)で多量の試料溶液も迅速に分離できる。また、イオン交換樹脂に比べ異常吸着が少ない。従って少量の溶離液で溶出できることから高い比較の濃縮が可能である。

従来、化学結合型シリカゲルは医薬品、臨床医学¹³⁾、生化学¹⁴⁾、食品分析¹⁵⁾、環境分析^{16,17)}等様々な分野で有機化合物の分離、濃縮に用いられている。しかし、金属分析における微量成分定量に用いた報告は著者らの報告^{11,18)}以外見当たらない。そこで、本研究では前報¹¹⁾に引き続き高純度鉄中の微量不純物元素を錯形成剤と反応させ、金属錯体の形で固相抽出剤に保持し、少量の酸で溶出する方法を試みた。その際、キレート剤には前報で用いたジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)よりpH調整が容易な1-10フェナントロリンを用いた。その結果、高純度鉄中に

平成15年1月20日受付 平成15年3月26日受理 (Received on Jan. 20, 2003; Accepted on Mar. 26, 2003)

* 物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

*² 物質・材料研究機構 (現: 旭電化工業 (株)) (National Institute for Materials Science, now Asahi Denka Kogyo K.K.)

*³ 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

含有する微量Ni, Cu, ZnおよびCdの4元素について検出限界Ni: 0.29, Cu: 0.10, Zn: 0.15およびCd: 0.2 ppbの高感度定量法を確立した。

さらに、ICP-MSは同位体希釈法(Isotope Dilution Method: ID)による高精度な定量が可能であることから、Znについては、本法の分離濃縮技術と同位体希釈ICP-MS法(ID-ICP-MS)を併用した高精度な定量法を検討した。

2. 実験

2.1 装置

装置は横河アナリティカルシステムズ製PMS2000型ICP-MS分析装置を用いた。ネブライザーはGlass Expansion製同軸型、溶液フローはマイクロサンプル・ネブライザー(300 mm³/min)を用いた。鉄の定量にはパーキンエルマー社製5100PC型原子吸光分析装置(AAS)を用い、光源には同社製の中空陰極管を用いた。固相抽出操作はジーエルサイエンス製GL-SPE吸引マニホールシステムを用いた。

2.2 試薬

1-10 フェナントロリン溶液(0.01 kmol·m⁻³)は和光純薬製1-10 フェナントロリン一水和物0.9911 gを硝酸0.5 cm³で溶解後、水で希釈して500 cm³とした。クエン酸溶液(50 w/v%)は関東化学社製試薬特級のクエン酸250 gを水で溶解し、500 cm³定容とした。固相抽出剤はバリアン社製Bond Elute SCX(粒径: 40 μm)を同社製の10 cm³ボンドエリユートリザーバーに適量を充填して用いた。固相の上下にはポリエチレン製のフリットを取り付けた。固相のコンディショニングには関東化学社製試薬特級のアセトニトリルおよびMerck社製水酸化ナトリウムを用いた。標準溶液は関東化学社製原子吸光用標準溶液(Mn, Co, Cd, Cu, Ni, Zn: 各元素1 kg/m³(1 mg/ml))を混合、希釈し、各元素0.005 kg/m³(5 μg/ml)の濃度に調整したもの(6元素混合溶液)またはCd, Cu, Ni, Zn: 各元素1 kg/m³(1 mg/ml)を混合、希釈し、各元素0.005 kg/m³(5 μg/ml)の濃度に調整したもの(4元素混合溶液)を用いた。残留した鉄の定量には関東化学社製原子吸光用Fe標準溶液(Fe: 1 kg/m³)を使用の都度水で0.1 kg/m³に希釈したものを用いた。濃縮同位体垂鉛標準溶液はTEKNOLAB A/S社製(⁶⁷Zn: 1 kg/m³, 純度94.50%)を用いた。鉄溶液(50 kg/m³)は日本鉄鋼連盟鉄鋼認証標準物質JSS 001-4(高純度鉄I種)またはJSS 002-4(高純度鉄II種)5.00 gを量り取り、硝酸10 cm³を用いて加熱分解後、水で希釈し100 cm³とした。塩酸、硝酸およびアンモニア水は関東化学社製原子吸光分析用および多摩化学製TAMAPURE-AA100を用いた。水は蒸留水を藤原製作所製非沸騰式蒸留水製造装置で更に精製したものを用いた。また、試薬の調製および試料の分解等はすべてクリーンベンチ(クラス100)内で行った。

Table 1. Operating conditions of ICP-MS.

Rf power	
Forward	1.3kW
Reflected	8.0W
Gas flow rate	
Coolant	15.0 l min ⁻¹
Auxiliant	1.2 l min ⁻¹
Nebulizer	0.75 l min ⁻¹
Nozzle assy	
Platinum	0.9mm orifice
Skimmer chip	
Platinum	0.5mm orifice

2.3 実験操作

2.2により調製した鉄溶液(50 kg/m³)20 cm³を200 cm³ビーカーに移し入れ、2.2の6元素混合溶液(または4元素混合溶液)およびクエン酸溶液を添加した。これに1-10フェナントロリン溶液を加え、アンモニア水を用いてpHを調整した。この溶液をコンディショニングの完了した固相抽出カラムに通し、錯体を固相抽出剤に保持させた。水で数回洗浄後、溶出液の硝酸を固相抽出カラムに通過させ錯体を溶出し、水で数回洗浄した。溶出液および洗液は100 cm³メスフラスコに移し入れ定容とした。この溶液をICP-MSによりTable 1に示した条件で測定し、検量線により元素濃度を算出した。なお、検量線の作成には全操作を通して得られたブランク溶液を数個用意し、各溶液に4元素混合溶液(各元素0.005 kg/m³)を0~1 cm³段階的に添加し、それぞれ100 cm³メスフラスコに移し入れ定容としたものを用いた。ID-ICP-MSによるZnの定量操作については、鉄溶液(50 kg/m³)20 cm³を200 cm³ビーカーに移し入れ、スパイク溶液を添加したものとししないものを調製し、前述の操作により、固相抽出を行った。スパイク添加と不添加の同位体組成の変化から試料中の元素濃度を求めた。

固相抽出剤のコンディショニングは初めアセトニトリル5 cm³を流し、次に水10 cm³を流した。この操作を3回繰り返した後、0.1 kmol·m⁻³水酸化ナトリウム溶液5 cm³および水10 cm³を流し、更に、0.1 kmol·m⁻³塩酸5 cm³、水10 cm³を順次流した。

3. 結果および考察

3.1 分離におけるpHの影響

鉄の吸光光度定量に用いられている1-10フェナントロリンはFeの他Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Cuなどとキレートを作ることが知られている¹⁹⁾。しかし、Fe³⁺とはフェナントロリンキレートをほとんど作らず、Fe²⁺のみと作る。そこで、試料を硝酸で分解することにより鉄をFe³⁺とし、鉄と目的元素を分離することにした。

初めに、最適分離条件決定のため1-10フェナントロリンと目的元素のキレート生成における最適pH域を調べた。

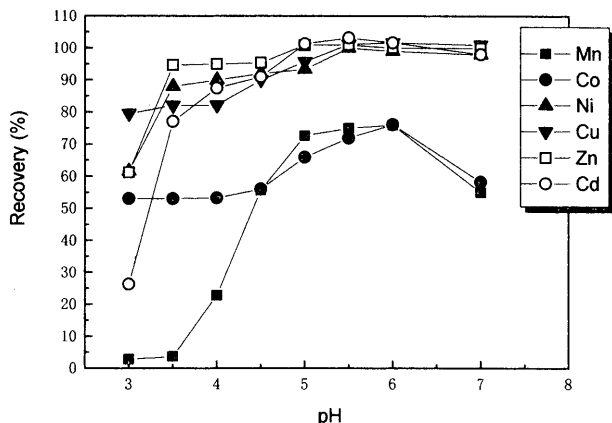


Fig. 1. Effect of pH on the recovery of analytes.

2・3の操作に従って鉄溶液に6元素混合溶液、クエン酸および1-10フェナントロリン溶液10 cm³添加した溶液を数個準備した。アンモニア水を用いてそれぞれの溶液のpHを1~7まで段階的に変化させた。これらの溶液を固相抽出カラムに通し、金属錯体を固相抽出剤(SCX 0.5 g)に吸着させた。溶離には硝酸2 cm³を用い、100 cm³定容とした。この溶液と標準溶液をICP-MSで測定し、各pHにおける目的元素の回収率を調べた。また、水酸化鉄の生成を抑える目的で添加したクエン酸は50 w/v%溶液10 cm³の添加で十分目的を達成した。結果をFig. 1に示す。6元素のうち4元素(Ni, Cu, ZnおよびCd)についてpH 5.5で100~103%の回収率を示した。MnおよびCoは約75%の回収率にとどまった。この結果から分離における最適pHは5.5とした。なお、前報¹¹⁾(キレート剤はDDTCで最適pHは10.6)の場合と比較すると操作の迅速性はかなり改善できた。

3・2 1-10フェナントロリン濃度の影響

2・2の鉄溶液20 cm³に6元素混合溶液およびクエン酸溶液10 cm³を添加した。アンモニア水を用いてpHを5.5に調整し、これに0.01 kmol・m⁻³ 1-10フェナントロリン溶液を段階的に加え、1-10フェナントロリンの添加量と目的元素の回収率の関係を調べた。その結果、1-10フェナントロリン溶液10 cm³添加した時にNi, Cu, ZnおよびCdについてほぼ100%の回収率が得られた。結果をFig. 2に示す。また、鉄の残存量をAASにより測定したところ、0.01 kmol・m⁻³溶液1 cm³添加では約0.002 kg/m³、5 cm³添加時は約0.008 kg/m³、10 cm³では約0.017 kg/m³と添加量に比例して直線的に増加した。しかし、この程度の濃度ではICP-MSの測定に影響を与えることはないと考えられる。

なお、金属キレート保持した固相抽出剤からの目的元素の溶出には濃硝酸2 cm³を用いた。溶出液はなるべく少量で目的元素を溶離できることが濃縮の意味からも望ましいが、1-10フェナントロリンキレートの場合はFe-フェナントロリンキレートの存在により稀硝酸での溶出ではかなりの量を必要とした。

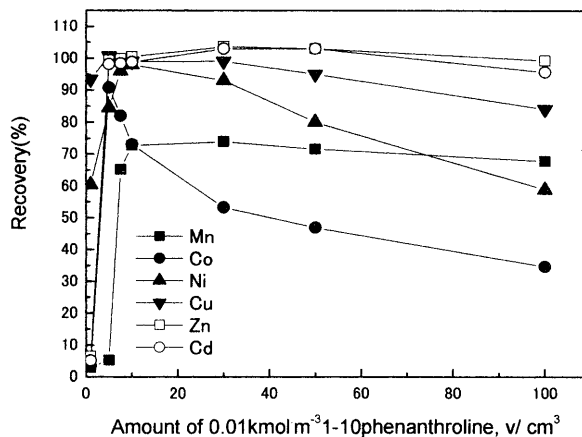


Fig. 2. Effect of 1-10 phenanthroline addition on the recovery of analytes.

Table 2. Limits of detection.

Elements	Limits of detection (3σ) ppb
Ni	0.289
Cu	0.098
Zn	0.152
Cd	0.022

n=10,

Limit of detection = 3σS-B × C,

S: count, B: background, C: concentration

3・3 固相抽出剤の選定と使用量

固相抽出剤に用いた化学結合型シリカゲルは官能基により次の3種類に分類される。オクタデシル、オクチルなどの官能基を持つ逆相系、シアノプロピル、ジオールなどの順相系、ベンゼンスルホン酸、トリメチルアミノプロピルなどのイオン交換系である。本研究では1-10フェナントロリンキレートがプラスの電荷を持つことから固相抽出剤として陽イオン交換系のベンゼンスルホン酸を官能基に持つ化学結合型シリカゲルBond Elute SCXを用いた。また、固相抽出剤の使用量は保持能力と処理時間に関係する。そこで、固相抽出時における固相抽出剤の最適使用量を0.25 gから1.0 gまでについて調べた。その結果、この場合の固相抽出剤量は0.25 gで目的を達成することが分かった。しかし、試料により目的元素含有量の高い場合も想定し、以後の固相抽出剤使用量は0.5 gとした。

3・4 検出限界

本法における各測定元素の検出限界をTable 2に示す。ブランク溶液に4元素混合溶液10 cm³添加し、固相抽出を行った。検出限界はバックグラウンドの各元素の質量数におけるイオン強度(n=10)の標準偏差(σ)の3倍を濃度換算して求めた。

4. 実際試料の定量

4.1 分析方法

試料 1.00 g を 200 cm³ のビーカーに量り取り、硝酸 10 cm³ および水 10 cm³ で加熱分解する。冷却後、50 w/v% クエン酸溶液 10 cm³ および 1-10 フェナントロリン溶液 10 cm³ を加え攪拌する。アンモニア水を用いて pH 5.5 に調整後、溶液を固相抽出剤 (SCX 0.5 g) に通過させ錯体を固相抽出剤に捕集する。固相抽出剤を水で数回洗浄後、洗液は捨てる。次に、溶出液として硝酸 2 cm³ を固相に通過させ錯体を溶出する。水で数回洗浄後、溶出液および洗液をメスフラスコに移し入れ 100 cm³ 定容とする。この溶液を ICP-MS に導入し、Table 1 の条件で測定する。検量線から目的元素濃度を算出する。検量線は全操作を行って得られたブランク溶液に標準溶液 0~10 cm³ を段階的に添加し、100 cm³ 定容とした溶液を用いて作製する。ただし、高純度酸や試薬を用いることにより外部からの汚染が少ない (ブランク値が低い) 場合のみ溶出液と同濃度の硝酸に標準溶液を添加して作製しても良い。

ID-ICP-MS による Zn の定量は試料 1.00 g を 200 cm³ のビーカー数個に量り取り、硝酸 10 cm³ および水 10 cm³ で加熱分解する。一方のビーカーにはスパイク溶液を添加し、もう一方には添加しない。冷却後、50 w/v% クエン酸溶液 10 cm³ および 1-10 フェナントロリン溶液 10 cm³ を加え攪拌する。これらの溶液を上述の操作に従って固相抽出を行い、試料溶液を調製する。これらの溶液を ICP-MS に導入測定し、スパイク添加と不添加の同位体組成の変化から試料中の Zn 濃度を求めた。

4.2 分析結果

本法により日本鉄鋼連盟鉄鋼認証標準物質 JSS 002-1, JSS 003-1 および JSS 003-3 の Ni および Cu を、また、JSS 001-4 の Zn を定量した。結果を Table 3 に示す。表示値に対し良い一致を見た。更に、ID-ICP-MS により、002-4 の Zn を定量したところ定量結果は 0.109 ± 0.006 ppm であった (参照値 < 0.7 ppm)。ID-ICP-MS は同位対比に基づいて試料

中の元素濃度を定量する方法であることから、ICP-MS におけるマトリックス等に起因する信号の増減、装置のドリフト等の影響が極めて小さいと考えられる。従って、検量線法や標準添加法に比べて高精度で正確な定量が可能である。

5. 結言

ICP-MS による高純度鉄中微量元素定量における前処理法としてベンゼンスルホン酸を官能基に持つ化学結合型シリカゲルを固相抽出剤に用いた固相抽出分離の最適分離条件を検討した。その際、キレート剤およびマスキング剤の選定とその濃度、分離に最適な pH 域、固相抽出剤の使用量、最適な溶出液等を検討した。その結果、キレート剤には 0.01 kmol·m⁻³ 1-10 フェナントロリン溶液 10 cm³、マスキング剤は 50 vol% クエン酸 10 cm³ を用いた。分離に最適な pH は 5.5 で、固相抽出剤 SCX の使用量は 0.5 g が最適であった。溶出液は硝酸 2 cm³ で目的元素を完全に溶出した。この条件で定量可能な元素は Ni, Cu, Zn および Cd の 4 元素であり、検出限界は Ni: 0.29, Cu: 0.10, Zn: 0.15 および Cd: 0.2 ppb であった。更に、本法の分離濃縮技術と基準分析法としての ID-ICP-MS を併用した Zn の定量についての高精度な定量法を確立した。

文 献

- 1) K.Abiko: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 11.
- 2) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 84.
- 3) T.Kobayashi, S.Hasegawa and T.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 124.
- 4) S.Hasegawa, T.Kobayashi and R.Hasegawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 1163.
- 5) K.Takada, T.Shouji, Y.Danzaki, M.Ishiguro, T.Itagaki and K.Hirokawa: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 394.
- 6) 中村佳右, 井出邦和, 長谷川良佑: 日本分析化学会第 47 年会講演要旨集, 日本分析化学会, 東京, (1998), 229.
- 7) K.Yamada, O.Kujirai and R.Hasegawa: *Anal. Sci.*, **9** (1993), 385.
- 8) A.G.Coedo, T.D.López and F.Alguacil: *Anal. Chim. Acta*, **315** (1995), 331.
- 9) K.Fujimoto and M.Shimura: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 175.
- 10) S.Hasegawa, T.Kobayashi, K.Sato, S.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1069.
- 11) S.Hasegawa, K.Sato, K.Ide, T.Kobayashi, S.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 1212.
- 12) K.C.Van Horne: Sorbent extraction technology, Analytichem International, Inc., Harbor City, (1985), 2.
- 13) G.Lensmeyer: *Clin. Chem.*, **31** (1985), 196.
- 14) P.Kao: *Clin. Chem.*, **30** (1984), 56.
- 15) G.Schieffer, G.Wheeler and C.Cimino: *J. Liquid Chromato.*, **7** (1984), 659.
- 16) M.D.Müller: *Anal. Chem.*, **59** (1987), 617.
- 17) J.Szpunar-Lobińska, M.Ceulemans, R.Łobiński and F.C.Adams: *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993), 99.
- 18) S.Hasegawa, T.Kobayashi, K.Sato, S.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1497.
- 19) F.P.Dwyer and D.P.Mellor: Chelating Agents and Metal Chelates, Academic Press, New York, (1964).

Table 3. Results of the determination of Cu, Ni and Zn in high purity iron by ICP-MS.

Sample	Elements	Certified value	Found
		ppm	ppm
JSS002-1	Ni	9	9.5
	Cu	4	3.8
JSS003-1	Ni	33	33.5
	Cu	18	16.5
JSS003-3	Ni	8	8.0
	Cu	14	13.8
JSS001-4	Zn	6.8	6.85

n=2