

ICP発光分光分析法による鉄鋼中不純物元素定量のための マス킹剤を用いたイオン交換分離

山口 仁志*・伊藤 真二*・長谷川 信一*・井出 邦和*・小林 剛*

Ion Exchange Separation Using a Masking Reagent for the Determination of
Trace Impurities in Iron and Steels by ICP-OES

Hitoshi YAMAGUCHI, Shinji ITOH, Shin'ichi HASEGAWA, Kunikazu IDE and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : We have examined matrix-masking method for analyzing iron and steels by ICP-OES with ion exchange separation. In the ion exchange separation of impurity elements from iron matrix, it is vital to separate only those elements that are targeted. Therefore, the matrix element was masked with ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA) to prevent the interference with the procedure of ion exchange separation of impurities. Specimen was decomposed by heating with nitric acid, and added 4.0 g of EDTA. Only impurities were adsorbed by cation-exchange resin, whereas iron combined with EDTA was not absorbed. The impurities adsorbed by resin were eluted by nitric acid, and those were measured by ICP-OES. This method enabled to separate matrix Fe by over 99.9%. We found, therefore, the recoveries of aluminum, calcium and magnesium were over 98%. The analytical result of manganese impurities of the Japanese iron and steel CRMs of a JSS003-4 and JSS168-7 were in good agreement with those of the certified values.

Key words: ion exchange separation; elemental analysis; iron matrix; matrix masking reagent; ICP-OES.

1. 緒言

鉄鋼材料の特性は、不純物元素を含めた構成元素の種類と含有率および材料組織によって大きく影響される。そのため、構成元素や不純物元素の含有量を求める元素分析、非金属介在物や析出物の化合物組成などを同定する状態分析が重要となっている¹⁾。元素分析においては、主成分である鉄(Fe)が影響し、各分析装置の性能を十分発揮できないことがあり、その影響を除くために分離操作などの試料の前処理を行うことがある²⁾。一般に用いられているFeの溶媒抽出分離法では、4-メチル-2-ペンタノンを用いて塩酸溶液からFe(III)を抽出分離する方法が原子吸光法(AAS)のJIS法³⁾に制定されているほか、ICP-MS⁴⁾による分析でも用いられている。しかし、有機溶媒が人体や環境へ与える悪影響が大きいと、その使用を最小限に抑える傾向にある。陰イオン交換分離法^{5,6)}では、フッ化水素酸を用いてFeをマス킹し、陰イオン交換樹脂による分離を行っているが、鋼中微量成分で重要なAlの分離はできない。陽イオン交換分離法によるAlの分離では、高濃度な塩酸酸性として陽イオン交換樹脂にマトリックスであるFeを吸着させている⁶⁾。しかし、多量の塩酸を必要とするほか、樹脂の交換容量の制約から試料量が多くなると多量の樹脂が必要となる等の問題がある。シュウ酸によりFeをマスキン

グする方法⁷⁾では、試料量が50 mgであり、高純度鉄中微量元素分析への適応は困難である。鉄鋼中Al定量でテトラヒドロフラン-塩酸を用いる陽イオン交換分離法⁸⁾では、多量の有機溶媒が必要であり、好ましくない。また、固相抽出法⁹⁾やクロマゾールBを分離捕集剤とする方法¹⁰⁾も報告されているが、いずれの方法もAl定量には適さない。

本研究では、有害な有機溶媒や毒性のあるシュウ酸を用いない方法として、EDTA(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム)によりマトリックス元素であるFeをマス킹し、樹脂への吸着を防止する方法について検討し、鉄鋼中のAlを含むBe, Ca, Cd, Mg, Mn, SrおよびZnの定量分析に適用できることを確認した。

2. 実験

2.1 試薬および装置

EDTAは市販の特級試薬を用いた場合、Znを多量に含む試薬があるため、Merck製TitriplexIIIを使用した。硝酸は関東化学製電子材料用、標準溶液は、関東化学製原子吸光用標準溶液を適宜、希釈して用いた。陽イオン交換樹脂は、BIO-RAD社製AG50-X4 100~200メッシュを使用した。イオン交換カラムは、市販のポリエチレン製ビュレットを(内径9mm)を適当な長さに切断して、上下に化学綿を詰

Table 1 Operating conditions.

ICP Optical Emission Spectrometer	Perkin-Elmer OPTIMA 3300DV
ICP power	1.3kW
Nebulization	Cross flow
Measuring position	Axial view
Measuring wavelength (nm)	Al; 396.153, Be; 313.107, Ca; 396.847, Cd; 214.440, Mg; 285.213, Mn; 259.372 Sr; 407.771, Zn; 213.857, Fe; 238.204, Y; 371.029

め、イオン交換樹脂を充填した。試料溶液はポリエチレン製分液ロートに入れ、分液ロートとカラムとは塩化ビニール管でつないだ。ICP-OES発光分析装置はPerkin-Elmer OPTIMA 3300DV型を用い、測定条件をTable 1に示した。

2.2 分析操作

Fe試料500mgを300mLのビーカーに量り取り、水を加えた後、硝酸3mLを加え加熱し、完全に溶解した。次にEDTA 4gを添加して液量を200mLとし、約80°Cで30分間温めてEDTAを溶解する。室温まで冷却後、この溶液をポリエチレン製分液ロートに移し変える。イオン交換カラムに陽イオン交換樹脂7mLを充填し、3M硝酸100mLを流した後、蒸留水200mLを流し、樹脂の調整を行った。試料溶液を流したのち、洗浄液0.2M硝酸100mLでカラムを洗浄する。溶離液3M硝酸90mLで不純物元素を溶離した。溶出液に内標準元素としてY 100 μ gを添加して、水を加えて液量を100mL定容とし、ICP-OESで測定、定量する。

3. 結果および考察

Fe 500mgに各元素を添加(50 μ g)した試料溶液を用いて以下の検討を行った。特に条件を示さないものについては分析操作に示した条件を用いた。

3.1 EDTAの添加方法

試料溶液にEDTA 4gを添加後、①30分間攪拌する、②80°Cで30分間加熱する、③100°Cに加熱する、および④100°Cで3時間加熱する、の4方法について、分離操作後、樹脂に吸着するFe量および各元素の回収率を調べた。Fe量は攪拌のみの場合、EDTAが溶け残るためにろ過する必要があった。また、100°Cで3時間加熱した場合はFe量約90mg以上が樹脂に吸着した。これは加熱することによりEDTAが分解し、マスクングの効力を失ったためと考えられる。これらから判断して、80°Cで30分間加熱することとした。

3.2 EDTA添加量

試料溶液にEDTAを0~6gの範囲で段階的に添加し、各溶液について分離操作を行い、陽イオン交換樹脂に吸着しているFe量を測定した結果をFig. 1に示す。EDTA添加量4g以上では吸着する鉄量が0.1mg以下となり99.98%以上のFeを除くことができた。EDTA添加量を6gにすると、

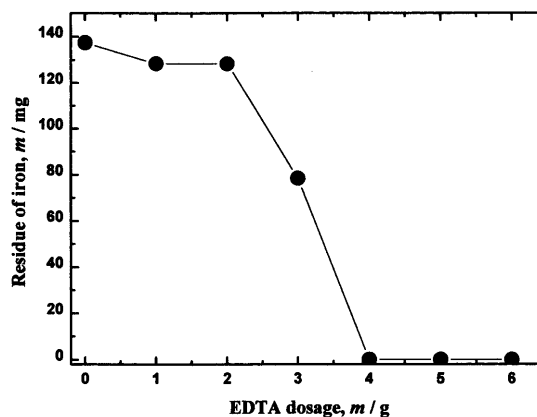


Fig. 1. Relationship between EDTA dosage and residual iron on cation exchange resin.

AlおよびCaの回収率が低値となることがあるので、EDTA添加量はFe 500mgをマスクングするために必要最小量、4gを用いることにした。

3.3 pHの影響

試料分解時に用いる硝酸量によって変化するpHの影響について検討を行った。検討した酸性度範囲はpH 0.5からpH 2~3である。pH 0.5付近ではAl以外の元素は低値となった。また、pH 2~3ではCaおよびSr以外の元素は低値となった。Fe試料500mgを硝酸3mLで分解し、EDTAを4g添加した時のpHは約1付近となり、ほとんどの元素で良好な回収率を得た。以上のことから分解に用いる硝酸量は3mLとした。

3.4 陽イオン交換樹脂量の検討

陽イオン交換樹脂量を3~17mLの範囲で段階的に変化させ、それぞれについて各元素の回収率を調べた。各元素ともに7~15mLの範囲でほぼ一定の回収率が得られた。操作の迅速性を考慮して陽イオン交換樹脂量は最小量の7mLを用いることとした。

3.5 洗浄液の検討

陽イオン交換樹脂に吸着するFeを除去するための洗浄液として0.1, 0.2および0.3Mの硝酸を用いて、それぞれ洗浄液50mLごとに含まれるFe量との関係を調べた。少量の水でカラムを洗浄した後に洗浄液を通したため各濃度共に溶出液からほとんどFeは検出されなかった。このことからFeはEDTAによりマスクングされ、陽イオン交換樹脂に吸着しないことが分かった。しかし、カラム等に付着しているFeを除くために、各元素が溶出しにくい0.2M硝酸100mLで洗浄することとした。

3.6 溶離液の検討

陽イオン交換樹脂に吸着した各元素を溶離するための溶離液として1, 2, 3および4Mの硝酸を用いて、それぞれ溶離後の溶液20mLごとに含まれる各元素量との関係を調べた。

Fig. 2にAlの結果を示す。Fig. 2から硝酸濃度が高いほ

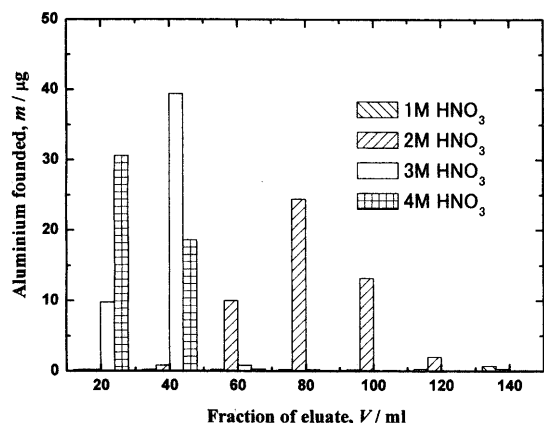


Fig. 2. Relation between fraction of eluate and aluminum found.

Table 2. Recovery and detection limit of each analyte.

Element	Not Added ¹	Added	Found	Recovery, %	Detection limit ²
Al	1.59	50	52.13 ± 0.13	101.1	0.52
Be	<DL	50	49.53 ± 0.15	99.1	0.03
Ca	2.89	50	53.47 ± 0.14	101.2	0.04
Cd	<DL	50	49.62 ± 0.45	99.2	0.21
Mg	0.63	50	50.14 ± 0.10	99.0	0.07
Mn	15.41	50	64.67 ± 0.07	98.5	0.02
Sr	<DL	50	49.48 ± 0.50	99.0	0.02
Zn	<DL	50	49.33 ± 0.34	98.7	0.32

unit :μg, n=5, ¹1:0.5g sample of JSS003-4, ²: concentration corresponding to 3σ of blank values.

ど少ない溶離液量で溶離が終了することが分かる。1Mでは溶離が行われずに、2Mの場合は溶離が終了するまで140 mLを要した。3, 4M硝酸ではいずれも60 mL以上の溶出液には検出されなかった。以上の結果から、3M硝酸90 mLを用いることとした。

3.7 分析元素の回収率

高純度鉄の鉄鋼認証標準物質 JSS CRM 003-4 を 0.50 g 量り取り、硝酸分解後、各元素の標準溶液を 50 μg 相当量添加し、イオン交換分離・溶出操作を行い、溶出液を ICP-OES で測定・定量し、求めた回収率と検出限界を Table 2 に示す。回収率は無添加の場合の各元素量を差し引いて求めた。各元素の回収率は Mn の 98.5% から Ca の 101.2% までの範囲であり、各元素ともに良好な回収率が得られた。

Table 3. The analytical results of a pure iron and a low alloy steel.

Element	JSS003-4		JSS168-7	
	Certified value	Accepted value	Certified Value*	Accepted value
Al	(7)	3.18 ± 0.20	0.041	407.6 ± 1.8
Be	-	<DL	-	<DL
Ca	-	5.78 ± 0.22	0.0006	8.70 ± 1.20
Cd	-	<DL	-	<DL
Mg	-	1.26 ± 0.06	-	0.88 ± 0.10
Mn	32	30.82 ± 0.10	0.43	4134 ± 10
Sr	-	<DL	-	<DL
Zn	-	<DL	-	<DL

unit : mass ppm, *: mass %, n=4, (-): Non-certified value.

また、各元素の検出限界は Al, Cd, Zn はやや高いが、他の元素については 10 ng レベルであった。

3.8 実試料の分析

高純度鉄 JSS CRM 003-4 および微量元素定量専用鋼 JSS-CRM 168-7 の定量結果を Table 3 に示す。JSS CRM 168-7 の場合、本法による硝酸分解法で Al の定量結果は認証値より 10 ppm 程度低い値となった。これは、酸不溶性 Al が定量されないことに原因があるものと考えられた。そこで、二硫酸カリウムを用いて酸不溶性残さを溶融し、ろ液と合わせ、イオン交換分離操作を行い、Al 定量を行った結果、認証値と良く一致することが確認された。その他の元素については認証値とほぼ一致した値が得られた。

文 献

- 1) K.Abiko: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 11.
- 2) K.Fujimoto, M.Shimura and S.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 285.
- 3) JIS G1257: 鉄及び鋼—原子吸光分析方法, 日本規格協会, 東京, (1994).
- 4) T.Okano and Y.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1951.
- 5) K.Yamada, O.Kujirai and R.Hasegawa: *Anal. Sci.*, **9** (1993), 385.
- 6) K.Fujimoto and M.Shimura: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 175.
- 7) K.Oguma, K.Kato, Y.Kurashima, T.Seki, A.Ono and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 119.
- 8) H.Okochi: *Bunseki Kagaku*, **20** (1971), 1381.
- 9) S.Hasegawa, K.Sato, K.Ide, T.Kobayashi, S.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 1212.
- 10) S.Hasegawa, T.Kobayashi, K.Sato, S.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1069.