

フローインジェクションシステム(FIA)を用いた鉄鋼化学分析

鈴木 保任*・山根 兵*2

Chemical Analysis of Iron and Steels Using Flow Injection Analysis (FIA) System

Yasutada SUZUKI and Takeshi YAMANE

Synopsis : We present a review on flow injection analysis (FIA) system for the chemical analysis of iron and steel samples. This review begins with explanation of brief history of FIA. Next, precise determination methods for major components are presented. Methods for the determination of minor to trace components are classified with its methodology for separation of analytes from matrix are discussed, followed by the discussions of standard, non-separation method and the on-line electro-dissolution of samples. Finally, the review concludes with a brief examination of the near-term areas of research and development in FIA systems.

Key words : flow injection analysis (FIA); matrix separation; sample preparation; element analysis.

1. はじめに

フローインジェクション分析法(Flow Injection Analysis, FIAと略される)は細管内での溶液の流れを利用し、試薬や試料の輸送のみならず、それらが細管内を移動する過程で起こる分散(対流と拡散による)と化学反応をたくみに制御しながら検出測定を連続的に行う新しい概念の分析システムである。1975年にRuzickaとHansenによってFIAという用語を使った最初の論文¹⁾が発表されて以来、その優れた特長と可能性が大いに注目され急速な発展を遂げつつあり、応用範囲も様々な分野に拡大している。FIA研究の初期の頃は1時間に100~200の検体を簡単な注入操作だけで精度よく処理出来るというように主に迅速性、簡便性、及び良好な再現性に関心を集めた感じもあるが、今日ではこれらの特長に加えて、個々の目的に応じた機能を持たせ得る柔軟性と汎用性にすぐれた自動化学分析システムとして、また、化学反応と計測を一つにした自動化学計測システムとして認識されつつある。さらには、希釈や分離などの前処理がオンラインで可能、システム構成が簡単で安価、試料や試薬消費量が少ない(従って廃液の排出量も僅か)、各種検出器が利用出来る、過渡状態を測定対象とする動的分析法に最適、コンピューター制御に適している、なども特長に加えることができる。同様に溶液の流れを利用する分析システムとしてAutoAnalyzerがすでに市販され、多数の検体処理が要求される臨床検査や環境、食品関係などで利用されていたが、FIAでは空気分節を必要としないこと、

平衡状態での測定ではないことなどの点で本質的に異なるところがあり、これらが前述のような数多くの特色を持った分析システムを生み出す主要因となっている。

品質保証や製品管理、及び材料としての特性評価などのための鉄鋼化学分析には吸光光度法(UV-VIS)、原子吸光法(AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)などが広く使われているが、共存する鉄マトリックスの化学的、分光学的な干渉が分析に影響する場合が多く、目的成分を正確に、また高感度に検出定量するためには鉄マトリックス(及び影響する可能性が高い他の共存成分)からの目的成分の分離および/または濃縮が必要な場合が多い。これまでこのような試料前処理や重量分析や容量分析(高精度分析に用いられる)を含めた化学分析では人手によるバッチ操作に頼る部分が多く、多大な労力と時間に加え、相当の知識と熟練が必要で、分析業務の省力化、迅速化、さらには低コスト化などにおいて限界がある。また、昨今では化学分析をこなせる熟練技術者の減少が問題となっており、分析技術の維持伝承だけでなく時代のニーズに対応した化学分析の質的な向上も困難となる怖れが指摘されている。こうした問題解決への有力なアプローチの一つとして上述のような数多くの特色を持つFIAシステムが注目され、鉄鋼化学分析の簡便迅速化、高精度化、高感度化、あるいは自動化などの観点からの研究が進められている。

このreviewを執筆するにあたっては、The Flow Analysis Database (Stuart Chalk, University of North Florida, USA)を

平成18年7月13日受付 平成18年9月8日受理 (Received on July 13, 2006; Accepted on Sep. 8, 2006)

* 山梨大学大学院医学工学総合研究部(Interdisciplinary School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, 4-3-11 Takeda Kofu Yamanashi 400-8510)

*2 山梨大学教育人間科学部(Faculty of Education and Human Sciences, University of Yamanashi)

中心に文献調査を行ったが、鉄鋼分析への応用例は1975年から数えてもせいぜい100前後の数である。また、FIAを用いた鉄鋼分析に関してまとまった出版物は今のところ見当たらず、著者の一人による解説²⁾が掲載されたのはごく最近のことである。

調査したFIAの鉄鋼分析への応用例の多くは数%~0.01%程度の成分(主要元素)、およびそれ以下の不純物を対象とした微量成分の分析に関するものに大別され、前者では分離が含まれないものが多く、後者には検出の前に選択性や定量感度を向上させるために目的成分の鉄マトリックスからの分離や濃縮が加えられている例が多い。その他に少数ではあるが、主成分の高精度分析の可能性を検討するものも見られる。検出手段としてはUV・VIS吸光度法、蛍光法、AAS、ICP-OES、ICP-MSなど多くの検出手段が用いられている。

本稿をまとめるにあたっては、分離を含まないFIAの例、分離濃縮をオンライン導入したFIA、さらには全自動FIAの可能性を期待させるような試料の電解溶解までを含めたFIA、という項目で紹介する。できるだけ多くの事例を紹介する意味で各文献の特長などを整理し、まとめたものをTableに掲載したが、この中で特に筆者らの興味を引いたものや重要と思われるものについて、紙面の許す範囲で以下にやや詳しく紹介することにした。

2. 主要成分の高精度分析

鉄鋼関係で高精度が要求される分析対象としてはhigh alloy steelの主要成分、例えばstainless steelではNi, Cr, Feなどがあり、また鉄鋼そのものではないが、鉄鋼と関係の深い鉄鉱石中の鉄分なども高精度な分析が必要とされる。含有率にして数%から数10%台の成分の簡易測定ではICP-OES等の各種機器が便利に用いられることもあるが、相対標準偏差で0.1%程度の高精度が要求される場合のように未だに重量分析や容量分析に依存する部分も残っている。ところが、前述のようにこれらの化学分析法では改善すべき多くの問題点があることからFIAによる鉄鋼関連試料の高精度定量の試みが行われている。

Stainless steel中のCr³⁾及びNi⁴⁾の定量では感度よりも、選択性、再現性、操作の簡便迅速化などを主眼としての検討が行われ、CrについてはH₂O₂によるブリリアントスルホフラビン(BSF)増感化学発光反応を用いるFIAシステムが、またNiについてはジメチルグリオキシム吸光度検出によるFIAシステムが提案された。前者ではFeやNiをクエン酸でマスクングし、後者ではFeとCrのためのオンラインでの陽イオン交換分離が導入されているので選択性は十分であり、試料を酸で分解後、定容としたものを直接注入出来る。鉄鋼認証標準試料を分析した結果は相対標準偏差0.4~0.9%の精度が得られ、CrおよびNiともに認証値と

良く一致した。現段階では滴定法の精度には及ばないが、2~3時間という短いレンジでの測定では、より高い精度もえられており、ポンプの長時間運転時の流量精度が分析精度に影響する一つの大きな要因であることが指摘されている。このような検討結果を踏まえて、鉄の安定な発色試薬としてタイロンを用い、また、ポンプによる送液の安定化のために流路系に工夫を加えたFIAシステム⁵⁾が提案されており、鉄鉱石(鉄分60%前後)を分析した結果では、認証値とほぼ一致した鉄含有率と相対標準偏差0.2%前後の精度が得られている。FIAシステムを高精度分析に適用するためにはポンプによる送液精度や検出器の精度など、ハード面での課題もあり、直ちに高精度分析が実現するとも言えないが可能性は大いにありと云って差し支えないであろう。

3. 分離と検出をオンライン結合したFIA

FIAに分離濃縮を付け加える場合、バッチ操作でまず分離を行い、その処理された溶液をFIAシステムに導入し、検出する例が初期には多かったが、最近はオンラインで分離濃縮を行い、検出と直結するような工夫が多く見られる。これは、FIAシステムの特質を十分生かすものとして当然のことと言える。分離法としては、溶媒抽出、イオン交換、沈殿、吸着、ガス拡散、など通常の分析化学で利用されるほとんどの分離法が検討されている。

3.1 固相抽出分離

固相抽出分離ではイオン交換樹脂やキレート樹脂の利用例が多いが、Sephadex Gel, ポリウレタンフォーム(PUF), 及びキレート試薬を固定したシリカゲルまたは樹脂も用いられている。最近では、有害な有機溶媒を使用しない、安全な濃縮・分離法として固相抽出法への関心がより高まっている。固相抽出法を用いている報告をTable 1にまとめた。一部特色のあるものは、以下に取り上げて解説する。

鉄鋼中の極微量Bの定量⁶⁾はSephadex Gel(G-25)を詰めた小カラムによる鉄マトリックスからのBの分離、濃縮とクロモトローブ酸を用いた蛍光検出をインライン直結したFIAシステムで行われている。試料を硫酸/リン酸で分解処理し、EDTAを加えて鉄をマスクする。注入された試料溶液中のホウ素はSephadex Gelカラムに吸着され、希塩酸により脱着された後、クロモトローブ酸溶液と合流して錯体を生成するので、それに基づく蛍光強度が自動的に測定される。本法の定量下限は0.1 μg g⁻¹(鉄鋼中)であり、精度も良好で、試料溶液を注入後、10分で分析シグナルが得られる。バッチ操作による蒸留または溶媒抽出による分離後、吸光度定量によっているJIS法に較べて、定量下限、分析時間及び分析精度において格段の向上が見られた。

Bの高感度定量法として以前から知られているクルクミ

Table 1. Summary of solid extraction methods.

No.	Analyte	Sample	Detection	Calibration curve	Detection limit	Relative standard Deviation	Through-put /h ⁻¹	Solid phase	Remarks	Ref.
1	Ni	Stainless steel	Spectro-photometry	10-25 mg dm ⁻³	-	0.8% (20 mg dm ⁻³)	4	Cation exchange resin	High-precision determination	4
2	B	Steel	Fluorometry	0-20 µg dm ⁻³	0.1 µg dm ⁻³	1.6% (5 µg dm ⁻³ , n=5)	6	Sephadex gel	Chromotropic acid	6
3	B	Steel	Spectro-photometry	0-100 µg dm ⁻³	0.4 µg dm ⁻³	0.9% (20 µg dm ⁻³ , n=5)	2	Amberlite IRA743	Curcumin	7
4	Bi	Steel	Spectro-photometry	5-300 µg dm ⁻³	1 µg dm ⁻³	0.8% (100 µg dm ⁻³ , n=5)	-	Anion exchange resin	Bi-I complex	8
5	Zn	Steel	FAAS ^a	0.6×10 ⁻⁶ mol dm ⁻³	6.6×10 ⁻⁸ mol dm ⁻³	4.1% (1.0×10 ⁻⁶ mol dm ⁻³ , n=10)	12	Anion exchange resin	Zn(II) forms ZnCl ₂ ⁺ or ZnCl ₄ ²⁻ at > 0.1 mol dm ⁻³ Cl ⁻	9
6	B	Steel	MPT-AES ^b	-	1.8 µg dm ⁻³	4.2% (20 µg dm ⁻³)	20-45	Cation and anion exchange resin	Concentration factor: 88	10
7	Si	Steel	MPT-AES	-	10.8 µg dm ⁻³	4.2%	-	Cation exchange resin	Desolvation	11
8	Co	Steel	FAAS	-	0.15 µg dm ⁻³	0.5-1.0% (1-15 µg dm ⁻³)	32	Poly(amino-phosphonic acid)	Selectivity: Co >> Fe	12
9	Pb	Iron, steel	FAAS	-	0.05 µg	1.6% (100 µg dm ⁻³ , n=6)	-	Pb selective resin (Pb-Spec TM)	0.20 µg g ⁻¹ Pb could be determined	13
10	Ni	Steel	Spectro-Photometry	0.25-5.00 mg dm ⁻³	77 µg dm ⁻³	2.63%	24	Polyurethan foam	Pyridyl azo resorcinol	14
11	Cu, Co	Steel, alloy	Spectro-Photometry	-	30 µg dm ⁻³	Co: 2.0% Cu: 0.9% (n=11)	36	C18 with pyridoxal-4-phenylthio-semicarbazone	First derivative spectro-photometry	15
12	Se	Steel	Spectro-photometry	-	8 µg dm ⁻³	-	12	Anion exchange resin	Catalytic method	16
13	Ag, Au, Pd, Pt	Ni alloy	FAAS	Ag: 0.02-0.7 Au: 0.1-0.4 Pd: 0.1-0.4 Pt: 0.5-3.5 mg dm ⁻³	Ag: 0.33 Au: 3.2 Pd: 4.7 Pt: 69 µg dm ⁻³	<3.0%	22-25	Isodiphenyl thiourea immobilized silica gel	Ion-exchange and chelating function	17
14	Mo	Ni-Cr steel, Stainless steel	ICP-OES ^c	-	0.8 ng (8 µg Mo g ⁻¹ in 50 mg sample)	2.3-2.5% (real sample, n=3)	8	Anion exchange resin (TEVA)	Fe(III) is not adsorbed on TEVA in 0.05 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	18
15	As	Ni alloy	AAS (quartz tube atomizer)	0-20 µg dm ⁻³	1.3 µg dm ⁻³	3%	-	Cation exchange resin (SCX)	Hydride generation with NaBH ₄	19
16	As	Ni alloy	AAS (quartz tube atomizer)	0-80 µg dm ⁻³	3.9 µg dm ⁻³	1.0% (real sample, n=6)	54	Cation exchange resin (Dowex 50W)	Pre-reduction and hydride generation	20

a. flame atomic absorption spectrometry; b. microwave plasma torch optical emission spectrometry; c. inductively coupled plasma optical emission spectrometry.

ン吸光光度法では、Bのクルクミン錯体の生成は強酸性溶液中で行われるので、面倒な操作と労力、時間がかかるという難点がある。これに対して、B選択性陰イオン交換樹脂(Amberlite IRA-743)カラムでオンライン分離後、クルクミン吸光光度検出するFIAシステム⁷⁾では、人手による操作の煩わしさはなくなり、簡便に鋼中 $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ 程度までの微量Bの定量が可能となった。Bの高感度定量ではガラス器具からの汚染が問題となるので通常のバッチでの分析ではピーカー、メスフラスコ、ピペットなど全てプラスチック製のものが使われる。ところが、FIAでは本質的に溶液に接触する部分は全てテフロンなので、その汚染の心配がないのが強みである。

Biの定量⁸⁾では、 0.5 mol dm^{-3} 塩酸酸性での陰イオン交換カラムによる鉄マトリックスからの分離濃縮とヨウ化物錯体生成に基づく吸光度検出を直結したFIAシステムが報告されている。 0.5 mol dm^{-3} 塩酸酸性では陰イオン交換樹脂へのBi(III)の分布係数はFe(III)のそれよりもはるかに大きいことが分離の基本である。吸着されたBiは塩化物イオンを含まない酸、例えば 0.2 mol dm^{-3} 硫酸により容易に溶離されるが、この硫酸濃度とBiのヨウ化物錯体の生成条件は同じなので分離と検出のスムーズなインライン直結ができる。また、このシステムでは試料溶液を酸で分解後、塩酸濃度 $0.2 \sim 1.5 \text{ mol dm}^{-3}$ に調節するだけで、そのまま鉄共存のままシステムに注入できるのも大きな特色の一つである。

同様に 0.6 mol dm^{-3} HCl (10 g dm^{-3} のNaClを含む)溶液中でのZnとFeそれぞれのクロロ錯体の陰イオン交換樹脂への吸着性(分布係数)の差を利用して鉄マトリックスをオンライン分離(及び濃縮)しAASにより微量のZnが定量された⁹⁾。

Steel中のB¹⁰⁾及びSi¹¹⁾の定量にイオン交換樹脂によるマトリックス分離法がマイクロ波プラズマトーチ発光分析法(Microwave plasma torch optical emission spectrometry, MPT-OES)と組み合わせて用いられた。鉄鋼中のCoは、ポリ(アミノホスホン酸)キレート樹脂を充填したカラムを用い、AASにより定量された。カラムにはCoとFeが捕集されるが、Coに対する選択性が著しく高いことから、マトリックスである鉄を分離することができた¹²⁾。

Pb選択性クロマトグラフィー用樹脂、Pb-SpecTMがpure iron及びlead-free iron中のPb定量に用いられた¹³⁾。硝酸酸性とした試料溶液をPb-Specを充填したカラムに通してPbを捕集し、シュウ酸アンモニウム溶液で溶出した。検出限界は $0.05 \mu\text{g}$ であった。

Steel中のNiの定量¹⁴⁾ではPUFを詰めたミニカラムが用いられた。チオシアネート錯体を生成する多くの共存イオンはPUFカラムに吸着されるが、Niは捕捉されない。カラム流出液をPAR溶液に合流させ、PAR錯体を吸光光度検出した。微量域のNiよりも、含有率数%レベルのNiが対

象となっている。

Pyridoxal-4-phenylthiosemicarbazoneを固定したC18吸着体をフローセルに詰め、そこに試料溶液を流し入れてpyridoxal-4-phenylthiosemicarbazone錯体の生成による濃縮と吸光度検出を行うCuとCoの定量法¹⁵⁾が報告された。両元素の錯体の吸収スペクトルは広い範囲で重なるため、一次微分による差別化を図っている。ただ、次のサンプル溶液を注入する前に吸着された目的元素の錯体をDMF+水(3+7v/v)中30% HClO_4 で溶離する必要がある。鉄の影響は目的成分の225倍以上(モル比)まで F^- の添加で許容されるとしているが、実際の応用例は微量成分ではなくて数%~0.1%レベルのものである。

Seの定量¹⁶⁾では、ビスムチオールを強塩基性陰イオン交換樹脂に担持した分離カラムにSeを吸着濃縮(鉄マトリックスは吸着しない)、 0.01 mol dm^{-3} ペニシラミン溶液で溶離する。Se(IV)は硫化ナトリウム/亜硫酸ナトリウム/ホルムアルデヒド溶液によるメチレンブルーの還元反応(接触反応)により定量されている。

3.2 水素化物発生気相分離 FIA

原子スペクトル分析法では、従来から目的元素を水素化して気体として導入する方法が用いられている。そのため、鉄鋼のFIA分析においても水素化物発生法の報告は多い。これらをTable 2にまとめた。また、単に水素化物を発生するのではなく、捕集・濃縮して感度を向上しようとした試みがいくつかある。黒鉛炉原子吸光法(Graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)において、発生した水素化物を捕集・濃縮するための黒鉛炉内壁の各種金属によるコーティングが検討された。low alloy steel中のSe及びTeの定量²¹⁾においては、IrあるいはIr/Mgのコーティングが最適で、As, Sb, Biの定量²²⁾においても同様のコーティングが最も高感度であったが、信号の安定性や炉の再現性を考慮するとZrが最適であった。Seの定量において、一旦生成した水素化セレンを 200°C に加熱した金線上に捕集した後、 600°C で脱離し、キャリアガスの水素と反応させて再度水素化セレンを生成して原子蛍光分析法(Atomic fluorescence spectrometry, AFS)あるいはAASにより定量した²³⁾。5秒間の捕集で 5 ng dm^{-3} という高感度が得られている。

水素化物発生法においては、第8~11族の元素が妨害することが知られており、鉄鋼試料の分析の際には大きな問題である。この妨害のメカニズムは、還元剤として用いたテトラヒドロホウ酸ナトリウムにより生成した遷移金属、あるいは生成したBにより水素化物が捕集、分解されることが原因だと考えられている²⁴⁾。この影響を除去するため、電気化学反応による水素化物発生法が提案されている²⁵⁾。陰極槽と陽極槽をNafion膜で分離し、陰極槽で発生したAsあるいはSeの水素化物を多孔質PTFE膜で気液分離し、AASにより定量した。 $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ Asあるいは $100 \mu\text{g dm}^{-3}$

Table 2. Summary of hydride generation methods.

No.	Analyte	Sample	Detection	Calibration curve	Detection limit	Relative standard Deviation	Through-put /h ⁻¹	Remarks	Ref.
1	Se, Te	Low alloy steel	GFAAS ^a	0.2 ng	Se: 0.011 Te: 0.007 ng	<3% (1.4 ng)		Ir or Ir/Mg coating on graphite surface trap the hydrides effectively	21
2	As, Sb, Bi	Low alloy steel	GFAAS	As: 0.2 Sb: 0.1.5 Bi: 0.0.7 ng	As: 0.015 Sb: 0.010 Bi: 0.027 ng	2.3% (1 µg dm ⁻³)		Zr coating on graphite surface trap the hydrides	22
3	Se	Ni alloy	AFS ^b /AAS		5 ng dm ⁻³ (5 min collection)	3.0% (1 µg dm ⁻³ , n=14)		SeH ₂ was collected onto a gold wire (~200°C)	23
4	As, Se	Alloy steel, high alloy steel, low alloy steel	AAS	0.200 µg dm ⁻³	As: 3.1 Se: 4.0 µg dm ⁻³	3.3.5%	60-80	Electrolytic hydride generation with KI	25
5	Sb, As	Unalloyed copper, low alloy steel	AAS		Sb: 0.05 As: 0.01 µg dm ⁻³	1.7-4.8% (n=10)			26,27
6	As, Sb, Bi, Se, Te	Low alloy steel	AAS		As: 0.2 Sb: 0.04 Bi: 0.05 Se: 0.3 Te: 0.1 ng 0.3 µg dm ⁻³ (2σ)	0.5-0.8 % (n=10)	100-120	Gas-segmentation	28
7	As	Low alloy steel	AAS		0.3 µg dm ⁻³ (2σ)	1.0% (20 µg dm ⁻³ , n=10)		Pre-reduction coil Temp.: 85°C (with KI)	29
8	Sn	Low alloy steel	AFS	0.2000 ng	1.3 ng (sample 0.5 cm ³)	1.8% (100 µg dm ⁻³ , n=10)	144	L-cystein was used for pre-reduction and signal enhancement	30
9	As	Ni alloy	AAS		0.5 µg dm ⁻³	3.5% (10 µg dm ⁻³ , n=6)	60	Without matrix removal and pre-reduction by reducing volume of a gas-liquid separator	31
10	Sn	Low alloy steel	AAS					Cause of double-peak were impurity in silica atomizer	32
11	Sn	Steel	AAS		0.05 µg dm ⁻³ (sample 0.5 cm ³)	1.3%		99% Ar+1% O ₂ carrier gas, standard addition method	33

a. Graphite furnace atomic absorption spectrometry; b. atomic fluorescence spectrometry.

Se定量時に10 g dm⁻³レベルでCoあるいはNiが共存しても影響がなかった。多孔質PTFEにより気液分離が速やかに行われることと、電解還元法では酸性溶液中で遷移金属の還元が生じないからだと推測している。また、テトラヒドロホウ酸ナトリウムとは異なる還元剤の使用も検討されている。L-システインを用い、Cu及びsteel中のSbとAsのAASによる定量が行われた^{26,27)}。10 µg dm⁻³ SbあるいはAs定量時に、少なくとも2000倍以上のNi及びCuが共存しても誤差は10%以内であった。

As, Sbなどの水素化物の発生効率は、元素の酸化状態の影響を受けることが知られている。そこで予備還元もしばしば行われているが、ヨウ化カリウムを還元剤として用いるのが一般的である²⁸⁾。ヨウ化カリウムによる還元は反応時間が長いため、ガラス製予備還元コイルを85°Cで加熱して迅速なAsのAAS定量を可能にしている²⁹⁾。ヨウ化カリウムによる還元は、高濃度の酸溶液中でないとい

いことから、予備還元にもL-システインが適しているとの報告があり²⁵⁾、SnのAFS定量にも用いられている³⁰⁾。気液分離装置のデッドボリュームを低減することで感度を高め、予備還元することなくNi alloy中のAsを定量することに成功している³¹⁾。検出限界は0.5 µg dm⁻³であった。

3.3 溶媒抽出分離FIA

FIAシステムに溶媒抽出を取り入れる試みはFIA研究の早い時期から始まっていて、相分離器などに多くの工夫が見られるが、鉄鋼化学分析に用いられた例は表に上げられるように少ない。溶媒抽出にはクロロホルムをはじめとして有害な有機溶媒を使うために環境や健康への悪影響などの理由で使用をさける傾向が強いが、試薬使用量や廃液量が少なく、かつクローズドシステムというFIAの特性を生かせば、このような欠点はある程度克服出来るのではないかとと思われる。

溶媒抽出を導入した吸光度検出FIAにより high-speed

tool steels中の3~6%のCrが定量された³⁴⁾。試料を酸で分解後、バッチでCe(IV)を加えて加熱してCr(III)をCr(VI)に酸化したものを試料溶液とする。キャリアに注入された試料溶液中のCr(VI)はFIAシステム内でbenzyltributylammonium chloride溶液と合流してイオン会合体を形成し、更に水相とクロロホルム相の交互のセグメントに分けられてクロロホルム相に抽出され、相分離器で水相が除かれた後フローセルに入り吸光度検出される。Mnの定量では同様にあらかじめ KIO_4 で MnO_4^- に酸化しておき、FIAシステムに注入してかさ高いアニオンとのイオン会合体をクロロホルム抽出し吸光度検出されている³⁵⁾。同様な手法を用い、Mo³⁶⁾、Cr³⁷⁾及びCo³⁸⁾が定量された。

鉄鋼中のZnをAASにより定量するための除鉄システムが開発された³⁹⁾。リン酸ジ(2-エチルヘキシル)(D2EHPA)をFeの錯化剤として用い、MIBKに抽出することにより水相からFeを除去した。pHを2以上にするとFeは水酸化物沈殿を生じるが、生成と同時に有機相へ移動する。pH 4以上ではZnも有機相に抽出されてしまうため、Feの除去が完全ではないものの、Znの定量に妨害を与えないpH 1.1を最適条件とした。またsteel中のAs及びSnのAAS定量のための自動抽出装置も報告されている⁴⁰⁻⁴²⁾。抽出及び逆抽出を組み合わせるとともに、溶媒のベンゼンを水洗することで再利用を試みている。

3.4 その他のオンライン分離濃縮FIA

Steel中の微量Nの定量⁴³⁾では、注入された試料溶液を強塩基性にすることで試料溶液中にアンモニウムイオンとして溶解しているNをアンモニア態窒素に変換し、多孔性PTFE膜中のアンモニアの拡散透過を鉄マトリックスとの分離に応用している。この分離とインドフェノール系色素の生成による吸光度検出がオンライン直結されている。これまでの窒素の分析方法(JIS)では水蒸気蒸留や発色操作に手間と時間がかかり、そのうえ、かなりの熟練を必要としたが、このFIA法では酸分解した試料溶液を直接注入出来るので、分析時間及び定量感度とも大きく改善された。同様にアンモニアとして膜分離後に、光導波一長光路吸収管を用いてより高感度な定量をめざす試み⁴⁴⁾も行われている。

原子スペクトル分析法で多用される水素化物発生法も、ある意味ではこの膜分離に含まれるが、報告数が多いために別項に掲げた。

共沈現象は古くから効率の良い、しかし、手間と時間のかかる濃縮分離法の一つとして使われたが、これを流れ系に導入したsteel中の微量のAs⁴⁵⁾やP⁴⁶⁾の定量法が報告された。鉄鋼試料を酸分解後に鉄のマスクングのための 0.1 mol dm^{-3} EDTA溶液を加え、更に硫酸ベリリウム溶液 5 cm^3 を加えて定容としたものを試料溶液とする。注入された試料溶液中のAsを水酸化ベリリウムと共沈濃縮させ、テフロンフィルターチューブで沈澱をろ過分離した後、沈

澱を硝酸で溶解し、その溶液についてヒモリブデンブルー吸光光度検出された。試料注入後の一連の操作はすべて流れの中で自動的に行われ分析時間は約10分と迅速である。

塩酸溶液中での SbCl_6^- とCo-5-Br-PADAPとのイオン会合体が疎水性PTFEチューブ内壁に吸着され、これが少量のメタノールなどで容易に溶離できることに着目し、steel中のSbの濃縮分離、及び吸光光度定量法が開発された⁴⁷⁾。特に吸着剤を詰めたカラムを必要としないこのような分離濃縮の考え方は、基本的にPTFEチューブが使われるFIAに適合性が高いものとして興味深い方法と言える。

Hg電極を用いてマトリックス成分を除去する方法が検討されている。この方法は、当初steel中のCaを定量するためにオフラインで用いられ⁴⁸⁾、続いてフローシステム中に組み込まれて、Zr, Hf, Y, 希土類元素(REEs), Th及びUをICP-MS定量する際にsteel中のマトリックス元素(Fe, Cr, Ni, Co, Mn及びMn)を除去するのに用いられた⁴⁹⁾。これにより、電解後のFe, Cr, Niの溶液中濃度を 2 mg dm^{-3} 以下にまで低減することができた。同様の電解セルは、Bの定量⁵⁰⁾にも用いられ、同位体希釈法などと定量性能の比較が行われた。

4. オンライン分離を含まないFIA

選択性が十分な検出反応や検出器を使う場合、あるいは目的成分の含有率がある程度高く鉄マトリックスや共存成分の干渉が無視出来るようなケースでは、分離や濃縮を含まないシステムも見られる。このような例は特定の鋼種への適用という面があり汎用性にかけるものもあるので、特徴的な方法のみを以下に紹介する。

FeとCrの定量⁵¹⁾ではサリチル酸と1,5-diphenylcarbazineの二つの発色試薬を使ってFeとCrの二成分同時定量が行われた。

Carbonあるいはlow alloy中のCeの定量⁵²⁾では特別な反応試薬を用いずにCe(III)アコイオンが本来持っている蛍光特性が利用された($\lambda_{em}=350 \text{ nm}$, $\lambda_{ex}=260 \text{ nm}$)。

CoとNiのクエン酸錯体のPARとの反応速度の差に基づく吸光度検出FIAでtool steel中のNiとCoの同時分析が行われた⁵³⁾。分析速度は 40 h^{-1} であった。

Steel中のMn⁵⁴⁾の定量では、FIAシステム内で KIO_4 によるMn(II)のMn(VII)へのオンライン酸化後、吸光度検出された。

高ケイ素含有鋼のSi⁵⁵⁾の定量では、3~7% Siを相対誤差 $-0.75\% \sim +0.33\%$ と精度良く定量できた。

Steel中のSの定量を志向し、ミスト気相接触化学発光というユニークな検出法が検討されており⁵⁶⁾、 H_2S への変換を想定して標準ガスを測定した場合には、1試料あたり10秒以内と迅速であった。

Ni/Fe合金薄膜中のNi⁵⁷⁾、Fe⁵⁸⁾の定量では、自動16方バル

ブを用いて試料溶液を発色試薬 (Ni: PAR, Fe: 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline-sulfonic acid) ではさむサンドイッチ注入方式を開発し, 数 mg の試料量で $\pm 0.2\%$ の精度で定量が可能であった。

Cr の定量⁵⁹⁾ではシュウ酸の共存下で Cr(VI) によるブルシンの酸化の過渡的変化を検出手段とするクロズドループ (循環式) FIA で 180 回/h という高速処理を達成した。

S の定量では⁶⁰⁾JIS 法に準拠してメチレンブルーに変換し低屈折率の高分子製光ファイバー型キャピラリーセル (光路長 30 cm) を用いた試作分光光度計で高感度検出を行った。

腐食した steel 及び電気アーク炉の飛灰中の F 及び Cl の定量に, イオン選択性電極 (Ion-selective electrode, ISE) と大容量 Wall-jet セルが用いられた⁶¹⁾。バッチ法と比較してかなり低い検出限界 (F, Cl それぞれ 6.3×10^{-8} 及び $2.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$) が得られた。

マトリックスの影響を除くために, 標準添加法が用いられた。試料溶液をキャリア溶液とし, 標準溶液を注入することで簡便な操作で定量が可能である。Steel 中の Pb, Bi, Sb 及び Ag⁶²⁾, Cr^{63,64)} の定量に用いられた。

誘導結合プラズマ-質量分析法 (Inductively coupled plasma-mass spectroscopy) による鉄鋼中の微量成分の分析には FI による試料導入が行われている。Ni alloy 中の Tl, Pb 及び Bi の定量⁶⁵⁾, 内標準法と組み合わせた pure iron 中の Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Pb 及び Bi の定量⁶⁶⁾, アセチルアセトンによる溶媒抽出と同位体希釈法とを組み合わせた iron 及び steel 中の B の定量⁶⁷⁾, 及び希土類元素の定量⁶⁸⁾ が報告されている。

5. 電解溶解による試料調製

鉄鋼試料を FIA によって分析するには, 前処理として試料の分解と溶液化が必要である。一般的に, 種々の混酸による分解が行われるが, これは大変手間が掛かるので, 省力化が望まれる作業である。レーザーアブレーション, スパーク, あるいはアークなどの試料導入法は簡便であるものの, 湿式の試料調製法と比べて再現性などに劣る。そこで, オンライン電解による試料分解法が提案されている。Killed steel 中の Al⁶⁹⁾, steel 中の Mo⁷⁰⁾, 及び stainless steel 中の Fe, Cr, Ni, Mn 及び Si の同時定量⁷¹⁾ にオンライン電解法を応用した。試料を陽極として定電流電解し, キャリア中に溶解させる。当初は, 不動態化や元素選択的な溶解が見られたが, セル形状の見直しと陰極 (銀電極を送液管と兼用で用いた) の表面積を従来の 1/5 に減少することで, 電流密度を向上させ (350 A cm^{-2}) 気体発生量の低減, 不動態化の抑制などを達成できた。電解液には, 1 mol dm^{-3} の塩酸と硝酸の混合溶液を用いた。また, 同様の構造の電解セルを用い, steel 中の Si, Mn, Ni, Cu, Al, Ti, Cr の同

時定量を行った⁷²⁾。 6 mol dm^{-3} 塩酸を電解液とし, 電流密度 1.9 A cm^{-2} の条件では, Ti の定量結果が著しく低くなった。炭化物や窒化物が電解されなかったためだと思われ, 電解液組成を塩酸 + 硝酸 + 水 (1+1+2) とし, 電解電位を $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ とすることで改善された。同様の電解セルを用い, オンライン電解法により tool steel 中の Fe, Mo, W, V 及び Cr の定量が行われている⁷³⁾。電解液として塩酸を用いると試料から薄片が生じ, 過塩素酸あるいはフッ酸に過酸化水素を添加した場合には薄片は見られなかったが, 酸分解によって得られた結果よりも 20% 以上高い定量値となった。結果的に, 1.5 mol dm^{-3} 硝酸を電解液として用い, 電解電流 2.5 A が最適であった。電流密度として 50 及び 5 A cm^{-2} を比較したところ, 後者の方が W の回収率が良好であった。

6. まとめ

FIA システムを用いた鉄鋼化学分析の概要を紹介した。2003 年の時点において FIA に関する文献総数は累積で 13,000 余りとされる中で⁴⁶⁾, 鉄鋼分析に関するものが前述のように 100 前後というのは意外と少ないように思える。そのような理由ははっきりしないが, すでに AutoAnalyzer が普及していたために FIA の潜在的な特性や利点が理解されないで関係者の意識の切替えが遅れたのか, あるいは研究されていても社内事情で公表されていないことなどが考えられるが詳細は不明である。(社) 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会ではすでに 10 年前の 1997 年に FIA システムを用いた鉄鋼化学分析に関する研究フォーラムを立ち上げ, 更に 2000 年には, FIA システムを基盤とする熟練を要しない (スキルフリーな) 鉄鋼化学分析技術開発の研究会が設置されたことは世界に先駆けたものであって特筆に値する動きと言えよう。ここに紹介した研究例の中にもこの研究会活動の成果¹⁶⁾が含まれており, それらが今後どのように発展していくのか, 現場の分析とどのように結びついていくのか興味深いところである。

繰り返しになるが FIA システムはオンラインで希釈, 分離や濃縮などの前処理を自動的に行うことが可能で, 様々な検出手段と直結することにより, 分析操作の自動化, 分析時間の短縮, 精度や正確さの向上に大きな可能性を持っている。また, システム自体が耐薬品性の高いテフロンチューブで構成され, 準閉鎖系であるために器具や人的操作からのコンタミネーションの恐れを殆ど無くすることができる。鉄鋼材料の高度化や高機能化が進む中で, 鉄鋼中の微量成分の役割の理解や制御のためには, これまで以上に質の高い分析情報の提供が求められるものと思われるが, それに対応できる新しい鉄鋼中極微量成分分析法の開発において FIA システムに大きな期待がよせられている所以である。最近ではマイクロスケールやゼロエミッションという

視点から FIA システムによる環境調和型の新しい鉄鋼化学分析法の開発も検討されている。これまでに培われた湿式化学分析技術を維持伝承し、さらに特色ある新規な鉄鋼化学分析法の開発に FIA が大きな役割を果たすものと期待している。

文 献

- 1) J.Ruzicka and E.H.Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975), 145.
- 2) T.Yamane and H.Yoshikawa: *Bull. Iron steel Inst. Jpn.*, **7** (2002), 792.
- 3) K.Mutoh, K.Hayashi, K. Ohno and M. Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 920.
- 4) T.Yamane, Y.Tsuchiya, Y.Tanaka and K.Fujimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 943.
- 5) K.Watanabe, N.Imazato and M.Itagaki: *Bunseki Kagaku*, **54** (2005), 693.
- 6) T.Yamane, Y. Kouzaka and M. Hirakawa: *Talanta*, **55** (2001), 387
- 7) K.Watanabe, A.Shishido and M. Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 973.
- 8) T.Yamane, H.Ishikawa and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 698.
- 9) H.Asano, Y.Inoue and H.Itabashi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1863.
- 10) Y.-P.Liao and H.O.Haug: *Microchem. J.*, **56** (1997), 247.
- 11) F.Liang, H.Zhang, Q.Jin, D.Zhang, Y.Lei and Q.Jin: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357** (1997), 384.
- 12) M.C.Yebra-Biurrun: *Lab. Robotics Automation*, **10** (1998), 299.
- 13) T.Seki, H.Takigawa, Y.Hirano, Y.Ishibashi and K.Oguma: *Anal. Sci.*, **16** (2000), 513.
- 14) S.L.C. Ferreira, D.S.D. Jesus, R.J.Cassella, A.C.S.Costa, M.S.D.Carvalho, R.E.Santelli: *Anal. Chim. Acta*, **378** (1999), 287.
- 15) E.Vereda, A.Rios and M.Valcarcel: *Analyst*, **122** (1997), 85.
- 16) 中條 勝, 驚巢正人, 小熊幸一, “鉄鋼プロセス化学分析技術のスキルフリー化の研究”, (社) 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会, 鉄鋼プロセス化学分析技術のスキルフリー化研究会, 2003年, 53.
- 17) P.Liu, Z.Su, X.Wu and Q.Pu: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002), 125.
- 18) T.Seki, K.Oguma and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 59.
- 19) P.G. Riby, S.J.Haswell and R.Grzeskowiak: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), 181.
- 20) J.F.Tyson, S.G.Offley, N.J.Searc, H.A.B.Kibble and C.Fellows: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (1992), 315.
- 21) Y.-P.Liao and H.O.Haug: *Microchem. J.*, **56** (1997), 247.
- 22) H.O.Haug and Y.-P.Liao: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **356** (1996), 435.
- 23) X.-M.Guo and X.-W.Guo: *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001), 1414.
- 24) B.Welz and M.Melcher: *Analyst*, **109** (1984), 569.
- 25) A.Brockmann, C.Nonn and A.Golloch: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1993), 397.
- 26) B.Welz and M.Šucmanová: *Analyst*, **118** (1993), 1417.
- 27) B.Welz and M.Šucmanová: *Analyst*, **118** (1993), 1425.
- 28) M.Yamamoto, M.Yasuda and Y.Yamamoto: *Anal. Chem.*, **57** (1985), 1382.
- 29) N.Kumamaru, H.Matsuo and M.Ikeda: *Bunseki Kagaku*, **32** (1983), 357.
- 30) H.Chen, W.Yao, D.Wu and I.D.Brindle: *Spectrochim. Acta B*, **51** (1996), 1829.
- 31) C.P.Hanna and J.F.Tyson: *Spectrochim. Acta B*, **47** (1992), 1065.
- 32) B.Welz, M.Schubert-Jacobs and T.Guo: *Talanta*, **39** (1992), 1097.
- 33) S.McIntosh, L.Zhang, G.R.Carnrick and W.Slavin: *Spectrochim. Acta B*, **47** (1992), 897
- 34) S.A.Barakat, D.T.Burns and M.Harriott: *Anal. Chim. Acta*, **272** (1993), 135.
- 35) D.T.Burns, S.A.Barakat, M.Harriott and M.S.E.Shahawi: *Anal. Chim. Acta*, **270** (1992), 213.
- 36) D.T.Burns, M.Harriott and P.Pornsinlapatip: *Anal. Chim. Acta.*, **281** (1993), 607.
- 37) D.T.Burns, N.Chimpalee and M.Harriott: *Anal. Chim. Acta*, **225** (1989), 241.
- 38) D.T.Burns, N.Chimpalee and M.Harriott: *Anal. Chim. Acta*, **225** (1989), 123.
- 39) H.Asano, H.Itabashi and H.Kawamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 55.
- 40) T.Taniai, A.Sakuragawa and J.Uzawa: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 927.
- 41) T.Taniai, A.Sakuragawa, J.Uzawa and E.Furuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1128.
- 42) T.Taniai, A.Sakuragawa and J.Uzawa: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1863.
- 43) M.Komoda, A.Ono, S.Kaneko and T.Yamane: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 725.
- 44) M.Aimoto, M.Komoda and K.Chiba: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 193.
- 45) K.Watanabe, T.Oosawa, J.Iwata and M.Itagaki: *Bunseki Kagaku*, **55** (2006), 251.
- 46) K.Watanabe, H.Goto and M.Itagaki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1767.
- 47) K.Watanabe, T.Oosawa and M.Itabashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 920.
- 48) A.G.Coedo, M.T.Dorado, I.Padilla and F.J.Alguacil: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996), 1037.
- 49) A.G.Coedo, I.Padilla, T.Dorado and F.J.Alguacil: *Anal. Chim. Acta*, **389** (1999), 247.
- 50) A.G.Coedo, M.T.Dorado and I.Padilla: *Spectrochim. Acta B*, **60** (2005), 73.
- 51) P.B.Martelli, B.F.Reis, E.A.M.Kronka, H.Bergamin, M.Korn, E.A.G.Zagatto, J.L.F.C.Lima and A.N.Araujo: *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995), 397.
- 52) D.T.Burns, C.D.P.Dangolle and M.Harriot: *Microchim. Acta*, **119** (1995), 49.
- 53) M.A.Z.Arruda, E.A.G.Zagatto and N.Maniasso: *Anal. Chim. Acta*, **283** (1993), 476.
- 54) T.Yamane and M.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 492.
- 55) M.Suzuki, T.Misumi, T.Mochizuki and Y.Ishibashi: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 971.
- 56) N.Omi, K.Ishii, Y.Kato and M.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 982.
- 57) F.Shiratsuchi, Y.Okajima, T.Kuroishi and Y.Takada: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 233.
- 58) F.Shiratsuchi, Y.Okajima, T.Kuroishi and Y.Takada: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 515.
- 59) T.Yamane and H.A.Mottola: *Anal. Chim. Acta*, **146** (1983), 181.
- 60) K.Tsunoda and T.Umemura: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 979.
- 61) J.Lexa and K.Štulík: *Talanta*, **38** (1991), 1393.
- 62) N.Zhou, W.Frech and E.Lundberg: *Anal. Chim. Acta*, **153** (1983), 23.
- 63) J.F.Tyson, J.M.H.Appleton and A.B.Idris: *Anal. Chim. Acta*, **145** (1983), 159.
- 64) J.F.Tyson and A.B.Idris: *Analyst*, **109** (1984), 23.
- 65) T.Mochizuki, A.Sakashita, H.Iwata, Y.Ishibashi and N.Gunji: *Analyst*, **6** (1990), 191.
- 66) A.G.Coedo and T.Dorado: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 449.
- 67) A.G.Coedo, T.Dorado, B.J.Fernandez and F.J.Alguacil: *Anal. Chem.*, **68** (1996), 991.
- 68) A.G.Coedo, M.T.Dorado, I.Padilla and F.J.Alguacil: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 1193.
- 69) H.Bergamin, F.J.Krug, B.F.Reis, J.A.Nóbrega, M.Mesquita and I.G.Souza: *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988), 397.
- 70) H.Bergamin, F.J.Krug, E.A.G.Zagatto, E.C.Arruda and C.A.Coutinho: *Anal. Chim. Acta*, **190** (1986), 177.
- 71) H.Bergamin, F.J.Krug, J.A.Nóbrega, P.V.Oliveira, B.F.Reis and M.F.Giné: *Anal. Chim. Acta*, **245** (1992), 211.
- 72) H.Kondo, A.Ono, K.Uemura and T.Minami: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 777.
- 73) A.P.G.Gervasio, G.C.Luca, A.A.Menegário, B.F.Reis and H.B.Filho: *Anal. Chim. Acta*, **405** (2000), 213.
- 74) E.H.Hansen: *Talanta*, **67** (2004), 1076.