

リン酸イットリウム共沈分離－電気加熱原子吸光分析による鉄鋼中の微量鉛の定量

加賀谷 重浩*・梯 佳世子*・長谷川 淳*

Determination of Trace Lead in Iron and Steel by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Yttrium Phosphate

Shigehiro KAGAYA, Kayoko KAKEHASHI and Kiyoshi HASEGAWA

Synopsis : The coprecipitation technique using yttrium phosphate as a coprecipitant has been applied to separation of lead from iron matrix. Lead ranging from 0.035 to 1.0 μg could be coprecipitated quantitatively with yttrium phosphate at pH 3.0 from 100 mL of approximately 1 mol/L nitric acid solution containing up to 500 mg of iron and 3.0 g of ascorbic acid as a reducing agent; the recovery of iron could be suppressed at less than 0.1%. The collected lead could be determined by electrothermal atomic absorption spectrometry without any interference of yttrium and phosphate after dissolution of the precipitate. In the proposed method, the limits of detection (3σ) and quantification (10σ), which were calculated based on the values obtained from the eight replicate determinations of the blank, were 0.010 μg and 0.035 μg , respectively. The proposed method was applicable to the determination of lead in certified reference material (JSS 591-1) and commercially available iron powder.

Key words: electrothermal atomic absorption spectrometry; iron and steel; determination of lead; coprecipitation with yttrium phosphate.

1. 緒言

電気加熱原子吸光分析は、鉛を含む各種微量元素の定量に広く利用される方法の一つである¹⁻³⁾。しかし、本法を鉄鋼試料に含まれる微量不純物元素の定量に適用する場合、鉄マトリックスの影響により定量値の正確さ、精度の低下が懸念されるため、定量を目的とする微量元素を鉄マトリックスから分離するための前処理がしばしば併用される⁴⁻¹¹⁾。様々な分離法が提出されているが⁸⁾、中でも4-メチル-2-ペンタノンを用いる液-液抽出法⁴⁻⁸⁾は優れた鉄マトリックス除去法であり、本法を電気加熱原子吸光分析による鉛の定量に適用することにより検出限界値や定量下限値が大幅に改善される⁴⁻⁶⁾。しかし、近年は環境管理等の観点から有機溶媒使用量の削減が叫ばれており、このような背景を受けイオン交換法や固相抽出法による鉄マトリックス分離法の開発が盛んになってきている。中でもシュウ酸-硝酸系陽イオン交換法¹⁰⁾や界面活性剤被覆樹脂を用いる固相抽出法¹¹⁾は、有機溶媒のみならず有害な試薬も使用せず、有用な方法として注目されている。一方、共沈法は、古くから微量元素の分離に利用されている方法であり、鉄鋼試料に含まれる微量不純物元素の定量においても水酸化ベリリウム共沈法^{5,8)}、パラジウム共沈法^{5,8)}等が適用されている。共沈法においては、沈殿に目的微量元素を捕集するため、その定量には沈殿の分離回収が必須であり、この

操作が若干煩雑である。しかし、沈殿、即ち共沈剤の選択によっては有機溶媒や有害な試薬を使用せず、また分離、定量後に発生する廃液の処理も比較的容易である。著者らはこれら共沈法の特徴に注目し、これまで無機沈殿、特に金属リン酸塩を用いる共沈法による微量元素の分離について研究を進めてきている¹²⁻¹⁷⁾。一連の研究の中で、リン酸ランタンが鉄(III)及び鉛を広いpH範囲で定量的に捕集する一方、鉄(II)の回収率がpH 3以下では極めて低いことを見だし、これを利用することにより鉄塩溶液から鉛を分離できることをすでに報告した^{12,13)}。しかし、本法においては生成する沈殿がやや微細であり、ろ過操作が煩雑となる欠点を有していた。

本研究において、リン酸ランタンに比べ沈殿分離が容易であり、優れた鉛捕集能を有する共沈剤リン酸イットリウム^{16,17)}を用い、鉄(III)及び鉄(II)の共沈について検討したところ、リン酸ランタンとほぼ同様の挙動を示すことを見いだした。本論文では、これを利用した鉄マトリックスからの鉛の分離条件について検討した結果を述べる。また、共沈剤であるリン酸イットリウムの存在が電気加熱原子吸光分析による鉛定量に顕著な影響を及ぼさないことを認めたので、本共沈法を電気加熱原子吸光分析に適用し、鉄鋼試料中の微量鉛定量への適用性について検討した結果についても併せて述べる。

2. 実験

2.1 装置

原子吸光分析装置は日立製作所製180-80型偏光ゼーマン原子吸光光度計を、光源として同社製中空陰極ランプを装着して使用した。鉛の測定には同社製パイロコーティング黒鉛管を、鉄の測定には標準バーナーを使用した。Table 1に鉛の測定条件を示す。担体元素であるイットリウムはPerkin Elmer製Optima 3000XL誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置を用いて測定した。pHの測定には堀場製作所製F-22型pHメーターを使用した。

2.2 試薬

水は、蒸留水を日本ミリポア製Milli-Q Laboにより精製したものを使用した。鉛、鉄及びイットリウム標準溶液は全て関東化学製化学分析用標準原液(1000mg/L)を用い、使用時にこの原液を水で希釈して使用した。イットリウム溶液(10g/L)はナカライテスク製酸化イットリウム(99.99%)を濃塩酸50mLに加温溶解し、水で1Lに希釈して調製した。リン酸溶液(0.5mol/L)は和光純薬工業製特級リン酸を水で希釈して調製した。アンモニア水及び硝酸は関東化学製有害金属測定用のものを、その他の試薬は関東化学製あるいは和光純薬工業製特級品を使用した。

2.3 実験操作

鉄として500mg以下を含む試料をビーカーに取り、1mol/L硝酸を加え、必要に応じてホットプレート上で加温しながら溶解した後、1mol/L硝酸を加えて約100mLの試料溶液を調製した。この溶液にアスコルビン酸3.0gを添加し、溶解させた。イットリウム溶液1mL、0.5mol/L

リン酸3mLを加えた後、約6mol/Lアンモニア水を用いて溶液のpHを約3.0に調整した。約30分間放置して生成した沈殿を沈降させた後、メンブレンフィルター(日本ミリポア製オムニポアメンブレン、直径25mm、孔径1.0 μ m)を用いる吸引ろ過により沈殿を分離回収した。その沈殿を水10mLで洗浄した後、約4mol/L硝酸2mLにて溶解し、水で10mLとして測定溶液とした。この溶液中の鉛を電気加熱原子吸光分析により定量した。なお、必要に応じてこの溶液中の鉄をフレーム原子吸光分析にて、イットリウムをICP発光分析にて定量した。

3. 結果と考察

3.1 鉄マトリックスからの鉛の共沈分離

3.1.1 鉄共沈の抑制

リン酸イットリウムによる鉄の共沈挙動について検討した。Fig. 1に20 μ gの鉄(III)及び鉄(II)の共沈に及ぼすpHの影響を示す。鉄(III)は広いpH範囲でリン酸イットリウムにほぼ定量的に捕集された^{16,17)}。一方、鉄(II)の回収率は、pH 5.5付近以上ではほぼ100%であったが、それ以下ではpHの低下とともに減少し、pH 3.0以下では10%以下であった。この挙動は、リン酸ランタンによる鉄の共沈挙動¹²⁾とほぼ同様であった。これらの結果から、リン酸イットリウム共沈法においても鉄を含む溶液に適当な還元剤を添加することにより鉄共沈量を抑制可能であると考えられる。

そこで種々の還元剤を添加し、その鉄共沈抑制効果について検討したところ、アスコルビン酸の添加が最も有効であることを認めた。Fig. 1には、20 μ gの鉄(III)を含む溶液100mLにアスコルビン酸0.3gを添加した後、各種pHで共沈した場合の結果も併せて示しているが、鉄の回収率は鉄(II)を含む溶液を用いた場合のそれとほぼ一致していた。次いで溶液中の鉄量に対するアスコルビン酸の必要量について、鉄(III)を含む溶液100mLを用いて検討した。鉄(III)量が100mgの場合、鉄回収率はアスコルビン酸添加量の

Table 1. Operating conditions for electrothermal atomic absorption spectrometer.

Wavelength	283.3 nm
Lamp current	7.5 mA
Slit width	1.3 nm
Cuvette	Pyro-coated tube type cuvette
Carrier gas	200 mL/min (Ar)
Injection volume	10 μ L
Heating conditions	
Drying	80-120 °C, 30 s (ramp)
Ashing	600 °C, 30 s (step)
Atomizing	2700 °C, 7 s (step)
Cleaning	2800 °C, 3 s (step)

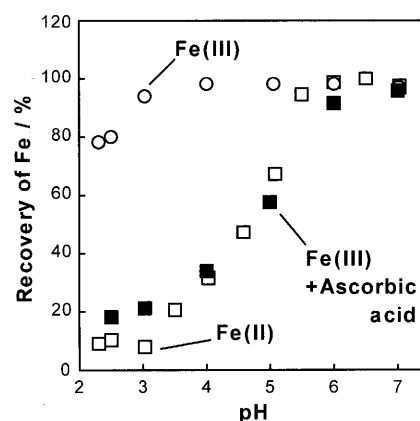


Fig. 1. Effect of pH on the recoveries of Fe(III) and Fe(II).

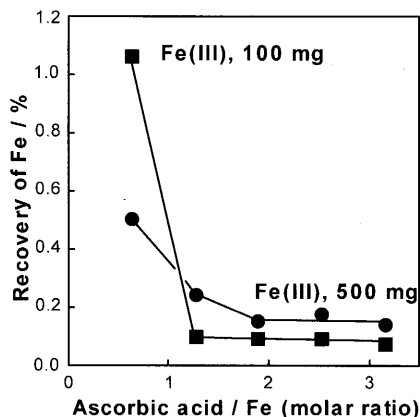


Fig. 2. Effect of added amount of ascorbic acid on the suppress of coprecipitation of Fe.

Table 2. Effect of pH on the recoveries of Pb, Fe, and Y.

Fe(III) / mg	Recovery / %					
	pH 2.5			pH 3.0		
	Pb	Fe	Y	Pb	Fe	Y
100	103.3	0.07	80.5	91.8	0.06	97.5
500	104.8	0.03	89.0	106.1	0.02	99.1

Fe(NO₃)₃·9H₂O was added. Pb, 0.10 μg.
Y was measured by ICP-AES.

増加とともに減少し、0.3 g以上の添加によりほぼ一定となった。鉄(III)量が500 mgの場合、鉄回収率が一定となるためには3.0 g以上の添加が必要であった。溶液中の鉄(III)量と添加したアスコルビン酸量の物質比と、鉄の回収率との関係をFig. 2に示すが、鉄共沈の効果的な抑制には、溶液中鉄量に対し少なくとも物質比として約2倍量のアスコルビン酸の添加が必要であると考えられる。本法においては、試料溶液に含まれる鉄量を500 mg以下とし、アスコルビン酸3.0 gを添加することにした。

3.1.2 鉛の共沈条件

pH 3.0以下において鉄の共沈を抑制できたため、鉄(III)100 mgあるいは500 mgと鉛とを含む溶液にアスコルビン酸3.0 gを添加し、pH 2.5及び3.0で沈殿を生成させ、鉛、鉄及び担体元素であるイットリウムの回収率について検討した。結果をTable 2に示す。いずれのpHにおいても鉛及び鉄の回収率はそれぞれ90%以上及び0.1%以下を示し、これらを分離可能であった。一方、イットリウムの回収率は、pH 2.5では低い回収率を示す場合もあったが、pH 3.0ではほぼ定量的に回収可能であった。なお、生成した沈殿の凝集性はリン酸ランタンに比べやや良好であり、沈殿分離のための吸引ろ過に孔径1.0 μmのメンブレンフィルターを利用可能であった。これにより、沈殿のろ過に要する時間は、孔径0.2 μmのフィルターを使用するリン酸ラ

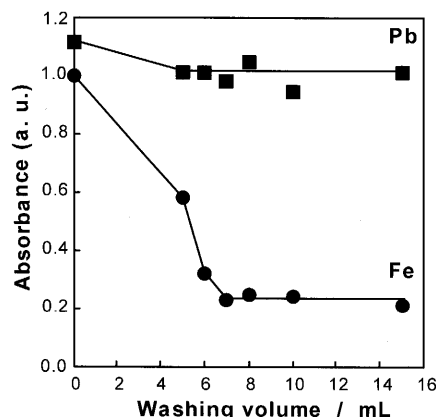


Fig. 3. Effect of washing volume on the recoveries of Pb and Fe.

ンタンの場合¹²⁾に比べ、最大半分程度となる約30分間まで短縮可能であった。これらの結果から、本法ではpH 3.0付近で沈殿を生成させ、鉛を共沈分離することにした。

鉛の定量的な共沈捕集に必要なイットリウム量及びリン酸量は、それぞれ1 mg以上及び0.5 mol/L溶液として0.2 mL以上であった。イットリウム量において、1~3 mgの添加では沈殿生成に若干時間を要し、また10 mg以上の添加では生成沈殿量の増加により、より長いろ過時間を要した。またリン酸量において、添加量が少ない場合、pH調整が若干難しかった。なお、イットリウム量、リン酸量のいずれにおいても添加量の増加により鉄回収率が微増する傾向にあった。これらの結果と、経済性を考慮して、本法ではイットリウム5 mg、0.5 mol/Lリン酸3 mLを添加することにした。

ろ過によりメンブレンフィルター上に捕集された沈殿はわずかながら母液を含んでいるため、このまま沈殿を溶解した場合、母液に含まれる鉄もわずかに測定溶液に移行し、結果として比較的高い鉄回収率を示した。そこで別した沈殿の洗浄による鉛及び鉄の吸光度の変化について検討した。水で洗浄した場合の結果をFig. 3に示す。鉄の吸光度は、洗浄液量の増加とともに減少し、7 mL以上でほぼ一定となった。鉛の吸光度は、6 mL以上で洗浄することによりほぼ一定の値を示した。以上の結果から、本法では沈殿を10 mL程度の水で洗浄することにした。

洗浄後の沈殿の溶解には、電気加熱原子吸光分析に供することを考慮して、硝酸を用いることとした³⁾。メンブレンフィルター上に捕集し、洗浄した沈殿は、1 mol/L以上の硝酸に溶解可能であったが、溶解の迅速さ、測定溶液中の酸濃度等を考慮し、本法では約4 mol/L硝酸2 mLを沈殿の溶解に用いることとした。

3.2 電気加熱原子吸光分析の測定条件

鉛定量のための黒鉛炉の加熱条件について検討した。灰化温度において、鉛の吸光度は、500~600°Cの範囲でほぼ一定となり、それ以上では徐々に減少した。原子化温度に

Table 3. Recoveries of Pb and Fe from some spiked samples.

Salt	Fe / mg	Recovery ^a / %	
		Pb	Fe
FeSO ₄ ·7H ₂ O			
	50	105.4 ± 8.0	0.07 ± 0.01
	100	93.5 ± 9.7	0.08 ± 0.00 ₅
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O			
	50	108.7 ± 4.6	0.05 ± 0.00 ₄
	100	91.8 ± 3.7	0.06 ± 0.02
	500	106.1 ± 3.4	0.02 ± 0.00 ₂

a: Mean ± standard deviation, n=3.

において、温度の上昇とともに吸光度は増大し、2600°C以上で最大かつ一定の値を与えた。灰化時間、原子化時間においては、特にRamp加熱時間は設けなかったが、Step加熱時間として少なくとも30s以上、7s以上では一定の吸光度が得られた。以上の結果と、分析波長、ランプ電流、スリット幅等の検討結果から、本法ではTable 1に示す条件で鉛を定量することにした。なお、イットリウム及びリン酸の共存は、検討した範囲では鉛吸光度に顕著な影響を及ぼさなかった。

3.3 鉄鋼分析への適用

本法を鉄鋼試料中の鉛の定量に適用するにあたり、1 mol/L硝酸100 mLに鉛を添加して共沈操作を行い、得られた測定溶液を用いて検量線を作成した。鉛量として0.035 μgから少なくとも1.0 μgまでの範囲で良好な直線関係が得られた。鉛を添加せずに共沈操作を行い、得られた空試験測定溶液の吸光度測定 (n=8) から求めた検出限界 (3σ) 及び定量下限 (10σ) は、それぞれ0.010 μg 及び0.035 μgであった。なお、空試験値の平均値は本法の検出限界以下 (0.008 μg) であった。

得られた検量線を用い、硫酸鉄(II)七水和物あるいは硝酸鉄(III)九水和物を含む1 mol/L硝酸溶液に鉛0.10 μgを添加し、共沈後、鉛及び鉄の回収率を求めた結果をTable 3に示す。鉄量50~500 mgにおいて、鉛の回収率は91.8~108.7%であった。一方、鉄の回収率はいずれも0.1%以下であった。

これらの結果を踏まえ、日本鉄鋼標準試料JSS-519-1鉛快削鋼に含まれる鉛の定量を試みた。本標準試料においては鉛含有率が比較的高いため、本法に供する試料溶液は次のように調製した。標準試料1.00 gを1 mol/L硝酸に加温溶解し、冷却した後、不溶物をろ別し、メスフラスコを用い

Table 4. Results for determination of Pb in JSS 519-1.

Run No.	Found		Certified value / wt%
	Pb ^a / μg	Pb / wt%	
1	0.10 ₀ ± 0.00 ₁	0.097 ₁	0.097
2	0.48 ₈ ± 0.00 ₇	0.097 ₆	

a: Mean ± standard deviation, n=5.

JSS 519-1 (1.00g) was dissolved in 500 mL of 1 mol/L HNO₃. (Run No. 1, 51 μL/100 mL; Run No. 2, 250 μL/100 mL)

Table 5. Results for determination of Pb in iron powder.

Fe Powder / mg	Pb added / μg	Found	
		Pb ^a / μg	Pb / μg/g
100	-	0.14 ₀ ± 0.00 ₆	1.4 ₀
100	0.10	0.24 ₀ ± 0.00 ₄	

a: Mean ± standard deviation, n=5.

て1 mol/L硝酸にて500 mLに希釈した。この溶液の51 μL (Run No. 1)あるいは250 μL (Run No. 2)を1 mol/L硝酸100 mLに添加した。これらを用いて定量した結果をTable 4に示す。いずれにおいても認証値とほぼ一致した値が得られたことから、本法により鉄鋼試料に含まれる鉛を定量することが可能であると考えられる。次いで、試薬メーカーより市販されている鉄粉 (試薬一級) に含まれる鉛の定量を試みた。ここでは、鉄粉100 mgをピーカーにはかり取り、1 mol/L硝酸で加温溶解した後冷却し、1 mol/L硝酸にて約100 mLとした溶液を試料溶液とした。なお溶解後、不溶物は認められなかったため、ろ過は行わなかった。得られた結果をTable 5に示す。試料溶液に鉛0.10 μgを添加して定量したところ、添加量を反映した定量値が得られたことから、本法では検量線法による定量が可能であると考えられる。

4. 結言

リン酸イットリウム共沈法による鉄マトリックスからの鉛の分離条件を決定した。本共沈法において、鉄(II)がpH 3.0以下で低い回収率を示すことを明らかにした。これを利用し、鉄及び鉛を含む試料溶液にアスコルビン酸を添加することにより、鉄共沈量を効果的に抑制し、鉛を定量的に捕集可能であった。沈殿に捕集した鉛は、沈殿を溶解後、共存するイットリウム及びリン酸の影響を顕著に受けることなく、電気加熱原子吸光分析にて定量可能であった。本法における空試験測定溶液の吸光度測定 (n=8) をもとに求

められた検出限界(3 σ)及び定量下限(10 σ)はそれぞれ0.010 μg 及び0.035 μg であった。検量線も鉛量として0.035 μg から少なくとも1.0 μg の範囲で良好な直線となった。本法を日本鉄鋼標準試料JSS-519-1鉛快削鋼及び市販鉄粉(試薬一級)の分析に応用し、好結果を得た。リン酸イットリウム共沈法と電気加熱原子吸光分析とを組み合わせた本法は、定量可能元素が鉛のみであることが難点であるが、その操作は比較的単純であることから、鉄鋼試料中の微量鉛の定量法として有用であると考えられる。

文 献

- 1) 高橋 務, 大道寺英弘: ファーネス原子吸光分析, 学会出版センター, 東京, (1984).
- 2) C.Vandecasteele and C.B.Block: Modern Methods for Trace Element Determination, John Wiley & Sons, Chichester, (1993), 102.
- 3) T.Kobayashi: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 313.
- 4) J.-S.Chen, H.Berndt and G.Tölg: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **344** (1992), 526.
- 5) K.Takada, T.Ashino and T.Itagaki: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 383.
- 6) K.Takada, T.Ashino, T.Itagaki, K.Wagatsuma and K.Abiko: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 1646.
- 7) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 84.
- 8) K.Fujimoto, M.Shimura and S.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 285.
- 9) T.Kageyama, H.Matsumiya and M.Hiraide: *Anal. Bioanal. Chem.*, **379** (2004), 1083.
- 10) K.Oguma: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 534.
- 11) H.Matsumiya, S.Furuzawa and M.Hiraide: *Anal. Chem.*, **77** (2005), 5344.
- 12) S.Kagaya, M.Saiki, Z.A.Malek, Y.Araki and K.Hasegawa: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371** (2001), 391.
- 13) S.Kagaya, M.Saiki, Z.A.Malek, Y.Araki and K.Hasegawa: *J. Ecotech. Res.*, **11** (2005) 165.
- 14) S.Kagaya, Z.A.Malek, Y.Araki and K.Hasegawa: *Anal. Sci.*, **18** (2002), 923.
- 15) S.Kagaya, Y.Hosomori, H.Arai and K.Hasegawa: *Anal. Sci.*, **19** (2003), 1061.
- 16) S.Kagaya, Y.Araki and K.Hasegawa: *Chem. Lett.*, **2000**, 208.
- 17) S.Kagaya, Y.Araki, N.Hirai and K.Hasegawa: *Talanta*, **67** (2005), 90.