

試料迅速電解ガス導入-誘導結合プラズマ発光分光分析法による鉄鋼中リンの定量

相本 道宏*・近藤 裕之*・小野 昭紘*²

Rapid Determination of Phosphorus in Steel by Electrolytic Gas Introduction—ICP-AES Method

Michihiro AIMOTO, Hiroyuki KONDO and Akihiro ONO

Synopsis : Solid steel sample dissolution with electrolysis-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is applicable to multi-elemental analysis of steel by analyzing the elements in the electrolyte. The disk-shaped steel sample is electrolyzed through an electrolysis cell and the electrolyte is introduced into the ICP continuously. However, the sensitivity of phosphorous was not enough practically.

We examined to improve the sensitivity with sample heating and electrolytic gas introduction system. At room temperature, phosphorus exists as PO_4^{3-} ion in the electrolyte, and sensitivity was not enough due to the low efficiency in sample introduction efficiency to the plasma via nebulizer. However when the sample was heated, gaseous PH_3 improved introduction efficiency therefore sensitivity was improved remarkably. When the steel samples taken from steel making process, heated at 80°C , were analyzed with the technique in which generated gas in the electrolysis was introduced to the plasma, the analytical results were in a good agreement with these of the result of the phosphovanadomolybdate spectrophotometric method.

Key words: element analysis; quantitative analysis; electrolytic dissolution; ICP-AES; phosphorus.

1. 緒言

製鋼製錬技術の進歩により、鉄鋼材料中の不純物元素が大幅に低減される一方、スクラップ利用に伴い製鋼製錬での不純物混入の機会は増加しているため、低濃度かつ高精度な濃度レベル管理が重要となっている。

製鋼製錬工程における鉄鋼中の不純物元素の管理分析は、一般にその迅速性と簡便性からスパーク発光分光分析法が用いられているが、分析感度及び精度の点で限界に近づきつつある。例えばPは、鉄鋼の粒界破壊を引き起こす不純物元素として、精錬工程において除去したり、他の元素を添加したりして無害化する必要があるが、定量下限は $5\ \mu\text{g/g}$ であり¹⁾、これ以上の高感度化は難しい。

微量成分を精度よく定量するには、一般に湿式化学分析法を用いた方が感度・精度が良い。一般に、湿式化学分析法では、試料を切削・秤量後、分析目的元素や分析手法に対し適切な酸を用いて分解し、これを正確に定容した上で、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)や誘導結合プラズマ質量分析法、原子吸光度法、あるいは何らかの化学反応を生じさせた上で吸光度法などにより測定する。例えば、JIS G1214に記載のモリブドリン酸抽出分離モリブドリン酸青吸光度法による鉄鋼中のPの定量下限は $3\ \mu\text{g/g}$ である²⁾。更に、フィルタチューブ上への予備濃縮

を取り入れた、フローインジェクション法によるPの定量分析法³⁾など、より手操作を省略し、かつ高感度化するための様々な研究が進んでいる。しかし、こういった手法は、試料の切削・秤量及び酸分解に長時間と煩雑な操作を要し、感度や分析精度、溶液試料の分析操作そのものの迅速性は十分でも、試料採取後から分析結果を得るまでの時間は迅速とは言い難い。

そこで筆者らは、ブロック状の試料の一面を電気分解し、その電解液を連続的にICP-AES法により分析する手法により、試料分解から分析まで迅速に、かつ高精度に試料中の不純物元素の濃度を分析できる試料迅速電解-ICP-AES法を開発し、鉄鋼中のS, Si, Mn, Ni, Cu, Cr, Al, Ti等、ほとんどの元素分析を可能とした^{4,5)}。この手法は、スパーク発光分光分析法の代替として有効活用できる可能性がある。また筆者ら以外でも、同様の手法の検討が鉄鋼中の金属元素を対象に行われている^{6,7)}。しかしPは、室温で電解後、電解液をICP-AESに導入するという分析条件では感度が不十分であった。

試料迅速電解-ICP-AES法によるP分析を高感度化するため、PのICP-AESへの導入効率を向上させることを考えた。Pは電解液中で酸化され、リン酸イオン(PO_4^{3-})態で存在していると考えられるが、これをより導入効率の良いガス態にすれば、より高効率でICP-AESに導入できる。筆者

平成18年6月13日受付 平成18年8月21日受理 (Received on June 13, 2006; Accepted on Aug. 21, 2006)

* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

*² (社)日本分析化学会 (The Japan Society for Analytical Chemistry)

らは以前、試料を電解する際に発生した電解ガス中でPが還元反応によりリン化水素(PH₃)態で抽出できると考え、生成した電解ガスを、発色試薬を含む試験紙に接触させ、試験紙の反射光度変化からのPの定量分析可能性を検討した⁸⁾。そこで本研究でも、Pをガス態であるPH₃態とすれば感度が向上すると考え、ハロゲンランプを用いた加熱電解によりPH₃を生成させ、これを全量プラズマ内に導入する電解ガス導入システムを構築し、Pの高感度分析を検討した。

2. 実験

2.1 装置および実験条件

試料迅速電解装置は、電解液を定流量ポンプで電解セル内に供給し、エアシリンダによって固定されたブロック状試料を作用電極、セル内に組み込まれたグラファイトを対極として電解させる、フローインジェクション方式の分析システムである。筆者らが以前報告した手法は、電解された試料を含む電解液を連続的にICP発光分析装置で分析するものであったが、本研究では、電解温度をコントロール可能とし、また新たに電解ガスを連続的にICP発光分析装置に導入できる電解ガス導入分析システムを構築して、従来の電解液導入法と比較検討した。

まず、鉄鋼試料を電解する装置の概略をFig. 1に示す。電解される試料の表面積は10 mmφ、電極間の間隙は1 mmで、電解セルの内容積は約80 μLとした。参照電極には飽和Ag/AgCl電極を用いた。また、試料固定用エアシリンダ部に取り付けられた150 Wのハロゲンランプを試料に照射することにより電解セルを加熱し、電解時の昇温を可能とした。この装置により電解された鉄鋼試料は、電解液及び電解ガスが混合した状態で細管を通り気液分離部分に連続的に送られる。

次に、電解液及び電解ガスを気液分離し、ICP発光分析装置に導入する部分の模式図をFig. 2に示す。(a)は、筆者らが以前開発した電解液導入システムである。気液が混合した状態を一度開放系とし、電解ガスを逸散させた後

に電解液のみをICP発光分析装置のネブライザで連続的に吸引し分析するものである。(b)は今回開発した、電解時に発生する電解ガスをプラズマトーチ内に導入するための電解ガス導入システムである。気液分離部分は閉鎖系で、電解時に生成したガス全量を連続的に直接プラズマトーチ内に導入する。ガス導入には、キャリアガスとして流量1.0 L/minのArを外部から供給した。

使用した分析システムの配管やジョイント類は全てポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製とし、配管には内径が1 mmφのものを用いた。

ICP発光分析装置として、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製SPS1700VRを用いた。この装置は波長走査型であるが、分光器を2台有しており、一方でFe、もう一方でPを測定することにより、2元素を同時に測定することが可能であるため、得られたPの信号強度をFe濃度で規格化することが可能である。

電解液は、6 M HClの組成のものを用いた。電解液流量は5 mL/minとし、電解電流は1.5 Aの定電流電解(電流密度1.9 A/cm²)で行った。この条件で電解すると、クーロン量から電解液中に約0.5%のFeが電解されることが計算できるが、実際に電解液中のFe濃度は約0.5%となる。また、電解せず電解液のみを送液した場合の電解液中のFe濃度は、室温では0.01%以下、80°Cで加熱電解した場合で

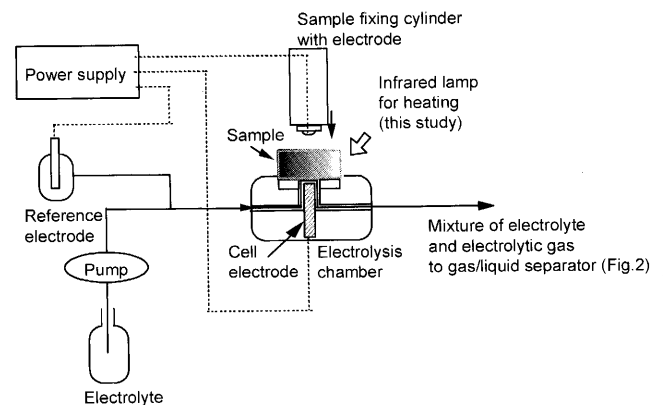


Fig. 1. Flow injection manifold for steel sample electrolysis.

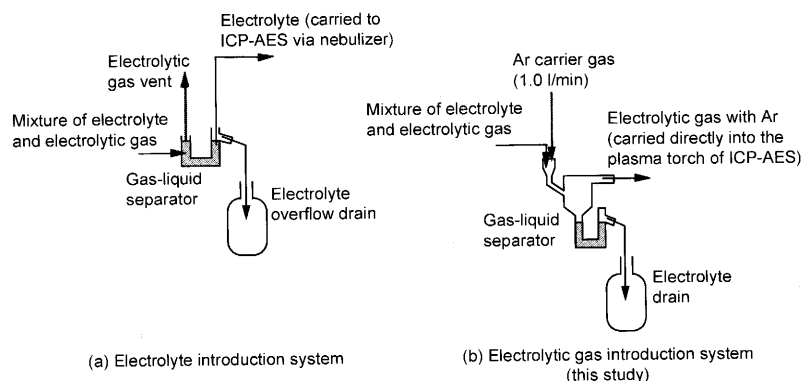


Fig. 2. Schematic of gas-liquid separator for sample injection to ICP-AES.

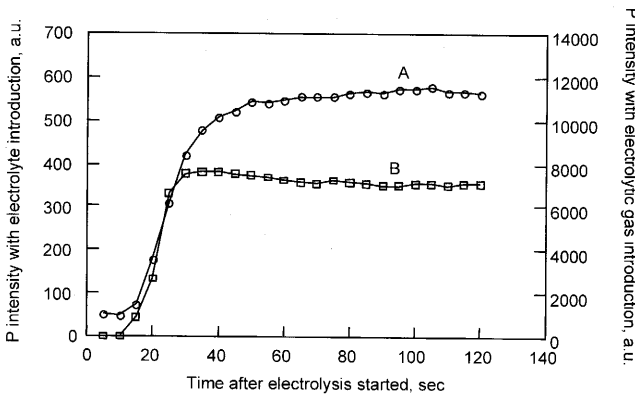


Fig. 3. The relationship between the time after starting electrolysis and the phosphorus emission signal intensity of ICP-AES with the electrolyte introduction system and electrolytic gas introduction system. A: P intensity with electrolyte introduction, B: P intensity with electrolytic gas introduction.

Table 1. ICP-AES condition.

| | |
|---------------------------|---|
| Element (Analytical line) | : P(178.3 nm) |
| | : Fe(234.4 nm) |
| RF power | : 1.20 kw |
| Ar carrier gas pressure | : 1.0 kg/cm ² |
| Ar plasma gas flow rate | : 16.0 l/min |
| Integration time | : 65sec to 85sec since electrolysis started |

も0.1%程度であることから、試料の分解は電解によるものが支配的であり、かつ電流がロスなく電解に用いられていることを確認している。

ICP発光分光分析装置の分析条件をTable 1に示す。また、電解開始からの時間とPの信号強度の関係をFig. 3に示す。電解液を導入した場合には、電解開始後約20秒後にPの発光スペクトルが観察され始め、60秒で安定する。電解ガス導入では同様に約20秒でPの信号が検出されるが、電解液導入時よりも早く約30秒で安定となる。これは、電解液をネブライザで吸引し、スプレーチャンバで噴霧してプラズマに導入するよりも、キャリアガスにより直接プラズマ内に導入する方が短時間であるからだと考えられる。ただし本研究では、電解液導入時、電解ガス導入時ともに、電解開始後65秒から20秒間の信号を積分した。

2.2 試料

検量線用の標準物質として、(社)日本鉄鋼協会鉄鋼認証標準物質 (JSS 1001-1, JSS 1002-1, JSS 1003-1及びJSS 1004-1)を用いた。これらの標準物質中のPの認証値は30~300 µg/gである。試料は分析面を研磨後、分析に供した。

3. 結果と考察

3.1 電解液導入時の電解温度の影響

まず、Fig. 2(a)に示した、電解液導入システムによる検

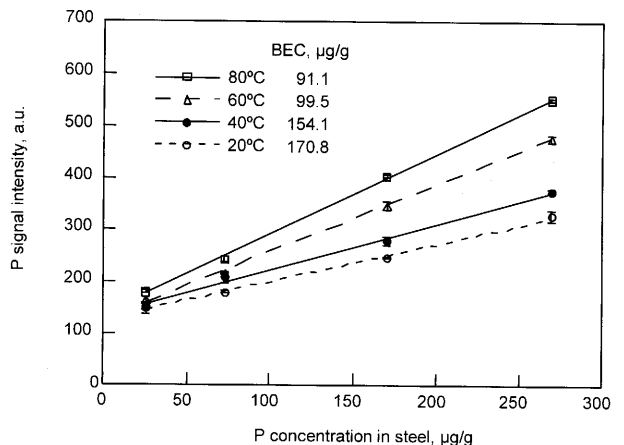


Fig. 4. Calibration curve of P by electrolyte introduction.

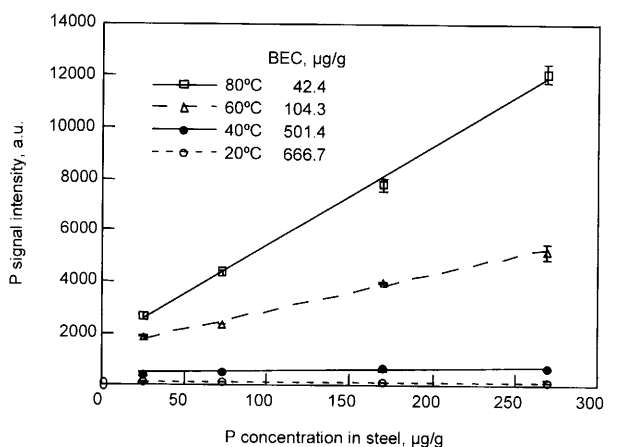


Fig. 5. Calibration curve of P by electrolytic gas introduction.

量線をFig. 4に示す。分析の繰り返し数はn=3である。試料を従来の分析条件である室温(20°C)で電解した場合には、BEC値 (Background Equivalent Concentration, バックグラウンド相当濃度)が170.8 µg/gであるが、80°Cで加熱電解すると検量線の傾きはほぼ2倍になり、BEC値は91.1 µg/gと半分程度まで向上する。

3.2 電解ガス導入時の電解温度の影響

Fig. 2(b)に示した、電解ガス導入システムを用いた場合の検量線をFig. 5に示す。分析の繰り返し数は、電解液導入と同様n=3である。20°Cではほとんど信号は得られない。しかし、60°C以上の加熱電解で検量線は良好な直線性を示し、80°Cに加熱した場合BEC値は、42.4 µg/gまで向上する。信号強度は、電解液導入時と比較して約20倍の強度が得られているが、同様に検量線のバックグラウンドも上昇している。これは、電解時に発生するH₂等のガスがICP内に導入され、プラズマの状態が通常の溶液導入時と比べ変化したためだと推定される。

3.3 昇温による感度向上のメカニズム

試料の昇温によるPの感度向上のメカニズムを考察した。Pは、通常固溶して鉄鋼中に存在している。室温での

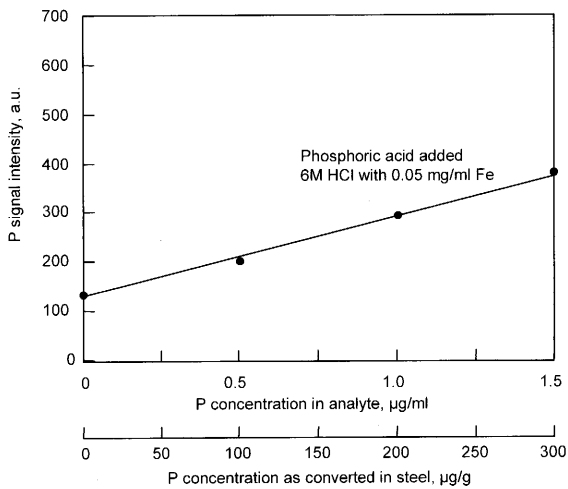


Fig. 6. Calibration curve of P by phosphoric acid added solution.

電解では、Pはそのまま酸化されて PO_4^{3-} 態となるか、電解液中で発生期のHと化合して PH_3 態となるものの速やかに酸化され PO_4^{3-} になると考えた。一方、加熱電解時には PH_3 態の生成が支配的となり、また電解液中でも酸化されずに PH_3 態で溶存しているのではと考えた。

Fig. 6に、6M HCl溶液にFe 0.5%を共存させ、これに室温で H_3PO_4 を添加して作製した溶液による検量線を示す。この条件で、鉄鋼中に存在する他元素の分光干渉はほとんどなく、また室温では PO_4^{3-} がマトリクスである6M HCl中で PH_3 に還元され、逸散することはないことを確認している。 PO_4^{3-} を用いた検量線が、20°Cで鉄鋼標準試料により作製した検量線とほぼ一致することから、室温電解時には、電解されたPの多くは酸化され、電解液中に PO_4^{3-} 態で存在していると考えられる。

また、6M HClのかわりに、7M HNO_3 を電解液として用いて同様の条件で電解を試みた。 HNO_3 は、HClに比べ酸化力が強く、 PO_4^{3-} を PH_3 に還元するとは考えにくい。この電解液による電解では、室温での電解ガス中のPはほとんど検出されない。しかし、加熱電解すると、6M HCl電解時よりも少量ではあるが、電解ガス中のP濃度は温度の上昇に伴い増加する。即ち、加熱により PH_3 の生成量が増加したため、一部は PO_4^{3-} 態に酸化せずに PH_3 態で電解ガス中に残留していること考えられる。このことから、Pは加熱電解時には、多くが電解時の発生期の水素により PH_3 態として生成し、この PH_3 が酸化されて PO_4^{3-} 態となると考える。

室温時の電解液導入では、Pは PO_4^{3-} 態でプラズマ内に導入されるが、一般に、ネブライザやスプレーチャンバでのロスにより、溶液のプラズマへの導入効率は高々10%程度であるため、 PO_4^{3-} 態のままでの感度向上は難しい。

また、電解ガス導入システムを用いてもPの感度が悪いことから、 PH_3 は生成量が少ないか、生成しても多くが電解液中で速やかに酸化され PO_4^{3-} 態となると思われる。

Table 2. Determination of phosphorus in steel utilizing electrolytic gas introduction system.

| Sample | P, µg/g | |
|---------|----------------------|------------------|
| | Conventional method* | This study (n=3) |
| Steel A | 32 | 32.5±2.4 |
| Steel B | 48 | 46.9±3.0 |
| Steel C | 58 | 57.1±3.4 |
| Steel D | 120 | 119.1±5.2 |
| Steel E | 181 | 182.2±4.8 |

*: Phosphovanadomolybdate spectrophotometric method (JIS G1214-1998).

よって、室温条件では、電解液導入時、電解ガス導入時とも相対的に感度は悪くなる。

しかし、加熱電解により PH_3 の生成が促進されると、酸化されずに電解液に溶存するか、あるいは気化して電解ガス中にそのまま留まる。このため、電解液導入時にはネブライザ噴霧時にガス化して効率的にプラズマ内に導入され、また電解ガス導入時にはガス中に PH_3 がより多く存在し、これが直接プラズマ内に導入されるため、感度が向上すると考えられる。

電解ガス導入時の電解温度の上昇は、ガス態の PH_3 の生成によってプラズマへの導入効率を向上させることを可能とするが、 H_2 等のガスの生成の影響によるバックグラウンドの増加に伴う感度低下をもたらす。しかし、BEC値が向上しているのは、 PH_3 生成による感度向上の効果の方が大きいためである。

また、2・1項でも述べた通り、加熱により電解液として用いている6M HCl溶液そのものによる鉄鋼試料の分解作用も少しではあるが増大するため、これも感度向上に寄与していると思われる。

3・4 実試料定量結果

最もBECが良好であった80°Cの加熱電解条件で、電解ガスをICPに導入する方法で5種の実試料を定量した。鉄鋼試料は直径約30mmφ、高さ20mmの円柱状の形状とし、底面を研磨して分析に供した。結果をTable 2に示す。結果は従来法であるJIS G1214に記載のモリブドバナドリル酸抽出吸光光度法による分析結果とよく一致した。P濃度が32 µg/gの場合、相対標準偏差(n=3)が7%であった。

4. 結言

筆者らが以前に構築した試料迅速電解-ICP-AES法に、新たに加熱電解および電解ガス導入システムを加え、鉄鋼中のP分析の高感度化を検討した。実試料5種の分析結果は従来法結果と良好な一致を示した。測定に要する時間は1試料につき約2分程度と迅速であり、スパーク発光分析法と比較しても遜色ない。また、本手法は試料の秤量、分解など手操作の必要もなく簡便であり、自動化など実機への適用が容易である。

本法の大きな特徴は、試料の分解を、通常の切削粉状試料の酸分解ではなくブロック状試料のまま電解で行うという点である。その結果、湿式化学分析法の感度、精度を維持しつつ、従来法では得られなかった簡便性、迅速性を獲得したという点で進歩性の高い技術となった。しかし、分解の方法が酸分解ではなく電解であるため、従来では考えられなかった効果もあわせもっている。

その一つが、電解時における水素の発生である。電解を行った場合、発生期の水素は試料中のPと素早く結合し、水素化物である PH_3 を形成すると考えられる。しかしすぐに酸化されて PO_4^{3-} 態となり、溶液中に留まってしまうため、プラズマへの導入効率の問題から、感度・精度が悪いという欠点があった。このため、我々は様々な検討を行い、以下のような方策を見いだした。

(1) 加熱電解により PH_3 の一部が電解液中に溶存するため、電解液導入システムでのネブライザ噴霧時に溶存 PH_3 がガス化し効率的にプラズマへ導入されるため高感度化(BEC 91.1 $\mu\text{g/g}$)。

(2) 加熱電解により生成した PH_3 を、ガス態のまま電解ガス導入システムを用いて直接プラズマに導入して高感度化(BEC 42.4 $\mu\text{g/g}$)。

以上に示したように、本法により鉄鋼中のPを迅速かつ高感度・高精度に測定することが可能となった。また、発生する PH_3 は人体に対し有毒であるが、電解ガス導入による分析を行えば、発生した PH_3 は閉鎖系でプラズマ内に全量導入されるため、仮にPを高濃度に含有する試料を分析

したとしても分析者に対して影響を及ぼさない、安全な分析法である。更に本法は、SnやTe, Asなど、水素化物生成元素を高感度に分析できる可能性を有しているため、今後の検討次第では製鉄業における将来のスクラップ利用拡大にともなうトランプエレメントの混入の管理にも活用できる可能性がある。

本検討で用いた分析システムは、鉄鋼材料中の様々な元素を分析するための試料迅速電解装置として(株)堀場製作所により実用化され、新日本製鐵(株)にて製鐵所における工程管理分析に実用化された実績を有する。

本研究を進めるにあたり、元・(株)堀場製作所の植村健氏、元・新日本製鐵(株)先端技術研究所の千葉光一博士(現:(独)産業技術総合研究所)、佐藤真樹博士(現:東邦チタニウム(株))には、様々なご助言を頂きました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) JIS G 1253, 2002.
- 2) JIS G 1214, 1998.
- 3) K.Watanabe, H.Goto and M. Itagaki: *ISIJ Int.* **43** (2003), 1767.
- 4) H.Kondo, A.Ono, T.Uemura and T.Minami: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 777.
- 5) H.Kondo, M.Aimoto, A.Ono and K.Chiba: *Ana. Chim. Acta*, **394** (1999), 293.
- 6) K.Ogle and S.Weber: *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000), 1770.
- 7) D.Goltz, M.boileau and G.Reinfelds: *Spectrochim. Acta*, **58** (2001), 855.
- 8) Y.Hayakawa, A. Ono, T.Tanaka, A.Mizuike and M.Midorikawa: *CAMP-ISIJ*, **56** (1994), 174.