

鉄鋼中トランプ元素のICP発光およびバックグラウンド強度に及ぼす主成分鉄の影響並びに鉄除去の効果

高田 九二雄*・芦野 哲也*・庄子 勉*・板垣(佐藤) 俊子*・我妻 和明*

Effect of the Matrix Element on the Determination of Tramp Elements in Iron and Steel by ICP-OES:
The Usefulness of the Matrix Removal

Kunio TAKADA, Tetsuya ASHINO, Tsutomu SYOJI, Toshiko ITAGAKI (SATO) and Kazuaki WAGATSUMA

Synopsis : On the determination of tramp elements (As, Bi, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn) in iron and steel with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), emission intensities of analytical atomic lines of these elements, background emission intensities, and degree of the spectral overlapping between the matrix and analyte elements were compared in the presence and the absence of an iron matrix. The presence of an iron matrix caused the gradual decrease in the emission intensities of the analytes and the increase in the background emission. Therefore sample weight must be controlled on chemical analysis. When the atomic lines of iron lay near to (or just on) the analytical atomic line, the line was not practically available. In order to overcome the problems described above, it was effective that the analytical elements were chemically separated from the iron matrix. By the chemical separation, the detection limits of tramp elements were drastically improved, e.g., from 1–10 ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) levels to 0.01–0.1 ppm levels.

Key words: ICP-OES; iron and steel; tramp elements (As, Bi, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn); emission intensity; chemical separation; detection limit.

1. はじめに

近年、鉄および鋼について、高純度化や析出物の微細化などによって新しい特性を発現させるための研究が推し進められており、それと並行して、資源活用および環境保護の見地から鉄鋼スクラップ材の再生・再利用のための研究が進んでいる。鉄鋼材料の特性は、材料を構成する主成分元素および微量に含まれる元素の種類と含有率、並びに材料組織によって決まることは広く知られている。これらを考慮すれば、スクラップ材を使用することによって鉄鋼材料特性を劣化させるトランプ元素 (As, Bi, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn など) が混入することは好ましくない。従って、鉄鋼材料中のこれらトランプ元素量を定量することは鉄鋼材料を評価する上で必要な事柄である。鉄鋼中の微量トランプ元素は、通常、電気加熱原子吸光法 (ET-AAS)¹⁾、ICP発光分光分析法 (ICP-OES)²⁻⁴⁾、ICP質量分析法 (ICP-MS)^{5,6)} など、定量性があり、高感度な化学分析法によって定量される。

本報告では、これらトランプ元素を、同一試料溶液から同時分析でき、検量線の直線範囲が広く、測定条件設定が比較的簡単で、広く普及している ICP-OES によって定量することとし、トランプ元素の 1 ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) レベル、ないしはそれ以下の含有率を定量することを目的とする。

ICP-OES の発光スペクトルは、共存元素のスペクトルの

重なりや、試料の主成分元素の共存による発光強度低下およびバックグラウンド発光増大などによって大きく影響を受けることが良く知られている。ここでは、鉄鋼中のこれらトランプ元素の発光スペクトルおよび発光強度が、試料の主成分である鉄の共存によってどのように影響を受けるかを検討した。そして、主成分の鉄を除去した場合としない場合の定量下限を比較し、微量元素を定量する上での主成分鉄除去の優位性が確認できたので報告する。

2. 実験

2.1 装置

ICP発光分光分析装置 (ICP-OES) および分析条件を Table 1 に示す。

2.2 標準溶液

高純度金属としてのヒ素、ビスマス、銅、マンガン、鉛、アンチモン、スズ、亜鉛を、それぞれ 0.100 g ずつ 0.1 mg の桁まで量り取り、それぞれを石英ビーカーに入れる。塩酸 15 mL および硝酸 5 mL を入れ、時計皿で蓋をし、穏やかに加熱してそれぞれの金属を溶解する。常温まで冷却した後、ヒ素、ビスマス、銅、マンガン、鉛、亜鉛は蒸留水で正確に 100 mL とする。アンチモンは硝酸 (1+1) で正確に 100 mL とし、スズは塩酸 (1+1) で正確に 100 mL とする。

Table 1. Instrumental and analytical conditions of ICP optical emission spectrometry.

Instrument	IRIS Advantage DUO (Thermo Elemental Co.Ltd.)		
Radio frequency(RF)	27.12 MHz		
RF power	1.35 kW		
Torch	Long-torch(77 mm length)		
Plasma gas	15 L min ⁻¹		
Auxiliary gas	0.5 L min ⁻¹		
Nebulizer gas	24 psi(1.6×10 ⁵ Pa)		
Grating	Echelle type		
Resolution	<0.005 nm (at 200 nm) <0.01 nm (at 400 nm) <0.02 nm (at 600 nm)		
Detector	CID (Charge injection device)		
Introduction of sample solution	1.85 mL min ⁻¹		
Observation of emission	Axial view		
Signal integration time	30 sec		
Wavelength(nm)			
As I 189.042	As I 193.759	Bi I 223.061	Cu I 327.396
Mn II 257.610	Pb I 216.999	Sb I 206.838	Sb I 217.581
Sn II 189.989	Zn II 202.551	Zn I 213.856	

これらを原液とし、必要に応じて、使用直前に蒸留水で希釈して使用する。

2.3 分析試料溶液調製

2.3.1 共存鉄の影響検討用溶液

調製した各元素の標準溶液から、元素量がそれぞれ0~10mgとなるようにビーカーに計り取り、これらに鉄量が0~2gとなるように加える。元素溶液の計り取り量は元素の種類によって異なる(ICP-OESで使用する発光スペクトル線強度によって判断する)。塩酸15mLと硝酸5mLおよび蒸留水20mLを加え、時計皿で蓋をしてから加熱して鉄を溶解する。放冷後、蒸留水で正確に100mLとする。

2.3.2 4-メチル-2-ペンタノン抽出分離法³⁾

鉄1.0gを5個のビーカーに計り取り、ピスマス、銅、マンガン、鉛、亜鉛の標準溶液を、それぞれの元素が0~1mgの間に段階的に変化するように5点添加する。これに、塩酸-硝酸-水(1+1+2)の混酸20mLを加え、時計皿で蓋をする。穏やかに加熱しながら鉄を溶解する。分解後引き続き加熱し乾固にする。冷却後、塩を塩酸(5.4~7M)10mLで溶解し、分液ロートに移す。4-メチル-2-ペンタノン50mLを加え、激しく振り混ぜ、鉄を有機相に抽出する。静置し、有機相と水相の二相に分離後、水相をビーカーに移し、加熱乾固する。塩を硝酸1mLで溶解し、蒸留水で正確に25mLとする。これについて、ICP-OESで測定する。

2.3.3 二酸化マンガン共沈分離法⁴⁾

鉄1.0gを5個のビーカーに計り取り、ヒ素、アンチモン、スズの標準溶液を、それぞれの元素が0~1mgの間に段階的に変化するように5点添加する。これに、硝酸(1+1)20mLを加え、時計皿をしてから穏やかに加熱し溶解する。溶解残渣がある場合はろ過(ろ紙5C)をして除く。ろ液について、約150mLとなるように蒸留水を加える。硝酸マンガン(II)溶液(Mnとして10mg)を添加し、煮沸するまで加熱する。加熱を止め、引き続き過マンガン酸カリウム溶液[Mn(VII)として20.9mg]を添加することで酸化

マンガン(IV)の沈殿が生成する。これを30分以上放置する。生成した沈殿と共に溶液中の微量ヒ素、アンチモン、スズなどが共沈捕集される。沈殿をろ紙5Cでろ過し、捕集する。沈殿はろ紙と共に混酸(硝酸2容+硫酸1容)12mLで加熱分解する。引き続き加熱によって硫酸の白煙を発生させた後、放冷し、蒸留水で正確に25mLとする。これについて、ICP-OESで測定する。

3. 結果

3.1 鉄共存による発光強度

スズ10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ を含む溶液中に鉄0~20 mg mL^{-1} を共存させた時のスズのイオン線SnII 189.989nmの発光スペクトルをFig. 1(A)に示す。Fig. 1(A)に見られるように、鉄の共存量の増加と共にスズの発光強度が減少する一方、SnII 189.989nmスペクトル近傍のバックグラウンド強度が増大する。Fig. 1(B)にスズが存在しない場合のバックグラウンドスペクトルを示す。SnII 189.989nm位置および近傍に輝線スペクトルは認められないが、全体的にバックグラウンド強度が鉄量の増加と共に強くなる。これらの様子を、共存する鉄量とSnII 189.989nmの発光強度の関係及びバックグラウンド強度の関係としてFig. 2に図示する。発光強度の減少の割合及びバックグラウンド発光強度増大の変化の割合は鉄濃度が低いほうが顕著である。

これらから、ICP-OESで化学分析する場合、検量線作成溶液中に、分析試料とかなり近似した量の主成分の鉄を共存させる必要があることが分かる。または、分析元素を鉄から分離することで、鉄共存の増加によるスペクトル発光強度の減少、およびバックグラウンド強度増大の影響が除去できることが分かる。

3.2 共存元素の近接発光線重なりによる影響

鉛10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ を含む溶液中に鉄を0~20 mg mL^{-1} 共存させた時の鉛の原子線PbI 216.999nmのスペクトルをFig. 3(A)に示す。Fig. 3(A)から、PbI 216.999nmのスペクトル

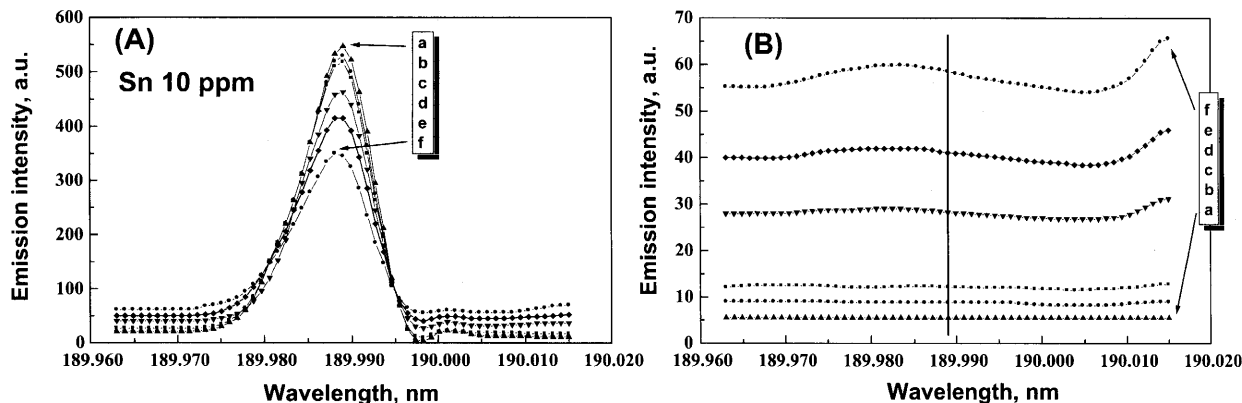


Fig. 1. Effect of quantity of iron on tin ionic emission spectrum Sn II 189.989 nm and background emission spectrum. (A) (Sn 1000 $\mu\text{g}+\text{Fe}$)/100 mL. (B) Fe/100 mL. Quantity of iron (g/100 mL): a; 0–0.01, b; 0.05, c; 0.1, d; 0.5, e; 1.0, f; 2.0.

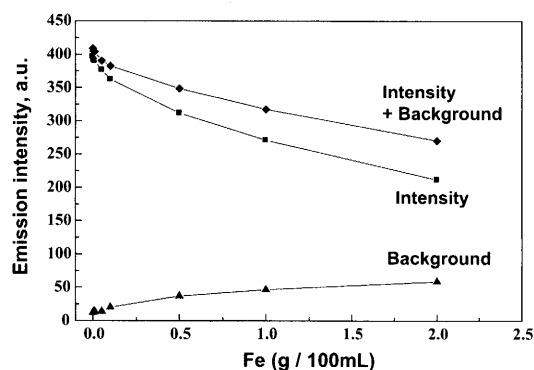


Fig. 2. Emission intensity (I) of Sn II 189.989 nm and background emission intensity (BG) of iron as main component in sample.

ピークが鉄共存量の増加とともに短波長側にシフトしていくように見える。これは、Pb I 216.999 nm スペクトルに近接した鉄のスペクトル Fe 216.995 nm の存在 [Fig. 3(B)] の影響によるものである。しかし、鉛 $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ に対して鉄 $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ 以下であれば鉛シグナルの検出が可能であることが見て取れる。この値は、鉄中の鉛含有率 1% 以上の試料の鉛分析は鉄共存のまま可能であることである。実際の鉄鋼試料では、鉛はこのような高含有率でないことから、実試料への適用は不可能である。従って、定量元素を鉄から分離しない限り鉛の定量はできないことを示している。

3.3 重複する発光スペクトルの影響

亜鉛 $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ を含む溶液中に鉄を $0\sim 20 \text{ mg mL}^{-1}$ 共存させた時の亜鉛のイオン線 Zn II 202.548 nm, Zn II 206.200 nm, 及び原子線 Zn I 213.856 nm の 3 本を測定した。この中で、Zn I 213.856 nm の測定例を Fig. 4 に示す。亜鉛の発光強度が鉄量の増加と共に低下する現象 [Fig. 4(A)] は Fig. 1(A) に示した Sn II 189.989 nm の場合と同じである。

しかし、Fig. 4(B) に示すように、鉄は存在するが、亜鉛を添加していない溶液からも、Zn I 213.856 nm とまったく同じ波長位置に比較的強いシグナルが検出された。亜鉛の他の 2 本のスペクトル線についても強度は弱いと同じよう

にスペクトルピークが検出された。亜鉛を添加していない溶液からのスペクトルピークは、使用した鉄中の不純物亜鉛によるシグナル (つまり、ブランクシグナル)、および主成分元素である鉄に基因する亜鉛と同じ波長の発光シグナルであることが考えられる。このことから、亜鉛の入っていない溶液からの発光シグナル強度を、亜鉛の入っている溶液からの発光シグナル強度と比較し、ブランク溶液のシグナル強度を亜鉛量に換算した。その結果を Table 2 に示す。Table 2 から分かるように、Zn I 213.856 nm における亜鉛換算値はきわめて大きい。

ここで、鉄共存による亜鉛スペクトルの発光強度の変化を、3 本のスペクトル線について比較し、その結果を Fig. 5 に示す。スペクトル Zn I 213.856 nm は Zn II 202.548 nm および Zn II 206.200 nm に比べ発光強度減少の割合が小さいことから、鉄共存量増加の影響を受けにくいように見える。しかし、これは、Table 2 の結果とあわせると、共存する鉄スペクトルの重なりにより、発光強度が上乘せされていることによるためと考えられる。MIT 波長表によれば、Zn I 213.856 nm と共に近接している鉄の原子線 Fe I 213.859 nm が記載されており、その影響が出ているものである。このような場合は、測定装置で解決できない問題であることから、鉄が共存する溶液では亜鉛スペクトル線 Zn I 213.856 nm を使用しないことである。使用する場合は、測定溶液から鉄を除去しておく必要がある。測定溶液から鉄を除去するためには、化学分離が使われる。化学分離は、ICP 発光スペクトル測定においては重要な操作である。

3.4 化学分離による鉄スペクトル除去効果

化学分離によって鉄を除去することで発光スペクトルピークを検出できる例を Fig. 6 に示す。スペクトル (A) は鉄が存在した場合であり、アンチモンの原子線 Sb I 217.581 nm の発光スペクトルは検出できない。しかし、酸化マンガン (IV) 共沈分離によって大部分の鉄を除くことで発光スペクトルピークが検出できるようになる [スペクトル (B)]。但し、これは、溶液容積 100 mL のものを 25 mL に濃縮した溶液である。主成分の鉄を除くことで測定溶液

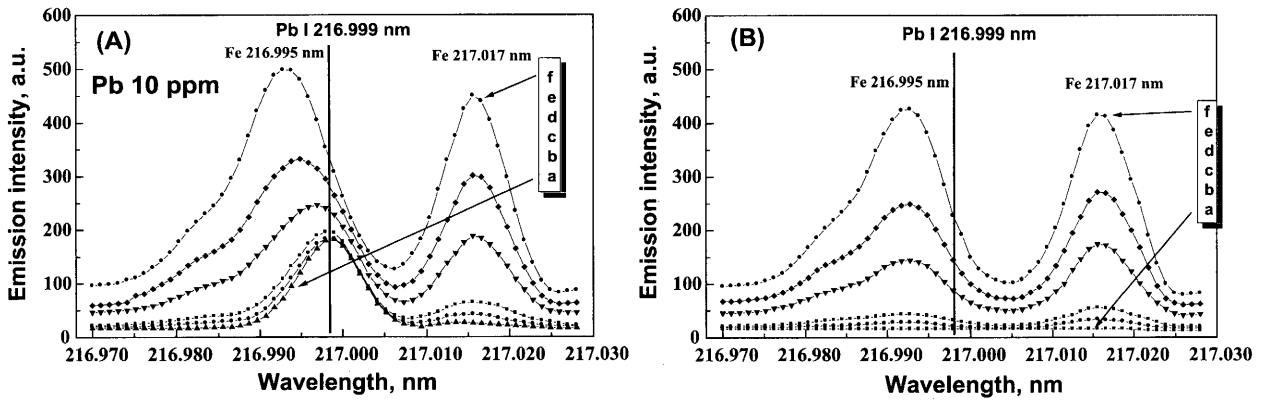


Fig. 3. Effect of quantity of iron on lead atomic emission spectrum Pb I 216.999 nm and background emission spectrum. (A) (Pb 1000 $\mu\text{g} + \text{Fe}$)/100 mL. (B) Fe/100 mL. Quantity of iron (g/100 mL): a; 0–0.01, b; 0.05, c; 0.1, d; 0.5, e; 1.0, f; 2.0.

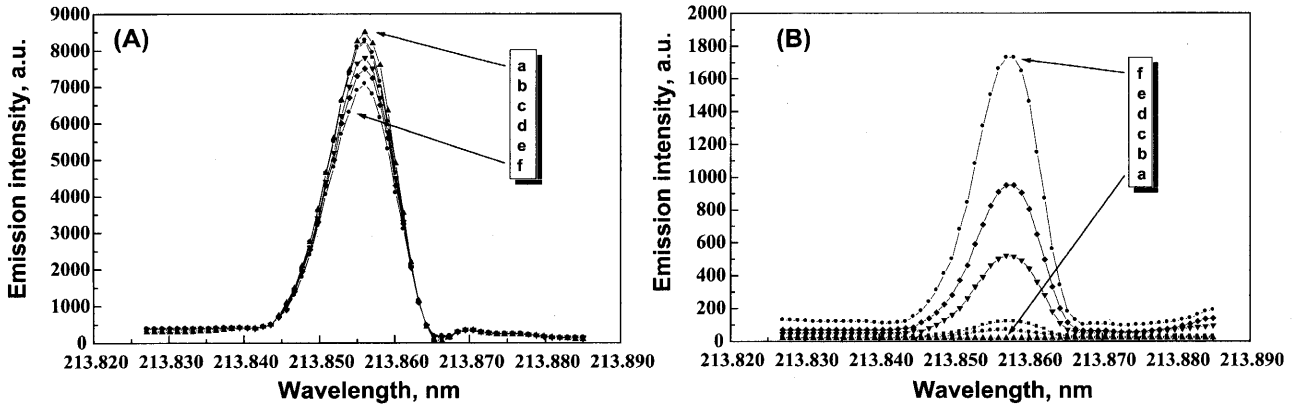


Fig. 4. Effect of quantity of iron on zinc atomic emission spectrum Zn I 213.856 nm and background emission spectrum. (A) (Zn 1000 $\mu\text{g} + \text{Fe}$)/100 mL. (B) Fe/100 mL. Quantity of iron (g/100 mL): a; 0–0.01, b; 0.05, c; 0.1, d; 0.5, e; 1.0, f; 2.0.

Table 2. Zinc concentration corresponding to intensity of blank value of zinc spectrum.

Coexistence of iron [g/100 ml]	Zinc concentration corresponded [$\mu\text{g g}^{-1}$]		
	Zn II 202.548	Zn II 206.200	Zn II 213.856
0.5	32	15	125
1.0	35	14	131
2.0	41	14	149
Average	36	14	135

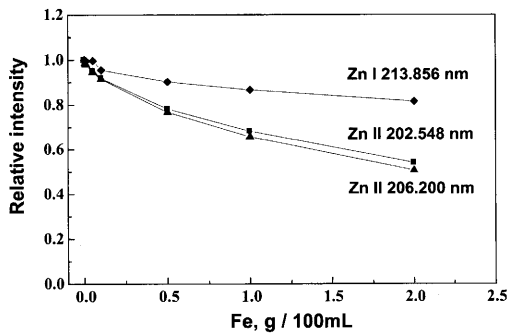


Fig. 5. Effect of quantity of iron on relative emission intensities of zinc atomic emissions and background emission.

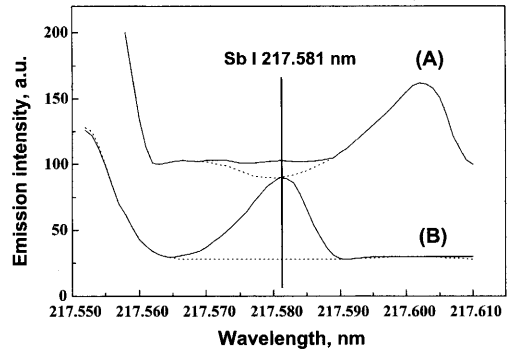


Fig. 6. Antimony ionic emission spectra Sb II 1217.581 nm with and without separation by manganese oxide(IV) coprecipitation. (A) Solid line; (Sb 50 $\mu\text{g} + \text{Fe}$ 1 g)/100 mL, dotted line; Fe 1 g/100 mL. (B) Solid line; (Sb 50 $\mu\text{g} + \text{Fe}$ 0.008 g + Mn 0.018 g)/25 mL, dotted line; (Fe 0.008 g + Mn 0.018 g)/25 mL.

Table 3. Detection limits with and without separation of trace elements from major element (Fe).

Element	Detection limit [$\mu\text{g g}^{-1}$]			
	ICP-OES		ET-AAS	
	Without separation*	With separation	Without separation*	With separation
As	2	0.3 ^{b)}	-	-
Bi	3	0.01 ^{a)}	2~4	0.1 ^{a)}
Cu	-	0.1 ^{a)}	-	-
Mn	-	0.02 ^{a)}	-	-
Pb	70	0.06 ^{a)}	1~2	0.01 ^{a)}
Sb	3	0.2 ^{b)}	-	-
Sn	1	0.3 ^{b)}	0.3	-
Zn	20	0.1 ^{a)}	-	-

a): Extraction with 4-methyl-2-pentanone
 b): Coprecipitation with MnO_2
 *: Iron sample in solution, 10 mg ml^{-1}

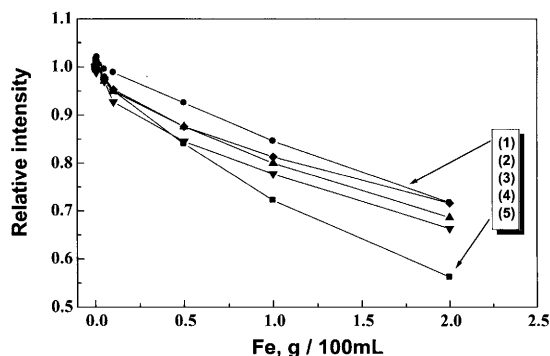


Fig. 7. Relative emission intensities of yttrium in presence of iron as main component in sample. Spectral line (nm): (1); Y II 324.228, (2); Y II 377.433, (3); Y II 360.073, (4); Y II 371.030, (5); Y II 224.306.

の濃縮を容易に行うことができる。このように、発光スペクトル測定においては共存する主成分元素（ここでは鉄）を分離することが重要となることが多い。

3.5 内標準元素としてのイットリウム

ICP-OES測定では、試料溶液の送液・噴霧やアルゴンプラズマの揺らぎなどの関係で、発光スペクトル強度の経時変化が発生する。それを補正するために内標準法という測定技術が広く使用されている。内標準元素として、イットリウムが広く用いられている^{2,7)}。そのイットリウムの内標準線として使用する5本の発光スペクトル強度について、鉄共存による影響を測定した。結果をFig. 7に示す。これらの結果は、Fig. 2および5と類似した挙動であることを示している。イットリウムおよび分析元素のスペクトルが鉄の共存に対して強度減少挙動が類似していることは、内標準元素としての役割を担う条件を備えていると判断できる。

3.6 化学分離有無による検出限界の比較

ICP-OES測定において、主成分元素の共存の有無で定量元素の発光スペクトル強度が変化し、また、バックグラウンド強度や近接するスペクトル線の重なりによる影響が変化することを述べた。従って、鉄試料中の主成分の鉄と定量元素を化学分離した場合としない場合での検出限界を求め、その結果をTable 3に示す。但し、マンガンはトランプ元素ではないが、トランプ元素との比較のために測定を

行った。検出限界は、ブランク溶液を5個用意し、測定値の標準偏差の3倍相当 (3σ 相当) の値で表記した。Table 3から、定量元素を試料の主成分である鉄から分離することによって検出限界が低濃度域に拡大できることが明らかである。

分析方法による検出限界の値を比較するために、Table 3にET-AASによる値を合わせて示す。ET-AASにおいても、定量元素と試料主成分鉄の分離の効果は大きいことが分かる。

4. まとめ

鉄鋼中のトランプ元素をICP-OESによって定量するために、試料主成分である鉄の共存による発光強度、バックグラウンド強度、スペクトル線の重なりなどによる影響を系統的に検討した。その結果、鉄共存により定量元素の発光強度の低下、バックグラウンド発光強度増大、鉄の近接線のスペクトル重なりによる誤差などが生じた。これらの影響を除去するためには、化学分離によって定量元素を主成分の鉄から分離することが必要である。分離によって主成分鉄が無くなることによって測定溶液の容量を蒸発濃縮などで濃縮できる。これによる定量元素濃度増大の効果もあり、更に微量元素測定が可能となる。このように、ICP-OES測定において化学分離することで $0.01 \sim 0.1 \text{ ppm}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$) オーダーの微量元素の検出が可能であった。

文 献

- 1) JIS G 1257: 鉄および鋼—原子吸光分析法, 日本規格協会, (1994). JIS G 1257: (追補2), 日本規格協会, (2000).
- 2) JIS G 1258: 鉄および鋼—誘導結合プラズマ発光分光分析法, 日本規格協会, (1999).
- 3) T.Itagaki, K.Takada, K.Wagatsuma and K.Abiko: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 890.
- 4) T.Itagaki, K.Takada, K.Wagatsuma and K.Abiko: *Materiaux Techniques—No. Hors SERIE*, December, (2003), 26.
- 5) T.Ashino, K.Takada, K.Wagatsuma and K.Abiko: *Materiaux Techniques—No. Hors SERIE*, December, (2003), 31.
- 6) JIS K 0133: 高周波プラズマ質量分析通則, 日本規格協会, (2000).
- 7) JIS H 1307: アルミニウムおよびアルミニウム合金の誘導結合プラズマ発光分光分析法, 日本規格協会, (1993).