

イオン交換吸着-イオン対溶離法による鉄鋼分解液からの鉛(II)の分離濃縮および黒鉛炉原子吸光定量

池田 尊胤*・清水 得夫*²・上原 伸夫*²

Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Lead in Iron-digested Solution by Ion-exchange Adsorption/Ion-pair Elution Followed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination

Takatsugu IKEDA, Tokuo SHIMIZU and Nobuo UEHARA

Synopsis : Trace amounts of lead(II) in an iron-digested solution was derived to anionic iodo complex prior to being preconcentrated and separated from iron matrices by an ion-exchange adsorption/ion-pair elution method. Anionic lead(II)-iodo complex adsorbed on cotton impregnated with capriquat through ion-exchange interaction. The adsorbed lead(II)-iodo complexes could be eluted with methanol so as to be analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). Iron matrices in the digested solution did not adsorb on the anion-exchanging cotton to be separated from lead(II) since iron ions reduced by iodide ion did not form stable anionic iodo complex. Satisfactory separation (more than 99.99%) of iron matrices and quantitative recovery of lead(II) could be achieved with the proposed preconcentration method. GF-AAS exhibited an excellent compatibility with the concentrate in analyzing lead(II) because GF-AAS can remove capriquat and iodide ion in the concentrate at a charring stage. With 5-fold preconcentration GFAAS measurement allowed to determine trace amounts of lead in a digested solution of iron with a detection limit (3σ) of 5.3×10^{-9} mol/L, which corresponds to $0.11 \mu\text{g/g}$ in iron and steel. Lead contents in certified reference materials of iron and steel were successfully determined by GF-AAS combined with the proposed method.

Key words : lead; iron and steel; graphite furnace atomic absorption spectrometry; ion-exchange adsorption/ion-pair elution.

1. 緒言

近年、鉄鋼産業において環境問題と資源リサイクルの観点から、スクラップ鋼を材料にした製鋼が注目されている。スクラップ鋼を再生利用するためには、トランプエレメント（ヒ素、ビスマス、アンチモン、スズ、鉛、及び亜鉛）と呼ばれる元素の鉄鋼への混入¹⁾や、それによる鉄鋼の品質低下といった問題を克服する必要がある。一旦鋼中に混入したトランプエレメントは、精錬工程においても完全に取り除くことは困難であることから、品質管理上、鉄鋼中のトランプエレメントを高精度かつ高感度に定量できる方法の開発が望まれている²⁾。トランプエレメントの中でも鉛は常在元素であり、メッキやはんだなどを介してリサイクル鋼中に混入する恐れがあり、その定量に対するニーズが高い。

鉄鋼分解液中に含まれる微量鉛の定量法として、フレイム原子吸光法^{3,4)}、黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)⁵⁻⁷⁾、発光分析法⁸⁾、および誘導結合プラズマ-質量分析法(ICP-MS)^{9,10)}といった原子スペクトル分析法、あるいはボルタンメトリー^{11,12)}などが報告されている。中でも原子スペクトル分析法は高感度であることから鉛に限らず鉄鋼中の微量不純

物元素の分析に最も汎用されている方法である。しかしながら、原子スペクトル分析法は共存マトリックスからの影響を受けやすい方法であるため、この方法により正確に鉄鋼分析を行うには前処理として鉄マトリックスの除去が必須である。

これまで鉄鋼に含まれる微量鉛の測定のための前処理法として、溶媒抽出法^{3,10,13)}、イオン交換法^{9,14,15)}、及び共沈法⁷⁾が報告されており、ほぼ確立した手法となっている。しかしながら、現在の鉄鋼業をとりまく環境負荷低減の流れから、低環境負荷型の鉄鋼分析法の開発が望まれるようになっており¹⁶⁾、そのための前処理法においても新たな手法開発が必要になっている。

我々は、環境負荷が低く迅速かつ簡便な前処理法として、イオン交換吸着-イオン対溶離法¹⁷⁾に着目し、トランプエレメントの一種であるビスマスの分離濃縮に適用した¹⁸⁾。この方法の概略図をFig. 1に示す。この方法では、親水性の担体である脱脂綿に、第四級アンモニウム塩である塩化トリオクチルメチルアンモニウム（カプリコート）を担持したものを擬似的な陰イオン交換体として用いている。鉄鋼分解液中の鉄マトリックスから目的元素を分離するために、ヨウ化物イオンを用いてヨード錯陰イオンに誘導体化

平成20年6月30日受付 平成20年8月25日受理 (Received on June 30, 2008; Accepted on Aug. 25, 2008)

* 宇都宮大学工学部 (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2 Yoto Utsunomiya 321-8585)

* 2 宇都宮大学大学院工学研究科 (Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University)

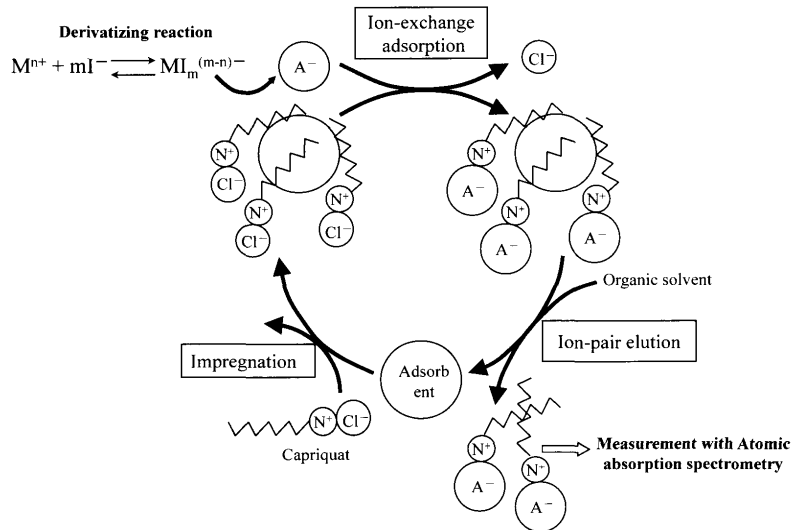


Fig. 1. Principal model of enrichment of lead by ion-exchange adsorption/ion-pair elution.

し、イオン交換により担体に吸着させる。このとき分解液中の鉄は安定なヨード錯陰イオンを形成しないので、イオン交換体には吸着しない。吸着したヨード錯陰イオンは、有機溶媒を用いることでカプリコートとのイオン対として溶離することができる。この方法により、鉄鋼分解液中に含まれるビスマスを99.93%回収できる。その一方で、この方法により99.99%以上の鉄が除去される。ここでは、本分離法の適用元素拡大を目的として、トランプエレメントの一種である鉛の分離濃縮について検討した。

2. 実験

2.1 試薬及び器具

塩化トリオクチルメチルアンモニウム（カプリコート）は、東京化成製を使用した。メタノールは、関東化学製特級品を蒸留して使用した。鉛(II)標準溶液は、関東化学製1000 mg/L標準溶液を適宜希釈して使用した。塩酸、硝酸及び硫酸は、関東化学製電子工業級を使用した。酢酸ナトリウム、塩化鉄(III)六水和物、L(+)-アスコルビン酸、ヨウ化カリウム及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水和物は関東化学製特級品を使用した。1000 mg/Lパラジウム(II)標準溶液及び10000 mg/Lパラジウムマトリックス修飾剤は、関東化学製のものを使用した。

充填用エンブティーカラムには室町化学製ミニカラムM（ポリプロピレン製）を使用した。鉄及び銅の標準試料には、米国標準技術研究所の鉄鋼認証標準物質(NIST1763, NIST1765)及び日本鉄鋼協会、評価・分析・解析部会（スクラップ利用拡大に伴う鋼中の微量不純物分析法の開発研究会）から配布されたTR-Aを使用した。

すべての実験において使用した水は、蒸留、イオン交換した後、Millipore製Milli-Q超純水製造システムで調製した。

Table 1. Conditions of graphite furnace atomic absorption spectrophotometer.

Atomic absorption spectrophotometer			
Light source	Pb-HCL, 9 mA		
Wavelength	283.3 nm		
Spectral band width	1.3 nm		
Heating program			
	Temperature /°C	Ramp mode /sec	Hold mode/ sec
Drying	80-140	40	0
Ashing	600-600	0	20
Atomizing	2400-2400	0	5
Cleaning	2700-2700	0	4
Other conditions			
Graphite furnace;	Pyrographite cuvette		
Sample volume;	20 μL		
Matrix modifier;	20 μL of 4.7×10 ⁻³ mol/L Pd ^{II} and 0.01 mol/L EDTA solution		

2.2 装置

黒鉛炉原子吸光測定には、日立製Z-5700型偏光ゼーマン黒鉛炉原子吸光装置を使用した。光源には、日立製鉛用中空陰極ランプを用いた。黒鉛管にはパイログラファイトキュベットを使用した。測定試料20 μLとマトリックス修飾剤（4.7×10⁻³ mol/Lのパラジウムと0.01 mol/L EDTAを含むメタノール水溶液（メタノール25 vol%）20 μLを黒鉛管に注入し、Table 1に示す温度プログラムにより原子吸光シグナルを測定した。

可視吸収スペクトルの測定には、光路長1 cm石英セルを装備した日本分光製V-560型紫外可視吸光度計を使用した。

2.3 鉄鋼分解と試料調製法

鉄鋼試料はJISに規定されている鉛定量法-ヨウ化物抽出法³⁾を参考にして分解した。4 mol/L塩酸2 mLを用いて鉄鋼試料1.0 gを3回洗浄し、水洗、乾燥した後に精秤した。

鉄鋼試料を秤りとったピーカーに、王水10mLを加え時計皿で蓋をした。分解反応が穏やかになった後、鉄鋼試料が完全に溶解するまで加温した。この分解液に硫酸5mLを加え、白煙が生じるまで加熱、乾固した。残渣を冷却した後に、5 mol/L塩酸10mLを加え再度溶解し、水で100mLとした。この分解液から、黒鉛炉原子吸光度計の定量範囲に合うように必要量を分取し、5 mol/L塩酸2.5mL、アスコルビン酸3.52 g及びヨウ化カリウム4.15 gを加えたのち、水で25 mLとしたものを試料溶液とした。

2.4 陰イオン交換カラムの作製と定量操作

室町化学製ミニカラムMに脱脂綿0.2gを充填し、メタノール10mLを通して担体及びカラム内を洗浄した。アスピレーターを用いて減圧することにより、カラムに1.0 mol/Lカプリコートを含むメタノール溶液5 mLを流す。この操作により、カプリコートが担持される。次いでカラムに試料溶液を流した後、洗浄液として0.8 mol/Lアスコルビン酸及び0.5 mol/L塩酸を含む溶液5 mLを3回流す。その後メタノール5 mLを用いて、吸着した鉛(II)-ヨード錯体をカプリコートのイオン対として溶離させる。このメタノール溶液20 μ Lを黒鉛炉原子吸光度計に注入し、鉛の吸光度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 イオン交換吸着-イオン対溶離法の原理

Fig. 1に示したイオン交換吸着-イオン対溶離法は四ツ柳らにより開発された¹⁷⁾。この方法では、先ず脱脂綿を担体として用い、疎水性液状イオン交換体(カプリコート)を溶解したメタノールを通液することで脱脂綿に含浸させる。これにより含浸型の陰イオン交換体が調製される。次いで、水溶液中のアニオン性化学種をイオン交換反応により吸着させる。ここでは、ヨウ化カリウムを用いて鉛(II)をヨード陰イオンに誘導させ、陰イオン交換体に吸着させている。イオン交換により吸着した化学種はカプリコートとのイオン対と見なすことができる。このイオン対はメタノールなどの水溶性有機溶媒を用いて容易に溶離させることができる。イオン対を溶離させた担体は再度カプリコートを含浸させることで、含浸型の陰イオン交換体に再生ができる。すなわち、イオン交換吸着-イオン対溶離法では担体が繰り返し再生使用できるので、イオン交換部位だけが消費されることになる。このため、全処理工程における廃棄物の排出量を極限まで低減できる。

また、イオン交換吸着-イオン対溶離法では吸着と脱着が異なった機構で行われるので、各々の工程を独立に最適化することができる。また、担体に脱脂綿を用いているので水濡れが良く、試料溶液をすばやく流すことができる。

3.2 イオン交換カラムの作製と試料溶液の調製

脱脂綿にカプリコートを含浸させることにより調製され

る陰イオン交換体は、イオン交換吸着-イオン対溶離法において最も重要な役割を果たす。2.4で述べた実験手順により作製したプラスチックカラムには、その質量測定から 3.8×10^{-4} molのカプリコートが担持されており、イオン交換基として作用する。1.0 mol/L硝酸ナトリウム水溶液を通液することにより交換される塩化物イオンの物質量を硝酸銀の標準溶液を用いるモル法により測定したところ、 3.45×10^{-4} molであった。この値から、担持したカプリコートの91%がイオン交換基として作用している¹⁸⁾。

試料溶液中に含まれるヨウ化物イオンの濃度が、鉛(II)-ヨード錯体の形成に与える影響について検討した。Fig. 2に示した鉛ヨード錯体の存在割合のシミュレーション結果から、 PbI_4^{2-} の存在割合はヨウ化物イオン濃度が2.0 mol/Lにおいて67%であり、ヨウ化物イオンの濃度とともに更に増加することがわかる。このシミュレーション結果はFig. 3に示した鉛(II)ヨード錯体の吸収スペクトルに及ぼすヨウ化物イオンの濃度の影響からも支持される。すなわち、ヨウ化カリウム濃度が2.0 mol/Lでも、極大吸収波長における吸光度はまた一定値には達しなかった。一方、五十嵐

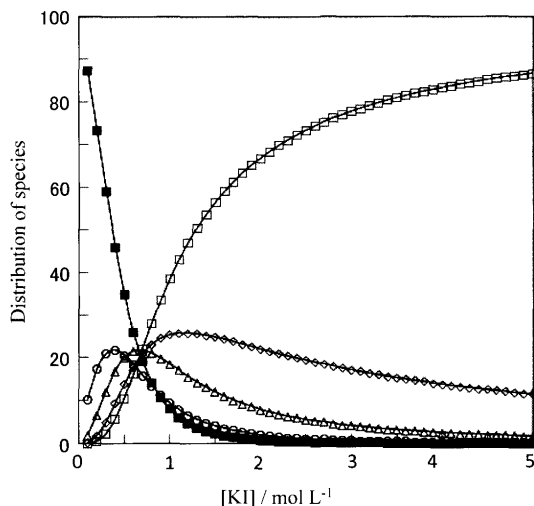


Fig. 2. Simulation of distribution of lead(II) species as a function of iodide concentration.²¹⁾

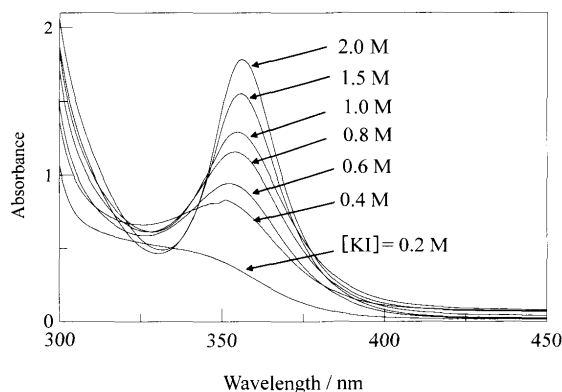


Fig. 3. UV-Vis absorption spectra of lead(II) solution containing potassium iodide. Sample: $[Pb^{2+}]$; 1.0×10^{-4} mol/L, $[KI]$; 0.2–2.0 mol/L, $[HCl]$; 0.5 mol/L, and $[ascorbic\ acid]$; 0.8 mol/L Reference: reagent blank.

らの報告¹⁴⁾によれば、0.5 mol/L塩酸に含まれるヨウ化カリウムの濃度が0.2から2.0 mol/Lの範囲において、鉛(II)-ヨード錯体は強く陰イオン交換樹脂(Bio-Rad AG1-X8)に吸着しする($\log K_d > 3$)。また、ヨウ素酸水溶液でも、ヨウ素酸濃度が4 mol/Lまで鉛(II)-ヨード錯体はほぼ完全にイオン交換樹脂(AG1-X8)に吸着することが報告されている¹⁹⁾。おそらくヨード錯陰イオンが樹脂相に分配されるために、溶液相内における錯形成平衡がヨード錯体の形成に傾くことが定量的な吸着の原因と考えられる。ここでは、五十嵐らの報告を参考に、カラムに通液させる試料溶液中のヨウ化カリウム濃度を1.0 mol/Lとした。この条件において鉄はヨウ化物イオンにより還元され二価となっているため錯陰イオンは形成せず、陰イオン交換樹脂には吸着しない。これらのことを踏まえ、作製した陰イオン交換カラムにおける鉄マトリックスからの鉛(II)の分離条件について検討した。

3.3 イオン交換カラムによる鉄マトリックスからの鉛(II)の分離

KI濃度を0.2から1.5 mol/Lに設定した 1×10^{-4} mol/L鉛(II)を含む試料溶液をカラムに流し、鉛(II)の漏出について検討した。Fig. 4に示すように、KI濃度1.0 mol/Lの条件において、ばらつきのない滑らかなプロファイルが得られた。これに対して、その他の条件ではばらつきが大きく、再現性に乏しいプロファイルとなった。おそらく、KI濃度が低い条件ではヨード錯陰イオンの形成が充分ではないために、鉛(II)がカラムに完全に吸着しきれなかったことが原因であると推測される。一方、KI濃度1.5 mol/Lではヨウ化物イオンによるイオン交換反応の競合が影響するため、鉛(II)-ヨード錯陰イオンの吸着を阻害されたことがばらつきの原因になったものと考えられる。

KI濃度1.0 mol/Lの条件において、通液量80 mLまで鉛(II)はカラムに完全に吸着した。しかし、それを超えると徐々に漏出するようになった。80 mLまでの通液でカラムに吸着した鉛は 8.0×10^{-5} mol (1.6×10^{-2} g)であり、この値はほとんどの鉄鋼認証物質に含まれる鉛の分析を行うのに十分な値である。以上のことから、実際の実験において、鉛(II)の流出は無視できるものと考えられる。

次に、イオン交換カラムに残存する鉄を除去するための

洗浄液について検討した。洗浄液は試料溶液の組成を基にして、0.8 mol/Lアスコルビン酸を含む0.5 mol/L塩酸を使用した。 5×10^{-4} mol/Lの鉛(II)を含む試料溶液25 mLを通液した後に、洗浄液を5 mLずつ1回~4回通液し、鉛の流出量を測定した。また鉄がカラムに残存する割合を測定するために、0.36 mol/Lの鉄(II)を含む試料溶液をカラムに通液した後、洗浄液5 mLを1回~4回通液し、カラムに残存する鉄(II)の割合を測定した。Table 2に洗浄液の効果を合わせて示す。洗浄液量を多くするほどカラムに残存する鉄(II)の量は少なくなり、20 mL通液した場合にはカラムに残存する鉄(II)の量は0.0015%であった。しかしながら、洗浄液量が多くなるほど鉛(II)の流出量も増加した。正確な鉛(II)の定量を行うためには、カラムからの鉛(II)の流出をできるだけ抑える必要がある。そこで、Table 2の結果を参考にして、以降の実験における洗浄は5 mLの洗浄液を3回通液することにした。

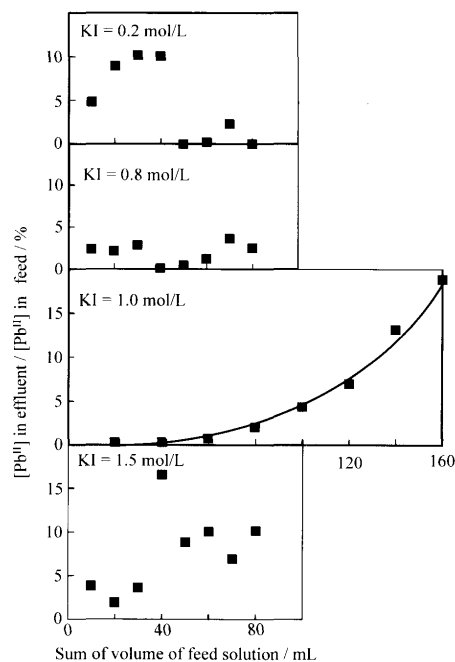


Fig. 4. Leakage of lead(II) from cotton column impregnated with capriquat. 20 cm³ of 1×10^{-3} mol/L lead(II) solution was used as a feed solution. KI in a feed solution varies from 0.2 to 1.5 mol/L. Other constituents in a feed solution are 0.5 mol/L of HCl and 0.8 mol/L of ascorbic acid.

Table 2. Leakage of adsorbed lead from ion-exchange column and removal of iron matrix through rinse process.

Number of times of rinse*	Percentage of lead leaked [†]	Percentage of iron(III) remained in column [‡]
1	0.057 %	0.0095 %
2	0.21 %	0.0048 %
3	0.59 %	0.0021 %
4	1.28 %	0.0015 %

* A 5 mL of rinse solution containing 0.5 mol L⁻¹ of hydrochloric acid, and 0.8 mol L⁻¹ of ascorbic acid was used for one rinse.

† A 25 mL of 5×10^{-4} mol/L lead without iron matrix was loaded on an anion exchange column prior to rinse

‡ A 25 mL of 0.36 mol/L iron solution without lead was fed through an ion-exchange column prior to rinse.

3・4 黒鉛炉原子吸光法による鉛の測定

3・4・1 鉛(II)の検量線

イオン交換吸着-イオン対溶離法により調製された鉛(II)の濃縮液は、カプリコートを含むメタノール溶液となる。そこでこれらの有機物が検量線の傾き(感度)に与える影響について検討した。1000 mg/Lの鉛(II)標準溶液を適宜希釈して、1) 水溶液、2) メタノール溶液及び3) 濃縮液に含まれる濃度(8×10^{-3} mol/L)に相当するカプリコートを含むメタノール溶液とした三種類の鉛(II)標準溶液を調製し、これらを用いて検量線を作成した。黒鉛炉原子吸光装置の温度プログラムはTable 1に示したものを使用した。その結果、3つの検量線1)~3)はほぼ同じ傾き(感度)となった。このことから、溶媒の違いや、カプリコートの有無による試料の組成の違いは鉛(II)の定量にはほとんど影響しないことがわかった。

次いで、実験手順に準じてイオン交換吸着-イオン対溶離法を行った後の濃縮液に含まれるマトリックス成分が検量線の傾きおよび切片に与える影響について検討した。イオン交換吸着-イオン対溶離法の操作により、メタノール溶液となっている濃縮液には、リンス操作でもカラムから除去されなかった鉄(II)とヨウ化物イオン(一部は酸化されてヨウ素になっている)およびカプリコートが主なマトリックス成分として持ち込まれる。Table 3に、a) 8×10^{-3} mol/Lカプリコートを含むメタノール溶液を用いて調製した鉛(II)標準液を測定した検量線、b) 水溶液の鉛(II)標準溶液を実験手順により濃縮し測定した検量線、そしてc) 鉄マトリックスを含む鉛の標準溶液(水溶液)を実験手順により濃縮し測定した検量線、それぞれの回帰分析結果を示す。いずれの検量線においてもその傾きは良く一致した。このことは、イオン交換吸着-イオン対溶離法の操作において濃縮液に持ち込まれたマトリックス成分は鉛(II)の測定感度に影響しないことを示している。これに対して、マトリックス成分は、検量線の切片に大きな影響を与えた。検量線a)とb)と切片の比較から、分離濃縮操作を行うことにより濃縮液に持ち込まれたヨウ化物イオンは約0.03 Abs

に相当するブランクシグナルの上昇を引き起こす。また、検量線a)とc)との切片の比較から、鉄(II)を含む試料では、約0.10 Abs程度のブランクシグナルの上昇が認められた。このブランクシグナルの上昇は濃縮操作毎に若干変動するため、実際の鉄鋼分析では濃縮液に標準溶液を添加する標準添加法を用いた。

Table 3c)の検量線の傾きとブランク値から算出した検出限界(ブランク値の標準偏差の3倍と定義)は試料溶液中の濃度で $1.1 \mu\text{g/L}$ (5.3×10^{-9} mol/L)であった。この値を実験操作に準じて鉄鋼試料1 gあたりに換算すると、 $0.11 \mu\text{g/g}$ となる。この検出限界は、イオン交換分離/ICP-MS⁹⁾の検出限界(9 ng/g)には及ばないものの、ストリッピングボルタンメトリー¹²⁾の検出限界(1.0~1.7 ng/mL)とほぼ同等である。

3・4・2 共存元素の影響

本法を鉄鋼試料に適用するために共存元素の影響について検討した。ここではアルミニウム(III)、ビスマス(III)、バナジウム(V)、亜鉛(II)、コバルト(II)、銅(II)、マンガン(II)、ヒ素(III)、スズ(II)、ニッケル(II)及びチタン(IV)といった鉄鋼認証標準物質に値付けが多くなされている元素について検討した。0.36 mol/Lの鉄(II)を含む試料溶液もしくは含まない試料溶液中に、 $6 \mu\text{g/L}$ の鉛(II)と共に $1000 \mu\text{g/L}$ 他の元素を共存させて測定を行った。結果をTable 4に示す。鉄を含む試料及び含まない試料において、いずれの元素においても共存元素を含まない試料に対して相対吸光度はほぼ $\pm 5\%$ 以内におさまっていることから、実際の定量において共存元素による影響は少ないものと考えられる。

3・5 鉄鋼認証標準物質の分析

イオン交換吸着-イオン対溶離法と黒鉛炉原子吸光法を組み合わせ、鉄鋼認証標準物質NIST1763、NIST1765及びトランプエレメント分析用共通試料TR-A中に含まれる鉛の定量を行った。結果をTable 5に示す。NIST1763及びTR-Aには鉛の認証値は与えられていないため、グロー放電質量分析法(GD-MS)による測定値と比較した。NIST1763及びNIST1765においては他の分析法による定量値及び認

Table 3. Regression analyses of calibration curves for lead determination.

Sample	intercept ^a	slope ^a	R ^{2**}
Standard methanol solution ^{a)}	0.003	3.26×10^{-3}	0.996
Concentrated solution without iron ^{b)}	0.039	3.26×10^{-3}	0.996
Concentrated solution with iron ^{c)}	0.105	3.11×10^{-3}	0.997

* Absorbance = intercept + slope × lead concentration (concentration range ; 0 - 50 $\mu\text{g/L}$)

** Correlation coefficient

a) A standard methanol solution was prepared from 1000 mg/mL of an aqueous lead standard solution by diluting methanol containing 8.0×10^{-3} mol/L capriquat.

b) An aqueous standard solution of lead without iron matrix was concentrated by the proposed method.

c) An aqueous standard solution of lead with 0.36 mol/L iron matrix was concentrated by the proposed method.

Table 4. Effect of foreign elements for atomic absorption signal of lead in concentrate.

Element	Relative absorbance without iron matrix	Relative absorbance with iron matrix
Al ^{III}	102.8	96.5
Bi ^{III}	97.2	102.5
V ^V	94.2	106.0
Zn ^{II}	96.4	98.2
Co ^{II}	93.9	103.8
Cu ^{II}	96.9	98.4
Mn ^{II}	101.7	98.1
As ^{III}	101.0	106.5
Sn ^{II}	96.4	97.5
Ni ^{II}	94.3	105.5
Ti ^{IV}	93.4	103.9

* A 25 mL of sample solution containing 6 μg/L lead and 1000 μg/L foreign ion with or without 0.36 mol/L iron matrix was treated by the proposed method.

Table 5. Analytical results of lead in certified reference materials of iron and steel.

Materials	Analytical results* / ppm				Certified
	this method	GD-MS	ICP-MS	ICP-AES	
NIST-1765	2.88 ± 0.07	2.72 ± 0.13 ^{a)}	—	—	3
NIST-1763	0.595 (n=1)	0.631 ± 0.038 ^{a)}	—	—	
TR-A	619 ± 12	586 ^{b)}	465 ± 15 ^{b)}	501.5 ± 2.1 ^{b)}	

* mean ± standard deviation (three replicate analyses)

a) Data were donated by Dr. Iwasaki.

b) Ref. 20

Table 6. Recovery test of lead digested solution of certified reference materials of iron.

CRM	Pb added / μg/g	Pb found* / μg/g	Recovery / %
JSS001-4	1.00	1.09 ± 0.02	109
JSS003-4	1.00	1.02 ± 0.01	102

* mean ± standard deviation (three replicate analyses)

証値と近い値が得られた。一方、TR-Aにおける各測定法による定量結果には大きなばらつきがあった。これはおそらく鉄鋼試料に含まれる鉛の偏析や、分解及び試料調製時における硫酸鉛やヨウ化鉛といった難溶性塩の生成が影響しているものと考えられる。

そこで、イオン交換吸着-イオン対溶離法の有用性を検証するために、JSS001-4及びJSS003-4に対して添加回収実験を行った。結果をTable 6に示す。良好な回収結果が得られたことから、イオン交換吸着-イオン対溶離法と黒鉛炉原子吸光法を組み合わせることにより、鉄鋼分解液中に含まれる鉛(II)を正確に定量できるものと考えられる。

4. 結言

カプリコートを含浸した脱脂綿に、鉛-ヨード錯陰イオ

ンをイオン交換反応により吸着させ、メタノールを用いてイオン対として溶離することにより、鉛を分離濃縮する方法について検討した。この方法により鉄鋼分解液中に含まれる鉛を96.5%回収でき、99.99%以上のマトリックス鉄を除去できた。この濃縮液を黒鉛炉原子吸光法により測定することで、鉄鋼中の微量鉛を感度よく定量でき、良好な回収率が得られた。この方法は、広く錯陰イオンを形成する元素の分離濃縮に有効であると考えられる。現在、他のトランプ元素に対しても適用性を検討中である。

GD-MSによるNIST 1765, 1763の測定データは、神奈川県産業技術総合研究所岩崎廉氏のご好意により提供頂いた。ここに感謝の意を表す。なお、この研究は(社)日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会、「環境調和型鉄鋼分析技術の開発研究会スクラップ利用拡大に伴う鋼中の微量不純物分析法の開発研究会」の活動の一部として行われたものである。TR-Aの定量結果はその報告書²⁰⁾から転載した。研究の遂行にあたり研究会メンバーには、多大な協力を頂いた。合わせて感謝の意を表す。本研究の一部は、第15回鉄鋼研究振興助成「FIAハイブリッドHPLCによる鉄鋼中の超微量ホウ素、トランプエレメントの直接計測」により行われた。

文 献

- 1) A.Toi and J.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 534.
- 2) H.Yamauchi, M.Miwa and H.Kobayashi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 387.
- 3) 日本規格協会: JIS G 1257 鉄及び鋼—原子吸光分析方法, (1994). 附属書 19 鉛定量法 ヨウ化物抽出法.
- 4) T.Seki, H.Yakigawa, Y.Hirona, Y.Ishibashi and K.Oguma: *Anal. Sci.*, **16** (2000), 513.
- 5) T.Kobayashi, S.Hasegawa and T.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 124.
- 6) T.Kobayashi, S.Hasegawa, S.Itoh, K.Ide, Y.Yamaguchi and K.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 36.
- 7) S.Kagaya, K.Kakehashi and J.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 80.
- 8) A.Matsumoto, T.Shiozaki and T.Nakahara: *Bunseki Kagaku*, **53** (2004), 1157.
- 9) K.Fujimoto and A.Chino: *Bunseki Kagaku*, **55** (2006), 245.
- 10) T.Okano and Y.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1951.
- 11) T.Tanaka, T.Kashihara, A.Taguchi and H.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 906.
- 12) T.Tanaka, Y.Masumoto, Y.Noguchi and H.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 595.
- 13) 日本規格協会: JIS G 1229 鋼—鉛定量方法(1994). 附属書 2 ジチゾン抽出吸光度法.
- 14) K.Igarashi and K.Oguma: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 89.
- 15) N.G.Sellers: *Anal. Chem.*, **44** (1972), 410.
- 16) K.Furuya: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **10** (2005), 332.
- 17) T.Yotsuyanagi: *Bunseki*, (1993), 957.
- 18) N.Uehara, K.Ozawa and T.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 80.
- 19) 日本分析化学会編: 分析化学実験ハンドブック, 369, (1987), 丸善, 東京.
- 20) スクラップ利用拡大に伴う鋼中の微量不純物分析法の開発研究会: 「鋼中の微量トランプエレメント元素分析法の開発」報告書, 日本鉄鋼協会 評価・解析・分析部会, (2004), 東京.
- 21) Stability Constants Database, IUPAC and Academic Software, (1993-2007).