高純度鉄中の微量不純物元素の 定量と高純度鉄の純度決定

——ICP 発光分光法，黒鉛炉原子吸光法， 吸光光度法を中心として

高 田 九二雄*

1. はじめに

超高真空電子ビーム浮遊帯溶融法⁽¹⁾や化学的方法⁽²⁾などによって精製された鉄および厳密に制御された条件下で作られた電解鉄⁽³⁾の機械的性質等の諸特性は市販されている従来の高純度鉄や電解鉄のそれに比べ多くの点で異なっている⁽³⁾⁻⁽⁸⁾。その異なる特性の現れる主な原因は、鉄中に含まれる微量不純物元素の低減化、つまり、鉄の高純度化にある。

現在、最も高純度化された鉄の純度は、電気的純度測定法による残留抵抗比(RRR_H)が5000~10000であることから、99.999~99.9995%と判定されている⁽³⁾⁽⁷⁾。しかし、この測定法ではどの元素がどの程度含まれての純度であるのか分からない。そのために、個々の不純物元素を化学的方法によって定量し、それらの合計から純度を求める化学的純度測定法が必要となる。その方法は、多種の微量元素を定量するにあたり、原則として元素毎に異なる分析法を駆使する必要があるために時間と消費する試料量が多いなどの問題点がある。したがって、この方法により純度を測定した報告は少なく、36元素⁽⁹⁾、24元素⁽¹⁰⁾、33元素⁽¹¹⁾を定量し、それぞれ測定した鉄の純度を99.996%、99.995%以上、99.994%~99.997%以上と測定した例がある程度である。

純度99.999% (5N) 以上の高純度鉄中の不純物元素の総量は10 $\mu\text{g/g}$ 以下を意味し、自然界に存在する80余元素がすべて同一質量ずつ含まれているとすれば、一元素あたりの含有率は0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下となる。したがって、純度5N 以上の

高純度鉄を化学分析的に純度決定するためには、不純物元素の種類によって鉄中の濃度は大きく異なるとしても、各元素について定量下限が少なくとも0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下で、しかも定量性のある高感度分析法が必要不可欠である。また、同一操作で多元素が同時に測定できる方法は分析能率の向上や試料消費量の低減化のために有利である。これらの条件を満たし広く使用されている分析法として、ICP(誘導結合プラズマ)発光分光法、黒鉛炉原子吸光法、特定の元素に感度の良い吸光光度法、ICP 質量分析法などがある。

ここでは、そのうちのICP 質量分析法を除いた3方法により高純度鉄中の微量不純物元素の定量を行い、その純度を決定した結果について述べる。

2. 微量不純物元素と鉄の分離

ICP 発光分光法、黒鉛炉原子吸光法および吸光光度法によって高純度鉄を分析する場合、通常、試料である鉄を水溶液にした後、分析を行う。純度5N 以上の高純度鉄の場合、定量元素に対して $10^6 \sim 10^9$ 倍程度の鉄が共存するため、これら測定法の本来の感度が十分に発揮できないことが多い。したがって、定量する不純物元素と主成分の鉄を分離する操作が必要となる。すなわち、高感度分析法を有効に活用するためには試料に対する化学的前処理知識(分離操作)が必要であることを示している。また、分離操作は定量元素の濃縮を伴うことが多いため検出感度を向上させる効果も合わせ持つことになる。

高純度鉄中の微量元素の分離法を表1に示す。分離は相変

* 東北大学助手；金属材料研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)

Determination of Trace Element in High Purity Iron by ICP Atomic Emission Spectrometry, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Spectrophotometry, and Judgment of Iron Purity; Kunio Takada(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: high purity iron, trace impurity, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, graphite furnace atomic absorption spectrometry, spectrophotometry, purity of iron

1993年11月5日受理

表1 高純度鉄中の微量元素の分離法.

1. 相変化を伴う分離
 - A. ガス化分離(液体→気体)
AsH₃ [As]⁽¹²⁾, (CH₃O)₃B [B]⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, NH₄OH [N]⁽¹⁵⁾,
H₂S[S]⁽¹⁶⁾, SiF₄ [Si]⁽¹⁷⁾, SnH₄ [Sn]⁽¹⁸⁾
 - B. ガス化分離(固体→気体)
CO₂ [C]⁽¹⁹⁾, H₂ [H], N₂ [N]⁽²⁰⁾, CO [O]⁽²¹⁾, SO₂ [S]⁽¹⁶⁾
 - C. 共沈分離(液体→固体)
Be (OH)₂ 共沈分離[As, P]⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾⁽²²⁾⁽²³⁾,
Pd 金属共沈分離[Se, Te]⁽²⁴⁾,
クペロン分離[Hf, Nb, Ta, V, Zr]⁽²³⁾
 - D. 電解分離(液体→固体)
2. 相変化を伴わない分離
 - A. 溶媒抽出(液-液抽出)
4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)による鉄の抽出
[Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn]⁽²³⁾⁽²⁵⁾,
定量元素の抽出[Mo, Sb, W など]
 - B. イオン交換分離
 - C. クロマトグラフィー

[]内は定量元素

化を伴う方法と伴わない方法に分けられる. 相変化を伴う分離法で, As, B, N, S, Si, Snなどは蒸気圧の高い化合物に変えることによって溶液が気体にされ, As, P, Se, Teなどは共沈分離により溶液が固体にされる. また, ガス成分元素のC, H, N, Oは, 水溶液にすることなく, 燃焼や加熱によって直接固体が気体にされる. これらの分離法は一操作で一元素から数元素を分離する程度であるため分析時間の短縮および試料消費量の低減化の点から効率が良くない.

一方, 相変化を伴わない溶媒抽出法のうち4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)による鉄抽出除去法は多くの元素が抽出されないため一操作で鉄と多元素が分離できる能率のよい方法であり, 古くから使われている. この方法により鉄と分離できる元素であるか否かを文献⁽²⁶⁾⁻⁽³⁰⁾を基に表にし, それを表2に示す. ただし表2は極微量の元素に対して100%の抽

出の可否を示すものではない. そこで, いくつかの元素について, 鉄(3価の状態)の抽出とともに抽出されないかどうかを検討した結果を示そう. 高純度鉄2gを含む7 kmol/m³塩酸溶液(鉄は3価の状態にしておく)にAl, Ba, Bi, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Ti, Znのそれぞれ1 μg, Cd 0.01 μg, Pb 0.1 μgを溶液で添加し, 鉄の抽出後水相に残る各元素の回収率を測定した. その結果, 回収率は95~105%とほぼ満足できる結果が得られた. 言い換えれば, 4-メチル-2-ペンタノンによる鉄抽出除去法は2gの試料について一連の分析操作法で10数の微量元素の定量が可能であり, 分析能率が極めて良好であることを示している. なお, これら分離後の検出法はICP発光分光法(測定装置は日立P-5200形デュアルモノクロICP発光分析装置)または黒鉛炉原子吸光法(測定装置は日立Z-9000形多元素同時分析原子吸光分光光度計)であり, 使用したスペクトル線波長を表3に示す.

3. 定 量 結 果

高純度電解鉄中の33元素を定量した結果および日本鉄鋼

表3 測定波長(nm).

ICP 発光法					
Al	I	396.152	Mn	II	257.610
Ba	II	455.403	Ni	II	231.604
Ca	II	393.366	Ti	II	334.941
Co	II	230.786	Zn	II	213.856
Cr	II	267.716			
Cu	I	327.396	内標準線として		
Mg	I	285.213	Y	II	371.030

Hf	II	282.022	Zr	II	349.621
Nb	II	316.340	内標準線として		
V	II	309.311	Zn	I	213.856
黒鉛炉原子吸光法					
Bi	I	306.77	Pb	I	283.31
Cd	I	228.80	Se	I	196.03
Ga	I	294.36	Te	I	214.28

表2 4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)による6 kmol/m³塩酸溶液からの抽出の可否.

元 素	抽出可	抽出不可	元 素	抽出可	抽出不可	元 素	抽出可	抽出不可
1 Ag		○	16 Ga	○(III)		31 Pr		○
2 Al		○	17 Ge	○(IV)		32 Rb		○
3 As	○(III, V)		18 Hg		○	33 Sb	○(III, V)	
4 Au	○(III)	○	19 In	○(III)		34 Se	○(IV)	
5 B		○	20 K		○	35 Sn	○(IV)	○(II)
6 Ba		○	21 La		○	36 Sr		○
7 Be		○	22 Li		○	37 Ta		○
8 Bi		○	23 Mg		○	38 Te	○(IV)	
9 Ca		○	24 Mn	○(VII)	○(II)	39 Th		○
10 Cd		○	25 Mo	○(VI)		40 Ti		○
11 Ce		○	26 Na		○	41 U		○
12 Co		○	27 Nb		○	42 V	○(V)	○(IV)
13 Cr	○(VI)	○(III)	28 Ni		○	43 W		○
14 Cu		○	29 P		○	44 Zn		○
15 Fe	○(III)	○(II)	30 Pb		○	45 Zr		○

()内は価数

認証標準物質である高純度鉄 JSS 001-3 の分析値と認証値とを比較した結果を表 4 に示す。表 4 から、高純度電解鉄中の C, O, S, Si, Sn, Zn は 1~20 µg/g と比較的多く含まれているが、その他の元素は 1 µg/g 以下であり、これら 33 元素の含量は 39.24₅₅ µg/g 以下であった。すなわち、分析した高純度電解鉄の純度は 33 元素を定量した結果から少なくとも 99.996₁% 以上であると言える。

高純度鉄 JSS 001-3 を分析した値は認証値と良い一致を示していることが分かる。この結果は定量値が正確であることを示しており、分析方法の高い信頼性を意味するものである。

日本工業規格 (JIS) の分析法に従えば、鉄鋼中の Al⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾, B⁽³⁴⁾, Ca⁽³²⁾, Cr⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁵⁾, Ti⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁶⁾などを定量する場合、酸による試料溶解時に不溶解残さ(ある種の化合物)が存在するためそれを溶解する別操作が必要とされている。高純度鉄についてもこれらの元素について不溶解残さの有無を検討し

た。その結果、Al, Cr, Ti は、それらの全量がそれぞれ約 1 µg/g 以下の場合、ほとんどが不溶解残さ中に検出される試料と、可溶部分と溶解残さ中に半々程度検出される試料など一定の傾向は得られなかった。このため、Al, Cr, Ti については、基本的に不溶解残さを硫酸水素カリウムで融解し溶液化する操作を行った。

一方、B はほとんど酸可溶成分として検出された。Ca については、不溶解残さの融解に用いる硫酸水素カリウムからの汚染が大きくその存在が判断できなかった。そのため、Ca は酸に可溶な成分のみのデータである。

N⁽²⁰⁾, O⁽²¹⁾の定量については、試料中のそれら元素が完全にガス化して検出されているか、それら元素を含む分子などが試料表面に吸着して高い定量値を出していないか、適当な標準化用試料があるか、装置の検出感度は十分かなど、問題点が多く、更に検討が必要である。

4. ま と め

高純度鉄中の微量不純物元素定量のための検出法、分離法、定量に必要な試料量および定量下限を表 5 に示す。表から分かるように、ICP 発光分光法および黒鉛炉原子吸光法は純度 5N レベルの高純度鉄の純度決定基準と考えられる「定量下限の値 0.1 µg/g 以下」がほぼ達成されている。吸光光度法においても、B⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾や P⁽¹⁴⁾⁽²²⁾⁽²³⁾のように、鉄から分離し高感度用試薬と組合せることで高感度測定が可能であった。

多元素同時分析が可能な ICP 発光分光法や黒鉛炉原子吸光法が 33 元素中 21 元素を定量するために使用されている。一方、単元素を特異的に検出する吸光光度法は 9 元素の定量のために使われているが、試料使用量が全試料量 16.1 g の約半分の 7.6 g と多く、また、長い分析時間を必要とするなど、分析効率の観点から問題が残る。これらの問題を解決するため、使用試料量の低減化や分析時間の短縮化を目標としたイオン交換分離法により鉄から多元素同時分離する方法、また、より低い定量値を得ることを目標とした ICP 質量分析法や MIP (マイクロ波放電プラズマ) 質量分析法による多元素同時定量法が考えられる。

以上のように個々の不純物元素を定量することは、高純度鉄の化学的純度測定に使えるにとどまらず、各不純物元素濃度と高純度鉄の特性の関係を判断する上で、また、使用した鉄の精製法がどの不純物元素の低減化に有効であるかを決定する上でも重要な知見を与える。すなわち、個々の元素の定量分析法の発達が高純度金属製造技術の発展を更に促進し、強いては、より高性能な鉄鋼などの開発にも大きな意味をもつものと信じる。

高純度鉄の純度測定を化学分析的に行うにあたり指導いただいた本研究所の広川吉之助教授、高純度電解鉄および精製

表 4 高純度鉄の分析結果(µg/g)。

元素	高純度電解鉄 (No. 88341)		高 純 度 鉄 (日本鉄鋼認証標準物質 JSS 001-3)		認証値*
	定 量 値		定 量 値		
Al	0.3	0.5	0.1	0.1	(<0.2)
As	0.5	0.6	<0.3	<0.3	(<0.1)
B	0.13	0.13	0.14	0.14	0.2
Ba	<0.1		—		—
Bi	<0.1	<0.1	—		—
C	2.7	1.8	—		3
〃	2.2	2.4			
Ca	0.2	0.2	<0.1	<0.1	(<0.3)
Cd	0.006	0.005	—		—
Co	<0.1	<0.1	0.3	0.3	0.3
Cr	0.4	0.7	0.2	0.1	(<0.3)
Cu	0.7	0.9	0.5	0.5	0.4
Ga	<0.02		—		—
Hf	<0.2		—		—
Mg	0.06	0.03	<0.01	<0.01	(<0.1)
Mn	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.03
Mo	<0.4		<0.1	<0.1	(<0.1)
N	<3	<3	2.6	2.6	(2)
Nb	<0.3		—		—
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	(<0.2)
O	15	11	—		—
P	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	(<1)
Pb	0.82	0.79	0.23	0.19	—
S	2.1		2.4	2.6	2.2
Sb	0.1	0.1	—		—
Se	<0.02		—		—
Si	3	3	3	2	(<4)
Sn	2	2	2	2	(<0.4)
Te	<0.01		—		—
Ti	0.5	0.4	<0.1	<0.1	—
V	<0.1		—		—
W	0.3	0.3	0.2	0.2	—
Zn	4.8	4.8	7.3	7.4	—
Zr	<0.5		—		—
合計	<39.24 ₅₅		—		—

*: ()内は参考値

表5 高純度鉄中の微量元素定量のための検出法，分離法，試料量，および定量下限．

検出法	定量元素	分離法	試料量	定量下限， μg/g	文献
ICP 発光分光法	Al	4-メチル-2-ペンタノンによる主成分鉄の抽出除去	10元素で2 g	0.1	(23) (25)
	Ba			0.1	
	Co			0.1	
	Cr			0.1	
	Cu			0.1	
	Mg			0.01	
	Mn			0.01	
	Ni			0.1	
	Ti			0.1	
	Zn			0.1	
	Hf	クベロン分離[液→固]	4元素で2 g	1	(23)
	Nb			0.6	
	V			0.2	
	Zr			0.5	
	Ca	(分離せず)	1 g	1	
黒鉛炉原子吸光法	Bi	4-メチル-2-ペンタノンによる主成分鉄の抽出除去	ICP 発光の10元素に含まれる	0.01	(23) (25)
	Cd			0.001	
	Pb			0.01	
	Se	Pd 金属共沈分離[液→固]	2元素で1 g	0.02	(24)
	Te			0.01	
	Ga	(分離せず)	0.5 g	0.02	(37)
吸光度法	As	共沈分離・ガス化分離[液→固]・[液→気]	1 g	0.3	(12)
	B	ガス化分離[液→気]	1 g	0.048	(13) (14)
	Mo	抽出分離	1 g	0.4	(38)
	P	共沈分離[液→固]	1 g	0.2	(14) (22) (23)
	S	ガス化分離[液→気]	1 g	1	(16)
	Sb	抽出分離	0.2 g	0.3	(39)
	Si	ガス化分離[液→気]	0.2 g	0.9	(17)
	Sn	ガス化分離[液→気]	0.2 g	2	(18)
	W	抽出分離	2 g	0.5	(40)
赤外線吸収法	C	ガス化分離[固→気]	1 g	1	(19)
熱伝導度法	N	ガス化分離[固→気]	2元素で1 g	3	(20)
	O	ガス化分離[固→気]	1 g	3	(21)
	33元素	合計	16.1 g		

[]内は相変化の方向を示す．液：液体，気：気体，固：固体

鉄を提供された本研究所の安彦兼次助教授並びに微量元素分析を担当された本研究所技術部評価室分析班の皆様にお礼を申し上げます．

文 献

(1) S. Takaki and H. Kimura: Scripta Met., **10**(1976), 1095.

- (2) M. Isshiki and K. Igaki: Trans. JIM, **18**(1977), 412.
(3) 安彦兼次：日経サイエンス(SCIENTIFIC AMERICAN 日本版)，**23**，No. 1(1993)，20(日経サイエンス)．
(4) 木村 宏，高木清一：日本金属学会会報，**15**(1976)，685．
(5) 井垣謙三：鉄と鋼，**68**(1982)，393．
(6) 木村 宏：日本金属学会会報，**24**(1985)，376．
(7) 木村 宏：鉄と鋼，**72**(1986)，361．
(8) 木村 宏：鉄と鋼，**79**(1993)，131．
(9) 神森大彦：分析化学，**15**(1966)，1414；**16**(1967)，78，142．
(10) 高田九二雄：日本金属学会会報，**29**(1990)，267．
(11) K. Takada, I. Inamoto and T. Okano: Microchemical Journal に投稿中．
(12) 細谷 稔，石黒三岐雄：分析化学，**40**(1991)，263．
(13) 石黒三岐雄，木村 仁：分析化学，**37**(1988)，498．
(14) 板垣俊子，石黒三岐雄，高田九二雄，広川吉之助：日本分析化学会第41年会講演要旨集，(1992・10)，p. 50．
(15) 細谷 稔，戸沢浩一，石黒三岐雄：分析化学，**28**(1979)，T1．
(16) JIS G1215-1982：“鉄及び鋼中の硫黄定量方法”．
(17) 武山主郎，細谷 稔：分析化学，**33**(1984)，80．
(18) 細谷 稔，今野栄行，武山主郎：分析化学，**32**(1983)，444．
(19) JIS G1211-1981：“鉄及び鋼中の炭素定量方法”．
(20) JIS G1228-1980：“鉄及び鋼中の窒素定量方法”．
(21) 高張友夫，安彦兼次，小鹿原猪一，今北 毅，針間矢宣一，猪熊康夫，猪股吉晴，石橋耀一，田中清之，富山茂樹，森本行俊，伴 弘一，菊地 正，大河内春乃，古谷圭一：鉄と鋼，**78**(1992)，774．
(22) 石黒三岐雄，細谷 稔，高田九二雄：分析化学，**40**(1991)，71．
(23) 高田九二雄，庄子 勉，檀崎祐悦，石黒三岐雄，板垣俊子，広川吉之助：材料とプロセス，**5**(1992)，394．
(24) 芦野哲也，高田九二雄，広川吉之助：日本分析化学会第42年会講演要旨集，(1993・10)，p. 306．
(25) 庄子 勉，高田九二雄，広川吉之助：日本分析化学会第40年会講演要旨集，(1991・11)，p. 33．
(26) 後藤秀弘，柿田八千代，古川 洸：日本化学雑誌，**79**(1958)，1513．
(27) 後藤秀弘，柿田八千代：日本化学雑誌，**79**(1958)，1520．
(28) 後藤秀弘：化学と工業，**18**(1965)，1167．
(29) 田中元治：日本分析化学会編，基礎分析講座23，“溶媒抽出”共立出版，(1965)，p. 76．
(30) 高橋 務，大道寺英弘：日本分光学会測定シリーズ8，“フェーネス原子吸光分析，極微量を測る”，学会出版センター，(1984)，p. 73．
(31) JIS G1224-1981：“鉄及び鋼中のアルミニウム定量方法”．
(32) JIS G1257-1988：“鉄及び鋼の原子吸光分析方法”．
(33) JIS G1258-1989：“鋼の誘導結合プラズマ発光分光分析方法”．
(34) JIS G1227-1980：“鉄及び鋼中のほう素定量方法”．
(35) JIS G1217-1981：“鉄及び鋼中のクロム定量方法”．
(36) JIS G1223-1981：“鉄及び鋼中のチタン定量方法”．
(37) 庄子 勉，高田九二雄，広川吉之助：日本分析化学会第42年会講演要旨集，(1993・10)，p. 307．
(38) JIS G1218-1980：“鉄及び鋼中のモリブデン定量方法”．
(39) JIS G1235-1981：“鉄及び鋼中のアンチモン定量方法”．
(40) JIS G1220-1980：“鉄及び鋼中のタングステン定量方法”．

略 号

ICP : inductively coupled plasma, 誘導結合プラズマ．

MIBK : methyl isobutyl ketone, 4-メチル-2-ペンタノンの旧称．

MIP : microwave induced plasma, マイクロ波放電プラズマ．

RRR_H : residual resistivity ratio in an applied longitudinal magnetic field, 磁場中での残留抵抗比．