Regular Article

Application of Iron High-selectivity Solid Phase Extraction Resin to Simultaneous Determination of Trace Elements in High-purity Iron by ICP-MS

Hidekazu TSUKAHARA^{1)*} and Yoichi NAKASHIMA¹⁾

1) Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology

Abstract: In this study, we developed a separation method to extract iron from steel solutions using a solid phase extraction resin to determine the composition of trace elements in high-purity steel, with the aid of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The acidic solution of steel was passed through the resin and amounts of the trace elements were determined by analyzing the eluate. To obtain optimum analytical conditions, maximum amount of iron was extracted into the resin and the effects of the acid species used to decompose the steel, and their concentrations were examined. Methods to reuse the resin were also investigated. Under optimal conditions, the quantities of many elements such as Mn, Ni, Cr, Cu, Co, Al, As, Bi, Mg, Ce, La, Se, Pb, Sb, Te, Zn, and Cd were determined. However, some elements such as Mo, Sn, and W, which were dissolved as oxyacid anions, were extracted into the resin, in addition to iron. The estimated amounts of trace elements in reference materials of high-purity steel were found to be in good agreement (in the order of $\mu\text{g/g}$) with the certified values.

Keywords: solid phase extraction; iron high selectivity molecular recognition resin; high-purity iron; trace elements; ICP-MS.

Received on Mar. 2, 2021; Accepted on Jun. 9, 2021

* Corresponding author. E-mail: tukahara@tri-osaka.jp, Address: Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2-7-1 Ayumino Izumi Osaka 594-1157

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ICP-MSによる高純度鉄中微量元素の同時定量における
鉄高選択性固相抽出樹脂の応用塚原 秀和^{1)*}・中島 陽一¹⁾Application of Iron High-selectivity Solid Phase Extraction Resin to Simultaneous Determination
of Trace Elements in High-purity Iron by ICP-MS

Hidekazu TSUKAHARA and Yoichi NAKASHIMA

1. 緒言

最近、鉄鋼材料の高機能化、高純度化とともに、含有微量元素の高感度、高精度分析の要望が高くなっている^{1,2)}。 $\mu\text{g/g}$ オーダーでの元素分析では、主成分である鉄が分析感度の低下や測定対象元素への干渉を引き起こすため、鉄と測定目的元素との分離が行われることが多い。分離手法は、測定対象元素を選択的に捕集し系外へ取り出すものと、鉄のみを取り除き、測定目的元素を溶液内に残存させるものの2つに大別され、溶媒抽出³⁻⁵⁾、イオン交換分離⁶⁻⁹⁾、共沈分離¹⁰⁾、固相抽出分離¹¹⁻¹³⁾など様々な方法が試みられている。

主成分の鉄を分離する手法としては4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) を用いた溶媒抽出法¹⁴⁻¹⁶⁾により高濃度塩酸溶液から有機相に鉄を分離し、水相の残留元素を分析する手法が広く用いられている。この手法では、高マトリックスである鉄を取り除いた水溶液をそのまま測定できるという利点を有する。しかし、煩雑であり、操作環境からの汚染を受けやすいなど、操作に関する熟練性が求められる。加えて、鉄量増加に従いMIBKも多量に必要となることや、有機溶媒による人体への影響などの問題がある。また、近年、熟練分析技術者の減少による分析のスキリフリー化、簡便化が課題となっている。

このような課題を解決するため、固相抽出樹脂を用いた分析手法の研究開発が行われている。固相抽出分離では、イミノ二酢酸をはじめとする多種多様な官能基を持つ材料が開発され、様々な分野で利用されている¹⁷⁾。その中で18-クラウン-6では鉛に親和性を持つ性質により鉛選択性樹脂が開発されており、鉄マトリックスとの分離に使用され、サブ $\mu\text{g/g}$ オーダーの鉛の分析が行われている¹⁸⁾。一般的な固相抽出樹脂を用いた鉄鋼材料の元素分析¹⁹⁻²¹⁾では、最初に分解溶液を固相樹脂に通液して目的元素のみを捕集し、続いて溶離液を通液して目的元素を回収、測定してい

る。本研究では、市販されているもののうち Fe^{3+} イオンを選択的に分離することが可能な鉄高選択性固相抽出樹脂に着目した。この固相樹脂に分解溶液を通液して主成分の鉄を吸着、除去し、樹脂を通過した溶液を直接誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) により測定することで、簡便に鉄鋼材料中の微量元素分析を可能とする手法開発を行った。今回用いた樹脂の大きな特徴としては、 1 mol/dm^3 程度の酸濃度での鉄分離が可能な点にある。一般的なICP-MS測定では、物理干渉、マトリックス干渉などの非スペクトル干渉や装置への悪影響を防ぐため、試料中の酸の濃度は最大 2 mol/dm^3 程度に制限される²²⁾。この点から、高濃度の酸溶液を用いる従来の固相抽出分離においては分離後の希釈操作が必須であったが¹¹⁾、この固相抽出樹脂では希釈操作なしにそのまま分析が可能となる。この樹脂を用いて、高純度鋼の酸分解溶液に対して分離操作を行い、鉄の分離および、日本鉄鋼認証標準物質高純度鉄シリーズの分析成績表に記載されている $\mu\text{g/g}$ オーダーの不純物元素元素中の28元素 (Si, Mn, P, Ni, Cr, Mo, Cu, W, V, Co, Ti, Al, As, B, Bi, Cd, Ce, La, Mg, Se, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, Te, Zn, Zr) についてICP-MS分析による定量分析に関する研究を行った。

2. 実験

2.1 装置

分析装置はICP-MS (Thermo Scientific社製 X series 2) を Table 1 に示す条件下で用いた。Seに関してはコリジョン・リアクションセル²³⁾を用いてArの干渉を除去して測定を行った。鉄の除去操作時は、GL Sciences社製固相カラムを同社製自然落下マニホールドに装着し、ルアーストップバルブ開度を変化させることで抽出速度を調整した。

2.2 試薬と器具

検討のための高純度鉄としては日本鉄鋼連盟日本鉄鋼認証標準物質JSS003-7を用い、塩酸、硝酸 (関東化学製

2021年3月2日受付 2021年6月9日受理 (Received on Mar. 2, 2021; Accepted on Jun. 9, 2021)

1) (地独) 大阪産業技術研究所 (Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

* Corresponding author. E-mail: tukahara@tri-osaka.jp, Address: Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2-7-1 Ayumino Izumi Osaka 594-1157

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

Ultrapur-100) および過塩素酸 (関東化学製原子吸光分析用) を用いて分解した。水は逆浸透膜により一次処理した水を MILLIPORE (現 Merck) 製 Milli-Q Element A10 で二次処理したものを用いた。塩酸・硝酸混合溶液は塩酸、硝酸および水を体積比 1 : 1 : 2 の割合で混合することで調製した。塩酸、硝酸での分解の際には 50 cm³ 容量の PFA 製遠沈管を用い、ブロックヒーターで加熱した。過塩素酸で分解する場合は、石英ビーカーを用い、ホットプレート上で王水分解後、過塩素酸を加え白煙発生まで加熱した。分解後の溶液はともにポリプロピレン製遠沈管 GL Sciences 社製 DigiTUBEs 50cm³ で定容した。

検量線作成用の標準液には SPEX 社製 ICP 用汎用混合液 XSTC-622B を用いた。濃度の高い元素および XSTC-622B に含まれない元素である Mn, Ni, Cr, Cu, Co, Ti, Al, B, Bi, Ce, La, Ta, Te および主成分の鉄の分析においては、富士フィルム和光純薬製原子吸光分析用標準液を適時希釈して加えた。

固相樹脂にはシリカ系基体の GL Sciences 社製 MetaSEP AnaLig TE-08²⁴⁾ を用いた。この樹脂 1.5 g を内径 1.6 cm, 長さ 8cm, 容量 12 cm³ のカラムに充填し、溶存鉄の捕集操作に供した。樹脂の洗浄に同仁科学研究所社製 EDTA ニアンモニウム塩、キシダ化学製特級アンモニア水を用いた。

2・3 操作

固相樹脂を用いた溶存鉄の捕集操作は以下の手順で行った。まず使用する酸のみのブランク溶液 50 cm³ を自然落下速度で通液することで樹脂のコンディショニングを行った後、分解溶液 10 cm³ を 0.5 cm³/min の速度で通液した。流出液の最初の 5 cm³ は廃棄し、残りすべてを回収して分析に供した。酸濃度が 1~2 mol/dm³ の場合はそのまま分析を行い、それ以上の濃度の場合は水を用いて 1 mol/dm³ に希釈したのち、分析を行った。

捕集後の固相樹脂の再生は、6 mol/dm³ 塩酸、アンモニア溶液を用いて pH を約 8.5 に調整した EDTA ニアンモニウム塩 10 g/dm³ 溶液および水それぞれ 10 cm³ を 0.5 cm³/min の速度で通液することで行った。

3. 結果および考察

3・1 最適鉄捕集量の検討

分析時の鉄の影響を抑えるためには、樹脂通過後の溶液中には鉄がほとんど存在しない状況が好ましい。鉄の捕集

率がほぼ 100% となる最適な条件を見出すため、樹脂の仕様書による捕集容量 17~25 mg を指標とし、塩酸と硝酸の合計モル濃度が 1 mol/dm³ となるように調整した塩酸・硝酸混合溶液 10 cm³ 中における鉄量を段階的に変化させ、通液前後の溶液を分析、比較することで、鉄の捕集率変化を検討した。その結果を Fig.1 に示す。樹脂を通過した溶液中に鉄が存在しない、ほぼ 100% の捕集率を得るには鉄量 6 mg が上限であることが分かった。鉄量が 6 mg を超えると、鉄の捕集率自体は増加するが、樹脂を通過した溶液中の鉄濃度も高くなるため、以後の実験では通液 10 cm³ 中における鉄量が 5 mg となるように試料量を調整して実験を行った。

3・2 酸種の検討

鉄試料分解に用いる酸の種類が、分析に及ぼす影響について検討した。JSS003-7 試料 25 mg に各元素濃度が 1 μg/g となるよう標準液を添加し、最終濃度が 1 mol/dm³ となる量の塩酸、硝酸、塩酸・硝酸混合溶液および過塩素酸で分解し、50 cm³ に定容した。この溶液を用い、通液前後の溶液を分析、比較して、各元素の固相樹脂での捕集率を求めた。その結果を Table 2 に示す。なお、元素の表記順は日本鉄鋼連盟日本鉄鋼認証標準物質、高純度鉄シリーズ 003-7 分析成績表に記載されている元素順とした。ここで特徴的なのは、塩酸を用いた場合は鉄がほとんど捕集されなかったことである。TE-08 樹脂は Fe³⁺ に選択性を持つ。塩酸での分解時に過酸化水素を添加し、Fe²⁺ の酸化を促進したところ、鉄はほぼ 100% 捕集された。このことから、通常の塩酸分解で生じた主成分の Fe²⁺ は捕集しなかったものと考えられる。一方、硝酸、塩酸・硝酸混合溶液および過塩素酸の場合鉄はほぼ 100% 捕集されることが確認できた。

添加元素の分析に関して、塩酸・硝酸混合溶液を用いた場合が最も多種元素の分析が可能であった。Si, P, Ti に関し

Fig. 1. Collection rate of iron using the solid phase extraction resin. The sample solutions were containing total amounts of 1 mol/dm³ of mixed acid, which was a mixture of HCl and HNO₃ in a volume ratio of 1:1. Flow rate on the solid phase extraction was 0.5 cm³/min.

Table 1. Operating conditions of ICP-MS.

Parameter	Value
RF Power	1.3 kW
Plasma gas flow (Ar)	13 dm ³ /min
Auxiliary gas flow (Ar)	0.70 dm ³ /min
Carrier gas flow (Ar)	0.88 dm ³ /min
CCT gas flow (7 % H ₂ + 93 % He)	6.5 cm ³ /min

ては、通液により過剰量の溶出が認められた。これは、基材のシリカなどの固相樹脂由来の成分が溶出しているものと考えられる。そのため、これらの元素の分析では、固相樹脂のコンディショニング法など、さらなる検討が必要である。そのほかの元素に関しては、酸種に関係なく捕集されない元素がMn, Ni, Cu, Co, Al, B, Mg, Ce, La, Te, Zn, Cd, 酸種により捕集収状況が変化する元素がCr, Bi, Pb, 鉄と同様樹脂に捕集される元素がMo, W, V, As, Nb, Sb, Sn, Ta, Zrであった。鉄と同時に捕集されるこれらの元素は、オキソ酸やクロロ酸錯体のような陰イオンとして溶液中に存在する元素が多数を占めており、この樹脂では鉄と同時に陰イオンも捕集されることが見いだされた。

3・3 酸濃度の検討

酸種の検討において、塩酸・硝酸混合溶液を用いた場合に最も多くの元素が分析可能であった。一方、固相樹脂の再生には塩酸を用いている。この両者を用いて、固相樹脂への各元素の捕集率と酸濃度との関係を検討した。試験溶液はJSS003-7試料25 mgに各元素濃度が1 µg/gとなるよう標準液を添加し、最終濃度が塩酸・硝酸混合溶液は塩酸と硝酸の合計のモル濃度が0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 mol/dm³, 塩酸では0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 mol/dm³となる量で酸分解を行い、50 cm³に定容した。なお、塩酸・硝酸混合溶液濃度の増加により固相樹脂が分解されるため、5 mol/dm³以上の塩酸・硝酸混合溶液での検討は行わなかった。その結果をFig.2に示す。

塩酸・硝酸混合溶液では、主成分の鉄はすべての濃度においてほぼ100%樹脂に捕集され、樹脂通過後の溶液でもほぼ検出されなかった。一方、塩酸を用いた場合では、濃度が高くなると鉄の捕集率は低下した。3・2で述べたとおり、通常の塩酸分解時にはFe²⁺からFe³⁺への酸化が不十分であるため、残存する2価成分が捕集率を低下させた要因であると考えられる。

塩酸・硝酸混合溶液において、濃度に関係なくほぼ捕集されない元素がMn, Ni, Cu, Co, Al, B, Bi, Mg, La, Pb, Te, Zn, Cd, 濃度に関係なくほぼ全量捕集される元素がMo, W, Nb,

Sn, Ta, Zr, 濃度が0.1 mol/dm³と低い場合に捕集されない元素がCr, V, As, Sb, 濃度が1 mol/dm³程度で半量ほど捕集される元素がCe, Sb, となった。

塩酸において、濃度に関係なくほぼ捕集されない元素がMn, Ni, Cr, Cu, Co, Al, B, Bi, Mg, La, Pb, Te, Zn, Cd, 濃度に関係なくほぼ全量捕集される元素がW, Ta, Zr, 濃度に関係なくほぼ半量近く捕集される元素がNb, 濃度が高くなると捕集されない元素がMo, Ce, Sb, Sn, 濃度が高くなると捕集される元素がAsとなった。

鉄イオンの酸化状態により捕集率が変化する点およびAsやSeの揮発という問題から、分解には濃度1 mol/dm³以上の塩酸・硝酸混合溶液を用いることとした。

3・4 固相樹脂の再生

固相樹脂使用後の洗浄が十分ではない場合、鉄の捕集容量の減少が懸念される。加えて、分析成分が樹脂中に残存することにより、次に処理したサンプルに汚染が生じる恐れもある。固相樹脂の洗浄効果を確認するため、JSS003-7試料25 mgを最終濃度が1 mol/dm³となる量の塩酸・硝酸混合溶液を用いて分解し、各種元素を添加したのち50 cm³に定容した溶液10 cm³で捕集操作を行った。その後、6 mol/dm³塩酸10 cm³とEDTA二アンモニウム塩10 g/dm³溶液10 cm³をそれぞれ通液後、回収し、各元素を測定して洗浄効果を検証した。

鉄に関して、固相樹脂通液後の6 mol/dm³塩酸には捕集量の22.7%, 通液後のEDTA二アンモニウム溶液には96.8%が固相樹脂より溶出しており、EDTA二アンモニウム溶液の方が洗浄効果は高いことが分かった。加えて、鉄の捕集操作を行った後、6 mol/dm³塩酸溶液でのみ固相樹脂を洗浄し、再度鉄を捕集した場合の再捕集率は95%, EDTA二アンモニウム溶液でのみ洗浄した場合の再捕集率は98%, 両者を併用した場合の再捕集率はほぼ100%であった。このことから、塩酸、EDTA二アンモニウム溶液での二段階の洗浄によって、固相樹脂の再生が問題なく行えていることが確認できた。

塩酸・硝酸混合溶液を用いた場合に捕集されない元素

Table 2. Collection rates of trace elements using the solid phase extraction resin.

	Fe	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu	W	V	Co	Ti	Al	As
HCl	×	—	□	—	□	×	◎	×	◎	△	□	—	△	○
HNO ₃	◎	—	×	—	×	□	◎	×	◎	◎	□	—	△	◎
Mixed acid*	◎	—	□	—	×	□	◎	×	◎	◎	□	—	□	◎
HClO ₄	◎	—	□	—	◎	◎	◎	□	◎	◎	□	—	□	×
	B	Bi	Mg	Ce	La	Nb	Pb	Sb	Sn	Ta	Te	Zn	Zr	Cd
HCl	×	×	×	△	×	△	×	◎	◎	◎	×	×	○	×
HNO ₃	×	◎	×	○	×	◎	□	◎	◎	◎	×	×	◎	×
Mixed acid*	×	□	×	△	×	◎	□	◎	◎	◎	×	×	◎	×
HClO ₄	×	◎	×	□	□	◎	○	×	◎	○	×	×	◎	□

◎: 95%~ ○: 80~95% △: 30~80% □: 10~30% ×: ~10% —: Over detection

* The mixed acid is the same as in Fig. 1.

The concentrations of each acid was 1 mol/dm³. The sample solutions were containing 500 mg/dm³ Fe and 0.5 µg/dm³ each element.

(Mn, Ni, Cu, Co, Al, B, Bi, Mg, La, Pb, Te, Zn, Cd) は、この洗浄操作後の再生樹脂を用いた場合であっても分析値の変化はなかった。鉄とともに捕集される微量元素のうち、Ce, Sb, Cr, V, As および Sb は洗浄操作を行うことで、固相樹脂よりほぼ全量溶出させることができた。また、Sn は塩酸溶液のみで、W および Zr は EDTA 溶液のみで、固相樹脂よりほぼ 100% 溶出させることが可能であった。一方、両者を併用した場合でも Mo は約 60% にとどまり、Nb および

Ta に対して全く洗浄効果は認められなかった。しかし、洗浄後の固相樹脂において、これらの元素が他の測定対象元素の分析に影響を与えることはなかった。これらの結果から、 6 mol/dm^3 塩酸および EDTA アンモニウム溶液での洗浄を併用することにより、固相樹脂の再生再利用が可能であると考えられる。今回用いた固相樹脂は洗浄再生操作により 30 回以上の繰り返し使用できることを確認しており、有用な特徴だと考えられる。

Fig. 2. Effect of the acid concentration on collection rates of trace elements using the solid phase extraction resin. The kinds of the acid were HCl (closed circle), and the mixed acid (open diamond) same as Fig. 1. Other conditions are the same as in Table 2.

3・5 定量分析精度の検討

以上の検討結果を踏まえ、塩酸・硝酸混合溶液濃度を1 mol/dm³として検量線溶液を調製し、JSS003-7分解溶液を用いて、絶対検量線法により各元素 (Mn, Ni, Cu, Co, Al, As, B, Bi, Cd, Ce, La, Mg, Pb, Sb, Te, Zn) の分析精度の確認を行った。樹脂捕集率が0%でない元素もあるため、本検討においては検量線溶液に対し、捕集操作を行わなかったもの(未捕集検量線)と捕集操作を行ったもの(捕集検量線)で検量線をそれぞれ作成し、両方の分析結果を比較した。一連の操作では、1 mol/dm³塩酸・硝酸混合溶液を用いて捕集操作をおこなった溶液の結果をブランク量として分析結果より差し引いた。両検量線の比較および捕集検量線を用いて求めた検出限界、定量限界をFig.3に示す。横軸は鉄中の各元素の含有量と換算して表記した。検出限界 (DL), 定量限界 (QL) の算出は以下の計算式を用いた。

検出限界 (DL) : $3.3 \sigma_{BL} / a$

定量限界 (QL) : $10 \sigma_{BL} / a$

ただし、 σ_{BL} : ブランクの標準偏差

a : 検量線の傾き

Mn, Ni, Cuなどのようにそれぞれの検量線に大差ないものもあるが、Ce, Sbなど捕集検量線の傾きが低くなっている元素もあった。Bに関しては感度不足のため、検量線作成ができなかった。定量限界値は、Al, As, Teなど感度の低い元素ではおよそ0.2 $\mu\text{g/g}$ となっているが、ほとんどの元素で日本鉄鋼認証標準物質高純度鉄の不純物元素の表示領域である0.1 $\mu\text{g/g}$ での分析が可能であることが確認できた。それぞれの検量線を用いてJSS003-7分解溶液を分析した結果をTable 3に示す。検出できなかった元素に関しては定量限界値を求め、それ以下の表記とした。捕集検量線、

Fig. 3. Calibration curves of trace elements in 1 mol/dm³ mixed acid (same as Fig. 1). With (closed circle), and without (open diamond) the solid phase extraction.

Table 3. Analytical results of trace elements in high-purity iron (JSS 003-7) using sample solutions containing 1 mol/dm³ of mixed acid of HCl and HNO₃ with 1:1 volume ratio.

		Mn	Ni	Cr	Cu	Co	Al	As	Bi	Mg	Ce	La	Pb	Sb	Te	Zn	Cd
Certified value ($\mu\text{g/g}$)		5.4	0.7	1.3	3.2	0.47	68.2	< 1	0.18	< 1	< 0.5	< 0.5	0.02*	< 2	< 1	0.2*	< 0.5
Uncertainty		0.2	0.2	0.4	0.2	0.04	3.9	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
Non extraction	Found ($\mu\text{g/g}$)	4.9	0.6	0.3	3.2	0.39	73.4	< 0.15	< 0.05	0.16	< 0.05	0.11	0.03	0.005	< 0.2	0.13	0.009
	RSD (N=3)	1.7	21.8	4.9	7.5	4.2	9.3	2.9	35.2	24.8	29.6	15.2	3.5	42.9	39.1	27.6	6.3
extraction	Found ($\mu\text{g/g}$)	5.7	0.5	0.12	3.7	0.51	69.6	< 0.3	< 0.04	0.08	< 0.03	< 0.03	0.02	0.009	< 0.2	0.16	0.010
	RSD (N=3)	1.2	2.2	6.8	15.2	1.2	4.1	2.9	27	13.2	27.5	77.7	19.6	2.9	57.1	10.5	7.1

未捕集検量線のそれぞれから得られた各元素の分析値についてt検定を行ったところ、有意差のなかった元素がNi, Cu, Al, Mg, Zn, Cd、有意差のあった元素がMn, Co, Pb, Sbであった。有意差のあった元素では、捕集検量線より得られた分析値が認証値とよく一致した。この結果から、有意差のあった元素および未検出の元素に関しては捕集検量線の作成が必要と考えられる。

3・6 クロムの検討

3・3で述べたとおり、Crに関しては 0.1 mol/dm^3 といった低酸濃度での捕集率が低いことから、塩酸・硝酸混合溶液濃度 0.1 mol/dm^3 の検量線溶液を調製し、他元素同様、未捕集、捕集検量線での比較結果およびJSS003-7を分析した。その結果をFig.4およびTable 4に示す。これらの結果により、塩酸・硝酸混合溶液濃度を低下させれば、Crに関しても認証値と同等の値が得られることが確認できた。Fig.2に示すように、Crは今回検討した元素の中でも、塩酸と塩酸・硝酸混合溶液とで大きな差が見られる特徴的な元素である。クロムの電位-pH図を参照²⁵⁾すると 1 mol/dm^3 の塩酸中では Cr^{3+} の状態にあると考えられる。一方、硝酸存在中で加熱分解を行う場合は、 Cr^{3+} から $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ へと酸化されている。これらのことから、塩酸を用いた場合では陽イオンの Cr^{3+} で存在するため、クロムは捕集されず、一方

Fig. 4. Calibration curves of Cr in 0.1 mol/dm^3 mixed acid (same as Fig. 1). With (closed circle), and without (open diamond) the solid phase extraction.

Table 4. Analytical results of Cr in high-purity iron (JSS 003-7) using sample solutions containing 0.1 mol/dm^3 of mixed acid of HCl and HNO_3 with 1:1 volume ratio.

molar concentration		1	0.1
Cr Certified value ($\mu\text{g/g}$)		1.3	
Uncertainty		0.4	
Non extraction	Found ($\mu\text{g/g}$)	0.3	1.4
	RSD (N=3)	4.9	12.5
extraction	Found ($\mu\text{g/g}$)	0.12	1
	RSD (N=3)	6.8	6.8

塩酸・硝酸混合溶液では、硝酸により酸化された $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が、陰イオンを捕集する特徴のあるこの樹脂に優先的に捕集される。また 1 mol/dm^3 と 0.1 mol/dm^3 の塩酸・硝酸混合溶液の間で捕集率に大きな差が生じているのは、硝酸量によって酸化されるクロム量が異なるためであると考えられる。

3・7 セレンの検討

よく知られているように、セレンはプラズマガス元素であるArの複合イオンによる干渉を受けるため²⁶⁾、通常の測定では分析できない。そのため、コリジョン・リアクションセルを用いて干渉除去を行い、分析を実施した。 1 mol/dm^3 濃度の塩酸・硝酸混合溶液による未捕集および捕集検量線をFig.5に示す。JSS003-7を分析した結果、検出限界の $0.2 \mu\text{g/g}$ 未満となった。コリジョン・リアクションセルによる感度低下のため検出限界が $0.2 \mu\text{g/g}$ と高くなっているが、JSS003-7の認証値 $1 \mu\text{g/g}$ 未満であることが確認できた。より高感度な分析が必要な場合、試料量および樹脂容量を増やすなどの対応が必要となる。

3・8 過塩素酸分解での検討

一般的な鉄鋼材料の分析においては、塩酸・硝酸混合溶液では完全に分解されず、残渣が生じるため、分析値に影響を与える場合がある。今回の一連の研究では、そのような残渣は目視およびろ過操作では確認されなかったが、分解が不十分である可能性も考慮して、JSS003-7の過塩素酸分解についても検討した。分解に際しては石英ビーカーを用い、 12 cm^3 の王水で分解したのち、過塩素酸を加え、白煙発生まで加熱したのち、最終の酸濃度を 1 mol/dm^3 に調製して分析した。未捕集、捕集検量線でのJSS003-7の分析結果をTable 5に示す。過塩素酸溶液では、塩酸・硝酸混合溶液で分析が可能であったAs, Bi, Sb, Pb, Laは樹脂捕集率が大きく、良好な検量線が得られなかったため、分析できなかった。また、Mgなど一部元素の定量下限、検出限界が高くなるなど、塩酸・硝酸混合溶液と比較してバックグラウ

Fig. 5. Calibration curves of Se in 1 mol/dm^3 mixed acid (same as Fig. 1). With (closed circle), and without (open diamond) the solid phase extraction.

Table 5. Analytical results of trace elements in of high-purity iron (JSS 003-7) using sample solutions containing 1 mol/dm³ of Perchloric acid.

		Mn	Ni	Cu	Co	Al	Ce	Mg	Te	Zn	Cd
Certified value (μg/g)		5.4	0.7	3.2	0.47	68.2	<0.5	<1	<1	0.2*	<0.5
Uncertainty		0.2	0.2	0.2	0.04	3.9	—	—	—	—	—
Non extraction	Found (μg/g)	4.8	0.7	2.9	0.47	65.3	0.033	<1	<0.09	0.13	<0.05
	RSD (N=3)	13.7	49.6	36	12.7	6.6	4.0	15.5	7.3	10.0	75.7
extraction	Found (μg/g)	5.2	1	3.2	0.48	75.8	0.080	<0.7	<0.04	0.23	<0.03
	RSD (N=3)	7.9	28.1	14	7.7	6.4	40.1	63.6	5.7	6.3	56

ンドの値が高くなる傾向が見られた。これは、塩酸・硝酸混合溶液に使用したUltrapureグレードの塩酸、硝酸に比べて、過塩素酸の純度の影響があること、また、過塩素酸自体の粘性により、吸引量が低下したためであると考えられる。他の測定可能であった元素に関しては塩酸・硝酸混合溶液同様の良好な値が得られたことから、高純度鉄の分析の際には難溶性残渣の影響は小さく無視できるものと考えられる。

4. 結言

分析のスキリフリー化、簡便化を目指して鉄高選択性固相抽出固相樹脂を用いて高純度鋼中の各元素の定量分析を試み、鉄量、酸の種類およびその濃度などの最適条件の検討を行った。その結果、マトリックスの鉄をほぼ100%樹脂捕集できる条件を見出した。その際、回収溶液においてMn, Ni, Cr, Cu, Co, Al, As, B, Bi, Cd, Ce, La, Mg, Pb, Sb, Te, Zn, Seが測定可能であることを確認した。これらの元素は、認証値に対して十分な精度で分析が可能であり、高純度鋼の微量元素濃度であるμg/gオーダーで十分な検出限界が得られることが分かった。今回研究を行った手法は、固相樹脂に分解溶液を通液し、流出した溶液をそのままICP-MSにより分析することができる非常に簡便な手法である。また、溶媒抽出などの複雑な操作を必要としないため、汚染対策の面でも非常に有益な手法と考えられる。

文 献

- 1) K.Oguma and N.Uehara: *Tetsu-to-Hagane*, **100**(2014), 818 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.818>
- 2) H.Okochi: *Materia Jpn.*, **33**(1994), 305 (in Japanese). <https://doi.org/10.2320/materia.33.305>
- 3) H.Asano, H.Itabashi and H.Kawamoto: *Tetsu-to-Hagane*, **89**(2003), 935 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.89.9_935
- 4) T.Taniai, A.Sakuragawa and A.Uzawa: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 1852. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1852>
- 5) JIS G 1214: 1998, Iron and steel – Methods for determination of phosphorus content (in Japanese).
- 6) K.Fujimoto and M.Shimura: *Bunseki Kagaku*, **50**(2001), 175 (in Japanese). <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.50.175>
- 7) S.-i.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane*, **95**(2009), 911 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.95.911>
- 8) S.-i.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane*, **100**(2014), 884 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.884>
- 9) F.Sakamoto, K.Takada and K.Wagatsuma: *Bunseki Kagaku*, **54**(2005), 1039 (in Japanese). <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.54.1039>
- 10) S.-i.Hasegawa, T.Kobayashi, K.Sato, S.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63**(1999), 1069 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.63.8_1069
- 11) H.Matsumiya, S.Furuzawa and M.Hiraide: *Anal. Chem.*, **77**(2005), 5344. <https://doi.org/10.1021/ac0504114>
- 12) S.-i.Hasegawa, K.Sato, K.Ide, T.Kobayashi, S.Igarashi and K.Naito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64**(2000), 1212 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.64.12_1212
- 13) Y.Furusho, M.Ono, M.Yamada, K.Ohashi, T.Kitade, K.Kuriyama, S.Ohta, Y.Inoue and S.Motomizu: *Bunseki Kagaku*, **57**(2008), 969 (in Japanese). <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.57.969>
- 14) T.Okano and Y.Matsumura: *Tetsu-to-Hagane*, **77**(1991), 1951 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.77.11_1951
- 15) JIS G 1257-18-1: 2013, Iron and steel – Atomic absorption spectrometric method - Part 18: Determination of tellurium – Section 1: Flame atomization after extraction of iodide (in Japanese).
- 16) JIS G 1224: 2001, Iron and steel – Methods for determination of aluminum content (in Japanese).
- 17) H.Matsunaga: *Bunseki Kagaku*, **50**(2001), 89 (in Japanese). <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.50.89>
- 18) T.Seki, H.Takigawa, Y.Hirano, Y.Ishibashi and K.Oguma: *Anal. Sci.*, **16**(2000), 513. <https://doi.org/10.2116/analsci.16.513>
- 19) K.Hanada, Y.Kajima, K.Fujimoto, M.Shimura and S.Satoh: *Tetsu-to-Hagane*, **89**(2003), 895 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.89.9_895
- 20) K.Hanada, K.Fujimoto, M.Shimura and K.Yoshioka: *Bunseki Kagaku*, **46**(1997), 749 (in Japanese). <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.46.749>
- 21) K.Fujimoto, K.Hanada, M.Shimura and K.Yoshioka: *Materia Jpn.*, **38**(1999), 163 (in Japanese). <https://doi.org/10.2320/materia.38.163>
- 22) K.Kitada, A.ITO, J.Aizawa and T.Umita: *J. Jpn. Sewage Works Assoc.*, **35**(1998), 143 (in Japanese).
- 23) J.Takahashi and N.Yamada: *Bunseki Kagaku*, **53**(2004), 1257 (in Japanese). <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.53.1257>
- 24) AnaLig-IBC, IBC Advanced Technologies, <http://www.ibcmrt.com/products/analig/>, (accessed 2021-05-14).
- 25) M.Pouebaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, (1974), 256.
- 26) B.Hattendorf and D.Gunther: *Spectrochim. Acta Part B*, **58**(2003), 1.