イオン交換吸着－イオン対溶離法による鉄鋼中の ビスマス、鉛およびアンチモンの分離濃縮

上原 伸夫*

Separation and Preconcentration of Bismuth, Lead, and Antimony in Steel-digested Solution by Ion-exchange Adsorption Followed by Ion-pair Elution

Nobuo UEHARA

Synopsis : A unique preconcentration technique for anionic species referred to “ion-exchange preconcentration followed by ion-pair elution” was applied to separation and preconcentration of trace amounts of bismuth, lead, and antimony in digested solutions of iron and steel. First, these elements in the digested solutions were derived to anionic iodo complexes with iodide ions under an acidic condition prior to preconcentration. The derived anionic complexes were adsorbed on the anion exchanger made of cotton and triethylmethylammonium chloride (referred to capriquat), followed by being recovered as ion-pairs of capriquat by elution with methanol. On the other hand, iron matrices did not adsorb on the anion exchanger because the iron matrices in the digested solution were reduced into divalent state with ascorbic acid not to form iodo complexes. More than 99.99% iron could be removed by rinse with a solution containing 0.8 mol dm^{-3} ascorbic acid and 0.5 mol dm^{-3} hydrochloric acid. Subsequently, the concentrates were analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Preconcentration with 5-fold enrichment allowed us to determine trace amounts of bismuth, lead, and antimony in a digested solution of iron with detection limits (3σ) of $4.4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, $5.3 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, and $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$, respectively.

Key words: bismuth; lead and antimony; iron and steel; determination; separation and preconcentration.

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、および亜鉛など）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感度よく定量できる方法の開発が望まれている²⁾。

鉄鋼分解液中に含まれる微量トランプエレメントの定量法として、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トランプエレメントに限らず鉄鋼中の微量不純物元素の分析に最も汎用的に利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ので、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不可欠である。

これまで鉄鋼に含まれる微量トランプエレメントの測定のための前処理法として、溶媒抽出法^{10,13)}、イオン交換法^{9,14,15)}、および共沈法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⁾、前処理法においても低環境負荷を指向した新たな手法開発に関心が集まっている。

我々は、環境負荷が低い迅速かつ簡便な前処理法として、Yotsuyanagi らにより開発されたイオン交換吸着－イオン対溶離法¹⁷⁾に着目し、鉄鋼分解液中に含まれるビスマス¹⁸⁾、カドミウム¹⁹⁾およびアンチモンの分離濃縮に適用した。この論文では、これまで筆者が得た知見にもとづいて、低環境負荷型の分離濃縮としてイオン交換吸着－イオン対溶離法の鉄鋼分解液への適用性について検証する。

2. 実験

2・1 試薬および器具

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。ビスマス(III)、鉛(II)およびアンチモン(III)標準溶液は、関東化学製 1000 mg L⁻¹ 標準溶液を適宜希釈して使用した。塩酸、硝酸および硫酸は、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、ヨウ化カリウムおよびエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム一水和物は関東化学製特級品を使用した。10000 mg L⁻¹ 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。

充填用エンプ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。鉄およ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) および日本鉄鋼協会、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精製した。

2・2 装置

黒鉛炉原子吸光測定には、日立製 Z-5700 型偏向ゼーマン黒鉛炉原子吸光装置を使用した。ビスマス、鉛、およびアンチモンの光源には、日立製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ーベットを使用した。測定試料 20 μ L とマトリックス修飾剤 (4.7 $\times$ 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%)) μ L を黒鉛管に注入し、原子吸光信号を測定した。Table 1 にビスマス、鉛およびアンチモンの測定プログラムを示す。

可視吸光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 に規定されているビスマス定量法-ヨウ化物抽出法²⁰⁾、鉛定量法-ヨウ化物抽出法³⁾およびアンチモン定量法-ヨウ化物抽出法²¹⁾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 10 mL 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熱した。この分解液に硫酸 5 mL を加え、白煙が生じるまで加熱、乾固した。これを冷却した後に、5 mol/L 塩酸 10 mL を加え再度溶解し、水で 100 mL とした。この分解液から、黒鉛炉原子吸光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 2.5 mL、アスコルビン酸 3.52 g およびヨウ化カリウム 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 (内径が下部で 8 nm、上部で 10 nm) に脱脂綿 0.2 g を充填し (充填高さ 4~5 cm)、メタ

Table 1. Conditions of graphite furnace Atomic absorption spectrophotometer for bismuth (A), lead (B), and antimony (C).

A) Bismuth

	Temperature /°C	Ramp mode /sec	Hold mode/ sec
Drying 1	60-400	20	0
Drying 2*	50-50	0	20
Drying 3	60-140	40	0
Ashing	400-400	0	20
Atomizing	2500-2500	0	5
Cleaning	2700-2700	0	4

* A matrix modifier solution was injected.

Wavelength, 223.1 nm; band width; 0.2 nm.

B) Lead

	Temperature /°C	Ramp mode /sec	Hold mode/ sec
Drying 1	80-140	40	0
Ashing	600-600	0	20
Atomizing	2400-2400	0	5
Cleaning	2700-2700	0	4

Wavelength, 283.3 nm; band width; 1.3 nm.

C) Antimony

	Temperature /°C	Ramp mode /sec	Hold mode/ sec
Drying 1	80-140	40	0
Ashing	500-1200	0	20
Atomizing	2300-2300	0	5
Cleaning	2500-2500	0	4

Wavelength, 206.8 nm; band width; 0.4 nm.

ノール 10 mL を通液して担体およびカラム内を洗浄した。このカラムに、1.0 mol/L カプリコートを含むメタノール溶液 5 mL を吸引により通液し、カプリコートを担持した。これを疑似的な陰イオン交換カラムとして用いた。陰イオン交換カラムに試料溶液を通液した後、リンス液として 0.8 mol/L アスコルビン酸および 0.5 mol/L 塩酸を含む溶液 5 mL を 3 回通液した。その後メタノール 5 mL を用いて、吸着したヨード錯体をカプリコートのイオン対として溶離した。このメタノール溶液 20 μ L を黒鉛炉原子吸光計に注入し、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

イオン交換吸着-イオン対溶離法¹⁷⁾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、疎水性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) を担持したものを疑似的な陰イオン交換体として用いている。この脱脂綿をカラムに詰め、陰イオンに誘導した分析対象物を含む溶液をカラムに通液する。このとき、分析対象物はイオン交換反応により、カプリコートとイオン対を形成しカラムに保持される。形

成したイオン対はアセトンやメタノールなどの有機溶媒を用いて溶離することができる。この溶離のプロセスは脱脂綿の再生過程も兼ねている。イオン対が脱着した脱脂綿はまたカプリコートを担当持することで容易にイオン交換体として再生することができる。言い換えれば、この方法では全処理工程においてイオン交換部位だけが排出されるだけであり、担体を廃棄する必要はない。得られた濃縮液は測定液として黒鉛炉原子吸光光度計に供される。測定プロセスにおいて濃縮液は消費されるため、通常のイオン交換樹脂法に比べて廃棄物の排出を極限まで低減できる。

この方法では、吸着（イオン交換）と脱着（イオン対の溶離）が異なった機構で行われるので、おのをおの独立に最適化することができる。このため、高い濃縮倍率を達成することができる。これらに加え、脱脂綿は粒状の吸着体と異なり、連続多孔質体と同様に振る舞うため、試料溶液の高速通液が可能である。

3・2 分離カラムの調製

担体にカプリコートを担当持させることにより調製されるイオン交換体は、イオン交換吸着-イオン対溶離法において最も重要な材料である。ここでは有機担体として脱脂綿を、無機担体としてガラスウールを用いた。これら担体のカラムへの充填は、プラスチックカラムに担体0.2gをガラス棒で挿入することで行った。このとき十分な通液速度

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

（水あるいはメタノールが約5 cm³/s以上）が得られるよう、緩く担体を充填した。

充填したカラムを用い、カプリコートを溶解する溶媒とその濃度を変え、担体に担当持されるカプリコートの質量を検討した。カプリコートの担当持は、アスピレータを用いる吸引によりカプリコート溶液通液することで行った。担当持されたカプリコート量は、カプリコートを十分な量のメタノールで溶出させた後にメタノールを完全に蒸発させ、残ったカプリコートの質量を測定し、その値から算出した。

Table 2にカプリコートを溶解する溶媒の種類とカプリコートの濃度について検討した結果を示す。条件AとBとで得られた比較から、アセトン溶液を用いる場合には、脱脂綿、ガラスウールともに、カプリコートの担当持量はほとんど変わらなかった。これに対してメタノールでは、カプリコートの濃度を増やすことにより、担当持させるカプリコートを増やすことができた。以降の実験では、検討した条件のうち、カプリコートの担当持量の最も大きかった条件Cを用いてイオン交換体を調製することにした。調製したカラムに硝酸ナトリウム溶液を通液し、交換される塩化物イオンの量をモル法により測定したところ、 3.45×10^{-4} molであった¹⁸⁾。この値は担当持したカプリコートの91%に相当する。このことから、担当持したカプリコートの91%がカチオン交換基として作用するものと考えられる。

脱脂綿に担当持されたカプリコートは2.5 mLのメタノールでほぼ完全に溶離できた。ここでは分析対象物とカプリコートとが形成するイオン対を完全に溶離するために、2.5 mLを2回、計5.0 mLのメタノールを用いた。

3・3 イオン交換カラムによる鉄からの鉛、ビスマスおよびアンチモンの分離

イオン交換吸着-イオン対溶離法により、鉄鋼分解液中に含まれる分析対象元素を濃縮するためには、あらかじめ分析対象元素を陰イオンの形態に誘導体化しておかなければならない。ここではそのための配位子としてヨウ化物イオンを用いた。ヨウ化物イオンはヒ素を除くトラップ元素とヨード錯陰イオンを形成する。一例として、Fig. 2に鉛-ヨード錯体の吸収スペクトルを示す。ヨウ化物イオン濃度の増加とともに、ヨード錯体に起因する吸収バン

Table 2. Preparation of capriquat-impregnated ion-exchanger.

	Adsorbent [†]	Capriquat solution*			Mass of capriquat impregnated /g
		solvent	[capriquat] /mol dm ⁻³	volume /cm ³	
A	glass wool	acetone	0.5	20	0.08
B	cotton	methanol	0.5	20	0.09
C	cotton	methanol	1.0	20	0.15
D	cotton	methanol	1.0	5	0.15

* The solution is passed through plastic mini-columns filled with the adsorbent.

† 0.2 g of adsorbent was filled.

Fig. 2. 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.

ドが大きくなる。Ogumaら¹⁴⁾は、アニオン交換樹脂を用いて、ビスマス-ヨード錯陰イオンと鉄との分離について報告している。この報告によれば、 0.5 mol dm^{-3} 塩酸、 1.0 mol dm^{-3} ヨウ化カリウムを含む溶液中でのビスマス、鉛およびアンチモンのヨウ化物錯陰イオンの分配定数 K_d は 10^4 以上であり、これらのヨード錯陰イオンはほぼ完全に陰イオン交換樹脂に吸着する。今回検討した元素以外にも、カドミウム(II)、銅(II)、およびテルル(IV)がヨード錯陰イオンとしてイオン交換樹脂に吸着するので、これらの元素に対しても、イオン交換吸着-イオン対溶離法が適用できるものと考えられる。

一方、分解液中の鉄(III)はヨウ化物イオンの酸化防止剤として添加したアスコルビン酸により鉄(II)に還元されるため安定なヨード錯陰イオンを形成しない。このため、陰イオン交換樹脂には吸着しない($K_d \approx 0$)。この鉄イオンの特性にもとづいて、陰イオン交換により鉄マトリックスと陰イオン化した分析対象元素とを分離することができる。3・1節で述べたように、吸着した分析対象元素のヨード錯陰イオンは、有機溶媒により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。

Fig. 3~5に、ビスマス、鉛およびアンチモンの破過曲線を示す。ビスマスでは 1×10^{-4} mol/L以下の濃度で含む溶液を通液した場合には、カラムからの溶出は認められなかった。そこで、 5×10^{-4} mol dm⁻³の元素を含む溶液を用いて検討したところ、Fig. 3に示されるように20 cm³を超えると、ビスマスの漏出が少しずつ認められるようになった。通常、イオン交換樹脂カラムで金属イオンを濃縮する場合、破過とともに流出する金属イオン濃度が急激に増大するS字プロファイルをとる。Fig. 3でこのようなプロファイルをとらなかったのは、通液速度を大きくしたために(50 cm³の試料を10秒以内で通液)、高濃度の条件では効率的にイオン交換が行われなかったためであると考えられる。アンチモンでも、ビスマスと同様なプロファイルが

Fig. 3. Break-through profiles of bismuth on cotton column impregnated with capriquat. 10 cm^3 of 5×10^{-4} mol dm⁻³ bismuth solution (□) and 5 cm^3 of 5×10^{-5} mol dm⁻³ bismuth solution (○) were used as feed solutions. Other constituents in initial solutions are 1.0 mol dm^{-3} of KI, 0.5 mol dm^{-3} of HCl, and 0.8 mol dm^{-3} of ascorbic acid.

Fig. 4. Break-through profiles of lead on cotton column impregnated with capriquat. 20 cm^3 of 1×10^{-3} mol dm⁻³ lead solution (□) and 1×10^{-4} mol dm⁻³ lead solution (○) were used as feed solutions. Other constituents in initial solutions are 1.0 mol dm^{-3} of KI, 0.5 mol dm^{-3} of HCl, and 0.8 mol dm^{-3} of ascorbic acid.

Fig. 5. Break-through profiles of antimony on cotton column impregnated with capriquat. 20 cm^3 of 1×10^{-4} mol dm⁻³ antimony solution (□) and 3×10^{-4} mol dm⁻³ antimony solution (○) were used as feed solutions. Other constituents in initial solutions are 1.0 mol dm^{-3} of KI, 0.5 mol dm^{-3} of HCl, and 0.8 mol dm^{-3} of ascorbic acid.

観察され、 1×10^{-4} mol/Lを超えるアンチモンを含む溶液を通液すると、カラムからの溶出が認められるようになった(Fig. 5)。また、鉛は最もイオン交換樹脂に効率的にカラ

ムに吸着された。 1×10^{-3} mol/L の鉛溶液を通過しても、40 mL まではカラムからの溶出は認められなかった (Fig. 4)。

一方、マトリックス鉄は陰イオンとはならないのでイオン交換体には吸着しない。しかし、試料溶液の通過を行ったカラムにわずかに鉄マトリックスが残存し、濃縮液に混入する可能性がある。そこで、鉄を除去するためのリンス液の体積について検討した。リンス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 を通過した後に、リンス液を 5 mL ずつ 1 回～4 回通過し、鉛の流出量を測定した。比較として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過した後、リンス液 5 mL を 1 回～4 回通過しその中の鉄(II)の濃度を測定した。結果を Table 3 に示す。リンス液量を多くするほど残存する鉄(II)の量は少なくなり、5 mL のリンス液を 4 回計 20 mL 通過した場合には、カラムに残存する鉄(II)の量は 0.0015% まで低減した。この一連の操作により、99.99% 以上のマトリックス鉄を分離することができた。ところが、カラムをリンスすることにより、ビスマス、鉛およびアンチモンもカラムのリンスによりわずかずつ漏出した。三回のリンスを行ったときの各元素の回収率は、ビスマスで 99.88%、鉛で 99.41%、およびアンチモンで 97.17% であった。

3・4 黒鉛炉原子吸光法による濃縮液の測定

イオン交換吸着-イオン対分離法では有機溶媒に測定対象元素を濃縮することになる。これに加えて、濃縮液には高濃度のカプリコートが含まれる。このため、誘導結合プラズマ-発光分析法、誘導結合プラズマ-質量分析法、そしてフレイム原子吸光法といった原子スペクトル法ではこの濃縮液を測定することは困難である。これに対して、黒鉛炉原子吸光法では、測定プログラムの乾燥、灰化段階において溶媒や共存物を除去できるので、濃縮液をそのまま測定することができる。ただし、黒鉛炉原子吸光法で濃縮液を測定するためには、あらかじめ有機溶媒や濃縮液に含まれるカプリコートが黒鉛炉原子吸光法の感度に及ぼす影響を見積もっておく必要がある。

メタノールにより溶出した濃縮液を測定液として黒鉛炉原子吸光光度計に供するにあたり、まずマトリックスモディファイア溶液について検討した。マトリックスモディ

ファイア溶液にはパラジウム(II)の EDTA 錯体を含むメタノール溶液を使用した。通常、マトリックスモディファイア溶液は水溶液として加えられるが、カプリコートを高濃度で含むメタノール溶液は水と混和しにくいので、パラジウム(II)をメタノールに溶解することでマトリックスモディファイア溶液を調製した。しかしながら、単に 10000 mg L⁻¹ パラジウムマトリックス修飾剤をメタノールに希釈しただけでは、パラジウム(II)がメタノールにより還元され黒色コロイドが析出してしまふ。このため、マトリックスモディファイア溶液としては使用できない。そこでパラジウムコロイドの析出を避けるために、EDTA を添加した。これによりパラジウム-EDTA 錯体が形成し、パラジウム(II)の還元を抑えられ、結果としてコロイドの析出を抑えられた。

Table 1 に、ビスマス、鉛およびアンチモンを含む濃縮液を測定するために最適化した測定プログラムをまとめた。ビスマスは黒鉛炉内でカプリコートの塩化物イオンと揮発性の塩化ビスマスを形成するため、カプリコートを含む溶液では見かけ上感度が低下する。これを抑えるために、モディファイア溶液の添加前後で乾燥工程を入れた。これに対して、鉛とアンチモンでは比較的単純な測定プログラムでも感度の低下はなかった。この測定プログラムで測定した場合、いずれの元素においても、メタノールで希釈、調製した標準溶液と水で希釈調製した標準溶液とで、作成した検量線の傾きは同一であった。一方、マトリックスモディファイア (パラジウム-EDTA 錯体) を用いない場合には、ビスマス、鉛およびアンチモンの原子吸光シグナルは観察されなかった。

0.1 mol dm⁻³ カプリコートを含むメタノール溶液を用いて作成したビスマスの検量線は、 10^{-8} から 10^{-7} mol dm⁻³ の範囲で直線となり、その傾きから算出した検出限界 (3σ) は 4.4×10^{-9} mol dm⁻³ であった。この値は測定手順に従って鉄鋼試料を分析した条件 (5 倍濃縮) において、鉄鋼換算で 4.6 ppb に相当する。同様の条件で測定した場合、鉛の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 5.3×10^{-9} mol dm⁻³ であり、この値は鉄鋼換算で 0.11 μ g/g に相当する。また、アンチモンの検出限界は 5 倍濃縮で、 3.04×10^{-8} mol dm⁻³ であり、鉄鋼換算では 0.66 μ g/g に相当する。

Table 3. Removal of iron matrix by rinse process.

Number of times of rinse*	Percentage of iron(III) remained in column
1	0.0095 %
2	0.0048 %
3	0.0021 %
4	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.

Table 4. Analytical results of bismuth in certified reference materials of iron and steel.

Materials	Analytical results* / ppm		
	this method	GD-MS	Anion-exchange resin / HPLC
NIST-1765	0.584±0.042	0.608±0.032	<DL.
TR-A	36.3±2.3	35.6±1.9	35.2±3.5

* mean ± standard deviation (three replicate analyses)

† < DL: lower than determination of limit which was defined as 10 times of standard deviation (10σ).

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	N.E.	N.E.	3
NIST-1763	0.595(n=1)	0.631±0.038	N.E.	N.E.	
TR-A	619±12	586	465±15	501.5±2.1	

* mean ± standard deviation (three replicate analyses)

† < DL: lower than determination of limit which was defined as 10 times of standard deviation (10σ).

N.E.; Not examined

Table 6. Analytical results of antimony in certified reference materials of iron and steel.

Materials	Analytical results* /ppm					Certified
	this method	GD-MS	ICP-MS	ICP-AES	NAA	
NIST-1765	9.76 ± 0.58	10.9	9.4	7±0.3	9.53±0.33	10
NIST-1763	108 ± 6	108 ± 5	N.E.	98.9±3.3	N.E.	110 †
TR-A	98.9 ± 4.9	104	N.E.	96	98	
JSS 173-5	49.4 ± 2.4	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	50
JSS 174-5	96.1 ± 4.8	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	97

* mean ± standard deviation (four replicate analyses)

† Reference value

N.E.; Not examined

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とを組み合わせた鉄鋼分解液中の微量元素定量法の精確さを確認するために、鉄鋼認証標準物質に含まれるビスマス、鉛、およびアンチモンの含有量を測定した。結果をTable 4~6に示す。ビスマスについては認証値が与えられている標準物質を入手することができなかったため、まず0.36 mol/Lの鉄マトリックスを含む溶液への添加回収実験を行った。その結果、 1.0×10^{-8} mol/Lのビスマスの回収率は95.5%であった。Table 4に示されたほかの定量法により得られた分析値の比較から、正確にビスマスが分析されているものと判断される。

鉛もビスマスと同様にNIST1763およびTR-Aには鉛の認証値は与えられていない。そこで、鉛についてはグロー放電質量分析法(GD-MS)による測定値と比較した。Table 4に示すように、NIST1763およびNIST1765の定量結果は、GD-MSで得られた結果と比較的良く一致し、また認証値とも良く一致した。これに対して、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。このばらつきはおそらく鉛の偏析が原因であると考えられる。

アンチモンの認証値の与えられている5種の認証標準物質の分析値を比較したところ、Table 5に示すように開発した方法で得られた定量値は他の方法で得られた結果と良く一致した。以上の結果は、イオン交換-イオン対溶離法は鉄鋼分解液中の微量元素の濃縮と鉄マトリックスの分離に有効であることを示している。

4. 結言

カプリコートを含浸した脱脂綿に、トランプエレメントの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、鉄鋼分解液中のトランプエレメント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ビスマス、鉛およびアンチモンを定量的に回収でき、また同時に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、鉄鋼中の微量ビスマス、鉛およびアンチモンを感度よく定量できた。この方法では、担体である脱脂綿を繰り返し再生でき、また濃縮液も黒鉛炉原子吸光光度計にて乾燥、灰化させてしまうため、廃棄物を極限まで少なくすることができる。この方法はビスマス、鉛、およびアンチモンなどのトランプエレメント以外にも、錯陰イオンを形成する元素であれば鉄マトリックスからの分離濃縮に広く適用できるものと考えられる。

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, 附属書19 鉛定量法 ヨウ化物抽出法, (1994).
- 4) T.Seki, H.Yakigawa, Y.Hirana, Y.Ishibashi and K.Oguma: *Anal. Sci.*, **16**, (2000), 513.
- 5) G.Hobayashi, S.Hasegawa and T.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85**, (1999), 124.
- 6) G.Hobayashi, S.Hasegawa, S.Ito, K.Ide, H.Yamaguchi and K.Yama-

- da: *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 J.Chino: *Bunseki Kagaku*, **55**, (2006), 245.
 - 10) T.Okano and Y.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **77**, (1991), 1951.
 - 11) T.Tanaka, T.Kashihabara, 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 銅-鉛定量方法, 附属書2 ジチゾン抽出吸光光度法, (1994).
 - 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) T.Ikada, T.Shimizu and N.Uehara: *Tetsu-to-Hagané*, **95**, (2009), 59.
 - 20) 日本規格協会: JIS G 1257 鉄及び銅-原子吸光分析方法, 附属書25 ビスマス定量法-よう化物抽出法, (1994).
 - 21) 日本規格協会: JIS G 1235 鉄及び銅中のアンチモン定量法, (1981).