

論 文

UDC 543.423 : 537.525 : 622.341.1

高周波誘導結合プラズマ・発光分光法 (ICP) の
鉄鉱石分析への応用*

遠 藤 芳 秀**・坂 尾 則 隆***

Application of High-frequency Inductively Coupled Plasma
Emission Spectrometry to Analysis of Iron Ores

Yoshihide ENDO and Noritaka SAKAO

Synopsis:

An application of Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry to iron ore analysis was studied. Sample was easily fused with mixed flux ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Fused sample was dissolved with HNO_3 to prevent silica gelation. It was able to determine simultaneously SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , Mn , P , Cu , Zn , V , and As , by this method, which needed two minutes for analysis of one sample solution. However, in the case of trace analysis, high relative ratio of background to the signal of analytical element caused decrease of analytical precision, and the analytical results of some elements were necessary to be corrected by Fe amount.

Good precision was obtained by this method compared with conventional method of chemical analysis.

1. 緒 言

著者らは先に高周波誘導結合プラズマ・発光分光分析法 (以下 ICP と略称) の鉄鋼分析への応用として, 原子吸光分析法で適用困難な Ce, La, Nb, Zr および微量の Al を対象とし, その基礎実験および適用結果について報告した¹⁾. 当時我が国における ICP の実用例は極めて少なく, 鉄鋼分析への応用も見当たらなかったが, その後鉄鋼界への導入もみられはじめ, その研究結果²⁾³⁾も報告されている. 筆者らはさらに鉄鋼分析への応用としてより多くの鋼種, 多くの成分を対象として実験し, 得られた知見に基づいて鉄鋼分析における ICP の評価を行った⁴⁾. この報告において, ICP は鉄鋼の溶液分析法として極めて将来性があり, かつ有力な分析方法であることを示唆した.

この分析法は鉄鋼分野において, 単に鉄鋼分析のみに限らず応用分野の拡大がなされている. 田中らの非金属介在物の定量⁵⁾あるいはスラグ等⁶⁾はその例である.

著者らは製鉄所において分析頻度の高い鉄鉱石を対象

とし, 操作の簡易化, 迅速化および効率化を目的とした ICP の適用について実験した.

2. 装置および試薬

2.1 装 置

JARRELL ASH 製 Plasma Atom Comp 96-975 型を用いた.

2.2 測定条件

ICP の測定条件を Table 1 に示す. 積分は定時間による.

2.3 試 薬

(1) 標準溶液は次のように調製し, 所定の濃度とした.

Mn, Cu, Al, V, Mg, Ti, Zn は純度 99.9% 以上の金属を塩酸または硝酸などに溶解し, 水でうすめた.

Ca は CaCO_3 を, Si は SiO_2 を, P は KH_2PO_4 を, As は As_2O_3 を水または塩酸などに溶解した. ただし Si については, SiO_2 を Na_2CO_3 に溶解し, 水でうすめた.

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 15 日受付 (Received Oct. 15, 1979)

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

*** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Mizushimakawasakidori Kurashiki 712)

Table 1. Operational parameters and analytical lines.

Radio frequency output	1.3kw
Observation height above top of induction coil	16 mm
Coolant gas	19 l/min
Plasma gas	1 l/min
Carrier gas	0.5 l/min
Sample uptake	1.4 ml/min
Integration time	20 s
Integration	Constant time
Analytical lines (Å)	
Fe II 2714.4×2	V II 2924.0
As I 1937.6	Ca II 3179.3
Zn II 2061.9×2	Cu I 3247.5
Mn II 2576.1	Ti II 3349.0
Mg II 2795.5	Al I 3961.5
Si I 2881.6	P I 2136.2×2

鉄溶液は純鉄を酸で溶解後、MIBK で精製し、不純物を除去した。

(2) 試薬は特級もしくはそれに準ずるものを使用し、水はイオン交換脱塩水を用いた。

3. 実験および考察

鉄鉱石は成分的にはそれが酸化物であることを除外すれば鉄鋼とは何ら異なることはない。したがって、ICPの適用に当たつての操作条件は、すでに報告した鉄鋼分析⁹⁾と本質的には同じである。ただ鉄鋼は一般に酸に容易に分解できるのに反し、鉄鉱石は融解操作を必要とする。したがって本実験では鉄鉱石の迅速処理に適した融解剤の選定、融解剤が目的元素の定量値に及ぼす影響および共存元素の影響について考察した。

3.1 試料の分解

鉄鉱石など鉱石の分解には一般に酸溶解後、不溶解残分をアルカリ塩または酸性塩で融解する方法がとられているが、本実験では操作の迅速性を考慮して直接に融解する方法を用いた。

融解剤には Na_2CO_3 あるいは Na_2O_2 などが単独で用いられていることが多いが、前者は融解に要する時間が長く、後者は白金の侵蝕などの問題点がある。そこで Na_2CO_3 、 LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2O_2 を融解剤として選び、この中から単独または2種の等量混合融解剤により、融解の難易、迅速性などについて調べた。融解後の融成物の溶解にはけい酸のゲル化を防ぐため、 HNO_3 を用いた。

この実験にはロンピン鉄鉱石 (100 mesh) を用いた。

3.1.1 試料の分解方法

(1) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

試料 0.2 g を白金のつぼにはかりとり、これに $\text{Na}_2\text{-}$

CO_3 0.5 g、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.5 g を加えて十分混合する。これをブンゼンバーナを用いて融解し、冷却後融成物を白金のつぼとともに 200 ml ビーカーに移し入れ、 HNO_3 (1+1) 40 ml で浸出する。加熱して融成物を溶解し、100 ml メスフラスコに移し入れ、水で正確に標線までうすめる。

(2) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

試料 0.2 g に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1 g を加え、混合して融解する。その他については(1)と同様に操作する。

(3) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

試料 0.2 g に $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1 g を混合して融解する。以下(1)と同じ。

(4) $\text{LiBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$

試料 0.2 g に LiBO_2 0.5 g、 Na_2CO_3 0.5 g の等量融解剤を加えて融解する。以下(1)と同じ。

(5) $\text{LiBO}_2\text{-Na}_2\text{O}_2$

試料 0.2 g に LiBO_2 0.5 g、 Na_2O_2 0.5 g の等量融解剤を加えて混合し、融解する。以下(1)と同じ。

(6) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$

試料 0.2 g に Na_2CO_3 0.5 g と Na_2O_2 0.5 g の等量融解剤を加えて融解する。以下(1)と同じ。

ただし、(2)の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および(3)の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融解法ではブンゼンバーナの外に、蛍光X線試料作製に用いるガラスビード成型機 (高周波加熱, Philips 社製) による融解も行つた。このときは白金皿を用いた。

3.1.2 融解結果の考察

(1)~(6)の試料の融解法のうち、融解が完全であつたのは(1)の $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみであり、このときの融解時間は約 3~4 min、融成物の酸溶解には約 15 min を必要とした。(2)~(6)の融解剤では融解時間が 7 min でも融解が不十分であり、酸浸出後において溶解残分が認められた。なお融解剤に Na_2O_2 を併用したときは白金の溶出が認められた。ブンゼンバーナの代わりにガラスビード成型機を用いたときは、(2)の $\text{Na}_2\text{-B}_4\text{O}_7$ 、あるいは(3)の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融解剤で約 12 min で完全に融解した。これはブンゼンバーナに比べ融解温度が高いことによる。しかしその他の融解剤は融解時間が長くなるか、あるいは Na_2O_2 による白金の溶出などの問題があるため、実用性に乏しい。

したがってこれらの結果より、作業性を考慮して(1)の $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の等量混合剤を用い、ブンゼンバーナを用いて融解することにした。

この等量混合剤の鉄鉱石への適用の合理性については、試料および融解剤の量こそ違え、たまたま大抵⁹⁾により報告されている結果と一致した。

3.2 融解剤および共存元素の影響

融解剤の影響としては多量に溶液中に含有されるアルカリによる化学的干渉が考えられる。そこで Ca, Al, Mn について融解剤の影響を調べた結果, Fig. 1 に示すように Ca については融解剤増加に伴い発光強度が増大したが, バックグラウンドを差し引けば他の元素と同様その影響は認められない。それらの結果からみれば原子吸光分析法でみられるようなイオン化干渉は少ない。

ただ融解剤が多いと溶液の粘性を増し, ネブライザーのつまりの原因となるので必要最小限度にすべきである。この実験では 1 g を用いた。

共存元素の影響は鉄鋼におけると同様⁴⁾で ICP はその機構が発光によるため, 原子吸光と異なり, 共存元素

の近接線の影響を極めて受けやすい。これは ICP 法の大きな欠点の一つでもある。Table 2 に目的元素に対する共存元素の補正係数を示した。これによればその影響量は元素により若干の差はあるが, 大なり小なり共存元素の影響を受けている。これらの影響はスペクトル線の重なりによるものが多いが, 一次式により容易に補正できる。その一例を次に示す。

$$\text{Si}(\%) \text{ true} = \text{Si}(\%) \text{ obs} - (0.0120\text{Al} + 0.0330\text{Ca} + 0.0130\text{Mg} + 0.9400\text{P})$$

3.3 微量域の定量

先の報告⁴⁾で述べたように, ICP ではほとんどの元素について 1 ppm オーダまでの検出ができる。しかしながら共存元素の影響, バックグラウンドの影響などによる補正を厳密に行わない限り定量値の信頼性が乏しくなり, 特に微量を対象としたときその影響量が多い。

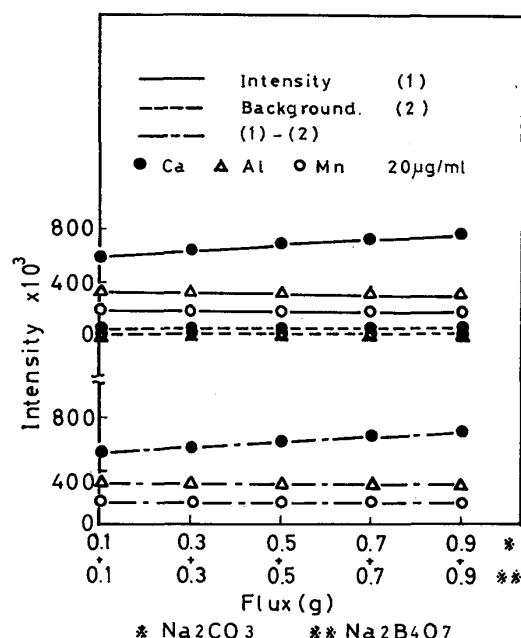


Fig. 1. Effect of added flux on emission intensity of Ca, Al, and Mn.

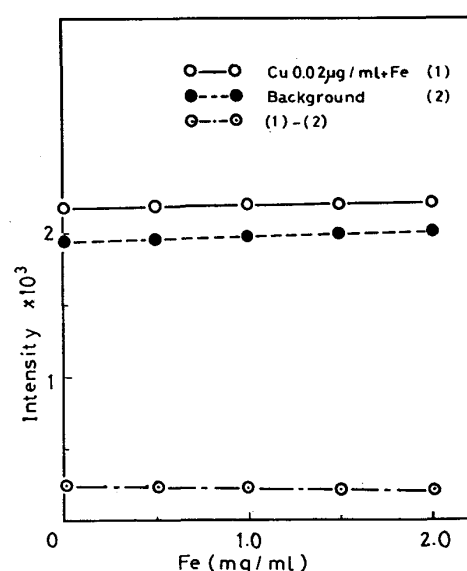


Fig. 2. Effect of Fe amount on emission intensity of Cu.

Table 2. Correction factor for overlap of spectral lines.

**	Correction factor ($\times 10^{-4}$)										
	Si	Al	Ca	Mg	Ti	Mn	P	Cu	V	As	Zn
Si	—	120	330	130	0	0	9 400	0	0	0	0
Al	25	—	355	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	95	240	—	525	0	0	0	860	0	0	0
Mg	10	0	0	—	0	45	50	300	1 000	0	0
Ti	0	10	0	0	—	0	0	400	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	—	0	0	0	0	0
P	7	25	5	25	0	10	—	290	10	0	10
Cu	200	0	0	0	5	0	200	—	20	0	0
V	0	5	4	20	10	130	0	0	—	0	0
As	2	20	0	0	0	0	0	0	0	—	0
Zn	2	0	1	2	2	0	50	0	0	0	—

* Coexistent element ** Analytical element

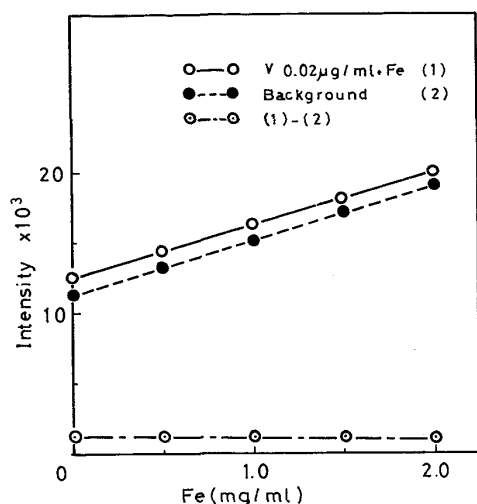


Fig. 3. Effect of Fe amount on emission intensity of V.

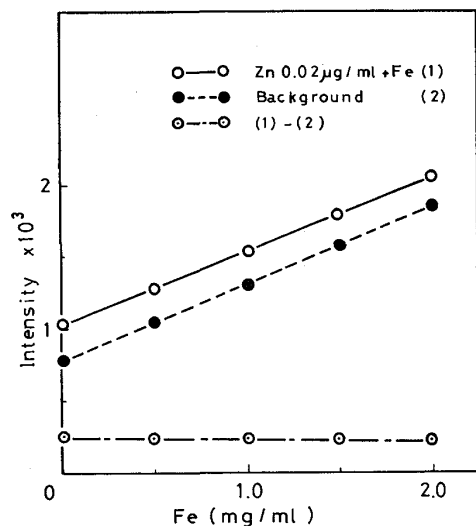


Fig. 4. Effect of Fe amount on emission intensity of Zn.

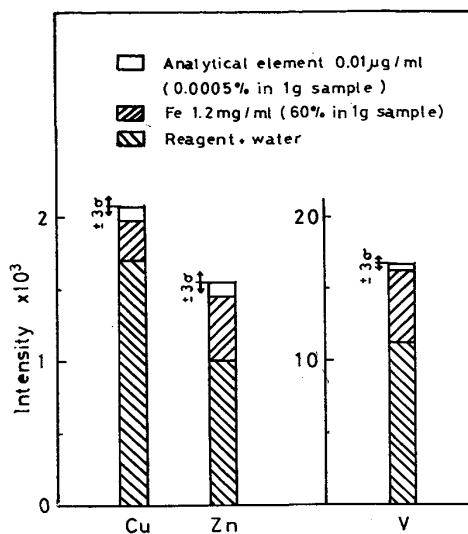


Fig. 5. Emission intensity and background in trace analysis.

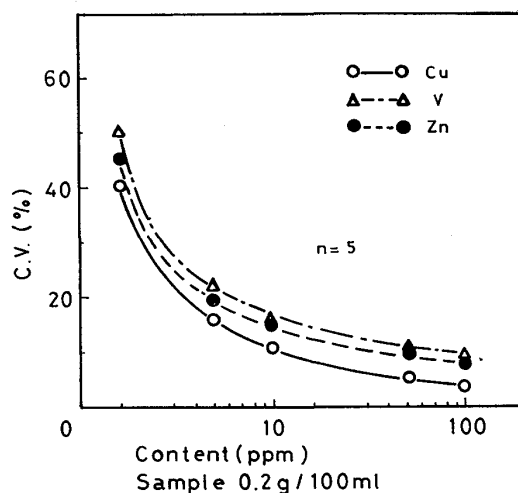


Fig. 6. Analytical precisions of Cu, V and Zn in trace analysis.

Fig. 2~4 は鉄鉱石中に通常微量含有されている Cu, Zn, V を対象とし、その各濃度と、測定波長 (Cu 3247.5 Å, Zn 2061.9×2 Å, V 2924.0 Å) における Fe の変化量に対する発光強度の関係を示す。この図から明らかなように Fe のバックグラウンドは元素により異なり、例えば Cu は Fe の増加にかかわらず、そのバックグラウンドはほぼ一定であるが、Zn, V は Fe 量増加に伴い上昇する。Zn, V におけるバックグラウンドの増加は Fe の近接線による重なりの影響であることが予想される。通常鉄鉱石の Fe 量は 50~68% であるが、試料 0.2 g で例えば Zn 0.001% を定量するとき、Fig. 4 から明らかなように Fe 量 50% のときは 0.0005% となり、また 68% のときは 0.0014% となり、Fe 量の

変化は無視できない値となり、その補正が必要となる。

また Fig. 5 からわかるように、微量を対象とするときはバックグラウンドの相対比が大きいと、たとえ目的元素の検出ができて、精度低下の原因となる。さらにバックグラウンド測定をすべての目的元素について試料溶液とほぼ同じ組成の溶液で行わなければ、共存元素の影響を受けて正しい値は得られない。同一条件で同一チャンスに行わないと誤差の原因となる。

このようなことは ICP での微量域の定量は原子の吸光現象を用いる原子吸光と比べて必ずしも有利ではないことを示している。

Cu, Zn, V の微量を対象としたときの変動係数を Fig. 6 に示す。これによれば濃度が微量となるほど変動係数が大きくなり、微量域での誤差は大きい。

3.4 実際試料の定量

3.4.1 定量操作

前述の 3.1.1(1)の方法により試料を融解し、溶液を調製する。この溶液を Table 1の測定条件で ICP により測定し、あらかじめ作成してある検量線および補正式により各成分の含有率を求める。なお ICP での測定は電算機により自動的に行われ結果がタイプアウトされる。

3.4.2 検量線

各元素の標準溶液、純鉄、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 HNO_3 を使用して検量線用合成溶液を調製した。純鉄の添加は試料溶液とほぼ近似させるために 0.12 g/100 ml (試料採取 0.2 g のとき Fe60% 相当) とし、 HNO_3 も同様の目的で HNO_3 (1+1) 40 ml の濃度とし、 Na_2CO_3 および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ はそれぞれ 0.5g/100 ml の添加とした。

検量線の一例を Fig. 7 に示す。すべての成分について予想される鉄鉱石の濃度範囲内において直線性は良好であった。

3.4.3 定量結果

数種の鉄鉱石中の Fe を除く各成分の定量結果を Table 3 に示す。この表で明らかなように各試料とも標準値とよい一致をみた。一試料溶液の定量時間は約 2 min で同時定量できる。

Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の等量混合融解剤は、これらの試

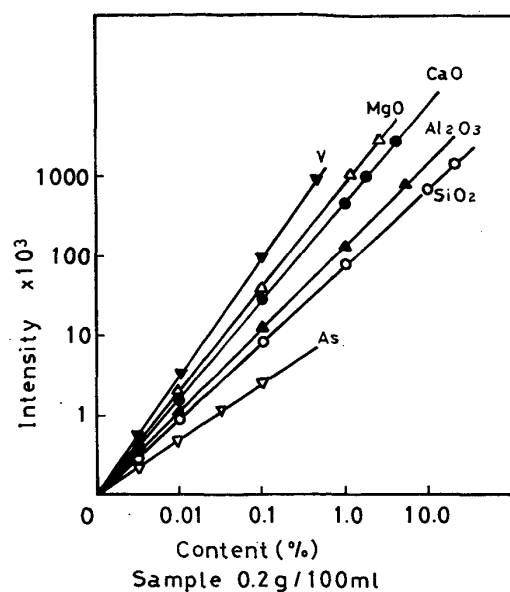


Fig. 7. Calibration curves.

料を迅速に融解でき、また浸出に HNO_3 を用いることにより、約 16% の SiO_2 でもゲル化の懸念もなく SiO_2 の定量ができた。

Table 4 に ICP とガラスビード・蛍光 X 線および JIS 化学分析法との精度の比較を示す。ガラスビード法の精度は当所の実験結果に基づいている。ICP はこれらの方法と比較して何ら遜色のない結果が得られた。

Table 3. Analytical results of iron ore by ICP.

(%)

Sample		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Mn	P	Cu	Zn	V	As
JSS800-2 Rompin	Standard value	2.61	2.01	0.02	0.22	0.09	0.22	0.042	0.064	0.101	0.006	0.033
	ICP	2.63	1.97	0.03	0.22	0.09	0.22	0.042	0.066	0.103	0.005	0.033
		2.65	2.00	0.03	0.22	0.08	0.22	0.040	0.065	0.102	0.005	0.033
JSS801-2 India	Standard value	2.13	2.60	0.03	0.02	0.16	0.06	0.039	0.004	—	0.008	—
	ICP	2.14	2.65	0.03	0.02	0.16	0.06	0.041	0.004	—	0.009	—
		2.10	2.63	0.02	0.02	0.15	0.06	0.042	0.004	—	0.008	—
JSS810-1 Texda	Standard value	3.76	0.94	2.00	1.09	0.05	0.15	0.010	0.046	—	0.006	—
	ICP	3.82	0.94	2.00	1.06	0.05	0.15	0.009	0.046	—	0.006	—
		3.79	0.97	1.94	1.07	0.05	0.16	0.010	0.045	—	0.005	—
KSS*601 Mozan	Standard value	16.64	0.58	0.68	0.51	0.07	0.03	0.040	0.001	0.004	0.002	0.001
	ICP	16.57	0.56	0.73	0.53	0.08	0.03	0.040	0.001	0.005	0.002	0.001
		16.59	0.59	0.68	0.52	0.07	0.03	0.039	0.001	0.004	0.002	0.001
KSS*605 Romeral	Standard value	4.70	0.72	1.71	1.15	0.36	0.05	0.132	0.006	0.002	0.55	0.001
	ICP	4.78	0.70	1.76	1.13	0.37	0.05	0.130	0.006	0.002	0.55	0.001
		4.74	0.72	1.71	1.15	0.35	0.05	0.128	0.007	0.002	0.55	0.001

* Kawasaki Steel standard sample

Table 4. Comparison of analytical precisions of ICP, glass bead method and chemical method.

n=5 (%)

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	P
$\bar{X}$	5.24	2.13	1.05	0.68	2.03	1.95	0.038
ICP σ	0.041	0.041	0.025	0.011	0.004	0.002	0.0012
Glass bead method σ	0.062	0.063	0.028	0.020	0.006	0.006	0.0011
Chemical* σ	0.045	0.040**	0.030**	0.020**	0.005**	0.008**	0.0020

* Calculated by JIS M 8202 (1971)

** Determined by atomic absorption method

Table 5. Analytical precisions of micro amounts of elements.

n=5 (%)

Element	Cu	Zn	V	As
$\bar{X}$	0.059	0.053	0.011	0.028
σ	0.0011	0.0023	0.0009	0.0009

Table 5 は ICP による微量元素のくり返し精度を示した。

従来の化学分析法は単元素定量を主体としているため定量時間が長く、かつ非能率的である。またガラスビード法は同時定量ではあるが、標準化が標準試薬で難しいことおよび Cu, Zn, V, As 等の定量に若干問題があることなどからみれば、ICP 法はこれらの欠点を補いうる極めて有力な方法であるといえる。

ただしこの方法は鉄鉱石試料のように溶液の塩濃度が高いと、ネブライザーのつまりの原因となり、作業能率を阻害する。また微量域ではバックグラウンドの問題があり、これらのよりよい対策が必要である。

4. 結 言

ICP の応用拡大を目的とし、鉄鋼に引き続き鉄鉱石の

適用について実験した。

(1) この方法は多元素同時定量でき、極めて効率的であり、所要時間は一試料溶液につき約 2 min である。

(2) 微量を対象とするときバックグラウンドの相対比が大きいと精度低下の原因となる。

(3) ネブライザーの詰り等今後解決すべき若干の問題はあるが、本法は鉄鉱石の分析法として極めて有望である。

文 献

- 1) 遠藤芳秀, 斎藤啓二, 中原悠紀: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 797
- 2) 近藤喜代太: 日本分光学会シンポジウム, (1978) 5, 要旨集, p. 17
- 3) 田中 勇, 田原貞夫, 大槻 孝, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分析化学, 28 (1979), p. 371
- 4) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: A & R, 17 (1979), p. 213
- 5) 田中 勇, 黒沢文夫, 佐藤公隆, 大槻 孝: 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S 362
- 6) 秋山正行, 坂井光一, 田中 勇, 佐藤公隆, 大槻 孝: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 990
- 7) 大槻 孝: 分析化学, 28 (1979), T 15