

© 1991 ISIJ

論 文

ゲル相吸光光度法による鉄鋼中の
微量けい素, りんの定量今北 毅*・松原 一夫*・谷口 政行*・成田 貴一*²

Determination of Trace Amounts of Silicon and Phosphorous in Iron and Steel by Gel Phase Colorimetry

Tsuyoshi IMAKITA, Kazuo MATSUBARA, Masayuki TANIGUCHI and Kiichi NARITA

Synopsis :

The blue species of molybdosilicic acid and molybdophosphoric acid are strongly adsorbed on Sephadex gels, i. e., over 70% of blue species in a 100 ml colored solution is concentrated in 0.2 g of Sephadex G-25 within a half hour. Gel-phase colorimetry, based on the direct measurement of a gel-phase, which has adsorbed the blue species, has been applied to the microdetermination of silicon and phosphorous in iron and steel. The optimum condition for color development in the gel-phase has been examined on the basis of the procedure in JIS G 1212 for silicon and in JIS G 1214 for phosphorous. The colored gels were packed into a 2-mm cell. The absorbances at 810 and 500 nm for silicon and at 810 and 450 nm for phosphorous were measured using a reference of water-swollen gel. And the difference of absorbances was used for the determination of trace of silicon and phosphorous. Silicon and phosphorous at ppm-level in iron and steel could be determined by the present method.

Key words : chemical analysis; gel-phase colorimetry; trace amount of silicon and phosphorous in iron and steel; adsorption of molybdenum blue.

1. 緒 言

近年, 製鋼技術の発展に伴い, 鉄鋼中不純物の低減が可能となり, 製品の高品質化が進んでいる。これにともない, 鉄鋼中の微量成分の分析では, 現行の JIS 法で対応困難な低濃度域の分析が要求されつつある。

微量不純物成分のうち金属成分は, 黒鉛炉原子吸光法¹⁾, 誘導結合プラズマ質量分析法²⁾などにより ppm レベルの分析が可能となってきた。これら微量分析法では困難なけい素, りんについてはそれぞれふっ化けい素分離-鉄フェロジン間接吸光光度法³⁾, 水酸化ベリリウム共沈分離-モリブドリン酸マラカイトグリーン吸光光度法⁴⁾などが開発されているが, 日常分析法としては操作が煩雑であるなどの問題点がある。

そこでこれら 2 成分を対象としてそのモリブデン青錯体をゲルに吸着させ, 着色したゲル相を直接測定するゲル相吸光光度法⁵⁾について検討した。本法は, これらモリブデン青錯体がデキストランゲルに特異的に吸着す

ることを利用するイオン交換体比色法で, 純水中の極微量けい素の定量などで検討された⁵⁾⁶⁾。この方法を鉄鋼材料に適用し, 簡便に ppm レベルの分析が可能な方法を確立した。

2. 実験方法

2.1 試薬及び器具

試薬は, 特級またはそれに準じたものを使用した。試料の分解には, 空試験値を低くするため, ポリボトル入りの塩酸, 硝酸を使用した。

呈色させたモリブデン青錯体の吸着には, Pharmacia Fine Chemicals 製 Sephadex G-25 (Medium, 50~150 μ m) を用いた。

モリブデン青錯体の吸着したゲルの吸光度の測定は, 光路長 2 mm の薄層セル (容量 0.9 ml) または光路長 5 mm のブラックマイクロセル (容量 0.9 ml) を用いた。

吸光光度計は島津製作所製 UV-240 を用いた。

昭和 62 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* (株)コベルコ科研 (KOBELCO Research Institute, Inc., 1-2-8 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*2 (株)コベルコ科研 工博 (KOBELCO Research Institute, Inc.)

2.2 モリブデン青呈色溶液の調製

試料の分解及び呈色は JIS 法に従った。

すなわち, けい素の定量では JIS G 1212⁷⁾ に従って次のように操作した。試料 0.5 g をはかりとり, 塩酸と過酸化水素または混酸 (塩酸 1+硝酸 1+水 2) で分解した。100 ml に希釈したのち, 20 ml を分取し, モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 15 ml, しゅう酸溶液 (10%) 25 ml, 硫酸鉄 (II) アンモニウム溶液 (15%) 5 ml を順次添加後, 水で約 100 ml に希釈してモリブデン青呈色溶液とした。

リンの定量では, JIS G 1214⁸⁾ に従い次のように操作した。試料 1 g をはかりとり, 王水 15 ml で分解したのち過塩素酸 20 ml を加え, 加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。100 ml に希釈したのち, 10 ml を分取し, これに亜硫酸水素ナトリウム (10%) 10 ml を加え加熱して鉄を還元し, 呈色試薬溶液 (モリブデン酸アンモニウム 0.5%, 硫酸ヒドラジン 0.015%) 25 ml を加え, 冷却後約 100 ml に希釈してモリブデン青呈色溶液とした。

2.3 ゲル相吸収スペクトルの測定

2.2 によって調製した呈色溶液 100 ml に一定量のゲルを加えたのち, かくはんしてモリブデン青錯体をゲルに吸着させた。ゲルを沈降させたのち, スラリー状のゲルをパスツールピペットを用いて石英セルに充填し, その吸収スペクトルを測定した。その操作概要を Fig. 1

に示す。

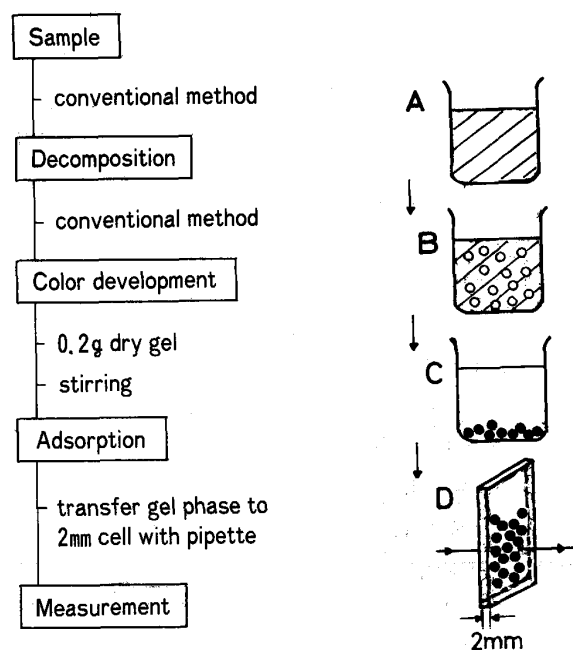
3. 結果と考察

3.1 吸着条件の検討

モリブデン青錯体の吸着に用いるゲルは, 水で膨潤させると 1.0 g で約 5 ml であった。吸光度の測定に用いるセル容量が 0.9 ml であることから使用するゲル量は 0.20 g とした。

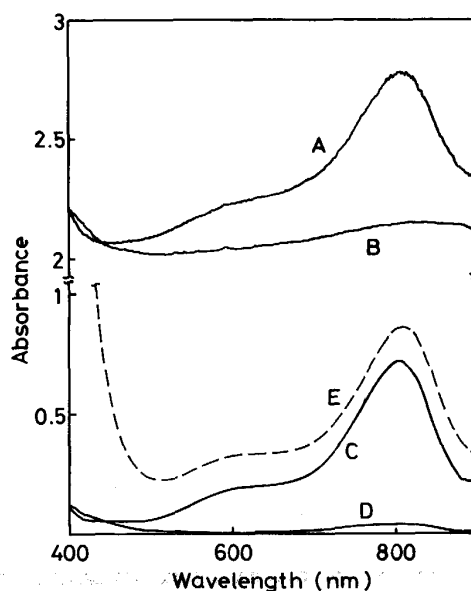
JIS 法にしたがって呈色させたけい素の溶液にゲル 0.20 g を加えこれをスターラーでかくはんし, モリブデン青錯体をゲルに吸着させ, その吸収スペクトルを測定した結果の一例を Fig. 2 に示す。比較として示した溶液の吸収スペクトルに比べて, ゲルの存在のために減光されて吸光度は約 2 以上に高くなっており, このため光強度のバランスが悪くなり, 吸収スペクトルは, ノイズの多いものとなっていた。光強度をバランスさせるために, 対照として水で膨潤させたゲルを用いることにより, 安定したスペクトルが得られた。モリブデン青錯体の吸光度は, 溶液 100 ml がゲル相約 1 ml に濃縮されていること, セル長が 1/5 になっていることから推定される増感度約 20 倍となっていた。

この減光量はゲルの充填度合いによって多少変動し (吸光度として約 0.05), すなわちスペクトル全体がシフトしてベースラインが変動する。そこでモリブデン青



A: Colored solution B: Adsorption of blue species to gel
C: Settlement of gel-phase D: Packing gel-phase to 2-mm cell and measurement of absorbance

Fig. 1. Outline of analytical procedure.



Solid line: gel spectra (cell 2 mm), A, B with a reference of water, C, D with a reference of water-swollen gel

A, C: 5 μg Si/100 ml B, D: blank

Dashed line: solution spectrum (cell 10 mm)

E: 100 μg Si/100 ml

Fig. 2. Absorption spectra of the molybdenum blue species of silicic acid.

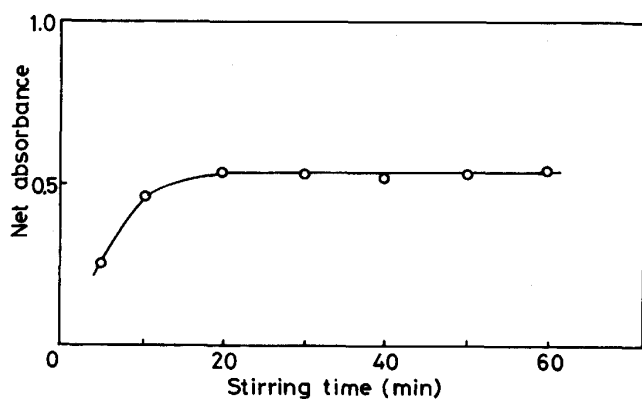
Sample : 5 μg Si/100 ml

Fig. 3. Time dependence of color development.

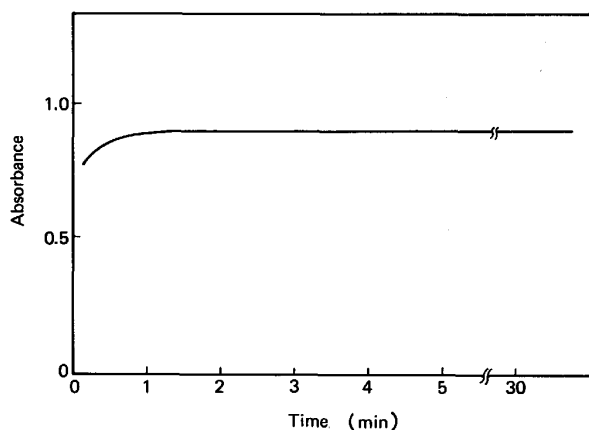
Sample : 5 μg Si/100 ml

Fig. 4. Effect of standing time on color development.

錯体の吸光度は、モリブデン青錯体の吸収がほとんどなくベースラインと考えられる 400 nm~500 nm の吸光度と吸収極大波長の吸光度との差から求めることにした。ベースライン補正に用いる波長は、けい素の場合、共存する鉄のために 450 nm 以下の波長域で吸光度の増大が認められたので 500 nm を用い、りんの場合は 450 nm を用いた。

吸収極大波長は、けい素の場合、溶液の場合と同じ 810 nm であったが、りんの場合は、溶液で 825 nm であるのに対してゲル相では 810 nm とけい素と同じ波長であった。モリブデン青錯体のゲルに対する吸着機構は明らかではないが、吸着により錯体の立体構造の変化が生じているのではないかと考えられる。

モリブデン青錯体をゲルに吸着させるときのかくはん時間を決めるために、かくはん時間に対する吸光度の変化を調べた。けい素の場合の結果を Fig. 3 に示す。20 min 以上かくはんすればほぼ一定の吸光度が得られたの

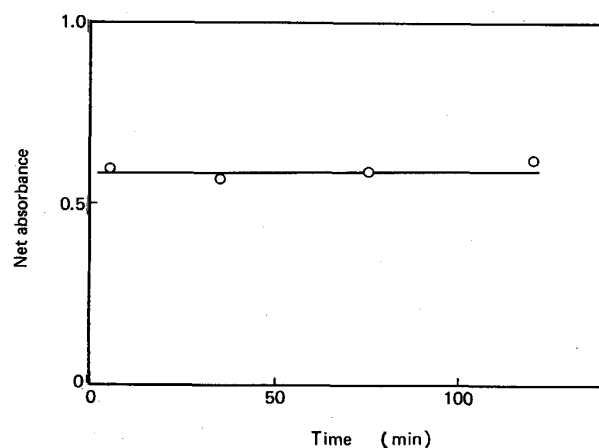
Sample : 5 μg Si/100 ml

Fig. 5. Time dependence of color deformation.

Table 1. Distribution coefficients of the blue species of molybdosilicic acid and molybdophosphoric acid.

Initial concentration of element ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$)	K_d (m^3/kg)	
	Si	P
100	1 600	3 500

でかくはん時間は余裕をみて 30 min とした。りんにおいても同様であった。

ゲル相をセルに充填してから、セル内でゲルが沈降し、安定した測定ができるまで、Fig. 4 に示すように 1 min 以上放置する必要がある。

測定可能となってから、経過時間と吸光度の関係をみると、Fig. 5 に示すように 120 min までは一定の吸光度を示した。

3.2 モリブデン青錯体の吸着

モリブデン青錯体をゲルに吸着させたのち、溶液の吸光度を測定して溶液中に残っているけい素(またはりん)量を測定し、次式で表す分配係数 (K_d) を求めた。その結果を Table 1 に示す。

$$K_d = \frac{\text{ゲル 1 g あたりのけい素(りん)吸着量}(\mu\text{g})}{\text{吸着後の溶液 1 ml あたりのけい素(りん)残留量}(\mu\text{g})}$$

けい素、りんともに 1 000 以上の高い分配係数を示した。

この K_d からけい素の吸着量を求めると、けい素 10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ の溶液では 7.6 μg となり、76%が吸着されていることになる。同様にりんでは 88%であった。YOSHIMURA らによれば⁵⁾、 K_d はけい素濃度が低くなると漸増することが認められており、したがって実際の微量域での定量ではさらに高い吸着率を示すものと考えられる。

Table 2. Effect of foreign ions on determination of phosphorous.

Foreign ion added	Ratio to iron (%)	P found (μg)
Ni	1	5.1
Cr	1	5.0
Mo	0.2	5.0
V	0.2	5.0
Co	1	5.1

5.0 μg of P was added to each sample

また、同じモリブデン青錯体を形成するひ素についても K_d を測定すると約 5000 であった。

なお、吸着に使用したゲルは、Sephadex G-25 同様分子分画に用いられるセルロファイン GCL-25-m (生化学工業製、膨潤ビーズ径 45-105 μm) でも、ほぼ同じ吸着性能が得られた。

3.3 共存元素の影響

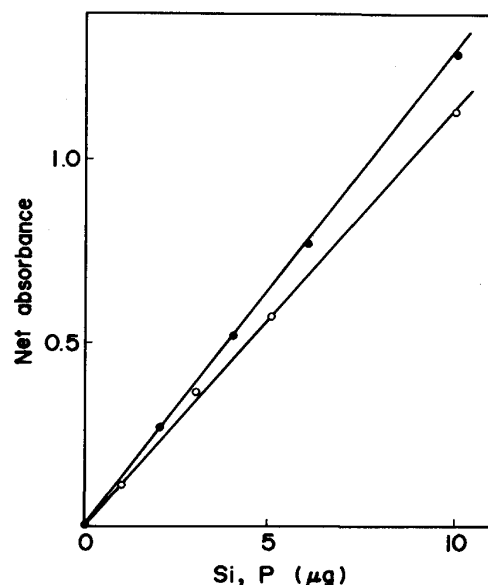
呈色方法がすでに確立された方法であることから推定されるように、りんに対するひ素の影響は 100 μg までは認められなかった。

吸光度の測定を 2 波長で行い、低波長側の吸光度をベースラインとして差し引いているため、ニッケルなどの有色イオンの影響が考えられた。Fig. 2 に示すスペクトルの 400~500 nm の低波長側をみると、ゲル相のスペクトルでは溶液の吸収スペクトルに比べ吸光度の増大傾向は減少している。この吸収は、モリブデン青錯体によるものではなく溶液中の鉄(III)イオン等によるものと考えられるので、この吸収が減っているのは、ゲルによって溶液が希釈されていること、測定光路長が短いことによると考えられる。希釈率はニッケル溶液をゲルに分散させて測定した結果から、84%であった。さらにセル長が通常の 10 mm から 2 mm に短くなっている効果をあわせると、有色イオンの影響は溶液法に比べて 17%となる。りんに対する有色イオンの影響を調べると Table 2 に示すようにニッケル、クロムなどでは 1% までは妨害しなかった。

3.4 確立した操作方法

3.1 の検討結果に基づいて、モリブデン青呈色溶液の吸着・測定方法を次のように確立した。

呈色溶液 100 ml にゲル 0.200 g を加え、スターラーで 30 min かくはんする。1~2 min 放置してゲルを沈降させたのち、パスツールピペットを用いて吸着したゲル相をセルに移し入れる。ゲルがセル内で沈降し安定するまで、2 min 放置したのち、水で膨潤させたゲルを対照として波長 810 nm と 500 nm (りんの場合は 450 nm) の吸光度を測定する。2 波長の吸光度の差から、あらかじめ同様の操作で作成した検量線を用いて、けい素または



Open circle : silicon Closed circle : phosphorous

Fig. 6. Calibration curves for silicon and phosphorous.

りんの含有率を求める。

3.5 検量線の作成

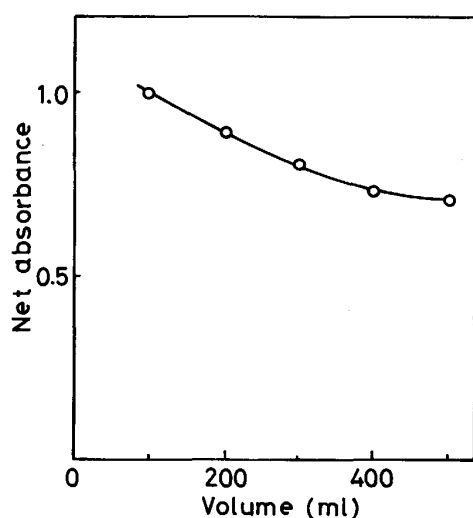
けい素の定量にあたっては、三津和化学製純鉄を塩酸で分解したのち、硫酸、ふっ化水素酸を加えて加熱乾固し、さらに焼付けて硫酸塩を分解して酸化鉄としたものを、検量線の作成に用いた。前処理操作によって、純鉄中のけい素が揮散し (1.5 ppm 相当)、空試験とはほぼ同じ吸光度 (0.02) となった。この酸化鉄を試料と同じ鉄量となるようにはかりとり、これにけい素を加えて試料と同じ操作を行い検量線を作成した。

りんの場合は、試料と同量の純鉄を塩酸で分解したのち、りんを添加し、さらに試料と同じ酸濃度となるよう硝酸を添加後、試料と同じ操作を行い検量線を作成した。塩酸のみで分解すると、混酸で分解した場合に比べて、りんは約 0.3 ppm 減少し、空試験とはほぼ同じ吸光度 (0.03) であった。

作成した検量線の一例を Fig. 6 に示す。けい素、りんともに 10 μg までは直線性のよい検量線が得られた。溶液法では、けい素の感度はりんよりも高いが、ゲル法では、りんのほうが感度がよかった。これは、けい素ではベースライン補正に 500 nm を用いているためバックグラウンドとして引きすぎていること、また、けい素の吸着率がりんよりも低いことなどによると考えられる。

3.6 検出限界

空試験溶液を繰返し測定した結果 ($n=6$)、そのばらつき (標準偏差) は吸光度として 0.005 で、この 3 倍



Sample : 10 µg Si

Fig. 7. Effect of solution volume on absorbance.

Table 3. Determination of silicon or phosphorous contents in iron and steel.

Element	Sample	Certified value (%)	Analytical value (%)
Si	JSS 001-1	0.0040	0.00392*(0.00011)
	JSS 002-1	0.0005	0.00050, 0.00052
P	JSS 001-2	0.0012	0.00123, 0.00120
	JSS 002-1	0.0004	0.00040, 0.00041
	NIST 365	0.003	0.00112, 0.00114
	JSS 154-9	0.0045	0.0045, 0.0044
	JSS 155-9	0.0042	0.0041, 0.0040

* Average of 7 determinations

Value in parentheses is a standard deviation

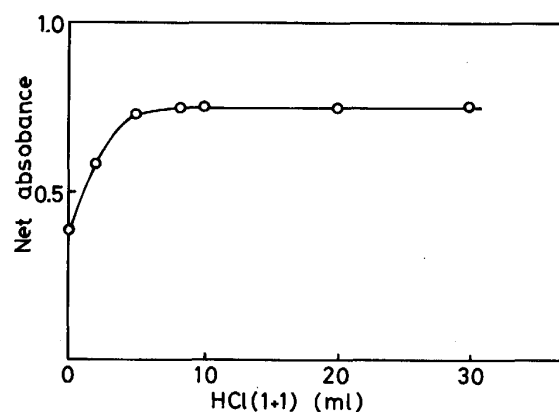
を検出限界とするとけい素 0.1 µg であった。鉄鋼試料中のけい素含有率として 1 ppm となる。同様にりんに対しても 3σ を検出限界として算出すると、1 ppm であった。

本法では、溶液量を 100 ml としているが、さらに呈色溶液量（試料量）を増すことで増感をはかることができる。試料溶液分取量を増すと同時に添加試薬量も比例して増やして呈色溶液量と吸光度について調べると、Fig. 7 に示すように、液量が増すにつれて徐々に減少し、このときの K_d はこの範囲ではほぼ一定であった。これから液量 500 ml では吸着量は約 7 割に減少するが、液量を 5 倍にしたこと（試料量が 5 倍）により約 3.5 倍に増感させることが可能であった。

また、測定セルの光路長を 2 mm から 5 mm に増すことでも、ゲルによる減光量が吸光度として約 3 まで大きくなるが、約 2.8 倍に増感させることが可能であった。

3.7 純鉄の分析

確立した方法を用いて、2, 3 の標準試料を分析した結



Sample : 5 µg Si + 0.5 g Al/100 ml

Fig. 8. Effect of concentration of hydrochloric acid on color development for silicon in aluminum.

果を Table 3 に示す。表示値とほぼ一致した良好な結果が得られた。繰返し精度 (σ) は、表に示すように JSS 001-1 (けい素含有率 40 ppm) に対して 1.1 ppm と良好であった。

分析所要時間は、吸着操作に 30 min 必要であるため、JIS 法で呈色したのちさらに約 1 h (試料数 5 件の場合) 必要であった。

3.8 他金属材料への適用

本法はモリブデン青錯体の濃縮・定量方法として簡便で高感度であるため、他金属材料中の微量けい素の定量に適用した。

アルミニウム中のけい素を JIS 法⁹⁾ に準じて、モリブデン青を呈色させたのち、本法で定量した。すなわち、試料 0.5 g を混酸（硝酸 1 + 塩酸 1 + 水 2）20 ml で分解したのち、加熱して液量が約 6.5 ml となるまで濃縮し、水を加えて約 95 ml とし、塩酸（1+3）またはアンモニア水を用いて pH を 0.9~1.1 に調節する。これにモリブデン酸アンモニウム溶液（10%）5 ml 添加し、約 10 min 放置後、スルホン酸還元剤 1.5 ml 添加して 15 min 放置し、酒石酸ナトリウム溶液（20%）12.5 ml を加えて、モリブデン青錯体を生成させた。この呈色溶液を用いて、3.2 に従い、ゲルに吸着させ、吸光度を測定した。低波長側での吸光度の増大が認められなかったため、波長 810 nm と 450 nm の吸光度の差を用いた。

アルミニウムでは、鉄鋼と異なり、モリブデン青錯体はゲル吸着後徐々に脱色した。吸着したモリブデン青の安定をはかるためには、吸着操作前に塩酸を加えることが効果的であった。Fig. 8 に示すように呈色溶液に塩酸（1+1）を 8 ml 以上加えることで吸着した錯体は安定であったので、余裕をみて 10 ml 加えることとした。これは、試料分解後加熱して、過剰の酸を揮散させたの

Table 4. Determination of silicon in aluminium.

Sample	Certified value (%)	Analytical value (%)
R-11* ¹	0.0003	0.00026, 0.00030
R-14* ¹	0.0006	0.00062, 0.00070
114/02* ²	0.0033	0.00335, 0.00340

*¹ Japan Light Metal Association standard sample*² Alusuisse standard sample

ち pH を調節しているため, 鉄鋼の場合と比べてゲル吸着時の酸濃度が十分ではなく, ゲルに吸着した錯体が不安定となるためではないかと考えられる.

2, 3 のアルミニウム標準試料を分析した結果を Table 4 に示す. 表示値とほぼ一致した良好な結果が得られた. アルミニウムの場合は, 0.5 g の試料全量を用いて 100 ml に呈色させているので, 検出限界は鉄鋼に比べて 1/5 倍となり約 0.2 ppm であった.

4. 結 言

ゲル相吸光光度法による鉄鋼中の微量けい素, りんの定量法を検討し, 簡便に ppm レベルのけい素, りんの

定量可能な方法を確立した.

本法は, けい素, りんだけでなくひ素にも適用可能であり, また, 呈色操作は従来法をそのまま適用できるため鉄鋼材料以外の金属材料の分析も可能であった.

文 献

- 1) 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, **39** (1990), p. 497
- 2) 河村恒夫: 鉄と鋼, **73** (1987), A 167
- 3) 磯部 健, 吉川裕泰, 石橋耀一, 岩田英夫: 分析化学, **38** (1989), p. 373
- 4) 石黒三岐雄, 細谷 稔, 高田九二雄: 分析化学, **40** (1991), p. 71
- 5) K. YOSHIMURA, M. MOTOMURA, T. TARUTANI and T. SHIMONO: Anal. Chem., **56** (1984), p. 2342
- 6) K. YOSHIMURA, M. ISHII and T. TARUTANI: Anal. Chem., **58** (1986) p. 591
- 7) JIS G 1212-1981 鉄及び鋼中のけい素定量方法, モリブデン青吸光光度法
- 8) JIS G 1214-1980 鉄及び鋼中のりん定量方法, モリブデン青吸光光度法
- 9) JIS H 1352-1972 アルミニウム中のけい素定量方法, 酸分解モリブデン青法