

フローインジェクション分析法による 鉄鋼中マンガンの簡易・迅速かつ高精度定量

山根 兵*・斉藤 真佐恵*

Simple, Rapid, and Precise Determination of Manganese in Iron and Steel by Flow-injection Analysis

Takeshi YAMANE and Masae SAITO

Synopsis : In order to improve the simplicity, rapidity, accuracy and precision in the chemical analysis of iron and steel, a flow-injection analysis (FIA) has been studied for manganese determination with photometric detection. The FIA system consists of a direct on-line coupling of coloring reaction and absorbance measurement in a continuous flow mode ; manganese is oxidised by ammonium peroxodisulfate to MnO_4^- and the absorbances of the resultant solution are measured before and after the addition of sodium nitrite. The FIA manifold and the optimum reaction conditions were established for allowing this simultaneous measurements of analytical and blank signals by single sample injection with single detector. The analytical results by the proposed method for four Japanese standards of steel (The Iron and Steel Institute of Japan) agreed well with the certified values for manganese and showed high precision of relative standard deviations of 0.25-0.50% which are much smaller than those usually observed in manually operated spectrophotometric methods. An injection rate of 12 sample solutions/h can be achieved. The most appealing feature of the proposed method is that the analysis is achieved in a continuous and nearly closed system without complicated manual operations, which can afford simpler and rapid as well as accurate and precise determination of manganese.

Key words : flow-injection analysis of iron and steel ; spectrophotometry ; manganese determination ; improvement of accuracy and precision.

1. 緒言

化学分析法は機器分析の厳密なチェックのための基準分析法として、あるいは機器分析を適用できない成分とか特殊な組成の試料の分析には依然として重要な役割を果たしている。化学分析では一般に多大の労力と時間に加えて相当の知識と熟練技術を必要とするが、すぐれた分析化学技術者の養成は莫大な時間、費用や根気が必要なため、その数は年々減少していく傾向にあるといわれ、化学分析の質的向上が望めないだけでなく将来その維持すら困難になるのではないかと憂慮されている。

フローインジェクション分析法(FIA)は細管内での溶液の流れを利用し、試料や試薬の分散をたくみに制御しながら反応と検出測定を連続的に行わせる新しい概念の分析システムで¹⁾、これを応用すれば迅速性、簡便性さらには精度や正確さの点において従来よりすぐれた化学分析法の出現が期待される。JIS鉄及び鋼中のマンガンの定量方法(吸光度法)²⁾では過よう素酸ナトリウム酸化吸光度法が採用されているが、共存成分の影響を除くため、発色後の溶液の吸光度と発色した溶液に亜硝酸ナトリウムを加えて MnO_4^-

を還元した後の吸光度をそれぞれ測定する必要があるため、かなり煩雑で時間と手間のかかる方法である。高い分析精度を確保するためにはそれだけ熟練のいる方法でもある。本研究ではFIAによる鉄鋼中の微量成分の化学分析法の確立を目指して、まずマンガンの定量法について研究し、迅速、簡便で、かつ精度や正確さのすぐれた分析法を開発することができた。

2. 実験

2・1 試薬及び装置

マンガン標準溶液：和光純薬(株)製マンガン標準液(1000 ppm, 0.20N HCl)10mlに濃硝酸10mlを加えて加熱して塩素を除去した後、水で希釈して100mlとした(Mn 100ppm)。これを適当に希釈して用いた。

混酸：濃硫酸(36N)、濃リン酸(15N)及び水を体積比3:10:17の割合で混合した。

ペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液(5 w/v%)：ペルオキシ二硫酸アンモニウム10.0gを使用直前に水に溶解し、200 mlとした。

亜硝酸ナトリウム溶液 (0.05w/v%) : 亜硝酸ナトリウム 0.050g を使用直前に水に溶解して100ml とした。

硝酸銀溶液 (1 w/v%) : 硝酸銀1.0g を水に溶解し100ml とした。これを適当に希釈して用いた。

試薬は特に断らないかぎり、すべて市販特級品を用いた。

本研究で構築したFIAシステムの模式図をFig. 1 (A) に示す。送液には日本精密NSP-800-U型及び日立655A-13型ポンプを使用した。検出器は日本分光UVIDEDEC-320型を、記録計は東亜電波EPR-221Aを使用した。反応コイルはトソーCO-8000型恒温槽にて80℃に保った。チュービング(外径2 mm, 内径0.5mm) や接続ジョイントなどはすべてテフロン又はダイフロン製のものを用了。

2・2 分析操作

試料の溶解は、JIS法 (G1213) に準じて行った。試料 0.10~0.25g をトールビーカー (100ml) に取り、混酸30ml を加えて加熱分解し、硝酸 (1 + 1) 10ml を加え、引き続き加熱して酸化窒素などを除去した。冷却後、1.0%硝酸銀溶液 5 ml を加え、水で希釈して250ml とした。鉄を共存させた検量線作成の場合の標準溶液は以下のようにして調製した。試料とほぼ同量の電解鉄粉をトールビーカーに取り、試料溶液調製の場合と同様に酸で分解、冷却後マンガン標準溶液適当量と上述の試料溶液の場合と同濃度となるように硝酸銀溶液を加え、水で希釈した。このようにして調製した試料溶液及び標準溶液をフローシステムに直接注入した。記録されたシグナルの高さ (Fig. 2 のh) を測定し、マ

ンガン標準溶液を用いて同様に操作して得られた検量線からマンガン濃度を算出する。

3. 結果および考察

3・1 FIAシステムの構築

JIS吸光光度法では試料中に含有されるマンガン以外の成分による吸収を補正するためにブランク値の測定が必要である。すなわち、酸化により生成した MnO_4^- の吸光度を測定したのち、残液に還元剤を添加して再び吸光度を測定し、これをブランクとして差し引く方法である。本研究の場合にも発色原理はJIS法と同じであるから正確な分析値を得るためにはこの操作は不可欠と考えられる。よって、本研究では酸化試薬の添加から反応溶液の加熱、反応後の溶液の吸光度測定、及び反応溶液に亜硝酸ナトリウムを加えて、その溶液の吸光度 (ブランク) を測定し記録するまでの一連の操作を1回の試料注入操作に対応してすべて自動的に行えるようなマニホールド及び反応条件を検討した。Fig. 1 (A) において、注入されたサンプルプラグはペルオキソ二硫酸アンモニウム溶液と合流後、80℃に保たれた反応コイル (RC_1) 中を通過する過程でマンガンの酸化が進行する。1回の注入操作でブランク測定まで行わせるために、サンプル注入と同期して亜硝酸ナトリウム溶液をキャリア中に注入し、遅延コイルの導入によって酸化の終わった試料帯域 (以下サンプルゾーンと記す) の一部と合流するマニホールドを設定した。すなわち、サンプルゾーン内では MnO_4^- 及びそれが還元された部分を含んだ二つのゾーンが形成され、検出器を通過する際、Fig. 2 (C) のようなシグナルが記録される。このように、それぞれの吸光度を連続的に測定可能とするためには、サンプルループ及び亜硝酸ナトリウムループ長さの適切なる設定が重要である。Fig. 2 は亜硝酸ナトリウムループ長さを200cmとし、サンプルループを300~800cmの間で変えた場合に得られたシグナルである。比較のため亜硝酸ナトリウムを注入しない場合、すなわち MnO_4^- のみによるシグナルを (B) に点線で示した。サンプルゾーンの前部 (亜硝酸ナトリウムと合流した部分) に相当するシグナルは、ほぼベースラインと同じ程度になって、しかも平坦部 (図中の※部分) が現れており、ブランク値の測定が可能であった。つぎに、サンプルゾーン後部に相当する MnO_4^- の吸光度であるが、サンプルループ長さが300 cm及び400cmの場合には分散による亜硝酸ナトリウムの影響を受けるためかシグナル強度は MnO_4^- 本来の吸光度よりは低めとなっている。これを長くして600cmとした場合、平坦部のあるシグナルが現れ、亜硝酸ナトリウムを加えない場合と同じ吸光度値を示した。これはサンプルゾーン内でキャリアによる希釈に基づく濃度勾配のない、しかも亜硝酸ナトリウムの混入のない部分が存在していることを示すもので、この高さを分析シグナルとして測定すればよい

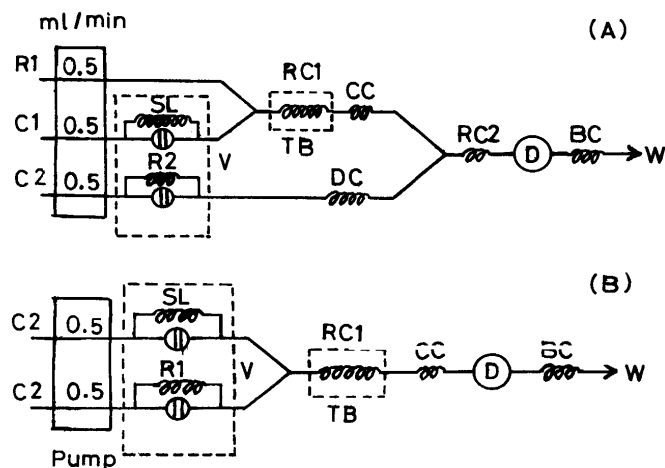


Fig. 1. Schematic diagram of flow-injection system for (A) determination of manganese in iron and steel and for (B) studying reaction variables for manganese detection.

C1: Carrier (0.75 N phosphoric acid solution), C2: carrier(water), R1: ammonium peroxodisulfate solution (5.0%), R2: 0.05% sodium nitrite solution (200-cm loop), SL: sample loop (600-cm for A and 400-cm for B), RC1: reaction coil (500-cm), RC2: reaction coil (100-cm), CC: cooling coil (100-cm), DC: delay coil(300-cm), TB: temperature-controlled bath(80℃), D: spectrophotometer (525nm), V: double 6-way valve, W: waste, BC: back-pressure coil.

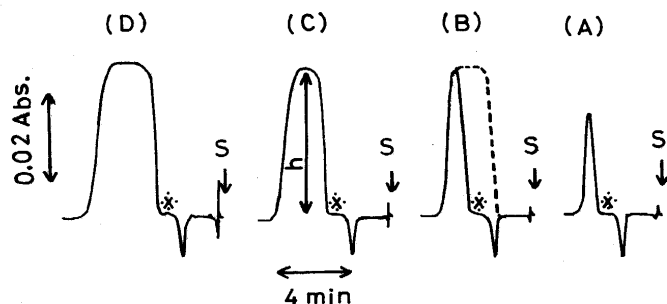


Fig. 2. Dependence of the shape of signal response on the sample loop length for injection of 2.0 ppm manganese sample solution and 0.050% sodium nitrite solution.

Sample loop: (A)300-, (B)400-, (C)600-, (D)800-cm
NaNO₂ loop: 200-cm, S: sample injection

ことになる。さらにこれを800cmと長くした場合も同様の結果が得られた。

Fig. 3 はサンプルループを600cmに固定し、亜硝酸ナトリウムループ長さを100, 200, 300cmと変えて得られたシグナルである。亜硝酸ナトリウムループを長くするに従ってブランクを示すシグナルの平坦部は長くなり、逆にMnO₄⁻を示すシグナルの頂上の平坦部は短くなった。これらのことから分析シグナル及びブランクシグナルを同時に測定するためにはサンプルループとして600cm, 亜硝酸ナトリウムループとして200cmが適当である。このブランク測定に必要な平坦部のあるシグナルを得るには亜硝酸ナトリウムループ長さに加えて、その濃度も重要である。亜硝酸ナトリウム濃度を0.05%, 0.10%, 及び1.0%とした場合のシグナルの形の変化をFig. 4 に示す。亜硝酸ナトリウム濃度の増加とともにサンプルゾーン後部に相当するシグナルピークの立ち上がりが遅れ、そのためMnO₄⁻に基づく吸光度シグナルの平坦部はなくなり、吸光度が低くなる傾向が見られた。また、亜硝酸ナトリウムが1.0%と高濃度の場合にはキャリアの屈折率と大きな差が生じるためサンプルゾーン前部のブランク値に相当する領域のシグナルにみだれが生じた。

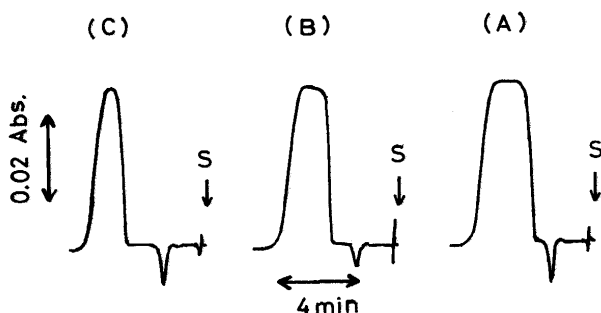


Fig. 3. Dependence of the shape of signal response on the sodium nitrite loop length for injection of 2.0 ppm manganese sample solution with 600-cm loop.

NaNO₂ loop: (A)100- (B)200- (C)300-cm
NaNO₂ solution: 0.050%, S: sample injection

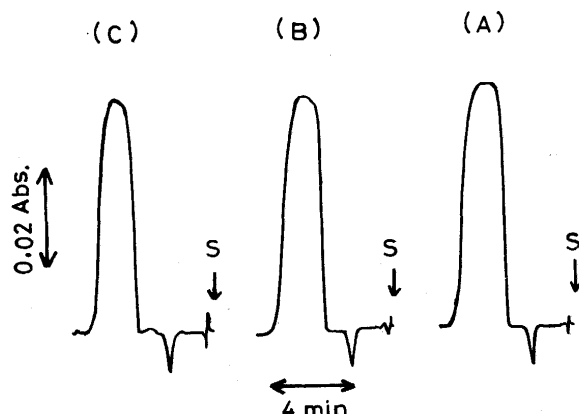


Fig. 4. Dependence of the shape of signal response on sodium nitrite concentration, (A)0.05%, (B)0.10%, (C)1.0%, using 200-cm loop.

Sample solution: 3.0 ppm manganese solution with 600cm loop.
S: sample injection

このように亜硝酸ナトリウム濃度を必要以上に上げるとは正確な吸光度を測定するうえで望ましくないので、0.05% 亜硝酸ナトリウムを用いることにした。

3・2 マンガンの酸化

マンガンの酸化吸光度法にFIAシステムを導入するに当たり最も重要な要件の一つは酸化反応の速度が大きいことである。マンガンの酸化剤として従来からよく用いられている過よ素酸ナトリウムとペルオキソ二硫酸アンモニウムについて適性を検討したが、過よ素酸ナトリウムの場合には酸化速度が小さく、しかもより高温での反応が必要なことから不適当と判断し、触媒の添加によって80℃程度の温度でも十分な酸化が可能であったペルオキソ二硫酸アンモニウムを酸化剤として用いることにした。ペルオキソ二硫酸アンモニウムで酸化する場合には、H₂SO₄-H₃PO₄-HNO₃の混酸溶液が広く用いられている³⁾ことやJIS鉄鋼中のマンガンの定量法(滴定法)²⁾を参考にしてFig. 5 に示すような混合割合の混酸を用いることにした。酸濃度が低いと酸化の過程でMnO₂沈殿が生成しやすいとか、高すぎると酸化が不十分になったりMnO₄⁻の分解が生じるとの指摘もある³⁾。Fig. 5 は混酸の混合割合を一定として濃度を変えた場合のシグナルを示す。いずれの場合も同じ強度のシグナルが得られており、酸化については問題がないと思われるが、濃度の高い(C)の場合には負のピークが大きく現れてブランク測定に支障となるので(B)の濃度0.44N H₂SO₄-0.60N H₃PO₄-0.30N HNO₃辺りが適当であった。

この酸濃度のもとで、マンガンを迅速にかつ定量的にMnO₄⁻に酸化するための反応条件を検討した。実際にはFig. 1 (B) のような試料と試薬溶液を別々のキャリアに同期注入し、合流させる方式を用いて試薬の節約をはかった。

まず、酸化を促進させるために不可欠ともいえる触媒(硝酸銀)濃度の影響について調べた。2.0ppmのマンガンを含

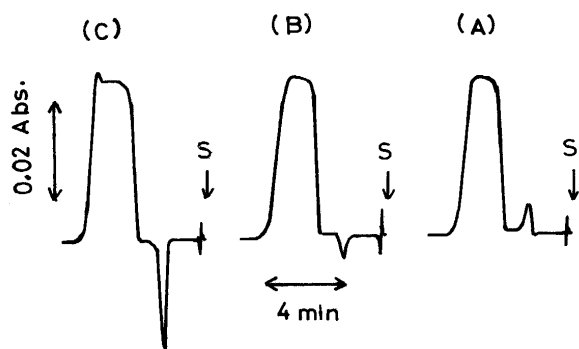


Fig. 5. Effect of the concentration of acid mixture of sulfuric acid, phosphoric acid and nitric acid on the oxidation of 2.0 ppm manganese in the presence of 0.020% AgNO_3 and 1000 ppm of iron.

(A) 0.22 N H_2SO_4 + 0.30 N H_3PO_4 + 0.15 N HNO_3

(B) 0.44 N H_2SO_4 + 0.60 N H_3PO_4 + 0.30 N HNO_3

(C) 0.88 N H_2SO_4 + 1.2 N H_3PO_4 + 0.60 N HNO_3

S: sample injection

む試料溶液中に添加する硝酸銀濃度を 0 ~ 0.02% の範囲で変えてシグナル強度 (吸光度) を測定した。 2×10^{-5} 以上の硝酸銀濃度では、ほぼ一定のピーク高さが得られた。この吸光度はバッチシステムで同濃度の Mn^{2+} を酸化したものとほぼ等しいことから、極めて低濃度の硝酸銀でも酸化反応はほぼ完全に進行しているものと考えられる。但し、 10^{-5} ~ 10^{-4} % 台の濃度では時として吸光度値が異常に低い値を示すことがあったり、試料溶液中に残留する微量の Cl^- による消費などを考慮して 0.02% 硝酸銀を添加した。

Fig. 6 に酸化剤濃度とシグナル強度の関係を示す。硝酸銀濃度が 0.025% 及び 0.010% の 2 種類の試料溶液について検討したところ、ペルオキソ二硫酸アンモニウム濃度がそれぞれ 1.5% 及び 2.5% 以上で一定かつ同等のシグナル強度が得られた。また、硝酸銀濃度が低いとより高濃度のペルオキソ二硫酸アンモニウムが必要となることもこの図からわ

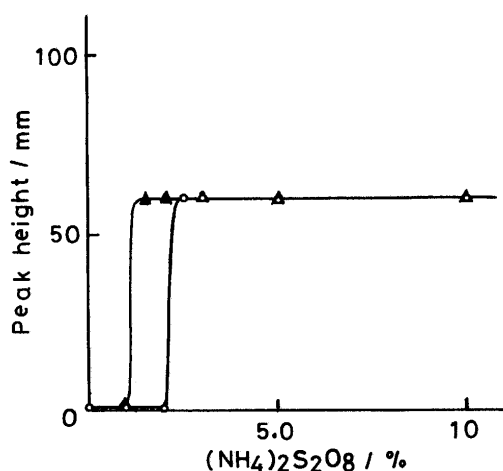


Fig. 6. Effect of ammonium peroxodisulfate concentration on the oxidation of 2.0 ppm manganese in the presence of 1000 ppm iron.

AgNO_3 added as catalyst: (○) 0.01%, (▲) 0.025%

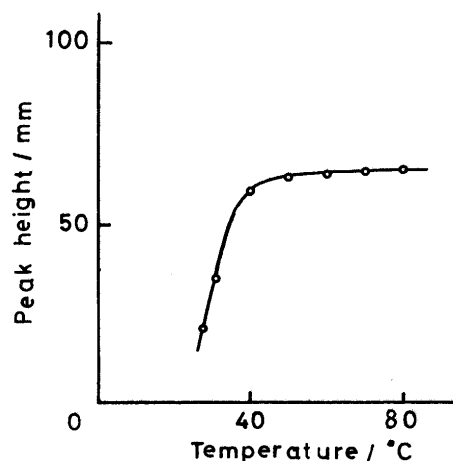


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the oxidation of 2.0 ppm manganese in the presence of 0.020% AgNO_3 and 1000 ppm iron with 5.0% ammonium peroxodisulfate.

かる。ここでは 5.0% ペルオキソ二硫酸アンモニウムとした。

反応温度 (恒温槽中の反応コイルの温度) とシグナル強度の関係を Fig. 7 に示す。40°C でもかなり酸化速度は大きく、60°C ~ 80°C ではほぼ一定の吸光度が得られた (恒温槽の設定温度の上限が 80°C なのでそれ以上の温度での実験はしなかった)。ペルオキソ二硫酸アンモニウムによる酸化では JIS 法にも記されているように高温煮沸状態で反応を促進させるのが通常に行われている。本 FIA システムでは反応コイル中のサンプルゾーンの滞留時間がわずか 3 分程度であるにもかかわらず最高の吸光度に達したのは触媒濃度やペルオキソ二硫酸アンモニウム濃度を前述のように設定したことで反応速度がかなり大きくなったためと考えられる。これまでのバッチシステムでのペルオキソ二硫酸アンモニウム酸化吸光度法は煮沸時間を短く、かつ一定とし、酸化が完了したらすみやかに吸光度を測定しなければ MnO_4^- の分解が起こりやすく再現性が乏しくなるので⁴⁾⁵⁾、非常に厳密な操作が要求されている。これは大変面倒なことであるが FIA では極めて簡単にコントロールすることができるのも大きな特長の一つで、酸化と検出が直結されているので酸化後速やかに吸光度測定が行えるので、後述のように極めて良好な再現性を与える結果となっている。

FIA における流速及び反応コイル長さは反応時間及びサンプルプラグの分散に関係してくるので反応の進行度や分析感度を左右する重要な因子である。反応コイル長さを 500 cm とし、各キャリアーの流速をそれぞれ同時に 0.25 ~ 1.0 ml/min の間で変えても、またキャリアー流速をそれぞれ 0.5 ml/min とし、反応コイル長さを 200 ~ 800 cm の間で変化してもシグナル強度にはほとんど差は生じなかった。すなわち、触媒や試薬の濃度、反応温度などの酸化条件を適切に設定することで、FIA によるマンガンの定量に適した反応速度を得ることができたといえる。以後キャリアー流速はそれぞれ 0.50 ml/min、反応コイル長さは 500 cm を選んだ。

3・3 検量線

Fig. 8に検量線の一例を示す。マンガン濃度とピーク高さ(h)の間には0~5.0ppmの範囲で原点を通る良好な直線関係が得られた。3.0ppmのマンガンを含む標準溶液の相対標準偏差は0.21% (n=3) ですぐれた再現性を示した。鉄鋼試料中のマンガンの含有率によって試料の採取量又は希釈率が異なる場合もあり、それに伴って最終試料中の共存鉄量も変わってくる。そこで、共存鉄濃度の影響について検討した結果5000ppmまでは影響しないことがわかった。なお、他の共存成分については、本分析システムの発色原理がJIS吸光光度法や文献^{3)~5)}と同じであり、共存した場合に予想される有色イオンの影響はブランクを差し引くことによって除けるシステムなので、特に改めての検討はしなかった。後述のように鉄鋼標準試料の分析結果が保証値と一致したことは下記代表例に示すような共存成分の影響を受けないことを示すものといえる。代表例として2種の標準試料の主な標準値(%)を示す。JSS 156-3: Mn (0.10), C (0.029), Si (0.50), P (0.002), S (0.050), Ni (0.31), Cr (0.30), Cu (0.043), Al (0.009)。JSS 154-1: Mn (1.15), C (0.26), Si (0.63), P (0.014), S (0.020), Ca (0.22), Cr (2.04), Ni (0.50), Mo (0.71), V (0.33)。試料1gを分解して250mlに希釈したものを試料溶液とするならば、ブランクの標準偏差の3倍(3σ)のシグナル強度に相当するマンガン濃度で表した検出限界は0.0005% (試料中) となり、また、検出限界の10倍(30σ)のマンガン量を定量限界とするならば0.005% (試料中) 以上のマンガンを本法は適用できる。

3・4 実試料の分析

本法により4種類の鉄鋼標準試料 (Japanese Standards of Iron and Steel) 及び鉄鋼試料を分析した結果をTable 1に示す。いずれも個別に、しかも異なる日に分解定量した結果である。標準試料の場合には保証値と良く一致しており、また他の試料では他の分析法 (ICP-AES) による結果とも良い一致を示しており、すぐれた正確さを示したと

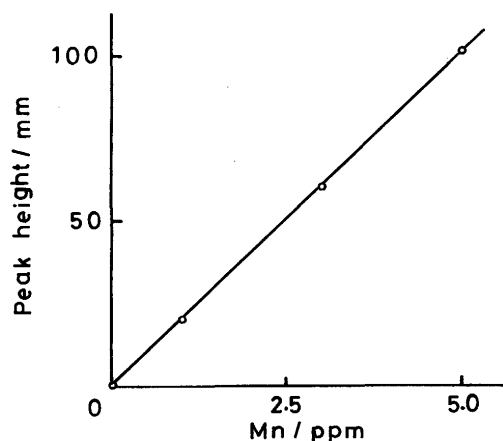


Fig. 8. Calibration curve for manganese in the presence of 1000 ppm iron.

Table 1. Analysis of standard and reference steel samples.

Sample	Mn found (%)	Mn certified (%)
JSS 154-1	1.05(0.28)*	1.04
JSS 154-2	1.18(0.25)	1.15
JSS 156-3	0.10(0.50)	0.10
JSS 061-1	0.48 _a (0.33)	0.49
C	0.789(0.04)	0.776**
D	0.16 _a (0.06)	0.160**
E	1.68(0.10)	1.657**

JSS standard samples are supplied by the Iron and Steel Institute of Japan.

*The values in the parenthesis show relative standard deviations of 5 to 6 determinations.

**Analytical values determined by ICP-AES.

いえる。また、相対標準偏差も日時を変えて分析したにもかかわらず0.2~0.3%程度であり、これまでのJIS(バッチ)法によるよりもはるかにすぐれた精度が得られた。JIS法では試料分解後の溶液に酸化試薬を加えて反応させるところから吸光度を測定し終えるまでの人手を要する各単位操作が11回なのに対して、本法では4回にまで減少しており、しかもその4回の操作は容易に自動化が可能である。また、試料溶液を注入後約5分で分析操作が終了するので分析時間の大幅な短縮も達成された。

4. 結論

FIAシステムによる鉄鋼中マンガンの化学分析法について検討し、従来のJIS化学分析法よりも迅速、簡便かつ精度のすぐれた、しかも正確さにおいてもそれと同等かそれ以上の分析システムを確立することができた。本システムはほとんど人手を必要とせず反応条件の厳密なコントロールが容易で、しかも迅速な測定が可能のため単に操作が簡単というだけでなく精度や正確さの向上に大いに寄与できる。またシステムの自動化も容易と考えられる。機器分析の基準となるべきあるいは機器分析の適用できない部分を補うための化学分析の役割は依然として重要であるにもかかわらず、化学分析の維持、継承にはなかなかの難しさが伴う。FIAシステムをとり入れることは、このような問題を解決する一つの手段として、あるいは更にすぐれた化学分析法を生み出す可能性を示すものとして今後の発展が大いに注目されるところである。

本研究を行うにあたり、日本鉄鋼協会より平成3年度研究助成金の交付を受けた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) J. Ruzicka and E. Hansen: Flow Injection Analysis, 2nd ed., (1988), [John Wiley]
- 2) JIS G1213-1981鉄及び鋼中のマンガン定量方法
- 3) 東原 巖, 大西 寛: 吸光光度法—無機編, (1983), p.105 [共立出版]
- 4) F. Nydahl: Anal. Chim. Acta, **3** (1949), p.144
- 5) 菅野卓治: 日本金属学会誌, **18** (1954), p.625