

ガス拡散分離／フローインジェクション－光導波長光路吸収管 を用いた鉄鋼中微量窒素定量

Determination of Trace Amounts of Nitrogen by Means of Gas-diffusion Flow Injection-Waveguide Capillary Cell Spectrophotometry

相 本 道 宏⁽¹⁾ 薦 田 光 徳⁽²⁾ 千 葉 光 一⁽³⁾
Michihiro Mitsunori Koichi CHIBA
 AIMOTO KOMODA

抄 録

フローインジェクション法(FIA)及び光導波長光路吸収管(WCC)吸光光度法により、簡便かつ高感度な鉄鋼中窒素の定量分析法を開発した。鉄鋼試料を塩酸分解し試料溶液とした。溶解している窒素は、溶液を強アルカリ環境にすると気体のNH₃に変化する。このNH₃を多孔質膜によりマトリクスから分離し、発色試薬と反応させ吸光光度検出を行った。検出器には高感度検出が可能なWCC吸光光度検出システムを用いた。本法により、4種の認証標準物質を分析した結果は認証値とよく一致した。また、2種の鉄鋼試料の分析結果とJIS法による分析結果を比較したところ、定量値はよく一致した。

Abstract

A simple and highly sensitive method for the quantitative analysis of nitrogen in steel has been developed by applying flow injection analysis (FIA) and waveguide capillary cell (WCC) spectrophotometry. The sample solution was prepared by decomposing a steel sample by means of hydrochloric acid. The dissolved nitrogen in the sample solution was changed to NH₃ in the gas state when the solution was strongly basic. This NH₃ was then separated from the matrix through a porous membrane, and reacted with color solution to detect the absorbance. A WCC spectrophotometry system highly sensitive to absorbance was used as a detection element. Results obtained by analyzing four kinds of the Certified Reference Material using the above method agreed well with the certified values. Further, when comparing the analysis results of two kinds of steel samples using the above method with those obtained using the JIS method, resulting quantitative determined values agreed well.

1. 緒 言

近年のめざましい製鋼精錬技術の発展により、鉄鋼中不純物元素濃度を極限まで低減化した高純度鋼の製造が可能になった。なかでも窒素は、自動車用鋼板等に要求される鋼の深絞り性に影響を及ぼす成分であり、1970年代の精錬限界が30 μgN/gであったものが、現行では10 μgN/gレベルまで清浄化され、更に2000年以降には6 μgN/gになることが予測されている¹⁾。

しかし、窒素の現行工程管理分析として用いられている不活性ガス融解-熱伝導度法は、含有率10 μgN/g以下の鉄鋼試料を分析するには分析感度不足である。また、JIS法²⁾の湿式化学分析法は、5 μgN/gの含有率まで分析値が保証されているものの、操作が煩雑で高度な熟練を要し、分析時間も20分以上かかるため、工程管理分析に

は適用できない。微量成分の分析技術水準の向上には、操業現場からの試料採取方法の最適化、分析前の試料前処理作業時の汚染の制御・低減、分析装置の高感度・高精度化、迅速化に加えてブランクや汚染の低減等、検討・解決すべき因子は多岐に渡り、既存の分析法では生産性向上や新製品開発への対応に問題が生じる可能性がある。故に、現行法よりも迅速・簡便・高感度な新分析システムの確立が不可欠である。

そこで、簡便・高精度なフローインジェクション(FIA)分析法と、超高感度な検出法である光導波長光路吸収管(WCC)吸光光度法を組み合わせ、新たな微量窒素分析法を開発した。

FIA法とは、試料や試薬の添加、混合及び反応を細管中の連続的な流れの中で行わせる分析手法である。連続的かつ精度よく分析可

*⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 研究員

*⁽²⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部

主任研究員(現 技術開発本部 先端技術研究所 掛長)

*⁽³⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部

主任研究員 理博(現 名古屋大学工学部 助教授)

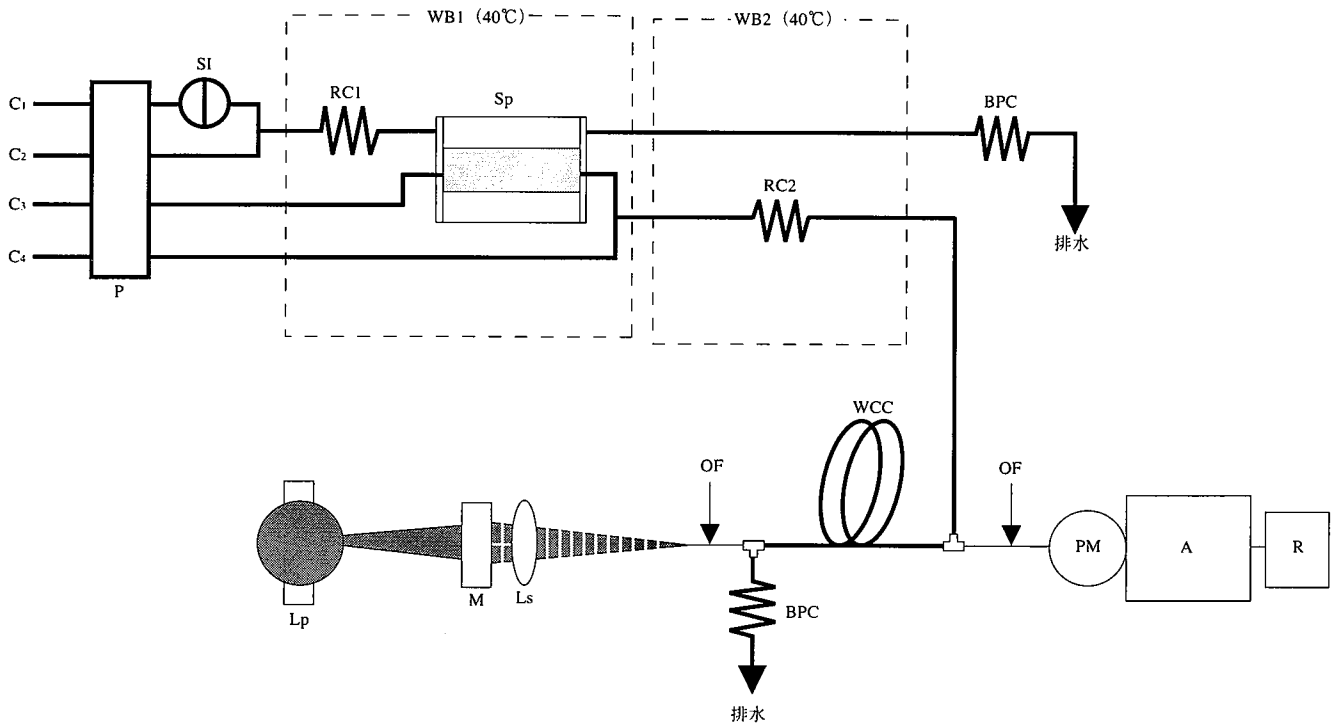


図 1 装置の模式図

SI：試料溶液注入ループインジェクタ(0.5 ml)；P：ポンプ；Sp：気液分離膜；WB1：恒温槽 1；WB2：恒温槽 2；RC1：反応コイル(長さ100cm, 内径0.5mm)；RC2：反応コイル(長さ300cm, 内径0.5mm)；BPC：背圧コイル(長さ100cm, 内径0.5mm)；WCC：光導波長光路吸収管(長さ50cm, 内径0.68mm, 外径1.18mm)；Lp：Xe-ランプ；M：モノクロメータ(732nm)；Ls：レンズ；OF：光ファイバ；PM：光電子増倍管；A：ロックインアンプ；R：記録計

能であり、分析が閉鎖系中で自動的に行われるために迅速性、簡便性に優れ、分析の支障となる環境からの汚染の影響も少ない。また、廃液排出量も少量で環境に対する負荷も少ない。本法では、鉄鋼試料を塩酸で分解し、次に溶液中に NH_4^+ として存在している窒素を強アルカリ環境下でガスである NH_3 態に変換し、多孔質分離膜によりガスを多量のマトリクスから拡散分離した後に発色試薬と反応させ色素体を形成させる分析法³⁻⁶⁾を用いた。WCC吸光度法は、ランバート・ベールの法則における光路長を増加させることにより高感度を得る手法である。細管内に、細管の材質より屈折率の大きい溶液を充てんすると、この溶液をコアとする光ファイバー型のWCCとなる。すなわち、光源からの光が溶液をコアとする細管中を全反射現象により伝達されるため、吸光度法における有効光路長を延長することが容易となる。通常分光光度計(セル長10～50mm)と比較すると数十～数百倍の増感効果を得ることが可能である。細管の材質に屈折率 $n_D=1.338$ のFEP(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)を用いた⁷⁾。屈折率がFEPより低い水($n_D=1.333$)では溶媒として用いることはできないが、アセトン($n_D=1.357$)と水の混合溶媒ならば使用可能である。

今回、FIAとWCCを組み合わせた新しい分析法における各分析パラメータを検討し、システムを構築した。本分析法にて鉄鋼認証標準物質を分析し、認証値とよく一致することを確認した。更に鉄鋼試料を本分析法と従来法であるJIS法にて分析し、結果がよく一致することを確認した。本分析法の定量下限は $0.4 \mu\text{gN/g}$ であり、また窒素含有量 $2 \mu\text{gN/g}$ の試料を分析した際の併行精度は3%と、従来法よりも感度、精度ともに大幅に向上した。

2. 実験

2.1 分析システム及び分析条件

本システムの概略及び測定条件を表1に示す。試薬 $C_1 \sim C_4$ の送液にはダブルプランジャー型ポンプ(日本精密科学製, SP-D-2502U, SP-D-3201U及びNP-FX-3U 2台)を用いた。溶液試料は、ループインジェクタより一定量(0.5ml)が再現性よくシステム流路内に導入される。導入された試料はキャリアである C_1 溶液とともに運搬され、強アルカリ性である C_2 溶液と混合する。ここで、溶液試料中で NH_4^+ として存在している窒素は気体状の NH_3 に変換される。分離膜^{4,6)}は、外管がガラス(内径2.4mmφ, 長さ30cm)、内管が多孔質膜状に加工されたPTFE(poly-tetrafluoroethylene)チューブ(外径

表 1 測定条件

試薬の流量	C_1, C_2	0.4ml/min
	C_3, C_4	0.3ml/min
試薬の組成	C_1	超純水
	C_2	6 M/l NaOH, 150 g/l 酒石酸
	C_3	NaOCl (有効Cl濃度0.05%)
	C_4	0.2M/l NaOH 0.5% α -ナフトール, 45(v/v)%アセトン
試料注入量		0.5ml
気液分離膜の長さ		30cm

2 mm φ, 厚さ100 μm φ, 孔径 1 μm)の二重管構造となっており, 溶液中のNH₃は, 拡散現象によりマトリクスから分離され, C₃溶液中のNaOClと反応してモノクロラミンとなりC₃溶液に吸収される。このモノクロラミンがC₄溶液中のα-ナフトールと反応し, ナフトキノクロロイミンを経て吸収波長732nmのインドフェノール型色素体を形成する。α-ナフトールを用いる吸光光度法⁸⁾は, チモールブルー等を用いる吸光光度法と異なり水素イオン濃度にほとんど影響されず, またフェノールを用いる吸光光度法よりも試薬取り扱いが容易である⁶⁾。分離膜及び混合・反応コイルは, 恒温槽を用いて一定温度に保ち, 拡散分離及び反応が外気温に左右されるのを防止した。WCCの両端は, T型ジョイントにより, 片側は光導入部及び試料溶液排出部, もう片側は光検出部と試料溶液導入部に接続した。まず, 光源であるXeランプ(浜松ホトニクス(株)製)からモノクロメータ(株島津製作所製, AT-100MD)により732nmの波長の光を取り出し, 光ファイバ(Ensign-Bickford Optics 製, Model HR-S-FB400, 口径0.37mm φ)で採光後, WCCであるFEPチューブに導入した。WCCからの光は光ファイバを用いて中継され, 光電子倍增管(日本分光(株)製, DH-AP型)検出器により電圧に変換される。この信号を増幅後, 記録計に出力する。

システムを構成する流路には, 内径0.5mm φのPTFE(フロン工業(株)製)チューブ及びジョイントを用い, WCCは内径0.68mm φの半透明なFEP(中興化成工業(株)製)を用いた。本法ではWCCの長さを50cmに設定した。これは通常の10mmフローセル分光光度計の約50倍の感度を有する。

2.2 試薬及び試料の調製

表1に示したC₁~C₄溶液の4種の試薬溶液を使用した。試薬の作製に用いた薬品は, 市販特級試薬を用い, 蒸留などの精製は行っていない。

鉄鋼試料溶液のキャリアーC₁溶液: 比抵抗18.3MΩ・cm以上の超純水を用いた。

NH₄⁺をNH₃に変換するC₂溶液: NaOH240g, 酒石酸150gに超純水を加えて1000mlとした。マトリクスとしてFeが多量に共存する溶液試料の場合, 強アルカリ条件下では水酸化鉄が生成・沈殿し, 測定の大きな妨害となる。C₂溶液に添加した酒石酸は, これをマスクングするためのものである。試料溶液中に酒石酸を加えておくと, 酒石酸中の不純物としてのNH₃が空試験値に加算されるのに対し, C₂溶液中に酒石酸を加えることによりNH₃をあらかじめ放散除去することが可能である。

NH₃の吸収液であるC₃溶液: NaOH 8g及びNaOCl水溶液(有効塩素濃度0.05%以上)約8mlに超純水を加えて1000mlとした。

発色試薬を含むC₄溶液: α-ナフトール5gをアセトン450mlに溶解した後, 超純水を加えて1000mlとした。ただし, WCCの透過光強度と吸光度に大きな影響を及ぼすアセトン濃度の差異による透過光強度及び吸光度の特性変化を検討した実験では, アセトンの添加量を変化させた。

使用した鉄鋼試料は, 標準試料として日本鉄鋼協会認証標準物質からJSS 001-3, JSS 003-3, JSS 366-4, 及びEuropean Certified Reference MaterialからECRM 097-1の, 窒素含有率の異なる4種の試料を使用した。また, JIS法との比較検用として2種の試料を使用した。調製は, まず鉄鋼試料を正確に1g秤量し, 6M塩酸20mlを用いて加熱分解し, 5Bの紙でろ過した後, 超純水を加えて100mlとし, この溶液を分取して測定に使用した。

3. 結果及び考察

3.1 FIAパラメータの検討

連続流れを利用する分析法は送液速度, 膜分離効率, 試薬の混合の度合い, 又は反応時間など複数のパラメータが感度に密接に影響を及ぼす。そこで, 特性を検討し分析条件を最適化するために窒素濃度が100ngN/mlのNH₄Cl水溶液を作製し, これを特性検討のための試験試料溶液とした。

検討実験は基本的に表1に示した設定で行い, 送液の流量, 恒温槽温度, 及びC₄溶液中アセトン濃度をそれぞれ変化させ, 各パラメータの吸光度及び透過光強度への影響を検討した。

試薬溶液の送液流速を変化させたときの試験試料溶液の吸光度, 及びブランク時のWCC透過光強度を図2に示す。本法で採用したα-ナフトール吸光光度法は, バッチ式マニュアル分析法の場合, 発色反応が発色試薬添加後0~10分の間に大きく進行する⁸⁾。図2(a)より, 流速が小さいと吸光度が増加することが分かる。これは, 試料が試薬との混合を経て検出器まで送液される時間が長くなるため, 反応時間の増加により発色が促進される効果が, 試料が流路内で拡散することによるピークがブロードになる効果を上回るため吸光度が増加すると考えられる。また, 図2(b)より, 流速を小さくすると透過光強度が減少することが分かる。

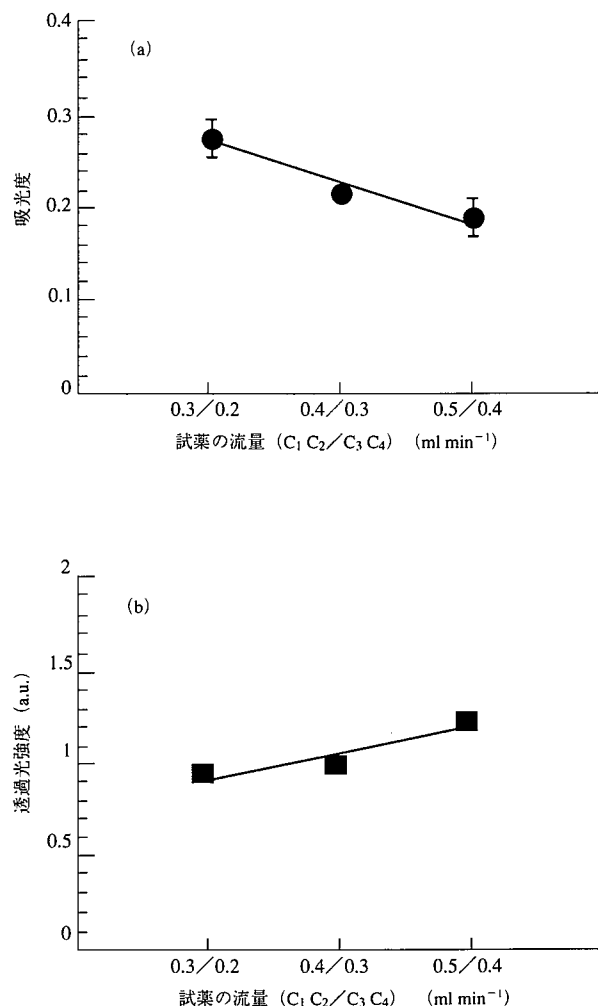


図2 吸光度(a)及び光透過率(b)に対する試薬の流量の効果

溶媒の屈折率は吸光度と透過光強度に大きく関連する。そこで、 C_4 溶液のアセトン濃度を25~45% (v/v)に変化させ、吸光度とブランク時の透過光強度を測定した結果を図3に示す。アセトン濃度を増加させると透過光強度は著しく増加する。それにつれて吸光度は緩やかに減少する傾向にある。本法では光透過の安定性から、 C_4 溶液のアセトン濃度を45% (v/v)に設定した。

ガス拡散分離の分離効率及び発色反応性は温度依存性がある^{4,8)}。そこで、試料・アルカリ混合コイル／ガス分離膜部分に恒温槽1、発色反応コイル部分に恒温槽2を各々設置し、片方の温度を40℃に固定したまま、もう一方を15℃から60℃まで5℃刻みに上昇させ、吸光度とブランク時の透過光強度を測定した。結果を図4及び図5に示す。恒温槽1の温度を変化させた場合、透過光強度は温度を変化させてもほぼ一定である。すなわち、 NH_3 生成／ガス拡散反応では、透過光強度を減少させる現象はない。一方、吸光度は25℃まで増加し、それ以上の温度ではほぼ一定となっている。つまり、 NH_3 生成／ガス拡散反応は25~60℃の範囲でほぼ一定である。恒温槽2の温度を変化させた場合、透過光強度は温度の上昇に伴って減少する傾向にあるが、これは、反応コイル部分の温度上昇に伴い、透過光強度を減少させる何らかの現象が生じていることを示している。一方、吸光度は35℃までは温度上昇に関係なくほぼ一定であるが、35℃以上ではむしろ低下する傾向にある。恒温槽2の温度の変化や試薬送液時の流速を変化させた際に透過光強度が変化する要因として、光の透過を妨害する物質の生成、温度・圧力などの変化による溶媒の屈折率の変化やそれら物理的変化に起因する光軸のずれなどが考えられる。発色反応を促進させる恒温槽2の温度を上昇させた場合や、流速を低下させたときなど透過光強度が低下傾向を示す場合には、分析廃液に明らかな濁りが生じていることを確認した。

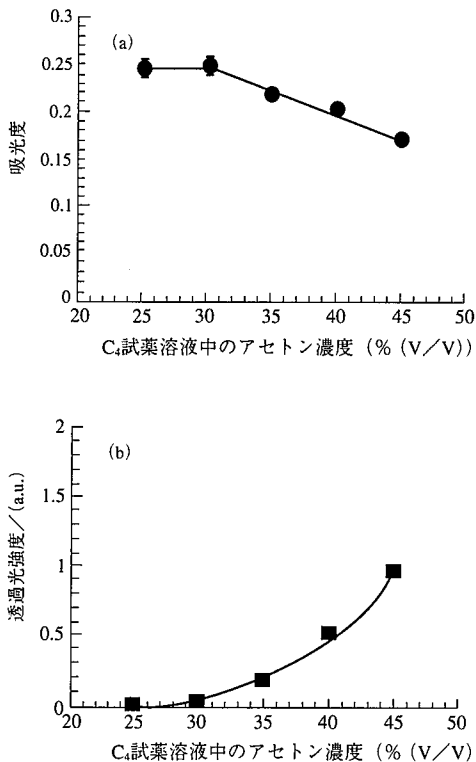


図3 吸光度(a)及び光透過率(b)に対する C_4 試薬溶液中アセトン濃度の効果

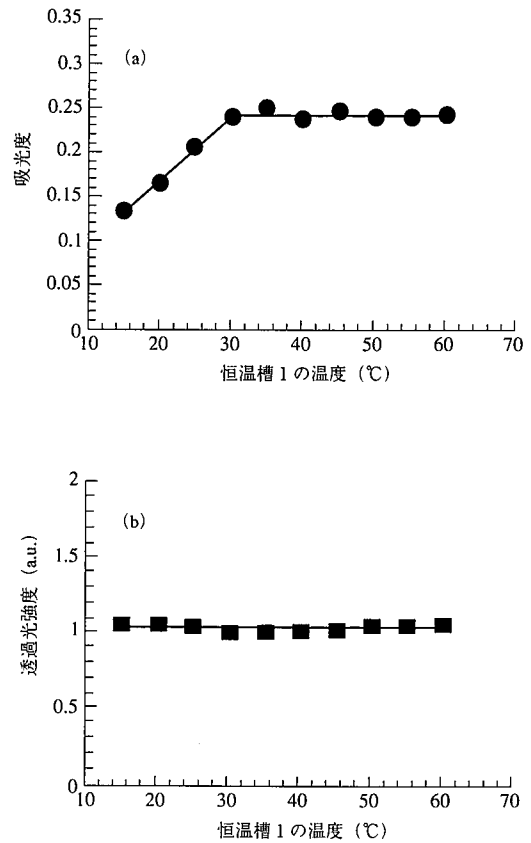


図4 吸光度(a)及び光透過率(b)に対する恒温槽1の温度の効果

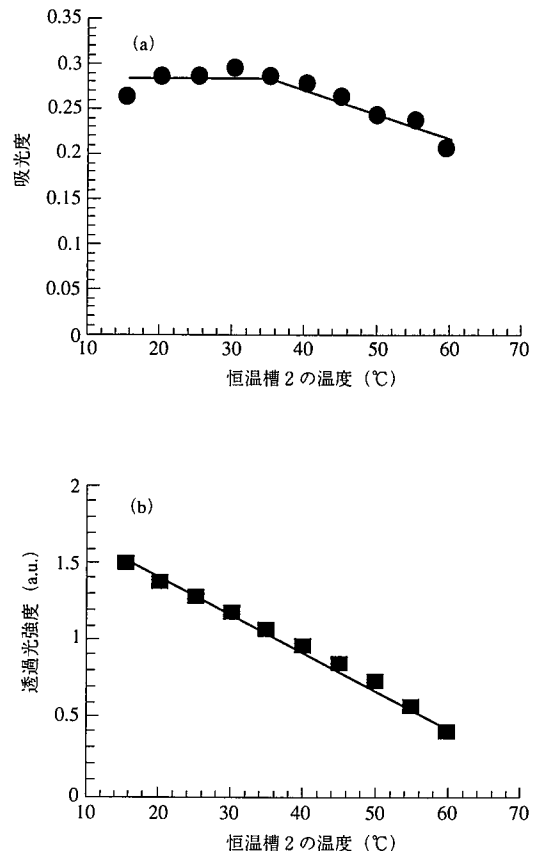


図5 吸光度(a)及び光透過率(b)に対する恒温槽2の温度の効果

よって、発色反応に伴い光透過を妨害するバックグラウンド物質が生成しているのではないかと推定した。流速や恒温槽2の温度変化に伴って吸光度の増減と関係なく透過光強度が変化するのは、妨害物質の生成に独自の時間及び温度依存性があるためだと解釈できる。実際の試料測定は、温度制御の容易さ、及び吸光度の再現性を考慮し、恒温槽1, 2とも40℃に設定して実験を行った。

分離膜の長さを15, 30, 40cmと変化させて実験を行ったが、吸光度、透過光強度とも大きな変化を示さなかった。つまりガス拡散は、膜の長さが15cmで既に平衡状態に達していることを示している。本法では、膜の長さを30cmに設定して行った。また、試料注入量を0.2~2.0mlまで変化させて実験を行った。1.5mlまでは吸光度は増加するが、1.5ml以上では吸光度の増加はみられなくなる。本法では、適当な濃度範囲の窒素を定量するため、試料注入量を0.5mlに設定した。

3.2 検量線

NH₄Cl水溶液を用いて5~500ngN/mlの濃度範囲で吸光度と溶液中の窒素濃度との相関を検討した。結果を図6に示す。相関係数R=0.999以上の極めて良好な直線となった。また、5ngN/mlの溶液分析時の併行精度は9%(n=5)であった。

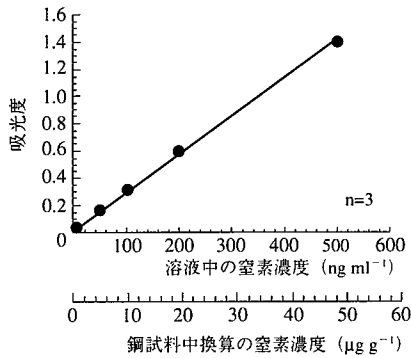


図6 窒素の検量線

3.3 鉄鋼試料の定量

3.3.1 認証標準物質の分析

4種の認証標準物質に関し分析を行った。定量結果を表2に示す。認証値と比較するとよい一致を示している。また、窒素含有量2μgN/gの試料分析時の併行精度は3%(n=3)であった。FIAの検出法として通常の分光光度計を用いた場合、併行精度は約7%(n=5)である⁶⁾。WCC吸光度法を検出法とすることにより、より精度のよい結果を得ることが可能であった。

3.3.2 JIS法との比較

2種の鉄鋼試料に関して、本法による窒素の定量結果と、JISの鋼中窒素定量法の一つである蒸留分離アミド硫酸滴定法²⁾による定量結果を比較した。蒸留分離アミド硫酸滴定法において、鉄鋼試料は1回の分析に10gを使用した。結果を表3に示す。定量結果はよい一致を示しており、本法が有効な窒素定量法であることが分かる。本法の分析精度はJIS法よりも良好であり、いずれの試料についても本法がより優れた定量性を示している。また、JIS法と本法の比較を

表2 認証標準物質中窒素濃度の分析結果

認証標準物質	認証値	本法結果 (n=3)
JSS 001-3	2*	2.7±0.1
ECRM 097-1	7	7.3±0.4
JSS 366-4	9	8.4±0.2
JSS 003-3	14	13.5±0.5

*参考値

表3 鋼試料中窒素濃度の分析結果

試料	JIS法結果 (n=3)	本法結果 (n=3)
鋼種A	9±0.6	8.6±0.1
鋼種B	11±0.6	12.0±0.3

表4に示す。検量線のBEC(Background Equivalent Concentration)より求めた本分析法の定量下限は0.4μgN/gと、JIS法と比較してきわめて高感度である。分析時の鉄鋼試料の使用量も1gと少量で済み、JIS法では分析時間が10分以上かかるのに対し約5分で分析が可能な迅速な分析法である。

表4 JIS法と本法の比較

	鉄鋼試料の量	分析時間	検出下限 ¹⁾
JIS G 1228 アンモニア蒸留法			
アミド硫酸滴定法	5g	>11min	8μg/g ^{*2} 20μg/g ^{*3}
ビス(1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン)吸光度法	4g	>40min	5μg/g ^{*3}
インドフェノール青吸光度法	2g	>25min	5μg/g ^{*3}
ガス分離FIA-WCC α-ナフトール吸光度法	1g	5min	0.4μg/g ^{*4}

¹⁾室内再現精度≤15% ²⁾ISO-10702 ³⁾JIS G 1228,1994 ⁴⁾BEC値

4. 結 言

ガス分離膜を組込んだFIAとWCC吸光度分析法組み合わせ、鉄鋼中窒素定量に適用した。JIS法と比較し、本法は自動的な分析可能であるためより簡便であり、少試料、迅速、高感度、高精度であり、有用な窒素定量法であることを確認した。

参考文献

- 1) 雀部 実：第143・144回西山記念講座。日本鉄鋼協会編, 3, (1992)
- 2) JIS G 1228, 鉄及び鋼-窒素定量法。(1994)
- 3) Van Son, M. et al.: Anal. Chim. Acta. 153, 271 (1983)
- 4) 桑木 享 ほか：分析化学(Bunseki Kagaku). 36, 81 (1987)
- 5) Aoki, T. et al.: Anal. Chem. 55, 1620 (1983)
- 6) 藤田光徳 ほか：分析化学(Bunseki Kagaku). 44, 725 (1995)
- 7) Tsunoda, K. et al.: Appl. Spec. 44, 163 (1984)
- 8) 森田弥左衛門, 小暮幸全：日本化学雑誌. 10 (84), 816 (1963)