

(宇都宮大学 学位申請論文)

化学的な分離・濃縮技術に基づく  
鉄鋼中微量元素分析法の高性能化と  
鉄鋼スラグの機能開発

2021 年 1 月

花田 一利

## 第1章 緒言

鉄鋼の製造法は、主に鉄鉱石、石炭・コークス等を原料とする高炉法と鉄系スクラップを原料とする電炉法に大別される。高炉法は、14世紀から15世紀頃にドイツで誕生した。当初は原料に木炭を使用していたが、16世紀になると森林資源の枯渇懸念から石炭・コークスを使用するようになった。日本では1800年代になって高炉操業が本格化し、以後百数十年にわたって、鉄鋼生産における主流として日本鉄鋼業を支えている。鉄鋼業における主力製品は自動車用、家電用、造船、建材用の鋼板、鋼材であるが、その製造過程では石灰(CaO)とシリカ(SiO<sub>2</sub>)を主成分とするスラグが副生され、路盤材、コンクリート用粗骨材、セメント原料、肥料等に使用されている。

鉄鋼製品が我々の生活には必要不可欠な材料として定着してくる中で、鉄鋼製品や製造プロセスはいっそう高度化した。それに応えるための分析技術も製品や製造プロセスの開発、製造現場での安定操業、品質の管理や保証など多方面で開発を進めてきた。最近では、鉄鋼業をとりまく地球環境保全問題にも目を向けた分析技術開発を行なっている。化学分析技術は、不可欠な基盤技術として鉄鋼業の製造現場と研究開発を支えてきた。

鉄鋼材料の高度化、高機能化研究開発の中で、鉄を高純度化すると、従来とは異なった新しい機能の発現や特性の向上等が見いだされ、鉄鋼材料の高純度化に関する研究が現在盛んに行われている。これらの研究においては、高純度鋼の材料特性と純度レベルの把握が重要であり、そのためには微量の不純物元素を正確に定量できる高感度な分析手法の確立が必要不可欠である。金属材料開発における高純度化の目的の一つは高純度化による新しい特性の発現を期待すること、また、もう一つの目的は、素材としての金属材料を極限まで高純度化し、それに様々な元素を負荷していくことによって、個々の添加元素の作用と添加元素同士の相互作用を明確化し、それに基づいて目的とするような材料特性を有する高性能材料を設計していくことである。人間の歴史の中でも最も古くから利用されてきた鉄にしても、その長い鉄の歴史は、介在物や不純物を取り除く一方、特定の元素を添加して特性を改良し、その特性やメカニズムを明確にするという手法を繰り返すことによって発展してきた。

近年、鉄の高純度化研究の進展は目覚しく、1970年には純度99.9 mass%、1993年には純度99.995 mass%以上という超高純度鉄が開発されている。また、不純物の添加効果についても近年盛んに研究が進められ、これまでリン、炭素、ケイ素、ホウ素等の効果について報告がなされている。この高純度化研究の過程で、鉄は99.995 mass%以上に高純度化すると、極めてさびにくくなるだけでなく、低温においても延性が著しく高くなるなど、これまで知られていなかった様々な鉄の特性が明らかになってきた<sup>1-5)</sup>。最近では、このような研究用の材料だけではなく、製鉄所での工程生産ラインにおいても溶鉄予備処理、複合吹錬、真空脱ガスなどの技術開発により、溶接性、加工性などに悪影響を及ぼすリン、硫黄などについては $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルまで低減化が図られている<sup>6)</sup>。

高純度金属開発の研究の進展には、極微量成分を高精度・高感度に定量する方法の確立が不可欠である。上述の高純度鉄に存在する不純物元素量は合計で0.005 mass%以下となる。したがって、これら個々の不純物元素を $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (0.0001 mass%)、またはそれ以下のレベルでの高精度、高感度に定量する技術が必要となる。鉄鋼業界では、従来から鋼中微量金属成

分の分析法として、化学分析法、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分析法等が用いられてきた。しかしこれらの方法による定量下限は、概ね数～数  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  レベルで、材料開発側が要求する  $\mu\text{g g}^{-1}$  以下の定量には対応できない。

鉄鋼を初めとする金属材料中微量成分分析の困難さは、金属試料中に存在する難溶解性の化合物を形成するような元素、あるいは分解時に容易に揮散してしまう元素を金属マトリックスとともにいかに汚染の少ない方法で溶解するかという試料分解の困難さ、試料溶液の測定時に引き起こされる多量に共存する金属マトリックスによる様々な干渉、および試料の溶液化によって生ずる測定時の相対感度の低下などに起因する。

現在、溶液試料の高感度定量法として、高温のアルゴンプラズマを利用した誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が金属材料を初めとする多くの分野で適用されており、特に ICP-MS は、溶液濃度で  $\text{pg ml}^{-1}$  レベルの高感度を有する定量法としてなくてはならない分析法となっている。上述したように、これらの分析手法は、試料溶液中に共存する多量のマトリックスが、様々な干渉 (スペクトル干渉、化学干渉、物理干渉等) をもたらして測定を妨害する懸念がある<sup>7,8)</sup>。近年、多原子イオンの生成抑制機能であるコリジョン、リアクションセルの ICP-MS への搭載が一般的になり、さらに 2010 年代に入って ICP-MS/MS 装置が市販され、高マトリックス溶液中の微量成分分析にも適用可能となった。ただし、装置の安定性や高精度、高感度分析を指向する上では、マトリックスを除去した試料溶液を測定するほうが好ましい。

一方、製鉄プロセスで副生される鉄鋼スラグは、路盤材、コンクリート用粗骨材、セメント原料、肥料等に利用されている。中でも、路盤材に使用されるスラグは、スラグの膨張挙動を十分に考慮した上で長年利用され続けている (JIS A 5015 道路用鉄鋼スラグ<sup>9)</sup>)。この膨張は、スラグ中の遊離酸化カルシウム (free-CaO) や遊離酸化マグネシウム (free-MgO) などの酸化物の水和が主要因とされる<sup>10,11)</sup>。スラグ中の free-CaO の定量法としてはエチレングリコール抽出法による定量法が広く知られているが、free-MgO については定量法が確立されておらず、その定量法の確立が急務となっている。また、近年の環境への意識の高まりから、鉄鋼スラグは省資源、省エネルギーの観点からも、環境への負荷を低減させるリサイクル材として注目されている。スラグを無機材料としてとらえたとき、その基礎特性の把握はスラグの付加価値を高め、スラグの高機能化、利用拡大につながるものと期待される。

本論文では、鉄鋼中の微量成分分析のための試料溶液調製方法と微量成分のマトリックスからの分離と濃縮法、そして ICP-MS 分析をこれら微量成分の検出法としてより高感度・高精度な定量分析方法の検討、開発について研究した。また、鉄鋼スラグの高機能化にむけて、高温高圧水を用いる鉄鋼スラグの水熱処理装置を試作し、水熱処理による鉄鋼スラグの処理効果および、各種酸処理によるスラグの新機能発現効果について検討した。

以下に、本論文の構成と概要を述べる。

第 1 章は、緒言であり、鉄鋼の製造方法と鉄鋼分野における高純度材料開発の現状と微量成分分析の必要性および、鉄鋼製造時に複製される鉄鋼スラグの高機能化研究開発の必要性について述べる。

第 2 章では、従来技術では困難であった鉄鋼材料中に  $\mu\text{g g}^{-1}$  からサブ  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルでしか

含まれない極微量元素に対する高感度分析法の開発について検討した<sup>12)</sup>。これを達成するために、分析法を構成する「微量分析に適した試料分解法」「マトリックスからの目的元素の分離法」および「高感度検出法」の各段階について最適化を行った。「微量分析に適した試料分解法」については、試料調製時の汚染低減を目的として試料の分解からマトリックス分離などの前処理までを、同一の試験管 1 本の中で行う試験管分解法を開発し、その有用性を検証した<sup>12)</sup>。特に、通常の酸では溶液化が困難とされる難分解性化合物を形成する元素については、マイクロ波加熱と外部加熱を用いた 2 種類の加圧分解法を適用することにより、迅速かつコンタミネーションフリーの分解ができることを示した<sup>13)</sup>。「マトリックスからの目的元素の分離」については、4-メチル-2-ペンタノン（メチルイソブチルケトン：MIBK）を用いる溶媒抽出法およびフッ化水素酸を用いる陰イオン交換分離法による鉄の除去法を開発し、合わせて 30 元素以上の不純物分析を可能にした。これらの手法では分析が困難な鋼中ケイ素とリンの定量には、ケイ素をモリブドケイ酸、リンをモリブドリン酸としてデキストランゲルに選択的に吸着して鉄マトリックスから分離し、ICP-MS でモリブデンを測定することにより、ケイ素およびリンを高感度に測定できる個別の分析方法を開発した<sup>14,15)</sup>。「高感度検出法」としては、多元素を同時に分析可能であり、かつ高感度な手法ではあるものの、これまで鉄鋼分析への適用例が少なかった誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の適用を検討した。ICP-MS の適用により、鉄鋼分析においても同位体分析法が有効であることを明らかにした。これらの検討により、鉄鋼中の  $\mu\text{g g}^{-1}$  からサブ  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルのアルミニウム、クロム、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンはじめとする 30 元素以上の微量元素を高感度かつ同時に分析できる手法を開発することに成功した。

第 3 章では、鉄鋼スラグを高温高圧水および酸処理を行い、スラグ構成成分の溶出挙動の調査と吸着材としてのスラグの効能を検討した。製鋼スラグ中の free-MgO 分析法を開発し、 $\text{I}_2$  添加エチレングリコール溶解法と熱重量測定を組み合わせにより free-MgO 量が求められることを明らかにした<sup>16)</sup>。本技術は、スラグのエージング処理条件の検討やスラグの出荷判定基準の指標などへ適用可能である。また、高温高圧水を用いる水熱処理による鉄鋼スラグの処理効果について検討した。イオン積が最大となる処理温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$  において最も効果的な処理が可能であることを明らかにし、スラグ中のイオウ成分をほぼ完全に溶出させることに成功した<sup>17)</sup>。さらに、製鋼スラグを  $0.18\sim 0.20\text{ mol l}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  濃度で処理することにより、Se に対する吸着能力が発現することを見出した。この Se 吸着能の発現は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理したスラグ表層にシュベルトマナイトおよびヒドロキシアパタイト相が生成することによるものであることを明らかにした<sup>18)</sup>。

第 4 章は本論文の結言である。本論文のまとめと今後の展望について述べる。

#### (参考文献)

- 1) 木村宏：まてりあ, 33 (1994), 3
- 2) 木村宏：鉄と鋼, 79 (1993), 131
- 3) 安彦兼次：日経サイエンス, 1 (1993), 16

- 4) 高木清一：まてりあ, 33 (1994), 6
- 5) 大長利和, 安彦兼次：まてりあ, 34 (1995), 279
- 6) 角山浩三：まてりあ, 33 (1994), 20
- 7) 高橋務, 村山精一編：液体試料の発光分光分析, 学会出版センター, 東京 (1993)
- 8) 河口広司, 中原武利編：プラズマイオン源質量分析, 学会出版センター, 東京 (1994)
- 9) JIS A 5015:2018：道路用鉄鋼スラグ (2018)
- 10) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔：鉄と鋼, 64 (1978), 1558
- 11) 水渡英昭, 横幕豊一, 林田由美子, 高橋愛和：鉄と鋼, 63 (1977), 2316
- 12) 藤本京子, 花田一利, 志村眞, 吉岡啓一：まてりあ, 38 (1999), 163
- 13) 花田一利, 賀嶋能久, 藤本京子, 志村眞, 佐藤進：鉄と鋼, 89 (2003), 895
- 14) 花田一利, 藤本京子, 志村眞, 吉岡啓一：分析化学, 4 (1997), 749
- 15) K. Hanada, K. Fujimoto, M. Shimura, K. Yoshioka: Phys. stat. sol.(a), 167 (1998), 383
- 16) 花田一利, 猪瀬匡生, 佐藤栄, 渡辺圭児, 藤本京子：鉄と鋼, 102 (2016), 24
- 17) 上原伸夫, 藤本京子, 花田一利, 渡辺圭児：鉄と鋼, 100 (2014), 1014
- 18) K. Hanada, S. Watanabe, A. Inagawa, N. Uehara : ISIJ International, in printing (2021)

## 第2章 鉄鋼材料の分析・評価に関する研究

### 2.1 鉄鋼材料中微量分析技術

鉄鋼材料の分析では、従来から化学分析法や原子吸光法等を用いて分析方法の検討、開発を進めてきた。1970年代に多元素同時分析が可能な ICP-AES が市販されると、他業界に先駆けて ICP-AES による微量元素の多元素同時分析技術の実用化に取り組み、1989年には ICP-AES による鋼中微量元素分析の日本産業規格 (JIS) も制定された<sup>1)</sup>。1990年代になると、さらに高感度な ICP-MS の開発・普及に伴い、その高い感度と多元素同時分析機能を生かして、鋼中  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベル、あるいはそれ以下の極微量成分の分析技術開発が進められるようになった。黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) は、元素によっては ICP-MS より高い感度を有する元素があること、および、初期のマトリックス等共存元素の干渉を受けにくいという特徴を生かし、日本鉄鋼協会では GF-AAS の実用化に関する共同研究も進められ、鋼中セレン、スズの分析法として JIS<sup>2)</sup>に採択されている。

しかし、JIS における ICP-AES および湿式化学分析法による定量下範囲は、Table 2.1.1 に示すように、リンが 0.0003 mass% ( $3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) であるが、その他の多くの元素が 0.001 mass% ( $10 \mu\text{g g}^{-1}$ ) 以上と規定されており、材料開発に要求される  $\mu\text{g g}^{-1}$  以下の定量には対応が難しい。

Table 2.1.1 Comparison of range of determination of elements in iron and steel<sup>1,3-13)</sup>

Element	(mass%)	
	ICP-AES	Wet chemical
Si	0.01~0.60	0.01~8.00
Mn	0.01~2.00	0.01~30.0
P	0.003~0.10	0.0003~1.0
Ni	0.01~4.00	0.01~30.0
Cr	0.01~3.00	0.02~35
Mo	0.01~1.20	0.001~12.0
Cu	0.01~0.50	0.002~5
V	0.002~0.50	0.005~6.0
Co	0.003~0.20	0.001~20
Ti	0.001~0.30	0.002~2.5
Al	0.004~0.10	0.005~5

鉄鋼中の微量成分を  $\mu\text{g g}^{-1}$  以下の極微量域まで精度よく定量するには、汚染の少ない試料調製法と高感度な検出法を組み合わせる用いることが重要となる。特に、試料の溶液化なら

びにマトリックスからの分離・濃縮といった試料調製は、定量下限、精度を規定する重要な要素となる。

### 2.1.1 試料分解法

ICP-AES や ICP-MS を使用して、鉄鋼材料の無機元素の分析を行う際には、試料の性状は溶液である必要がある。従って元々が固体試料の場合、なんらかの溶液化処理を実施する必要がある。固体試料を溶液化するにあたって、酸試薬を用いた酸分解処理法が最も広く用いられている。特に、試料中の  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルの微量成分を目的とする場合、使用する酸、アルカリや試薬等に微量に含まれる不純物元素が分析結果に影響する可能性がある。そこで、鉄鋼試料中の微量成分分析を行う際には、例えば電子工業用や微量成分分析用に市販されているような高純度品の塩酸、硝酸等の酸を用いることが多い。しかし、通常の開放系で行われる酸分解法では、鋼中で通常の酸には難分解性の酸化物や炭化物等を形成するアルミニウム、カルシウム、クロム等の元素を完全に溶液化することは困難である。このような酸不溶解残さの溶液化には、炭酸ナトリウムや二硫酸カリウム等を用いた融解法が有用な手段として用いられている。ただし、ICP-MS での測定を考えると、多量の融剤が共存することによる測定時の干渉などの問題があるため、この融解法は微量成分の分析にはあまり適さない。また、高純度の融剤の入手が困難であることから、融剤中の不純物や融解に用いられるるつぼからの汚染の混入も懸念される。筆者と筆者の研究グループメンバーらは、小型の加圧容器を用いた分解法を用いて、鋼中の酸難分解性化合物元素を溶液化する方法を確立した。一つの方法は、ステンレス製の外筒内に、試料と酸を入れたテフロン製の密閉容器を入れ、恒温槽内で加熱分解する方法である。もう一つの方法は専用のテフロン製容器に酸と試料を入れて、マイクロ波を用いて加熱分解する方法である。これらの方法では、使用する試薬の量が少なく、密閉系で分解できるため、試薬中の不純物成分の混入や、分析作業室環境からの不純物成分の混入を大きく低減できる。また、最近では、マイクロ波を用いた試料分解も広く行われるようになってきた。耐圧 100 気圧、耐熱温度 300 °C 程度の密閉容器を用いた加熱・加圧分解が可能になったことにより、適用範囲が一層拡大してきている。

筆者と筆者の研究グループメンバーらは、これらの加圧分解法を鉄鋼材料の試料分解に適用し、酸に難分解性の酸化物を形成する  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルまたはそれ以下のアルミニウム、カルシウム等の元素の分析を可能にした。マイクロ波加熱分解では前述の金属容器を用いた外部加熱方式とは違って、主に酸などがマイクロ波で直接加熱されることで、試料が分解・溶液化されるため、分解時間が大幅に短縮される。またマイクロ波出力の調節により昇温条件を制御できることから、鉄鋼試料とその中に存在する介在物のように、金属と酸化物という溶解挙動の全く異なる物質も、同時に、しかも短時間で分解できるという利点を持つ。

### 2.1.2 マトリックス分離法

微量分析を行う上で、目的成分をマトリックスから分離することは重要な要素である。特に ICP-MS 測定時にマトリックスが存在することで、測定時に物理干渉、化学干渉、分光干渉等の原因となり、分析結果に影響する可能性が懸念される。そこで、微量分析を行う際

には、マトリックスから目的元素を分離・濃縮して測定溶液中の目的元素濃度を相対的に増大させるという操作がしばしば行われる。鉄鋼からのマトリックス分離法としては、溶媒抽出、クロマトグラフィー、沈殿分離などの手法が報告されている。

#### 2.1.2.1 溶媒抽出分離

溶媒抽出は、水と油のように互いに混じり合わない二液間における溶質の分配現象を利用する分離・濃縮方法である。目的元素あるいは共存物質を特定の錯体、あるいはイオン会合体等にして別の溶媒中に抽出する方法である。Table 2.1.2.1.1 に示すように、鉄鋼分析の JIS ではベンゼンやクロロホルム等の有機溶媒を用いた液-液抽出によるマトリックスと目的元素との分離がリン、モリブデン等約 20 元素の分析に適用されている。その多くは目的元素を有機溶媒に選択的に抽出・濃縮して吸光光度法により定量するもので、0.001 mass%の成分を分析対象にするものが多い。一方、4-メチル-2-ペンタノン（メチルイソブチルケトン:MIBK）のようなイオン会合系の抽出溶媒を用いると、主成分である鉄(III)は、塩酸酸性条件下で、抽出率 99.9 mass%以上と効率よく抽出される。一方、同条件下で、アルミニウム、ニッケル、クロム(III)、銅、コバルト等の金属元素は MIBK に抽出されずに水層に残存する。この分離法を利用することで、マトリックスである鉄を除去した測定用液の作製が可能となる。原子吸光法や ICP 法などと組み合わせて、同一の前処理で調製した溶液で多元素分析を行った報告も多い<sup>14-16)</sup>。なお、この方法は上記の元素以外にもベリリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、モリブデン、亜鉛、ストロンチウム、イットリウム、バリウム、ランタン、セリウム、鉛、ビスマス等を鉄マトリックスから分離・濃縮するのに利用できる。



Table 2.1.2.1.1 Solvent extraction methods adopted in Japanese Industrial Standard (JIS) of iron and steel analysis

Element	JIS No.	Extraction method	Solvent
P	G 1214:1998	Molybdovanadophosphate extraction	4-methyl-2-pentanone
		Molybdophosphate extraction	iso-butyl acetate
Mo	G 1218:1994	Thiocyanate extraction	butyl acetate
Cu	G 1219:1997	Neocuproine extraction	1,2-dichloroethane
W	G 1220:1994	Tetraphenylarsonium chloride thiocyanate extraction	chloroform
V	G 1221:1998	Irbenzoylphenyl hydroxylamine extraction	Chloroform tri-chloromethane
Co	G 1222:1999	2-nitroso-1-naphthol extraction	Benzene
Ti	G 1223:1997	Ammomum thiocyanate trf-octylphosphine oxide extraction	cyclohexane
As	G 1225:2006	Iodide extraction	benzene
Sn	G 1226:1994	Iodide extraction	benzene
Pb	G 1229:1994	Diphenylcarbazone extraction	benzene
Se	G 1233:1994	2,3-diaminonaphthalene extraction	chloroform
Te	G 1234:1981	Bismuthiol II extraction	carbon tetrachloride
Sb	G 1235:1981	iso-propylether extraction	iso-propylether
		Brilliant Green - toluene extraction	toluene
Ta	G 1236:1992	Fluoride - Victoria blue B extraction	benzene
Nb	G 1237:2017	Sulfochlorophenol S extraction	butanol
S	G 1215-1:2010		
Al	G 1224:2001	Iron chloride extraction	4-methyl-2-pentanone
Pb	G 1229:1994		

### 2.1.2.2 クロマトグラフィー

クロマトグラフィーは、気体、液体、超臨界流体を移動相とし、カラムと呼ばれる管の中に保持された固定相と物質の相互作用によって混合物を分離、検出する分析法である。物質の大きさ、吸着力、電荷、親水性・疎水性などの違いを利用して、物質を成分ごとに分離することができる。一般的には、対象となる物質中に含まれる各成分を分離し、含有量または含有比率を知る方法としてクロマトグラフィーは良く利用される。クロマトグラフィーを利用することで、目的物質とそれ以外の成分を分離・濃縮することが可能である。鉄鋼分析のJISでクロマトグラフィーの利用が規定されている分析方法は、イオウ分析におけるアルミナカラム分離 (JIS G 1215)<sup>17)</sup>とコバルト分析における陰イオン交換分離 (JIS G 1222)<sup>11)</sup>の2つであり、実際の鉄鋼分析に用いられることは限られている。ただし、前述の溶媒抽出法とは異なり、有機溶媒を使用しない方法であることから、近年の環境への影響の関心から

鉄鋼分析への適用が検討されるようになった。また、上記 JIS 法は、単元素の分析への適用が規定されているが、同一の処理で多くの元素をマトリックスから分離・濃縮できる可能性があることも魅力的である。

金属元素をクロマトグラフィーで分離する代表的な手法の一つに、イオン交換分離がある。イオン交換分離は、イオン交換基と電解質溶液との間で、イオン成分が吸着と脱離を繰り返すことによって、目的とする元素を選択的に分離する方法である。一般的なイオン交換樹脂の構造は、スチレンージビニルベンゼンの共重合体からなる母体を持ち、立体的網目構造の樹脂を形成している。イオン交換樹脂はその分子内に、交換されるイオン性基を持つ。イオン性基の性質により、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に大別され、またその解離性により強酸・弱酸、強塩基性・弱塩基性に分けられる。イオン基としてはスルホ基、カルボキシ基、第 4 級アンモニウム基、1~3 級アミノ基がよく用いられている。

鉄鋼試料分析にイオン交換分離を適用した例としては、塩酸で溶解した試料にシュウ酸を添加、あるいは硝酸ー過塩素酸で溶解した試料に酒石酸を添加して、鉄マトリックスをイオン交換樹脂で捕集する方法が報告<sup>18,19)</sup>されており、モリブデン、ニオブ、アンチモン、スズ、タンタル、タングステン、ジルコニウム等の元素に適用できる。この方法ではマトリックスの捕集と目的元素の溶出が同時に行えるためイオン交換操作は簡単であるが、樹脂の洗浄等により目的元素を含む溶出液量が増え、濃縮などの操作が必要となる場合もある。またイオン交換容量の点から試料処理量に制約がある。

一方、鉄を溶離して分析元素を捕集する方法としては、試料を硝酸ーフッ化水素酸で溶解後、シュウ酸を加えて陽イオン交換し、銅、マグネシウム、銀、鉛、亜鉛を樹脂に吸着させて鉄と分離する方法や塩酸ー過酸化水素水溶液中で鉄ーシュウ酸錯体を形成させて鉄を溶出し、アルミニウムや 2 価金属イオンを樹脂に捕集した例もある<sup>20,21)</sup>。同じくアルミニウムの分離では、塩酸系にテトラヒドロフランを添加してイオン交換に溶媒抽出機能を付与した CIESE (combined ion exchange-solvent extraction) 分離によって、微量のアルミニウムを樹脂に捕集し、多量の鉄マトリックスと分離した報告もある<sup>22)</sup>。

陰イオン交換を用いた例としては、試料をフッ化水素酸ー過酸化水素水で分解した後、モリブデン、ニオブ、スズ、タンタル、タングステン、ジルコニウム等をオキソ酸あるいはフッ化物の陰イオン錯体として樹脂に吸着させて鉄を溶出させる方法が報告されている<sup>19,23,24)</sup>。この方法では上述の MIBK を用いた溶媒抽出で鉄との分離が困難なモリブデンやスズ、あるいは通常試料分解によく用いられる塩酸ー硝酸の混酸では溶液化の困難なニオブ、タングステン等の定量が可能であり、MIBK 抽出法の相補的な前処理法として有用である。またマトリックスとなる鉄を吸着させるのではなく、目的元素を樹脂に吸着させるので、カラムのイオン交換容量を破過する可能性が少なく、目的物質を少量の液で溶出でき、目的元素の濃縮を効率的に行うことができる。

### 2.1.3 高感度検出法

上述のような方法によって固体試料を溶液化、あるいはマトリックスから分離・濃縮した試料溶液中の目的元素を高感度、高精度に分析するための代表的な分析手法が、原子吸光法

(フレイム法、ファーンネス法)、ICP-AES、および ICP-MS である。原子吸光法は、溶液化した試料を高温中で原子化し、そこに光を透過して吸収スペクトルを測定することで、試料中の元素の同定および定量を行うものである。特定の元素に対し高い選択性を示すため、多くの分野で無機成分分析の公定法として採用されている。フレイム法は、高温源としてアセチレン-空気炎、アセチレン-亜酸化窒素炎などを利用し、比較的高感度で定量性がよい、従来の湿式分析法に比べて操作が簡便で、迅速分析が可能である等の利点がある。ファーンネス法の代表的なものに黒鉛炉を電氣的に加熱することにより原子化する方法(黒鉛炉加熱原子吸光法)がある。この方法は、目的元素の原子蒸気が狭い空間に生成し、熱的に理想的な一定温度下で一気に原子化することにより、一般にフレイム法の 100 から 1000 倍という高い検出感度を有し、しかも測定に必要な試料溶液量が数~数十  $\mu\text{l}$  と少量で済むといった利点を持つ。このため、この手法は、微量分析法として現在でもその高い有用性を持つ。黒鉛炉の代わりに、タンタル、タングステンなどの高沸点金属を加熱炉材料として使用することもある。ファーンネス法はフレイム法より高感度で ppb レベルでの分析が可能である。ICP 法に比べてスペクトル干渉が少なくマトリックスなど共存元素の干渉を受けにくい等の利点がある。重水素/タングステンランプ法や Zeeman 変調法といったバックグラウンド補正が可能な市販装置も多く、従来以上に高精度な測定が可能となっている。

ICP とは、Inductively Coupled Plasma の略で、誘導結合プラズマなどと訳される。様々な気体で ICP を生成することができるが、アルゴンガスの ICP を発光源とする発光分析法が ICP-AES である。ICP-AES が市販されて 40 年あまりになり、溶液の元素分析には欠かせない分析法となっている。ICP-AES は、高周波の電磁誘導によって形成した高温のプラズマ中に溶液試料(あるいは溶液化した試料)を導入し、各元素の発光強度を測定してその含有量を求める方法である。この方法は、多元素を同時に分析できる機能と広いダイナミックレンジを有し、原子吸光分析では十分な感度の得られなかったニオブ、モリブデン等の高沸点元素やリン、ホウ素等真空紫外部に発光スペクトルを持つ元素等にも適用できる。しかもフレイム原子吸光法と同等以上の分析感度を有する等の優れた特徴を持つ。

ICP-MS は、上述の ICP-AES と同様、ICP を励起、イオン化源とする質量分析法である。ICP-MS の特色は  $\text{pg ml}^{-1}$ ~ $\text{fg ml}^{-1}$  で検出可能な感度の良さと多元素分析の迅速性である。1980 年代初めに ICP-MS が開発されると間もなく市販装置が登場し、最も高感度分析が必要とされていた半導体分析等を中心に広い分野で活用されるようになった。鉄鋼分析においてもその高い感度と迅速性に注目して適用研究が開始されたが、鉄鋼分析で特に要求の大きい炭素、窒素、水素等のガス成分やケイ素、リン等の元素が汎用の四重極型 ICP-MS では分析が困難であること、および微量分析に不可欠なマトリックス分離などの前処理の実用化が困難であったこと等の理由により、ICP-AES の普及の早さに比べると、比較的ゆっくりと研究室レベルでの開発が主体となって適用研究が行われてきた。しかし近年、各種材料分析への適用例が報告され、また、操作の簡便化と、装置の安価化が進み、今では汎用的に使用されるようになってきた。市販の装置の中では最も高感度な微量分析手法として、積極的に利用されるようになってきている。2000 年代に多原子イオンの生成抑制機能であるコリジョン、リアクションセルの搭載が一般的になり、さらに 2010 年代に入って ICP-MS/MS 装置

が発売され、高マトリックス溶液中の極微量成分分析にも適用可能となった。ただし、装置の安定性や高精度、高感度分析を指向する上では、マトリックスを除去した試料溶液を測定するほうが好ましい。

同位体比の測定が可能という ICP-MS の特徴を生かした同位体希釈法は、天然とは異なる同位体組成を持つ濃縮同位体（スパイク）を試料に添加して同位体平衡に達した後に、測定対象元素の同位体組成の変化からその濃度を求める方法である。この方法は、安定同位体の一つしかない元素には適用できないが、前処理における測定対象元素の回収率や、物理干渉等のスペクトル干渉以外の干渉（非スペクトル干渉）を受けないため、高精度の定量が可能という利点がある。事前に試料の同位体組成やスパイクの同位体組成を把握し、測定同位体の質量数にスペクトル干渉のないことを確認しておけば、検量線を作製する必要もなく、装置変動の影響もほとんど受けないことから簡便に高精度の定量が可能となる。

これらの手法のうち、筆者と筆者の研究グループメンバーらは、多元素同時定量が可能で、適用可能元素の範囲の広い ICP-AES および ICP-MS を用いた高感度、高精度分析について検討し、鉄鋼材料分析への展開および同位体希釈/ICP-MS による鉄鋼材料中微量不純物分析の高精度化を可能にしたので、以下に詳述する。

## 2.2 鉄鋼中微量元素分析技術に関する研究

### 2.2.1 試料溶液化方法

高濃度マトリックス溶液中の極微量成分分析にも適用可能な ICP-MS が現在市販化されてはいるが、分析装置の安定性や高感度、高精度分析を考慮するとマトリックスを除去した試料溶液を測定することが望まれる。鉄鋼中の微量成分を高感度、高精度に定量するには、汚染の少ない試料調製法と高感度な検出法を組み合わせる必要がある。特に酸による固体試料の分解・溶液化操作を伴う分析法では試料の溶液化ならびにマトリックスからの分離・濃縮といった試料調製は、定量下限、精度を決定する重要な要素となる。

微量分析を行う際には、定量下限に大きな影響を与える試薬、分析室内の環境、および使用する分析器具からの汚染には、特に留意する必要がある。筆者と筆者の研究グループメンバーらは Fig.2.2.1.1 に示す石英あるいはフッ素系樹脂製の試験管を用いて、試料の分解から、抽出、測定溶液の調製までを 1 本の試験管で行う方法を開発した<sup>25)</sup>。本方法は、器具の洗浄の容易さや、使用する試薬量の低減、あるいは操作の簡便化などの意味からも、作業分析など日常的に微量分析を実施する場合には有用な手段の一つと考えられる。

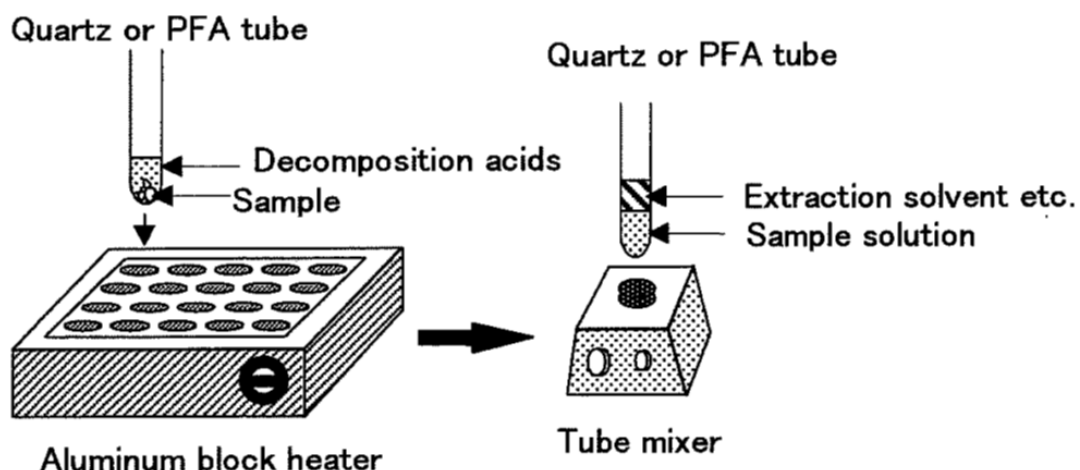


Fig.2.2.1.1 Example of sample preparation procedure for trace analysis

ただし、この方法では鉄鋼材料中で酸に難分解な酸化物や炭化物を形成するような元素を完全に溶液化するの難しい。そこで、以下のような方法によりこれらの酸難分解性化合物形成元素も含めた試料の完全分解法を検討、確立した。

## 2.2.2 マトリックスからの分離・濃縮方法

前述したように、より高精度に微量分析を行うには目的成分をマトリックスから分離・濃縮して測定溶液中の目的元素濃度を増大させるという操作が不可欠である。特に、微量分析の検出系として ICP-AES、ICP-MS や原子吸光法などを用いる場合には、溶液中に共存する多量のマトリックスは測定時に様々な干渉（スペクトル干渉、化学干渉、物理干渉等）をもたらして測定を妨害する可能性があり<sup>26)</sup>、このような影響を軽減するためにもマトリックスの分離は有用である。また、通常、ICP-AES、ICP-MS や原子吸光法では、定量に用いる検量線溶液中に分析成分を含有しない高純度のマトリックス（鉄鋼試料では鉄）を共存させる（マトリックスマッチング）必要があるが、目的成分を含まない、高純度のマトリックスを入手することは困難なことが多い。目的元素をマトリックスから分離すれば、検量線にマトリックスを添加する必要はなくなり、マトリックスに由来する問題を克服できる。

鉄鋼分解液からの鉄マトリックス分離法の中でもクロマトグラフィーを用いた分離法は、同一の処理で多元素の分離・濃縮が可能であるという特長が ICP-AES、ICP-MS などを用いて多元素同時分析しようという要求と合致すること、および環境化学的な観点から有害な有機溶媒の使用を削減しようという動きと相まって、鋼中微量元素分析に大変に適した方法と考えられる。

そこで、筆者と筆者の研究グループメンバーらはイオン交換、ゲル吸着などのクロマトグラフィー分離を鋼中微量元素の鉄マトリックスからの分離・濃縮に適用し、良好な結果を得ることができた。

## 2.3 鉄鋼中微量 Si、P 分析技術に関する研究

ケイ素、リンは鋼の特性を左右する重要な元素である。しかし前述の ICP-MS を定量に用いる方法では、ケイ素、リンはイオン化エネルギーが大きく、しかも  $^{28}\text{Si}$  が  $^{14}\text{N}_2$ 、 $^{31}\text{P}$  が  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}$  の質量数と非常に近いいため汎用の四重極型 ICP-MS では十分な定量精度が得られない。鋼中ケイ素の微量分析法としては、JIS にモリブドケイ酸吸光光度法<sup>3)</sup>が規定されているが、定量下限は  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  程度である。また鋼中微量ケイ素の分析法として報告されているフッ化物分離/吸光光度法<sup>27)</sup>やゲル相吸光光度法<sup>28)</sup>では、多量に使用する酸の精製が必要であり、さらに作業工程が長く、熟練技術を要するなどの問題がある。一方、鋼中のリン分析法にも JIS にモリブドリン酸吸光光度法<sup>5)</sup>が規定されているが、この方法では、定量下限は  $3 \mu\text{g g}^{-1}$  にとどまっている。このように、 $\mu\text{g g}^{-1}$  レベル以下の微量分析に対応できる方法は確立されていない。

ところで、ケイ素とモリブデン、あるいはリンとモリブデンを含むヘテロポリ酸であるモリブドケイ酸 ( $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ) およびモリブドリン酸 ( $[\text{P}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) は、酸性条件下でデキストラングルに吸着されることが知られている<sup>29)</sup>。モリブデンは ICP-MS で高感度測定が可能な元素であることから、ケイ素をモリブドケイ酸、リンをモリブドリン酸として鉄マトリックスから分離し、ICP-MS でモリブデンを測定することで、間接的にケイ素およびリンを高感度測定できると考えられる。またモリブドケイ酸、モリブドリン酸を生成させることにより、モリブデンはモル比でケイ素の 12 倍、リンの 9 倍、質量比でケイ素の約 40 倍、リンの約 28 倍となり、高感度測定には一層有利になる。本研究ではモリブドケイ酸およびモリブドリン酸生成/ゲル吸着分離法を高純度鋼へ適用し、モリブデンの同位体希釈 (ID)/ICP-MS<sup>30-33)</sup> を検出法として用いることにより、高感度かつ高精度な分析方法を確立した。

### 2.3.1 実験

#### 2.3.1.1 試料および試薬

高純度鉄は日本鉄鋼連盟認証標準物質 JSS 001-4、JSS 002-3 および JFE スチール (株) 製造の試料 (Sample A、B) を用いた。

モリブデン酸アンモニウムは特級七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 (関東化学)、塩化スズは特級塩化第一スズ二水和物 (和光純薬工業) を用いた。モリブドケイ酸、モリブドリン酸吸着用ゲルは Pharmacia 製 Sephadex G25 Medium を用いた。 $^{100}\text{Mo}$  スバイク溶液は Oak Ridge National Laboratory の  $^{100}\text{Mo}$  (金属) を王水に溶解後、水で希釈し、金属モリブデン (>99.999 mass%) を溶解した標準溶液を用いて、同位体希釈/ICP-MS で同位体比率を検定したものをを用いた。また各元素の標準溶液は、原子吸光分析用標準溶液 (和光純薬工業製  $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) を適宜希釈して用いた。その他の酸およびアンモニア水は電子工業用高純度試薬 (関東化学) を使用した。

### 2.3.1.2 装置および測定条件

ICP-MSはVG Elemental社製のPlasma Quad II Plusを使用した。ICP-MSの測定条件はTable 2.3.1.2.1に示す。

Table 2.3.1.2.1 Operating condition of ICP-MS

ICP condition	RF power	1.35 kw
	Plasma gas	12.5 L/min
	Auxiliary gas	0.6 L/min
	Nebulizer gas	0.8 L/min
Mass condition	Number of channel	1024
	Number of scans sweeps	400
	Dwell time	30 $\mu$ s/channel
	Mass range	88.9 ~ 112.22

### 2.3.1.3 分析操作

試料調製には前述の試験管分解法<sup>16)</sup>を適用し、試料分解からマトリックスの除去まですべて同一の試験管内で行った。試験管はケイ素の溶出がほとんどないテフロン(PFA)製を用いた。

#### (1) ケイ素分析

試料をテフロン試験管に0.1~0.3 g 秤り取り、塩酸 4 ml と過酸化水素水 2 ml を加えて過熱分解した。5 w/v%モリブデン酸アンモニウム溶液 30 ml を添加して 15 分間室温で静置し、鋼中のケイ素を完全にモリブドケイ酸にした。この時過剰のモリブデン酸アンモニウムが析出する場合があるので、錯形成後、硝酸 3 ml を加えてモリブデン酸アンモニウムを完全に溶解した。この溶液をあらかじめ 10 v/v%硝酸でコンディショニングした Sphadex ゲルカラム【ゲル量 0.6 ml、ポリプロピレン製ミニカラム(7 mm  $\phi$  × 60 mm)に充填したもの】に通し、10 w/v%シュウ酸+10 v/v%硝酸 10 ml、1 v/v%硝酸 5 ml でゲルおよびカラム内を洗浄した。5 w/v%アンモニア水溶液 2.5 ml × 2 回でモリブドケイ酸を溶離し、<sup>100</sup>Mo スパイク溶液を適量加えて、ID/ICP-MS で <sup>98</sup>Mo/<sup>100</sup>Mo からモリブデンを定量した。検量線は試料と同様の調製方法で、ケイ素標準溶液を段階的に添加し、作成した。

#### (2) リン分析

試料をテフロン試験管に 0.1~0.3 g 秤り取り、硝酸 2 ml を加えて加熱分解した。次に、

5 w/v%モリブデン酸アンモニウム溶液 10 ml と硝酸 10 ml を添加して 30 分静置し、モリブドリン酸を生成させた。この溶液をあらかじめ 50 v/v%硝酸でコンディショニングした Sephadex ゲルカラム【ゲル量 0.6 ml、ポリプロピレン製ミニカラム(7 mm φ × 6 mm)に充填したもの】に通し、3 w/v%塩化第一スズ+10 v/v%塩酸を加えて、ゲルに吸着しているモリブドリン酸黄をモリブドリン酸青に還元した。5 v/v%塩酸でゲルおよびカラム内を洗浄した。カラムに硝酸 0.5 ml を加えた後、5 w/v%アンモニア水溶液 2.5 ml × 2 回でモリブドリン酸を溶離し、<sup>100</sup>Mo スパイク溶液を適量加えて、ID/ICP-MS で <sup>98</sup>Mo : <sup>100</sup>Mo からモリブデンを定量した。検量線は試料と同様の調製方法で、リン標準溶液を段階的に添加し、作成した。

## 2.3.2 結果および考察

### 2.3.2.1 ゲル吸着、溶出条件

#### (1) ケイ素分析

ゲル量を 0.3~1.0 ml まで変化させたカラムにケイ素 0.5 μg を含む溶液を通し、モリブドケイ酸の吸着挙動を調査した。ゲル量 0.3 ml では検出されるモリブデン量はやや低値を示すが、0.5 ml 以上では一定の安定した値が得られた。そこで流出速度が速く、洗浄も容易なゲル量 0.6 ml を選択した。

ゲルカラムに吸着したモリブドケイ酸は、水酸化ナトリウム水溶液やアンモニア溶液などの添加でアルカリ性になると、ヘテロポリ酸が分解してモリブデン酸イオンとなるため、容易にゲルから溶離する。

水酸化ナトリウムは測定時に ICP-MS の感度を低下させるため、溶離液にはアンモニア水を用いた。効率よくモリブドケイ酸を溶離するためのアンモニア濃度を検討した結果を Fig.2.3.2.1.1 に示す。ケイ素の回収率はアンモニア濃度が 5 v/v%以上でほぼ一定になった。この溶離液を ICP-MS で直接測定することを考えるとアンモニア濃度はできるだけ低いほうが測定環境上望ましい。そこで、溶離液には 5 v/v%アンモニア水溶液を用いることにした。



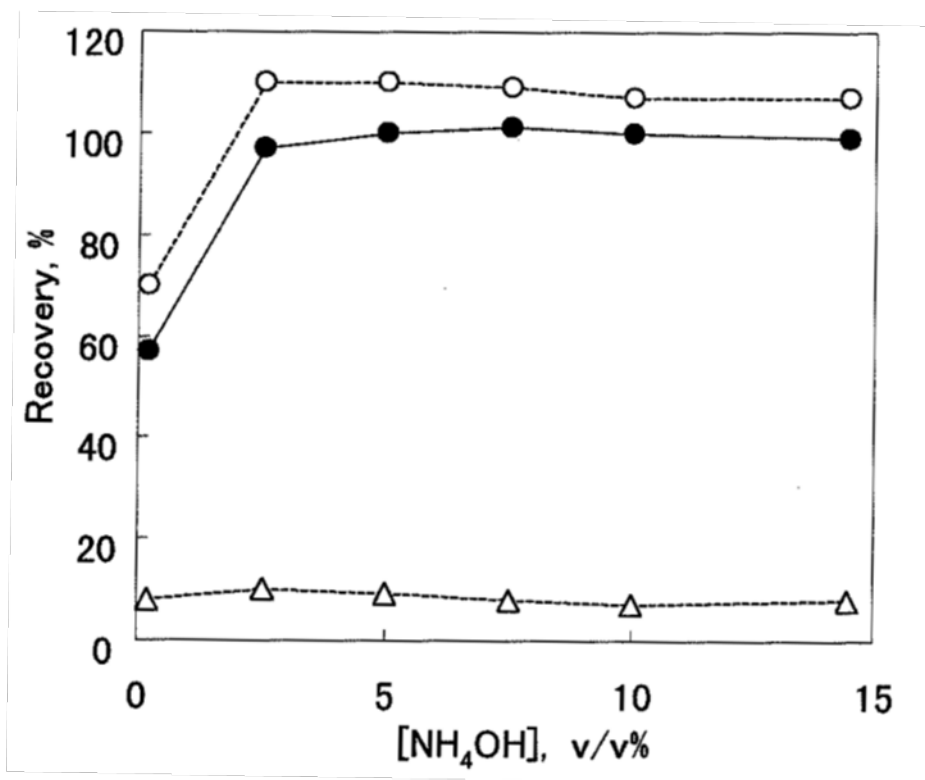


Fig.2.3.2.1.1 Recovery of Si absorbed on sephadex column at various concentrations of NH<sub>4</sub>OH in eluent

Volume of eluent: 5 ml, △:Si:0 μg, ○:Si 0.5 μg, ●:net

次に吸着したモリブドケイ酸を完全に溶離するために必要な溶離液量を検討した。溶離液量が 2.5 ml では吸着したモリブドケイ酸の約 80 %しか溶離せず、溶離液量が 5 ml 以上でほぼ 100 %となった。微量元素の分析の場合、溶離液量ができるだけ抑えることが測定溶液中の目的元素の濃度が高くなって好ましい。そこでアンモニア溶離液量は 5 ml とした。

## (2) リン分析

モリブドリン酸をモリブドケイ素と同じ条件でゲルに通しても、リンは 10 %程度しか回収できなかった。そこでゲル吸着時の硝酸濃度を変化させ、最適なモリブドリン酸の吸着条件を検討した。結果を Fig.2.3.2.1.2 に示す。硝酸濃度が高くなるにつれてモリブドリン酸の吸着量は増大した。これは酸濃度が低い場合にはモリブドリン酸のゲルへの吸着力が弱いこと、およびモリブドリン酸の形態が酸濃度に応じて変化している可能性があることによると推測した。また硝酸濃度が 60 v/v%以上になるとゲルが酸に侵されてしまい、繰り返し使用できなくなった。そこでモリブドリン酸生成およびゲル吸着時の硝酸濃度は 50 v/v%とした。また後述のように、モリブドリン酸吸着時の硝酸濃度が低いと (~5 v/v%)、モリブドリン酸黄を還元する際にモリブデン酸自身もゲルに吸着され、モリブドリン酸とモリブデン

酸の分離がうまくできなかった。

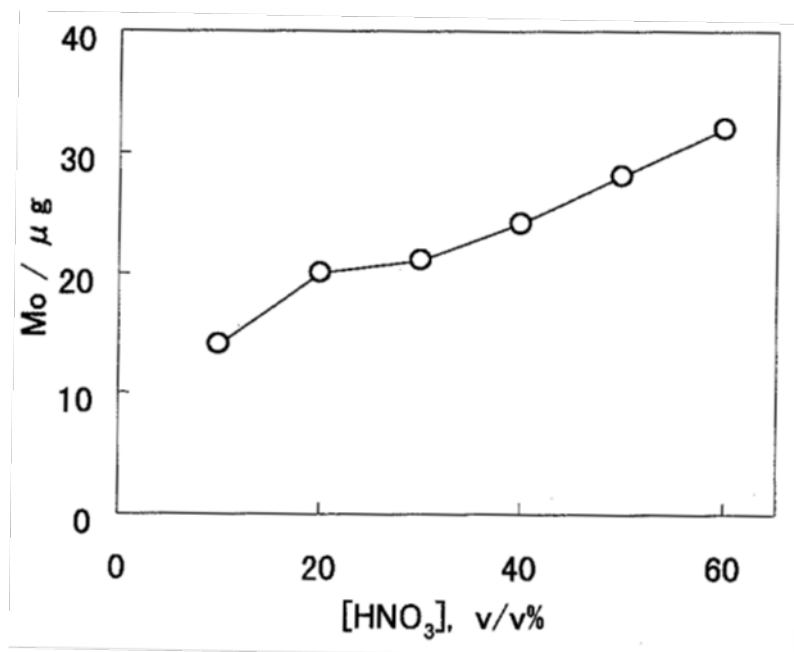


Fig.2.3.2.1.2 Effect of concentration of  $\text{HNO}_3$  on the amounts of Mo adsorbed on the gel column

なお、モリブドリン酸を吸着するためのゲル量はケイ素分析と同様に 0.5 ml 以上あれば十分であったので、0.6 ml とした。

ところで、ケイ素分析ではモリブドケイ酸をゲルに吸着させた後、硝酸溶液で洗浄し、アンモニア水で溶出させることで完全にモリブドケイ酸をゲルから溶離できた。しかし、リン分析の場合には、モリブドリン酸を吸着させたゲルカラムを硝酸溶液で洗浄すると、モリブドリン酸の一部がゲルから徐々に溶出することがわかった。そこでモリブドリン酸のゲルカラムからの溶出を抑制し、ゲルに完全に吸着させる条件を検討した。ゲル量や洗浄液の種類（塩酸、硝酸）、濃度等を変化させたが、いずれもモリブドリン酸流出の抑制には効果がなかった。ところが前述の条件で生成したモリブドリン酸黄をモリブドリン酸青に還元することにより、リンはゲルカラムに強く吸着し、定量的にリンを回収できることがわかった (Fig.2.3.2.1.3)。

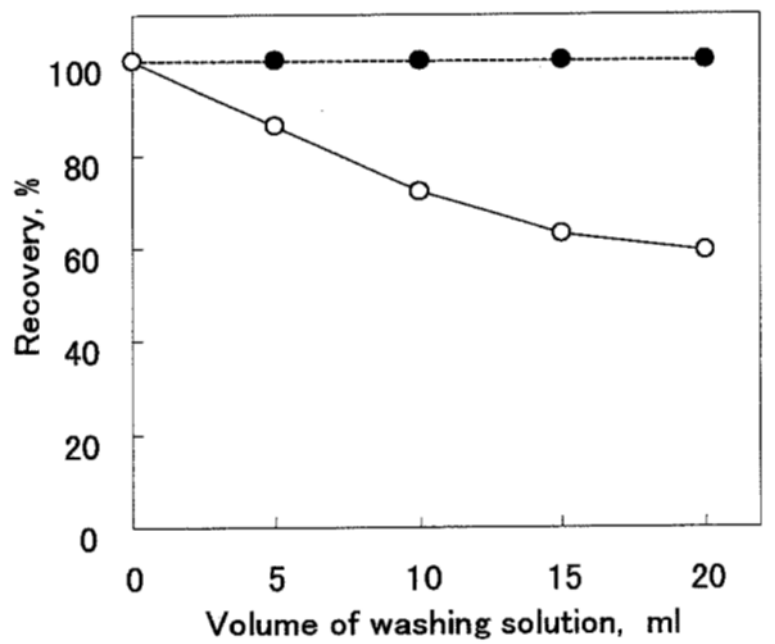


Fig.2.3.2.1.3 Effect of volume of washing solution on the recovery of P  
 ○ : molybdo phosphate yellow, ● : molybdo phosphate blue

モリブドリン酸黄から青への還元を用いる還元剤として、JIS法で用いられている硫酸ヒドラジンと塩化第一スズ溶液を比較、検討した。硫酸ヒドラジンの場合には、還元にかかり、加熱も必要であるが、塩化第一スズではモリブデン酸青への還元が常温で直ちにおこる。そこで還元には塩化第一スズを用いることにし、モリブドリン酸吸着後のカラムに塩化第一スズ溶液を流すことによって、モリブドリン酸黄の還元とマトリックスの除去を同時に行うことにした。

ゲルに吸着したモリブドリン酸青は、極少量(0.5 ml)の硝酸を添加してモリブドリン酸黄色に酸化した後に、ケイ素の場合と同様に5 v/v%アンモニア水を加えることにより、完全にゲルから溶離できた。

### 2.3.2.2 共存元素の影響

#### (1) 金属元素の影響

高純度鉄 (JSS 001-4) にケイ素の標準溶液を段階的に加え、ケイ素添加量とモリブデン定量値との相関を調査した。結果を Fig.2.3.2.2.1 に示す。鉄が共存した場合は鉄がない場合に比べて検量線の切片が大きくなっている。この Y 切片の値は用いた鉄の量に比例して増大することから、用いた高純度鉄中の不純物ケイ素量に起因するものと考えられる。またこの値から計算されるケイ素含有率は約  $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$  で、高純度鉄試料の認証値の範囲 ( $< 3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) 内にある。鉄 0.1 g、0.3 g 共存下でも鉄の共存しない場合と同様に検量線の直線性は良好であり、鉄共存下でもゲル吸着分離法が微量ケイ素分析に適用可能であることが確認でき

た。また鉄が共存した場合としない場合の検量線の傾きが等しいことから、マトリックスである鉄を検量線溶液に共存させる必要がないことがわかった。この条件下で試料量は少なくとも 0.3 g までは増加できる。

また一般に鉄および鋼に含まれているアルミニウム、コバルト、クロム、銅、マンガン、ニッケル、チタンの影響を調べた。ケイ素 0.5  $\mu\text{g}$  に上記の各元素をそれぞれ 100 および 2000  $\mu\text{g}$  添加してケイ素を定量したところ、いずれの元素もケイ素の定量に影響を及ぼさないことがわかった。

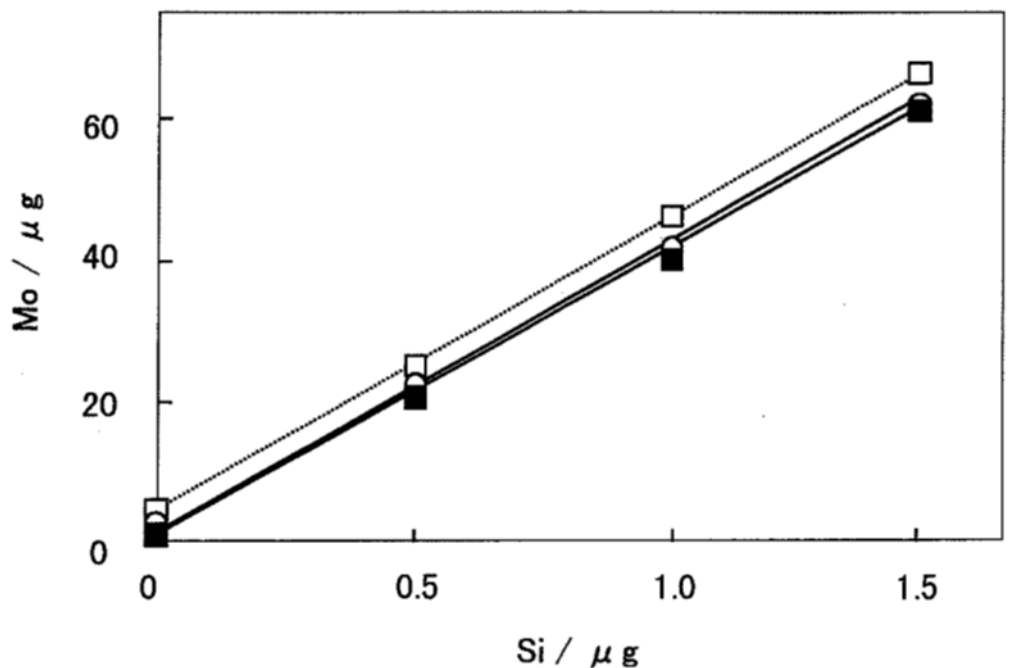


Fig.2.3.2.2.1 Effect of Fe on the determination of Si

□ : without iron、○ : iron 0.1 g、● : iron 0.3 g

なお、同様の検討をリンについても行ったところ、リンでも同様にこれらの元素の干渉はみられなかった。

## (2) ケイ素分析へのリン、ヒ素の影響

リン、ヒ素はケイ素と同様にモリブデンとヘテロポリ酸を生成することから、ケイ素分析への影響が懸念される。そこで、リン、ヒ素の影響についても調査したところ、ヒ素は妨害しなかった。ヒ素とモリブデンのヘテロポリ酸 (モリブドヒ酸) は Sephadex ゲルに対する吸着力が小さく、硝酸による洗浄で容易にゲルから溶出したと考えられ、モリブドケイ酸

とは分離できることがわかった。一方、10 µg のリンが共存した条件でケイ素 0.5 µg を定量したところ、見かけ上のケイ素の定量値は 5 µg と 10 倍以上になった。これはモリブドリン酸がモリブドケイ酸と同条件下で Sephadex ゲルに吸着するため、実際にモリブドリン酸黄がゲルに吸着している様子が目視でも観察できた。そこで、シュウ酸を加えるとモリブドリン酸が分解することを利用してリンの干渉を抑制する方法を検討した。ケイ素 0.5 µg にリン 1、10 µg を添加した溶液をゲルに通してモリブドリン酸を吸着させ、シュウ酸を含む溶液でカラムを洗浄して硝酸での洗浄と比較した。結果を Table 2.3.2.2.1 に示す。鋼中に 100 µg g<sup>-1</sup> 程度のリンが共存しても洗浄液に 10 w/v% シュウ酸 + 10 v/v% 硝酸を用いることで、その影響を抑制することができた。なお JIS のモリブドケイ酸青吸光光度法ではモリブドケイ酸生成時にシュウ酸を添加してモリブドリン酸の生成を抑制しているが、この方法ではシュウ酸中にケイ素が不純物として含まれているとモリブドケイ酸を生成して空試験値を増大させる恐れがある。シュウ酸をゲルの洗浄液に用いる今回の方法では、過剰のモリブデン酸アンモニウムを溶出させた後にシュウ酸を添加してモリブドリン酸を分解するため、シュウ酸中のケイ素は影響せず、極微量分析に適した方法と言える。また実際には鋼中のリンは、ケイ素分析時の分解酸である塩酸で試料を分解する際に約 50 % が塩化物や水素化物として揮散するので、より高濃度のリンが試料中に含まれていても定量が可能であると推測される。

Table 2.3.2.2.1 Influence of P on the determination of Si

			(µg)
Washing solution	Si added	P added	Si found
10v/v% HNO <sub>3</sub>	0.5	1	0.82
		10	3.0
10w/v% Oxalic acid + 10v/v% HNO <sub>3</sub>	0.5	1	0.42
		10	0.49

### (3) リン分析へのケイ素の影響

リン分析へのケイ素の影響について調査した結果を Fig.2.3.2.2.2 に示す。本法では、リン 0.5 µg に対してケイ素が 50 µg (試料 1 g とした場合に鋼中濃度で 50 µg g<sup>-1</sup> 相当) まで共存してもリンの定量値には影響がないことがわかった。これはモリブドリン酸生成時の酸濃度がモリブドケイ酸生成時の酸濃度と大きく異なるため、モリブドケイ酸の生成が抑制さ

れて、モリブドリン酸のみが生成されていることに起因すると考えられる。

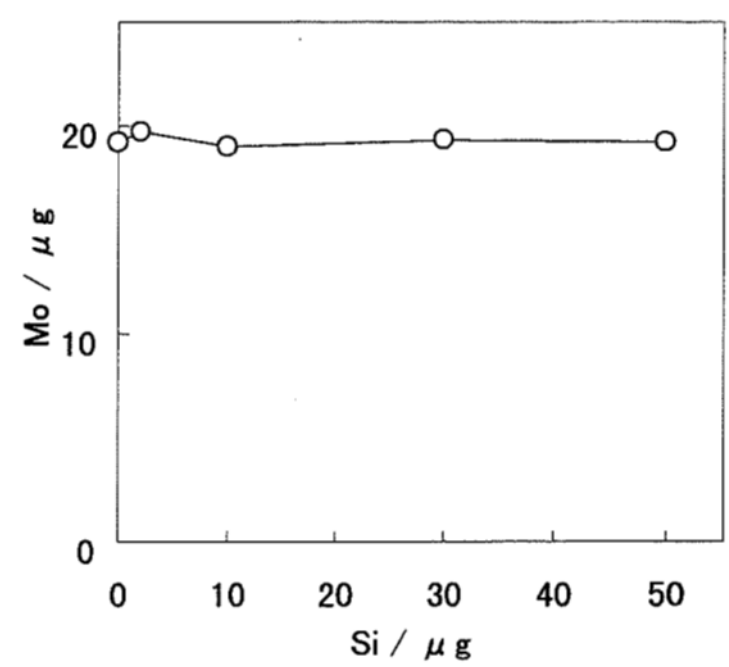


Fig.2.3.2.2.2 Effect of Si on the determination of P

### 2.3.3 確立した分析方法

確立した高純度鋼中微量ケイ素および微量リンの分析フローを Fig.2.3.3.1 に示す。ゲルカラムから溶離した溶液中のモリブデンの定量には、液量変動の影響を受けず、高精度定量の可能な ID/ICP-MS を用いた。モリブデンの測定値から、ケイ素、リンの定量値を算出する際には、既知量のケイ素、リンを段階的に添加して同様の調製法で作成した検量線を用いた。本法では、試料の溶解からゲル吸着分離までの試料調製が約半日ですみ、簡便迅速な方法と言える。

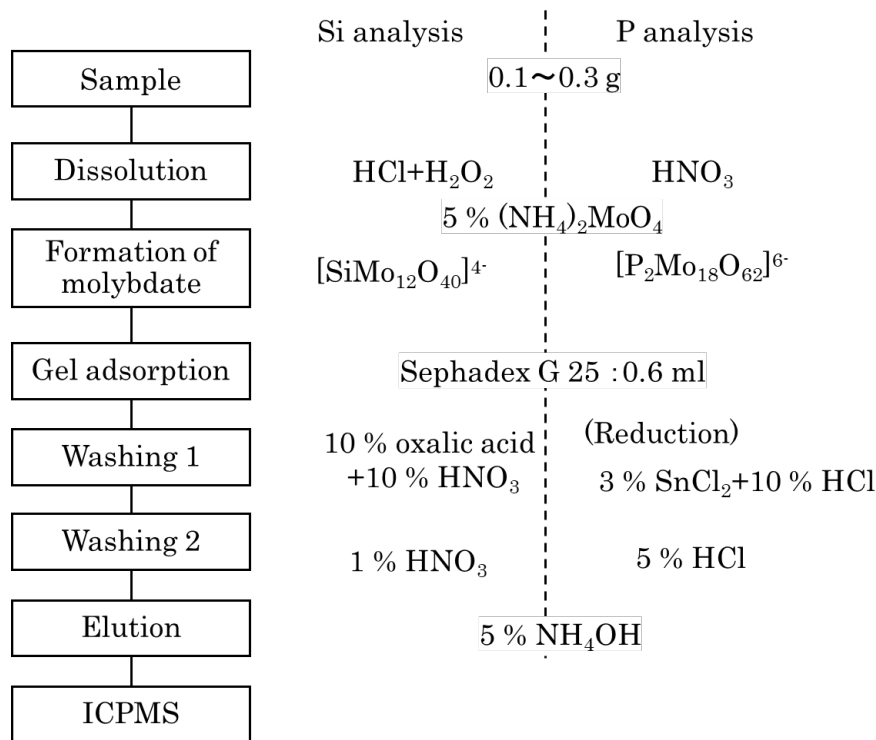


Fig.2.3.3.1 Established scheme of the determination of Si and P

#### 2.3.4 定量精度および定量下限

本法における極微量域でのケイ素定量値の正確さ、精度について調べた。ケイ素の標準溶液を用い、ケイ素量として 0.1、0.3、0.5  $\mu\text{g}$  (試料 0.3 g を用いた場合、鋼中換算で 0.3、1.0、1.7  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) 含む溶液を調製し、分析した結果、それぞれ 0.10、0.30、0.49  $\mu\text{g}$  であり、その繰返し精度も 0.01  $\mu\text{g}$  以下と正確さ、精度共に良好であった。空試験値の 7 回の繰返し精度より求めたケイ素の定量下限 ( $10\sigma$ ) は、試料量 0.3 g 用いた場合で 0.05  $\mu\text{g g}^{-1}$  であった。なお、同様にして求めたリンの定量下限は 0.4  $\mu\text{g g}^{-1}$  であった。

#### 2.3.5 実試料分析への適用

本方法の実際試料における正確さ、精度を調査するため、高純度鉄中の微量ケイ素およびリンを定量した。Si の定量結果を Table 2.3.5.1、P の定量結果を Table 2.3.5.2 に示す。

認証標準物質 JSS 001-4、JSS 002-3 の実測値と認証値はよく一致し、相対標準偏差 (RSD) も 10 % 以下であった。実際試料においても本方法が鋼中の極微量ケイ素の定量に適用できることが分かった。

Table 2.3.5.1 Analytical results of Si in high-purity iron

	( $\mu\text{g g}^{-1}$ , n=5)		
	Certified value	Determined Si value	Standard deviation
JSS 001-4	<3	0.26	0.002
JSS 002-3	9	8.6	0.75
Sample A	—	0.91	0.05
Sample B	—	0.44	0.04

Table 2.3.5.2 Analytical results of P in high-purity iron

	( $\mu\text{g g}^{-1}$ , n=5)		
	Certified value	Determined Si value	Standard deviation
JSS 001-4	<1	0.56	0.03
JSS 002-3	7.3	6.9	0.14

## 2.4 鉄鋼中に含まれる難分解性化合物を形成する元素の分析に関する研究

2.2.1 で述べた試料分解方法では鋼中で酸に難分解な酸化物や炭化物を形成するような元素を完全に溶液化するのには難しい。そこで、以下のような方法によりこれらの酸難分解性化合物形成元素も含めた試料の完全分解法を検討、確立した。

### 2.4.1 マイクロ波加圧分解法を利用した酸難分解性化合物形成元素の定量

通常行われる微量分析では鉄鋼試料を酸で溶解して分析に供していることから、酸可溶成分のみしか分析できず、鋼中で酸難分解性の化合物を形成する微量のアルミニウム、カルシウム等については全量分析ができなかった。

金属元素のうち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の難分解性化合物を形成する元素を溶液化する方法としては、従来から酸分解法と融解法を組み合わせた方法が一般的に用いられている<sup>34,35)</sup>。しかし、融解法は融剤や器具、融解作業中の環境からの汚染が大きいとため、 $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルの微量成分を分析するためには、多量の試料と高度な熟練を必要とする。また、環境からの汚染を低減するために、使用する器具、試薬等の選定に多大な注意が必要である。加えて、多量の融剤



の混入は試料溶液中の塩濃度を増大させ、ICP 測定時の物理的、化学的干渉の要因となり、極微量分析の前処理方法としては好ましくない。鋼中  $\mu\text{g g}^{-1}$  以下の微量酸化物を分析するためには、融剤を用いず、高純度な酸のみで分解する方法が必要である。

鋼から抽出した酸化物の分解には、塩酸と硝酸を用いて、加圧分解法により  $\mu\text{g g}^{-1}$  以下の  $\text{CaO}$  を形態別に定量した報告<sup>36)</sup>があるが、この方法は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の分解には適用できない。また、硫酸ーリン酸により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を分解する方法では、容器（石英ガラス等）からの汚染（アルミニウムの溶出）が懸念される<sup>37,38)</sup>。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系セラミックス試料に硫酸を添加し、加圧分解容器を用いて外部加熱により分解する方法が報告されている<sup>39)</sup>。加圧分解容器を用いた分解は、少量の酸・試薬で分解可能であるため、試薬からの不純物の混入を低減できる。また密閉系であるため、分解中の環境からの汚染を低減できる利点があり、微量元素の定量に適した方法である。

近年、生物、岩石、セラミックスなどの試料の分解にマイクロ波加熱を用いた加圧分解法の適用が報告されている<sup>40,41)</sup>。マイクロ波加熱を用いた加圧分解法は、内部から加熱できるため分解効率が高く、短時間で分解できる。鋼試料中で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のような難分解性化合物を形成する元素の全量を  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルで分析する場合にはマイクロ波加熱による加圧分解法は有用な分解方法と考えられる。

そこで、マイクロ波加熱による加圧分解法を鉄鋼分析へ適用し、鉄鋼中に含まれる酸化物を形成する元素の全量分析を行った。

#### 2.4.1.1 実験

##### 2.4.1.1.1 器具

外部加熱用のステンレス製加圧分解容器は日本フロロ製のものを用いた。外容器はステンレス製、内容器はテフロン（PFA）製で容量 20 ml である。

##### 2.4.1.1.2 装置

###### (1) マイクロ波加熱分解装置

マイクロ波加熱分解装置はマイルストーンゼネラル製マイクロウェーブサンプルプロセッサ ETHOS 1600 に高圧分解容器 HPS-100 を装着して用いた。内部容器はテフロン（TFM）製で耐熱温度 300 °C、最高耐圧 11.1 MPa である。

###### (2) 測定装置および測定条件

分解後の溶液中に含まれる微量成分の測定には ICP 質量分析装置 (VG Elemental 製 PQ II plus および横河アナリティカルシステムズ製 HP4500、共に四重極型) および ICP 発光分析装置 (島津製作所製 ICPV 1015 W、真空多元素同時分析型) を用いた。なお、ICP-MS でのカルシウム測定時にはシールドトーチを用い、クールプラズマ条件にしてアルゴンの同重体干渉を低減した。測定条件を Table 2.4.1.2.1 に示す。

ICP-AES での測定にはフッ化水素酸導入システムを用いた。

Table 2.4.1.2.1 Operating condition of ICP-MS and ICP-AES

(1) ICP-MS

		Normal condition	Cool plasma condition
ICP condition	RF power	1.4 kw	0.8 kw
	Plasma gas	15.5 L/min	15.5 L/min
	Auxiliary gas	1.0 L/min	1.0 L/min
	Nebulizer gas	1.15 L/min	1.25 L/min
	Blend gas	—	0.3 L/min
Mass condition	Data mode	Peak Jump Mode	
	Integration time	0.3 sec/mass × 3 times	

(2) ICP-AES

ICP condition	RF power	1.2 kw
	Plasma gas	15.0 L/min
	Auxiliary gas	1.0 L/min
	Nebulizer gas	0.9 L/min

2.4.1.1.3 試料および試薬

酸化物の分解条件検討には、高純度化学研究所製の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.99 mass%)、 $\text{MnO}$ (99.9 mass%)、 $\text{CaO}$ (99.99 mass%)、 $\text{SiO}_2$ (99.999 mass%)を、 $\text{MgO}$ (99.9 mass%)は和光純薬工業製のものをを用いた。鉄鋼試料分解条件の検討にはアルミニウム分析値（全量分析値）の認証された日本鉄鋼認証標準物質の普通鋼、ステンレス鋼および JFE スチール（株）製造試料（Sample A, B）を使用した。

検量線調製のための標準溶液は和光純薬工業製および関東化学製原子吸光分析用標準溶液を適宜希釈して用いた。フッ化水素酸は弘田化学製半導体用、その他の酸は関東化学製電子工業用試薬を用いた。水は、蒸留水を日本ミリポア製超純水製造装置で精製（比抵抗値 18.2 M $\Omega$ ）して用いた。

2.4.1.1.4 試料調製方法

鉄鋼試料 0.2 g をテフロン製高圧分解容器に秤り取り、普通鋼の場合は塩酸 2.5 ml、硝酸 2.5 ml とフッ化水素酸 1 ml、ステンレス鋼の場合は塩酸 3 ml、過塩素酸 2 ml とフッ化水

素酸 1 ml を加え、マイクロ波で加熱分解した。室温まで冷却後、ステンレス鋼ではクロムを塩化クロミル( $\text{CrCl}_2\text{O}_2$ )として揮散・除去した。塩酸と水を加えて塩酸濃度を約 8 M に調整後、溶媒抽出時の液量の変動を補正するため、スカンジウム 0.5  $\mu\text{g}$  を添加した。4-メチル-2-ペンタノンを用いて鉄(III)を抽出除去した。水相に硫酸 50  $\mu\text{l}$  を加えて硫酸白煙が出始めるまで 加熱濃縮した。放冷後、1 vol%硝酸で 5 ml に希釈し、ICP-MS で定量した。

## 2.4.1.2 実験結果および考察

### 2.4.1.2.1 マイクロ波加熱分解法による分解条件の検討

マイクロ波加熱分解法で鉄鋼試料を完全に分解するために、分解酸や分解温度等の分解条件を最適化した。通常、鉄鋼試料の分解には、塩酸、硝酸が用いられることが多い。これに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  を主成分とするセラミックスのマイクロ波加熱による分解にはフッ化水素酸の添加が有効であることが知られている。そこで、鉄鋼試料 0.2 g を通常の分解酸（普通鋼は塩酸+硝酸、ステンレス鋼は塩酸+過塩素酸）を用いて加熱分解した試料. と、これらの分解酸にフッ化水素酸量を段階的に変化させて添加し、マイクロ波加熱分解した試料のアルミニウムおよびカルシウム定量値を比較した。結果を Fig.2.4.1.2.1.1 に示す。マイクロ波は出力 250 W で 5 分間、400 W で 15 分間、600 W で 10 分間の 3 段階に変化させ、昇温加熱した。

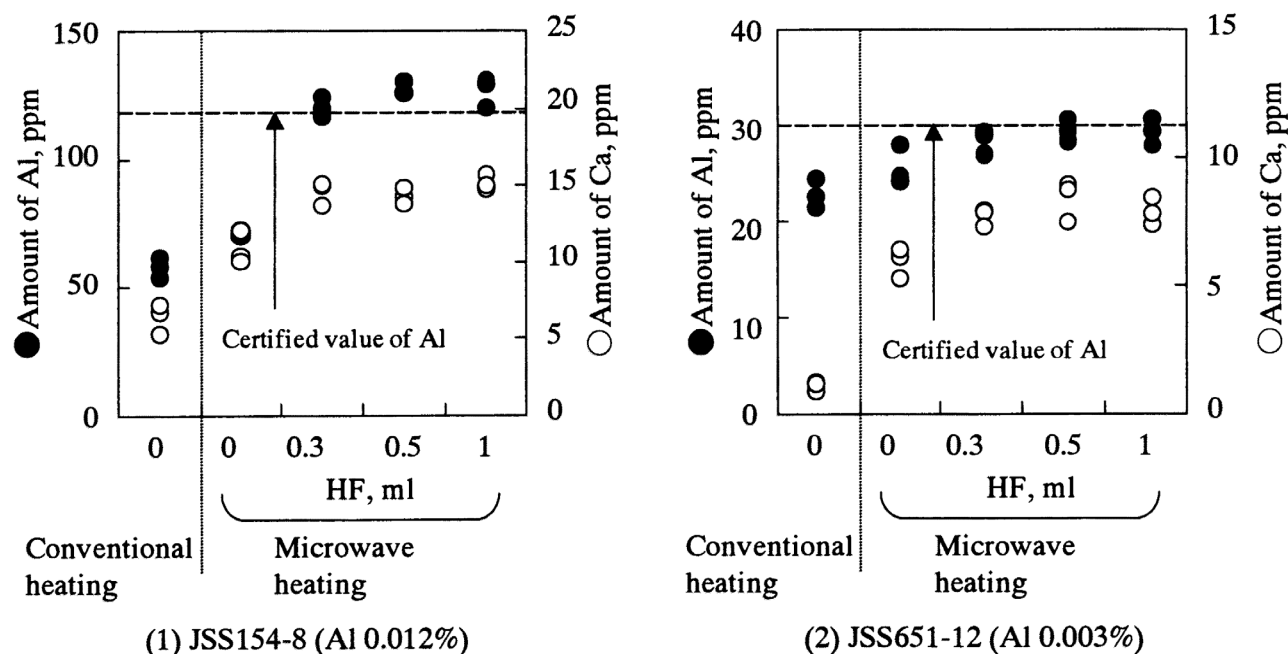


Fig.2.4.1.2.1.1 Influence of the volume of HF on sample decomposition

JSS 154-5 のような低合金鋼試料では通常の酸分解法でアルミニウムは認証値の 50 %程度しか定量されていない。しかし、フッ化水素酸を添加してマイクロ波加熱分解すると、アルミニウム定量値は増大した。フッ化水素酸 0.5~1 ml の添加で、各試料ともアルミニウムは認証値と一致した値が得られ、鉄鋼中に含まれるアルミニウムが完全に溶液化できることが確認できた。フッ化水素酸の添加量の増大に伴って  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と複合酸化物を形成する可能性のあるカルシウムも同様に定量値が増大し、フッ化水素酸 0.3~0.5 ml ではほぼ一定値を示した。

そこで、分解酸には鉄鋼試料 0.2 g に対して、普通鋼では塩酸 2.5 ml+硝酸 2.5 ml+フッ化水素酸 1 ml、ステンレス鋼では塩酸 3 ml+過塩素酸 2 ml+フッ化水素酸 1 ml を用いることとした。

次に分解時のマイクロ波照射条件について検討した。急激な加熱による突沸を防止するため、マイクロ波出力 250 W で 5 分間、400 W で 15 分間予備加熱し、予備加熱後の最高出力および印加時間について検討した。各条件で分解した試料溶液中のアルミニウム、カルシウム分析値を Fig.2.4.1.2.1.2 に示す。550 W で 10 分間加圧分解するとアルミニウム定量値は認証値に比べて低値を示す。しかし、600 W で 10 分間、あるいは 650 W で 5 分間加熱すればアルミニウムは完全に溶液化できることが確認できた。そこでマイクロ波照射条件は短時間で 50 分解可能な 650 W で 5 分間とした。

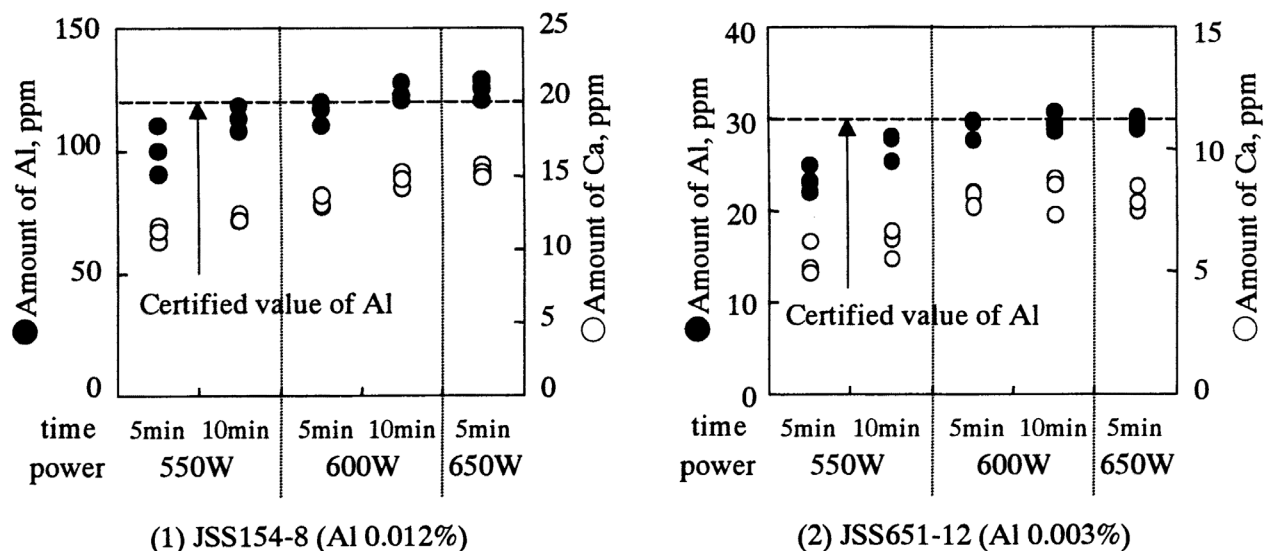


Fig.2.4.1.2.1.2 Influence of microwave irradiation conditions on sample decomposition

上記マイクロ波照射条件下での分解容器内部の温度変化を測定した結果を

Fig.2.4.1.2.1.3 に示す。650 W 付加時の分解容器内の温度は 200 °C 以上に上昇しており、通常の分解法に比べてもかなりの高温で分解が行われていることがわかった。このような高圧高温での処理により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のような難分解性化合物を極めて短時間に溶液化できたと考えられる。

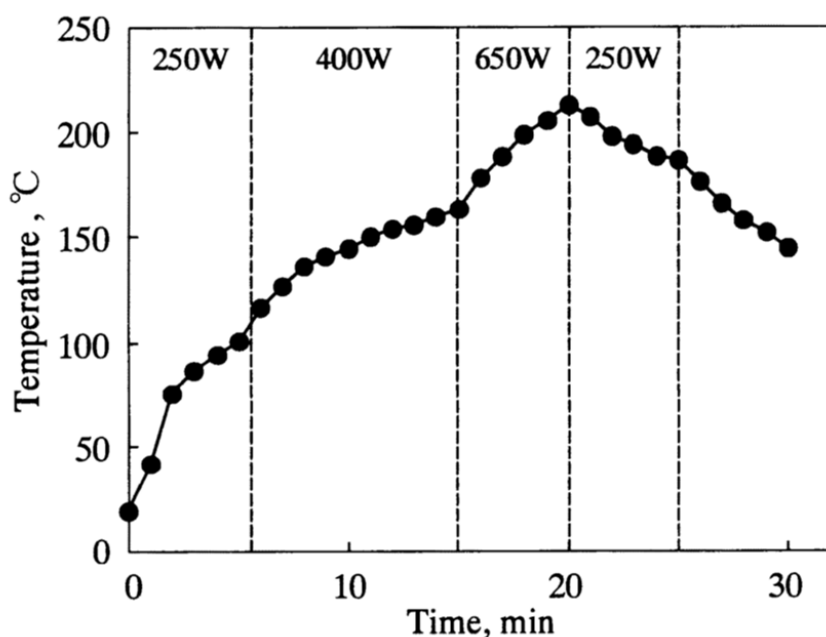


Fig.2.4.1.2.1.3 Internal temperature of a microwave decomposition vessel used

#### 2.4.1.2.2 鉄鋼試料中微量元素の分析結果

上述の分解条件に従って溶液化した鉄鋼認証物質の分析値を Table 2.4.1.2.2.1 に示す。普通鋼、ステンレス鋼ともアルミニウムの定量値は認証値（ステンレス鋼は参考値）とよく一致しており、標準偏差も鋼中  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルと良好な精度で分析できた。カルシウムについても本方法では  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルで高精度な定量値が得られた。

Table 2.4.1.2.2.1 Analytical results of Al and Ca in certified reference material by microwave decomposition

(1) Al	(mass %, n=5)		
	Certified value	Determined value	Standard deviation
JSS 154-8	0.012	0.013	0.0006
JSS 172-2	0.014	0.015	0.0002
JSS 650-5	0.005*	0.0058	0.0004
JSS 651-12	0.003*	0.0030	0.0004
* Reference value			
(2) Ca	(mass %, n=5)		
	Certified value	Determined value	Standard deviation
JSS 154-8	—	0.0015	0.0001
JSS 172-2	—	0.0003	0.0001
JSS 650-5	—	0.0003	0.0001
JSS 651-12	—	0.0008	0.0001

本法を微量成分分析へ適用するために、鉄鋼認証標準物質の高純度鉄に含まれる元素を定量した。結果を Table 2.4.1.2.2.2 に示す。各試料中のアルミニウムは参考値とほぼ同等の値を得ることができた。その他の元素も認証値と良好な一致を示し、方法の正確さが確認できた。これまで酸分解のみではアルミニウム以外にクロムやチタンも低値を示す場合のあることが経験的に知られており、これらの元素の全量分析についても本法は有用であると考えられる。

本法による鉄鋼中微量金属元素分析の検出下限（空試験値の  $3\sigma$ ）を Table 2.4.1.2.2.3 に示す。アルミニウムで  $0.19 \mu\text{g g}^{-1}$ 、カルシウムで  $0.36 \mu\text{g g}^{-1}$  であった。これらの値は通常環境の実験室で得られたものであり、カルシウム、マグネシウム等環境からの汚染の影響が大きい元素はクリーンルーム等清浄度の高い環境で前処理を行うことで、さらに良好な検出下限を得ることができると考えられる。

Table 2.4.1.2.2.2 Analytical results of elements in high purity iron determined by ICP-MS coupled with microwave decomposition

Sample		(μg g <sup>-1</sup> , n=5)							
		Al	Mg	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
JSS 001-4	Certified value	0.7*	<0.4*	<1*	0.03*	0.3	<0.3*	0.5	6.8
	Analytical value	<0.65	0.31	0.59	0.04	0.29	0.15	0.42	6.8
	σ	—	0.12	0.29	0.02	0.02	0.05	0.07	0.3
JSS 002-3	Certified value	6*	—	2	15	0.3*	0.6*	2	—
	Analytical value	4.5	1.6	1.5	14	0.26	0.58	1.5	0.15
	σ	0.7	0.59	0.4	0.8	0.02	0.19	0.3	0.02
JSS 003-3	Certified value	3*	—	2	48	10	8	14	—
	Analytical value	1.8	0.53	1.4	48	11	7.7	14	0.13
	σ	0.8	0.05	0.4	5.0	2.0	1.7	2.9	0.1

\* Reference value

Table 2.4.1.2.2.3 Limits of detection(3 σ of blank values) of elements in iron and steels by ICP-MS coupled with microwave decomposition

		(μg g <sup>-1</sup> )							
Element	Al	Ca	Mg	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Co
Limits of detection	0.19	0.36	0.03	0.17	0.01	0.04	0.01	0.07	0.01

## 2.4.2 外部加圧分解法を用いた鋼中酸化物の定量

2.4.1 では、マイクロ波加熱による加圧分解法で鉄鋼試料を高精度かつ迅速に分析できることを実証した。しかし、マイクロ波加熱法で試料分解を安全に行うためには、高価な専用装置が必要であることから、汎用的な分析方法とは言い難い。そこで、鉄鋼試料から抽出した残さ中の微量酸化物の分解・定量には、より汎用性の高い分析方法である外部加熱法による加圧分解法の適用を検討した。外部加熱法では分解温度、圧力を精密に制御できないため、鋼などをそのまま用いるような多量試料の溶液化は難しいが、抽出残さのような少量試料を溶液化する手段としては有効である。

## 2.4.2.1 実験

### 2.4.2.1.1 器具・装置・試料および試薬

2.4.1.1.1～2.4.1.1.3 と同様のものを用いた。

### 2.4.2.1.2 試料調製方法

鉄鋼試料からの酸化物抽出は日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会推奨法である臭素-メタノール法に準じて行った。鉄鋼試料約 10 g を秤り取り、10 vol%臭素-メタノール溶液 200 ml を加え、約 2 時間、60 °C で超音波照射しながらマトリックスを溶解した。孔径 0.2 μm のテフロン (PTFE) フィルターを用いてろ過し、酸化物を捕集した。なお、CaO、MgO は少量の水で分解する恐れがあるため、捕集物の洗浄には脱水メタノールを用いた。捕集した残さ中には窒化アルミニウム等の窒化物も存在するので、0.04 vol%炭酸ナトリウム溶液 100 ml で残さを洗浄し、窒化アルミニウムを分解した。PTFE フィルター上に捕集した酸化物をフィルターごと加圧分解用テフロン製容器内に入れて、硫酸(1+1) 6 ml を加え、恒温槽内で 210 °C、16 時間加熱して分解を行った。恒温槽から取り出して放冷後、同一容器内にフッ化水素酸 1 ml を加え、150 °C で 12 時間、再度加圧分解した。放冷後、水を加えて 100 ml に希釈し、ICP-AES で定量した。

### 2.4.2.2 外部加熱加圧分解による酸化物の分解条件の検討

外部加熱加圧分解法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスの分解には硫酸の添加が有効であることが知られている。そこで、硫酸による酸化物系存在物の加圧分解方法を検討した。まず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 50 mg 秤り取り、分解温度、硫酸濃度および添加量を検討したところ、硫酸(1+1) 6 ml を添加し、分解温度 210 °C、分解時間 16 時間で完全に分解できることがわかった。

SiO<sub>2</sub> はフッ化水素酸で容易に分解できる。開放系での分解では一部が SiF<sub>4</sub> として揮散してしまう恐れがあるので、密封状態で分解できる加圧分解法はケイ素の溶液化には有効である。SiO<sub>2</sub> 粉末を用いて分解温度、酸の添加量等を検討した結果、フッ化水素酸 1 ml、分解温度 150 °C、分解時間 12 時間で完全に分解できることがわかった。また、分解後、試料溶液が完全に室温まで冷却してから分解容器を開封すれば SiF<sub>4</sub> の揮散がなく、ほぼ 100 % のケイ素を回収できることが確認できた。

ところで、実際の鋼試料中には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、MnO 等の酸化物が複合して存在する 場合が多い。そこで容器内に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、MnO 30 mg を秤り取り、混合したものに硫酸(1+1) 6 ml、フッ化水素酸 1 ml を加え、180 °C で 16 時間加圧分解した後、溶液中の各元素を ICP-AES で測定した。結果を Table 2.4.2.2.1 に示す。



Table 2.4.2.2.1 Recovery of metallic elements from corresponding oxides after the decomposition under pressure

Element	One step decomposition (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HF)	Two steps decomposition (first:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , second:HF)
	Recovery(%)	Recovery(%)
Si	104	104
Mn	98.5	98.5
Al	26.9	98.6
Ca	27.7	99.3
Mg	95.2	95.6

MgO、MnO、SiO<sub>2</sub>はほぼ全量分解・回収できているが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOは完全に溶液化できず、回収率は30%以下の低値を示した。比較的蒸気圧の高いフッ化水素酸を添加した分解法では、加圧分解容器の耐圧限界から180℃以上に加熱することはできないため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が完全に溶液化できなかったことによると推測される。

そこで、第1段階目は蒸気圧の低い硫酸のみを添加して高温でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、MnOを完全に溶液化し、第2段階目にフッ化水素酸を添加し、主にSiO<sub>2</sub>を分解させるという2段階での加圧分解を行った。また、この2段階の分解法では1段階目にフッ化水素酸を加えないため、不溶性のAlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>が試料表面に生成することを抑制する効果も期待できる。各酸化物を秤り取り、混合したものに、硫酸(1+1) 6 mlを添加し、恒温槽内で210℃、16時間で分解を行った後、同一容器内にフッ化水素酸 1 mlを加え、150℃で12時間、加圧分解した。放冷後、水で100 mlに希釈し、ICP-AESでアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ケイ素を定量した。各元素の回収率をTable 2.4.2.2.1にあわせて示す。2段階の加圧分解をすることで、検討した全ての元素の回収率はほぼ100%であり、酸化物の完全な溶液化が可能であることが確認できた。

### 2.4.2.3 鉄鋼試料中酸化物の分析結果

臭素-メタノール抽出後の鉄鋼中酸化物抽出残さを上述の分解条件にしたがって溶液化し、定量した分析値をTable 2.4.2.3.1に示す。Sample A中のアルミニウムおよびSample B中マンガンなど含有率10 μg g<sup>-1</sup>以上の元素では、従来法（アルカリ融解/ICP-AES）による分析値と本法の分析値はよく一致している。このことは実際試料においても上述の分解条件下でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を初めとする難分解性化合物は完全に分解され、かつ、散逸のないことを示している。また μg g<sup>-1</sup>レベルの微量域でも相対標準偏差は10%以下で、本法で鋼中の微量酸化

物が精度よく定量できることが示された。

Table 2.4.2.3.1 Analytical results of metallic elements in Br<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH extraction residue in steels

(μg g <sup>-1</sup> , n=5)						
Sample A			Sample B			
Analytical value			Analytical value			
	Previous Method*	Developed Method**	Standard deviation	Previous Method*	Developed Method**	Standard deviation
Si	—	<0.51	—	—	<0.51	—
Mn	45	42	3.0	—	<0.03	—
Al	—	7.4	0.6	20	17	0.5
Ca	—	1.3	0.1	—	<0.06	—
Mg	—	1.1	0.1	—	<0.03	—

\* alkaline fusion method

\*\*acid decomposition under elevated pressure

酸化物の抽出から試料分解法までを含めた空試験値の繰り返し精度より求めた検出下限（空試験値の 3σ）は、鋼中における酸化物として、アルミニウム 0.15 μg g<sup>-1</sup>、カルシウム 0.06 μg g<sup>-1</sup>、マグネシウム 0.03 μg g<sup>-1</sup>、マンガン 0.03 μg g<sup>-1</sup>、ケイ素 0.51 μg g<sup>-1</sup>であった。

### 2.4.3 結言

マイクロ波加熱と外部加熱を用いた 2 種類の加圧分解法で鉄鋼試料および鋼中から抽出した酸化物を分解・溶液化し、ICP-MS および ICP-AES で測定する方法により、鋼中 μg g<sup>-1</sup> レベル以下の Al、Ca 等難分解性化合物形成元素の全量および酸化物の定量が可能になった。

マイクロ波加熱法ではフッ化水素酸を添加し、マイクロ波照射条件を最適化することで鋼試料を全量分解可能であった。鉄鋼からの微量酸化物抽出残さの分解には、汎用性の高い外部加熱法を適用し、硫酸-フッ化水素酸の 2 段階の加圧分解で酸化物を完全に分解できた。開発した方法による各元素の検出下限は、マイクロ波加熱法、外部加熱法ともに鋼中 μg g<sup>-1</sup> 以下であった。

(参考文献)

- 1) JIS G 1258-0:2007 : 鉄及び鋼－ICP 発光分光分析方法 (2007)
- 2) JIS G 1257-0:2013 : 鉄及び鋼－原子吸光分析法 (2013)
- 3) JIS G 1212:1997 : 鉄及び鋼－けい素定量方法 (1997)
- 4) JIS G 1213:2001 : 鉄及び鋼－マンガン定量方法 (2001)
- 5) JIS G 1214:1998 : 鉄及び鋼－りん定量方法 (1998)
- 6) JIS G 1216:1997 : 鉄及び鋼－ニッケル定量方法 (1997)
- 7) JIS G 1217:2005 : 鉄及び鋼－クロム定量方法 (2005)
- 8) JIS G 1218:1994 : 鉄及び鋼－モリブデン定量方法 (1994)
- 9) JIS G 1219:1997 : 鉄及び鋼－銅定量方法 (1997)
- 10) JIS G 1221:1998 : 鉄及び鋼－バナジウム定量方法 (1998)
- 11) JIS G 1222:1999 : 鉄及び鋼－コバルト定量方法 (1999)
- 12) JIS G 1223:1997 : 鉄及び鋼－チタン定量方法 (1997)
- 13) JIS G 1224:2001 : 鉄及び鋼－アルミニウム定量方法 (2001)
- 14) 岡野輝雄, 松村泰治 : 鉄と鋼, 77 (1991), 1951
- 15) 高田九二雄, 庄子勉, 檀崎祐悦, 石黒三岐雄, 板垣俊子, 広川吉之助 : 材料とプロセス, 5 (1992), 394
- 16) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治 : 材料とプロセス, 5 (1992), 414
- 17) JIS G 1215-2:2010 : 鉄及び鋼－硫黄定量方法 (2010)
- 18) R. Kuroda, T. Seki : Fresenius, Z. Anal. Chem., 296 (1979), 146
- 19) 藤本京子, 岡野輝雄 : 材料とプロセス, 6 (1993), 1314
- 20) 稲本勇, 千葉光一 : 材料とプロセス, 4 (1991), 1424
- 21) 小熊幸一, 加藤宏治, 倉島義博, 関達也, 小野昭紘, 石橋耀一 : 鉄と鋼, 85 (1999), 119
- 22) 大河内春乃 : 分析化学, 20 (1971), 1381
- 23) K. Yamada, H. Yamaguchi, O. Kujirai, H. Okochi : Mater. Trans., Jim, 32 (1991), 480
- 24) K. Yamada, O. Kujirai, R. Hasegawa : Anal. Sci., 9 (1993), 385
- 25) 藤本京子, 花田一利, 志村眞, 吉岡啓一 : まてりあ, 38 (1999), 163
- 26) 河口広司, 中原武利編 : プラズマイオン源質量分析, 学会出版センター, 東京 (1994)
- 27) 武山主郎, 細谷稔 : 分析化学, 33 (1984)
- 28) 今北毅, 松原一夫, 谷口政行, 成田貴一 : 鉄と鋼, 11 (1989), 1902
- 29) N. Yoza, H. Matsumoto, H. Ohashi : Anal. Chim. Acta, 54 (1971), 538
- 30) J.W. McLaren, D. Beauchemin, S.S. Berman : Anal. Chem., 59 (1987), 610
- 31) G.E.M. Hall, C.J. Park, J.C. Pelchat : J. Anal. At. Spectrom., 2 (1987), 189
- 32) 伊藤浩一, 久保山繁, 大黒紘, 中村精次, 室住正世 : 分析化学, 38 (1989), 697
- 33) 梅田博司, 稲本勇, 千葉光一 : 分析化学, 40 (1991), 109
- 34) 鉄鋼の製造のための分析解析技術, 日本鉄鋼協会分析技術部会編, 日本鉄鋼協会, 東京

(2002)

- 35) 高田九二雄：まてりあ, 38 (1994), 84
- 36) 蔵保浩文, 高山透, 日野谷重晴, 城田良康：鉄と鋼, 82 (1996), 1017
- 37) 山内文雄, 大高好久：分析化学, 17 (1968), 1384.
- 38) T.N. van der Walt F.W.E. Strelow：Anal. Chem., 57 (1985), 2889
- 39) 森川久, 飯田康夫, 石塚紀夫, 横田文昭：分析化学, 35 (1986), 636
- 40) 小島功：ぶんせき, 205 (1992), 14
- 41) 丸田俊久, 横山滋, 二ノ宮公一, 山根兵：分析化学, 43 (1994), 351

### 第3章 鉄鋼副生物の分析・評価に関する研究

#### 3.1 鉄鋼スラグ中 free-MgO 分析技術に関する研究

製鉄プロセスで副生される鉄鋼スラグは、セメントやコンクリート骨材、路盤材等に利用されている。鉄鋼スラグ路盤材は、スラグの膨張挙動を十分に考慮した上で長年利用され続けている（JIS A 5015 道路用鉄鋼スラグ<sup>1)</sup>）。この膨張は、スラグ中の遊離酸化カルシウム（free-CaO）や遊離酸化マグネシウム（free-MgO）などの酸化物の水和が主要因<sup>2,3)</sup>とされる。

スラグの膨張挙動を把握するには、JIS A 5015 記載の水浸膨張試験<sup>1)</sup>に加え、スラグ中の free-CaO および free-MgO を定量することが重要である。free-CaO の定量法としてはエチレングリコール抽出法による定量法が広く知られている<sup>4,5)</sup>。この方法による定量では分析所間における測定値のバラツキが大きいという問題点があった。そこで、（一社）日本鉄鋼協会の研究会で、分析に供するスラグの粒径や抽出時間、ろ過時間の最適化を検討し、測定値のバラツキを低減させた分析方法として 2013 年に日本鉄鋼協会推奨法<sup>6,7)</sup>が策定された。抽出法以外の定量法としては、X 線回折法（XRD）による定量<sup>8,9)</sup>、重水水和後の赤外吸収から算出する方法<sup>10)</sup>などの報告されている。これに対して、スラグ中の free-MgO 量を定量する方法としては、硝酸アンモニウムを用いた抽出法<sup>11)</sup>、固体 <sup>25</sup>Mg-核磁気共鳴（NMR）法<sup>12)</sup>、CaO 同様に重水水和後の赤外吸収から算出する方法<sup>13)</sup>などが報告されている。硝酸アンモニウムを用いた抽出法による free-MgO の定量は、MgO 以外の Mg 化合物も抽出されてしまう点や MgO が完全に抽出されないといった問題があり、再現性に乏しい。固体 <sup>25</sup>Mg-NMR による方法は、高機能な NMR 装置・設備が必要となることに加え、測定に長時間（数日～10 日程度）を要するため汎用的ではない。また、重水水和後の赤外吸収から算出する方法は、完全に MgO を水和させて水酸化マグネシウム（Mg(OH)<sub>2</sub>）に変化させる必要があるため、やはり長い時間が必要で実用的でない。

一方、セメントクリンカ中の CaO および MgO の分析法として、エチレングリコールにヨウ素を添加し、添加前後の電気伝導度を測定して CaO と MgO を連続的に定量する報告がある<sup>14)</sup>。また鋼中介在物の分析においては、ヨウ素-アルコール溶解法は標準的な酸化物抽出法<sup>15,16)</sup>として知られている。以上のことから、ヨウ素-アルコール-エチレングリコール溶液はスラグ中の free-MgO を抽出できる可能性のある溶媒であるものと着想した。しかしながら、この溶液を鉄鋼スラグ中の MgO 分析法として検討した例はない。そこで、ヨウ素-アルコール-エチレングリコール溶液を用いて鉄鋼スラグ中の free-MgO の定量法を検討した。その結果、標準試薬および実スラグを用いて最適な free-MgO および Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解条件を見出した。また、MgO と一緒に溶解される Mg(OH)<sub>2</sub> の定量には、熱重量測定が適用できた。

##### 3.1.1 実験

###### 3.1.1.1 試薬および試料

###### (1) 試薬

MgO は、関東化学（株）製の高純度試薬を用いた。Mg(OH)<sub>2</sub> は、（株）高純度化学研究

所製  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (4N) を用いた。また、Mg 系化合物の溶解挙動調査用の Al 複合酸化物、Si 複合酸化物、Fe 複合酸化物、硫酸塩として、和光純薬工業 (株) 製および (株) 高純度化学研究所製の  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  を用いた。

## (2) スラグ

スラグ中 free-MgO 分析には、製鋼スラグ 4 種 (Slag A~D) を用いた。スラグを分析に供する場合は、分析の直前に 0.075 mm 以下に粉碎した。製鋼スラグ A~D の化学組成を Table 3.1.1.1.1 に示す。MgO および  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の溶解条件を検討するために MgO を多く含む模擬スラグは以下の手順で合成した。試薬の  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および MgO をアルミナ乳鉢に入れ、混合した。混合した試薬を白金るつぼに入れて、大気雰囲気下で、1500 °C で 2 時間熔融した。熔融後の試料を冷却後、粉碎し、模擬スラグ試料とした。合成した模擬スラグ中の全 Mg (T.Mg) 含有量は 10.6 wt% であった。

Table 3.1.1.1.1 Composition of slag samples standard

	mass %							
	Ca	Fe	Si	Mn	Mg	Al	P	S
Slag A	32.0	21.5	6.3	3.2	1.4	1.6	0.8	N.D.
Slag B	29.9	22.9	6.5	2.8	3.6	1.5	0.9	N.D.
Slag C	30.6	22.4	6.2	2.4	3.8	1.7	1.0	N.D.
Slag D	30.8	21.7	5.9	2.3	3.6	1.2	1.1	N.D.

## 3.1.2 実験方法

### 3.1.2.1 スラグ中 $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解および定量方法

試料は 0.075 mm 以下に粉碎後、0.1 g を共栓付三角フラスコ (100 ml) 内に秤量し、試料を入れた三角フラスコ内にエチレングリコール 17 ml、25 wt% ヨウ素-エタノール (飽和溶液) 8 ml を加える。三角フラスコを  $80 \pm 5$  °C に調節した湯浴中に入れ、マグネティックスターラーで攪拌しながら 60 分間加熱する。60 分経過後、直ちに流水で室温まで冷却する。タイゴンチューブを先端に取り付けたシリンジを用いて、抽出液約 5 ml を吸入、排出してシリンジおよびタイゴンチューブ内部を洗浄する。抽出液 5 ml 以上を吸入した後、タイゴンチューブを外してメンブランフィルター (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ) を装着してろ過し、最初の約 1 ml を捨ててフィルターを洗浄する。その後のろ液を清浄な試験管 (5 ml) にとり、ろ液からマイクロピペットで正確に 1 ml を分取し、100 ml の全量フラスコに移し入れる。フラスコに塩酸(1+1) 10 ml、エタノール 3 ml および Y (100  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) 標準液 5 ml を添加し、水で 100 ml に定容する。誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) を用いて、検量

線溶液および試料溶液中の Mg、Y の発光強度を測定し、Y 内標準法により、試料溶液中の Mg 濃度を求める。ここで、得られた結果は Mg as (MgO+Mg(OH)<sub>2</sub>) となる。

### 3.1.2.2 スラグ中 Mg(OH)<sub>2</sub> の定量方法

#### (1) Ca(OH)<sub>2</sub> の除去

試料は 0.075 mm 以下に粉碎後、0.15 g を共栓付三角フラスコ (100 ml) 内に秤量し、エチレングリコール 25 ml を加える。70±5 °C に調節した湯浴中に入れ、マグネティックスターラーで攪拌しながら 60 分間加熱する。60 分経過後、直ちに流水で室温まで冷却する。ろ過後、ろ紙上に残ったスラグをエタノールで十分に洗浄し、真空デシケーター中で乾燥させる。

#### (2) 熱重量 (TG) 測定

上述の (1) で調製した試料を下記の条件で TG 測定する。

試料量 : 0.1 g 雰囲気 : Ar

昇温条件 : 常温～500 °C (10 °C/min)

測定容器材質 : Pt

350～415 °C の重量変化を求める (TG① (wt%) とする)。

285～350 °C の重量変化を求める (TG② (wt%) とする)。

#### (3) MgO および Mg(OH)<sub>2</sub> 量の算出

TG 測定により得られた結果を下記式により、Mg(OH)<sub>2</sub> および free-MgO 量として算出する。

Mg(OH)<sub>2</sub> 量の算出

$\text{Mg(OH)}_2 = [\text{TG① (wt\%)}] - [\text{TG② (wt\%)}] \rightarrow \text{Mg as Mg(OH)}_2$  を算出

free-MgO 量の算出

$[\text{Mg as free-MgO}] = [\text{Mg as (MgO+Mg(OH)}_2)] - [\text{Mg as Mg(OH)}_2]$

### 3.1.3 結果および考察

#### 3.1.3.1 スラグ中 Mg の存在形態

スラグ中に含まれる Mg 化合物を明らかにするため、走査電子顕微鏡 (SEM) - エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) による組成分析をおこなった。スラグ試料を埋め込み研磨し、SEM-EDX により、製鋼スラグ (A～D) 中の Mg 化合物の組成を評価したところ、Mg は O、Fe、Si、Al と同位置に検出された。このことから製鋼スラグ中の Mg の主要存在形態としては、Mg の酸化物あるいは水酸化物と Fe、Si、Al との複合酸化物であることが推測された。また、これらに Mn や Ca が共存する酸化物も確認された。用いたスラグ試料では、Mg が P や S と同位置に検出されなかったことから、リン酸塩、硫化物、硫酸塩はほとんど存在しないものと考えられる。以上の結果から、スラグ中の Mg 化合物の溶解法の検討用物質として、3.1.1.1 に示す試薬を選定した。

### 3.1.3.2 MgO および Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解方法

セメントクリンカ中の CaO および MgO の分析法<sup>14)</sup>では、エチレングリコール (EG) に 2.5 wt%ヨウ素 (I<sub>2</sub>) を添加し、電気伝導度の変化から CaO および MgO を連続的に定量している。また、金属中間在物の分析においては、10~20 wt% I<sub>2</sub>-エタノール (EtOH) (またはメタノール) 溶液が用いられている。対象試料が異なると、溶解に最適な I<sub>2</sub> 濃度や溶媒組成、溶解温度、溶解時間が異なり、溶解挙動も変化する。そこでまず、スラグ中の Mg の主要形態である、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub> と、Fe、Si、Al 複合酸化物の試薬を用い、I<sub>2</sub>-EtOH 溶液による MgO 分別溶解の可能性を検討した。

### 3.1.3.3 試薬を用いた Mg 化合物の溶解挙動

EG に飽和 I<sub>2</sub>-EtOH 溶液 (I<sub>2</sub>: 25 wt%) を段階的に添加して、MgO の溶解挙動を評価した。検討には MgO 試薬を 10 mg 用いた。MgO 試料に対して、I<sub>2</sub>-EtOH と EG は併せて 25 ml で一定となるように調製した溶液を添加して溶解挙動を調査した。加熱条件は 80 °C × 60 分とした。結果を Fig.3.1.3.3.1 に示す。

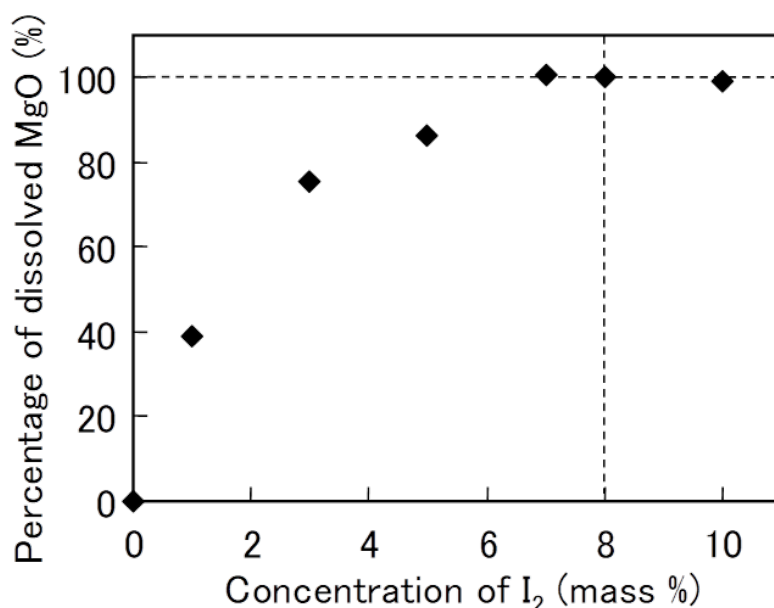


Fig.3.1.3.3.1 Effect of concentration of I<sub>2</sub> for dissolution of MgO

MgO: 10 mg, Solvent: 25 ml of I<sub>2</sub>-EtOH-EG,

Temperature: 80 °C, Heating time: 60 min

I<sub>2</sub>-EtOH 溶液 7 ml 以上の添加で溶液への MgO の抽出率は 100 %となり、全量が溶解で



きることがわかった。このことから、MgO の溶解に必要なヨウ素量を 8 ml (8 wt% I<sub>2</sub>-24 wt% EtOH-EG) と決定した。この溶液を用いて Mg 化合物の溶解性を調査した結果を Fig.3.1.3.3.2 に示す。Mg 化合物の溶解性実験は n=2 でおこなった。

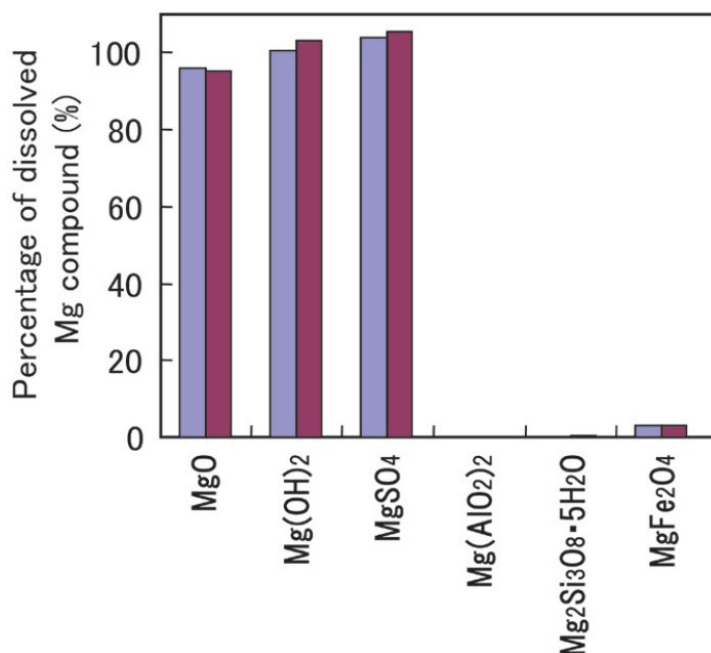


Fig.3.1.3.3.2 Dissolution of Mg compounds in 25 ml of 8 wt% I<sub>2</sub>-24 wt% EtOH-EG (Sample:10 mg, n=2)

8 wt% I<sub>2</sub>-24 wt% EtOH-EG 溶液に、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub> および MgSO<sub>4</sub> はほぼ全量溶解する。しかし、スラグ中のその他の主要な Mg 存在形態である Mg と Fe、Si、Al との複合酸化物はほとんど溶解しないことがわかった。このことから製鋼スラグ中の MgO+Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解用の溶液として、8 wt% I<sub>2</sub>-24 wt% EtOH-EG は有用であることがわかった。なお、上記溶液に MgSO<sub>4</sub> も溶解されるが、製鋼スラグ中には MgSO<sub>4</sub> は少量しか存在しないことから実試料の分析において、MgSO<sub>4</sub> に対する高い溶解性は free-MgO の定量値にはほとんど影響しないものと考えられる。

### 3.1.3.4 模擬スラグを用いた MgO および Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解条件の最適化

模擬スラグを用いて、上記溶解条件の妥当性を確認するとともに、更なる分析条件の最適化を検討した。8 wt% I<sub>2</sub>-24 wt% EtOH-EG 溶液での溶解温度および時間を変化させ、溶液中の Mg を定量した。結果を Fig.3.1.3.4.1 および Fig.3.1.3.4.2 に示す。溶解温度は 80 °C 以上、溶解時間は 60 分以上で模擬スラグ試料からの Mg 溶解量は一定となった。以上より、

スラグ中の MgO および Mg(OH)<sub>2</sub> を溶解する条件は、80 °C、60 分間と決定した。

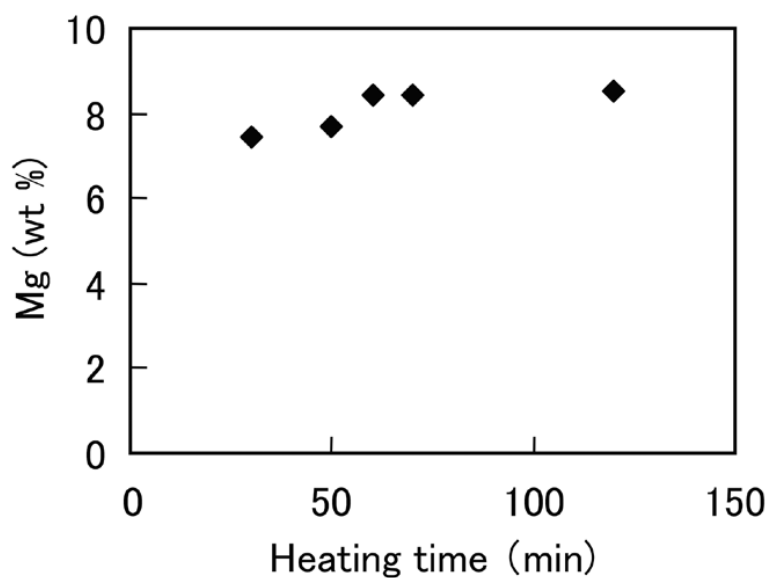


Fig.3.1.3.4.1 Effect of heating time on dissolution of MgO in slags  
(Slag:0.1 g, Solvent:25 ml of 8 wt% I<sub>2</sub>-24 wt% EtOH-EG,  
Solution temperature:80 °C)

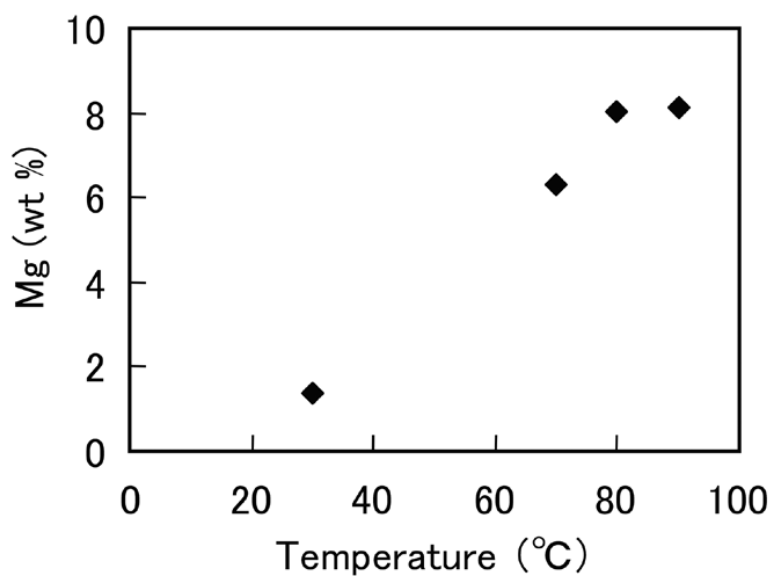


Fig.3.1.3.4.2 Effect of heating temperature on dissolution of MgO in slags  
(Slag:0.1 g, Solvent:25 ml of 8 wt% I<sub>2</sub>-24 wt% EtOH-EG,  
Heating time: 60 min)

### 3.1.3.5 熱重量測定による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の定量

上述の 8 wt%  $\text{I}_2$ -24 wt% EtOH-EG 溶液で溶解した溶液中の Mg を、ICP-AES で分析することで、 $\text{MgO}$  と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の濃度の和を決定することができる。ただし、この方法だけでは  $\text{MgO}$  を直接的に定量することは困難である。この値から  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  量を差し引くことにより  $\text{MgO}$  の定量値を決定することができる。そこで、TG 測定による  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の定量の可能性を検討した。スラグ C の TG およびその微分 (DTG) 曲線を、Fig.3.1.3.5.1 に示す。

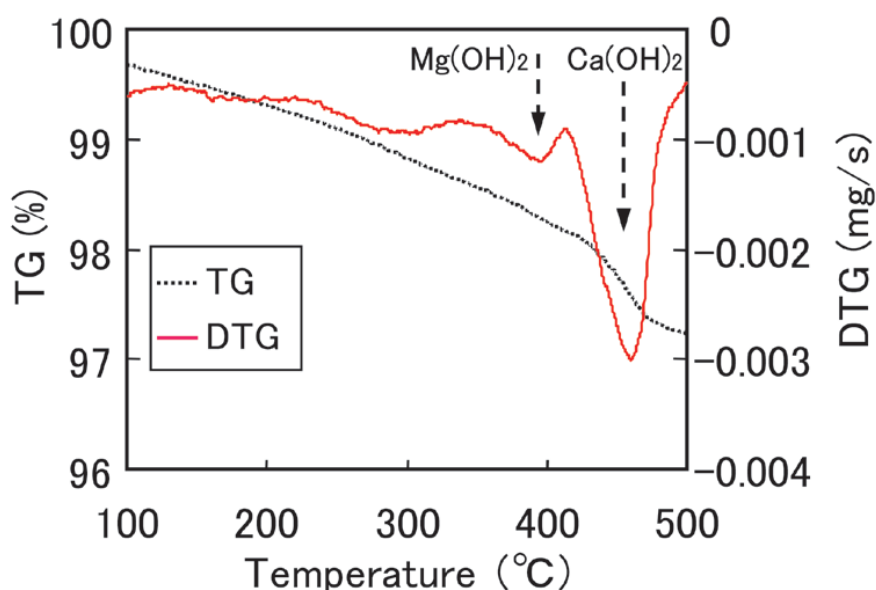


Fig.3.1.3.5.1 TG and DTG curves of slag C

(Slag:0.1 g, Heating rate: 10 °C/min, Atmosphere:Ar)

Fig.3.1.3.5.1 に示すとおり、鉄鋼スラグは不活性ガス雰囲気下で加熱すると、加熱直後から 700 °C にかけて連続的に重量減少が起こる (Fig.3.1.3.5.1 には 500 °C までの結果を示す)。この重量減少はスラグからの脱水およびスラグを構成する物質の熱分解に伴う揮発成分の生成によるものと考えられる。また、Fig.3.1.3.5.1 中に図示するように、製鋼スラグでは、400~460 °C にかけて  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の分解に伴う大きな重量減少が生じる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の熱分解温度は 350~415 °C であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の熱分解温度と一部重なる。一般に、製鋼スラグ中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  より多いため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の存在は、スラグ中の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を TG で定量する際に定量精度を阻害する要因となる。TG で  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を高精度に定量するためには、試料重量の適正化およびスラグ中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による影響を抑制することが重要となる。

### 3.1.3.6 熱重量測定時の試料量

TG 測定では、試料量は少ないほど試料を均一に加熱でき、正確な熱挙動が把握可能となる。一方、少試料での測定は、重量減少の絶対量が小さくなるため定量には不利となる場合がある。さらに、スラグは粒ごとの組成のバラツキが大きいため、試料採取量は可能なかぎり増やしたほうが分析値の信頼性の向上に有利である。これらの制約を考慮して、TG 測定における試料量は、TG 測定用白金容器に入れられる最大量である 100 mg とした。実際にこの試料重量で同一スラグ試料を 3 回測定し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の重量変化の繰り返し精度を調査したところ、測定精度 (RSD) は 1 % 以下と高精度な結果が得られた。

### 3.1.3.7 スラグの TG 測定時 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響抑制

前述したように、スラグ中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の存在は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を定量する際に大きな妨げとなる。この影響を回避するためには、事前にスラグ試料から  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等を取り除いた試料を TG 測定に用いればよい。そこで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の除去方法として、EG によるスラグ中の  $\text{CaO}$  溶解法に準拠して処理した試料を測定に用いることにした。EG によるスラグ処理前後の TG 曲線を Fig.3.1.3.7.1 に示す。

スラグを EG で処理することで、処理したスラグの TG 曲線は室温から 400 °C にかけて傾きがほぼ一定の減量となる。Fig.3.1.3.5.1 で見られた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の熱分解に伴う重量減少は出現していないことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が除去されていることがわかる。EG で処理後の試料で 350~415 °C の減量を計測すると同時に、285~350 °C の重量減量をバックグラウンドとして補正することでスラグの連続減量の影響を低減でき、TG 測定でスラグ中の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の高精度な定量が可能となる。実際にスラグ C において、スラグ中の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の定量をおこなったときの併行 3 回の分析値の平均は 0.054 wt%、標準偏差 ( $\sigma$ ) は 0.008 wt% であり、実用的には十分な精度であった。

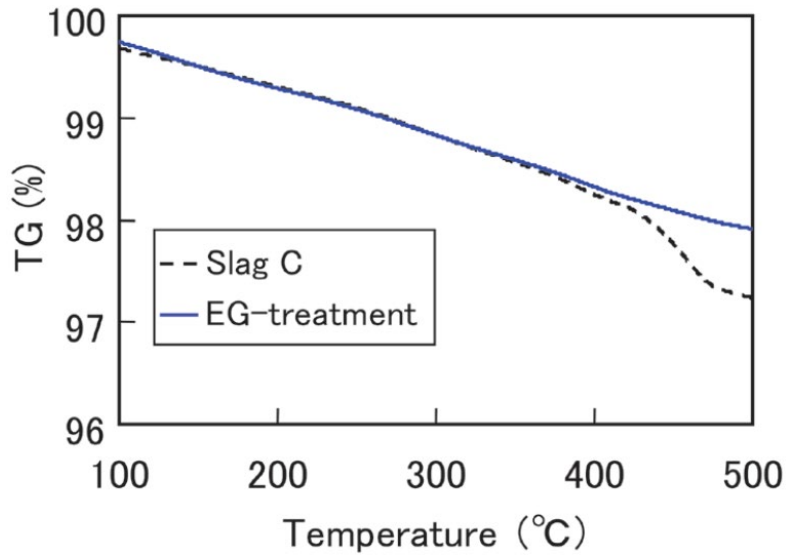


Fig.3.1.3.7.1 TG curves of slag C before and after the treatment with Ethyleneglycol (Slag:0.1 g, Heating rate: 10 °C/min, Atmosphere:Ar)

### 3.1.4 確立した分析方法

確立した製鋼スラグ中 free-MgO 分析法の概要を Fig.3.1.4.1 に示す。

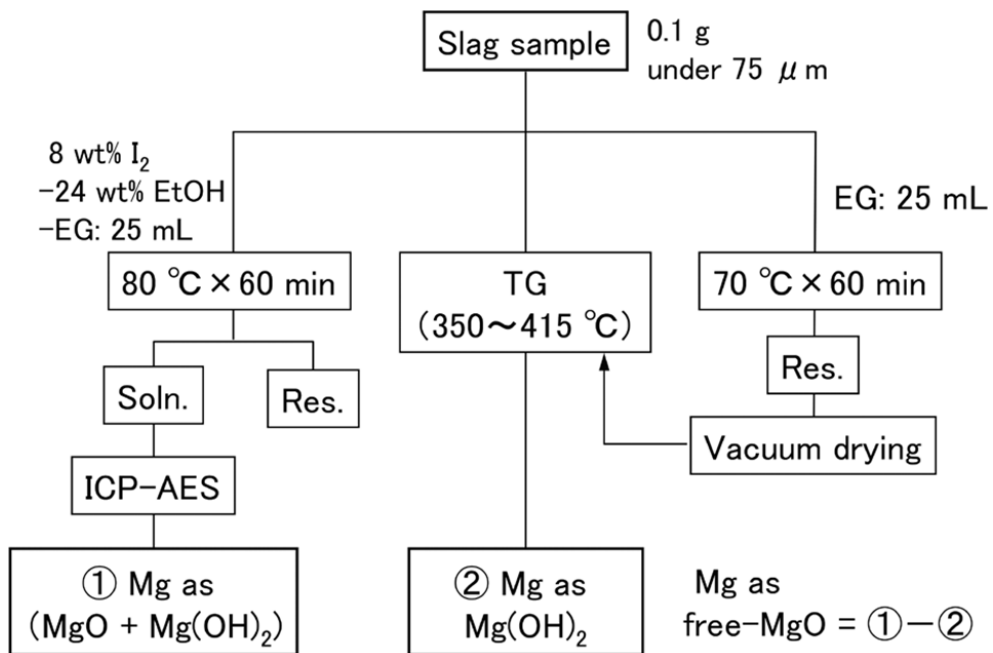


Fig.3.1.4.1 Scheme of established procedure to determine free-MgO in slags

### 3.1.5 製鋼スラグ中 free-MgO の定量

確立した方法で、実スラグであるスラグ A に、試薬の MgO をそれぞれ 1 wt% および 5 wt% 添加したものをスラグ A' およびスラグ A'' とし、これらのスラグに含まれる MgO を確立した方法で定量した結果を Table 3.1.5.1 に示す。

Table 3.1.5.1 Analytical results of free-MgO in slag A

	T.Mg (wt%)	Added MgO (wt%)	Mg(OH) <sub>2</sub> (wt%)	free-MgO (wt%)	Recovery (%)
Slag A	1.42	–	< 0.01	1.1	–
Slag A'		1	< 0.01	2.1	102
Slag A''		5	< 0.01	6.0	99

本分析法でスラグ A 中の free-MgO は 1.1 wt% と定量された。スラグ A に MgO を 1 wt% 添加したスラグ A' 中の MgO 分析値は 2.1 wt%、5 wt% 添加したスラグ A'' 中の MgO 分析値は 6.1 wt% であった。MgO の添加量から回収率を求めるとそれぞれ、102 %、99 % である。スラグに添加した既知量の MgO が正確に定量できていることがわかる。以上の結果から、本法によりスラグ中の free-MgO を定量できることが検証された。

さらに、開発した方法を用いてスラグ B、C、D 中の free-MgO の定量をおこなった。結果を Table 3.1.5.2 に示す。

Table 3.1.5.2 Analytical results of free-MgO in slags

	T.Mg		① Mg as (MgO+Mg(OH) <sub>2</sub> )	② Mg as Mg(OH) <sub>2</sub>	wt% Mg as free-MgO
Slag B	3.64	Ave.	0.434	< 0.01	0.43
		σ	0.033	–	
Slag C	3.83	Ave.	0.487	0.054	0.43
		σ	0.005	0.008	
Slag D	3.56	Ave.	0.274	< 0.01	0.27
		σ	0.013	–	

Table 3.1.5.2 には各試料 3 回の併行分析をおこなったときの分析結果の平均値 (Ave.) と標準偏差 ( $\sigma$ ) を示す。いずれの試料においても Mg as ( $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 定量値における繰り返し精度は、相対標準偏差で 10 %以下であり、良好な分析精度であることがわかる。このことから、本法でスラグ中の 0.1 wt%レベルの  $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})_2$  および  $\text{MgO}$  を高精度に定量可能であるといえる。また、スラグ B~D の T.Mg 量はほとんど差がないが、スラグ B、C とスラグ D では free-MgO 量は大きく異なっていることがわかった。

本技術は、スラグのエイジング処理条件の検討やスラグの出荷判定基準の指標などへ適用可能である。

### 3.2 鉄鋼スラグからの元素溶出技術に関する研究

鉄鋼スラグは鉄鋼の製造過程で産生する人工鉱物であり、大きく高炉スラグと製鋼スラグに分類される。鉄鋼スラグは計画的に産生されること、鉱物としての物性が研究されていること、および品質が比較的安定しているといった理由から、路盤材、セメント材料、肥料、環境修復材等に幅広く活用されている<sup>17-20)</sup>。鉄鋼スラグの改質はスラグの品質の安定化のためだけでなく、無機材料としてのスラグの機能化に対しても重要な役割を果たす。鉄鋼スラグを機能化することで、鉄鋼スラグの付加価値が高まり、利用拡大につながるものと期待されている。

水蒸気エイジングや水砕スラグの調製など、鉄鋼スラグの改質処理には水を用いる方法が使われている。水は無機物質の溶解に対して良溶媒である。また最も安価で安全な溶媒であり、わが国では豊富に利用することができる。更に、有害物質を含む水の浄化技術が進歩していることから、排出時の環境への負荷も他の溶媒に比べて著しく低く抑えることができるといった利点がある。このような理由から、水は鉄鋼産業に限らず多くの産業において広く使用されている。

溶質の水に対する溶解性は高温ほど高くなることが多い。しかしながら、溶解性を上げるために熱水を使用するとしても、常圧では液体として水を使用できる温度は沸点 (100 °C) までに限られる。それ以上の温度の水を液体として使用するためには加圧が必要となってくる。水の圧力と温度を上げて行くと、やがて臨界点 (374 °C、22.1 MPa) に達する。臨界点を超えた状態の水は超臨界水と呼ばれ、浸透性、流動性が向上するなど、液体状態の水に比べてその物性が大きく異なることが知られている<sup>21-23)</sup>。超臨界水に到達する以前の状態は亜臨界水と呼ばれこの状態では、水分子の熱振動による反応性の向上に加え、イオン積の増大に伴う、 $\text{H}^+$ イオンと  $\text{OH}^-$ イオンの濃度が上昇する。このため亜臨界水では常圧の水に比べ、加水分解能の向上が期待できる。このようなことから超臨界水あるいは亜臨界水などといった高温高压水を用いる水熱処理に関する研究は幅広い分野で盛んに行われている<sup>24)</sup>。

高温高压水の応用研究として、下水汚泥の処理<sup>25)</sup>や木材の廃棄物のリサイクル<sup>23)</sup>などが検討されている。しかしながら、これまでのところを鉄鋼スラグの改質処理のために高温高压水を適用した報告はなされていない。類似する研究として、沿岸海域に埋設したスラグ成分の溶液中への溶出挙動が検討されているものの、検討は常温で行われている<sup>26-29)</sup>。そこ

で、ここでは高温高压水による鉄鋼スラグの水熱処理に関する基礎データを得ることを目的に、バッチ系およびフロー系の処理装置を試作し、構成成分の溶出挙動の検討と処理したスラグの表面観察を行った。高温高压水を用いるスラグ処理はスラグの改質だけでなく、エージング条件下における加速試験としても適用できるものと期待される。

### 3.2.1 実験

#### 3.2.1.1 試薬

水には蒸留後イオン交換したものを原水として Milli-Q 超純水製造装置を用いて更に精製したもの (18 MΩcm 以上) を用いた。それ以外の薬品は全て市販の特級品を用いた。二種類の高炉徐冷スラグと二種類の製鋼スラグを用いた。これらのスラグに含まれる主な構成元素を Table 3.2.1.1.1 に示す。鉄鋼スラグは乳鉢で粉碎後、粒径を 500 μm 以下に篩分けしたものを使用した。

Table 3.2.1.1.1 Composition of elements contained in the slags used in this study

	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	P	S	wt% Si
Blast furnace slag 1	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	< 0.01	0.49	N.E.
Blast furnace slag 2	7.19	28.4	0.28	4.1	0.22	0.014	0.6	15.8
Steel making slag 1	2.9	25.8	22.64	4.1	2.2	0.65	0.018	4.5
Steel making slag 2	2.1	27.8	30	0.52	0.21	0.06	1.79	2.8

#### 3.2.1.2 高温高压処理装置の作製

高温高压水で粉末試料を処理するために、バッチ方式とカラム方式の装置を製作した。装置の模式図を Fig.3.2.1.2.1 に示す。Fig.3.2.1.2.1 上段に示すバッチ方式の処理容器は内径 15.7 mm、長さ 62 mm の SUS 製チューブ (内容量、12 ml、耐圧 25.4 MPa、耐熱温度 537 °C) と SUS 製のねじ口栓とから構成した。100 °C 以下の場合には水浴を、100 °C 以上の場合には石英砂を充填したサンドバスを用いて処理容器を加熱した。ここではステンレス製容器の耐圧 (25.4 MPa) を考慮して、仕込み時の気-液の体積比を 1:1 として行った。

Fig.3.2.1.2.1 下段に示すフロー方式の装置は、HPLC ポンプ、昇温コイル (SUS316 製パイプ、内径 0.25 mm、長さ 2 m)、試料を充填した反応カラム (内径 8.5 mm、長さ 3 cm、内容量 1.7 ml、耐圧 25.4 MPa、耐熱温度 537 °C)、背圧コイル、およびカラムオープン (100 ~ 290 °C) から構成した。昇温コイルはカラムの入口に設け、カラムに入る水の温度が設定温度に達するようにした。また、背圧弁を安定に作動させるために背圧弁の後に背圧コイルを接続し、これらを室温に設定した水浴中に浸漬した。



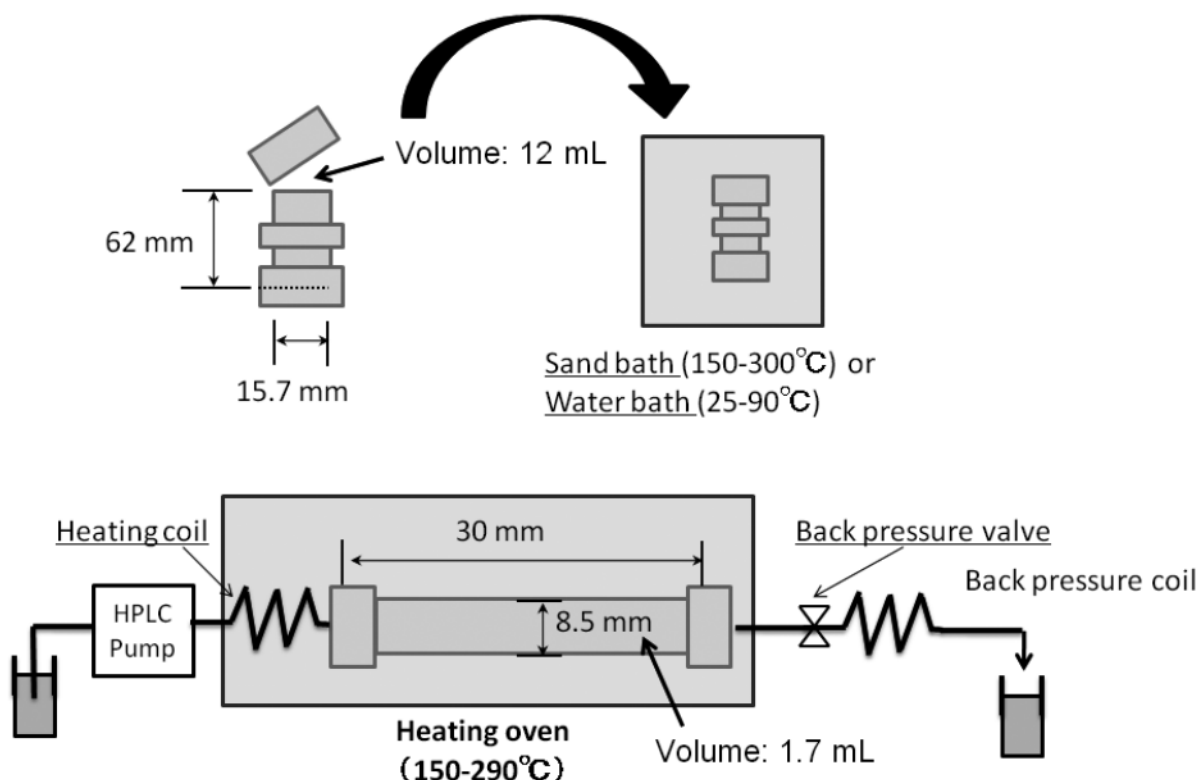


Fig.3.2.1.2.1 Schematics of highly-heated and highly-pressurized water systems for treating steel slag

### 3.2.2 操作

#### 3.2.2.1 バッチ系

反応容器にスラグ試料 2.00 g と純水 6.00 ml を入れ密閉し、所定温度、所定時間加熱した。なお、加熱装置の性能とステンレス容器の熱による変形を考慮して、処理最高温度を 300 °C までとした。反応容器を取り出し室温になるまで放冷した後、内容物を 5C ろ紙に移す。15.0 ml の水でろ紙上に残った処理スラグをすすいだ。すすぎ液とろ液を合わせたのち、水で最終体積を 25.0 ml とした。これを処理水試料として pH の測定と溶出した元素の測定を行った。溶出した元素は定量 ICP-AES を用いて測定した。ろ紙上に残った処理スラグは 90 °C で 6 時間乾燥し、SEM により表面観察を行った。

#### 3.2.2.2 フロー系

ステンレスカラムにスラグ試料を可能な限り密に充填し (5~6 g)、加熱オーブン内に設置する。ポンプ流速は使用した HPLC ポンプの送液性能を考慮して、流速を安定した送液を行える 0.6 ml/min に設定した。この流速で水を送液した際、圧力が臨界点近傍の 18~20 MPa になるように背圧弁を調整した。カラムの入口圧力は HPLC ポンプの圧力計により測定した。送液は 10 時間行い、最初の 1 時間は 10 分間隔でそれ以降は 15 分間隔で溶出液を

分画した。スラグをカラムへ充填する際のばらつきが結果に影響を与えないように、同一のスラグ試料を充填した2本のカラムを調製し、その各々について水熱処理を行い、圧力プロファイルに大きな違いがないことを確認した。プロファイルに違いのない測定において得られた溶出液について溶出成分の測定を行った。処理後のスラグを処理水の流入直後の部分、流入口付近、中央部、出口付近の4個所に分割し、90℃で6時間乾燥したのち、SEM観察を行った。なお、加熱装置の性能とステンレス容器の熱による変形を考慮して、処理最高温度を290℃までとした。いずれの条件において繰り返し水熱処理を行っても、背圧コイルに目詰まりは生じなかった。

### 3.2.3 結果と考察

#### 3.2.3.1 バッチ系による水熱処理

バッチ系における水熱処理実験は、フロー系の予備実験として行った。気-液の体積比を1:1とした条件における容器内の圧力と気相と液相の密度変化を温度の関数として計算した結果をFig.3.2.3.1.1に示す<sup>30)</sup>。液相からの水分の蒸発とボイル-シャルルの法則により、容器内の圧力は温度とともに上昇する。これに対応して気相の密度も大きくなる。この条件では水はまだ臨界温度に達していないことから、処理水は液体の状態でスラグと接している。一方、液相の密度は温度上昇による体積膨張のために徐々に減少する。なお、300℃における気相圧力は8.6MPaであり、容器の耐圧限界に達していない。

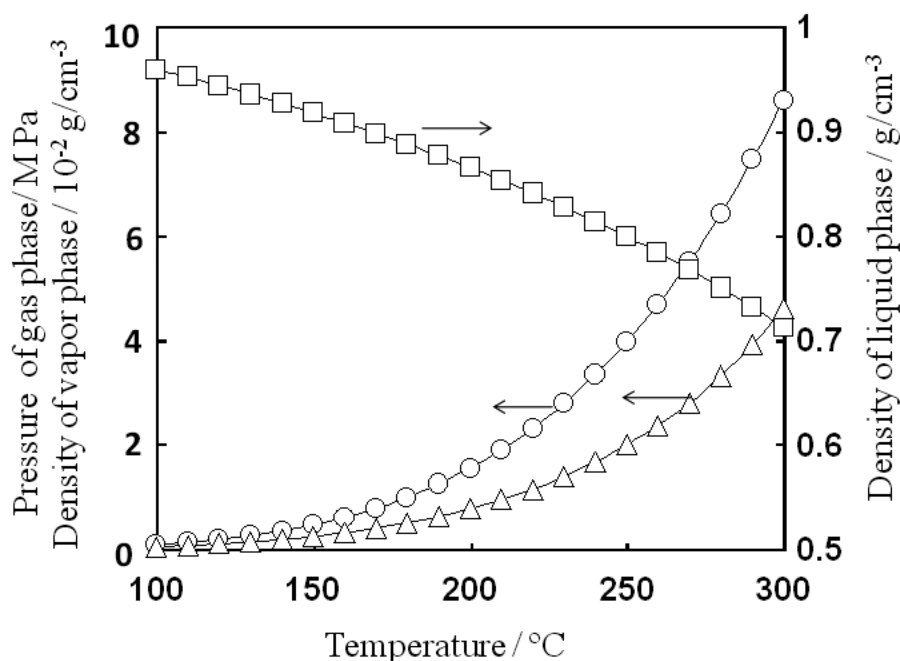


Fig.3.2.3.1.1 Thermodynamic calculation of saturation properties of water.

Volumetric ratio of water to vessel is 1:2 for the calculation.

○:Pressure of gas phase,△:density of vapor phase,□:density of liquid phase

スラグを構成する成分元素の溶出に対する処理温度の影響を検討したところ、明確な温度依存性が観察された。一例として、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムの溶出に及ぼす処理液温度の影響を Fig.3.2.3.1.2 に示す。スラグの主要構成成分であるカルシウムは、検討したいずれのスラグにおいても、200 °C以上ではほぼ一定の値となった。一方、他の元素では 300 °Cまで温度の上昇とともに溶出量が増加した。

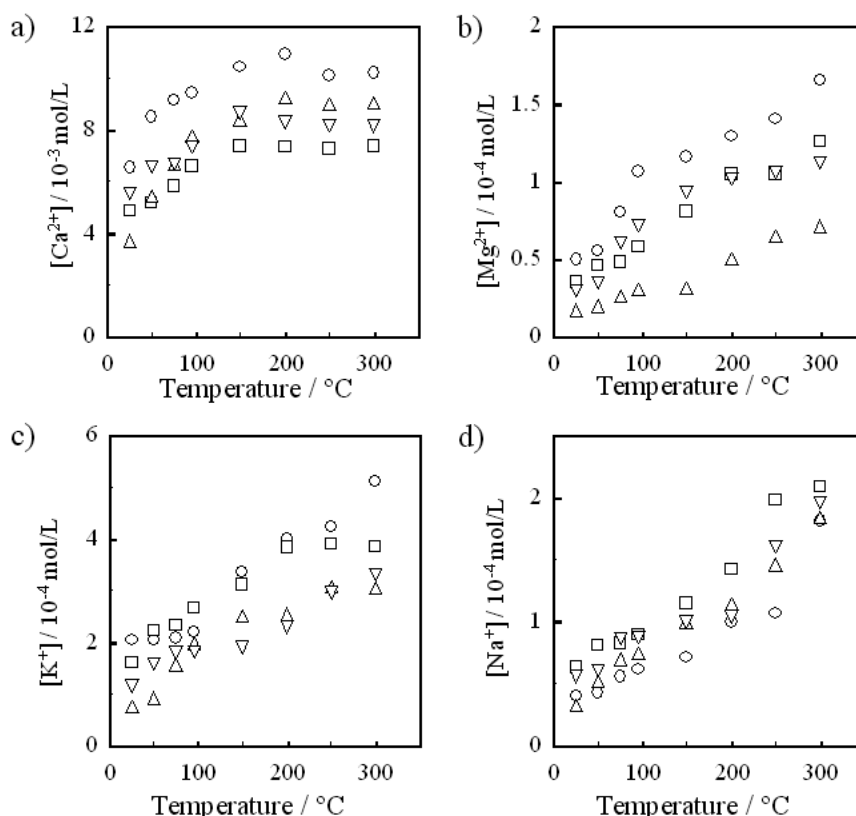


Fig.3.2.3.1.2 Plots of concentrations of a)  $\text{Ca}^{2+}$ , b)  $\text{Mg}^{2+}$ , c)  $\text{K}^{+}$  and d)  $\text{Na}^{+}$  in leachate vs. temperature of vessel in a batch system.

2 g of slag and 6 ml water were heated in a 12 ml of vessel at prescribed temperature.

○:Blast furnace slag 1, □:Blast furnace slag 2, △:Steel making slag 1, ▽:Steel making slag 2

処理水の温度上昇は溶媒として水に反応性の向上と溶解性の低下の相反する影響を与える。反応性の向上は温度上昇に伴うイオン積の増大の結果生じる。イオン積の増大に伴い水中の反応活性種 ( $\text{H}^{+}$ イオンや  $\text{OH}^{-}$ イオン) の濃度が増加する。水分子の衝突に加え、これらの反応活性種もスラグ表面を攻撃することで、構成成分の溶解反応が進むものと考えられる。10 MPa 以下の圧力では水のイオン積は 250 °C 付近で最大値 (約  $10^{-11}$ ) をとる<sup>31)</sup>。

一方、液温の上昇により水の比誘電率は低下し、結果として無機化合物の溶解度が低下する。ここでは先ず、代表的な元素としてカルシウム分の溶解に関して考える。スラグに含まれるフリーライム（遊離石灰）分は水との反応により水酸化カルシウムとなる。すなわち、水酸化カルシウムはスラグに含まれる代表的な可溶性カルシウム分と見なすことができる。水酸化カルシウムの溶解度は温度の上昇とともに低下し、100 °Cでは  $9.8 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  となる<sup>32)</sup>。この値は、Fig.3.2.3.1.2(a)における150 °C以上のカルシウム濃度  $7 \sim 10 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  とほぼ同等である。100 °Cを超える温度条件での  $\text{Ca(OH)}_2$  の溶解度に関するデータは調べた限り見当たらなかったが、誘電率の低下に伴い更に低下するものと考えられる。以上のことから推測すると、150 °C以上の高温高圧水で処理した場合、溶解しているカルシウムの濃度はほぼその温度での溶解度（すなわち飽和状態）に達しているものと考えられる。従って150 °C以上に加熱しても溶解するカルシウムの量は増えないものと推測される。このため、処理水に溶解するカルシウムイオンの濃度は150 °C以上ではほぼ一定となるものと推測される。

一方、カルシウム分とは異なり、ナトリウムイオンやカリウムイオン、およびマグネシウムイオンの場合、もともと鉄鋼スラグに含まれている割合が小さいので、溶出濃度はいずれも約  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  程度となっており、この濃度は相当する金属水酸化物の溶解度と比べ十分に低い。このため、温度上昇に伴う金属水酸化物としての溶解度の低下はあまり影響しない。ここでは、温度上昇に伴う溶媒としての水の反応性が増大したことにより、溶解してくる各イオンの濃度が増加したものと考えられる。

処理後の溶液のpHについて検討したところ、どのスラグを用いた場合でも検討した処理温度において処理液のpHは9から11の範囲内にあった。この時のpHには明確な温度依存性は見られなかった。この原因として、バッチ系の場合、酸性成分やアルカリ性成分の両方が同時に溶出することと、溶出液はこのpH範囲に緩衝能を持たないことの二つの要因が考えられる。このために、溶出する酸性成分やアルカリ性成分の濃度がわずかにずれるだけで、pHは大きく変動してしまったものと考えられる。

### 3.2.3.2 フロー系による各種スラグの水熱処理

フロー系の水熱処理装置では、設定温度まで昇温した高温高圧水が一定流速でスラグを充填したカラム内を通過することになるため、処理温度の影響を明確に検討することができる。ここでは処理温度の影響が明確に観察された高炉徐冷スラグの結果を中心に述べる。製鋼スラグについては3.2.3.5で述べる。

### 3.2.3.3 圧力およびpHプロファイルに及ぼす処理温度の影響

高炉徐冷スラグ2を用い、処理温度が溶出液の圧力とpHに及ぼす影響について検討した。Fig.3.2.3.3.1に150 °Cから290 °Cにおける圧力と積算溶出量の関係を示す。検討したどの温度においても、積算溶出量が100 mlを超えたあたりから圧力が少しずつ高くなった。これはスラグ成分の溶解による新たな流路の形成とスラグ成分の再析出により流路の狭まりが生じ、これが圧力上昇を引き起こしているものと推測される。スラグ表面での再析出物の

形成は後述する SEM 観察によっても支持される。また、特徴的な挙動として、初期にパルス状の圧力上昇がいずれのプロファイルでも観察され、このパルス状のピークは、処理温度が 290 °C の時に顕著になった。このピークが出現する原因は今のところ不明である。

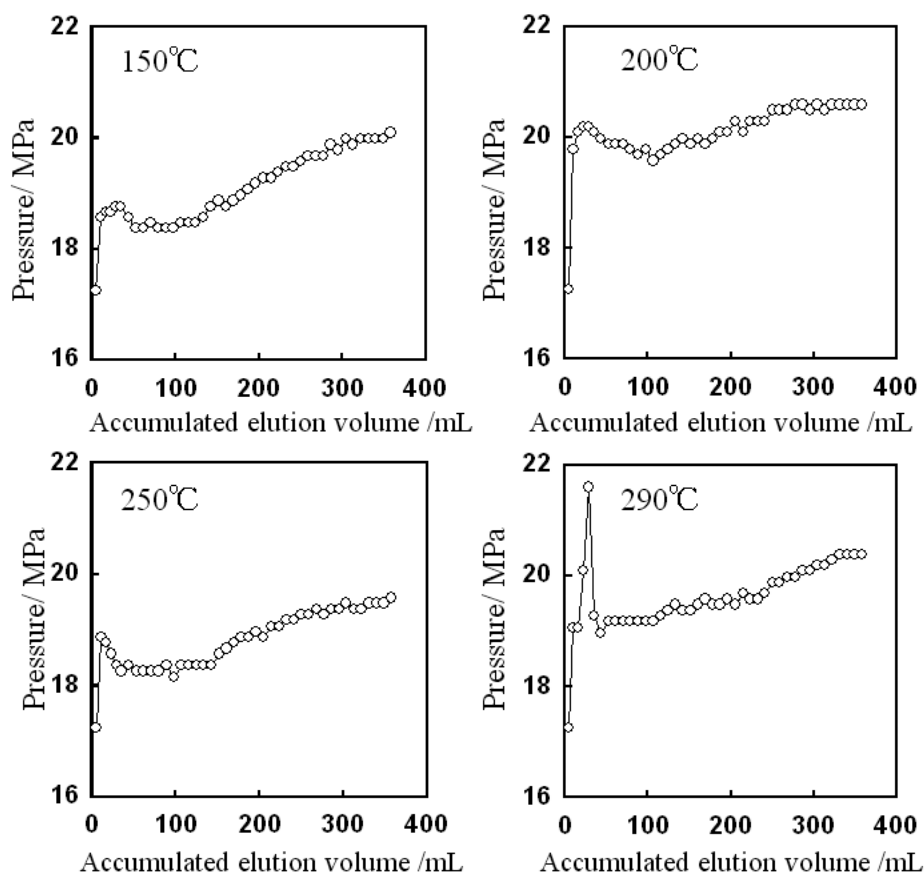


Fig.3.2.3.3.1 Plots of column pressure vs. accumulated elution volume of water  
Flow rate:0.6 ml/min, Column dimension:8.5 mm i.d.×30 mm,  
Heating temperature:250 °C

処理液の pH はスラグから溶出した成分の濃度に強く影響を受ける。150 °C から 290 °C における溶出液の pH とスラグ溶出成分の積算溶出量の関係を Fig.3.2.3.3.2 に示す。いずれの処理温度においても積算溶出量 30 ml までの初期に急激な pH の上昇が観察された。この溶出画分からは強い硫化水素臭が認められたことから、亜臨界という激しい条件下でイオウ分と水が反応して酸性の硫化水素が生じているものと考えられる。Fig.3.2.3.3.2 における pH の上昇は酸性の硫化水素が流出し終わることに対応しているものと考えられる。処理液の pH は初期に急激上昇した後、pH 10.5 付近でほぼ一定の値をとる。pH は溶出体積が 100

ml を超えた付近においてステップ状に低下し、その後ほぼ一定の値をとる。このような台形状のプロファイルは処理温度が 250 °C と 290 °C の時に顕著に観察された。このプロファイルは、次節で検討するアルカリ分 (主にカルシウム) の溶出と高い相関関係が認められた。この挙動は以下の反応モデルを想定すると上手く解釈できる。

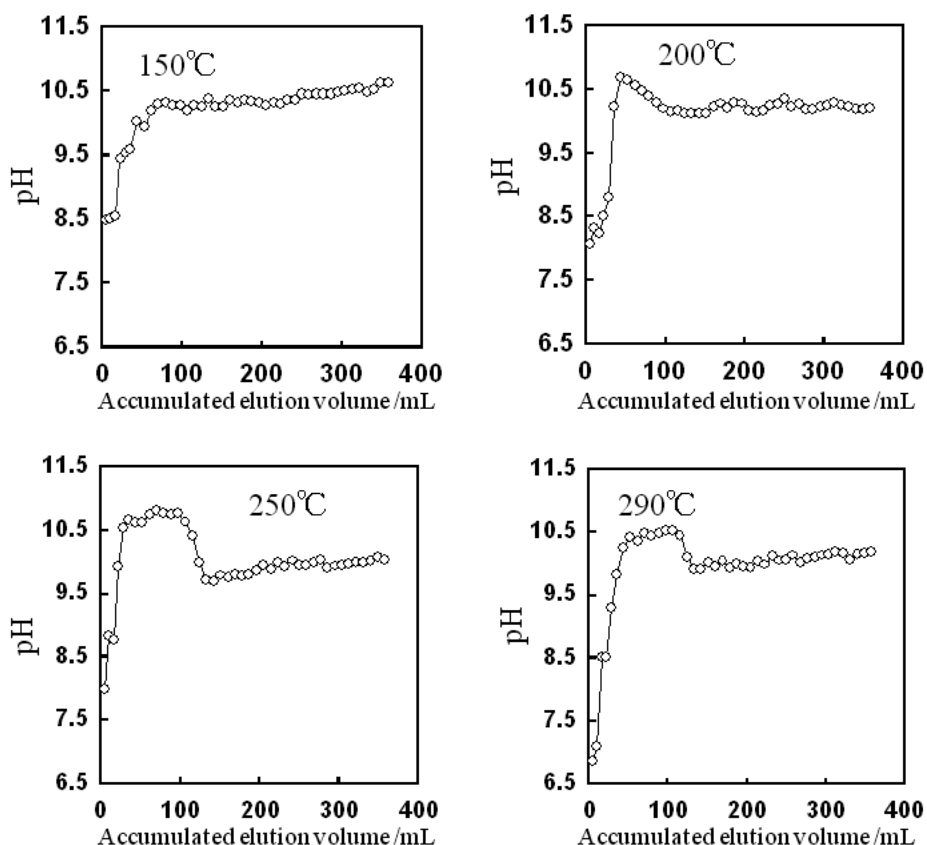


Fig.3.2.3.3.2 Plots of pH of leachate from blast furnace slag 2 vs. accumulated elution volume of water at prescribe temperature

Flow rate:0.6 ml/min, Column dimension:8.5 mm i.d.×30 mm

温度の上昇に伴うイオン積の増大により、水中の  $H^+$  イオンと  $OH^-$  イオンとが増加する。 $H^+$  イオンは塩基性物質である金属硫化物と反応し硫化水素を遊離させる。その一方、 $OH^-$  イオンはスラグ表面のシラノール基など固体表面の酸性官能基と反応する。 $OH^-$  イオンはスラグに含まれるライム成分の溶解によっても生成する。カラムに充填されたスラグが液体クロマトグラフィーの充填剤として作用するため、遊離状態にある硫化水素とスラグ表面に捕捉されている  $OH^-$  イオンとはカラム内の通過速度が異なる。硫化水素は速やかに溶出するため、初期の溶出画分に多く存在し、pH を低下させる。これに対して、 $OH^-$  イオンはスラ

グ表面に保持されながら出口後方へとゆっくり移動する。OH<sup>-</sup>イオンの溶出が終了するとpHが定常状態に戻る。この結果、10.5程度であったpHは階段状に低下する。このとき、溶液の電気的中性を保つため、OH<sup>-</sup>イオンの溶出には対イオンとしてCa<sup>2+</sup>イオンなどの陽イオンを伴うので、カルシウムの溶出プロファイルとも連動するものと推測される。

通常、スラグのエージング処理において分離場が形成されることはないので、塩基性のスラグに含まれる金属硫化物から硫化水素が遊離することはないものと考えられる。これに対して、カラム法では酸性成分と塩基性成分とがクロマトグラフィー分離され、酸性成分は金属硫化物から硫化水素を遊離させるため、初期の溶出画分はpHが低く、硫化水素臭が認められたものと考えられる。

#### 3.2.3.4 スラグ構成成分の溶出プロファイルに及ぼす処理温度の影響

スラグの代表的な構成成分であるナトリウム、カルシウム、イオウ、およびリンの溶出プロファイルの温度依存性をFig.3.2.3.4.1に示す。各成分とも、200℃と250℃の溶出プロファイルは類似している。しかしながら、両温度での結果を比較してみると、Fig.3.2.3.3.2のpHプロファイルで観察された台形状の上辺部分に相当する溶出画分における各々のイオンの溶出濃度は、200℃より250℃で高くなっている。この原因は、約250℃まで水のイオン積の増大に伴う反応活性種の濃度が増加することによる。一方、更に高温の290℃では各成分とも溶出濃度が著しく低下している。この温度では、水のイオン積が逆に250℃よりも小さくなることに加え、誘電率の低下の影響が加わることで無機イオンの溶解力が低下してしまい、各元素の溶出濃度が低下したものと考えられる。

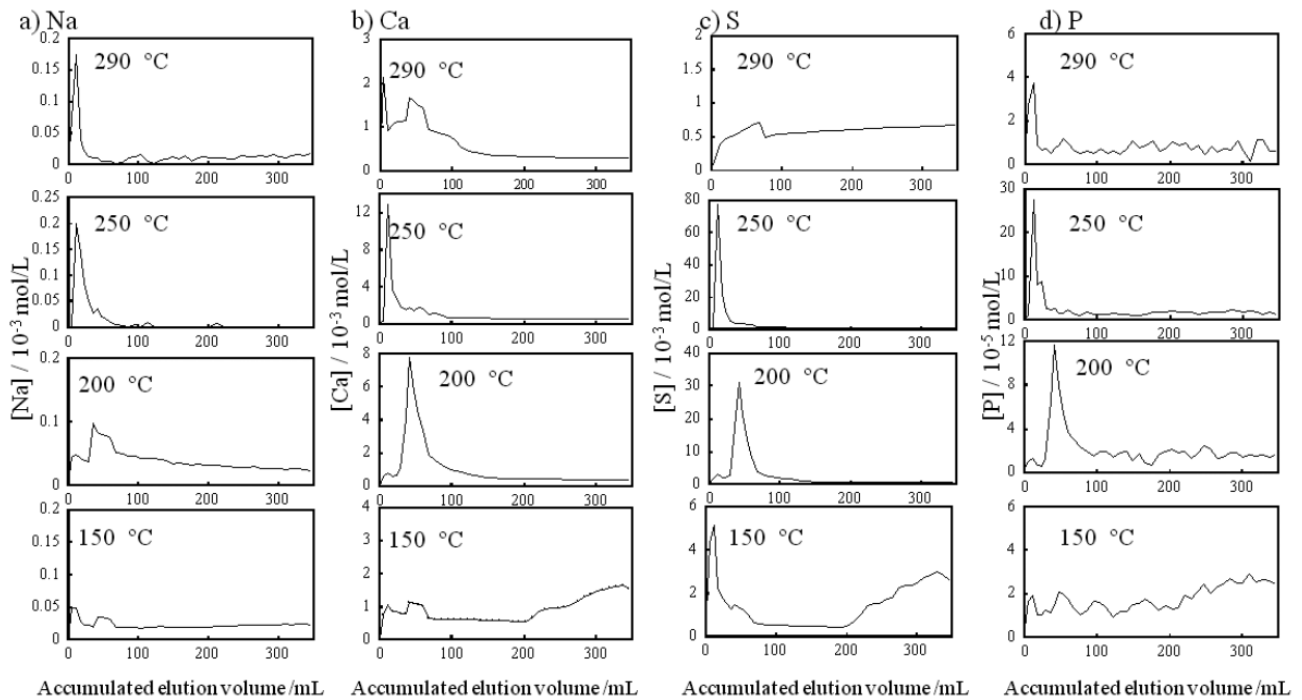


Fig.3.2.3.4.1 Elution profiles of P, Na, S and Ca from blast furnace slag 2 filled in a column at prescribe temperature

Flow rate:0.6 ml/min, Column dimension:8.5 mm i.d.×30 mm

高温条件で得られたプロファイルと比較すると、150 °Cの溶出プロファイルは全く異なる挙動を示した。興味深いことに、カルシウムとイオウは、積算溶出体積が 200 ml を越えた時点から溶出濃度が徐々に高くなった。推定される理由として以下の可能性が考えられる。処理温度 150 °Cでは処理水の反応性が低いことに加え、亜臨界状態にも達していないことから、処理液のスラグ内部への浸透性は低くなっているものと考えられる。このためスラグの構成成分はゆっくりとスラグから溶出することになり、結果としてブロードなピークが 200 分以降に出現したものと考えられる。処理温度の増加に伴い、処理液の反応性と浸透性が上昇するために、鋭いピークとして早い時間に溶出ようになる。

高炉徐冷スラグ 2 から溶出する各構成成分の量を積算した値を蛍光 X 線分析法で測定した含有量で除すことにより、溶出割合を算出した。カルシウム、イオウ、およびリンについて溶出割合を積算溶出体積の関数としてプロットした結果を Fig.3.2.3.4.2 に示す。ナトリウムについては、蛍光 X 線分析法では正確な含有量が測定できなかったために、ここでは検討しなかった。各成分とも Fig.3.2.3.4.1 に示す溶出プロファイルを見ると、250 °Cの溶出ピークの方が 200 °Cのピークよりも鋭くなっている。しかしながら、積算溶出量で両者を比較するとそれほど大きな違いはない。カルシウムの積算溶出量が 200 °Cの条件で 250 °Cより高くなっているのは 3.2.3.2 で考察したのと同様に、温度上昇による溶解度の低下が原因であると考えられる。イオウの場合では、200 °Cあるいは 250 °Cいずれの処理温



度でも 300 ml の積算溶出量でほぼ 100 %に近い溶出が達成されている。この結果は、高温  
 高压水を用いる水熱抽出によりイオウ成分が効率よくスラグから抽出されることを示して  
 いる。150 °Cの場合は、Fig.3.2.3.4.1 に示すように積算溶出体積が 200 ml を越えた辺りか  
 ら溶出濃度が高くなるために、Fig.3.2.3.4.2 では各元素ともこの領域から溶出量の積算値が  
 上昇し始める。

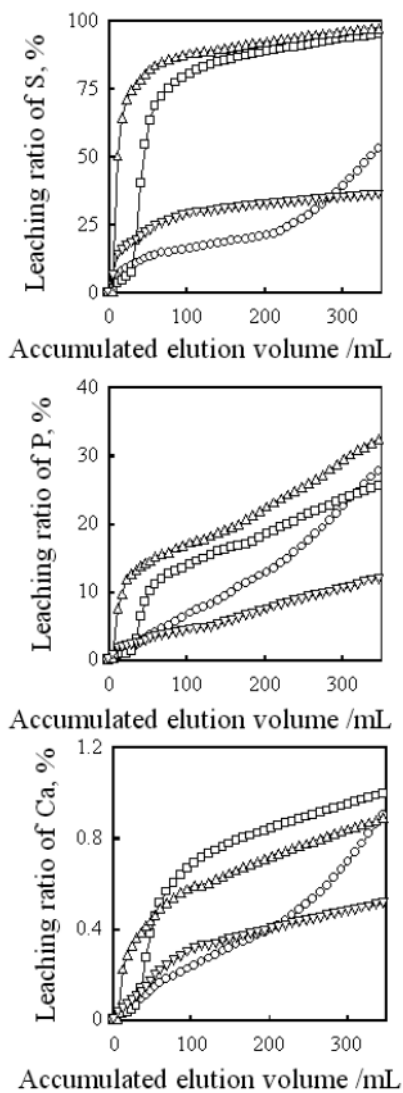


Fig.3.2.3.4.2 Leaching ratio of Ca, P and S from blast furnace slag 2 filled in  
 a column at prescribed temperature

Flow rate:0.6 ml/min, Column dimension:8.5 mm i.d.×30 mm

○:150 °C, □:200 °C, △:250 °C, ▽:290 °C

### 3.2.3.5 製鋼スラグにおける pH、圧力および元素の溶出プロファイル

イオン積が最も大きくなる処理温度 250 °Cにおいて製鋼スラグ 2 の水熱処理を行った。この時の圧力、溶出液の pH および構成成分の溶出プロファイルを Fig.3.2.3.5.1 に示す。この圧力プロファイルと同じ温度の高炉徐冷スラグの圧力プロファイルとを比較すると、両者は類似してはいるものの製鋼スラグの方が単純なプロファイルとなっている。詳細に観察すると、最初にパルス状に圧力が上昇した後、しばらく一定の値を保持し、また徐々に圧力が上昇した。

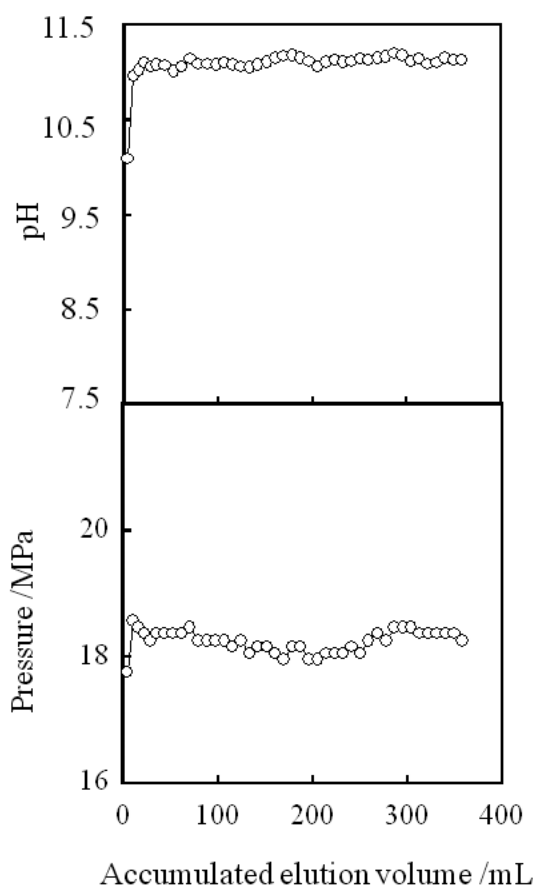


Fig.3.2.3.5.1 Temperature dependence of pressure and pH profiles of a column filled with steel making slag 2  
Flow rate:0.6 ml/min, Column dimension:8.5 mm i.d.×30 mm

製鋼スラグ 2 を充填したカラムにおける pH プロファイルは圧力プロファイル以上に単調な変化を示した。Fig.3.2.3.5.2 に示す主要な溶出成分であるイオウとカルシウムが互いに類似した溶出プロファイルを示すことから、両成分による酸塩基の中和が起こり、結果として

pH があまり変化しなかったものと推測される。

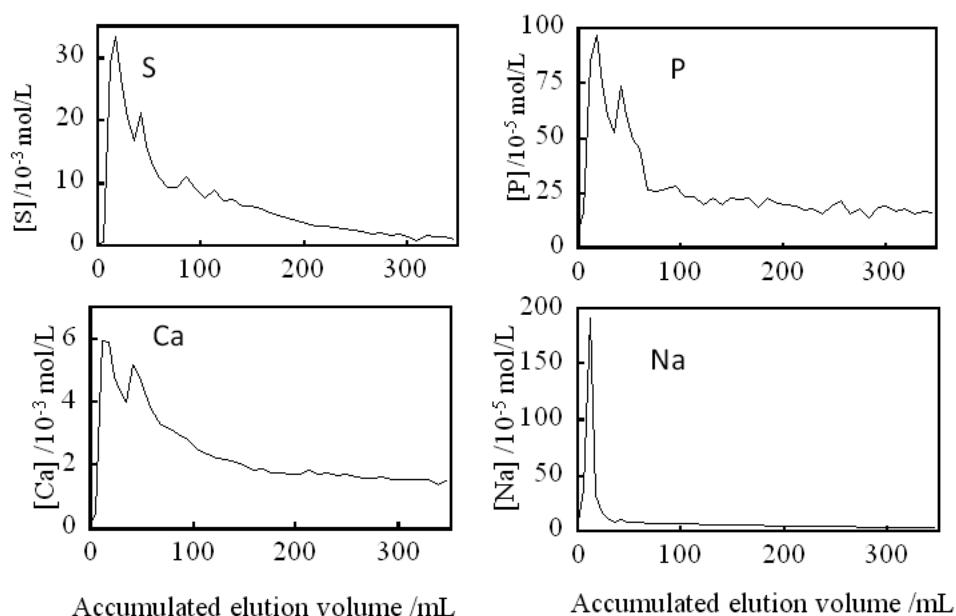


Fig.3.2.3.5.2 Elution profiles of P, Na, S and Ca from steel making slag 2 filled in a column at prescribe temperature  
Flow rate:0.6 ml/min, Column dimension:8.5 mm i.d.×30 mm

Fig.3.2.3.5.2 に示した溶出成分で見た場合、イオウ成分は 300 ml の積算溶出量でほとんど検出されなくなる。この時点での積算溶出量は蛍光 X 線分析法により測定したイオウの含有量と一致することから、フロー系の水熱抽出法により、製鋼スラグに対してもほぼ完全にイオウ成分が除去されたものと考えることができる。

### 3.2.3.6 SEM による表面観察

フロー系の処理装置を用い 250 °C で処理した各スラグの表面を SEM-EDX により観察した。いずれのスラグでも処理前には観察されなかった析出物の形成が確認された。ここでは、明確に析出物が観察された高炉徐冷スラグ 1 の結果を Fig.3.2.3.6.1 に示す。処理した高炉徐冷スラグ 1 をカラム流入口付近、カラム中央付近、および出口付近から採取した。カラムの流入口付近から出口に向かって処理水と充填したスラグとの接触時間が長くなる。

未処理スラグでは、比較的平坦な表面上に板状や粒状の構造物が観察された。これに対して、流入口面の処理スラグでは処理水により浸食された窪みと未処理スラグには見られない粒状析出物が新たに観察された。この結果は高温高压水を用いる鉄鋼スラグ水熱処理では、単に鉄鋼スラグの構成成分が抽出されるだけでなく、同時に溶存物質の再析出も起こること

を示している。観察された粒状析出物は流入口付近、中央部と処理水との接触時間が長くなるにつれて、その数を増した。EDX のデータからわかるように、未処理スラグの粒状物質はイオウを含んでいるものの、処理スラグの粒状物質はイオウを含んでいない。XRD 測定の結果から、未処理スラグには見られない  $\text{CaSiO}_3$  (Larnite) がいずれの場所から採取した処理スラグでも観察された。この結果は、水熱処理によりイオウ成分が除去されていることを支持している。

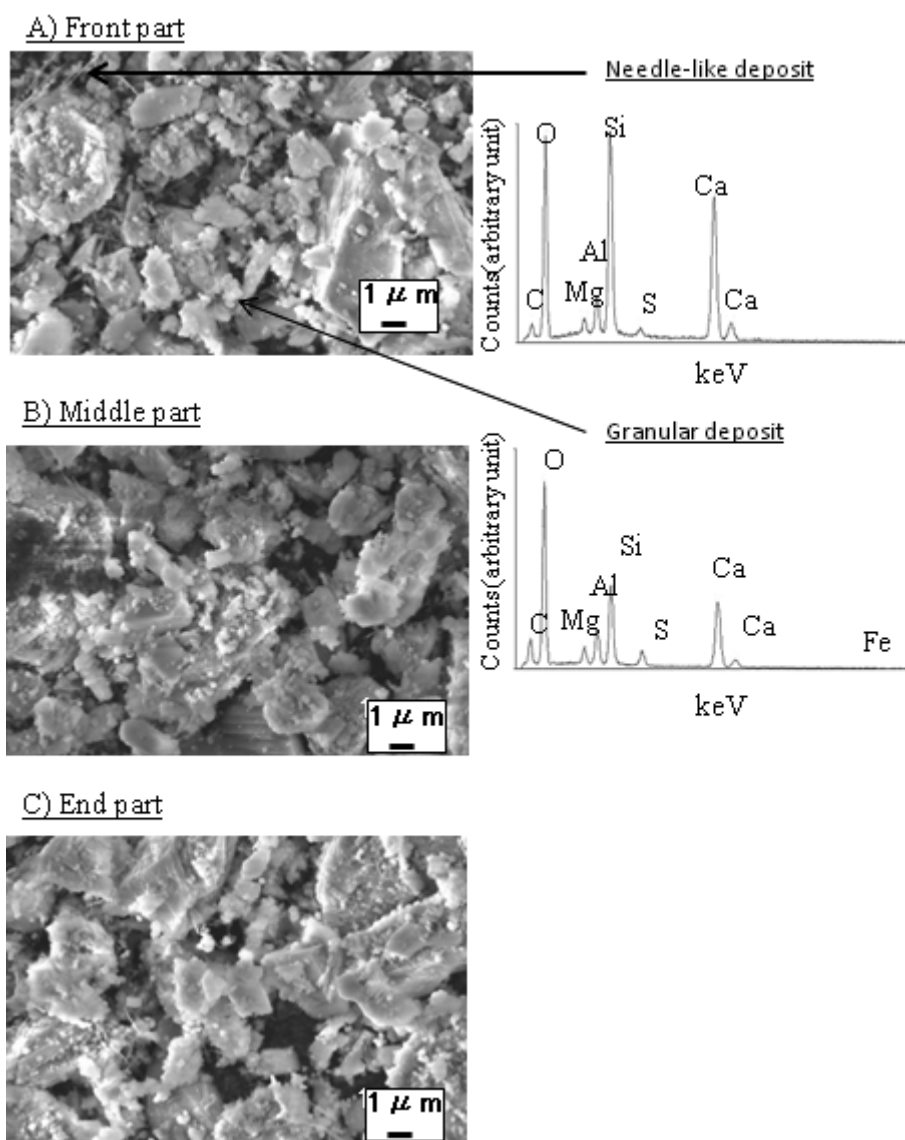


Fig.3.2.3.6.1 SEM images and EDX spectra of blast furnace slag 1 treated with highly pressurized and highly-heated water by using flow system at 250 °C

### 3.2.4 まとめ

高温高压水を用いる鉄鋼スラグの水熱処理装置を試作し、水熱処理による鉄鋼スラグの処理効果について検討した。イオン積が最大となる処理温度 250 °Cにおいて処理液の反応性が上がることから、この温度で最も効果的な処理が可能であった。フロー系の水熱処理により、製鋼スラグおよび高炉徐冷スラグ中のイオウ成分をほぼ完全に溶出させることができた。水熱処理後のスラグ表面には、イオウを含まない新たな析出物が形成した。以上の結果から、高温高压水を用いる鉄鋼スラグの水熱処理は黄水の原因となるイオウの除去に有効であることが示された。

### 3.3 鉄鋼スラグの新機能創生（元素吸着能）に関する研究

セレンは、酵素の活性中心に一般的に存在する必須の微量元素であり、生体の代謝に重要な役割を果たす<sup>33,34</sup>。一方、Seを大量に摂取すると末梢神経障害を引き起こす可能性があるため、日本では環境水のSe含有量が0.1 mg l<sup>-1</sup>を超えないように規制されている<sup>35</sup>。環境中のSeは、主に天然のSe含有鉱石または、Seで汚染された産業廃棄物からの浸出により生成される<sup>36</sup>。Seレベルが規定の制限を超える排水および天然水からのSeの除去は、排出基準および環境保護の観点から重要である<sup>37</sup>。

Seの分離・濃縮は、溶媒抽出と固相抽出による方法が報告されている。溶媒抽出法では、ビスマチオールII<sup>38</sup>やジチオカルバメート<sup>39,40</sup>などのSe抽出試薬を使用する方法であり、有害とされる有機溶媒を使用している。一方、固相抽出法は、高い分離効率と操作が簡便という利点があることから、多くの有機固体<sup>41</sup>、無機固体<sup>42-44</sup>、および有機-無機複合材料<sup>45,46</sup>がSe吸着剤として開発されてきた。無機固体の中で、天然鉱石は有害元素除去のための有望で低コストな吸着剤として最も広く研究されている<sup>47</sup>。中でも、シュベルトマナイトは、AsとSeを吸着できる有名な天然鉱石である<sup>48-50</sup>。

天然鉱石に加えて、人工無機固体も潜在的吸着剤としての可能性がある。たとえば、鉄鋼生産工程で副生される鉄鋼スラグは、安定した生産量とよく知られた組成を有する人工無機固体である。鉄鋼スラグは高炉スラグと製鋼スラグに分類される。高炉スラグは完全に再利用されるが、製鋼スラグは完全な再利用やリサイクルは達成されていない。製鋼スラグの新機能発現によるリサイクル率の向上が求められている。

高炉スラグは3 mol l<sup>-1</sup> NaOH水溶液で処理することで、Cs吸着能が創成されることが報告されている<sup>51</sup>。今回、製鋼スラグをH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で処理することで、Se(IV)吸着機能が発現することを見出した。特に、0.18~0.20 mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の処理により最大の吸着性能を示した。

#### 3.3.1 実験

##### 3.3.1.1 試薬

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は関東化学製超高純度グレードを使用した。原子吸光分析には、Se標準液（1000 mg l<sup>-1</sup>、関東化学製）を使用した。超純水は、Millipore Elix Advantage 5システムとOrganoPURELAB Ultra Ionicシステムで精製した水（>18 MΩ cm）を使用した。

スラグ試料は、ジルコニア乳鉢で粉碎し、75  $\mu\text{m}$  未満に、乾燥させたものを供した。Table 3.3.1.1.1 に使用したスラグの化学組成を示す。

Table 3.3.1.1.1 Contents of elements in various steel making slags

	(wt%)			
	Steel making slag No.1*	No.2	No. 3	No. 4
O*	39	39	41	40
Ca	26	28	33	27
Fe	18	18	14	14
Si	5.9	5.9	5.3	7.4
C	2.8	2.4	2.7	2.4
Al	2.6	1.4	0.65	1.5
Mn	2.4	2.4	1.1	4.6
Mg	2	1.9	1.1	1.6
P	0.81	0.94	1.1	1.4
Ti	0.28	0.26	0.093	0.56
Cr	0.18	0.14	0.19	0.21
V	0.091	0.2	0.066	0.12
S	0.051	0.031	0.067	0.026

The values were determined by XRF.

\* Content of oxygen is estimated by subtracting the contents of other elements from 100 %.

### 3.3.1.2 装置

溶液中の Se は、島津製作所製 HVG-1 水素化物発生器を備えた ICPS-7500 ICP-AES で定量した。測定波長は 196.026 nm とした。pH メーターは堀場製作所製 F-53 を使用した。蛍光 X 線分析装置 (XRF) と X 線回折分析装置 (XRD) は、それぞれ、リガク製 ZSX Primus II と RINT-2100 を使用した。

### 3.3.1.3 硫酸によるスラグ処理方法

製鋼スラグは以下の方法で処理した。300 ml 三角フラスコにスラグ 5.0 g と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 (250 ml、0.03~0.30 mol l<sup>-1</sup>) を入れ、室温で 24 時間攪拌した。懸濁液を数分間静置し、デカンテーションにより上澄みを廃棄した。残渣に水 250 ml を加え、10 分間攪拌した。攪拌後、懸濁液を数分間静置し、上澄み液を廃棄した。この操作を、 $\text{BaSO}_4$  沈殿法によって

上澄みに硫酸イオンが検出されなくなるまで繰り返した。上記操作で処理したスラグは、No.5C 濾紙で濾過して分離し、フィルターと一緒に 60 °C で 24 時間オーブン乾燥した。乾燥したスラグはジルコニア乳鉢で粉碎し、デシケーター内で保管した。

#### 3.3.1.4 スラグへの Se 吸着操作

50 ml の遠心分離管に、処理済みスラグ 0.10 g と Se(IV)溶液 (40 ml、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) を入れた。はじめに 185 rpm で 42 時間振とうさせた後、2500 rpm で 10 分間遠心分離した。pH 測定後、混合物を 0.45  $\mu\text{m}$  のセルロースメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の Se の濃度を測定した。

### 3.3.2 結果と考察

#### 3.3.2.1 硫酸によるスラグ処理

各種試薬により製鉄スラグの処理を検討した。NaOH で処理した高炉スラグは Cs 吸着が可能となったが、この処理ではスラグに Se(IV)吸着効果はない。一方、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理した製鋼スラグは Se(IV)を吸着し、HCl または  $\text{HNO}_3$  での処理ではスラグが溶解した。

$\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ) は、Se(IV)吸着性能に強く影響し、特に、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.18 \sim 0.20 \text{ mol l}^{-1}$  のとき一部のスラグで Se(IV)吸着能が発現した (Fig.3.3.2.1.1)。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理したすべての製鋼スラグが Se(IV)吸着効果を発現していないことから、Se(IV)吸着能の発現は、スラグの特性に大きく依存されると推定した。

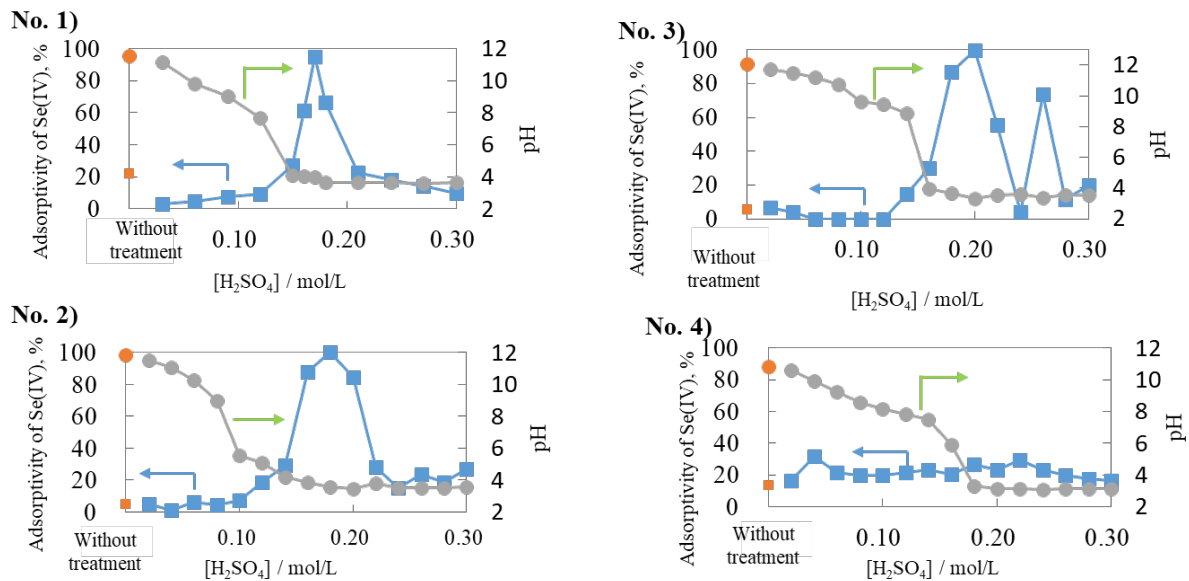


Fig.3.3.2.1.1 Effect of concentration of sulfuric acid in a treatment solution on Se(IV) adsorptivity of the treated slags and pH equilibrated for Se(IV) adsorption.

Experimental conditions are as follows;

the slag added is 0.1 g, volume of solution is 40 ml, initial concentration of Se(IV) is  $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , and shaking time is 42 h.

Fig.3.3.2.1.1 に、24 時間平衡化後の溶液 pH に対する  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  の影響を示す。対照として製鋼スラグの 24 時間平衡化後に得られた pH 値を併せて示す。初期の高い pH 値は、製鋼スラグ中の CaO や MgO などの塩基性成分の存在に起因するものである。 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  が大きくなるにつれて、溶液の pH は約 4.0 まで低下するが、高い ( $>0.2 \text{ mol l}^{-1}$ ) 濃度領域では、スラグ中のリン酸塩などの緩衝成分の存在により、pH の低下が抑制される。処理されたスラグは、溶液の pH が約 4.0 になると、Se(IV) を吸着する能力を有するが、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) > 0.2 \text{ mol l}^{-1}$  では、Se(IV) 吸着サイトが破壊され吸着能が低下した。

興味深いことに、スラグ No. 3 では、Se(IV) 吸着効果は  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.225 \text{ mol l}^{-1}$  で一時的に低下したが、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  が、約  $0.25 \text{ mol l}^{-1}$  で吸着能が回復する。スラグ No. 1 を 12 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  含む  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液で処理した場合にも同様の挙動であり、スラグ上に 2 種類の吸着サイトが形成されることが示唆される。これらのサイトの存在量は  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  に依存することが推察された。また、以下の実験では、主にスラグ No. 1 を使用して調査した。

$\text{H}_2\text{O}_2$  は、As(III) 吸着鉱石としてよく知られているシュベルトマナイトの Cr(VI) 吸着サイトの構造に影響を与えることが知られている。そこで、 $\text{H}_2\text{O}_2$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理したスラグによる Se(IV) 吸着効果に対する  $\text{H}_2\text{O}_2$  含有量の影響を調べた。結果を Fig.3.3.2.1.2 に示す。スラグ No. 1 への  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加により、Se(IV) 吸着能が向上し、Se(IV) の吸着能が現れる  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  範囲が広がった。これは、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  によってスラグ中の Fe が溶解する。さらに



溶解によって生じた Fe(II)が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によって Fe(III)に酸化され、シュベルトマナイトと同様の Se(IV)吸着サイトが生成されることを示唆している。

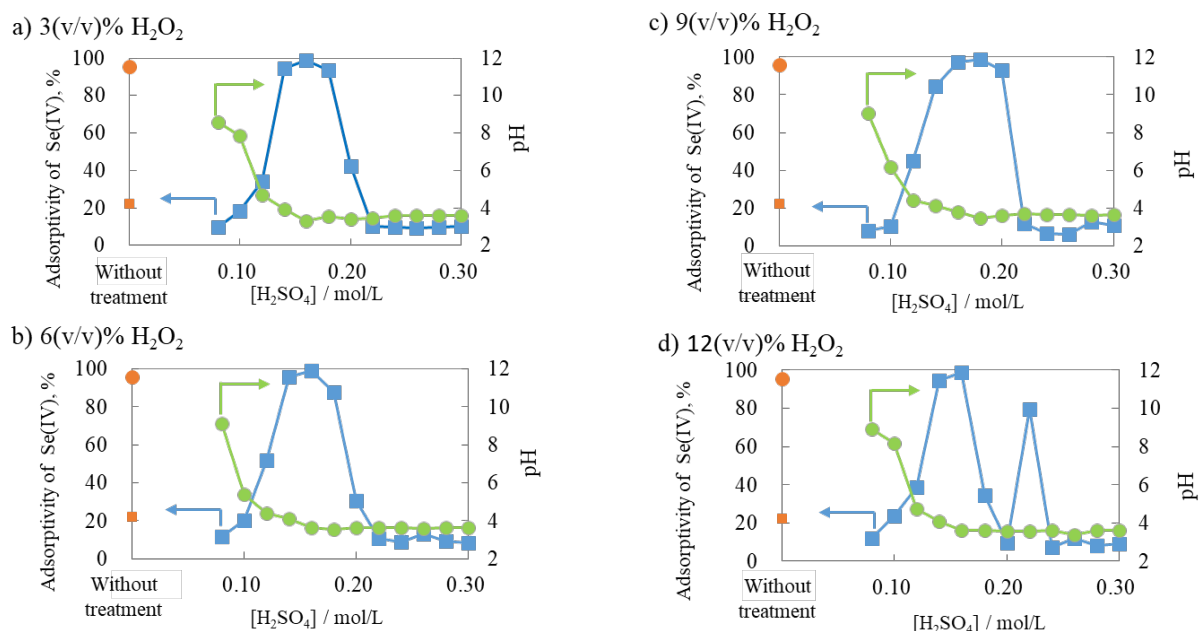


Fig.3.3.2.1.2 Effects of concentration of sulfuric acid and hydrogen dioxide in a treatment solution on Se(IV) adsorptivity of the treated slags.

Experimental conditions are as follows;

slag(No. 1) added is 0.1 g, volume of solution is 40 ml, initial concentration of Se(IV) is  $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , and shaking time is 42 h.

### 3.3.2.2 スラグの化学組成に対する硫酸濃度の影響

Fig.3.3.2.2.1 に、スラグ化学組成に対する  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  の影響を示す。これは、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  の増加に伴い、スラグ中の S は増加し、Ca は最初に減少し、その後増加することがわかる。 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0.1 \text{ M}$  での Ca 含有量のわずかな減少は、スラグ中の Ca の溶解に起因し、高濃度領域での Ca の増加は、スラグへの  $\text{CaSO}_4$  の析出であると推察した。一方、Fe は、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  の増加とともに単純に減少した。スラグの主成分である O、Ca、Fe、S 量の変化は、Se(IV) の吸着プロファイルとは関係がなく、これらの元素が Se(IV) の吸着に直接影響しないことがわかった。一方、スラグ中の微量成分である P は、Fig.3.3.2.2.2 に示すように、Se(IV) 吸着プロファイルと相関がみられた。より正確には、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0.2 \text{ M}$  での Se(IV) 吸着能の低下に P 量との相関が見られることから、P が Se(IV) 吸着サイトの形成に関与している可能性が示唆された。

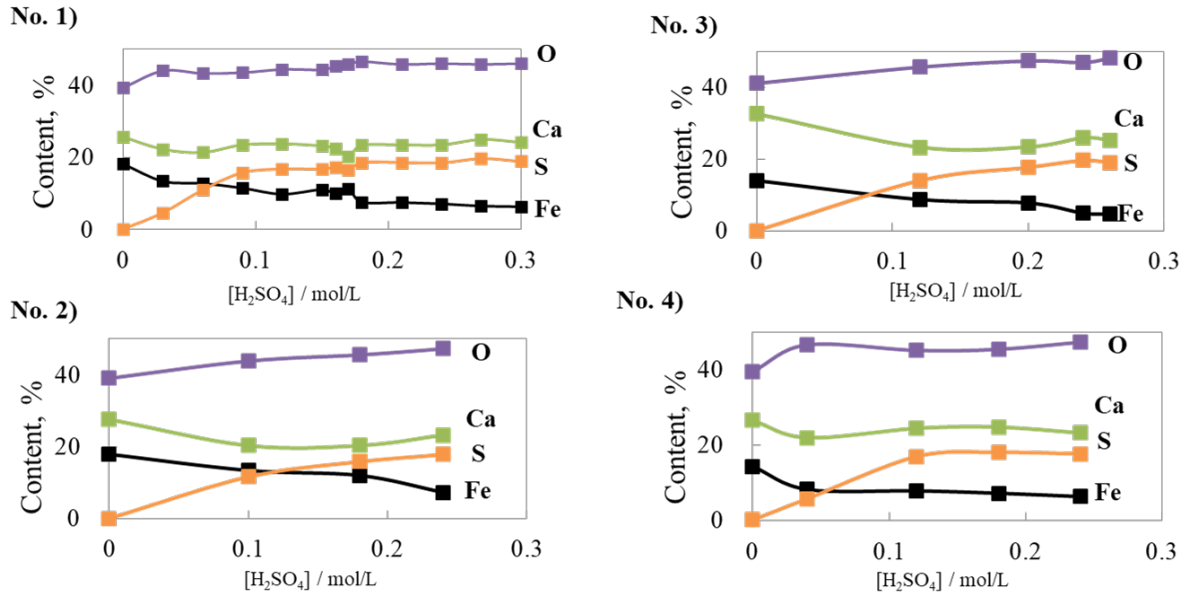


Fig.3.3.2.2.1 Effect of concentration of sulfuric acid in a treatment solution on the contents of sulfur, iron, calcium, and oxygen in the treated slags. Each content of the element was determined by XRF.

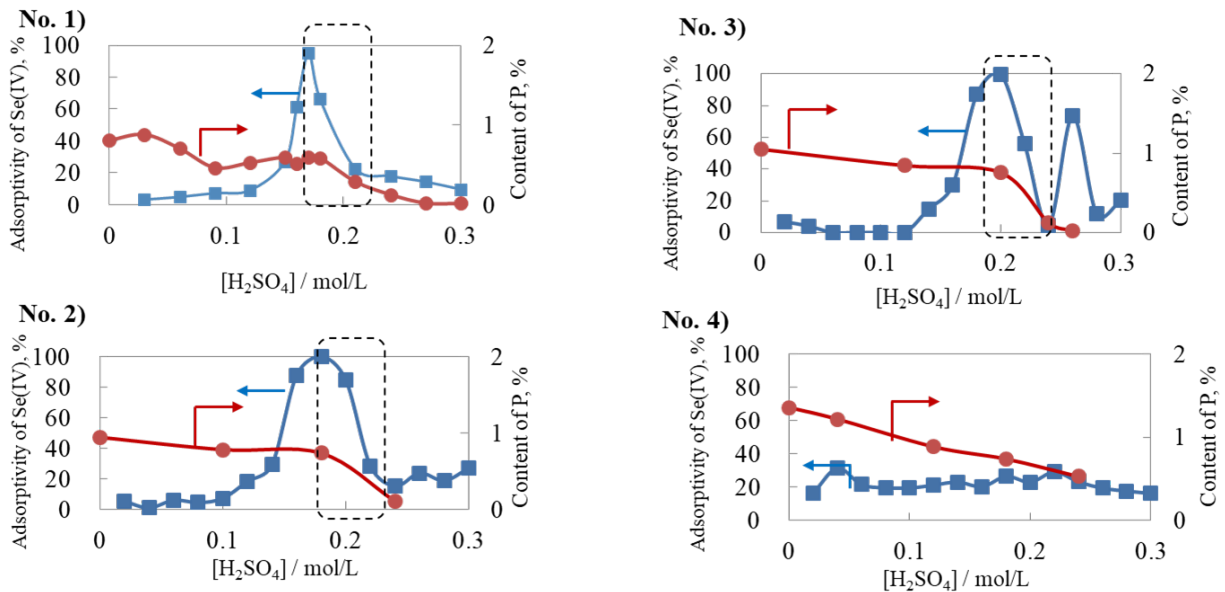


Fig.3.3.2.2.2 Relationship between adsorptivity (close square) of Se(IV) and content of phosphorus (close circle) as a function of concentration of sulfuric acid.

Experimental conditions are as follows; slag added is 0.1 g, volume of solution is 40 ml, initial concentration of Se(IV) is  $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , shaking time is 42 h.

The dotted square in No. 2 clearly denotes a relationship between changes in both profiles.

### 3.3.2.3 硫酸処理スラグのキャラクタリゼーション

硫酸処理によって得られたスラグを XRD 測定し、結晶構造解析を行った。スラグ No. 1 の XRD パターンを Fig.3.3.2.3.1 に示す。未処理スラグはアモルファス構造が主であり、 $2\theta = 18.1^\circ$  に回折ピークが現れているが、ピークの同定はできなかった。一方、硫酸処理スラグは、いくつかの強いピーク出現していた。これは、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  による処理で、溶解とスラグへの再析出していることを表している。処理スラグのピークはいいかのようにアサインされた： $2\theta = 11.6^\circ$  ( $\text{CaSO}_4$ )、 $20.7^\circ$  ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、 $23.3^\circ$  (ヒドロキシアパタイト)、 $29.1^\circ$  および  $40.0^\circ$  (シュベルトマナイト)、 $43.3^\circ$  および  $43.6^\circ$  (ヒドロキシアパタイト)。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  への  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加は、処理されたスラグの XRD パターンにはほとんど影響しない。上述のヒドロキシアパタイトの生成は、 $\text{Se(IV)}$  吸着サイトの形成における P の関与を示している。

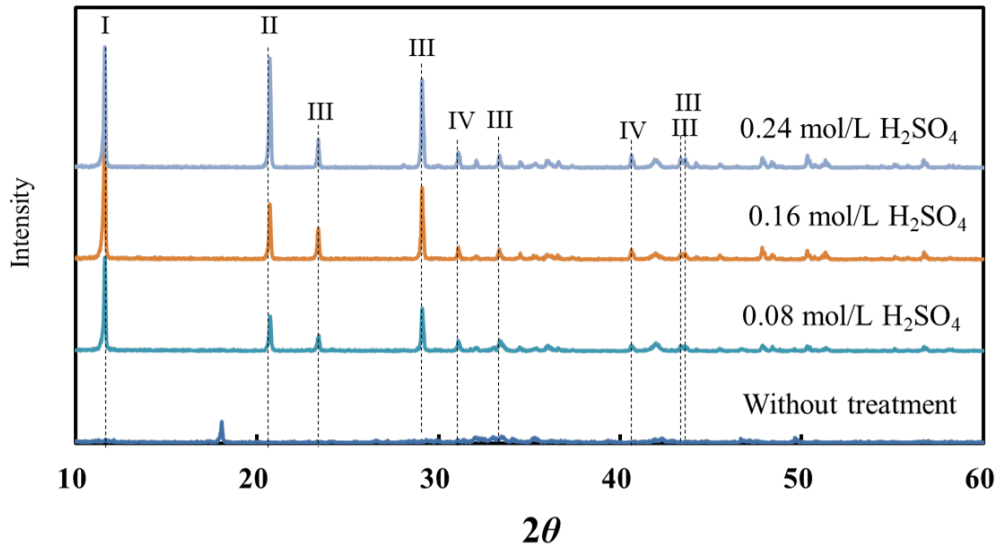


Fig.3.3.2.3.1 XRD patterns of steelmaking slags treated with sulfuric acid.

Possible assignments are as follows: I,  $\text{CaSO}_4$ ; II,  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; III, hydroxyapatite; IV, schwertmannite

処理スラグの粒子形態と表面構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。Fig.3.3.2.3.2 に示すように、未処理スラグは破碎粒子、処理スラグは板状または棒状で滑らかな平面であることから、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  処理で、溶解後に再析出したことが確認できた。Fig.3.3.2.3.2 で観察された処理スラグの粒子サイズは、粉碎直後の  $75 \mu\text{m}$  よりもはるかに小さく、元のスラグが溶解されていることを示している。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加は、スラグの表面構造に影響しない。これらの結果から、処理スラグ中に見られる  $\text{CaSO}_4$  を主成分とするシュベルトマナイトとヒド

ロキシアパタイトが Se(IV)の吸着性能を大きく左右すると結論できた。

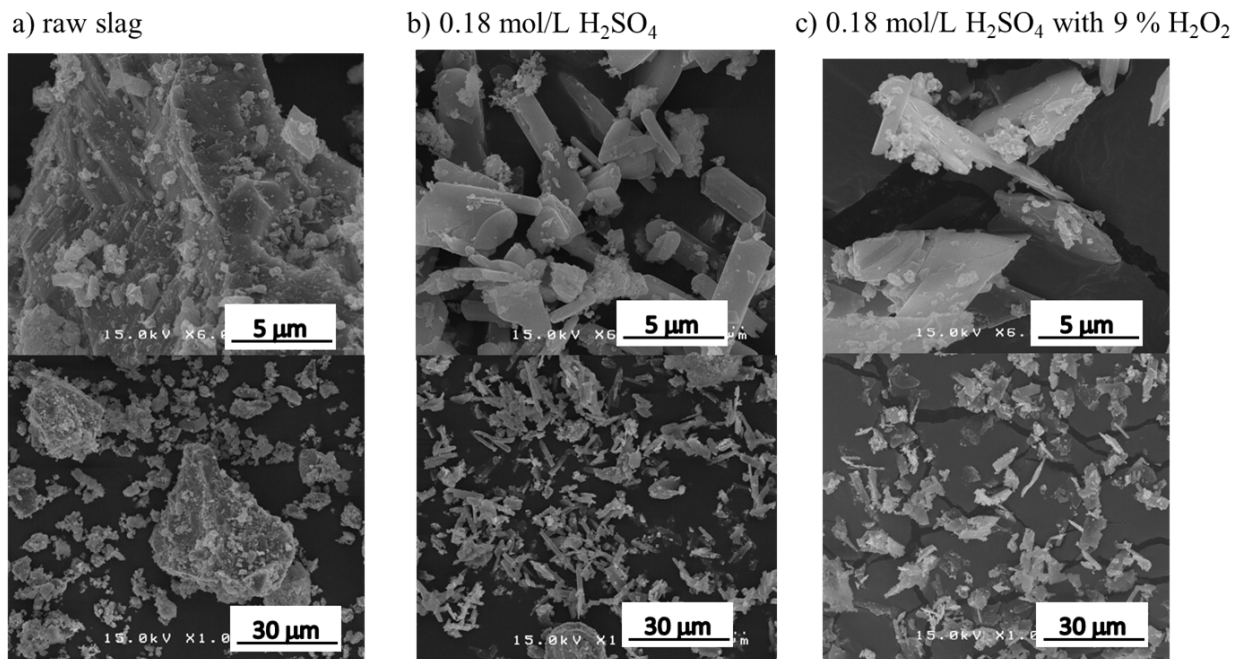


Fig.3.3.2.3.2 SEM images of steelmaking slags No. 1 treated with sulfuric acid and sulfuric acid with hydrogen peroxide.

0.18 mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で処理されたスラグの細孔径分布を、Brunauer-Emmett-Teller法で測定したところ、スラグ No. 1は、比表面積 30.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であり、平均直径 2.4 nm の微細孔を含んでいることがわかった。

#### 3.3.2.4 Se(IV)吸着への平衡溶液の pH の影響

一般に、無機イオンの吸着挙動は、平衡化された溶液の pH によって支配される。Fig.3.3.2.4.1 に、Se(IV)吸着率に対する pH の影響を示す。酸性領域の pH は酢酸緩衝液を使用して調整し、塩基性範囲の pH はアンモニア緩衝液を使用して調整した。スラグ自身が持つ強力な緩衝作用により、5~8 および 9~10 の範囲で pH を制御できなかった。また、硫酸処理スラグを緩衝成分なしで水に添加した場合は、pH は 4.0 であった。処理スラグは酸性条件下 (pH < 5.0) で 100 % の Se(IV)を吸着したが、塩基性条件下での Se(IV)の吸着率は平衡溶液の pH に大きく影響された。ただし、前述の原因により塩基性領域では平衡溶液の pH を正確に制御できなかったため、定量的な研究を行うことができなかった。

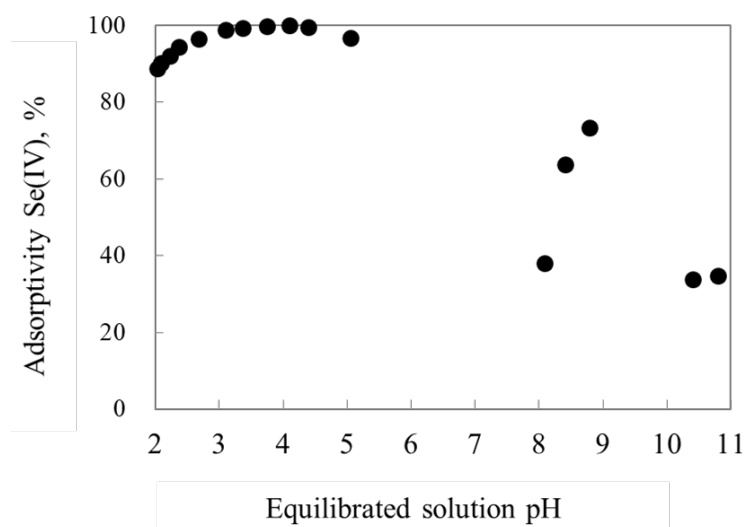


Fig.3.3.2.4.1 Effect of solution pH equilibrated on adsorption of selenium with steel making slag No. 1 treated with  $0.16 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  containing 6 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Experimental conditions are as follows; adsorbent is 0.1 g, volume is 40 ml, concentration of Se is  $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , and shaking time is 42 h.

3.3.2.3 で述べたように、XRD 測定により、処理スラグには Se(IV)と As(III)を吸着するシュベルトマナイト相が存在することが明らかとなった。シュベルトマナイトへの As 吸着メカニズムを考慮すると、Se(IV)は、Fe(III)水酸化物クラスター内の硫酸イオンとのイオン交換によりシュベルトマナイトに組み込まれると想定される。

### 3.3.2.5 Se(IV)吸着特性評価

処理スラグによる Se(IV)吸着特性について、吸着等温線による解析をおこなった。 $\text{H}_2\text{O}_2$ を含む  $0.18 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ で処理したスラグの吸着等温線とこれらの等温線のラングミュア解析を Fig.3.3.2.5.1 に示す。ラングミュア解析により、吸着サイトの量と吸着定数を推定した。フレンドリッヒ解析では、ラングミュア解析よりもわずかに優れた相関係数が得られたが、ラングミュアモデルは、処理スラグの表面での Se(IV)のイオン交換が考慮されるが、フレンドリッヒモデルは多層吸着を考慮しており、イオン交換吸着モデルの解析には適していない。

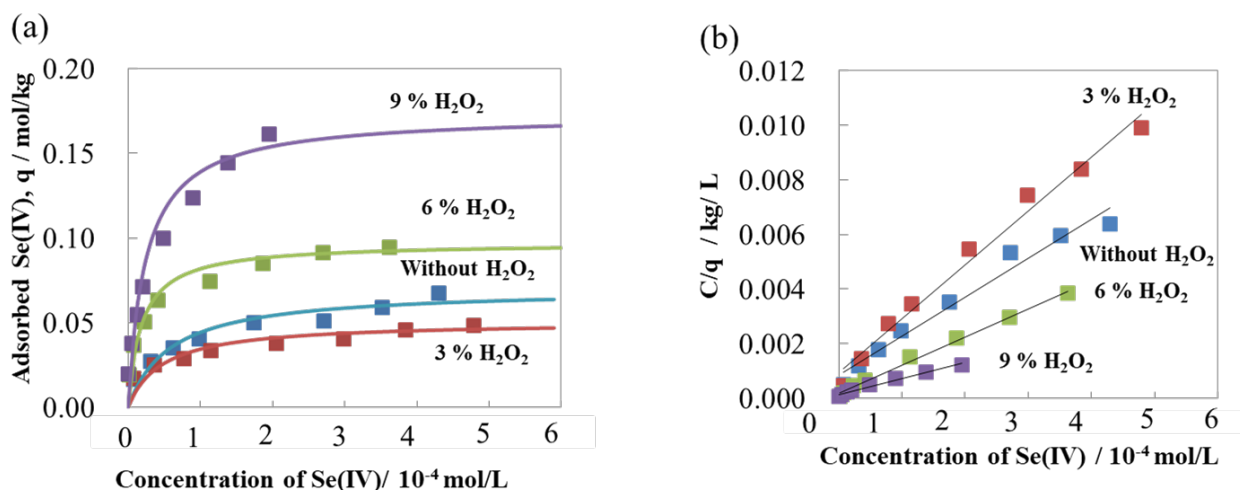


Fig.3.3.2.5.1 a) Adsorption isotherms of Se(IV) on steel making slag No. 1 treated with  $0.18 \text{ mol l}^{-1}$  sulfuric acid with hydrogen peroxide and b) their plots of Langmuir analyses. Experimental conditions are as follows; adsorbent is 0.1 g, volume is 40 ml, concentration of Se is  $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , shaking time is 42 h, temperature is  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , and pH is 3.5.

ラングミュア式を、(1) 式に示す。

$$C/q = C/Q_{\text{max}} + K/Q_{\text{max}} \quad (1)$$

ここで、 $C$  は溶液中の Se(IV) の平衡濃度 [ $\text{mol l}^{-1}$ ]、 $q$  はスラグに吸着された Se(IV) 量 [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]、 $Q_{\text{max}}$  はスラグ上の Se(IV) の飽和量 [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]、 $K$  は Se(IV) の吸着の平衡定数である。Fig.3.3.2.5.1(8b) に、 $C/q$  対  $C$  のプロットを示す。 $Q_{\text{max}}$  と  $K$  は、Fig.3.3.2.5.1(8b) の線形曲線の傾きと切片から推定した。Table 3.3.2.5.1 に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量を変化させて  $0.18 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液で処理したスラグ No. 1 で得られた結果をまとめた。興味深いことに、3 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理したスラグの吸着等温線は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を含まない  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理したスラグの吸着等温線よりも低い。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量に伴い、吸着定数は増加 (Table 3.3.2.5.1) していることから、 $\text{H}_2\text{O}_2$  はより強い吸着サイトの形成を促進させる効果があることを示している。上述のように、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の存在は溶解した Fe(II) を Fe(III) に酸化させ、Se(IV) 吸着サイトの形成に関与する。最小の吸着容量は、Fig.3.3.2.5.1(8b) に図示した等温線と一致して、3 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理したスラグであった。おそらく、Fe(III) を含む吸着サイトの形成は、Fe(III) を含まないサイトの形成と競合している可能性がある。

Table 3.3.2.5.1 Adsorption constants and amounts of saturated adsorption sites of steel making slag No. 1 analyzed by Langmuir equation

Treatment condition	Qmax / mol/kg	K / L/mol
0.18 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.07	1.7 × 10 <sup>4</sup>
0.18 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +3wt%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.05	2.1 × 10 <sup>4</sup>
0.18 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +6wt%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.10	5.3 × 10 <sup>4</sup>
0.18 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +9wt%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.17	4.1 × 10 <sup>4</sup>

Data from Fig.3.3.2.5.1 were calculated.

### 3.3.3 まとめ

製鋼スラグの Se(IV)吸着能は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で処理することによって創成された。Se(IV)吸着は、0.18~0.20 mol l<sup>-1</sup> の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液による処理で発現した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加は、Se(IV)吸着の効率を向上させる。処理スラグの XRD 測定により、スラグ上へのシュベルトマナイトおよびヒドロキシアパタイト相の形成が認められた。シュベルトマナイトおよびヒドロキシアパタイト相が Se(IV)吸着サイトとなっている可能性を明らかにした。また、ラングミュアモデルを用いて、硫酸で処理したスラグへの Se(IV)吸着特性（吸着容量および吸着定数）を決定した。

(参考文献)

- 1) JIS G 5015:2018 : 道路用鉄鋼スラグ (2018)
- 2) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔 : 鉄と鋼, 64 (1978), 1558
- 3) 水渡英昭, 横幕豊一, 林田由美子, 高橋愛和 : 鉄と鋼, 63 (1977), 2316
- 4) 佐々木稔, 新井田有文, 大槻孝, 土屋桂, 長尾由一 : 鉄と鋼, 68 (1982), 641
- 5) 製鋼スラグの安定性評価方法に関する試験報告書, 日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会製鋼スラグ専門委員会, (1981), 37
- 6) 鉄鋼スラグ中フリーCaO のキャラクターゼーション技術の標準化最終報告書, 日本鉄鋼協会, 東京, (2013)
- 7) 乾道春, 織田正和, 田中龍彦 : Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 19 (2014), 569
- 8) 西之原一平, 加瀬直樹, 丸岡敬和, 平井昭司, 江場宏美 : 鉄と鋼, 99 (2013), 552
- 9) 田仲圭, 成田正尚, 渡辺和典 : 鉄と鋼, 100 (2014), 1386
- 10) 藤岡裕二, 相本道宏, 西藤将之 : CAMP-ISIJ, 22 (2009), 683
- 11) P.Aryunan, A.Kumar : Cem. Conc. Res., 24 (1994), 343

- 12) 金橋康二, 相本道宏 : 鉄と鋼, 99 (2013), 543
- 13) 西藤将之, 藤岡裕二, 相本道宏 : 日本分析化学会年会講演要旨集, 62 (2013), 3120
- 14) J.H.Yu, X.Wu : Fenxi Huaxue, 26 (1998), 1075
- 15) 前川静弥, 海老原三代重 : 分析化学, 6 (1957), 715
- 16) 前川静弥 : 鉄と鋼, 55 (1969), 381
- 17) 堤直人, 北野吉幸, 加藤敏朗 : ふえらむ, 17 (2012) 539
- 18) 高木正人 : J. Soc. Inorg. Mater., Jpn., 301 (2002), 531
- 19) M.Fujiwara : Nippon Enerugi Gakkaishi, 81 (2002), 98.
- 20) スラグの有効利用に関する基礎研究部会 : 鉄と鋼, 65 (1979), 1787
- 21) 中原勝, 松林伸幸 : ぶんせき, 7 (2004), 399
- 22) S., Richard Lee, Jr., 猪股宏, 荒井康彦 監修:超臨界流体のすべて, テクノシステム, 東京, (2002), 131
- 23) 佐古猛 編著 : 超臨界流体, アグネ承風社, 東京, (2001), 4
- 24) 鈴木明, 中村忠 : 造水技術, 24 (1998), 25
- 25) 鈴垣裕志, 伊藤新治, 鈴木明, 町田茂 : 用水と廃水 44 (2002), 885
- 26) 横山誠二, 鈴木玲人, 伊崎昌伸, 梅本実 : 鉄と鋼, 95 (2009), 434
- 27) 伊藤真明, 森田一樹 : 鉄と鋼, 91 (2005), 421
- 28) 二塚貴之, 桑田清輝, 三木貴博, 長坂徹也, 日野光元 : 鉄と鋼, 89 (2003), 382
- 29) H. He, H. Suito : ISIJ Int., 42 (2002), 132
- 30) NIST Standard Reference Data : Thermophysical Properties of Fluid Systems, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed 2021-1-17)
- 31) J.W. Tester, H.R. Holgate, F.J. Armellini, P.A. Webley, W.R. Killilea, G.T. Hong, H.E. Barner : ACS Symp. Ser., 518 (1993), 35
- 32) 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 岩澤康裕 編, 丸善, 東京, (2004), II-149
- 33) J.T. Rotruck, A.L. Pope, H.E. Ganther, A. B. Swanson, D.G. Hafeman, W.G. Hoekstra : Science, 179 (1973), 583
- 34) C.K. Chow, C.J. Chen : J. Nutr., 110 (1980), 2460
- 35) L. Luciá, V. Vierá, B. Jelá : Toxicology, 227 (2006), 1
- 36) C. B. Tabelin, A. H. M. Basri, T. Igarashi, T. Yoneda : Water Air Soil Pollut., 223 (2012), 4153
- 37) A. Król, K. Mizerna, M. Bożym : J. Hazard. Mater., 384 (2020), 121502
- 38) H. Yoshida, M. Taga, S. Hikime : Bunseki Kagaku, 14 (1965), 1109
- 39) J-M. Lo, C.-C. Lin, S.-J. Yeh : Anal. Chim. Acta, 272 (1993), 169
- 40) A.K. Malik, A.L.J. Rao : Talanta, 37 (1990), 1205
- 41) K. Hagiwara, Y. Koike, M. Aizawa, T. Nakamura : Anal. Sci., 34 (2018), 1309
- 42) Y. Zhang, B. Chen, S. Wu, M. He, B. Hu : Talanta, 154 (2016), 474
- 43) K. Kocot, R. Leardi, B. Walczak, R. Sitko : Talanta, 134 (2015), 360
- 44) H. Abdolmohammad-Zadeh, A. Jouyban, R. Amini, G. Sadeghi : Microchim. Acta, 180



(2013), 619

45) K. Huang, K. Xu, W. Zhu, L. Yang, X. Hou, C. Zheng : *Anal. Chem.*, 88 (2016), 789

46) M. Llaver, E. A. Coronado, R. G. Wuilloud : *Spectrochim. Acta, B*, 138 (2017), 23

47) R. K. Behera, K. Rout, B. Nayak, N. N. Das : *Adsorp. Sci. Technol.*, 30 (2012), 867

48) K. Khamphila, R. Kodama, T. Sato, T. Otake : *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, 5 (2017), 90

49) M. Takada, K. Fukushi, T. Sato, T. Yoneda : *Nendo Kagaku*, 47 (2008), 255

50) Z. Zhang, G. Guo, X. Li, Q. Zhao, X. Bi, K. Wu, H. Chen : *J. Hazard. Mater.*, 367 (2019), 520

51) 上原伸夫, 平子大彰, 山口東洋司, 花田一利, 藤本京子 : *分析化学*, 66 (2017), 809

## 第4章 結言

日本では1800年代に高炉法による鉄鋼生産が本格化し、それ以後、現在に至るまで日本の鉄鋼製品の主流の製造方法として鉄鋼業を支えている。鉄鋼業における主力製品は自動車用、家電用、造船、建材用の鋼板、鋼材であり、これら鉄鋼製品は必要不可欠な材料として定着している。鉄鋼製品の高機能化・高付加価値化研究のためには鉄鋼中に微量含まれている成分の真の効果を見極めることが重要である。新規鉄鋼材料の開発研究の進展には、鉄鋼中に含まれる極微量成分を高精度・高感度に定量する方法の確立が重要である。

一方、鉄鋼製品の製造過程では石灰(CaO)とシリカ(SiO<sub>2</sub>)を主成分とする鉄鋼スラグが副生され、路盤材、コンクリート用粗骨材、セメント原料、肥料等に使用されており、やはりこれらの製品も我々の生活になくてはならないものとなっている。鉄鋼製品同様に鉄鋼スラグに含まれる成分の含有量はスラグの品質管理上重要である。さらに、鉄鋼スラグの新たな機能開発は鉄鋼スラグの利材化を促進し、持続可能な社会の実現に資する。

鉄鋼製品、鉄鋼スラグ製品の高度利用化に伴い、その製造プロセスも発展しており、それに応えるための分析技術は、鉄鋼製造プロセスの開発、製造現場での安定操業、品質の管理や保証などに不可欠な基盤技術として支えてきた。

本論文では、溶液化学を基礎とする分離・濃縮およびそれらを利用した分析技術に基づいて、鉄鋼中微量元素分析方法の高性能化および鉄鋼スラグの機能開発について検討した。

第1章では、本論文の背景と目的について述べた。

第2章では、鉄鋼材料の分析・評価に関する研究に関する検討結果を述べた。従来技術では困難であった鉄鋼材料中に $\mu\text{g g}^{-1}$ からサブ $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルでしか含まれない極微量分析法の開発について検討した。これを達成するために、「微量分析に適した試料分解法」「マトリックスからの目的元素の分離法」および「高感度検出法」の最適化を行った。「微量分析に適した試料分解法」については、試料調製時の汚染低減を目的として試料の分解からマトリックス分離などの前処理までを1本の試験管内で行う試験管分解法を開発し、その有用性を明確化した。特に、通常酸では溶液化が困難とされる難分解性化合物形成元素については、マイクロ波加熱と外部加熱を用いた2種類の加圧分解法の適用を検討した。「マトリックスからの目的元素の分離」については、4-メチル-2-ペンタノンを用いる溶媒抽出法およびフッ化水素酸を用いた陰イオン交換分離法による鉄の除去法を開発し、合わせて30元素以上の不純物分析を可能にした。これらの手法では分析が困難な鋼中ケイ素とリンの定量には、ケイ素をモリブドケイ酸、リンをモリブドリン酸としてデキストランゲルに選択的に吸着して鉄マトリックスから分離し、ICP-MSでモリブデンを測定することにより、ケイ素及びリンを高感度に測定できる個別の分析方法を開発した。「高感度検出法」としては、多元素を同時に分析可能でありかつ一番高感度な手法ではあるものの、これまで鉄鋼分析への適用例が少なかった誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の適用を検討した。ICP-MSの適用により、鉄鋼分析においても同位体分析法が有効であることを明らかにした。これらの検討により、鉄鋼中の $\mu\text{g g}^{-1}$ からサブ $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルのアルミニウム、クロム、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンはじめとする30元素以上の微量元素を高感度かつ同時に分析できる手法を開発することに成功した。また、酸難分解性化合物形成元素の定量では、

マイクロ波加熱と外部加熱を用いた 2 種類の加圧分解法で鉄鋼試料および鋼中から抽出した酸化物を分解・溶液化し、ICP-MS および ICP-AES で測定する方法により、鉄鋼中  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベル以下の Al、Ca 等難分解性化合物形成元素の全量および酸化物を迅速かつコンタミネーションフリーの分解および定量が可能となることを明らかにした。

第 3 章では、鉄鋼スラグを高温高压水および酸処理を行い、鉄鋼スラグ構成成分の溶出挙動の調査と吸着材としての鉄鋼スラグの効能を検討した。製鋼スラグ中の free-MgO 分析法を開発し、 $\text{I}_2$  添加エチレングリコール溶解法と熱重量測定を組み合わせにより free-MgO 量が求められることを明らかにした。本技術は、鉄鋼スラグのエージング処理条件の検討や鉄鋼スラグの出荷判定基準の指標などへ適用可能である。また、高温高压水を用いる水熱処理による鉄鋼スラグの処理効果について検討した。イオン積が最大となる処理温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$  において最も効果的な処理が可能であることを明らかにし、鉄鋼スラグ中のイオウ成分をほぼ完全に溶出させることに成功した。さらに、製鋼スラグを  $0.18\sim 0.20\text{ mol l}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  濃度で処理することにより、Se に対する吸着能力が発現することを見出した。この Se 吸着能の発現は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理したスラグ表層にシュベルトマナイトおよびヒドロキシアパタイト相が生成することによるものであることを明らかにした。

第 4 章は本論文の結言と今後の展望を述べた。

鉄鋼分野における分析技術は製品の高付加価値化や製造プロセスの進化に伴って発展してきた。鉄鋼材料の高機能化や製鉄プロセスの技術開発に伴い、鋼中の微量元素をコントロールする技術とその正確で高精度な分析技術が重要となる。とりわけ微量元素分析を含む湿式化学分析は、すべての分析技術の基準であり、非常に重要な技術であると自負しており、本論文での検討および結果はその一例である。湿式化学分析は、熟練技術者の減少が懸念されているが、鉄鋼プロセスおよび研究開発を支える上で確実に技能伝承していかなければならない技術である。さらに技術の発展のためには、最先端の分析技術や異分野で用いられている手法を積極的に取り入れる必要がある。

本論文では鉄鋼製造プロセスで生産される鉄鋼製品、鉄鋼スラグに関して、溶液化学を基礎とする分離・濃縮およびそれらを利用した分析技術に基づく研究についての検討結果を述べた。鉄鋼製造プロセスでは原料として、鉄鉱石、石炭・コークス、石灰石などを用いられている。近年、良質な原料の枯渇と原料・燃料価格の高騰が顕著となっており、原料の高度利用のための分析化学の見地からの研究開発を進展させる必要がある。このように鉄鋼業において分析技術の関わる領域は広範であり、鉄鋼業の永続的な発展のために、それを支える基盤技術として今後も検討、開発を進めていきたい。

また、近年一層、環境への意識が高まっており、鉄鋼業においても、鉄鋼製品、鉄鋼スラグに限らず、プロセス全体における水銀、鉛、カドミウムなどの環境負荷の物質収支データの明示や管理が求められてきている。環境をキーワードとして、より高度な分析技術の開発を目指す必要がある。

本論文での検討は、主にコリジョン、リアクションセルなどの多原子イオン生成抑制機構のない ICP-MS を用いたものである。2000 年代に多原子イオンの生成抑制機能であるコリ

ジョン、リアクションセルの搭載が一般的になり、さらに 2010 年代には ICP-MS/MS 装置が市場に登場し、高マトリックス溶液中の極微量成分分析にも適用可能となった。これらの装置を最大限活用することで、 $\mu\text{g g}^{-1}$  または  $\text{ng g}^{-1}$  レベルの成分を、マトリックス分離などの前処理を必要とすることなく、より簡便に分析できる可能性を秘めている。今後も高感度、高性能な分析装置が市場されると思われ、それらをいち早く活用していくのも分析技術の発展には重要な要素であると考えている。

## 謝辞

本論文は宇都宮大学大学院 工学研究科 教授 上原伸夫 先生のご懇切なるご指導のもとにまとめたものです。この論文をまとめるにあたり、同大学大学院 工学研究科 教授 江川千佳司 先生、同大学大学院 工学研究科 教授 飯村兼一 先生、同大学大学院 工学研究科 准教授 手塚慶太郎 先生には有益なるご助言とご指導をいただきました。ここに心より厚く御礼申し上げます。

また、本論文作成に関しては、JFE テクノリサーチ (株) 松岡才二 代表取締役、津山青史 相談役、藤本京子 取締役 (分析ソリューション本部長)、林宏優 取締役、岩瀬和哉 分析評価・解析センター長、並びに同前センター長 井田巖 氏 (現 (一社) 日本鉄鋼連盟) には終始変わらぬ激励とご支援をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究は 1991 年に川崎製鉄 (株) に入社以来、技術研究所 分析・物性研究センター、その後、JFE スチール (株) スチール研究所 分析・物性研究部、JFE テクノリサーチ (株) 分析ソリューション本部 分析評価・解析センター、宇都宮大学大学院 工学研究科において実施した研究成果をまとめたものです。その間、多くの上司の方より研究の機会と有益なご指導を賜りました。特に吉岡啓一博士 (現退職)、佐藤進博士 (現退職)、志村眞博士 (現退職) 千野淳博士 (現退職) の各氏には終始ご厚情あふれる研究指導をいただきました。また、賀嶋能久、猪瀬匡生、佐藤栄 (JFE スチール (株))、渡辺圭児 (JFE テクノリサーチ (株)) の各氏には共同研究者として多大なるご協力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。また、宇都宮大学大学院 工学研究科の稲川有徳 助教、渡辺駿氏にも共同研究者として多大なるご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

さらに本研究の遂行にあたり、多方面にわたってご協力をいただいた JFE スチール (株) スチール研究所および JFE テクノリサーチ (株) 分析ソリューション本部の皆様に厚く御礼申し上げます。