技術論文

水素化物生成-高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析による鉄鋼中のヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの同時定量

松本 明弘^{®1}, 大枝 淳能², 中原 武利²

Simultaneous determination of arsenic, bismuth, antimony and selenium in steels by high power nitrogen microwave induced plasma atomic emission spectrometry coupled with hydride generation technique

Akihiro MATSUMOTO¹, Atsuyoshi OHEDA² and Taketoshi NAKAHARA²

¹ Wakayama Industrial Technology Center, 60 Ogura, Wakayama-shi, Wakayama 649-6261

² Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai-shi, Osaka 599-8531

(Received 10 February 2003, Accepted 15 May 2003)

An annular-shaped high power nitrogen microwave induced plasma atomic emission spectrometry with the hydride generation method is described for the simultaneous determination of arsenic, bismuth, antimony and selenium in steels. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limits at As I 228.812, Bi I 223.061, Sb I 231.147 and Se I 196.026 nm lines were 7.80, 131, 14.50 and 28.99 ng/ml for arsenic, bismuth, antimony and selenium, respectively. The linear dynamic ranges for As, Bi, Sb and Se were 10 to 30000, 300 to 30000, 30 to 30000 and 100 to 30000 ng/ml in concentrations, respectively. The presence of several diverse elements was found to cause more or less a depressing interference with the proposed technique. Of the several pre-reductants examined, hydrochloric acid for antimony and selenium, and potassium iodide for arsenic were found to be the most preferable to reduce Sb(V) and Se(VI) to Sb(III) and Se(IV), and As(V) to As(III), prior to hydride generation, respectively. When arsenic, bismuth, antimony and selenium in steels were determined simultaneously, a large amount of Fe(III) in the solution caused a severe depressing interference, while the presence of Fe(II) showed little or no significant interference. Of the several interference-releasing agents examined, thiourea was found to be the most preferable to reduce Fe(III) to Fe(II). The concentrations of total arsenic, bismuth, antimony and selenium in steels were determined simultaneously by use of the standard additions method. The results obtained by this method were in good agreement with their certified values.

Keywords : high power nitrogen microwave induced plasma; atomic emission spectrometry; hydride generation method; simultaneous determination of arsenic bismuth antimony and selenium; steels.

1 緒 言

近年, 新しいタイプの高出力 (1 kW) の Okamoto 型キ

ャビティー¹⁾²⁾が開発された。当初, 質量分析のために開発された, このキャビティーを用いて得られるプラズマの大きな特徴には, 誘導結合プラズマ (ICP) と同様にドーナツ型のプラズマを形成することができるために, 従来の低出力 (200 W 以下) マイクロ波誘導プラズマ (MIP) では困難であった溶液試料エアロゾルの直接かつ連続導入が可能になったこと, アルゴン ICP と比較すると, 窒素を

¹ 和歌山県工業技術センター: 649-6261 和歌山県和歌山市小倉 60

² 大阪府立大学大学院工学研究科: 599-8531 大阪府堺市学園町 1-1

プラズマガスに用いることによってアルゴンに起因する干渉が起こらなくなることなどが挙げられる。また、窒素をキャリアーガスとプラズマガスとして用いることにより、ランニングコストを低く抑制することができる。最近、この高出力 (1 kW) 窒素 MIP (以下、高出力 N_2 -MIP と略記) の励起温度や電子密度の基礎的な研究が行われている³⁾⁴⁾。一方、高出力 N_2 -MIP を発光分光分析 (AES) の励起光源として用いられた例は少なく^{3)~9)}、更にこの高出力 N_2 -MIP-AES が実試料分析に応用された研究例はあまり見られなく^{10)~13)}、多元素同時定量については、著者らの報告に限られる¹⁴⁾¹⁵⁾。今回、分析対象元素としてヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンを選び、MIP 中に水素化物生成反応によって同時に発生した水素化ヒ素 (アルシン)、水素化ビスマス (ビスマチン)、水素化アンチモン (スチビン) 及びセレン化水素を連続的に導入して高出力 N_2 -MIP-AES によるヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの同時定量を行った。また、水素化物生成法と通常の溶液噴霧法とを比較した。更に本研究で開発した水素化物生成-高出力 N_2 -MIP-AES の 4 元素同時定量法を鉄鋼分析に応用した。

2 実 験

2.1 試 薬

ヒ素(III)の標準溶液は、三酸化二ヒ素 (和光純薬製特級 98%) を 1 M 水酸化ナトリウム溶液 25 ml に溶解後、4 M 塩酸 10 ml を加え、純水で希釈して調製した。ヒ素(V)の標準溶液は、五酸化二ヒ素 (Merck 製特級 99%) を純水で希釈して調製した。

ビスマス標準溶液は、ビスマス金属 (純度 99.999%) を 6.5 M 硝酸に溶解後、1.2 M 硝酸で希釈して調製した。

アンチモン(III)の標準溶液は、酒石酸アンチモンカリウム (和光純薬製特級 99.8%) を純水に溶解し、希釈して調製した。アンチモン(V)の標準溶液は、Fodor ら¹²⁾の方法を用いて、五塩化アンチモン (和光純薬製特級 90%) を 5% 塩酸と 0.5% 酒石酸を含む溶液に溶かして調製した。この標準溶液中の濃度を、先述のアンチモン(III)標準溶液を用いて溶液噴霧法による N_2 -MIP-AES で正確に決定した。

セレン(IV)の標準溶液は、二酸化セレン (和光純薬製特級 97%) を純水で溶かして調製した。セレン(VI)の標準溶液は、セレン酸ナトリウム (和光純薬製 1 級 97%) を純水で溶かして調製した。水素化物生成法の測定の際には、3.3 で後述する予備還元の場合を除き、ヒ素(III)、アンチモン(III) 及びセレン(IV) の標準溶液を純水で希釈して用いた。

水素化物生成反応の前に、ヒ素(V) からヒ素(III)、アンチモン(V) からアンチモン(III) 及びセレン(VI) から

セレン(IV) へ予備還元するのに塩酸、チオ尿素とヨウ化カリウムを用いた。また、鉄鋼の主成分である鉄による干渉を抑制するのにチオ尿素と L-アスコルビン酸を用いて検討した。

水素化物生成反応の還元剤として用いたテトラヒドロホウ酸ナトリウム ($NaBH_4$) 溶液は、試薬を純水に溶かし、水酸化ナトリウムで弱アルカリ性にして調製した。この溶液は測定の日ごとに調製して用いた。

その他の試薬は、有害金属測定用又は原子吸光分析用試薬を用いた。なお、試料の分解に用いた酸類は、試薬特級品を用いた。

標準試料の調製、試料分解や希釈に用いた純水は、すべて Milli-Q システム (日本ミリポア製) で製造した。

2.2 装置及び実験操作

本研究で使用した装置全体の概略を Fig. 1 に示し、主要な装置の型式及びメーカーを Table 1 に示す。自家製の水素化物発生装置をこれらと組み合わせて用いた。また、プラズマ中での測光位置の調整のために、マイクロ波電源 (マグネトロンを含む) (Fig. 1 中の B)、MIP キャビティー (h)、ネブライザーチャンバー (V) などは一体化されて、特注した可動台上に固定されている。この可動台を上下・前後に微動することによって、プラズマ中の測光位置を調整・最適化した。

水素化物生成反応の場合には、ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンを含む混合標準あるいは試料溶液と還元剤 ($NaBH_4$) 溶液をペリスタポンプ (Fig. 1 中の d) で連続的に送液・混合し、気-液分離器 (e) 内に窒素ガスを通気することによって同時に発生した各元素の水素化物を溶液マトリックスから分離し、ネブライザーチャンバー (V) のドレイン口から MIP (i) 中に導入した。ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンに対する水素化物生成-高出力 N_2 -MIP-AES の最適化された条件を Table 2 に示し、幾つかの測定条件の最適化については後述する。

2.3 試料の溶解

鉄鋼試料には、アメリカの国家標準 (NIST) の鉄鋼認証物質 361, 363 を用いた。試料 1.0 g をビーカーに精ひょうし、10 ml の王水を加え、ホットプレート上で加熱して完全に溶解した。放冷後、塩酸で酸性度を調整して、80℃ で 20 分間加温し、放冷後、100 ml のメスフラスコに移し、純水で定容にした。更にこの溶液から 4 個の 100 ml のメスフラスコにそれぞれ 20 ml 分取し、既知のヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの標準溶液をそれぞれに添加し、塩酸で酸性度を調整して純水を加えて 100 ml に定容にした。これらをヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの同時定量のための試料溶液とした。

Fig. 1 Schematic diagram of high power N_2 -MIP-AES system

A: microwave power supply; B: microwave generator; C_1 , C_2 : tapered wave guide; D: uniline; E: direction coupler; F: three-stub tuner; G: copper pipe; H: lens; I: monochromator; J: photomultiplier; K: high-voltage power supply; L: printer; M: computer; N: nitrogen tank; O: argon tank; P: gas controller; Q: plasma gas; R: carrier gas; S: sample solution for nebulization; T: carrier gas for sample aerosol or hydride; U: nebulizer; V: nebulizer chamber; W: waste; X: three-way stopcock; Y: sample solution for hydride generation; Z: $NaBH_4$ solution; a: pre-reduction solution for elements; b: interferece-releasing solution for iron; c: mixing joint; d: peristaltic pump; e: gas-liquid separator; f: drying flask; g: discharge tube (plasma torch); h: cavity; i: plasma

Table 1 Experimental instrumentation for high power N_2 -MIP-AES

Component	Model	Manufacturer
Microwave generator	MKN-103-3S	Nippon Kousyuha
Microwave cavity	Okamoto cavity	Hitachi
MIP torch	300-8352	Hitachi
Sequential spectrometer	Part of ICAP-575	Nippon Jarrell-Ash
Photomultipliers	R427 and R550	Hamamatsu Photonics
Personal computer	PC-9821	NEC
Peristaltic pump	MP-3	Tokyo Rikakikai

3 結果と考察

3.1 測定条件の最適化

3.1.1 測定波長 最適測定条件は, ヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの正味の発光強度 (I_n) とバックグラウンド強度 (I_b) の比, I_n/I_b 値が最大, 又は 4 元素の I_n/I_b が最大に近い値になる条件とした. 但し, 発光強度 (I_n) は, 測定されるヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの発光強度から試薬ブランクを含むバックグラウンド強度 (I_b) を差し引くことにより求めた.

ヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンに対して, 溶液噴霧法及び水素化物生成法を適用した場合の N_2 -MIP 発光

スペクトルの波長走査を行った. その結果, 190~310 nm の波長範囲で, ヒ素の 5 本, ビスマスの 5 本, アンチモンの 4 本及びセレンの 5 本の主要な発光スペクトル線が観測された. これらの発光スペクトル線について発光特性を調べ, その結果を Table 3 に示す. この結果から, ヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの分析線として, 最大の I_n/I_b 値が得られた As I 228.812, Bi I 223.061, Sb I 231.147 及び Se I 196.026 nm 線を選び, 以下の実験に用いた.

3.1.2 還元剤の濃度 水素化物生成反応の還元剤として用いたテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度はヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの水素化物生成効率に大きな影響を与えることがよく知られている^{16)~20)}. 本研究において, 0.5% 水酸化ナトリウムのアルカリ性下でテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度をすべての元素で 0.1~0.7% の範囲で検討し, 最適化を行った. その結果は Table 2 に示すとおりである. 最適濃度を 0.6% とし, 以下の実験に用いた. また, Table 2 には還元剤溶液の最適な送液流量も示した.

3.1.3 酸の濃度 還元剤の濃度とともに, 水素化物生成に用いる塩酸の濃度もヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの水素化物生成効率に大きな影響を与える^{16)~20)}.

Table 2 Optimized operating conditions for the simultaneous determination of arsenic, bismuth, antimony and selenium by high power N₂-MIP-AES with solution nebulization and continuous-flow hydride generation

	Solution nebulization	Hydride generation
Plasma		
Wavelength/nm	As I 228.812 Bi I 223.061 Sb I 231.147 Se I 196.026	As I 228.812 Bi I 223.061 Sb I 231.147 Se I 196.026
Microwave forward power/W	1000	1000
Plasma gas flow rate/l min ⁻¹	14	12
Carrier gas flow rate/l min ⁻¹	1.1	0.2
Vertical observation position/mm (above the top of the cavity)	4	4
Horizontal observation position/mm	0 (centered)	0 (centered)
Hydride generation		
NaBH ₄ concentration, %		0.6
NaOH concentration, %		0.4
Sample acidify (M in HCl)		2.0
Sample solution flow rate/ml min ⁻¹		7.4
NaBH ₄ solution flow rate/ml min ⁻¹		11.2

Table 3 Emission characteristics of major lines of arsenic, bismuth, antimony and selenium by high power N₂-MIP-AES with solution nebulization and continuous-flow hydride generation

Wavelength/ nm	Solution nebulization ^{a)}			Hydride generation ^{b)}		
	<i>I_n</i> ^{c)}	<i>I_n</i> / <i>I_b</i> ^{c)}	BEC ^{d)}	<i>I_n</i> ^{c)}	<i>I_n</i> / <i>I_b</i> ^{c)}	BEC ^{d)}
As I 189.042	0.06	1.36	36.7	0.01	0.36	14.01
As I 193.759	0.07	1.18	42.4	0.01	0.78	6.39
As I 197.262	0.06	1.03	48.4	0.02	0.80	6.26
As I 200.334	0.13	2.13	23.4	0.12	11.29	0.44
As I 228.812	1.00	12.47	4.01	1.00	72.43	0.07
Bi I 195.389	0.05	1.21	41.2	0.50	1.05	4.77
Bi I 206.170	0.23	0.91	54.8	0.23	1.07	4.67
Bi I 222.825	0.54	1.91	26.2	0.15	0.61	8.25
Bi I 223.061	1.00	2.75	18.2	1.00	2.49	2.01
Bi I 306.772	0.27	2.71	18.5	0.10	0.56	8.97
Sb I 206.833	0.45	6.64	7.53	0.41	29.42	0.17
Sb I 217.581	0.52	8.86	5.64	0.69	46.33	0.11
Sb I 231.147	0.65	14.74	3.39	0.81	62.82	0.02
Sb I 259.807	1.00	14.23	3.51	1.00	62.68	0.08
Se I 196.026	1.00	2.34	21.4	1.00	14.13	0.35
Se I 199.511	0.19	0.83	60.4	0.05	0.53	9.46
Se I 203.985	0.27	2.23	22.5	0.76	12.59	0.40
Se I 206.279	0.34	1.20	41.8	0.50	4.50	1.11
Se I 206.479	0.06	0.92	54.5	0.14	1.21	4.13

a) With solutions containing As, Bi, Sb and Se (50 µg/ml); b) With solutions containing As, Bi, Sb and Se (5 µg/ml); c) Relative to *I_n* of As I 228.812, Bi I 223.061, Sb I 231.147 and Se I 196.026 nm; d) Background equivalent concentration (µg As, Bi, Sb or Se/ml)

塩酸の濃度を 0.1～4.0 M の範囲で検討し、最適化を行った。その結果は Table 2 に示すとおりである。最適濃度を 2 M とし、以下の実験に用いた。

3・2 測定感度

試料導入法として、溶液噴霧法を用いて Table 2 に示すような最適条件下で得られたヒ素とアンチモンの検量線は、共に 1～1000、ビスマスは 10～1000、セレン 3～1000 µg/ml の範囲で直線となり、その相関係数はすべて 0.999 であった。得られた検出限界（バックグラウンド強度を 10 回測定したときの標準偏差の 3 倍の発光強度を与える分析の濃度で、いわゆる 3σ 検出限界）は、ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンでそれぞれ 0.68, 3.79, 0.91 及び 1.83 µg/ml であった。これらの値は同じ方法で単元素測定したときの検出限界 {ヒ素 (0.45 µg/ml)¹¹⁾, アンチモン (0.51 µg/ml)¹²⁾, セレン (1.09 µg/ml)¹¹⁾}、更に 2 元素（ヒ素とアンチモン）及び 3 元素（ヒ素、ビスマスとアンチモン）を同時定量したときの検出限界 {ヒ素 (0.65 µg/ml) とアンチモン (0.59 µg/ml)¹⁴⁾ 及び {ヒ素 (0.61 µg/ml), ビスマス (3.7 µg/ml) とアンチモン (0.58 µg/ml)¹⁵⁾ と比較してほぼ近い値であった。一方、水素化物生成法を用いて Table 2 に示すような最適条件下で得られた検量線は、ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンでそれぞれ 10～30000, 300～30000, 30～30000 及び 100～30000 ng/ml の濃度範囲で良好な直線性を示した。その相関係数は 4 元素共 0.999 であった。得られた検出限界は、ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンでそれぞれ 7.80, 131, 14.50 及び 28.99 ng/ml であった。これらの値は、同じ方法で単元素測定したときの検出限界 {ヒ素 (2.99 ng/ml)¹¹⁾, アンチモン (1.87 ng/ml)¹²⁾, セレン (0.86 ng/ml)¹¹⁾}、更に 2 元素（ヒ素とアンチモン）及び 3 元素（ヒ素、ビスマスとアンチモン）を同時定量したときの検出限界 {ヒ素 (4.13 ng/ml) とアンチモン

Fig. 2 Effect of HCl concentration on emission intensity ratios of As(V) to As(III), Sb(V) to Sb(III) and Se(VI) to Se(IV)

●, ○: arsenic; ▲, △: antimony; ◆, ◇: selenium;
●, ▲, ◆: heating at 80°C; ○, △, ◇: no heating

(4.50 ng/ml)¹⁴⁾ 及び {ヒ素 (7.13 ng/ml), ビスマス (116.13 ng/ml) とアンチモン (14.60 ng/ml)}¹⁵⁾ と比較してやや劣る値であった。これは、単元素分析と比較して、より水素化ホウ素ナトリウムを消費するために水素化物生成効率に大きく影響したことが原因と考えられる。しかし、ヒ素の検出限界は、単元素分析した場合と他の元素と同時分析した場合と比較して、あまり低下していないことが分かった。また、水素化物生成-高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法¹⁶⁾や水素化物生成-電気加熱原子吸光法²²⁾を用いて同時定量を行った場合、ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの検出限界は、それぞれ 0.03, 0.06, 0.07 及び 0.04, 0.82, 0.04, 0.26 及び 0.29 ng/ml と報告されている。これらの報告値と比較すると、本法による検出限界値が劣っていることが分かった。

3.3 予備還元

一般に、実試料を酸溶解した場合には、ビスマスは 3 価の酸化状態で存在するが、ヒ素及びアンチモンはヒ素(III)とヒ素(V)及びアンチモン(III)とアンチモン(V)、セレンはセレン(IV)とセレン(VI)のそれぞれ 2 種類の酸化状態で存在する。それぞれのヒ素、アンチモン及びセレンからアルシン、スチビン及びセレン化水素の発生効率は大きく異なる。実際に本実験で測定した結果、ヒ素、アンチモン及びセレンの高い酸化数の溶液から水素化物の発生効率は低い酸化数の溶液を用いた場合のそれぞれ約 38, 42 及び 1% であった。したがって、試料溶液中のヒ素、アンチモン及びセレンの全量を測定する場合には、水素化物生成反応の前にヒ素(V)からヒ素(III)、アンチモン(V)

Fig. 3 Effect of KI concentration on emission intensity ratios of As(V) to As(III) (○), Sb(V) to Sb(III) (△) and Se(VI) to Se(IV) (◆)

からアンチモン(III)及びセレン(VI)からセレン(IV)への予備還元操作を必要とした。水素化物生成法において、ヒ素とアンチモンの予備還元にはチオ尿素¹⁰⁾²⁶⁾やヨウ化カリウム^{11)23)~25)}などを用い、セレンは塩酸¹¹⁾²¹⁾²⁵⁾溶液中で加温することにより予備還元した報告がある。そこで本研究では、1 µg/ml のヒ素(V)とアンチモン(V)、5 µg/ml のセレン(VI)を含む混合溶液を 2~5 M の濃度範囲の塩酸溶液中 80°C で 20 分加温することによる予備還元の検討を行い、その結果を Fig. 2 に示す。ここで、図中の $I_n(V)/I_n(III)$ は、ヒ素(III)とアンチモン(III)だけ含む溶液を用いて得られる発光強度 $\{I_n(III)\}$ に対する、ヒ素(V)とアンチモン(V)だけを含む溶液からの発光強度 $\{I_n(V)\}$ の比である。同様に、図中の $I_n(VI)/I_n(IV)$ は、セレン(IV)だけ含む溶液を用いて得られる発光強度 $\{I_n(IV)\}$ に対する、セレン(VI)だけを含む溶液からの発光強度 $\{I_n(VI)\}$ の比である。この結果より、塩酸濃度を 5 M にして加温することでアンチモンとセレンの発光強度はほぼ完全に回復した。しかし、ヒ素の発光強度はほとんど回復せず、塩酸酸性下で加温することによってヒ素(III)に還元されなかった。したがって、ヒ素を予備還元するために別にチオ尿素¹⁰⁾²⁶⁾とヨウ化カリウム^{11)23)~25)}を用い、それぞれ 0.1~1% と 10~60% の濃度範囲で変化させて加えたときのヒ素、アンチモン及びセレンの発光強度を測定した。その結果、チオ尿素を添加した場合、ヒ素の発光強度はほとんど回復しなかった。一方、Fig. 3 に示すように、ヨウ化カリウムをオンライン (Fig. 1 中の a) で添加した場合、添加濃度を 50% 以上にすることでヒ素の発光強度は完全に回復した。また、アンチモンとセレンの発光強度は変化しなかった。したがって、後で述べる鉄鋼試料の分析では、試料溶液を 5 M の塩酸溶液中で加温し、50% のヨウ化カリウムをオンラインで添加してヒ素、アンチモン及びセレン

Table 4 Effect of diverse elements or ions on the simultaneous determination of arsenic, bismuth, antimony and selenium by high power N₂-MIP-AES with hydride generation

Element or ion ^{a)}	Added as	Relative intensity ^{b)}			
		Arsenic	Bismuth	Antimony	Selenium
Ag	AgNO ₃	91.8	31.8	94.3	6.9
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	58.8	2.3	93.0	2.5
Co	Metal in HCl	33.9	84.4	30.4	36.8
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	86.5	71.1	72.1	43.3
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	45.6	31.7	38.5	3.0
Fe(III)	FeCl ₃ ·6H ₂ O	27.3	42.8	33.7	24.3
Ge	GeO ₂	— ^{c)}	—	—	13.9
In	Metal in HNO ₃	—	—	—	20.4
Ni	NiSO ₄ ·6H ₂ O	22.9	9.2	24.9	6.1
Pb	Pb(NO ₃) ₂	56.3	65.7	83.9	1.3
Pd	PdCl ₂	19.6	87.9	15.9	0.8
Sn	Metal in HCl	80.2	85.9	31.7	3.9
Te	Na ₂ TeO ₃	60.9	49.9	38.9	—
Ti	Metal in HCl	—	—	—	2.0
V	NH ₄ VO ₃	70.7	—	85.6	77.5
W	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	74.5	18.4	35.6	52.5
Zn	Metal in HCl	64.4	—	60.0	74.3
Zr	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	—	—	—	63.5
BrO ₃ ⁻	KBrO ₃	29.9	—	17.3	3.2
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	37.1	68.2	36.9	3.9
IO ₃ ⁻	KIO ₃	25.5	—	33.3	1.7
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	30.0	61.6	27.3	0.8

a) Diverse element or ion added at level of 1000 µg/ml; b) Relative to 100 for the emission intensity of As (1 µg/ml), Bi (5 µg/ml), Sb (1 µg/ml) and Se (5 µg/ml); c) No interference

を予備還元することにした。

3・4 共存種の影響

水素化物生成法では、測定溶液中のヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンを還元反応によってガス状のアルシン、ビスムチン、スチビン及びセレン化水素に変換し、溶液マトリックスから分離してプラズマ中に導入するので、主としてこの水素化物生成反応の際の共存元素（化学種）による化学的な干渉が起こる^{17)~21)}。ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの混合溶液に対して 1000 倍量（ビスマスとセレンの場合は 200 倍量）の化学種が存在したときのヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの発光強度を測定し、干渉の有無を検討した。干渉を示した元素及びその干渉の度合いを、ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの混合溶液のみの発光強度に対する相対強度で求めた結果を Table 4 に示す。但し、相対強度が 100 ± 5 以内の値を示した元素 {Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr(III), Cs, Fe(II), Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, Rb, Sr, Br⁻, Cl⁻, CN, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻, F⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SCN⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻} は、測定誤差を考慮して干渉がないものとした。この結果から、コバルト、銅、鉄(III)、ニッケルなどの共存元素及び臭素酸イオン、塩素酸イオンなどの陰イオンの共存による比較的大きな減感干渉が観察された。また、ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンと

同様に、水素化物生成する元素である鉛、スズ、テルル（セレンに対しては干渉しない）についても減感干渉が観察された。更にゲルマニウム、インジウム及びチタンの共存による減感干渉がセレン測定の場合にだけに観察された。

3・5 鉄鋼分析への応用

鉄鋼中の微量ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンを定量する場合には、先に Table 4 に示したように、主成分である鉄による干渉を考慮しなければならない。水素化物生成反応の溶液中で鉄(II) はヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンの測定には全く干渉を示さなかったが、鉄(III) は 4 元素の定量に負の干渉を示す (Table 4 参照)。鉄鋼を王水で溶解した溶液中では鉄はすべて 3 価状態であると考えられるので、水素化物生成反応の直前に鉄(III) を鉄(II) に還元することを検討した。この鉄の還元剤として、チオ尿素¹⁰⁾²⁶⁾²⁸⁾と L-アスコルビン酸¹¹⁾²⁷⁾²⁸⁾を用いてその最適濃度を検討した。その結果、L-アスコルビン酸を試料溶液に加えて測定したとき、セレンの発光強度が減少することを確認した。これは L-アスコルビン酸によってセレンが 0 価に還元されたことによるものと考えられる。ここで、オンライン (Fig. 1 の b) で還元剤を添加し、3 価の鉄だけを還元することを試みた。ヒ素、ビスマス、アンチモン及びセレンのみの発光強度を 100 とし、鉄(III)

Fig. 4 Effect of thiourea concentration on emission intensity of As (○), Bi (■), Sb (△) and Se (◆) in the presence of 5000 µg Fe(III)/ml

Fig. 5 Effect of L-ascorbic acid concentration on emission intensity of As (○), Bi (■), Sb (△) and Se (◆) in the presence of 5000 µg Fe(III)/ml

が 5000 µg/ml 含むヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの混合溶液にチオ尿素と L-アスコルビン酸の濃度をそれぞれ 0.05~0.4% と 0.1~3% の濃度範囲で変化させて加えた。そのときのヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの発光強度を測定し, その相対値を Fig. 4 及び 5 に示す。チオ尿素を用いたとき, その濃度を 0.4% に調整することにより, アンチモンとビスマスはほぼ 100%, ヒ素は約 80% まで発光強度が回復した。しかし, チオ尿素濃度を大きくしても, セレンの発光強度に変化はなかった。また, L-アスコルビン酸を用いたとき, その濃度が 3% 以上で, ヒ素, ビスマス及びアンチモンの発光強度もほぼ 100% 回復したが, セレンの発光強度は得られなくなった。これらの結果より, チオ尿素と L-アスコルビン酸を用いて, 4 元素すべての発光強度を回復させることができなかった。実際の鉄鋼分析では標準添加法を用いた。試料溶液の調製操作は, 2・3 に示したとおりである。なお, この一連の操作中に試料の溶解に用いた硝酸が共存しているので, その影響が心配されたが, 試料溶液中でのヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの添加・回収試験を行い, ほぼ 100% の回収を得ることができた。本法を用いて分析した定量結果を Table 5 に示す。その結果, NIST 361 のビスマスは測定できなかったが, その他の分析値は保証値とはほぼ一致した。また, 鉄の干渉抑制剤としてのチオ尿素をオンラインで導入した場合では, チオ尿素を導入しない場合と比較して精度が少しわるくなったが, どちらの方法で測定しても得られた分析値は保証値とはほぼ一致した。また, 鉄鋼分析において, 干渉を示す主成分の鉄等を抽出・除去しないで, 水素化物生成-ICP-AES/MS 法を適用し, 多元素同時測定した報告²⁹⁾³⁰⁾は比較的少ないため, 本法は迅速な測定法として有用である。

4 結 言

試料溶液の導入に水素化物生成法を用いたヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの同時定量に関する高出力 N₂-MIP-AES の基礎的な検討を行った結果, 溶液噴霧法と比較して大幅な感度の向上が観察された。また, 本法を鉄鋼

Table 5 Simultaneous determination of arsenic, bismuth, antimony and selenium in steels by high power N₂-MIP-AES with hydride generation

Sample	Certified value/µg g ⁻¹				Present work/µg g ^{-1 a)}			
	Arsenic	Bismuth	Antimony	Selenium	Arsenic	Bismuth	Antimony	Selenium
NIST 361	170	(40) ^{c)}	42	40	179 ± 8 (179 ± 13) ^{d)}	N.D. ^{b)} N.D.	39 ± 6 (42 ± 3)	37 ± 5 (34 ± 4)
NIST 363	100	(80)	20	16	94 ± 2 (89 ± 9)	73 ± 8 (73 ± 9)	19 ± 1 (19 ± 9)	19 ± 3 (16 ± 8)

a) The mean ± standard deviation, based on 5 replicate determinations; b) Not determinable.; c) Reference value.; d) Obtained by using thiourea as a releasing reagent

中のヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの同時定量に適用した結果, 鉄鋼標準試料中に含まれるヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの同時定量値は, それぞれの標準値とよく一致する分析値が得られ, 本法の有用性を実証することができた. なお, 3・2 に示したように, 検出限界値が各元素の単元素定量の場合と比べて高くなり, 感度が低下したが, 本法は迅速測定として十分に有効である.

最後に, 本研究は日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 C (No.13650872) 及び日本鉄鋼協会の「スクラップ利用拡大に伴う鋼中の微量不純物分析法の開発」研究会によるものであり, ここに記して謝意を表明する.

(2002 年 9 月, 日本分析化学会)
第 51 年会において一部発表)

文 献

- 1) Y. Okamoto: *Anal. Sci.*, **7**, 283 (1991).
- 2) Y. Okamoto: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 745 (1994).
- 3) M. Ohata, N. Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 341 (1997).
- 4) K. Ogura, H. Yamada, Y. Sato, Y. Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1496 (1997).
- 5) K. Oishi, T. Okumoto, T. Iino, M. Koga, T. Shirasaki, N. Furuta: *Spectrochim. Acta*, **49B**, 901 (1994).
- 6) M. Ohata, N. Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 447 (1998).
- 7) E. Bulska, P. Tschöpel: *Anal. Chim. Acta*, **271**, 171 (1993).
- 8) M. Ohata, H. Ota, M. Fushimi, N. Furuta: *Spectrochim. Acta*, **55B**, 1551 (2000).
- 9) Z. Zhang, K. Wagatsuma: *Spectrochim. Acta*, **57B**, 1247 (2002).
- 10) T. Nakahara, Y. Li: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 401 (1998).
- 11) 中原武利, 李 一木, 竹内啓貴, 二村 実: 鉄と鋼, **85**, 97 (1999).
- 12) 松本明弘, 大枝淳能, 中原武利: 鉄と鋼, **87**, 449 (2001).
- 13) A. Matsumoto, A. Oheda, T. Nakahara: *Anal. Sci.*, **17** (Supplement), i963 (2001).
- 14) 松本明弘, 竹内啓貴, 中原武利: 鉄と鋼, **88**, 270 (2002).
- 15) 松本明弘, 大枝淳能, 中原武利: 鉄と鋼, **89**, 587 (2003).
- 16) P. Fodor, R. M. Barnes: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 229 (1983).
- 17) T. Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6**, 163 (1983).
- 18) T. Nakahara: "Sample Introduction in Atomic Spectrometry", Edited by J. Sneddon, p. 255 (1990), (Elsevier, Amsterdam).
- 19) T. Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14**, 95 (1991).
- 20) T. Nakahara: "Advances in Atomic Spectroscopy", Vol. 2, Edited by J. Sneddon, p. 139 (1995), (JAI Press, Greenwich, Connecticut).
- 21) J. Dedina, D. L. Tsalev: "Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", p. 19 (1995), (John Wiley, Chichester).
- 22) J. Murphy, G. Schlemmer, I. L. Shuttler, P. Jones, S. J. Hill: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1593 (1999).
- 23) T. Nakahara: *Anal. Chim. Acta*, **131**, 73 (1981).
- 24) R. K. Anderson, M. Thompson, E. Culbard: *Analyst*, **111**, 1143 (1986).
- 25) O. Muñoz, D. Véles, M. L. Cervera, R. Montoro: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1607 (1999).
- 26) H. Uggerud, W. Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 405 (1995).
- 27) T. Ashino, K. Takada, K. Hirokawa: *Anal. Chim. Acta*, **297**, 443 (1994).
- 28) P.-k. Hon, O.-w. Lau, S.-k. Tsui: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 125 (1986).
- 29) 今北 毅, 乾 道春, 浜田啓志, 谷口政行, 中原武利: 鉄と鋼, **85**, 724 (1999).
- 30) S. Chanvaivit, I. Brindle: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1015 (2000).

要 旨

新しいタイプの高出力 (1 kW) 窒素マイクロ波誘導プラズマ (MIP) を励起源に用いて, 通常の試料導入の方法である溶液噴霧法と水素化物生成法を適用して, ヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの発光分光分析の比較を行った. ヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの発光強度に影響を及ぼす種々の測定パラメーターについて最適化を行い, その最適条件下で得られた検出限界 (3σ) は, 水素化物生成法の場合, ヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンでそれぞれ 7.80, 131, 14.50 及び 28.99 ng/ml であった. 更に, 本法を鉄鋼中のヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの同時定量に適用した. 試料溶液を 5 M の塩酸溶液中で 20 分間, 80℃ で加温し, 50% のヨウ化カリウムをオンラインで添加してヒ素, アンチモン及びセレンを予備還元し, 標準添加法を用いた. その結果, 鉄鋼標準試料中に含まれるヒ素, ビスマス, アンチモン及びセレンの同時定量値は, それぞれの標準値とよく一致する分析値が得られ, 本法の有用性を実証することができた.