

連続水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分析法および 誘導結合プラズマ質量分析法による鉄鋼中の微量ひ素、 ビスマス、アンチモンの定量

今北 毅*・乾 道春*・濱田 啓志*・谷口 政行*・中原 武利*²

Determination of Trace Amounts of Arsenic, Bismuth and Antimony in Iron and Steel by Continuous Hydride Generation and ICP-AES or ICP-MS

Tsuyoshi IMAKITA, Michiharu INUI, Keishi HAMADA, Masayuki TANIGUCHI and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : Trace of hydride-forming elements, As, Bi and Sb in iron and steel have been simultaneously determined by continuous hydride generation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry or inductively coupled plasma mass spectrometry. The effects of masking reagents of matrix elements and acid concentration on the hydride generating conditions are investigated. A standard addition method is necessary for the determination of Bi, to compensate for the interference from alloy element, Ni. Detection limits of As, Bi and Sb are 0.5, 0.8, 0.5 ng/ml by ICP-AES and 0.03, 0.02, 0.03 ng/ml by ICP-MS, respectively, improved a sensitivity of a factor of 1 to 2 orders of magnitude from the conventional solution nebulization method.

Key words: iron and steel; arsenic; bismuth; antimony; hydride generation; ICP-AES; ICP-MS.

1. 緒言

鉄鋼中のひ素、ビスマス、アンチモンなどのいわゆるトランプ元素は、結晶粒界に析出して材料の機械的性質に影響を与えることが知られている。これらの微量成分の定量には水素化物発生法を併用した定量法が有効で、水素化物発生法と原子吸光法を組合わせて大気浮遊粉塵中のひ素¹⁾やふっ化水素酸中のひ素の定量²⁾、また誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法と組合わせたひ素、ビスマス、アンチモン、セレン、テルルの同時定量法などが検討されている³⁾。

これまで、フローインジェクション-水素化物発生-原子吸光法による金属材料中のひ素、ビスマス、アンチモンなどの定量法が検討されてきた⁴⁻⁹⁾。この結果をもとに、これら成分の同時定量法として連続水素化物発生-ICP発光分析法を検討し¹⁰⁾、さらに定量下限の向上を目的として連続水素化物発生-ICP質量分析法を検討したので以下に報告する。

2. 試験方法

2.1 試験装置

2.1.1 水素化物発生装置

連続水素化物発生装置には、フローインジェクション水

素化物発生法の検討結果⁴⁾をもとに、Fig. 1に示す装置を使用した。2台のペリスタポンプで試料溶液および水素化ほう素ナトリウム溶液を送液し、発生した水素化物をアルゴンガスで搬送して分析装置に導入した。

2.1.2 分析装置

ICP発光分析装置には島津製作所製ICPS-1000IIを、ICP質量分析装置は、VG-Isotopes社製PlasmaQuad(PQ2+)を使用した。装置の操作条件をTable 1に示す。

2.2 定量操作

試料1gをはかり取り、王水10mlで加熱分解したのち、ろ過して、100mlに希釈する。20mlを分取し、これに塩酸15ml、チオ尿素(1w/v%)溶液10ml、アスコルビン酸(5w/v%)-よう化カリウム(5w/v%)溶液10mlを添加する。100mlに希釈して測定溶液とする。

あらかじめ、塩酸溶液(1.7M)と水素化ほう素ナトリウム溶液(0.5w/v%)を送液して調整しておいた連続水素化物発生装置に試料溶液を吸引して水素化物を発生させ、発生した水素化物をアルゴンプラズマに導入して、発光強度あるいはイオン強度を測定する。

検量線は、三津和化学製純鉄に、関東化学製金属標準溶液を段階的に添加し、試料と同様に酸分解して操作して作成する。また、試薬ブランクは、標準添加法で測定することとする。

平成11年5月10日受付 平成11年7月15日受理 (Received on May 10, 1999; Accepted on July 15, 1999)

* (株)コベルコ科研西神事業所 (Seishin Laboratories, KOBELCO Research Institute, Inc., Takatsuka-dai 1-5-5 Nishi-ku Kobe 651-2271)

* 2 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, Osaka Prefecture University)

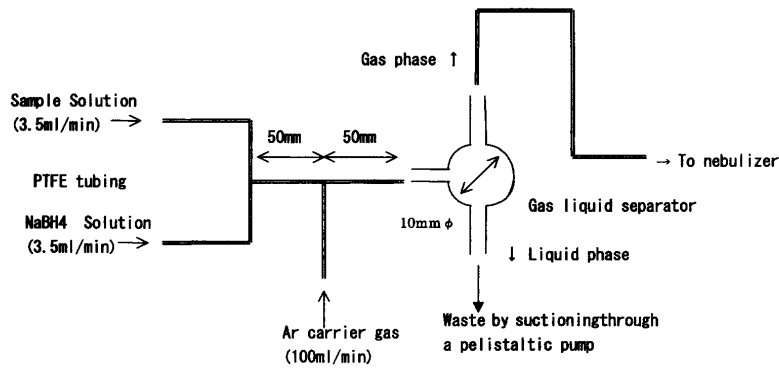


Fig. 1. Hydride generation and gas-liquid separation apparatus.

Table 1. Typical Operating Conditions for ICP-AES and ICP-MS.

Plasma Condition	ICP-AES	ICP-MS
Instrumentation	Shimadzu ICPS-1000II	VG-Elemental Plasma Quad PQ2+
RF Power	1.2kW	1.25kW
Carrier gas flow	0.9 l/min	0.8 l/min
Coolant gas flow	15 l/min	15 l/min
Auxiliary gas flow	1.2 l/min	1.6 l/min
Observation height	15 mm	---

3. 実験結果

3.1 連続水素化物発生条件の検討

水素化物を連続的に安定して発生させる条件として、共存成分のマスクング条件、酸濃度について検討したのち、マトリックス成分の影響について検討した。検討は、価数の影響を避けるため、鉄共存で実施し、2.2に従って金属標準溶液を添加したのち、純鉄を試料と同様に酸分解した溶液を用いた。

3.1.1 マスクング条件および酸濃度の影響

フローインジェクション水素化物発生原子吸光法を用いた検討結果⁴⁾から、マスクング剤としては、チオ尿素、アスコルビン酸およびよう化カリウムの併用が適当であると考えられた。フローインジェクション法の検討結果に基づき、それぞれ試料溶液にチオ尿素 0.1 w/v%、アスコルビン酸 0.5 w/v%、よう化カリウム 0.5 w/v% となるようあらかじめ添加することとした。

測定試料溶液中の酸については、還元性の酸として塩酸を添加することとした。Fig. 2 に示すように塩酸濃度が低いとひ素の水素化物発生率が低いので、塩酸濃度は1.7Mとなるよう添加することとした。試料分解時に使用する硝酸については、測定溶液中で0.06~0.2Mの範囲で影響は認められず、通常の分解に使用する硝酸量では影響のないことを確認した。

ICP質量分析法では、通常塩酸に由来する分子イオン⁴⁰Ar³⁵Clが、ひ素の測定質量数に重なるため、微量域での測定が困難であるが、Fig. 3 に示すように、水素化物発生法

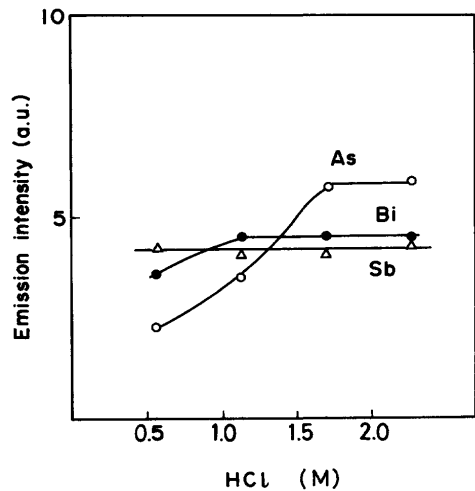


Fig. 2. Effect of hydrochloric acid concentration on emission intensity of As, Bi and Sb by hydride generation—ICP-AES. Sample solution: Fe 1 mg/ml, As, Bi and Sb 100 ng/ml.

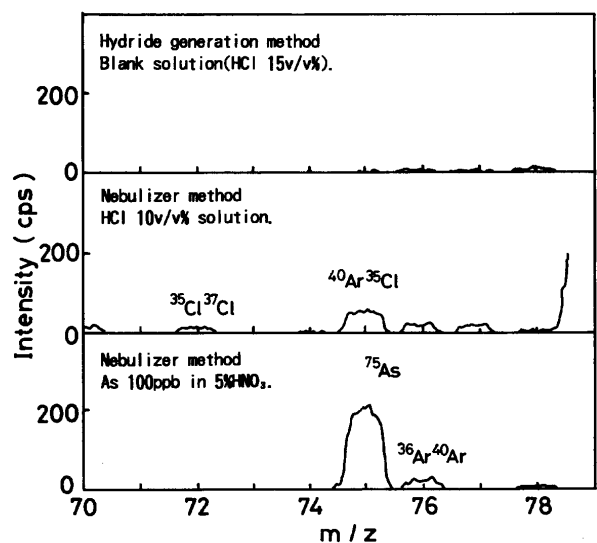


Fig. 3. ICP-MS spectra in the range of 70-78.

ではその影響はほとんどないことが確認できた。

3.1.2 マトリックスの影響

鉄鋼試料中のマトリックス成分としてニッケルとクロム

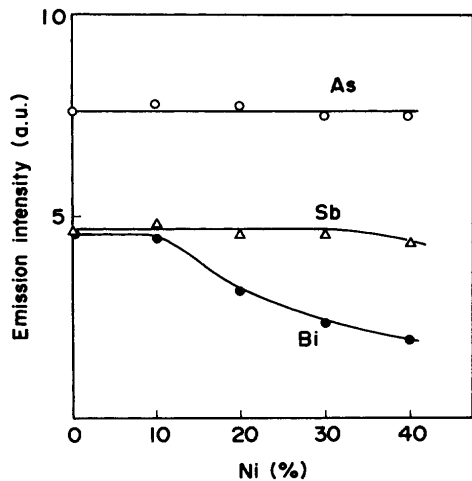


Fig. 4. Effect of nickel concentration on emission intensity of As, Bi and Sb by hydride generation—ICP-AES. Sample solution: Fe+Ni 1 mg/ml, As, Bi and Sb 100 ng/ml.

Table 2. Emission characteristics of major lines.

Element	Wavelength (nm)	BEC(mg/l)	
		Hydride*1	Nebulization*2
As	189.042	0.0054	0.56
	193.696	0.0055	0.95
	197.197	0.0082	1.05
Bi	190.241	0.011	0.78
	222.825	0.035	-*3
	223.061	0.011	1.46
Sb	206.838	0.0085	0.7
	217.589	0.009	0.7
	231.147	0.014	-

*1 Sample introduction by continuous hydride generation.

*2 Sample introduction by conventional solution nebulization.

*3 Not determined.

の影響を確認した。クロムについては、30 wt% までは影響のないことを確認した。ニッケルについては、Fig. 4 に示すようにニッケル濃度が増加するとビスマスに顕著な感度減少が認められ、ニッケル含有率 10 wt% 以上では、標準添加法によりマトリックスの影響を補正する必要があった。ひ素については、ニッケル濃度 40 wt% まで、アンチモンについては 30 wt% までは定量に影響しないことを確認した。

3・2 測定条件の検討

3・2・1 ICP発光分析条件の検討

ひ素、ビスマス、アンチモンの 2, 3 の代表的な波長について、BEC (Background Equivalent Concentration) を求めた結果を Table 2 に示す。比較として求めた通常の溶液噴霧法 (ネブライザー法) の結果と比較して、およそ 2 桁低い BEC であった。Table 2 の結果から、ICP 発光分析における測定波長は、ひ素: 193.696 nm, ビスマス: 223.06 nm, アンチモン: 206.838 nm を選択することとした。これらの波長では、Fig. 5 に示すように、水素化物発生法では、鉄に由来する発光スペクトルの影響を受けずに測定できること

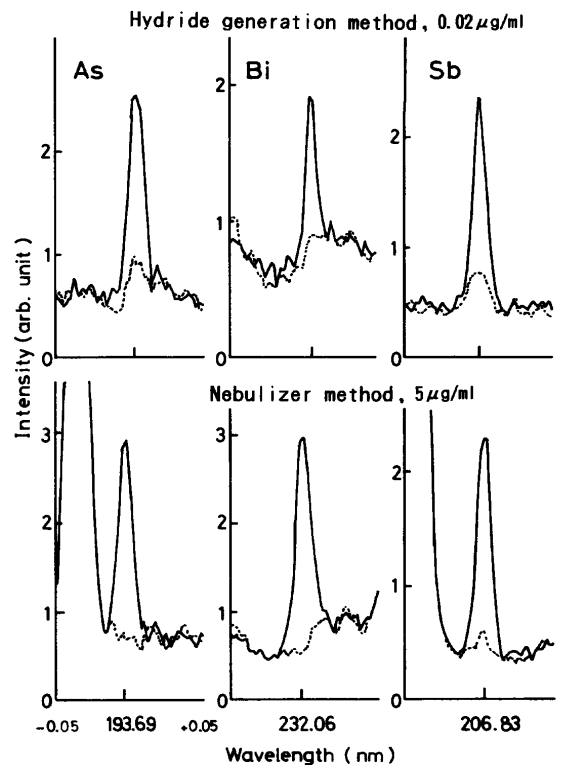


Fig. 5. Spectral scans around ICP-AES analytical lines. Sample solution: Fe 5 mg/ml, As, Bi and Sb 5 μg/ml for solution nebulization method, Fe 2 mg/ml, As, Bi and Sb 0.02 μg/ml for hydride generation method. Dashed lines were obtained for blank solution.

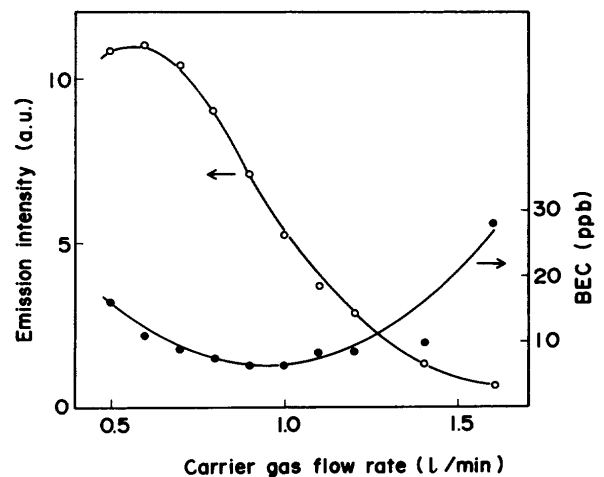


Fig. 6. Effect of carrier gas flow rate on emission intensity of As by hydride generation—ICP-AES. Sample solution: As 100 ng/ml.

がわかった。

ICP発光分析の測定条件のうち、分析感度に影響の大きいキャリアーガス流量について検討した結果、Fig. 6 に示すように、0.9~1.0 l/min で BEC が最小となったので、0.95 l/min と設定することとした。

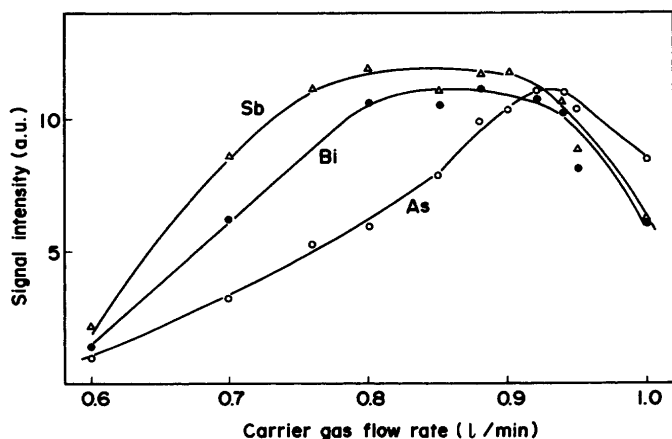


Fig. 7. Effect of carrier gas flow rate on signal intensity by hydride generation—ICP-MS. Sample solution: As, Bi and Sb 100 ng/ml.

Table 3. Detection limits and BEC of As, Bi and Sb by hydride generation—ICP-AES and ICP-MS.

Element	ICP-AES		ICP-MS		AAS
	DL	BEC	DL	Blank	DL
As	0.3(18)	2.6	0.02(0.6)	0.06	0.2
Bi	0.4(7.5)	5.0	0.01(0.02)	0.06	0.1
Sb	0.3(38)	2.6	0.02(0.3)	0.03	0.3

Values in parentheses are obtained by solution nebulization method

Table 4. Analytical results of As, Bi and Sb in Iron and steel by hydride generation—ICP-AES and ICP-MS.

Element	Method	(%)			
		NIST 361	NIST 363	ECRM 097-1	BCS 459/1
As	Certified	0.017	0.01	0.0051	(0.008)
	ICP-AES	0.019	0.0088	0.0056	0.0079
		0.017	0.0096	0.0055	0.0078
	ICP-MS	-*	-	0.0048	0.0077
Bi	Certified	(0.0004)	(0.0008)	< 0.0005	-
	ICP-AES	0.0006	0.0006	< 0.0001	< 0.0001
		0.0006	0.0006	< 0.0001	< 0.0001
	ICP-MS	0.00061	0.00067	0.000092	0.000096
Sb	Certified	0.0042	0.002	< 0.001	0.0063
	ICP-AES	0.0045	0.0015	0.0008	0.0058
		0.0040	0.0015	0.0008	0.0059
	ICP-MS	-	0.0013	0.00088	-
		0.0015	0.00090	-	

*1 Not determined.

3.2.2 ICP質量分析条件の検討

ICP質量分析においても、ICP発光分析同様にキャリアガス流量について検討した結果、Fig. 7に示すように、0.8~0.9 l/minで高いシグナル強度が得られたので、0.9 l/minに設定することとした。

3.3 実試料の分析

3.3.1 検出限界

検討の結果に基づいて設定した測定条件で、純鉄溶液を繰り返し測定し、検出限界を求めた結果をTable 3に示す。ICP発光分析では、ネブライザー法に比較して約2桁高感度で測定が可能で、フローインジェクション原子吸光法と同程度の検出限界が得られた。

ICP質量分析法では、ネブライザー法に比較して1~2桁高感度化が達成され、ICP発光分析法に比較して1桁高感度であった。ビスマスについては、両者の検出限界はほぼ同じであった。

3.3.2 実試料の分析結果

鉄鋼標準試料を分析した結果をTable 4に示す。定量下限は、Table 3の検出下限の3倍とした。いずれの方法を用いても標準値とほぼ一致した良好な定量値を得ることができた。

4. まとめ

鉄鋼中の微量ひ素、ビスマスおよびアンチモンを対象として、連続水素化物発生-ICP発光分析法およびICP質量分析法を検討した結果、ネブライザー法に比較して1~2桁検出限界を向上させることができた。水素化物発生法を用いることにより、マトリックスから分析成分を分離したのち、分析成分のみを検出部に導入するので、ネブライザー法における試料溶液のロスが小さく、また鉄などのマトリックス成分の影響を小さくして測定できることが確認された。しかし、水素化物発生効率、試料組成によって影響を受けることがあるため、ニッケル濃度の高い場合などでは標準添加法により感度を確認する必要がある。水素化物発生可能な成分としては、セレン、すずなどが対象となるので、今後の検討課題である。

文 献

- 1) P.N.Vijan and G.R.Wood: *At. Absorpt. Newslett.*, **13** (1974), 33.
- 2) H.Bombach and E.Weibold: *Mikrochim. Acta*, **1** (1989), 229.
- 3) M.Thompson, B.Pahlavanpour and S.J.Walton: *Analyst*, **103** (1978), 568.
- 4) K.Matsubara, R.Morooka and M.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S408.
- 5) T.Nakahara and N.Kikui: *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985), 127.
- 6) T.Nakahara and N.Kikui: *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), 21.
- 7) T.Nakahara, K.Nakanishi and T.Wasa: *Spectrochim. Acta B, At. Spectrosc.*, **42B** (1987), 119.
- 8) T.Ichioka, Y.Kurakake, Y.Sukenobu and K.Tanaka: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1609.
- 9) T.Nakahara: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 65.
- 10) T.Imakita, H.Horii, M.Inui, K.Hamada and T.Kawamura: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 390.