

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 ヒ素およびセレンの高感度定量

中原 武利*・李 一木*²・竹内 啓貴*³・二村 実*³

Sensitive Determination of Arsenic and Selenium in Steels by High Power Nitrogen Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Hydride Generation Technique

Taketoshi NAKAHARA, Yimu LI, Hirotaka TAKEUCHI and Minoru FUTAMURA

Synopsis : An annular-shaped high power nitrogen microwave induced plasma (N₂-MIP) produced at atmospheric pressure by an Okamoto cavity in a surface wave mode has been used as a new and efficient excitation source for atomic emission spectrometry (AES). The results show that this kind of MIP source is more stable than conventional low power MIPs and remarkably tolerant to direct and continuous introduction of wet aerosols and molecular gases such as hydrogen, oxygen, air and gaseous hydrides because of its high input microwave power. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limits at As(I) 228.812 and Se(I) 196.026 nm by use of N₂-MIP-AES coupled with hydride generation technique were 2.99 ng As/ml and 0.86 ng Se/ml with a linear dynamic ranges of 5 to 10,000 ng As/ml and 1 to 5,000 ng Se/ml. The presence of several diverse elements has been found to cause more or less a depressing interference with the determination of arsenic and selenium by the present technique. Of the several pre-reductants potassium iodide has been found to be the most preferable to reduce As(V) to As(III) prior to hydride generation for the determination of total arsenic, i.e., As(III)+As(V). To the contrary, the heating of sample solutions, previously acidified in 5 M with hydrochloric acid, at 80°C for 20 min was the best way to pre-reduce Se(VI) to Se(IV) before hydride generation for the determination of total selenium, i.e., Se(IV)+Se(VI). The proposed method was applied to the determination of low concentrations of arsenic and selenium in carbon steels and stainless steels, respectively. The results obtained by this method were in good agreement with the certified values.

Key words: high power nitrogen microwave induced plasma; Okamoto cavity; atomic emission spectrometry; hydride generation method; arsenic; selenium; steels.

1. 緒言

超微量分析法としての誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)ではアルゴンプラズマを用いるので、質量数が80以下ではアルゴンなどに起因する分子イオンのために、分析元素が低濃度になれば、その測定が妨害される場合が多い。一方、通常の低出力(200 W以下)の大気圧ヘリウム(あるいはアルゴン)マイクロ波誘導プラズマ(MIP)では、溶液試料エアロゾルを直接かつ連続的にプラズマ中に導入することは困難であった。このような状況下で高出力窒素MIPが質量分析のイオン源として開発された¹⁻³⁾。特に、試料エアロゾルの直接・連続導入に関しては、従来の低出力(200 W以下)のヘリウムMIPでは不可能であったが、高出力(1 kW)窒素MIP(以下、N₂-MIPと略記する)では、その容量が大きいために可能である。一方、このN₂-MIPは、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⁴⁻⁶⁾、N₂-MIP-AESが実際分析に応用された研究例

はほとんど見られない⁷⁾。今回、分析対象元素としてヒ素とセレンを選び、MIP中に水素化物生成反応によって発生したヒ化水素(アルシン)あるいはセレン化水素を連続的に導入する試料導入法を適用して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ヒ素およびセレンの高感度定量を行い、通常の溶液噴霧法との比較・検討を行った。また、本研究で開発した水素化物生成—高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析の高感度定量法を鉄鋼分析に応用した。

2. 実験方法

2.1 装置

本研究で使用した装置全体の概略をFig. 1に示し、主要な装置についてはTable 1に示す。日立製溶液噴霧システム、日本ジャーレル・アッシュ社製コンピューター制御分光・測光システム(ICAP-575の一部)、自家製の水素化物

平成10年6月23日受付 平成10年9月8日受理 (Received on June 23, 1998; Accepted on Sep. 8, 1998)

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho Sakai 599-8531)

* 2 大阪府立大学研究生 (現: 中国・吉林大学) (Research Student, Osaka Prefecture University, now Jilin University, China)

* 3 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka Prefecture University)

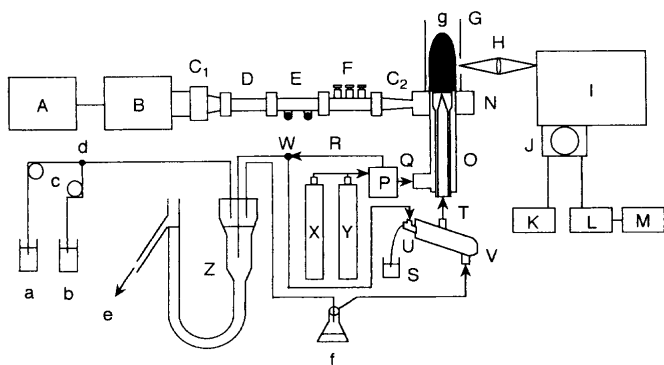


Fig. 1. Schematic diagram of high power N_2 MIP-AES system coupled with hydride generation technique. A: Microwave power supply, B: Microwave generator, C_1 , C_2 : Tapered wave guide, D: Uniline, E: Direction coupler, F: Three-stub tuner, G: Copper pipe, H: Lens, I: Computer-controlled sequential spectrometer, J: Photomultiplier, K: High voltage power supply, L: Amplifier, M: Data acquisition and computer system with printer, N: Microwave cavity, O: Plasma torch (discharge tube), P: Gas controller, Q: Plasma gas flow, R: Carrier gas flow, S: Sample solution for nebulization, T: Carrier gas flow and either sample aerosol or hydride, U: Nebulizer, V: Nebulizer chamber, W: Three-way stopcock, X: Nitrogen tank, Y: Argon tank, Z: Gas-liquid separator, a: Sample solution for hydride generation, b: $NaBH_4$ solution, c: Peristaltic pump, d: Mixing joint, e: Waste, f: Drying flask, g: 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 & R550	Hamamatsu Photonics
Personal computer	PC-9801EX	NEC
Peristaltic pump	MP-3	Tokyo Rikakikai

発生装置⁷⁾などを組合わせて用いた。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）(Fig. 1中のB)、導波管部(C_1 , D, E, F, C_2)、MIPキャビティー(N)、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・最適化することができた。

2.2 試薬

ヒ素(As^{3+})の標準溶液(1000 $\mu g/ml$)は、Merck社製の特級三酸化二ヒ素(As_2O_3)の1.35 gを精秤し、1 M水酸化ナトリウム溶液25 mlに溶解後、塩酸で酸性(0.1 M)にして純水で1000 mlに希釈して調製した。また、ヒ素(As^{5+})の標準溶液は和光純薬製ヒ酸ナトリウム(Na_3AsO_4)を純水に溶かし調製した。さらに、セレン(Se^{4+})の標準溶液(1000 $\mu g/ml$)は、和光純薬製二酸化セレン(SeO_2)を純水に溶解し、希釈して調製した。同様に、セレン(Se^{6+})の標準溶液は、和光

純薬製セレン酸ナトリウム(Na_2SeO_4)を純水に溶かし調製した。溶液噴霧法や水素化物生成法の場合の測定の際には、断りのない限り、ヒ素(As^{3+})またはセレン(Se^{4+})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、和光純薬製の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、測定の日毎に調製して用いた。

その他の試薬は、有害金属測定用また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としては、和光純薬製試薬特級品を用いた。

標準溶液の調製、試料の分解や希釈に用いた純水は、すべて日本ミリポア製 Milli-Q システムで製造した。

2.3 試料の溶解

鉄鋼試料：日本鉄鋼連盟の「微量元素定量のための炭素鋼シリーズB」鉄鋼認証標準物質0.5 gを精秤し、10 mlの王水に溶解し、純水で20 mlに希釈して、これをヒ素定量のための試料溶液とした。

ステンレス鋼：NIST標準物質(SRM Stainless Steel 339)と日本冶金製オーステナイト系ステンレス鋼(NAS8F)0.5 gを精秤し、王水5 mlを加え、ホットプレート上で加熱・溶解し、純水で20 mlに希釈して、これをセレン定量のための試料溶液とした。

2.4 実験操作

水素化物生成法の場合には、ヒ素またはセレンを含む標準あるいは試料溶液と還元剤（テトラヒドロホウ酸ナトリウム）溶液をベリスタポンプ（Fig. 1中のc）で連続的に送液・混合し、気-液分離器(Z)内に窒素ガスを通気することによって発生したアルシンまたはセレン化水素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プラズマ(g)中に導入した。ヒ素およびセレンに対する水素化物生成-高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析の最適測定条件を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。また、通常の溶液噴霧法の場合には、同軸型ネブライザー(U)で生成した試料溶液のエアロゾルをMIP中に導入した。ヒ素およびセレンの溶液噴霧法の場合のプラズマ条件はTable 2に示す通りである。測定条件の最適化は、 I_n/I_b 値が最大になる条件とした。ただし、 I_n は、測定される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 を差引いた、ヒ素あるいはセレンの正味の発光強度である。

3. 実験結果および考察

3.1 測定条件の最適化

3.1.1 測定波長

ヒ素に対して、 N_2 -MIP発光スペクトルの波長走査を行ったところ、185~290 nmの波長範囲で、溶液噴霧法の場

Table 2. Optimized operating conditions for the determination of arsenic and selenium by hydride generation-high power N₂-MIP-AES

	Arsenic	Selenium
Plasma		
Microwave forward power	1000 W	1000 W
Plasma gas flow rate	11.0 l/min	11.0 l/min
Carrier gas flow rate	0.5 l/min	0.4 l/min
Vertical position for observation (above the top of the cavity)	7.0 mm	2.0 mm
Horizontal position for observation	0.0 mm (center)	0.0 mm (center)
Wavelength	As(I)228.812 nm	Se(I)196.026 nm
Slit width	25 μm	25 μm
Slit height	2.0 mm	2.0 mm
Hydride generation		
Sample solution acidity	1.0 M HCl	1.0 M HCl
Sample solution flow rate	12.2 ml/min	12.0 ml/min
NaBH ₄ concentration	0.5 %(w/v)*	0.4 %(w/v) [†]
NaBH ₄ solution flow rate	10.8 ml/min	11.0 ml/min

* In 0.5%(w/v) NaOH solution.
[†] In 0.4%(w/v) NaOH solution.

合には8本の原子線が、また水素化物生成法の場合には10本の原子線が観測された。ヒ素の5本の主要な発光スペクトル線についての発光特性を調べ、その結果をTable 3に示す。ヒ素の分析線としてAs(I) 228.812 nmを選び、以下の実験に用いた。

ヒ素の場合と同様にセレンの測定に対して溶液噴霧法および水素化物生成法における種々の発光スペクトル線の特性を検討した。セレンの代表的な5本の原子線についての発光特性をTable 3に示す。この結果からSe(I) 196.026 nmを分析線として選んだ。

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およびセレンの測定に対して大きな影響を与えることがよく知られている⁸⁻¹²⁾。ヒ素の場合にはテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度を0.2~0.7%の範囲で、また、セレンでは、0.1~0.8%の濃度範囲で検討し、最適化した。その結果は、Table 2に示す通りである。また、Table 2には還元剤溶液の最適な送液流量も示した。なお、後述するようにステンレス鋼中のセレンを定量する場合には、ニッケルおよびクロムによる干渉を抑制するために水素化物生成時の還元剤濃度を0.6%に増大して用いた。

3.1.3 酸の種類と濃度

還元剤の濃度とともに、水素化物生成反応に用いる酸の種類と濃度もヒ素およびセレンの測定に対して大きな影響を与える⁸⁻¹²⁾。検討した酸は、無機酸として塩酸、硫酸、硝酸、リン酸の4種類であって、それぞれ0.1~5.0 Mの濃度で、また、有機酸としてリンゴ酸(0.1~2.0 M)、酒石酸(0.1~2.0 M)、酢酸(0.1~5.0 M)について検討した。その結果、いずれの分析元素に対して0.5~5.0 Mの塩酸では比較的大きく、ほぼ一定の測定値が得られたので、両元素に対する最適な酸性度は同一で、1.0 Mの塩酸酸性と判断した。

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

Wavelength (nm)	Solution nebulization*			Hydride generation [†]		
	I _a [‡]	I _a /I _b [‡]	BEC [§]	I _a [‡]	I _a /I _b [‡]	BEC [§]
As(I)188.979	0.21	0.29	24.4	0.09	0.14	0.18
As(I)193.696	0.64	0.45	15.7	0.47	0.41	0.06
As(I)197.262	0.01	0.02	387	0.10	0.03	0.71
As(I)200.334	0.18	0.22	31.9	0.16	0.16	0.15
As(I)228.812	1.00	1.00	5.11	1.00	1.00	0.02
Se(I)196.026	1.00	1.00	13.6	1.00	1.00	0.05
Se(I)199.511	0.08	0.08	165	0.01	0.01	11
Se(I)203.985	0.72	0.45	30.0	0.75	0.72	0.08
Se(I)206.279	0.32	0.25	54.4	0.32	0.41	0.13
Se(I)207.479	0.02	0.03	470	0.02	0.09	0.57

* With solutions of 200 μg As or Se/ml.

[†] With solutions of 1.0 μg As/ml or 4.0 μg Se/ml.

[‡] Relative to I_a and I_a/I_b of As(I)228.812 or Se(I)196.026 nm lines taken as 1.00.

[§] Background equivalent concentration (μg As or Se/ml).

Table 4. Analytical figures of merit for arsenic and selenium by high power N₂-MIP-AES with conventional solution nebulization and hydride generation

	Arsenic		Selenium	
	Solution nebulization	Hydride generation	Solution nebulization	Hydride generation
Dynamic range	1~1,000*	5~10,000 [†]	2~1,000*	1~5,000 [†]
r ² [‡]	0.999	0.998	0.997	0.999
Detection limit	0.45*	2.99 [†]	1.09*	0.86 [†]

* μg/ml.

[†] ng/ml.

[‡] Correlation coefficient.

この結果、以下の実験ではヒ素およびセレンの測定溶液を1.0 M 塩酸の酸性度に調整して水素化物を生成させた。なお、後述するようにステンレス鋼中のセレンを定量する場合には、ニッケルおよびクロムによる干渉を抑制するために水素化物生成時の塩酸酸性度を3.0 Mに増大し、調整した。ところで、本研究で試料の溶解時に王水を用いるので最後の供試液中に少量の硝酸が残存した。しかしながら、硝酸は、ヒ素の場合には5 M以下、セレンの場合には2 M以下の濃度範囲で測定値にほとんど影響しなかった。

ここで検討した酸の種類や濃度の影響に関する検討の結果は既報⁸⁻¹²⁾と大同小異であった。

3.2 測定感度

試料導入法として溶液噴霧法および水素化物生成法を用いてTable 2に示すような最適な測定条件下で得られたヒ素およびセレンの検量線から、直線範囲、相関係数で表した検量線の直線性および検出限界(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元素の濃度で、いわゆる3σ検出限界)をTable 4に示す。この結果を見れば、水素化物生成法を用いると、ヒ素およびセレンともに大幅な感度の向上が達成されたことがよく分かる。

3.3 予備還元

一般に、実際の試料中あるいは試料を酸溶解した場合にはヒ素は3価[As(III)]と5価[As(V)]の酸化状態で存在し、それぞれのヒ素からのアルシンの発生効率は大きく異なる⁸⁻¹²⁾。実際に本実験で測定した結果、As(V)の溶液からの水素化物生成効率はAs(III)の溶液を用いた場合の約51%であった。従って、試料溶液中の総ヒ素[As(III)+As(V)]を測定する場合には、水素化物生成反応の前にAs(V)→As(III)の予備還元を必要とした。この予備還元について種々検討したところ、1%ヨウ化カリウムを添加する方法が最適であった。

ヒ素の場合と同様に、セレン化水素は4価のセレンからは効率よく生成するが、6価のセレンからはほとんどセレン化水素を生成しない⁷⁻¹¹⁾。従って、試料溶液中に4価と6価のセレンが共存し、セレンの全量(濃度)を測定する場合には、あらかじめセレンを6価から4価に予備還元しなければならない。種々検討した結果、この予備還元にはセレンの溶液を5M塩酸酸性に調整して80°Cで、20分間加温する方法が最も適当であった。

3.4 共存元素の影響

水素化物生成法では、測定溶液中の分析元素のヒ素およびセレンを還元反応によって、それぞれ揮発性のアルシンおよびセレン化水素を発生し、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に共存元素(化学種)による化学的な干渉が起こる⁸⁻¹²⁾。ヒ素およびセレンに対して1000倍量の化学種が共存したときのヒ素およびセレンの発光強度を測定し、干渉の有無を検討した。干渉を示した元素およびその干渉の度合いを、ヒ素およびセレンのみの発光強度に対する相対強度で求めた結果をTable 5に示す。

ヒ素の定量の場合には、銀、金、コバルト、ニッケル、パラジウムなどの共存元素および臭素酸イオン、塩素酸イオン、ヨウ素酸イオンのような陰イオンによる比較的大きな減感干渉が観測された。また、セレンやテルルのような水素化物生成元素の共存下でも減感干渉が見られた。また、セレンの測定では、銀、金、銅、ニッケル、パラジウムなどの共存元素および臭素酸イオンなどの陰イオンが大きな減感干渉を示した。

3.5 鉄鋼分析への応用

本法の正確さや精度を確認するために、本法を鉄鋼分析に応用した。すなわち、日本鉄鋼連盟の「微量元素定量のための炭素鋼シリーズB」鉄鋼認証標準物質中のヒ素の定量およびNIST標準物質(SRM Stainless Steel 339)と日本冶金製オーステナイト系ステンレス鋼(NAS8F)中のセレンの定量を行った。

3.5.1 炭素鋼中のヒ素の定量

鉄鋼中の微量ヒ素を定量する場合には、先にTable 5に示したように、主成分である鉄の影響を考慮しなければな

Table 5. Effect of diverse elements or ions on the determination of arsenic and selenium by high power N₂-MIP-AES with hydride generation

Element or ion *	Added as	Relative intensity [†]	
		Arsenic	Selenium
Ag	AgNO ₃	36.2	8.5
As	As ₂ O ₃	— [‡]	57.8
Au	HAuCl ₄ · 4H ₂ O	9.7	7.8
Bi	Bi(NO ₃) ₃	— [§]	79.7
Cd	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	— [§]	74.8
Co	Metal in HCl	35.3	44.0
Cr(III)	CrCl ₃ · 6H ₂ O	— [§]	68.3
Cu	CuSO ₄ · 5H ₂ O	69.0	7.6
Fe(III)	FeCl ₃ · 6H ₂ O	77.7	— [§]
Ga	Metal in HCl	85.7	— [§]
Ge	GeO ₂	86.5	52.8
In	Metal in HCl	— [§]	78.8
Ni	NiSO ₄ · 6H ₂ O	23.5	10.8
Pb	Pb(NO ₃) ₂	— [§]	57.2
Pd	PdCl ₂	17.2	8.5
Sb	K [Sb(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (OH) ₂]	76.7	75.0
Se	Na ₂ SeO ₃	64.4	— [‡]
Sn	Metal in HCl	— [§]	85.1
Te	Na ₂ TeO ₃	59.5	— [§]
Ti	Metal in HCl	66.9	31.1
Zr	ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	40.2	81.9
BrO ₃ ⁻	KBrO ₃	35.5	7.2
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	28.6	— [§]
IO ₃ ⁻	KIO ₃	26.6	— [§]
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	68.2	— [§]
S ²⁻	Na ₂ S	— [§]	52.4

* Diverse element or ion added at level of 1000-fold ratio of arsenic or selenium.
[†] Relative to 100 for the emission intensity of arsenic or selenium (0.1 μg/ml) alone.
[‡] Not examined.
[§] Not interfered.

らない。水素化物生成反応の溶液中で鉄(II)はヒ素の測定に全く干渉を示さなかったが、鉄(III)はヒ素の定量に少し負の干渉を示す(Table 5 参照)。鉄鋼を王水で溶解した試料溶液中では鉄はすべて3価状態であると思われるので、水素化物生成反応の直前に3価の鉄イオンを2価の鉄イオンに還元することを検討した。その結果、この鉄の還元剤としてアスコルビン酸を用いることによってマトリックス元素である鉄(III)による干渉を見掛け上ほぼ完全に除去することができた。

ヒ素の定量操作は次の通りである。2.3で調製した試料溶液20mlに20%ヨウ化カリウム溶液10mlと1%アスコルビン酸10mlを添加し、塩酸を加えて最終的に1.0M塩酸酸性になるように調整して全量を100mlに希釈した。これをヒ素測定の供試液とした。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の添加・回収試験を行い、ほぼ100%の回収率を得た。従って、本法によるヒ素の定量には検量線法を用いた。その定量の結果はTable 6に標準値とともに示す。本法による定量結果は標準値と良好な一致が見られた。

3.5.2 ステンレス鋼中のセレン定量

セレンの測定にはマトリックス元素である鉄(溶液中でFe³⁺, Fe²⁺ともに)は全く干渉を示さなかったが、Table 5

Table 6. Determination of arsenic in steel samples by hydride generation-high power N₂-MIP-AES

Sample*	Arsenic content ($\mu\text{g/g}$)	
	Certified value	Present work [†]
JSS 171-7	460	457 \pm 12 (n = 3)
JSS 170-7	320	310 \pm 13 (n = 3)
JSS 168-7	120	115 \pm 9 (n = 5)

* "Carbon Steel for Minor Elements Determination Series B" issued by The Japan Iron and Steel Federation.

[†] The mean \pm standard deviation (number of determinations).

Table 7. Determination of selenium in stainless steels by hydride generation-high power N₂-MIP-AES

Sample	Selenium content ($\mu\text{g/g}$)	
	Certified value	Present work*
Austenitic NAS8F	2000	1918 \pm 15 (n = 3)
NIST SRM 339	2470	2447 \pm 27 (n = 3)

* The mean \pm standard deviation (number of determinations).

に示すように主成分元素であるニッケルおよびクロムによる減感干渉が見られたので、この干渉に対する対策をいろいろ検討した。その結果、水素化物生成反応段階での還元剤の濃度と塩酸酸性度をそれぞれ最適条件(Table 2)よりも少し増大すること(すなわち、0.6% NaBH₄溶液を用い、供試液を3.0M塩酸酸性に調整すること)によってニッケルおよびクロムによる干渉をほぼ完全に抑制することができることが分かった。

セレンの定量操作は下記の通りである。2・3で調製した試料溶液5mlを正確に採り、塩酸20mlを加えて全量を50mlに希釈した(このとき、5.0M塩酸酸性である)後、80°Cの温度に保持して、20分間加温した。放冷後、純水で100mlに希釈し、この中から5mlを正確に採取し、塩酸25mlを加えて純水で全量を100mlに希釈した(このとき、3.0M塩酸酸性である)。これをセレン測定の供試液とした。また、水素化物生成の還元剤として0.6%NaBH₄溶液を用いた。この際、試料溶解時に用いた硝酸がきわめて少量共存し、その影響が予測されたが、別に試料溶液中に一定量のセレンを添加して回収試験を実施し、大約100%の回収率を得ることができた。その結果、セレンの定量には検量線法適用した。得られた分析結果を標準値とともにTable 7

に示す。本法によって得られた定量値と標準値との間には満足すべき一致が見られる。

4. 結言

本研究で用いた高出力窒素MIPはもともと質量分析のイオン源として開発されたものであるが、発光分光分析(AES)の励起光源として用いられた例は非常に少ないので、N₂-MIP-AESについて詳しく検討した。本研究では、試料溶液の導入に通常の溶液噴霧法と水素化物生成法を用いてヒ素およびセレンのN₂-MIP-AESの基礎的な検討を行い、Table 4に示すような分析特性を得た。特に、高感度な水素化物生成—高出力窒素MIP発光分光分析では共存元素による干渉(Table 5参照)が見られるが、マトリックス元素の干渉を除去する方法を見出し、本法を適用して炭素鋼およびステンレス鋼中のヒ素およびセレンを定量した結果、それぞれ標準値とよく一致する分析値を得ることができ、本法の有用性を実証することができた。

本研究は、日本鉄鋼協会の「有害試薬を用いない新高感度分析技術研究会」の一環として実施されたものであり、ここに記して日本鉄鋼協会に謝意を表明します。

文 献

- 1) 河口広司, 中原武利: プラズマイオン源質量分析, 日本分光学会 測定法シリーズ 28, 学会出版センター, 東京, (1994), 189.
- 2) K.Oishi, T.Okumoto, T.Iino, M.Koga, T.Shirasaki and N.Furuta: *Spectrochim. Acta*, **49B** (1994), 901.
- 3) Y.Okamoto: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 745.
- 4) Y.Okamoto: *Anal. Sci.*, **7** (1991), 283.
- 5) M.Ohata and N.Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 341.
- 6) K.Ogura, H.Yamada, Y.Sato and Y.Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997), 1496.
- 7) T.Nakahara and Y.Li: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 401.
- 8) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 9) T.Nakahara: *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*, ed. by J.Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 10) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 11) T.Nakahara: *Advances in Atomic Spectroscopy Vol. 2*, ed. by J.Sneddon, JAI Press, Greenwich, Connecticut, (1995), 139.
- 12) J.Dedina and D.L.Tsarev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester, (1995), 19.