

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と高純度銅中のヒ素 およびアンチモンの同時定量

松本 明弘*・竹内 啓貴*²・中原 武利*³

Simultaneous Determination of Arsenic and Antimony in Steels and Pure Coppers by High Power Nitrogen Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Hydride Generation Technique

Akihiro MATSUMOTO, Hirotaka TAKEUCHI and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : The feasibility of an annular-shaped high power nitrogen microwave induced plasma atomic emission spectrometry (N_2 -MIP-AES) has been studied for the simultaneous determination of arsenic and antimony in combination with the hydride generation method. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limits at As I 228.812 and Sb I 231.147 nm lines were 4.13 and 4.50 ng/ml for arsenic and antimony, respectively, with a linear dynamic range of 10 to 10,000 ng/ml in concentrations. The presence of several diverse elements was found to cause more or less a depressing interference by the proposed technique. Of the several pre-reductants examined, thiourea was found to be the most preferable to reduce arsenic and antimony from their pentavalent state to trivalent one prior to hydride generation. Therefore, thiourea was utilized as a pre-reductant for the determination of total arsenic and antimony concentration, i.e., As(III)+As(V) and Sb(III)+Sb(V). When arsenic and antimony 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, both thiourea and L-ascorbic acid were found to be the most preferable to reduce Fe(III) to Fe(II). When arsenic and antimony in high purity coppers were determined simultaneously, copper of principal constituent interfered to a great extent. Thiourea was found to reduce the depressing interference from copper, so that any separation procedure of copper matrix was not necessary. The proposed method using thiourea not only as a pre-reductant but also as an interference-releasing agent was applied to the simultaneous determination of low concentrations of arsenic and antimony in carbon steels and high pure coppers. The results obtained by this method were in good agreement with the certified values.

Key words: high power nitrogen microwave induced plasma; atomic emission spectrometry; hydride generation method; simultaneous determination; arsenic; antimony; thiourea; steels; pure coppers.

1. 緒言

誘導結合高周波プラズマ (ICP) と同様にドーナツ型のマイクロ波誘導プラズマ (MIP) を形成することができる、新しいタイプの高出力 (1 kW) の Okamoto キャビティが開発された^{1,2)}。当初、質量分析 (MS) のイオン源として開発された高出力 MIP の大きな特徴に、窒素をプラズマガスに用いることによって、アルゴン ICP に比べアルゴンに起因する分子イオンによる干渉が起らなくなること、低出力 MIP (200 W 以下) 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、などが挙げられる。また、窒素ガスを用いることによりランニングコストを低く抑えることができる。一方、高出力 (1 kW) 窒素 MIP (以下、 N_2 -MIP と略記する) を発光分光分析

(AES) の励起光源として用いた例は少なく³⁻⁶⁾、さらに、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ほとんどみられず⁷⁻¹¹⁾、多元素同時定量に用いられた報告は全くない。今回、分析対象元素としてヒ素とアンチモンを選び、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) および水素化アンチモン (スチピン) を連続的に導入して、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アンチモ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。さらに、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両元素同時定量法を、鉄鋼分析および高純度銅地金分析に応用した。

平成 13 年 11 月 1 日受付 平成 14 年 1 月 29 日受理 (Received on Nov. 1, 2001; Accepted on Jan. 29, 2002)

* 和歌山県工業技術センター (Wakayama Industrial Technology Center, 60 Ogura Wakayama 649-6261)

*² 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka Prefecture University)

*³ 大阪府立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

2. 実験方法

2.1 試薬

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

アンチモン(III)の標準溶液は、酒石酸アンチモニルカリウム(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(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、前述のアンチモン(III)標準溶液を用いて溶液噴霧法によるN₂-MIP-AESで正確に決定した。水素化物生成法の測定の際には、断りがないかぎり、ヒ素(III)およびアンチモン(III)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、5価のヒ素(V)から3価のヒ素(III)および5価のアンチモン(V)から3価のアンチモン(III)への予備還元や高純度銅の主成分である銅による干渉を抑制するために、チオ尿素を用いた。また、鉄鋼の主成分である鉄による干渉を抑制するために、チオ尿素とL-アスコルビン酸を用いた。

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(NaBH₄)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システムで製造した。

2.2 装置および実験操作

本研究で使用した装置全体の概略をFig. 1に示し、主要な装置の型式およびメーカーを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)、自家製の水素化物発生装置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(マグネトロンを含む)(Fig. 1中のB)、MIPキャビティー(e)、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、ヒ素およびアンチモ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)溶液をペリスタポンプ(Fig. 1中のa)で連続的に送液・混合し、気-液分離器(c)内に窒素ガスを通気することによって同時に発生したアルシンおよびスチビ

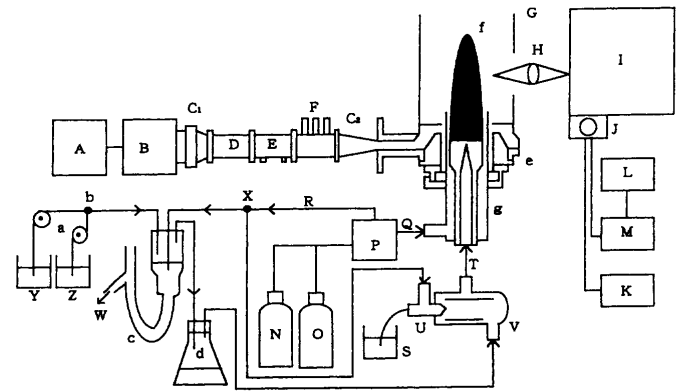


Fig. 1. Schematic diagram of high power N₂-MIP-AES system.

A: microwave power supply, B: microwave generator, C₁, C₂: 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: computer, M: printer, 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: NaBH₄ solution, a: peristaltic pump, b: mixing joint, c: gas-liquid separator, d: drying flask, e: cavity, f: plasma, g: discharge tube (plasma torch).

Table 1. Experimental instrumentation for high power N₂-MIP-AES.

Component	Model	Manufacturer
Microwave generator	MKN-103-3S	Nippon Koushyuha
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

ン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(f)中に導入した。ヒ素およびアンチモ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化された条件をTable 2に示し、いく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: 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」鉄鋼認証標準物質を用いた。ヒ素およびアンチモンをそれぞれ含んだ試料0.5gをそれぞれ50mlのビーカーに精秤し、王水10mlを加えてホットプレート上で加熱しながら完全に溶解した。冷却後、元素ごとに50mlのメスフラスコに移し、蒸留水で定容にした。次に、ヒ素およびアンチモンをそれぞれ含んだ溶液を体積比1:1(5ml:5ml), 2:1(10ml:5ml), 1:2(5ml:10ml)で混合した。そして、予備還元剤と干渉抑制剤を兼ねたチオ尿素0.5M

Table 2. Optimized operating conditions for the simultaneous determination of arsenic and antimony by high power N_2 -MIP-AES with solution nebulization and continuous-flow hydride generation.

	Solution nebulization	Hydride generation
Plasma		
Wavelength (nm)	As I 228.812 Sb I 231.147	As I 228.812 Sb I 231.147
Slit width (μ m)	25	25
Slit height (mm)	2.0	2.0
Microwave forward power (W)	1000	1000
Plasma gas flow rate (l/min)	12.0	11.0
Carrier gas flow rate (l/min)	0.6	0.5
Vertical position for observation (mm) (above the top of the cavity)	4.0	4.0
Horizontal position for observation (mm)	0.0 (center)	0.0 (center)
Hydride generation		
Sample solution acidity (M in HCl)		1.0
Sample solution flow rate (ml/min)		11.8
$NaBH_4$ concentration* [% (w/v)]		0.5
$NaBH_4$ solution flow rate (ml/min)		12.4

* In 0.4% (w/v) NaOH solution.

溶液 10 ml と、L-アスコルビン酸 1 g と 6 M 塩酸 16 ml を加え、純水を加えて 100 ml の定容にした。これをヒ素およびアンチモンを同時定量するための試料溶液にした。

高純度銅地金：三菱マテリアル（株）において原子吸光分析・発光分光分析用に作成された標準試料を用いた。試料 0.5 g をそれぞれ 50 ml のビーカーに精秤し、硝酸 2 ml を加えてホットプレート上で加熱しながら完全に溶解した。冷却後、50 ml のメスフラスコに移し、蒸留水で定容にした。この溶液から 5 ml を分取し、予備還元剤と干渉抑制剤を兼ねたチオ尿素 2.28 g と酸性度調整の 6 M 塩酸を 16 ml 加え、純水を加えて 100 ml の定容にした。これをヒ素およびアンチモンを同時定量するための試料溶液に使用した。

3. 実験結果および考察

最適測定条件は、ヒ素およびアンチモ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 値が最大になる条件とした。ただし、発光強度 (I_n) は、測定されるヒ素およびアンチモ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。

3.1 測定条件の最適化

3.1.1 測定波長

ヒ素とアンチモンに対して、溶液噴霧法および水素化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ところ、190~260 nm の波長範囲で、ヒ素の 5 本とアンチモンの 4 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、ヒ素とアンチモンの分析線として、 I_n/I_b 値が最大となる As I 228.812 nm

Table 3. Emission characteristics of major lines of arsenic and antimony by high power N_2 -MIP-AES with solution nebulization and continuous-flow hydride generation.

Wavelength (nm)	Solution nebulization*			Hydride generation†		
	I_n ‡	I_n/I_b ‡	BEC‡	I_n ‡	I_n/I_b ‡	BEC‡
As I 189.042	0.03	0.08	81.8	0.01	0.03	1.53
As I 193.759	0.04	0.07	95.2	0.03	0.05	0.83
As I 197.262	0.10	0.03	182	0.03	0.02	2.63
As I 200.334	0.15	0.23	27.2	0.14	0.12	0.38
As I 228.812	1.00	1.00	6.31	1.00	1.00	0.04
Sb I 206.833	0.42	0.51	6.90	0.53	0.39	0.46
Sb I 217.581	0.66	0.76	4.61	0.70	0.87	0.21
Sb I 231.147	0.87	1.00	3.87	0.82	1.00	0.18
Sb I 259.807	1.00	0.77	4.57	1.00	0.78	0.23

* With solutions containing both As and Sb (200 μ g/ml).

† With solutions containing both As and Sb (1 μ g/ml).

‡ Relative to I_n and I_n/I_b of As I 228.812 and Sb I 231.147 nm.

§ Background equivalent concentration (μ g As or Sb/ml).

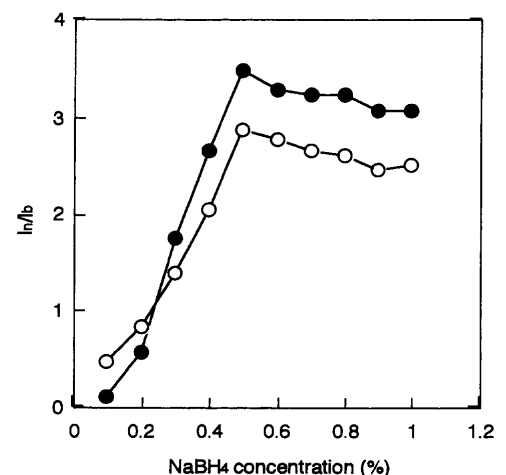


Fig. 2. Effect of $NaBH_4$ concentration on I_n/I_b for arsenic (●) and antimony (○) with continuous-flow hydride generation.

線と Sb I 231.147 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、ヒ素やアンチモ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¹³⁻¹⁷⁾。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両元素とも 0.1~1.0% の範囲で検討し、最適化を行った。その結果を Fig. 2 に示す。この結果から、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の最適濃度は、両元素とも I_n/I_b が最大となった 0.5% とした。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

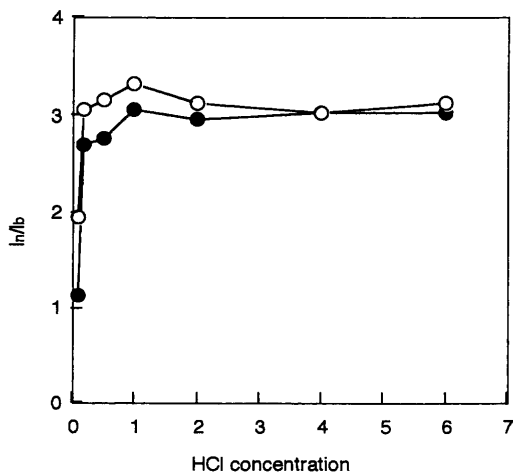


Fig. 3. Effect of HCl concentration on I_n/I_b for arsenic (●) and antimony (○) with continuous-flow hydride generation.

度もまた、ヒ素やアンチモンの水素化物生成効率に大きな影響を与える¹³⁻¹⁷⁾。塩酸の濃度を両元素とも0.1~6.0 Mの範囲で検討し、最適化を行った。その結果を Fig. 3 に示す。この結果より、塩酸の最適濃度を両元素とも I_n/I_b が最大となった1 Mとした。

ところで、本研究で鉄鋼試料および高純度銅地金の溶解時に王水および硝酸を用いたため、最後の供試液中に少量の硝酸が残存した。しかしながら、検討の結果、硝酸は0.5~5 Mの濃度範囲であり、測定値にほとんど影響しなかった。

3.2 測定感度

試料導入法として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ヒ素およびアンチモンの検量線は、ともに10~10,000 ng/mlの範囲で直線となり、その相関係数はともに0.999であった。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)はそれぞれ4.13および4.50 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)¹⁰⁾、アンチモン(1.87 ng/ml)¹¹⁾]よりもやや高い値であった。一方、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およびアンチモンの検量線は、ともに1~1,000 ng/mlの範囲で直線となり、その相関係数はともに0.999であった。検出限界はそれぞれ0.65および0.59 $\mu\text{g/ml}$ であり、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 $\mu\text{g/ml}$)¹⁰⁾、アンチモン(0.51 $\mu\text{g/ml}$)¹¹⁾]と近い値であった。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¹⁸⁾や水素化物生成-電気加熱マイクロ波誘導プラズマ発光分光法⁶⁾や水素化物生成-電気加熱原子吸光法¹⁹⁾を用いて同時定量を行った場合、ヒ素およびアンチモンの検出限界はそれぞれ0.2および0.2, 0.4および0.35, 0.82および0.26 ng/mlと報告されている。これらの報告値

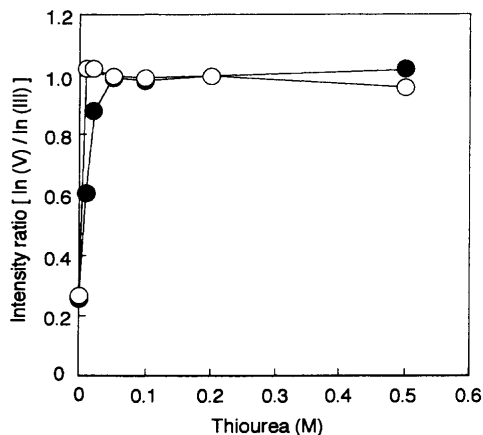


Fig. 4. Effect of thiourea concentration on emission intensity ratio of As(V) to As(III) (●) and Sb(V) to Sb(III) (○).

と比較すると、本法による検出限界値が若干劣っていることがわかった。

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およびアンチモンは、ヒ素(III)とヒ素(V)およびアンチモン(III)とアンチモン(V)のそれぞれ2種類の酸化状態で存在し、それぞれのヒ素からのアルシンおよびアンチモンからのスチビン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(V)の溶液からの水素化物の発生効率はヒ素(III)の溶液を用いた場合の約26%、アンチモン(V)の溶液からの水素化物の発生効率はアンチモン(III)の溶液を用いた場合の約27%であった。したがって、試料溶液中の総ヒ素濃度[ヒ素(III)とヒ素(V)の含量]および総アンチモン濃度[アンチモン(III)とアンチモン(V)の含量]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)およびアンチモン(V)からアンチモン(III)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、単元素の予備還元にはヨウ化カリウム^{10,20-22)}、チオ尿素^{9,23)}、L-システイン^{11,19,24)}などを用いた報告がある。そこで、本研究では、ヒ素およびアンチモンを同時に予備還元するためにヨウ化カリウムとチオ尿素を用いて検討した。その結果、チオ尿素の方がヨウ化カリウムより有効であった。このチオ尿素の最適濃度を検討するために、0.2 $\mu\text{g/ml}$ のヒ素(V)とアンチモン(V)を含む標準溶液にチオ尿素を0~0.5 Mの濃度範囲で変化させて加えたときのヒ素とアンチモンの発光強度を測定した。その結果を Fig. 4 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)だけを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。0.05%以上のチオ尿素加えると、ヒ素(V)からヒ素(III)、アンチモン(V)からアンチモン(III)に完全に還元され、ヒ素(III)とアンチモン(III)を含む溶液の場合と同程度の発光強度を得ることができた。この結果

より、ヒ素およびアンチモンの同時定量における予備還元には 0.05 M のチオ尿素を加える方法を最適とした。

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アンチモンを還元反応によってガス状のアルシンおよびスチピンとし、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¹³⁻¹⁷。ヒ素とアンチモンの混合溶液に対して 1000 倍量の化学種が共存したときのヒ素およびアンチモ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、ヒ素とアンチモ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。ただし、相対強度が 100 ± 5 以内の値を示した元素 (B, Ca, Cd, Ce, Cs, Fe(II), Ga, Ge, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Rb, Ti, Tl, Y, Zn, Br^- , Cl^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , F^- , HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , SCN^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) 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、クロム、銅、ニッケル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、ヒ素およびアンチモンと同様、水素化物を生成する元素であるテルル、セレン、ビスマスについても減感干渉が観察された。

3.5 鉄鋼および高純度銅地金分析への応用

本法の正確さや精度を確認するために、本法を鉄鋼および高純度銅地金分析に応用した。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およびアンチモンの同時定量を行った。ま

た、三菱マテリアル（株）において標準試料として作成された高純度銅地金中のヒ素およびアンチモンの同時定量を行った。

3.5.1 炭素鋼中のヒ素およびアンチモンの同時定量

鉄鋼中の微量ヒ素およびアンチモンを定量する場合には、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において鉄(II) はヒ素とアンチモンの測定に全く干渉を示さなかったが、鉄(III) はヒ素とアンチモン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鉄(III) を鉄(II) 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 L-アスコルビン酸とチオ尿素を組み合わせることによって、マトリックス元素である鉄(III) による干渉を完全に除去することができた。一方、ヒ素とアンチモンの単元素定量における干渉抑制剤として L-アスコルビン酸¹⁰⁾ とチオ尿素⁹⁾ が用いられている。そこで、本研究では、L-アスコルビン酸とチオ尿素を一緒に用いることによって鉄(III) による干渉を完全に除去し、ヒ素とアンチモンの同時定量に適用した。この L-アスコルビン酸とチオ尿素の最適濃度を検討するために、鉄(III) を 5000 $\mu\text{g/ml}$ 含んだ 0.2 $\mu\text{g/ml}$ のヒ素(III) とアンチモン(III) の混合溶液に L-アスコルビン酸およびチオ尿素の濃度をそれぞれ 0.1~3.0%, 0.01~0.1 M の濃度範囲で変化させて加えたときのヒ素およびアンチモンの発光強度を測定した。その結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。結果より、L-アスコルビン酸とチオ尿素の濃度がそれぞれ 1.0% と 0.05M になるように加えることによって、マトリックス元素である鉄(III) による干渉を完全に除去することができた。

試料溶液の調製操作は、2.3 に示した通りである。この操作では、当研究室に現有するヒ素およびアンチモンを別々に含んだ 6 種類の鉄鋼標準試料を用い、最終的にこれ

Table 4. Effect of diverse elements or ions on the simultaneous determination of arsenic and antimony by high power N_2 -MIP-AES with hydride generation.

Element or ion*	Added as	Relative intensity†	
		Arsenic	Antimony
Ag	AgNO ₃	101.1	58.0
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	101.7	67.4
Bi	Bi(NO ₃) ₂ · 5H ₂ O	104.9	50.8
Co	Metal in HCl	34.9	22.2
Cr(III)	CrCl ₃ · 6H ₂ O	102.6	75.4
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	25.2	27.6
Cu	CuSO ₄ · 5H ₂ O	56.3	56.9
Fe(III)	FeCl ₃ · 6H ₂ O	34.5	38.6
Ni	NiSO ₄ · 6H ₂ O	14.5	18.9
Se	Na ₂ SeO ₃	71.0	51.0
Te	Na ₂ TeO ₃	6.1	11.3
V	NH ₄ VO ₃	25.1	21.5
W	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	90.9	30.3
BrO ³⁻	KBrO ₃	24.7	24.8
ClO ³⁻	NaClO ₃	27.5	26.8
IO ³⁻	KIO ₃	29.5	24.4
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	36.4	49.2

* Diverse element or ion added at level of 1000-fold ratio of arsenic and antimony.

† Relative to 100 for the emission intensity of arsenic and antimony (0.2 $\mu\text{g/ml}$).

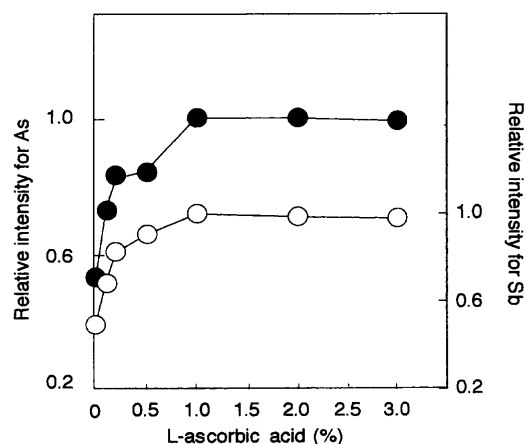


Fig. 5. Effect of the concentration of L-ascorbic acid on I_n/I_b for arsenic (●) and antimony (○) in the presence of 500 $\mu\text{g Fe(III)/ml}$ and 0.05 M thiourea.

らの溶液を一定の割合で混合した溶液を用いて同時定量を行った。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ため、その影響が心配されたが、試料溶液中でのヒ素およびアンチモンの添加・回収試験を行い、ほぼ 100% の回収を得ることができた。したがって、本法による炭素鋼中のヒ素およびアンチモンの定量には検量線

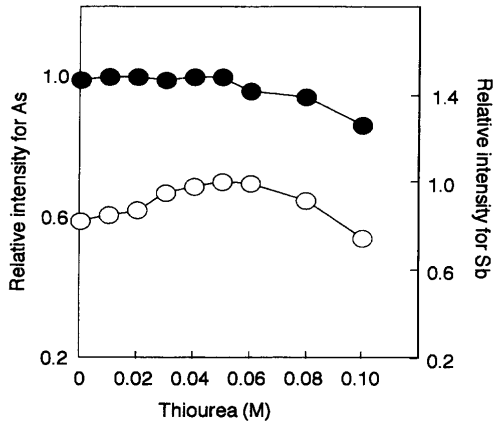


Fig. 6. Effect of the concentration of thiourea on I_n/I_b for arsenic (●) and antimony (○) in the presence of 5000 $\mu\text{g Fe(III)/ml}$ and 1% L-ascorbic acid.

Table 5. Simultaneous determination of arsenic and antimony in steel samples by high power N_2 -MIP-AES with hydride generation.

Sample composition*	Certified value ($\mu\text{g/g}$)		Present work ($\mu\text{g/g}$)†	
	Arsenic	Antimony	Arsenic	Antimony
A:D=1:1	460	200	459 ± 19 (n=3)	200 ± 13 (n=3)
A:D=2:1	460	200	462 ± 19 (n=3)	181 ± 11 (n=3)
A:D=1:2	460	200	452 ± 14 (n=3)	196 ± 8 (n=3)
A:E=1:1	460	97	452 ± 19 (n=3)	99 ± 9 (n=3)
A:E=2:1	460	97	460 ± 18 (n=3)	91 ± 6 (n=3)
A:E=1:2	460	97	457 ± 17 (n=3)	96 ± 8 (n=3)
A:F=1:1	460	50	448 ± 13 (n=3)	46 ± 6 (n=3)
A:F=2:1	460	50	462 ± 20 (n=3)	48 ± 5 (n=3)
A:F=1:2	460	50	450 ± 14 (n=3)	51 ± 4 (n=3)
B:D=1:1	320	200	318 ± 18 (n=3)	199 ± 15 (n=3)
B:D=2:1	320	200	333 ± 13 (n=3)	191 ± 9 (n=3)
B:D=1:2	320	200	312 ± 15 (n=3)	203 ± 15 (n=3)
B:E=1:1	320	97	316 ± 16 (n=3)	94 ± 7 (n=3)
B:E=1:1	320	97	315 ± 12 (n=3)	94 ± 6 (n=3)
B:E=1:1	320	97	310 ± 12 (n=3)	98 ± 7 (n=3)
B:F=1:1	320	50	308 ± 11 (n=3)	46 ± 6 (n=3)
B:F=1:1	320	50	321 ± 14 (n=3)	48 ± 4 (n=3)
B:F=1:1	320	50	314 ± 15 (n=3)	53 ± 6 (n=3)
C:D=1:1	120	200	108 ± 11 (n=3)	192 ± 11 (n=3)
C:D=2:1	120	200	118 ± 10 (n=3)	204 ± 10 (n=3)
C:D=1:2	120	200	117 ± 8 (n=3)	203 ± 8 (n=3)
C:E=1:1	120	97	112 ± 9 (n=3)	104 ± 10 (n=3)
C:E=2:1	120	97	107 ± 8 (n=3)	98 ± 9 (n=3)
C:E=1:2	120	97	116 ± 10 (n=3)	98 ± 12 (n=3)
C:F=1:1	120	50	114 ± 8 (n=3)	49 ± 5 (n=3)
C:F=2:1	120	50	120 ± 12 (n=3)	49 ± 4 (n=3)
C:F=1:2	120	50	115 ± 9 (n=3)	53 ± 5 (n=3)

* "Carbon Steel for Minor Elements Determination. Series B" issued by The Japan Iron and Steel Federation. A: JSS 171-7, B: JSS 170-7, C: JSS 168-7, D: JSS 175-7, E: JSS 174-5, F: JSS 173-5.

† The mean ± standard deviation (number of determinations).

法を用いた。その定量結果を標準値とともに Table 5 に示す。ここで、Table 5 で示した鉄鋼標準試料 A~C はヒ素を、D~F はアンチモンを含む試料である。本法による分析結果は標準値と良好な一致がみられた。

3.5.2 高純度銅地金中のヒ素およびアンチモンの同時定量

高純度銅地金中におけるヒ素およびアンチモンの同時定量の場合には、Table 4 に示したように、主成分である銅による干渉を考慮しなければならない。この銅の干渉を抑制する方法を検討した結果、チオ尿素が最も有効に作用した。このチオ尿素の最適濃度を検討するために、銅を 1000 $\mu\text{g/ml}$ 含んだ 0.2 $\mu\text{g/ml}$ のヒ素とアンチモンの混合溶液にチオ尿素の濃度を 0~0.5 M の濃度範囲で加えたときのヒ素およびアンチモンの発光強度を測定した。同時に、銅無添加時のヒ素およびアンチモンの発光強度も測定し、銅添加時の強度との比を求めた。その結果を Fig. 7 に示す。この結果、0.2 M 以上のチオ尿素を加えたときに最も高い発光強度が得られたものの、銅無添加時の 80~95% 程度の発光強度しか得られなかった。このような銅による干渉を少しでも抑制するために、チオ尿素の最適添加濃度を 0.3 M とした。そこで、チオ尿素を 0.3 M となるように加え、標準添加法を用いて 2 種類の高純度銅地金 (M, N) 中のヒ素およびアンチモンを同時定量した。その定量結果を標準値とともに Table 6 示す。本法による分析結果は標準値と良好な一致がみられた。

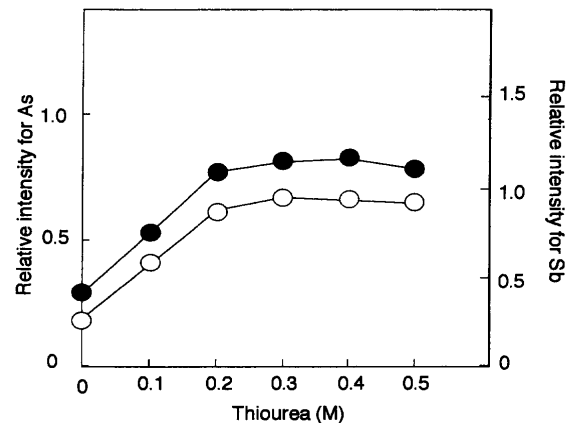


Fig. 7. Effect of the concentration of thiourea on I_n/I_b for arsenic (●) and antimony (○) in the presence of 1000 $\mu\text{g Cu/ml}$.

Table 6. Simultaneous determination of arsenic and antimony in high purity copper by high power N_2 -MIP-AES with hydride generation.

Sample	Certified value ($\mu\text{g/g}$)		Present work ($\mu\text{g/g}$)*	
	Arsenic	Antimony	Arsenic	Antimony
M	260	360	253 ± 12 (n=3)	352 ± 18 (n=3)
N	260	200	242 ± 11 (n=3)	195 ± 10 (n=3)

* The mean ± standard deviation (number of determinations).

4. 結言

試料溶液の導入に水素化物生成法を用いたヒ素およびアンチモンの同時定量に関する高出力 N_2 -MIP-AESの基礎的な検討を行った。その結果、検量線が両元素で10~10,000 ng/mlの濃度範囲において良好な直線性を示し、検出限界はそれぞれ4.13および4.50 ng/mlであった。また、共存元素による干渉を検討した結果、コバルト、クロム、銅、ニッケル、テルル、セレンなどの共存元素および臭素酸イオンなどの陰イオンによる減感干渉が観察された。また、本法を炭素鋼中のヒ素およびアンチモンの同時定量に適用したところ、鉄鋼の主成分である鉄が干渉を示した。しかし、ヒ素(V)をヒ素(III)、アンチモン(V)をアンチモン(III)に予備還元するチオ尿素を0.05 Mの濃度で加えることにより、主成分である鉄による干渉もほぼ完全に除去することができた。その結果、鉄鋼標準試料中に含まれるヒ素およびアンチモンの同時定量値は、それぞれの標準値とよく一致する値であり、本法の有用性を実証することができた。さらに、本法を適用して高純度銅中のヒ素およびアンチモンの同時定量を行う際、主成分である銅が干渉を示した。しかし、干渉抑制剤でもあるチオ尿素を0.3 Mの濃度で加えることにより、主成分である銅による干渉を80~95%までに抑えることができた。その結果、標準添加法を適用して高純度銅中に含まれるヒ素およびアンチモンの同時定量値は、それぞれの標準値とよく一致する値であり、本法の有用性を実証することができた。なお、本法は、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、3・2に示したように検出限界値がやや高くなり、感度が若干減少した。しかし、本法は迅速測定として有効である。

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)および日本鉄鋼協会の「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」によるものであり、ここに記して両会に謝意を表明します。

文 献

- 1) Y.Okamoto: *Anal. Sci.*, **7** (1991), 283.
- 2) Y.Okamoto: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 745.
- 3) K.Oishi, T.Okumoto, T.Iino, M.Koga, T.Shirasaki and N.Furuta: *Spectrochim. Acta B*, **49** (1994), 901.
- 4) M.Ohata and N.Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 341.
- 5) M.Ohata and N.Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 447.
- 6) E.Bulska and P.Tschöpel: *Anal. Chim. Acta*, **271** (1993), 171.
- 7) M.Ohata, H.Ota, M.Fushimi and N.Furuta: *Spectrochim. Acta B*, **55** (2000), 1551.
- 8) K.Ogura, H.Yamada, Y.Sato and Y.Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997), 1496.
- 9) T.Nakahara and Y.Li: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 401.
- 10) T.Nakahara, Y.Li, H.Takeuchi and M.Futamura: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 97.
- 11) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 449.
- 12) P.Fodor and R.M.Barnes: *Spectrochim. Acta B*, **38** (1983), 229.
- 13) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 14) T.Nakahara: *Sample Introduction in Atomic Spectrometry*, ed. by J. Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 15) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 16) T.Nakahara: *Advances in Atomic Spectroscopy Vol. 2*, ed. by J. Sneddon, JAI Press, Greenwich, Conn., (1995), 139.
- 17) J.Dedina and D.L.Tsalev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, (1995), 19.
- 18) S.Chanvaivit and I.D.Brinkle: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 1015.
- 19) J.Murphy, G.Schlemmer, I.L.Shuttler, P.Jones and S.J.Hill: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1593.
- 20) T.Nakahara: *Anal. Chim. Acta*, **131** (1981), 73.
- 21) R.K.Anderson, M.Thompson and E.Culbard: *Analyst*, **111** (1986), 1143.
- 22) O.Muñoz, D.Vélez, M.L.Cervera and R.Montoro: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1607.
- 23) H.Uggerud and W.Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 405.
- 24) B.Welz and M.Sucmanova: *Analyst*, **118** (1993), 1425.