

気相試料導入－誘導結合プラズマ発光分光分析による鉄鋼中の銅の定量

松本 明弘*・小畑 俊嗣*・中原 武利*²

Determination of Copper in Steels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Gas-phase Sample Introduction Technique

Akihiro MATSUMOTO, Toshitsugu KOBATA and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : Copper in steels was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with gas-phase sample introduction in a reaction medium of citric acid. The gaseous copper species, as yet unidentified, was phase-separated in a gas-liquid separator and directed via a stream of argon carrier gas to an inductively coupled plasma for atomic emission spectrometry. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limit at Cu I 324.754 nm line was 1.5 ng/ml with a linear dynamic range of 10 to 500 ng/ml in concentrations. The presence of several diverse elements was found to cause more or less a depressing interference by the proposed technique. When copper in steels was determined, a large amount of iron in the solution caused a severe depressing interference. Of the extraction solvents examined, diethyl ether was found to be the most preferable to separate iron from copper in the sample solution. The proposed method was applied to the determination of low concentrations of copper in steels. The results obtained by this method were in good agreement with the certified values.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; gas-phase sample introduction method; copper; citric acid; diethyl ether; steels.

1. 緒言

原子スペクトル分析における測定感度の向上のために、化学反応を利用することによって分析元素を揮発性化学種（気体）に変換して化学フレイムやプラズマ中に導入する方法（気相試料導入法）が一般的に適用されている。この気相試料導入法を、1) 水素化物生成法、2) 水銀の還元気化法、3) 水素化物生成元素や水銀以外の元素に適用される揮発性化学種への変換・導入法の3種に大別することができる¹⁾。いずれの方法も溶液マトリックスから揮発性化学種として分離することができ、また、試料導入効率も溶液噴霧法と比較して優れているので、測定感度の向上が期待できる大きな利点がある。最近、この特徴を活かして、気相試料導入法が、カドミウム²⁻⁵⁾や銅⁵⁻⁹⁾などに適用されている。銅の揮発性化学種は、不確かであるが、タリウムの揮発性化学種と類似したCuHあるいはCuH₂のような分子と考えられている^{6,10)}。

今回、誘導結合プラズマ (ICP) 中に、実試料分析に応用した例が少ない気相試料導入法によって発生した銅の揮発性化学種を連続的に導入して、ICP発光分光分析による銅の定量を行った。また、酸としてクエン酸¹⁶⁾と塩酸²⁻¹⁰⁾を用いた気相試料導入法と通常の溶液噴霧法と比較した。さらに、クエン酸を用いた気相試料導入－誘導結合プラズマ

発光分光分析を鉄鋼中の銅の定量に応用した。

2. 実験方法

2.1 試薬

銅(II)の標準溶液は、塩化銅(II)二水和物（試薬特級 99.0%）を純水で希釈して調製した。

銅(I)の標準溶液は、塩化銅(I)（試薬特級 99.0%）を純水に溶解し、希釈して調製した。この溶液は測定直前に調製して用いた。断りがない限り、測定には、銅(II)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鉄鋼の主成分である鉄を抽出・除去するのにジエチルエーテルと4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) を用いて比較した。

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 (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 ULTRA PURE WATER SYSTEM (アドバンテック東洋製)

平成 14 年 7 月 29 日受付 平成 14 年 10 月 18 日受理 (Received on July 29, 2002; Accepted on Oct. 18, 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工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

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 に示す。ICP 発光分析装置に水素化物発生装置を装着して用いた。銅を含む標準あるいは試料溶液、還元剤（テトラヒドロホウ酸ナトリウム）溶液および酸をペリスタポンプ（Fig. 1 中の D₁）で連続的に送液・混合し、0 または 15°C にした恒温水槽中の反応コイル内で発生した銅の揮発性化学種を気-液分離器を兼ねたチャンバー（H）内にアルゴンガスを通気することによって溶液マトリックスから分離し、プラズマ（M）中に導入した。銅に対する気相試料導入-誘導結合プラズマ発光分光分析の最適化された条件を Table 1 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：（社）日本鉄鋼連盟（Japanese Iron and Steel Federation: JSS）の「高純度鉄シリーズ」、アメリカの国家標準（National Institute of Standards and Technology: NIST）と欧州標準（European Committee for Iron and Steel Standardization: EURONORM）の高純度鉄の鉄鋼認証標準物質を用いた。NIST の試料 0.1 g、JSS と EURONORM の試料 1.0 g をそ

れぞれ 50 ml のビーカーに精秤し、王水 10 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、純水 5 ml とジエチルエーテル 15 ml を加えて、分液ロートに移し、鉄鋼の主成分である鉄を抽出・除去した。ただし、JSS と EURONORM の試料は、それぞれジエチルエーテルによる抽出操作を 3 回行った。抽出後、水相を加温して残存するジエチルエーテルを揮発させた後、純水を加えて 50 ml のメスフラスコに移し、定容にした。これらを銅の定量のための試料溶液として使用した。

3. 実験結果および考察

最適測定条件は、銅の正味の発光強度 (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、測定される銅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

銅に対して、酸（Fig. 1 中の A）に塩酸とクエン酸を用

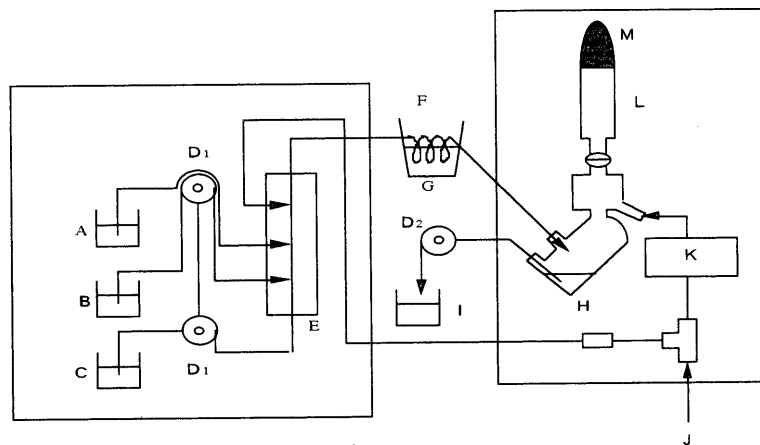


Fig. 1. Schematic diagram of ICP-AES with gas-phase sample introduction system. A: acid solution, B: NaBH₄ solution, C: sample solution, D₁, D₂: peristaltic pump, E: mixing joint, F: reaction coil, G: thermostated water bath, H: a combined nebulizer chamber and gas-liquid separator, I: waste, J: argon gas, K: gas controller, L: plasma torch, M: plasma.

Table 1. Optimized operating conditions for the determination of copper by ICP-AES with solution nebulization and gas-phase sample introduction.

	Solution nebulization	Gas-phase sample introduction	
		HCl	Citric acid
Plasma			
High-frequency power (kW)	0.8	0.8	0.8
Plasma gas flow rate (l/min)	1.0	1.4	1.0
Carrier gas flow rate (l/min)	1.0	1.1	1.1
Observation height (mm)	17.0	15.0	15.0
Gas-phase sample introduction			
NaBH ₄ concentration (%)		1.2	1.5
NaOH concentration (%)		1.0	1.0
Sample acidity (M)		3.0	0.8
Sample solution flow rate (ml/min)		7.0	7.0
NaBH ₄ solution flow rate (ml/min)		2.5	2.5
Reaction coil temperature (°C)		15.0	0.0
Reaction coil length (m)		1.25	1.00

Table 2. Emission characteristics of major lines of copper by ICP-AES with gas-phase sample introduction.

Wavelength (nm)	Reaction medium					
	Hydrochloric acid			Citric acid		
	I_n^*	I_n/I_b^*	BEC [†]	I_n^*	I_n/I_b^*	BEC [†]
Cu I 224.700	0.35	5.19	0.03	0.21	2.88	0.10
Cu I 324.754	1.00	11.3	0.05	1.00	8.19	0.03
Cu I 327.396	0.50	6.89	0.07	0.50	4.97	0.06

* Relative to I_n and I_n/I_b of Cu I 324.754 nm as 1.00 with solutions of 1.0 μg Cu/ml.

† Background equivalent concentration (μg Cu/ml).

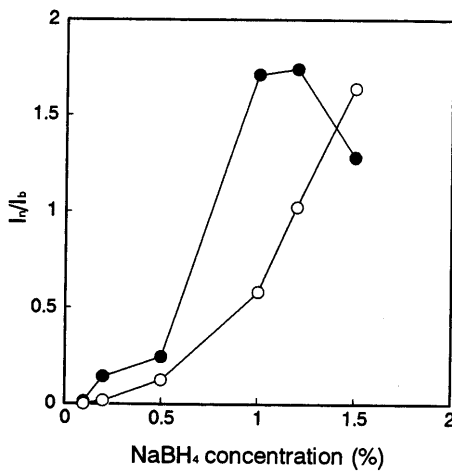


Fig. 2. Effect of NaBH_4 concentration on I_n/I_b for copper by the use of HCl (●) and citric acid (○) with gas-phase sample introduction.

いて気相試料導入法を適用した場合のICP発光スペクトルの波長走査を行ったところ、220~330nmの波長範囲で、銅の3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た結果をTable 2に示す。この結果から、塩酸とクエン酸を用いた銅の分析線として、 I_n/I_b 値が最大となるCu I 324.754 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など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¹²⁻¹⁶⁾。同様に、還元剤の濃度が銅やカドミウムの揮発性化学種生成効率に大きな影響を与えると報告されている²⁻⁹⁾。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0.1~1.5%の範囲で検討し、最適化を行った。なお、酸には塩酸とクエン酸を用いた。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、塩酸とクエン酸をそれぞれ用いたとき、 I_n/I_b が最大となった1.2%と1.5%とした (I_n も同様に1.2%と1.5%で最大となったことを確認した)。また、Table 1には還元剤溶液の最適な送液流量も示した。

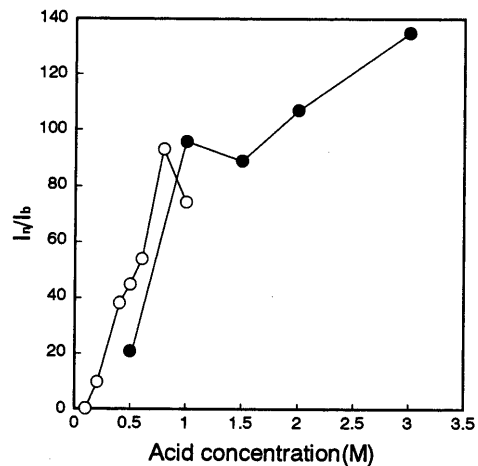


Fig. 3. Effect of concentration on I_n/I_b for copper by the use of HCl (●) and citric acid (○) with gas-phase sample introduction.

3.1.3 酸の濃度

還元剤の濃度とともに、酸の濃度も銅の揮発性化学種生成効率に大きな影響を与える²⁻⁹⁾。塩酸とクエン酸の濃度をそれぞれ0.5~3.0と0.1~1.0M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、塩酸とクエン酸の最適濃度をそれぞれの I_n/I_b が最大となった3.0と0.8Mとした (I_n も同様に3.0と0.8Mで最大となったことを確認した)。

3.1.4 恒温水槽の温度

銅を含む標準溶液、還元剤(テトラヒドロホウ酸ナトリウム)溶液および酸(塩酸またはクエン酸)を連続的に送液・混合し、銅の揮発性化学種を反応コイル内で発生させた。反応コイル(Fig. 1中のF)は恒温水槽(Fig. 1中のG)中に浸しているために、その温度により銅の揮発性化学種生成効率に大きな影響を与える。恒温水槽の温度を0~20°Cの範囲で検討し、最適化を行った。その結果をFig. 4に示す。この結果より、塩酸およびクエン酸を用いたときの最適水槽温度をそれぞれ I_n/I_b が最大となった15および0°Cとした (I_n も同様に15と0°Cで最大となったことを確認した)。

3.1.5 反応コイルの長さ

恒温水槽の温度と同様に、反応コイルの長さも銅の揮発性化学種生成効率に大きな影響を与える⁶⁾。反応コイルの長さを50~150cmの範囲で検討し、最適化を行った。その結果をFig. 5に示す。この結果より、塩酸およびクエン酸を用いたときの最適反応コイル長をそれぞれ I_n/I_b が最大となった125および100cmとした (I_n も同様に125と100cmで最大となったことを確認した)。

3.2 測定感度

気相試料導入法を用いてTable 1に示すような最適条件下で得られた銅の検量線は、塩酸およびクエン酸を使用した場合にそれぞれ50~1000および10~500 ng/mlの範囲で直

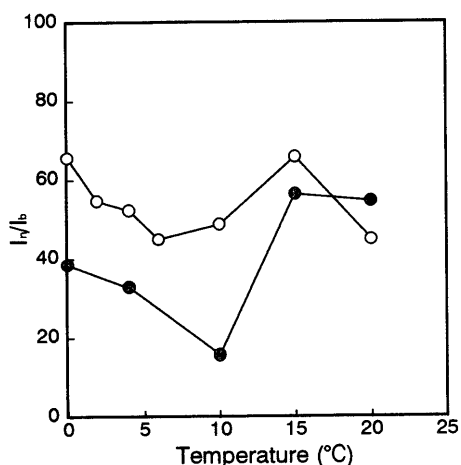


Fig. 4. Effect of temperature of thermostated reaction coil on I_n/I_b for copper (0.1 $\mu\text{g/ml}$) by the use of HCl (●) and citric acid (○) with gas-phase sample introduction.

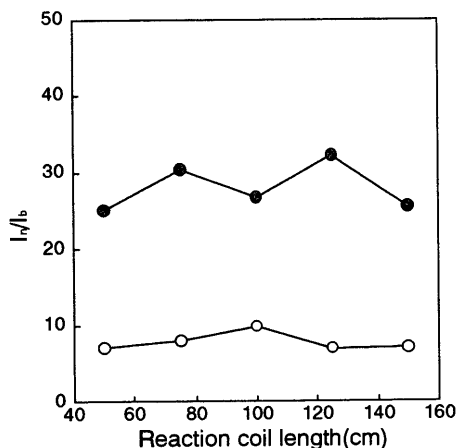


Fig. 5. Effect of length of reaction coil on I_n/I_b for copper with gas-phase sample introduction (○: Citric acid, 0.05 $\mu\text{g Cu/ml}$, ●: HCl, 0.5 $\mu\text{g Cu/ml}$).

線となり、その相関係数は0.994および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3 σ ）はそれぞれ16および1.5 ng/mlであった。一方、通常の溶液噴霧法を用いて Table 1 に示すような最適条件下で得られた銅の検量線は、ともに50~5000 ng/mlの範囲で直線となり、その相関係数は0.999であった。検出限界は7 ng/mlであった。また、銅の揮発性化学種を発生させ、誘導結合プラズマ発光分光分析⁵⁾、誘導プラズマ質量分析装置⁸⁾に導入し、定量を行った場合、銅の検出限界は、それぞれ0.7, 0.038 ng/mlと報告されている。

3.3 予備酸化

一般に、水素化物を生成する元素の酸化状態の違いにより、水素化物の発生効率が大きく異なることが知られている¹²⁻¹⁶⁾。

銅も銅(I)と銅(II)の2種類の酸化状態で存在する。実際に本実験で測定した結果、銅(I)の溶液からの揮発性化学種

Table 3. Effect of diverse elements or ions on copper signal at CuI 324.754 nm by the use of citric acid with gas-phase sample introduction.

Species	Added as *	Relative intensity †
Be	BeSO ₄ · 4H ₂ O	89.4
Bi	Bi(NO ₃) ₃	81.5
Ca	CaCO ₃	78.9
Co	Metal in HCl	47.1
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	56.8
Cs	CsCl	68.1
Fe(II)	FeCl ₂ · 4H ₂ O	69.8
Fe(III)	FeCl ₃ · 6H ₂ O	58.4
Ga	GaO ₂	88.6
Ge	GeO ₂	84.9
La	La(NO ₃) ₃	84.3
Mg	MgO	88.6
Pd	PdCl ₂	58.8
Pt	Metal in aqua regia	81.2
Rb	RbCl	58.8
Sn	Metal in HCl	82.3
Sr	Sr(NO ₃) ₂	72.5
Y	Y ₂ O ₃	72.8
Zn	Metal in HCl	79.1
Zr	Zr(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	83.3
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	71.8
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	81.2
I ⁻	KI	72.9
IO ₃ ⁻	KIO ₃	78.1
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	76.5
SCN ⁻	NaSCN	71.8
SO ₃ ²⁻	Na ₂ SO ₃	84.3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	70.3

* Diverse element added at level of 100-fold ratio of Cu.

† Relative to 100 for the emission intensity of Cu (0.05 $\mu\text{g/ml}$) alone.

の発生効率は銅(II)の溶液を用いた場合の約22%であった。したがって、試料溶液中の総銅濃度 [銅(I)と銅(II)の含量] を測定する場合には、揮発性化学種生成反応の前に銅(I)から銅(II)への予備酸化操作を必要となる。しかし、銅は、水溶液中では銅(II)の酸化状態で存在することが知られている¹⁷⁾ので、本研究では、予備酸化を行わずにそのまま測定した。

3.4 共存元素の影響

水素化物生成法では、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ことが知られている¹²⁻¹⁶⁾。また、銅の揮発性化学種生成反応でも共存元素による化学的な干渉が起こる^{5,6)}。銅の溶液に対して100倍量の化学種が共存したときの銅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、銅の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 3 に示す。ただし、相対強度が100 \pm 10以内の値を示した元素 (Ag, Al, As, Au, B, Cd, Ce, Cr(III), In, K, Mo, Na, P, Pb, Rb, Se, Ti, W, BrO₃⁻, F⁻, NO₂⁻) 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、パラジウムなどの共存元素および塩素酸イオン、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、水素化物を生成する元素であるビスマス、ゲルマニウム、スズについても減感干渉が観察された。

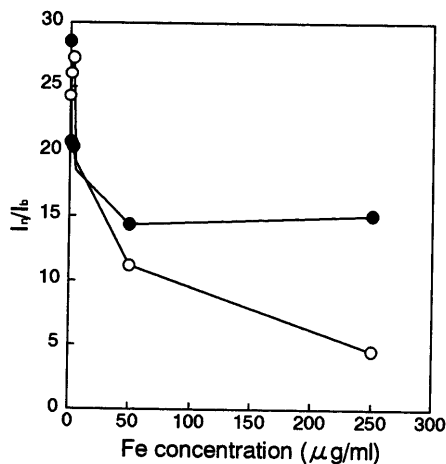


Fig. 6. Effect of Fe concentration on I_a/I_b by temperature of reaction coil (●: 0°C, ○: 15°C) for copper (0.1 μg/ml) with gas-phase sample introduction in a reaction medium of citric acid.

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 (JSS) の「高純度鉄シリーズ」、アメリカの国家標準 (NIST) と欧州規格 (EURONORM) の鉄鋼認証標準物質中の銅の定量を行った。

3.5.1 鉄鋼中の銅の定量

鉄鋼中の微量銅を定量する場合には、先に Table 3 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。鉄の濃度が 0~250 μg/ml の範囲で存在し、かつ、クエン酸を用いた場合の恒温水槽 (Fig. 1 中の G) の温度を 0°C または 15°C に設定した時の銅の発光強度の影響を検討し、その結果を Fig. 6 に示す。この結果から、鉄が 20 μg/ml 以上含まれると銅の発光強度に大きく影響を及ぼすこと、恒温水槽の温度は 0°C の方が 15°C より鉄による影響が少ないことが判明した。このことから、クエン酸を用いた場合の恒温水槽の最適温度を 0°C とした。さらに、主成分の鉄による干渉の抑制剤として、チオ尿素やアスコルビン酸など種々の試薬を用いたが、干渉を完全に除去できなかったため、溶媒抽出によって鉄を除去することにした。溶媒として MIBK とジエチルエーテルを選び、比較・検討した。その結果を Table 4 に示す。鉄の抽出率は MIBK の方がより優れていたが、水相中に相互溶解した MIBK によって銅の発光強度に大きな影響を及ぼしていることが確認されたので、実際の鉄の除去にはジエチルエーテルを用いることにした。試料溶液の調製操作は、2.3 に示した通りである。本法による鉄鋼分析の結果を Table 5 に示す。本法による分析結果は標準値と良好な一致が見られた。

4. 結言

酸にクエン酸を用いた気相試料導入法を用いた銅の定量に関する ICP-AES の基礎的な検討を行った。その結果、検

Table 4. Separation of iron from copper by solvent extraction.

Solvent	Element	After extraction*	
		Aqueous phase(%)	Organic phase(%)
MIBK	Fe	0.06 (2.8 μg/ml)	99.94
	Cu	100 (0.1 μg/ml)	0
Diethyl ether	Fe	0.42 (21 μg/ml)	99.58
	Cu	100 (0.1 μg/ml)	0

* Original aqueous phase: Solution containing of 5000 μg Fe/ml, 0.1 μg Cu/ml and 6M HCl.

Table 5. Determination of copper in steels by gas-phase sample introduction.

Sample*	Copper (μg/g)	
	Certified value	Present work†
JSS 003-4	18	22 ± 1
EURONORM 097-1	20	23 ± 1
NIST 361	420	407 ± 12

* JSS: Pure iron series issued by The Japan Iron and Steel Federation.
EURONORM: High purity iron issued by European Committee for Iron and Steel Standardization.
NIST: AISI 4340 Steel issued by National Institute of Standards and Technology
† The mean ± standard deviation (n = 3).

量線が 10~500 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 1.5 ng/ml であった。また、共存元素による干渉を検討した結果、ビスマス、ゲルマニウム、スズ、コバルト、パラジウムなどの共存元素および塩素酸イオン、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、本法を鉄鋼中の銅の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。この鉄をジエチルエーテルで抽出・除去し、銅の定量を行った。その結果、鉄鋼標準試料中に含まれる銅の定量値は、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、通常の溶液噴霧法と比較して、より高感度な分析法である。また、今回の実試料分析では、干渉を示す主成分元素の除去を必要としたが、今後、マスキング剤の適用や還元剤の見直し等によりその干渉を抑制することで、予備分離を必要としない迅速測定法として期待できる。

文 献

- 1) T.Nakahara: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 65.
- 2) A.D'Ulivo and Y.Chen: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), 319.
- 3) M.C.V.-H. y Temprano, M.R.F.de la Campa and A.Sanz-Medel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1993), 847.
- 4) P.Pohl and W.Zyrnicki: *Anal. Chim. Acta*, **429** (2001), 135.
- 5) X.Duan, R.L.McLaughlin, I.D.Brindle and A.Conn: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002), 227.
- 6) R.E.Sturgeon, J.Liu, V.J.Boyko and V.T.Luong: *Anal. Chem.*, **68** (1996), 1883.
- 7) A.S.Luna, R.E.Sturgeon and R.C.de Campos: *Anal. Chem.*, **72** (2000), 3523.
- 8) C.Moor, J.W.H.Lam and R.E.Sturgeon: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 143.
- 9) Y.-L.Feng, J.W.Lam and R.E.Sturgeon: *Analyst*, **126** (2001), 1833.
- 10) L.Ebson, P.Goodall, S.J.Hill, P.Stockwell and K.C.Thompson: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 317.

- 11) N.Wang, T.Ouyang, S.-J.Yun and K.Iwashima: *J. Environ. Chem.*, **7** (1997), 267.
- 12) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 13) T.Nakahara: *Sample Introduction in Atomic Spectrometry*, ed. by J. Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 14) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 15) T.Nakahara: *Advances in Atomic Spectroscopy*, Vol. 2, ed. by J.Sneddon, JAI Press, Greenwich, Connecticut, (1995), 139.
- 16) J.Dedina and D.L.Tslev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester, (1995), 19.
- 17) 改訂5版分析化学便覧, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, (2001), 258.