



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 およびアンチモンの同時定量

松本 明弘*・大枝 淳能*²・中原 武利*³

Simultaneous Determination of Arsenic, Bismuth and Antimony in Steels by High Power Nitrogen Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Hydride Generation Method

Akihiro MATSUMOTO, Atsuyoshi OHEDA 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, bismuth and antimony in combination with the hydride generation method. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limits at As I 228.812, Bi I 223.061 and Sb I 231.147 nm lines were 7.13, 116 and 14.6 ng/ml for arsenic, bismuth and antimony, respectively, with linear dynamic ranges of 30 to 10000 ng/ml for As or Sb and 300 to 10000 ng/ml for Bi in concentrations. 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, 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, bismuth 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, L-ascorbic acid was found to be the most preferable to reduce Fe(III) to Fe(II). The proposed method, using both thiourea as a pre-reductant and L-ascorbic acid as an interference-releasing agent, was applied to the simultaneous determination of low concentrations of arsenic, bismuth and antimony in steels. The results obtained by this method were in good agreement with their certified values.

Key words: high power nitrogen microwave induced plasma; atomic emission spectrometry; hydride generation method; simultaneous determination; arsenic; bismuth; antimony; thiourea; L-ascorbic acid; steels.

1. 緒言

近年、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のできる、新しいタイプの高出力(1kW)のOkamoto型キャビティが開発された^{1,2)}。質量分析のために開発された、このキャビティを用いて得られるプラズマの大きな特徴には、アルゴンICPと比較すると、窒素を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と、低出力(200W以下)MIPでは困難であった溶液試料エア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。一方、高出力(1kW)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³⁻⁸⁾、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なく⁹⁻¹¹⁾、多元素同時定量については、著者らの報告に限られる¹²⁾。今回、分析対象元素としてヒ素、ビスマスおよびアンチモンを選び、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)、水素化ビスマス(ビスマチン)および水素化アンチモン(スチビン)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、ビスマス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3元素同時定量法を鉄鋼分析に応用した。

2. 実験方法

2.1 試薬

ヒ素の標準溶液とアンチモンの標準溶液¹³⁾の調整方法は、既報¹²⁾で示した。

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

水素化物生成法の測定の際には、3.3の予備還元の場合

平成14年9月4日受付 平成14年11月27日受理 (Received on Sep. 4, 2002; Accepted on Nov. 27, 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)

を除き、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、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) へ予備還元するのにヨウ化カリウムとチオ尿素を用いた。また、鉄鋼の主成分である鉄による干渉を抑制するのにL-アスコルビン酸、塩酸ヒドロキシアミンおよびL-システインを用いた。

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整した。この溶液は測定の日ごとに調整して用いた。

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。

標準試料の調整、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と主要な装置の型式およびメーカーは、既報¹²⁾で示した。また、プラズマ中の測光位置を調整・最適化する方法も既報¹²⁾に示した。

溶液噴霧法と水素化物生成法も既報¹²⁾で示したとおり、試料導入して発光スペクトルを測定した。ヒ素、ビスマス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 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

鉄鋼試料には、欧州規格 (EURONORM) の高純度鉄の鉄鋼認証標準物質 097-1 と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 をビーカーに精秤し、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、100 ml のメスフラスコに移し、純水で

定容にした。これ以降の調整は試料で異なる。EURONORM 097-1 と NIST 363 については、20 ml/分取して、100 ml のメスフラスコに移し、2 g のL-アスコルビン酸と 10 ml の5% チオ尿素溶液を加え、塩酸で酸性度を調整して純水を加えて定容にし、検量線法によりヒ素、ビスマスおよびアンチモンを測定した。また、NIST 361 では、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、ビスマスおよびアンチモンの標準溶液をそれぞれに添加した。さらに、2 g のL-アスコルビン酸と 10 ml の5% チオ尿素を加え塩酸で酸性度を調整して純水を加えて定容にした。これらをヒ素、ビスマスおよびアンチモンの同時定量のための試料溶液とした。

3. 結果および考察

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、ビスマス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。

ヒ素、ビスマスおよびアンチモンに対して、溶液噴霧法および水素化物生成法を適用した場合の N₂-MIP 発光スペクトルの波長走査を行ったところ、190~310 nm の波長範囲で、ヒ素の 5 本、ビスマスの 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 2 に

Table 2. Emission characteristics of major lines of arsenic, bismuth and antimony by high power N₂-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	0.11	1.10	18.1	0.02	0.51	1.98
As I 193.759	0.02	0.62	32.3	0.03	0.39	2.53
As I 197.262	0.10	1.08	18.5	0.39	0.87	1.15
As I 200.334	0.24	1.60	12.5	0.15	1.27	0.79
As I 228.812	1.00	4.77	4.23	1.00	10.3	0.10
Bi I 195.389	0.69	1.27	15.7	0.31	1.12	0.89
Bi I 206.170	0.62	1.39	14.3	0.32	0.74	1.36
Bi I 222.825	0.79	1.12	17.9	0.16	0.52	1.91
Bi I 223.061	1.00	1.42	14.1	1.00	2.73	0.37
Bi I 306.772	0.32	1.30	15.4	0.30	1.38	0.72
Sb I 206.833	0.14	2.92	6.86	0.75	2.61	0.38
Sb I 217.581	0.09	3.23	6.20	0.83	4.47	0.22
Sb I 231.147	0.61	4.57	4.37	0.95	4.84	0.21
Sb I 259.807	1.00	4.00	5.00	1.00	3.35	0.69

* With solutions containing As, Bi and Sb (20 μg/ml).

† With solutions containing As, Bi and Sb (1 μg/ml).

‡ Relative to I_n and I_n/I_b of As I 228.812, Bi I 223.061 and Sb I 231.147 nm.

§ Background equivalent concentration (μg As, Bi or Sb/ml).

Table 1. Optimized operating conditions for the simultaneous determination of arsenic, bismuth and antimony 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	As I 228.812 Bi I 223.061 Sb I 231.147
Microwave forward power (W)	1000	1000
Plasma gas flow rate (l/min)	15	13
Carrier gas flow rate (l/min)	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 (%)		0.3
NaOH concentration (%)		0.4
Sample acidify (M in HCl)		1.0
Sample solution flow rate (ml/min)		9.5
NaBH ₄ solution flow rate (ml/min)		9.2

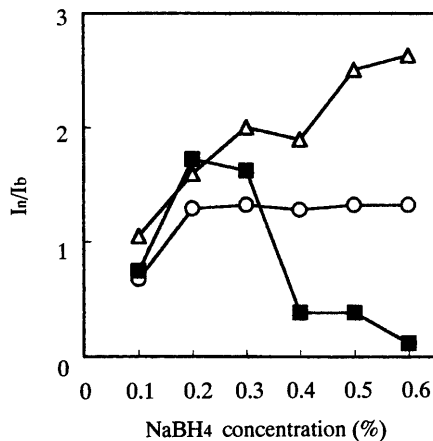


Fig. 1. Effect of NaBH_4 concentration on I_n/I_b for arsenic (\circ), bismuth (\blacksquare) and antimony (\triangle) with continuous-flow hydride generation.

示す。この結果から、ヒ素、ビスマスおよびアンチモンの分析線として、 I_n/I_b 値が最大となる AsI 228.812 nm 線, Bi I 223.061 nm 線および SbI 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、ビスマスおよび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¹⁴⁻¹⁸。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 0.1~0.6% の範囲で検討し、最適化を行った。その結果を Fig. 1 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濃度が増加すると、ヒ素とアンチモンは 0.3% まで、ビスマスは 0.2% までは I_n/I_b も増加するが、ビスマスにおいては 0.4% 以上では I_n/I_b が大幅に減少する。したがって、最適濃度は、0.3% とした。また、Table 1 には還元剤溶液の最適な送液流量も示した。

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、ビスマスおよびアンチモンの水素化物生成効率に大きな影響を与える¹⁴⁻¹⁸。塩酸の濃度を 3 元素とも 0~6.0 M の範囲で検討し、最適化を行った。その結果を Fig. 2 に示す。この結果より、塩酸の濃度が増加すると、1 M までは 3 元素とも I_n/I_b も増加（ビスマスでは 0.5 M で僅かな減少が観察された）する。ビスマスにおいては 2 M 以上では I_n/I_b が大幅に減少するので、最適濃度を 1 M とした。

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 1 に示す最適条件下で得られた検量線は、水素化物生成法の場合、ヒ素とアンチモンで 30~10000 ng/ml、ビスマスで 300~10000 ng/ml の濃度範囲で良好な直線性を示し、その相関係数は 3 元素とも 0.999 であった。得られた検出限界

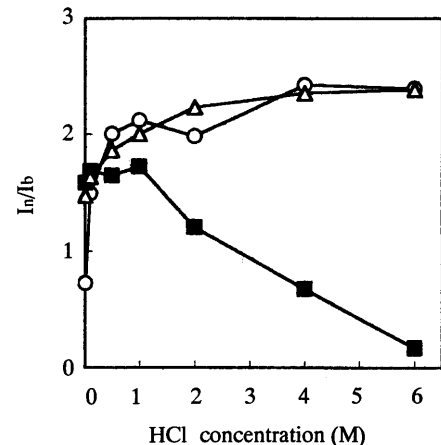


Fig. 2. Effect of HCl concentration on I_n/I_b for arsenic (\circ), bismuth (\blacksquare) and antimony (\triangle) with continuous-flow hydride generation.

(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、ヒ素、ビスマスおよびアンチモンでそれぞれ 7.13, 116 および 14.60 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), アンチモン (1.87 ng/ml)]^{10,11}、さらにヒ素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 (4.50 ng/ml)]¹² 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ものと考えられる。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とアンチモンの検量線は、ともに 1~1000 $\mu\text{g/ml}$ 、ビスマスは 10~1000 $\mu\text{g/ml}$ 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。検出限界は、ヒ素、ビスマスおよびアンチモンでそれぞれ 0.61, 3.7 および 0.58 $\mu\text{g/ml}$ 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 $\mu\text{g/ml}$), アンチモン (0.51 $\mu\text{g/ml}$)]^{10,11}、さらにヒ素とアンチモンを同時定量したときの検出限界 [ヒ素 (0.65 $\mu\text{g/ml}$) とアンチモン (0.59 $\mu\text{g/ml}$)]¹² と比較してほぼ近い値であった。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¹⁹や水素化物生成-電気加熱原子吸光法²⁰を用いて同時定量を行った場合、ヒ素、ビスマスおよびアンチモンの検出限界は、それぞれ 0.2, 0.2 および 0.2, 0.82, 0.04 および 0.26 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わかった。また、各元素の単元素定量 (本法と同じ方法) の場合と比べて若干感度が低下するが、本法は迅速測定として有効である。

3.3 予備還元

一般に、実試料を酸溶解した場合には、ビスマスは常に 3 価の酸化状態で存在するが、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する。さらに、そ

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30%、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15%であった。したがって、試料溶液中のヒ素およびアンチモ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)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する。水素化物生成法において単元素の予備還元、ヨウ化カリウム^{10,21-23}、チオ尿素^{9,24}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比較・検討した。このヨウ化カリウムとチオ尿素の最適濃度を検討するために、0.2 μg/mlのヒ素(V)とアンチモン(V)を含む標準溶液にヨウ化カリウムとチオ尿素をともに0~5%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. 3および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。2%以上のヨウ化カリウム、または、0.5%以上のチオ尿素を加えると、ヒ素(V)からヒ素(III)、アンチモン(V)からアンチモン(III)に還元され、ヒ素とアンチモン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。したがって、ヨウ化カリウムと比較して、チオ尿素の方が少量の添加量でヒ素およびアンチモンを完全に還元することができた。また、後に述べるように、共存種による干渉の抑制効果を考慮してチオ尿素を予備還元剤として加えることとし、その濃度を0.5%とした。一方、ヨウ化カリウムまたはチオ尿素を添加することによるビスマスの発光強度への影響はみられなかった。

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、ビスムチンおよびスチビンに変換し、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¹⁴⁻¹⁸。ヒ素、ビスマスおよびアンチモンの混合溶液に対して1000倍量(ビスマスの場合のみ500倍量)の化学種が存在したときのそれぞれの元素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、ビスマスおよび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 3に示す。ただし、相対強度が 100 ± 5 以内の値を示した元素およびイオン(Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr(III), Cs, Fe(II), Ga, Ge, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, Rb, Si, Sr, Ti, Zr, Br⁻, Cl⁻, CN⁻, C₂O₄²⁻, F⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SCN⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻)

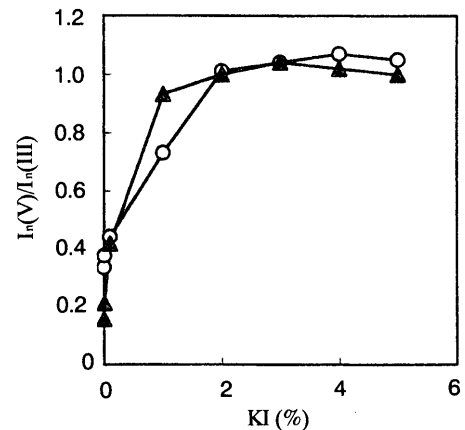


Fig. 3. Effect of KI concentration on emission intensity ratios of As(V) to As(III) (○) and Sb(V) to Sb(III) (▲).

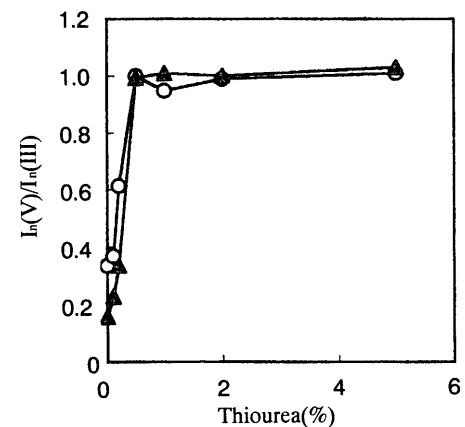


Fig. 4. Effect of thiourea concentration on emission intensity ratios of As(V) to As(III) (○) and Sb(V) to Sb(III) (▲).

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および臭素酸イオン、塩素酸イオン、ヨウ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、ビスマスおよびアンチモンと同様に、水素化物生成する元素である鉛、セレン、スズ、テルルについても減感干渉が観察された。

3.5 鉄鋼分析への応用

鉄鋼中の微量ヒ素、ビスマスおよびアンチモン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。水素化物生成反応の溶液中で鉄(II)はヒ素、ビスマスおよびアンチモンの測定には全く干渉を示さなかったが、鉄(III)は3元素の定量に負の干渉を示す(Table 3参照)。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。この鉄の還元剤として、L-アスコルビン酸^{10,25,26}、塩酸ヒドロキシアミン²⁷およびL-システイン^{11,19}を用いて、その最適濃度を検討した。ヒ素、ビスマ

Table 3. Effect of diverse elements or ions on the simultaneous determination of arsenic, bismuth and antimony by high power N₂-MIP-AES with hydride generation.

Element or ion*	Added as	Relative intensity †		
		Arsenic	Bismuth	Antimony
Ag	AgNO ₃	88.7	94.3	47.9
Cd	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	-	86.1	-
Co	Metal in HCl	31.8	45.9	19.9
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	57.2	-	30.8
Cu	CuSO ₄ · 5H ₂ O	68.7	33.6	61.5
Fe(III)	FeCl ₃ · 6H ₂ O	34.8	32.1	28.4
Ni	NiSO ₄ · 6H ₂ O	13.8	12.9	18.2
Pb	Pb(NO ₃) ₂	86.7	-	89.4
Se	Na ₂ SeO ₃	86.8	75.2	59.4
Sn	Metal in HCl	84.2	-	81.6
Te	Na ₂ TeO ₃	62.0	76.7	42.1
V	NH ₄ VO ₃	83.1	94.8	83.7
W	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	82.8	94.0	86.1
Zn	Metal in HCl	84.0	-	90.4
BrO ₃ ⁻	KBrO ₃	31.4	-	18.7
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	36.9	-	25.6
IO ₃ ⁻	KIO ₃	33.6	-	36.1
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	33.0	82.4	31.1

* Diverse element or ion added at level of 500 μg/ml.

† Relative to 100 for the emission intensity of arsenic (0.5 μg/ml), bismuth (1.0 μg/ml) and antimony(0.5 μg/ml).

‡ No interference.

スおよびアンチモンのみの発光強度を100として、鉄(III)が5000 μg/ml含むヒ素、ビスマスおよびアンチモンの混合溶液にL-アスコルビン酸、塩酸ヒドロキシアミンおよびL-システインの濃度をそれぞれ0~3.0%、0~6%および0~4%の濃度範囲で変化させて加えた。そのときのヒ素、ビスマスおよびアンチモンの発光強度を測定し、その相対強度値をFig. 5~7に示す。Fig. 5より、L-アスコルビン酸濃度の増加に伴い、ヒ素、ビスマスおよびアンチモンの発光強度が回復し、2%でほぼ完全に回復した。また、Fig. 6より塩酸ヒドロキシアミン濃度0.5%でヒ素とアンチモンの発光強度は完全に回復したが、ビスマスは濃度を6%以上にしなければ発光強度は完全に回復しなかった。Fig. 7より、ビスマスとアンチモンは1%のL-システインで完全に発光強度が回復したが、ヒ素はL-システインの濃度を大きくしても、発光強度に変化はみられなかった。これらの結果より、3価の鉄の干渉抑制剤としてL-アスコルビン酸を用いることとし、その濃度を2%とした。一方、鉄鋼中のクロムとニッケルも干渉を示した (Table 3参照)。クロムは鉄鋼標準試料中でヒ素、ビスマスおよびアンチモンの0.3~200倍量存在しているが、200倍量のクロムを存在させて3元素の発光強度の影響を検討したところ、干渉を示さなかった。また、ニッケルについては、ヒ素、ビスマスおよびアンチモンの400倍量以上共存すると干渉がみられたので、400倍量以上のニッケルを含む鉄鋼標準試料NIST 361は標準添加法を用いた。試料溶液の調整操作は、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ため、その影響を調べた。試料溶液中でのヒ素、ビスマス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

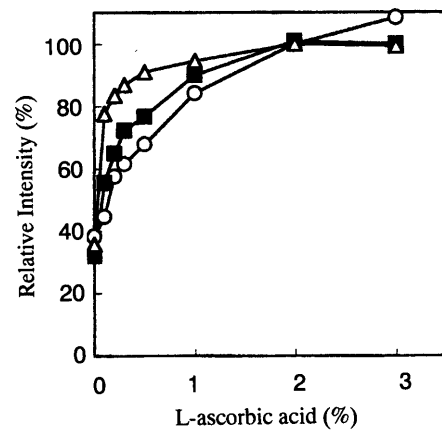


Fig. 5. Effect of L-ascorbic acid concentration on emission intensity of As (○), Bi (■) and Sb (△) in the presence of 5000 μg Fe(III)/ml.

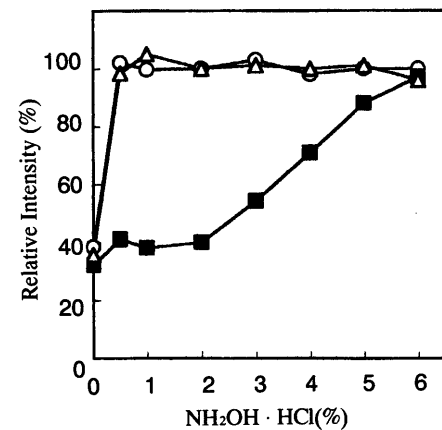


Fig. 6. Effect of NH₂OH · HCl concentration on emission intensity of As (○), Bi (■) and Sb (△) in the presence of 5000 μg Fe(III)/ml.

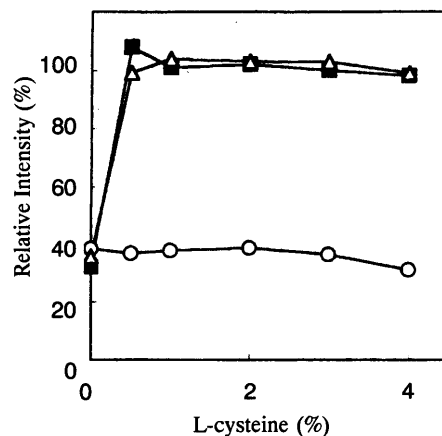


Fig. 7. Effect of L-cysteine acid concentration on emission intensity of As (○), Bi (■) and Sb (△) in the presence of 5000 μg Fe(III)/ml.

きた。本法を用いて分析した定量結果を、Table 4に示す。EURONORM 097-1とNIST 361のビスマスは、含有量が検出限界以下であったため測定できなかったが、その他の分析値は保証値とほぼ一致した。

Table 4. Simultaneous determination of arsenic, bismuth and antimony in steels by high power N₂-MIP-AES with hydride generation.

Sample	Certified value ($\mu\text{g/g}$)			Present work($\mu\text{g/g}$)*		
	Arsenic	Bismuth	Antimony	Arsenic	Bismuth	Antimony
EURONORM 097-1	51	<5	<10	55 \pm 3	N. D.†	7 \pm 1
NIST 361	170	(40)‡	42	177 \pm 2	N. D.	36 \pm 0.1
NIST 363	100	(80)	20	101 \pm 2	70 \pm 7	16 \pm 1

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

† Not determinable.

‡ Reference value.

4. 結言

試料溶液の導入に水素化物生成法を用いたヒ素、ビスマスおよびアンチモ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。その結果、検量線がヒ素とアンチモンで30~10000 ng/ml、ビスマスで300~10000 ng/mlの濃度範囲で良好な直線性を示し、検出限界はヒ素、ビスマスおよびアンチモンでそれぞれ7.13, 116および14.60 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、銅、鉄(III)、ニッケル、鉛、セレン、スズ、テルルなどの共存元素および臭素酸イオン、塩素酸イオン、ヨウ素酸イオンなどの陰イオンの共存による減感干渉が観察された。

また、本法を鉄鋼中のヒ素、ビスマス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0.5%の濃度で加え、主成分である鉄による干渉を抑制するためにL-アスコルビン酸を2%の濃度で加えることにより、ほぼ完全に除去することができた。また、鉄鋼中のクロムとニッケルも干渉を示した。クロムは鉄鋼標準試料中でヒ素、ビスマスおよびアンチモンの200倍量のクロムの共存下で3元素の発光強度の影響を検討したところ、干渉を示さなかった。一方、ニッケルについては、ヒ素、ビスマスおよびアンチモンの400倍量以上共存すると干渉がみられたので、400倍量以上のニッケルを含む鉄鋼標準試料NIST 361の分析では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、3・2に示したように検出限界値が高くなり、感度が減少したが、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*, **49B** (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*, **55B** (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) A.Matsumoto, H.Takeuchi and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 270.
- 13) P.Fodor and R.M.Barnes: *Spectrochim. Acta*, **38B** (1983), 229.
- 14) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 15) T.Nakahara: *Sample Introduction in Atomic Spectrometry*, ed. by J. Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 16) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 17) T.Nakahara: *Advances in Atomic Spectroscopy*, Vol. 2, ed. by J.Sneddon, JAI Press, Greenwich, Connecticut, (1995), 139.
- 18) J.Dedina and D.L.Tsarev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester, (1995), 19.
- 19) S.Chanvaivit and I.D.Brinkle: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 1015.
- 20) J.Murphy, G.Schlemmer, I.L.Shuttler, P.Jones and S.J.Hill: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1593.
- 21) T.Nakahara: *Anal. Chim. Acta*, **131** (1981), 73.
- 22) R.K.Anderson, M.Thompson and E.Culbard: *Analyst*, **111** (1986), 1143.
- 23) O.Muñoz, D.Vélez, M.L.Cervera and R.Montoro: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1607.
- 24) H.Uggerud and W.Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 405.
- 25) T.Ashino, K.Takada and K.Hirokawa: *Anal. Chim. Acta*, **297** (1994), 443.
- 26) P.-K.Hon, O.-W.Lau and S.-K.Tsui: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1** (1986), 125.
- 27) M.Ikeda: *Anal. Chim. Acta*, **167** (1985), 289.