



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微量元素の定量

松本 明弘*・中原 武利*²

Determination of Some Trace Elements in Steels by High Power Nitrogen Microwave Induced Plasma
Atomic Emission Spectrometry Coupled with Hydride Generation Technique

Akihiro MATSUMOTO and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : A high power microwave induced plasma (MIP) source using an Okamoto cavity can be sustained by He, N₂ and air at atmospheric pressure. The cavity has been originally developed to produce an alternative analytical ionization source to argon inductively coupled plasma (ICP) for mass spectrometry (MS). This review introduces that an annular-shaped high power (1.0 kW) nitrogen microwave induced plasma (N₂-MIP) sustained at atmospheric pressure by Okamoto cavity, as a new excitation source for atomic emission spectrometry (AES), has been demonstrated. Subsequently the combination of high power N₂-MIP-AES with the continuous-flow hydride generation method was examined for the determination of such hydride-forming elements as arsenic, selenium, antimony, tellurium and bismuth. Moreover, the same technique has been extended for two (arsenic and antimony)- and three-element (arsenic, antimony and bismuth) simultaneous determination. After the interference study, the present method has been applied to the determination of trace concentrations of the above-mentioned hydride-forming elements in several steels reference materials. The results obtained by this method were in good agreement with their certified values.

Key words : high power nitrogen microwave induced plasma; Okamoto cavity; atomic emission spectrometry; hydride generation method; simultaneous multielement determination; arsenic; selenium; antimony; tellurium; bismuth; steels.

1. 緒言

原子スペクトル分析で、現在、最も日常的に微量元素の定量に用いられている分析法は、原子吸光分析、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)および誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)である。ICP-AESおよびICP-MSは、一般的にドーナツ型のアルゴン(Ar)プラズマをそれぞれ原子発光分析の励起源および質量分析のイオン源として用いるので、高感度・高精度かつ迅速な分析が可能である¹⁻⁵⁾。しかし、ICP-MSにおいて、アルゴン由来の分子イオンによる質量スペクトル干渉が観察されるので³⁹K⁺、⁴⁰Ca⁺、⁵⁶Fe⁺と⁸⁰Se⁺を直接定量できないという欠点を有している。また、アルゴンガスの消費量が多いためランニングコストも増大する。

一方、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)を用いた研究も多数報告されている⁶⁻²⁷⁾。当初、MIPを形成するBeenakkerキャビティー⁶⁻¹³⁾、サーファトロン^{7,14-16)}およびマイクロ波プラズマトーチ(MPT)^{17,18)}が開発されたが、これらのすべてのMIPでは低出力(200 W以下)でプラズマを点灯するために、容量が小さく、溶液試料の直接かつ連続的な導入が困難であった。その後、Carnahanら¹⁹⁻²¹⁾は、高出力(1600 W)で点灯し、低出力MIPよりさらに優れた分析特性

を持つKiP-MIPを開発したが、このプラズマも溶液試料の直接かつ連続的な導入が困難であった。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(1 kW)のOkamotoキャビティー²²⁻²⁷⁾が開発された。質量分析のために開発されたこのキャビティーでは、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分子イオン干渉が抑制され、従来の低出力(200 W以下) MIPでは困難であった溶液試料エアロゾルの直接かつ連続的な導入が可能になった。また、窒素をキャリアガスとプラズマガスとして用いることにより、ランニングコストを低く抑制することができる。最近、この高出力(1 kW)窒素MIP(以下、N₂-MIPと略記する)の励起温度や電子密度の基礎的な研究が行われている^{29,30)}。しかしながら、高出力(1 kW)窒素MIPを、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^{12,24,29,30,33)}、さらに、この高出力N₂-MIP-AESが実際試料の分析に応用された研究例はあまり見られない³⁴⁻⁴¹⁾。

本稿では、最近の高出力N₂-MIPの物理的特性について紹介し、さらに、通常の溶液噴霧法と水素化物生成法を適用し、単元素および著者らの報告に限られる多元素を同時に測定した高出力N₂-MIP-AESについて記述する。分析対象元素はヒ素³⁵⁾、セレン³⁵⁾、アンチモン³⁷⁾、テルル³⁶⁾およ

平成15年4月17日受付 平成15年6月27日受理 (Received on Apr. 17, 2003; Accepted on June 27, 2003)

* 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)

びビスマス⁴¹⁾であり、それぞれ単元素の定量と多元素（ヒ素とアンチモンの2元素³⁸⁾およびヒ素、アンチモンとビスマスの3元素⁴⁰⁾の同時定量を行った結果、さらに、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を鉄鋼分析に応用した結果を総説する。

2. 高出力N₂-MIPの物理的特性

マイクロ波(2.45 GHz)電力を用いた大気圧MIPの生成には、これまで主にBeenakkerが研究開発したTM₀₁₀モードのBeenakker cavityが用いられていた。近年、ICPと同様にドーナツ状のプラズマを形成することのできる高出力のOkamotoキャビティー²²⁻²⁷⁾が開発された。このプラズマの特徴は、Beenakker cavityから得られるプラズマ(500 W以下)と比較すると、大電力(1 kW以上)を供給でき、溶液試料の直接かつ連続導入できることがあげられる。ここで、このキャビティーから得られるHe, Ar⁴²⁾およびN₂-MIPの最も重要で基本的な特性である電子密度と励起温度と、HeおよびAr-ICPのそれらをTable 1に示す。岡本ら³⁰⁾は、N₂-MIPの電子密度と励起温度を、それぞれ $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ と5500Kと報告している。Table 1に示したように、N₂-MIPはAr-ICPより低温・低密度であるが、He-ICPとHe, Ar-MIPよりは高温・高密度である。つまり、N₂-MIPはAr-ICPに最も近い特性を持つと言える。また、N₂-MIPを質量分析のイオン源に用いた場合は、Ar-ICP-MSで干渉が観察されるアルゴン由来の³⁹K⁺、⁴⁰Ca⁺、⁵⁶Fe⁺と⁸⁰Se⁺の妨害イオンは検出されない。このような特徴を有する高出力N₂-MIPを励起およびイオン源にした装置を実用的に用いるためには、多様なマトリックスに関する多くの元素の基本的な分析性能について多くの研究が必要となる。我妻ら³³⁾は、ナトリウム、カルシウムおよび硝酸のようなマトリックス成分が含有する場合の高出力N₂-MIP-AESの励起温度と電子密度について報告している。

3. 水素化物生成-高出力N₂-MIP-AESによる微量元素の定量

3.1 装置および実験操作

高出力N₂-MIP-AES装置全体の概略と主要な装置の製造会社および型式を、それぞれFig. 1およびTable 2に示す。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。この可動台を上下および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、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマス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発生したそれぞれの水素化物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(f)中に導入した。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ゾルをMIP中に導入した。

3.2 ヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマスの単元素の定量

3.2.1 測定条件の最適化および測定感度

通常の溶液噴霧法と水素化物生成法を適用した場合のヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマスに対する高出力N₂-MIP-AESの最適化した測定条件をTable 3に示す。この最適な測定条件下で得られたヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマスの検量線から、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の濃度で、いわゆる3 σ 検出限界)を、Table 4に示す。この結果より、水素化物生成法を用いると、ヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマスのすべての元素に大幅な感度の向上が達成されたことがわかる。また、水素化物生成-誘導結合プラズマ発光分光および質量分析(ICP-AESおよびMS)と水素化物生成-原子吸光

Table 1. Comparison of electron density and excitation temperature (Fe).

	He-MIP	Ar-MIP	N ₂ -MIP	He-ICP	Ar-ICP
Electron density(cm ⁻³)	2.1 × 10 ¹⁴	5 × 10 ¹⁴	3 × 10 ¹³	1.2 × 10 ¹⁴	1 × 10 ¹⁵
Excitation temperature(K)	5000	5500	5500	4300	7500
Power(W)	600	250	1000	800	1100
Gas flow rate(l/min)					
Plasma gas	9	1.2	10.5	7	20
Carrier gas	0.2	0.4	0.6	1	1
Viewing	end-on	end-on	end-on	side-on	side-on
Reference	26	28	30	43	31

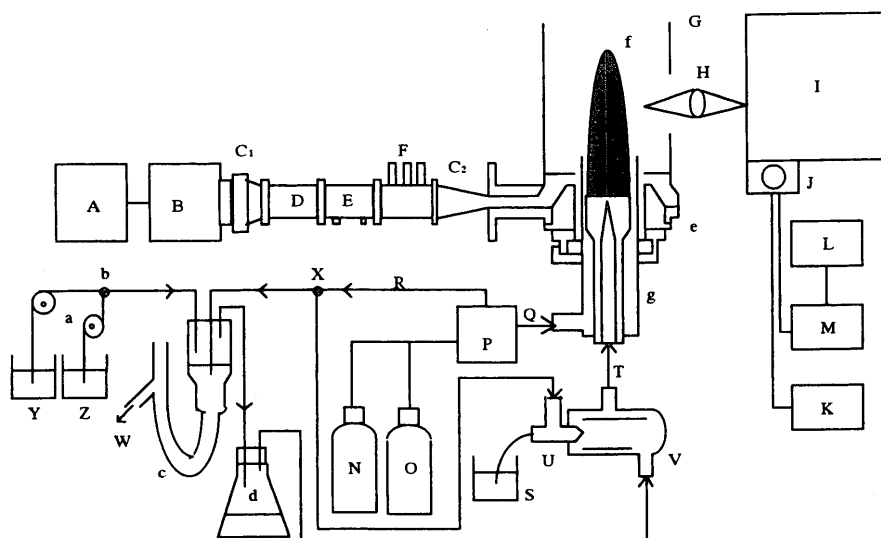


Fig. 1. Schematic diagram of high power N_2 -MIP-AES system. A: microwave power supply, B: microwave generator, C_1 , C_2 : tapered wave guide, D: uniline, E: direction coupler, F: three-stub tuner, G: copper pipe, H: lens, I: monochromator, J: photomultiplier, K: high-voltage power supply, L: printer, M: computer, 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: $NaBH_4$ solution, a: peristaltic pump, b: mixing joint, c: gas-liquid separator, d: drying flask, e: cavity, f: plasma, g: discharge tube (plasma torch).

Table 2. Experimental instrumentation for high power N_2 -MIP-AES.

Component	Model	Manufacturer
Microwave generator	MKN-103-3S	Nippon Kousyuhu
Microwave cavity	Okamoto cavity	Hitachi
MIP torch	300-8352	Hitachi
Sequential spectrometer	Part of ICAP-575	Nippon Jarrell-Ash
Photomultipliers	R427 and R550	Hamamatsu Photonics
Personal computer	PC-9821	NEC
Peristaltic pump	MP-3	Tokyo Rikakikai

Table 3. Optimized operating conditions for the single-element determination of arsenic, selenium, antimony, tellurium and bismuth by high power N_2 -MIP-AES with continuous-flow hydride generation.

Element	As	Se	Sb	Te	Bi
Plasma					
Wavelength(nm)	As I 228.812	Se I 196.026	Sb I 231.147	Te I 214.281	Bi I 223.061
Microwave forward power (W)	1000 (1000)*	1000 (1000)	1000 (1000)	1000 (1000)	1000 (1000)
Plasma gas flow rate (l/min)	11 (14)	11 (14)	16 (12)	18 (13)	11 (17)
Carrier gas flow rate (l/min)	0.5 (0.6)	0.4 (0.6)	0.2 (0.6)	0.2 (0.95)	0.5 1.3
Vertical observation position (mm) (above the top of the cavity)	7 (13)	2 (3)	5 (4)	6 (5)	4 (4)
Horizontal observation position (mm)	0 (centered) (0, centered)	0 (centered) (0, centered)	0 (centered) (0, centered)	0 (centered) (0, centered)	0 (centered) (0, centered)
Hydride generation					
$NaBH_4$ concentration (%)	0.5	0.4	1.0	2.0	0.4
NaOH concentration (%)	0.5	0.4	0.5	1.0	0.4
Sample acidify (M in HCl)	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0
Sample solution flow rate (ml/min)	12.2	12.0	10.8	11.0	8.2
$NaBH_4$ solution flow rate (ml/min)	10.8	11.0	11.6	10.4	11.3
Reference	35	35	37	36	41

* Conventional solution nebulization.

分析(AAS)を用いて定量を行った場合のヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマスの検出限界を Table 5 に示す。これらの報告値と比較すると、Table 4 に示した各元

素の検出限界が劣っていることがわかった。

3.2.2 予備還元

一般に、実際試料を酸溶解した場合には、ビスマスは3

Table 4. Analytical figures of merit for arsenic, selenium, antimony, tellurium and bismuth by high power N₂-MIP-AES with continuous hydride generation.

	Analyte				
	As	Se	Sb	Te	Bi
Linear dynamic range	5~10,000 ng/ml (1~1,000 μg/ml)*	1~5,000 ng/ml (2~1,000 μg/ml)	5~10,000 ng/ml (0.5~500 μg/ml)	50~50,000 ng/ml (0.5~5,000 μg/ml)	30~30,000 ng/ml (1~1,000 μg/ml)
Detection limit (3σ)	2.99 ng/ml (450 ng/ml)	0.86 ng/ml (1090 ng/ml)	1.87 ng/ml (510 ng/ml)	15 ng/ml (740 ng/ml)	102 ng/ml (3040 ng/ml)
Correlation coefficient	0.998 (0.999)	0.999 (0.997)	0.999 (0.999)	0.999 (0.999)	0.999 (0.999)
Reference	35	35	37	36	41

* Conventional solution nebulization.

Table 5. Comparison of detection limit for arsenic, selenium, antimony, tellurium and bismuth by ICP-AES/MS and AAS with hydride generation.

	Detection limit of analyte (ng/ml)					Reference
	As	Se	Sb	Te	Bi	
ICP-AES	0.1	0.03	0.20	1.0	0.06	44 - 48
ICP-MS	0.007	0.01	0.005	0.027	0.02	49 - 51
AAS	0.006	0.01	0.14	0.2	0.025	52 - 54

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)、セレンおよびテルルはセレン(IV)とセレン(VI)およびテルル(IV)とテルル(VI)のそれぞれ2種類の酸化状態で存在する。その結果、それぞれのヒ素、セレン、アンチモンおよびテルルからの水素化物の発生効率は大きく異なる^{47,55-58)}。実際に、ヒ素(V)、アンチモン(V)およびテルル(VI)の溶液から水素化物の発生効率はヒ素(III)、アンチモン(III)およびテルル(IV)の溶液を用いた場合の約51、15および30%であった。一方、セレン(VI)の溶液から水素化物はほとんど発生しなかった。したがって、試料溶液中のヒ素、セレン、アンチモンおよびテルル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)およびアンチモン(V)からヒ素(III)およびアンチモン(III)、セレン(VI)およびテルル(VI)からセレン(IV)およびテルル(IV)への予備還元操作を必要とした。この予備還元について種々検討した結果、ヒ素の場合は1%ヨウ化カリウムを添加する方法³⁵⁾、セレンの場合はセレンの溶液を5Mの塩酸酸性に調整して80°Cで20分間加温する方法³⁵⁾、アンチモンの場合は0.1% L-システインを添加する方法、テルルの場合は6Mの塩酸酸性に調整して80°Cで30分間加温する方法が最も適当であった。原子吸光分析に水素化物生成法を適用する場合、ヨウ化カリウム^{44,59,60)}やL-システイン⁶¹⁻⁶³⁾はヒ素とアンチモンを、塩酸^{50,64-66)}はセレンとテルルを定量するときに、予備還元剤として用いられている。

3.2.3 共存種の影響

水素化物生成法では、測定溶液中のヒ素、セレン、アン

チモン、テルルおよびビスマス還元反応によってそれぞれの水素化物であるアルシン、セレン化水素、スチビン、テルル化水素およびビスムチンに変換し、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^{47,55-58)}。

ヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマスに対して1000倍量(テルルの場合のみ100倍量)の化学種が存在したときのヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマス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、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマスのみの発光強度に対する相対強度で求めた。その結果をTable 6にまとめて示す。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は、測定誤差を考慮して干渉がないものとした。

3.2.4 鉄鋼分析への応用

本法の正確さや精度を検証するために、本法を鉄鋼分析に応用した。ヒ素とアンチモンの定量に日本鉄鋼連盟の「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、セレンの定量にアメリカの国家標準(NIST)の鉄鋼認証物質と日本冶金製オーステナイト系ステンレス鋼、テルルとビスマスの定量に、日本鉄鋼連盟の「微量元素定量のための炭素鋼シリーズC」鉄鋼認証標準物質とNISTの鉄鋼認証物質(ビスマスの場合のみ)を用いた。

鉄鋼中の微量ヒ素およびセレンを定量する場合には、先に3.2.3に示したように、主成分である鉄(III)およびニッケルとクロム(III)による干渉を考慮しなければならない。

Table 6. Effect of diverse elements or ions on the determination of arsenic, selenium, antimony, tellurium and bismuth by high power N₂-MIP-AES with hydride generation.

Element or ion*	Relative intensity †				
	As	Se	Sb	Te	Bi
As	100	57.8	40.2	37.5	93.0
Bi	—‡	79.7	54.4	3.1	100
Cd	—	74.8	—	8.4	81.4
Co	35.3	44.0	20.6	14.8	85.1
Cr(III)	—	68.3	—	—	—
Cr(VI)	—	—	28.2	—	91.1
Cu	69.0	7.6	74.3	12.4	84.8
Cs	—	—	—	—	93.4
Fe(III)	77.7	—	38.2	24.4	81.4
Ga	85.7	—	—	—	—
Ge	86.5	52.8	—	—	—
In	—	78.8	—	35.5	—
Ni	23.5	10.8	7.9	12.1	85.7
P	—	—	—	—	84.7
Pb	—	57.2	—	—	84.8
Sb	76.7	75.0	100	53.8	84.7
Se	64.4	100	30.4	10.7	87.6
Sn	—	85.1	—	26.0	90.4
Te	59.5	—	72.3	100	81.3
V	—	—	—	—	82.9
Zr	40.2	81.9	—	—	76.5
BrO ₃ ⁻	35.5	7.2	35.5	68.5	93.4
ClO ₃ ⁻	28.6	—	28.6	83.2	93.9
IO ₃ ⁻	26.6	—	26.6	78.1	—
NO ₂ ⁻	68.2	—	—	56.2	30.0
SO ₃ ²⁻	—	—	—	—	87.4

* Diverse element or ion added at level of 1000-fold ratio of As, Se, Sb, Te and Bi (Ref. 35 - 37, 41).

† Relative to 100 for the emission intensity of As, Se and Sb(0.1 μg/ml), Te and Bi(1.0 μg/ml).

‡ No interference.

ヒ素の場合は、水素化物生成反応の溶液中で鉄(II)は全く干渉を示さなかったため、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、1%のL-アスコルビン酸を試料溶液に加えることによるこの鉄による干渉を抑制することができた。また、セレンの場合は、鉄による干渉を考慮する必要はないが、ニッケルとクロムによる負の干渉を示す。これらの干渉を抑制する方法を検討した結果、水素化物生成反応段階での還元剤であるテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度を0.6%に最適条件よりも少し増大して、さらに、試料溶液を3M塩酸酸性に調整することにより、ニッケルとクロムによる干渉を完全に抑制することができた。本法を用いて分析した定量結果を、Table 7にまとめて示す。本法によって得られた定量値は標準値とほぼ一致した。

鉄鋼中の微量アンチモン、テルルおよびビスマススを定量する場合には、先に3・2・3に述べたように、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)はアンチモン、テルルおよびビスマススの測定に全く干渉を示さなかったが、鉄(III)は各元素の

Table 7. Determination of arsenic, selenium, antimony, tellurium and bismuth in steels by high power N₂-MIP-AES with hydride generation.

Analyte	Sample	Certified value (μg/g)	Present work* (μg/g)	Reference
Arsenic	JSS 171-7	460	457 ± 12	35
	JSS 170-7	320	310 ± 13	
	JSS 168-7	120	115 ± 9	
Selenium	NAS8F	2000‡	1918 ± 15	35
	NIST 339	2470	2447 ± 27	
Antimony	JSS 172-7	22	20 ± 2	37
	JSS 173-5	50	47 ± 4	
	JSS 174-5	97	94 ± 5	
	JSS 175-7	200	197 ± 11	
Tellurium	JSS 191-1	16	18 ± 3	36
	JSS 192-1	31	26 ± 5	
	JSS 193-1	26	24 ± 2	
	JSS 195-1	42	40 ± 3	
Bismuth	JSS 190-1	7	N. D. †	41
	JSS 191-1	22	N. D.	
	JSS 192-1	98	90 ± 13	
	JSS 193-1	34	28 ± 10	
	JSS 195-1	32	27 ± 7	
	NIST 363	80	74 ± 12	

* The mean ± standard deviation, based on three(As, Se) and five(Sb, Te, Bi) replicate determinations.

† Not determinable.

‡ Reference value.

定量に負の干渉を示す。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、アンチモンの場合は2%のL-システインを試料溶液に加えることによりこの鉄による干渉を抑制することができた。L-システインについては、原子吸光分析に水素化物生成法を用いてアンチモンとヒ素を定量するために、共存元素の干渉抑制剤として用いた報告例がある⁶¹⁻⁶³⁾。本法によるアンチモンの定量には、L-システインをアンチモンの予備還元剤および鉄の干渉抑制剤として用い、検量線法を適用した。テルルを定量する場合には、2%のL-システインを試料溶液に加えることによるこの鉄による干渉を最も抑制することができた。L-システインについては、共存元素の干渉抑制剤として用いた報告例がある^{50,54)}。本法によるテルルの定量には標準添加法を用いた。ビスマスを定量する場合には、0.4%のチオ尿素を試料溶液に加えることにより、この鉄による干渉を抑制することができた。チオ尿素については、原子吸光分析に水素化物生成法を用いてアンチモンとヒ素を定量するために、共存元素の干渉抑制剤として用いた報告例がある^{35,38,66-68)}。

本法によるアンチモン、テルルおよびビスマスの定量結果と標準値をTable 7にまとめて示す。各元素において、本法による定量結果は標準値と良好な一致が見られた。

Table 8. Optimized operating conditions for the simultaneous determination of arsenic 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 Sb I 231.147	As I 228.812 Sb I 231.147
Slit width (μm)	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.

Table 9. Optimized operating conditions for the simultaneous determination of arsenic, antimony and bismuth 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 Sb I 231.147 Bi I 223.061	As I 228.812 Sb I 231.147 Bi I 223.061
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

Table 10. Analytical figures of merit for simultaneous determination of arsenic and antimony by high power N₂-MIP-AES with continuous hydride generation.

	Analyte	
	Arsenic	Antimony
Linear dynamic range	10~10,000 ng/ml (1~1,000 μg/ml)*	10~10,000 ng/ml (1~1,000 μg/ml)
Detection limit (3σ)	4.13 ng/ml (650 ng/ml)	4.19 ng/ml (590 ng/ml)
Correlation coefficient	0.999 (0.999)	0.999 (0.999)

* Conventional solution nebulization.

Table 11. Analytical figures of merit for simultaneous determination of arsenic, antimony and bismuth by high power N₂-MIP-AES with continuous hydride generation.

	Analyte		
	As	Sb	Bi
Linear dynamic range	30~10,000 ng/ml (1~1,000 μg/ml)*	30~10,000 ng/ml (1~1,000 μg/ml)	300~10,000 ng/ml (10~1,000 μg/ml)
Detection limit (3σ)	7.13 ng/ml (610 ng/ml)	14.6 ng/ml (580 ng/ml)	116 ng/ml (3,700 ng/ml)
Correlation coefficient	0.999 (0.999)	0.999 (0.999)	0.999 (0.999)

* Conventional solution nebulization.

た測定条件をそれぞれTable 8と9に示す。さらに、このような最適な測定条件で得られた2元素および3元素の分析特性をTable10および11に示す。この結果より、2元素の同時測定の場合の値は、単元素測定 (Table 4 参照) したときの検出限界 [ヒ素(2.99 ng/ml)³⁴⁾, アンチモン(1.87 ng/ml)³⁷⁾] よりもやや高い値であるが、迅速測定の立場で見れば本法は有効である。また、水素化物生成-誘導結合プラズマ発光分光分析法⁴⁶⁾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¹²⁾や水素化物生成-電気加熱原子吸光法⁶⁵⁾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。また、3元素の同時測定の場合の値は、Table 4に示した単元素測定した場合とTable10で示した2元素の同時定量した場合の検出限界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、よりテトラヒドロほう酸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ことと多元素分析における最適条件が個々の元素の最適条件からずれることが原因と考えられる。また、水素化物生成-誘導結合プラズマ発光分光分析法⁴⁶⁾や水素化物生成-電気加

3・3 高出力N₂-MIP-AESによる多元素の同時定量

3・3・1 測定条件の最適化と測定感度

2元素 (ヒ素およびアンチモン) と3元素 (ヒ素, アンチモンおよびビスマス) の同時定量のために、通常の溶液噴霧法および水素化物生成-高出力N₂-MIP-AESの最適化し

熱原子吸光法⁶⁵⁾を用いて同時定量を行った場合、ヒ素、アンチモンおよびビスマスの検出限界は、それぞれ0.2, 0.2 および0.2, 0.82, 0.26 および0.04 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、迅速測定の観点から本法は有効である。

3.3.2 予備還元

普通、実際の試料中あるいは試料を酸溶解した場合には、ビスマスは3価の酸化状態で存在するが、先述の3.2.2と同様に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、それぞれのヒ素およびアンチモンからの発生効率は大きく異なる^{47,55-58)}。実際に本実験で測定した結果、2元素および3元素の同時測定の場合、ヒ素(V)とアンチモン(V)の溶液からの水素化物の発生効率はヒ素(III)とアンチモン(III)の溶液を用いた場合の約26%と約27%および約30%と約15%であった。したがって、試料溶液中の総ヒ素濃度および総アンチモン濃度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^{35,52,59,60)}とチオ尿素^{34,66)}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・検討した結果、2元素および3元素の同時測定を行った場合では、それぞれ0.05 Mおよび0.5%のチオ尿素を加えることによりヒ素(V)およびアンチモン(V)をそれぞれヒ素(III)およびアンチモン(III)に完全に還元され、ヒ素(III)およびアンチモン(III)のみの場合と同程度の発光強度を得ることができた。

3.3.3 共存種の影響

2元素および3元素に対して1000倍量(ビスマスの場合のみ500倍量)の化学種が共存したときのヒ素、アンチモンおよびビスマスの発光強度を同時測定し、干渉の有無を検討した。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は、測定誤差を考慮して干渉がないものとした。その結果、Table 12にまとめて示す。

3.3.4 鉄鋼分析への応用

本法の正確さや精度を検証するために、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およびアンチモンの同時定量を行った。また、欧州規格(EU-RONORM)の高純度鉄の鉄鋼認証標準物質とNISTの鉄鋼認証物質中のヒ素、アンチモンおよびビスマスの同時定量を行った。鉄鋼中のヒ素、アンチモンおよびビスマスを定量する場合には、先に3.3.3に述べたように、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

Table 12. Effect of diverse elements or ions on the simultaneous determination of two (arsenic and antimony)- and three elements (arsenic, antimony and bismuth) by high power N₂-MIP-AES with hydride generation.

Element or ion*	Relative intensity [†]				
	As	Sb	As	Sb	Bi
Ag	—*	58.0	88.7	47.9	94.3
Al	—	67.4	—	—	—
Cd	—	—	—	—	86.1
Co	34.9	22.2	31.8	19.9	45.9
Cr(III)	—	75.4	—	—	—
Cr(VI)	25.2	27.6	57.2	30.8	—
Cu	56.3	56.9	68.7	61.5	33.6
Fe(III)	34.5	38.6	34.8	28.4	32.1
Ni	14.5	18.9	13.8	18.2	12.9
Pb	—	—	86.7	89.4	—
Se	71.0	61.0	86.8	59.4	75.2
Te	6.1	11.3	62.0	42.1	76.7
V	25.1	21.5	83.1	83.7	94.8
W	90.9	30.3	82.8	86.1	94.0
Zn	—	—	84.0	90.4	—
BrO ₃ ⁻	24.7	24.8	31.4	18.7	—
ClO ₃ ⁻	27.5	26.8	36.9	25.6	—
IO ₃ ⁻	29.5	24.4	33.6	36.1	—
NO ₂ ⁻	36.4	49.2	33.0	31.1	82.4

* Diverse element or ion added at level of 1000-fold ratio of As, Sb and Bi (Ref. 35 - 37, 41).

[†] Relative to 100 for the emission intensity of As and Sb (0.2 μg/ml), As(0.5 μg/ml), Sb(0.5 μg/ml) and Bi(1.0 μg/ml).

[‡] No interference.

Table 13. Simultaneous determination of arsenic and antimony in steels by high power N₂-MIP-AES with hydride generation.

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

* "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, based on three replicate determinations.

Table 14. Simultaneous determination of arsenic, antimony and bismuth 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	Antimony	Bismuth	Arsenic	Antimony	Bismuth
EURONORM 097-1	51	<10	<5	55 \pm 3	7 \pm 1	N. D. †
NIST 361	170	42	(40) ‡	177 \pm 2	36 \pm 0.1	N. D.
NIST 363	100	20	(80)	101 \pm 2	16 \pm 1	70 \pm 7

* The mean \pm standard deviation, based on five replicate determinations.

† Not determinable.

‡ Reference value.

成反応の溶液中で鉄(II)はヒ素およびアンチモンの測定に全く干渉を示さなかったが、鉄(III)はヒ素およびアンチモンの定量に負の干渉を示す。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、2元素および3元素の同時測定を行った場合は、1.0%のL-アスコルビン酸と0.05 Mのチオ尿素および2%のL-アスコルビン酸を試料溶液に加えることによりこの鉄による干渉を抑制することができた。本法により鉄鋼中の多元素の同時定量した結果を標準値とともにTable13および14に示す。ここで、Table13で示した試料は、ヒ素およびアンチモンを別々に含んだ6種類の鉄鋼認証標準物質(A~Cはヒ素を、D~Fはアンチモンを含む)を用い、最終的にこれらの溶液を一定の割合で混合した溶液である。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

本稿では、最近の高出力N₂-MIPの物理的特性と水素化物生成-高出力N₂-MIP-AESによる微量元素の定量について記述した。このプラズマは、物理的な特性と多様なマトリックスに関する多くの元素の基本的な分析性能についての研究が進展することにより、Ar-ICPに代わるものとして期待できる。また、この新しいタイプのプラズマを励起源に用いて発光分光分析に適用された例は少ないが、幅広く利用されている水素化物生成法を適用することにより、感度の向上を達成することができ、また、多元素同時定量を行うことにより迅速な分析ができる。さらに、実試料分析への応用として、本法による鉄鋼中のヒ素、セレン、アンチモン、テルルおよびビスマス定量した。そのとき、それぞれの元素の予備還元や鉄(III)による干渉の抑制を種々検討し、その結果を利用して鉄鋼の標準試料の分析に適用した結果、それぞれ標準値とほぼ一致する分析値を得ることができた。つまり、本法は、干渉を示す主成分元素の除去操作を必要としない迅速測定法である。また、ヒ素、アンチモンおよびビスマスは鉄鋼中トランプエレメントといわれ、鉄鋼スクラップのリサイクルにおいて、これらの元素は微量でも存在すると材料特性に影響を与える。これらの微量の元素を管理するという点からも本法の有用性を実

証することができた。本稿は、著者らの一連の研究成果を中心にして記述したものであるため、その内容に若干の偏りがあると思われるが、2種類の酸化状態を統一するための還元剤や鉄鋼分析での鉄(III)の干渉抑制剤等について多少なりとも読者の一助になれば望外の喜びである。

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)、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」および(財)川鉄21世紀財団技術研究助成金によるものであり、ここに記して謝意を表明します。

文 献

- 1) P.W.J.M.Boumans: Theory of Spectrochemical Excitation, Plenum Press, New York, (1966), 1.
- 2) P.W.J.M.Boumans: Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part I, Wiley, New York, (1987), 100.
- 3) A.Montaser and D.W.Golightly: Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectroscopy, 2nd Ed., VCH, New York, (1992), 249.
- 4) C.Vandecastelle and C.B.Block: Modern Methods for Trace Element Determination, Wiley, New York, (1993), 138.
- 5) A.Montaser: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, New York, (1998), 891.
- 6) C.I.M.Beenakker: *Spectrochim. Acta*, **31B** (1976), 483.
- 7) E.Bulska, J.A.C.Broekaert, P.Tschöpel and G.Tölg: *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993), 377.
- 8) K.Tanabe, H.Haraguchi and K.Fuwa: *Spectrochim. Acta*, **36B** (1981), 633.
- 9) K.Tanabe, K.Chiba, H.Haraguchi and K.Fuwa: *Anal. Chem.*, **53** (1981), 1450.
- 10) H.Müller and K.Cammann: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), 907.
- 11) H.Matusiewicz, R.E.Sturgeon and S.S.Berman: *Spectrochim. Acta*, **45B** (1990), 209.
- 12) E.Bulska, P.Tschöpel, J.A.C.Broekaert and G.Tölg: *Anal. Chim. Acta*, **271** (1993), 171.
- 13) T.Nakahara and T.Nishida: *Spectrochim. Acta*, **53B** (1998), 1209.
- 14) H.G.C.Human, N.P.Ferrira, C.J.Rademyer and P.K.Faure: *Spectrochim. Acta*, **37B** (1982), 593.
- 15) M.Selby, R.Rezaaiyaan and G.H.Hieftje: *Appl. Spectrosc.*, **41** (1987), 76.
- 16) L.J.Galante, M.Belby and G.M.Hieftje: *Appl. Spectrosc.*, **42** (1988), 559.
- 17) H.Lu, Y.Ren, H.Zhang and Q.Jin: *Microchem. J.*, **44** (1991), 86.
- 18) Q.Jin, C.Zhu, M.W.Borer and G.M.Hieftje: *Spectrochim. Acta*, **46B** (1991), 417.
- 19) K.B.Cull and J.W.Carnahan: *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, **24** (1989), 151.
- 20) M.Wu and J.W.Carnahan: *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990), 673.
- 21) J.Alvarato and J.W.Carnahan: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (1992), 1253.
- 22) Y.Okamoto: *Anal. Sci.*, **7** (1991), 283.
- 23) Y.Okamoto: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 745.
- 24) K.Oishi, T.Okumoto, T.Iino, M.Koga, T.Shirasaki and N.Furuta:

- Spectrochim. Acta*, **49B** (1994), 901.
- 25) Y.Okamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), L338.
- 26) H.Yamada and Y.Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **55** (2001), 114.
- 27) Y.Okamoto, H.Murohashi and S.Wake: *Anal. Sci.*, **17** (2001), i967.
- 28) Y.Okamoto and H.Musa: Proc. of 16th ESCAMPIG/5th ICRP Joint Conf., Vol. 2, EPS/JSAP, Mulhouse/Tokyo, (2002), 355.
- 29) M.Ohata and N.Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 341.
- 30) K.Ogura, H.Yamada, Y.Sato and Y.Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997), 1496.
- 31) M.Ohata and N.Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 447.
- 32) M.Ohata, H.Ota, M.Fushimi and N.Furuta: *Spectrochim. Acta*, **55B** (2000), 1551.
- 33) Z.Zhang and K.Wagatsuma: *Spectrochim. Acta*, **57B** (2002), 1247.
- 34) T.Nakahara and Y.Li: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 401.
- 35) T.Nakahara, Y.Li, H.Takeuchi and M.Futamura: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 97.
- 36) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Anal. Sci.*, **17** (2001), i963.
- 37) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 449.
- 38) A.Matsumoto, H.Takeuchi and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 270.
- 39) T. Nakahara: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S114.
- 40) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 587.
- 41) A.Matsumoto, T.Shiozaki and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 953.
- 42) T.Ohgushi, T.Okamoto, S.Watanabe and Y.Okamoto: *Appl. Surface Sci.*, **169** (2001), 593.
- 43) L.A.Iacone, W.R.L.Masamba, S.-H.Nam, H.Zhang, M.G.Minnich, A.Okino and A.Montaser: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 491.
- 44) T.Nakahara: *Anal. Chim. Acta*, **131** (1981), 73.
- 45) H.Narasaki and K.Mayumi: *Anal. Sci.*, **16** (2000), 65.
- 46) S.Chanvaivit and I.D.Brindle: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 1015.
- 47) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 48) P.Fodor and R.M.Barnes: *Spectrochim. Acta*, **38B** (1983), 229.
- 49) C.Moor, J.W.H.Lam and R.E.Sturgeon: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 143.
- 50) Y.-L.Chen and S.-J.Jiang: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 1578.
- 51) T.Imakita, M.Inui, K.Hamada, M.Taniguchi and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 724.
- 52) M.-Q.Yu, G.-Q.Liu and Q.Jin: *Talanta*, **30** (1983), 265.
- 53) M.Elsayed, E.Bjorn and W.Frech: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 697.
- 54) S.Terashima: *Bunseki Kagaku*, **49** (2000), 787.
- 55) T.Nakahara: Sample Introduction in Atomic Spectrometry, ed. by J. Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 56) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 57) T.Nakahara: Advances in Atomic Spectroscopy, Vol. 2, ed. by J. Sneddon, JAI Press, Greenwich, Connecticut, (1995), 139.
- 58) J.Dedina and D.L.Tsalev: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley, Chichester, (1995), 19.
- 59) R.K.Anderson, M.Thompson and E.Culbard: *Analyst*, **111** (1986), 1143.
- 60) O.Muñoz, D.Vélez, M.L.Cervera and R.Montoro: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1607.
- 61) B.Welz and M.Sucmanova: *Analyst*, **118** (1993), 1417.
- 62) B.Welz and M.Sucmanova: *Analyst*, **118** (1993), 1425.
- 63) D.L.Tsalev, A.D'Ulivo and L.Lampugnani: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996), 989.
- 64) Y.Tamari: *Bunseki Kagaku*, **48** (1999), 499.
- 65) J.Murphy, G.Schlemmer, I.L.Shutter, P.Jones and S.J.Hill: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1593.
- 66) H.Uggerud and W.Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 405.
- 67) P.-k.Hon, O.-w.Lau and S.-k.Tsui: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1** (1986), 125.
- 68) K.Marcucci, R.Zamboni and A.D'Ulivo: *Spectrochim. Acta*, **56B** (2001), 393.