

ICP発光分光分析法における光取り出し方向の違いによる測光感度比較と鉄鋼中の微量ヒ素、アンチモン及びスズの定量

板垣 俊子*・高田 九二雄*・我妻 和明*・安彦 兼次*

Comparison of ICP Atomic Emission Intensities on Axial and Radial Views, and Determination of Trace Amounts of As, Sb and Sn in Iron and Steel

Toshiko ITAGAKI, Kunio TAKADA, Kazuaki WAGATSUMA and Kenji ABIKO

Synopsis : Trace amounts of As, Sb and Sn in iron and steel were determined by ICP-OES. Intensities of some atomic emission lines were simultaneously determined from axial or radial view of argon plasma. Atomic emission intensities from the axial view were higher about 37 to 53 times than those from the radial view. Detection limits of As, Sb and Sn were order of 1 ppm in iron and steel by axial view measurement. Detection limit of As was lowered to order of 0.1 ppm after removal of iron as main component in sample solution with co-precipitation of MnO₂.

Key words: inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES); arsenic; antimony; tin; iron; steel; axial view; radial view; co-precipitation with manganese(IV) oxide.

1. 緒言

鉄鋼スクラップのリサイクルにおいて、再製された材料の品質はその中に含まれる微量元素の種類と含有率によって決まってくる。特に、ヒ素、アンチモン、スズなどはトランプエレメントといわれ、スクラップから入り易く、材料から除去しにくい元素である。その上、これらの元素は、微量の存在でも鋼材特性に大きな影響を与える。従って、これら元素の含有率管理は重要である。

これら元素の微量含有率の評価は、一般的には黒鉛炉加熱原子吸光分析法で行われる場合が多い。この方法は、一サンプリング一元素定量と、比較的時間がかり、人手を必要とする。一方、一サンプリングで多元素同時定量ができ分析効率の良いICP発光分光分析法(ICP-OES)では、これら元素の測定感度が十分ではない。

近年、プラズマ発光の測光方向を従来のラジアル(Radial)方向からだけでなく、アキシアル(Axial)方向から測光できるICP-OESが研究・開発され、両測光方式による発光強度やシグナル-バックグラウンド比、検出限界等を比較検討した研究が報告されている¹⁻⁴⁾。また、高感度測定ができるアキシアル測光方式のICP-OESを植物試料⁵⁾や鉱物試料⁶⁾中の微量定量分析に適用した報告が出されている。そこで、本報告では鉄鋼中のトランプエレメントを

分析するためにアキシアル測光方式のICP-OES検討した。このアキシアル方向から測光される発光強度は従来のラジアル方向から測光される発光強度の数十倍であった。そこで、微量のヒ素、アンチモン、スズについて、アキシアル方向およびラジアル方向から測光される発光強度の比較を中心に、高周波電力、ネプライザーガス圧などの測光条件を検討した。その結果得られた最適測定条件により実試料を分析し、両測光方式による定量値および定量下限値を比較した。更に、定量元素を鉄などの主成分元素から分離後ICP-OESにより定量し、分離の有無による結果を比較した。

2. 実験

2.1 装置

使用した装置はThermo Elemental社製IRIS Advantage DUOである。ICP-OES装置条件をTable 1に示す。ここで、アキシアル測光とは、アルゴンプラズマの中心部の発光をアルゴンが流れる方向と同じ方向から測光する方式であり、ラジアル測光とは、一般的に行われているアルゴンプラズマのアルゴンが流れる方向と直角の方向から測光する方式のことを指す。トーチ管はトーチ最外管部を長くしたロングトーチが用いられ、プラズマ部分を大気から遮断す

ること長いプラズマが得られる。そのため、測定元素を励起する領域が長くなり、励起光量が増大する。検出器はCID (Charge injection device) を使用している。

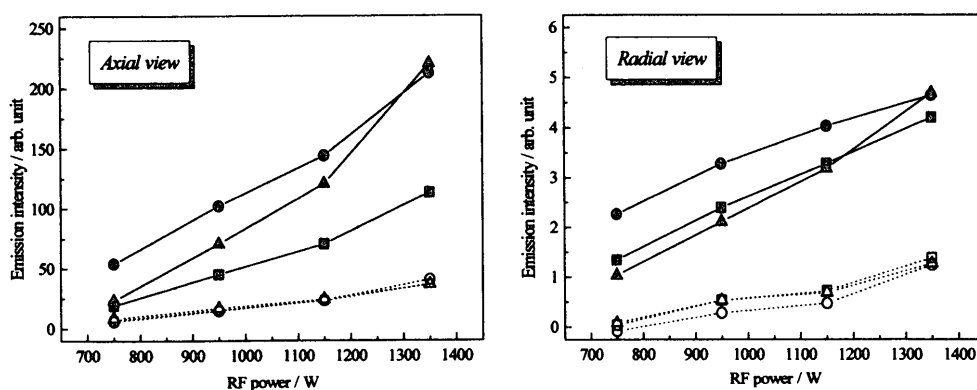
2.2 試薬

ヒ素標準溶液：金属ヒ素 (99.99%) 200 mg を硝酸 (1+1) 40 ml で溶解し、水で正確に 100 ml とした。アンチモンおよびスズ標準溶液：金属アンチモンおよび金属スズ (99.99%) 100 mg を硝酸-塩酸-水 (1:1:2) 20 ml で溶解し、塩酸 45 ml を添加後、水で正確に 100 ml とした。これらの溶液を使用の都度、水で希釈した。

試薬は市販の分析用試薬を用い、水は蒸留精製した後イオン交換樹脂を通したイオン交換水を用いた。

Table 1. Instrument and operating condition for ICP-OES.

Instrument	IRIS Advantage DUO Thermo Elemental Co.Ltd.
Plasma conditions	
RF frequency	27.12 MHz
RF power	1.35 kW
Argon gas flow rate	
Plasma gas	15 L min ⁻¹
Auxiliary gas	0.5 L min ⁻¹
Nebulizer gas	1.4 × 10 ⁵ Pa (Axial view) 1.6 × 10 ⁵ Pa (Radial view)
Spectrometer conditions	
Grating	Echelle type
Resolution	<0.005 nm (200 nm) <0.01 nm (400 nm) <0.02 nm (600 nm)
Detector	CID
Plasma torch	Long-torch
Sample flow rate	1.85 mL min ⁻¹ (peristaltic pump)
Viewing position	Axial view/Radial view
Signal integration time	30 sec
Wavelength	As I 189.042 nm As I 193.759 nm Sb I 206.833 nm Sb I 217.581 nm Sn II 189.989 nm



Sample solution : As, Sb, Sn : 10 μg ml⁻¹, Fe : 10 mg ml⁻¹, HNO₃ : 1.4 M, HCl : 1.2 M

Nebulizer gas pressure : 1.9 × 10⁵ Pa, Integrated time : 30 sec

Wavelength : As I 189.042 nm ■ 10 μg ml⁻¹ □ BG

Sb I 206.833 nm ● 10 μg ml⁻¹ ○ BG

Sn II 189.989 nm ▲ 10 μg ml⁻¹ △ BG

■●▲ : Values after subtracting BG intensity from emission intensity.

Fig. 1. Relationship between RF power and atomic emission intensity of As, Sb and Sn in the presence of Fe.

2.3 試料溶液

鉄 1.0 g を硝酸-塩酸で溶解後、ヒ素、アンチモン、スズ標準溶液をそれぞれ 10 μg ml⁻¹ となるように添加し、水で正確に 100 ml にした。硝酸 1.4 M, 塩酸 1.2 M 溶液になっている。

2.4 実験操作法

試料溶液をペリスタポンプで送液し、溶液がアルゴンプラズマに至った後から 30 秒間測光する。

3. 結果と考察

3.1 高周波電力と発光強度

鉄が共存する溶液を用い、その中のヒ素、アンチモン、スズの発光強度に及ぼす高周波電力の影響を検討した。高周波電力は 750 から、装置にかけることのできる最高電力の 1350 W 迄である。結果を Fig. 1 に示す。発光強度はバックグラウンド強度を差し引いた値を図示した。アキシアル測光およびラジアル測光での発光強度は大きく異なるが、高周波電力の増加と共に各元素の発光強度が増加する傾向は同じであった。特に、イオン線であるスズの発光強度の増加が顕著である。バックグラウンド強度はスペクトル線に関係なく高周波電力の増加と共に増加した。

測定溶液に鉄が共存しない場合、バックグラウンド強度が極端に小さくなり、各元素のスペクトル強度は鉄共存に比べやや増加するが、高周波電力と発光強度の関係は Fig. 1 と同様であった。これらのことから、高周波電力は 1.35 kW を選択した。

3.2 ネブライザーガス圧と発光強度

鉄が共存する溶液を用い、ネブライザーガス圧と発光強度の関係を検討した。ネブライザーガス圧は 1.2 × 10⁵ から 2.4 × 10⁵ Pa の間で変化させた。結果を Fig. 2 に示す。各元

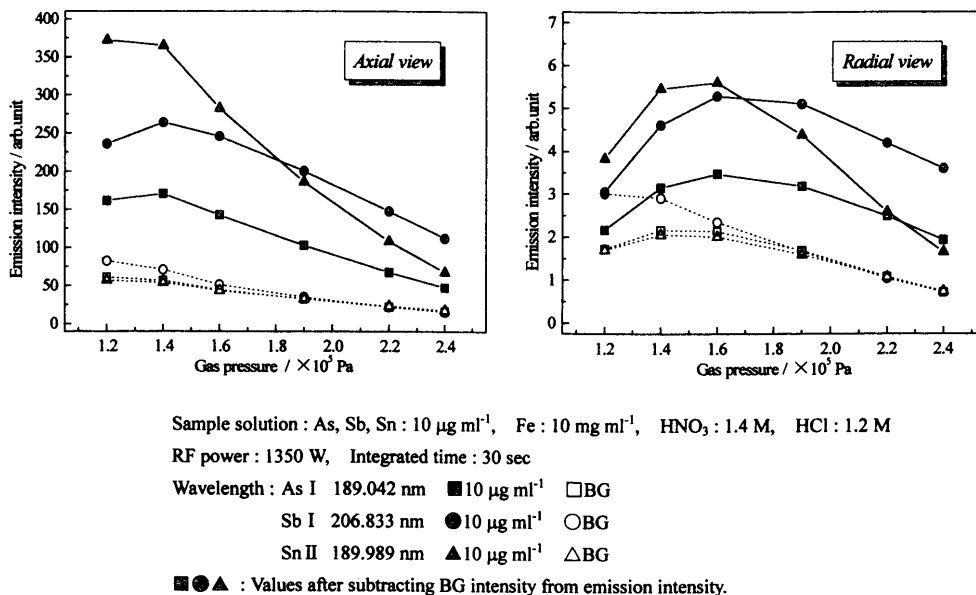


Fig. 2. Relationship between nebulizer gas pressure and atomic emission intensity of As, Sb and Sn in the presence of Fe.

素の発光強度はバックグラウンド強度を差し引いた値を図示した。アキシャル測光ではガス圧の増加と共に発光強度が減少していく。特に、スズのイオン線強度の減衰が大きい。これは、ネブライザーガス圧の増加はガス流量の増加を意味することから、プラズマ温度の低下が大きく影響しているものと考えられる。ネブライザーガス圧の増加による溶液の噴霧効率（霧粒径が細くなること、プラズマ中に送り込まれる霧量の増加など）の改善による発光強度の増大現象は観測できなかった。ラジアル測光では、ネブライザーガス圧の増加と共に発光強度が増加し、 1.6×10^5 Paを最高に、それ以上のガス圧では減少していく。これも光り取り出し位置でのプラズマ温度分布の変化を反映しているものと考えられる。

これらの結果から、ネブライザーガス圧は、アキシャル測光では 1.4×10^5 Pa に、ラジアル測光では 1.6×10^5 Pa に設定することにした。

3.3 測光の積分時間と発光強度

測光の積分時間と単位時間あたりの発光強度の関係を検討した。積分時間を5から60秒の間で変化させた結果、アキシャル測光では検討した範囲で積分時間によらずほぼ同じ発光強度が得られたが、ラジアル測光では積分時間の増加と共に発光強度が増加し、おおよそ30秒以上の積分時間でほぼ一定の強度が得られた。そこで、ラジアル測光に用いる測定溶液のみを50倍の濃度 ($500 \mu\text{g ml}^{-1}$) にし、アキシャル測光で得られた発光強度とほぼ同じ強度となるようにし検討したところ、5~60秒の範囲で積分時間によらずほぼ同じ発光強度が得られた。このことから、測光法に関係なく、むしろ検出器の特性から、得られる発光強度が弱い場合にはある程度の積分時間が必要であることがわかった。微量分析を想定していることから、両測光法とも

に積分時間を30秒に設定した。3.1~3.3の検討結果から、測定条件をTable 1に示すように設定した。

3.4 アキシャル測光とラジアル測光による発光強度

測定条件を同一に設定し、鉄が共存する溶液について各元素 $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ の発光強度をアキシャル測光およびラジアル測光により測定し比較した。それら発光強度およびバックグラウンド強度との比をTable 2に示す。発光強度はバックグラウンドの値を差し引いたものを表示した。また、バックグラウンド強度は、ブランク溶液を独立6回測定して得られた平均値である。Table 2から、アキシャル測光はラジアル測光に比べ、測定元素にもよるが約37倍から53倍の発光強度が得られた。シグナル-バックグラウンド比 (I_S/I_B) は、アキシャル測光の方が1.6~2.8倍大きい値を示した。アキシャル測光にすることでバックグラウンド強度も増大する。しかし、このバックグラウンド強度の増大は発光強度の増大よりも小さい。そして、アキシャル測光におけるバックグラウンドの変動の割合（相対標準偏差）はラジアル測光の場合と比較して小さい。このことから、アキシャル測光を用いて分析した場合の検出限界の向上が期待される。

Table 3に鉄を含まない溶液についての結果を示す。Table 2とTable 3の比較から、鉄が共存することによりバックグラウンド強度が高くなり、両測光法共に I_S/I_B は、鉄がない場合と比較して悪くなった。

以上のことから、微量のヒ素、アンチモンおよびスズの定量には、アキシャル測光方式を用い、できればあらかじめ何らかの前処理法により鉄などの主成分元素を除いた溶液を用いるのが有効であることを確認した。

3.5 酸分解溶液によるヒ素、アンチモンおよびスズの定量

鉄鋼試料を酸分解し、Table 1の条件に従って各元素の

Table 2. ICP atomic emission intensity on axial view and radial view in the presence of Fe 10 mg ml⁻¹.

Element (10 µg ml ⁻¹)	Wavelength nm	Axial view		Radial view		I _s (Axial)/I _s (Radial)
		Emission intensity (BG intensity)	I _s /I _b	Emission intensity (BG intensity)	I _s /I _b	
As	189.042	151.96 (46.59±0.13)	3.26	3.74 (2.59±0.03)	1.44	40.6
	193.759	177.12 (52.47±0.18)	3.38	4.84 (2.31±0.03)	2.09	36.6
Sb	206.833	260.93 (57.88±0.06)	4.51	5.64 (3.11±0.03)	1.81	46.3
	217.581	220.11 (91.01±0.21)	2.42	5.93 (5.57±0.04)	1.06	37.1
Sn	189.989	324.96 (46.90±0.18)	6.93	6.17 (2.46±0.03)	2.51	52.7

Fe : 10 mg ml⁻¹, HNO₃ 1.4 M, HCl 1.2 MRF power : 1350 W, Nebulizer gas pressure : 1.6×10⁵ Pa, Integrated time : 30 sec

Table 3. ICP atomic emission intensity on axial view and radial view in the absence of Fe.

Element (10 µg ml ⁻¹)	Wavelength nm	Axial view		Radial view		I _s (Axial)/I _s (Radial)
		Emission intensity (BG intensity)	I _s /I _b	Emission intensity (BG intensity)	I _s /I _b	
As	189.042	193.90 (6.28±0.06)	30.87	4.10 (0.50±0.01)	8.20	47.3
	193.759	225.29 (8.61±0.12)	26.17	5.29 (0.76±0.01)	6.96	42.6
Sb	206.833	338.66 (14.35±0.13)	23.60	6.27 (1.06±0.01)	5.92	54.0
	217.581	296.52 (18.09±0.11)	16.39	6.48 (2.06±0.02)	3.14	45.8
Sn	189.989	502.81 (5.99±0.07)	83.94	7.76 (0.52±0.01)	14.92	64.8

HNO₃ 1.4 M, HCl 1.2 MRF power : 1350 W, Nebulizer gas pressure : 1.6×10⁵ Pa, Integrated time : 30 sec

Table 4. Determination of As, Sb and Sn in high-purity iron and steels by ICP-OES.

Sample	Reference value (%)	As			
		Found (%)			
		Axial view		Radial view	
		189.042 nm	193.759 nm	189.042 nm	193.759 nm
High purity iron JSS 003-4	—	<0.0003 <0.0003	<0.0002 <0.0002	<0.004 <0.004	<0.002 <0.002
Low alloy steel JSS 168-7	0.012	0.0111 0.0110 0.0111 0.0112	0.0115 0.0115 0.0115 0.0116	0.011 0.012 0.011 0.011	0.011 0.011 0.011 0.011
Low alloy steel JSS 172-7	—	0.0013 0.0013 0.0013 0.0013	0.0014 0.0014 0.0013 0.0013	<0.004 0.005 <0.004 0.004	<0.002 <0.002 <0.002 <0.002
Low alloy steel NIST 1765	0.001 ±0.0005	0.0011 0.0009 0.0009	0.0009 0.0010 0.0009	<0.004 <0.004 <0.004	<0.002 <0.002 <0.002
Detection limit (3σ)		0.0003	0.0002	0.004	0.002

Sample	Reference value (%)	Sb				Sn		
		Found (%)				Reference value (%)	Found (%)	
		Axial view		Radial view			Axial view	Radial view
		206.833 nm	217.581 nm	206.833 nm	217.581 nm	189.989 nm	189.989 nm	
High purity iron JSS 003-4	—	<0.0003 <0.0003	<0.0006 <0.0006	<0.001 <0.001	<0.002 <0.002	<0.0001 <0.0001	<0.001 <0.001	
Low alloy steel JSS 168-7	—	0.0005 0.0005 0.0005 0.0005	<0.0006 <0.0006 <0.0006 <0.0006	<0.001 <0.001 <0.001 <0.001	<0.002 <0.002 <0.002 <0.002	0.0057 0.0058 0.0058 0.0057	0.007 0.009 0.009 0.007	
Low alloy steel JSS 172-7	0.0022	0.0023 0.0022 0.0023 0.0022	— — — —	0.002 0.002 0.003 0.003	— — — —	0.0008 0.0009 0.0009 0.0007	<0.001 <0.001 <0.001 <0.001	
Low alloy steel NIST 1763						0.011 ±0.002	0.0114 0.0114	0.011 0.010
Low alloy steel NIST 1765	0.0010 ±0.0005	0.0014 0.0013 0.0015	<0.0006 <0.0006 <0.0006	0.002 0.001 0.002	<0.002 <0.002 <0.002	0.0019 0.0018 0.0018	0.002 0.002 0.002	
Detection Limit (3σ)		0.0003	0.0006	0.001	0.002		0.0001	0.001

Table 5. Determination of As in high-purity iron and steels by ICP-OES after co-precipitation with MnO₂.

Sample	Reference value (%)	As	
		Found (%) [Axial view]	
		189.042 nm	193.759 nm
High-purity iron JSS 003-4	—	<0.00002 <0.00002	<0.00004 <0.00004
Low alloy steel JSS 168-7	0.012	0.0113 _s 0.0115 _i 0.0114 _f	0.0113 ₇ 0.0115 ₉ 0.0115 ₈
Low alloy steel JSS 172-7	—	0.00171 0.00172 0.00169	0.00193 0.00192 0.00193
Low alloy steel NIST 1765	0.001 ± 0.0005	0.00104 0.00106 0.00106	0.00102 0.00110 0.00112
Detection limits (3σ)		0.00002	0.00004

ICP発光強度を測定することによってヒ素、アンチモン、スズを定量した。試料溶液は次のように調製する。鉄鋼試料0.5gを硝酸-塩酸-水(1:1:2)の混酸20mlで加熱分解後、分解残さがある場合はろ過し、ろ液を50mlに定容とした。検量線用溶液は0.5gの純鉄をマッチングさせて調製した。

定量結果をTable 4に示す。検出限界(ブランク溶液を独立10回測定し、得られた変動の3倍に相当する各元素含有率)の値から、3元素共にラジアル測光では0.001%オーダー以上の含有率の測定となるのに対し、アキシャル測光では0.0001%オーダーの定量が可能であることがわかった。そのため、NIST 1765中のヒ素、アンチモン、スズのようにラジアル測光では測定感度不足のため求められなかった定量値をアキシャル測光により求めることができた。アキシャル測光による定量値は認証値とほぼ一致した。

3.6 二酸化マンガンを共沈分離によるヒ素の定量

酸分解した試料溶液を用いICP-OES(アキシャル測光)で定量した場合、0.0001%オーダーの定量ができた。更に微量濃度域における信頼性の高い分析値を得るためには、Table 2とTable 3の比較からわかるように、定量元素を主成分の鉄などから分離する必要がある。そこで、定量元素の分離に二酸化マンガンを共沈分離法⁷⁻⁹⁾を適用し、分離した溶液について定量を行った。分離法は次のようである。鉄鋼試料1.0gを硝酸(1+1)20mlで分解後、硝酸マンガンを生成させ定量元素を共沈させる。沈殿をろ過によって回収後、ろ紙と共に硝酸-硫酸の混酸で加熱し、湿式灰化する。更に加熱を続け硫酸白煙とした後冷却し、水で正確に25mlにする。この溶液についてTable 1の条件に従いICP発光強度を測定する。

本法が鉄鋼中のヒ素の定量に適用可能か否かを調べるため、鉄1.0gに一定量のヒ素を添加した合成試料による添加回収実験を行った。その結果、添加したヒ素は、二酸化マンガと共に定量的に沈殿し、沈殿を溶液にした後の加熱濃縮で揮散損失することなく定量的に回収された。二酸

化マンガ共沈分離/ICP-OESによる実際試料中のヒ素の定量結果をTable 5に示す。Table 5から、分離操作を行った場合のヒ素の検出限界含有率(3σ相当)は、Table 4に示したような分離しない場合と比べ一桁低くなるのがわかった。これは、0.0001%オーダーの数値を信頼して良いことを意味するものである。

4. まとめ

鉄鋼スクラップを再利用する際に鉄鋼材料への混入元素として問題になるトランプ元素の内の微量ヒ素、アンチモンおよびスズをICP-OESにより定量する方法を検討した。測光方式をアキシャル測光にすることで、従来から行われているラジアル測光と比較し、測定元素にもよるが37~53倍の発光強度を得ることができた。高周波電力やネブライザーガス圧などの測定条件を検討し得られた最適条件により実際試料を分析した結果、アキシャル測光方式では、ヒ素、アンチモン、スズは0.0001%オーダーの検出限界で定量することができた。また、更に信頼性のある分析値を得るために、二酸化マンガ共沈分離法により定量元素を主成分の鉄から分離すると、更に一桁低い含有率まで定量することができた。

文 献

- 1) Y.Nakamura, K.Takahashi, O.Kujirai, H.Okochi and C.W.McLeod: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 751.
- 2) J.C.Ivaldi and J.F.Tyson: *Spectrochim. Acta. B*, **50B** (1995), 1207.
- 3) C.Dubuisson, E.Poussel and J.M.Mermet: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 281.
- 4) I.B.Brenner, A.Zander, M.Cole and A.Wiseman: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 897.
- 5) P.Masson: *Spectrochim. Acta. B*, **54B** (1999), 603.
- 6) I.B.Brenner, S.Vats and A.T.Zander: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1231.
- 7) N.Kurata, Y.Furuno and Y.Harada: *Bunseki Kagaku*, **39** (1990), 289.
- 8) N.Kurata, Y.Harada and Y.Furuno: *Bunseki Kagaku*, **40** (1991), 33.
- 9) H.Yoshikawa, T.Akiyoshi and K.Tsukada: *Bunseki Kagaku*, **40** (1991), T175.