

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ビスマスの定量

松本 明弘*・塩崎 唯史*²・中原 武利*²

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

Akihiro MATSUMOTO, Tadashi SHIOZAKI and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : Trace amount of bismuth was determined by an annular-shaped high power (1.0 kW) nitrogen microwave induced plasma (N₂-MIP) atomic emission spectrometry (AES) with hydride generation technique. Under the optimized experimental conditions, bismuth was determined at Bi I 223.061 nm line by use of N₂-MIP-AES coupled with hydride generation, and the best attainable detection limit was 102 ng/ml with a linear dynamic range of 30 to 30,000 ng/ml. The presence of several diverse elements and ions was found to cause more or less depressing interferences with the proposed technique. This method was applied to the determination of trace amounts of bismuth in steels. When bismuth in steels was determined, 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, thiourea was found to be the most preferable to reduce Fe(III) to Fe(II). The present method has been applied to the determination of bismuth in steels. The results obtained by the proposed method agreed satisfactorily with the certified values.

Key words : high power nitrogen microwave induced plasma; atomic emission spectrometry; hydride generation method; bismuth; thiourea; steels.

1. 緒言

通常の低出力(200 W以下)大気圧ヘリウム(あるいはアルゴン)マイクロ波誘導プラズマ(MIP)では、溶液試料エアロゾルを直接かつ連続的にプラズマ中に導入することが困難であった。この様な状況下で、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型キャビティーが開発された^{1,2)}。当初、質量分析のために開発された、このキャビティー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らなくなること、溶液試料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抑えることができる。ところが、高出力(1 kW)窒素MIP(以下、N₂-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³⁻⁹⁾、さらに、この高出力N₂-MIP-AESが実試料分析に応用された研究例はあまりみられず¹⁰⁻¹⁶⁾、多元素同時定量については、著者らの報告に限られる^{14,15)}。今回、分析対象元素としてビスマスを選んだ。ビスマスは、金属やその合金に微量に含有することでその物理的・化学的に影響を及

ぼす。そこで、MIP中に水素化物生成反応によって発生した水素化ビスマス(ビスムチン)を連続的に導入して高出力N₂-MIP-AESによるビスマスの定量を行った。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N₂-MIP-AESを鉄鋼中のビスマスの定量に応用した。

2. 実験方法

2.1 試薬

ビスマス標準溶液の調整方法は、既報¹⁵⁾で示した。

鉄鋼の主成分である鉄による干渉を抑制するのにL-システイン、L-アスコルビン酸およびチオ尿素を用いた。

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、試料の溶解に用いた酸類は、試薬特級品を用いた。

標準試料の調製、試料溶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。

平成15年3月7日受付 平成15年4月10日受理 (Received on Mar. 7, 2003; Accepted on Apr. 10, 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)

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¹⁴⁾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¹⁴⁾に示した。

溶液噴霧法と水素化物生成法も既報¹⁴⁾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。ビスマス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、日本鉄鋼連盟(JSS)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アメリカの国家標準(NIST)の鉄鋼認証物質を用いた。試料 1.0 g をピーカーに精秤し、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、50 ml のメスフラスコに移し、純水で定容にした。さらに、10 ml 分取して、0.4% のチオ尿素および 1 M の塩酸に調整して純水を加えて 50 ml の定容にした。これらをビスマスの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、ビスマスの正味の発光強度 (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、測定されるビスマス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。

ビスマスに対して、溶液噴霧法および水素化物生成法を適用した場合の N_2 -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、ビスマスの 5 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 に示す。この結果から、ビスマスの分析線として、 I_n/I_b 値が最大となる Bi I 223.061 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ビスマス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¹⁷⁻²¹⁾。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 0.1~0.7% 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、 I_n/I_b 値が最大となる 0.4% をテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の最適濃度とした。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酸とその

Table 1. Optimized operating conditions for the determination of bismuth by high power N_2 -MIP-AES with solution nebulization and continuous-flow hydride generation.

	Solution nebulization	Hydride generation
Plasma Wavelength(nm)	Bi I 223.061	Bi I 223.061
Microwave forward power (W)	1000	1000
Plasma gas flow rate (l/min)	17	11
Carrier gas flow rate (l/min)	1.3	0.5
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 (%)		0.4
NaOH concentration (%)		0.4
Sample acidify (M in HCl)		1.0
Sample solution flow rate (ml/min)		8.2
NaBH ₄ solution flow rate (ml/min)		11.3

Table 2. Emission characteristics of major lines of bismuth by high power N_2 -MIP-AES with solution nebulization and continuous-flow hydride generation.

Wave length (nm)	Solution nebulization*			Hydride generation †		
	I_n ‡	I_n/I_b ‡	BEC §	I_n ‡	I_n/I_b ‡	BEC §
Bi I 195.389	0.04	1.22	41.0	1.31	1.08	4.65
Bi I 206.170	0.21	1.04	47.9	0.31	0.47	10.69
Bi I 222.825	0.69	2.70	18.5	0.34	0.63	7.95
Bi I 223.061	1.00	3.10	16.2	1.00	1.97	2.54
Bi I 306.772	0.51	2.98	17.1	0.34	0.77	6.51

* With solutions containing Bi (50 μ g/ml).

† With solutions containing Bi (5 μ g/ml).

‡ Relative to I_n and I_n/I_b of Bi I 223.061 nm.

§ Background equivalent concentration (μ g Bi/ml).

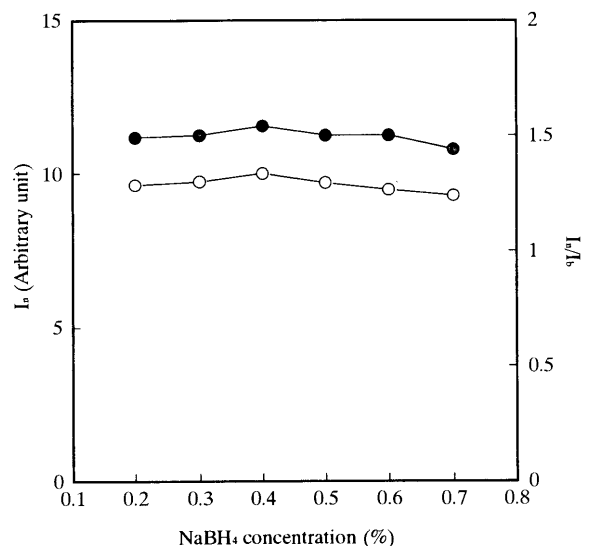


Fig. 1. Effect of NaBH₄ concentration on I_n (○) and I_n/I_b (●) for bismuth with continuous-flow hydride generation.

濃度でビスマスの水素化物生成効率に大きな影響を与える¹⁷⁻²¹⁾。塩酸、酢酸、クエン酸、リンゴ酸および酒石酸の濃度をそれぞれ 0.1~2.0 M (塩酸と酢酸の場合は 0.1~5.0 M)

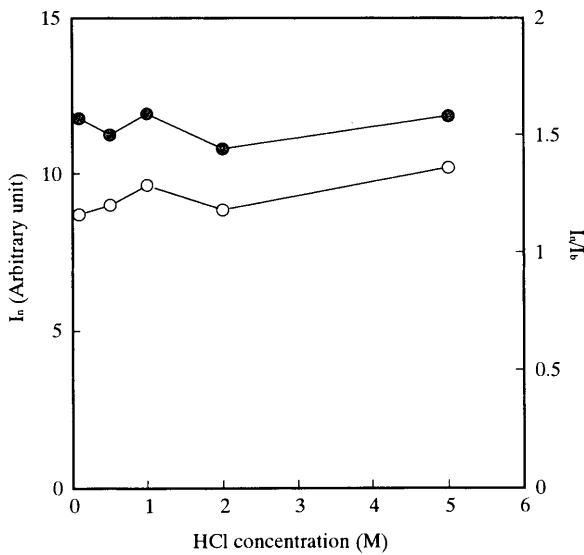


Fig. 2. Effect of HCl concentration on I_n (○) and I_n/I_b (●) for bismuth with continuous-flow hydride generation.

の範囲で検討し、最適化を行った。すべての酸において0.1~1.0Mの濃度範囲で I_n および I_n/I_b が増加するが、2.0Mでは減少する。その中で、Fig. 2に示すように0.1~5.0Mの間で I_n および I_n/I_b 値の変動が最小でプラズマ中に安定して導入できる塩酸を最適な酸とし、その最適濃度を1Mとした。

3.2 測定感度

プラズマへの試料導入法に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、ビスマスで30~10,000 ng/mlの濃度範囲で良好な直線性を示し、その相関係数は0.999であった。得られた検出限界（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、ビスマスで102 ng/mlであった。一方、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ビスマスの検量線は、1~1,000 $\mu\text{g/ml}$ 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、ビスマス3.04 $\mu\text{g/ml}$ であった。この結果より、水素化物生成法によりビスマスの大幅な感度の向上がみられた。また、同じ方法で測定したときの検出限界 [ヒ素(2.99 ng/ml)¹¹、セレン(0.86 ng/ml)¹¹、アンチモン(1.87 ng/ml)¹⁰およびテルル(15 ng/ml)¹²]も得られている。また、水素化物生成-誘導結合プラズマ発光分光分析法²²、水素化物生成-誘導結合プラズマ質量分析法²³および水素化物生成-黒鉛炉原子吸光法²⁴を用いて定量を行った場合、ビスマスの検出限界は、それぞれ0.06、0.02および0.025 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。

3.3 共存種の影響

水素化物生成法では、測定溶液中のビスマスを還元反応

Table 3. Effect of diverse elements or ions on the determination of bismuth by high power N_2 -MIP-AES with hydride generation.

Element or ion*	Added as	Relative intensity †
As	As_2O_3	93.0
Be	BeSO_4	91.7
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	81.4
Co	Metal in HCl	85.1
Cr(VI)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	91.1
Cs	CsCl	93.4
Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	84.8
Fe(III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81.4
Hg	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	80.6
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	87.3
Ni	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	85.7
P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	84.7
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	84.8
Sb	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KSbO} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	84.7
Se	Na_2SeO_3	87.6
Sn	Metal in HCl	90.4
Te	Na_2TeO_3	81.3
V	NH_4VO_3	82.9
W	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74.9
Zn	Metal in HCl	86.5
Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76.5
BrO_3^-	KBrO_3	93.4
ClO_3^-	NaClO_3	93.9
NO_2^-	NaNO_2	30.0
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	87.4

* Diverse element or ion added at level of 1000 $\mu\text{g/ml}$.

† Relative to 100 for the emission intensity of Bi (1 $\mu\text{g/ml}$) alone.

によってガス状の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¹⁷⁻²¹。ビスマスの溶液に対して1000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、ビスマス(1.0 $\mu\text{g/ml}$)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 ± 5 以内の値を示した元素およびイオン (Al, B, Ba, Ce, Cr(III), Fe(II), Ga, Ge, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Sr, Tl, Y, V, Br^- , Cl^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , F^- , HCO_3^- , IO_3^- , NH_4^+ , SCN^- および 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、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、亜硝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、ビスマスと同様に、水素化物生成する元素であるヒ素、アンチモン、鉛、セレン、スズ、テルルについても減感干渉が観察された。

3.4 鉄鋼分析への応用

鉄鋼中の微量ビスマスを定量する場合には、先にTable 3

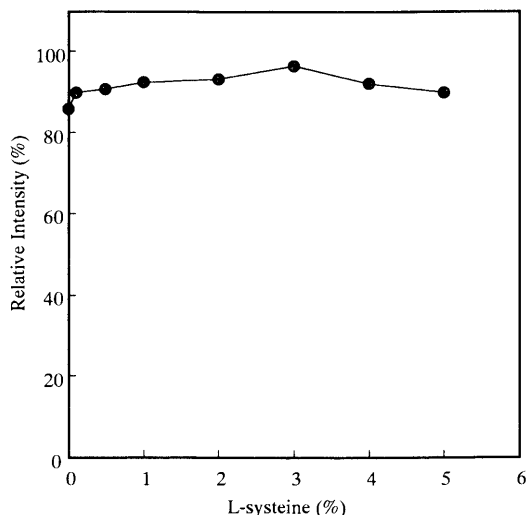


Fig. 3. Effect of L-systeine concentration on emission intensity of bismuth in the presence of 1000 µg Fe(III)/ml.

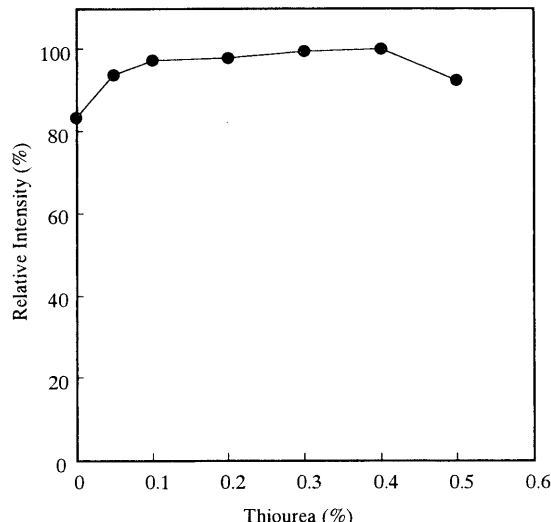


Fig. 5. Effect of thiourea concentration on emission intensity of bismuth in the presence of 5000 µg Fe(III)/ml.

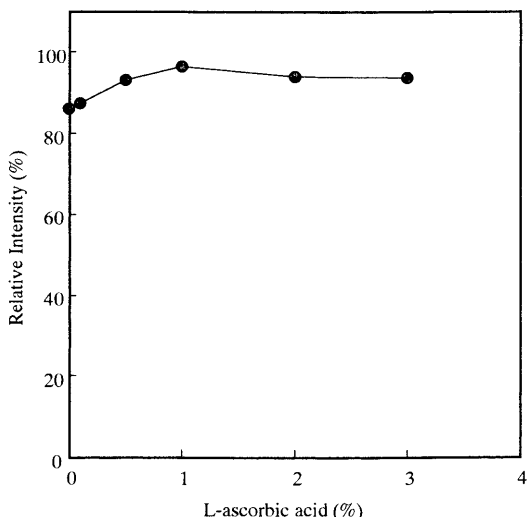


Fig. 4. Effect of L-ascorbic acid concentration on emission intensity of bismuth in the presence of 1000 µg Fe(III)/ml.

Table 4. Determination of bismuth in steels by high power N₂-MIP-AES with hydride generation.

Sample †	Bismuth (µg/g)*	
	Certified value	Present work
JSS 190-1	7	N. D. ‡
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 5 replicate determinations.
 † Not determinable.
 ‡ Reference value.

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)はビスマスの測定には全く干渉を示さなかったが、鉄(III)はビスマス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-システイン^{12,13,27,28)}、L-アスコルビン酸^{11,25,26)}およびチオ尿素^{10,14,26,27,29,30)}を用いて、その最適濃度を検討した。ビスマスのみの発光強度を100として、鉄(III)が1000 µg/ml (チオ尿素の場合のみ5000 µg/ml) 含むビスマス(1.0 µg/ml)の溶液にL-システイン、L-アスコルビン酸およびチオ尿素の濃度をそれぞれ0.1~5.0%、0.1~3.0%および0.05~0.5%の濃度範囲で変化させて加えた。そのときのビスマスの発

光強度を測定し、その相対強度値を Figs. 3~5 に示す。これらの結果より、ビスマスはチオ尿素の添加によって完全に発光強度が回復した。したがって、3価の鉄の干渉抑制剤としてチオ尿素を用いることとし、その濃度を0.4%とした。試料溶液の調製操作は、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ので、その影響を調べた。試料溶液中でのビスマスの添加・回収試験を行い、ほぼ100%の回収を得ることができた。本法を用いて分析した定量結果を、Table 4に示す。JSS 190-1 および 191-1 は、含有量が本法の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。

4. 結言

試料溶液の導入に水素化物生成法を用いたビスマスの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、検量線がビスマスで 30~10,000 ng/ml の濃度範

囲で良好な直線性を示し、検出限界はビスマス 102 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、亜硝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、本法を鉄鋼中のビスマス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。しかし、主成分である鉄による干渉を抑制するためにチオ尿素を 0.4% 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。その結果、鉄鋼標準試料中に含まれるビスマスの定量値は、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、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、主成分元素の予備分離を必要としない迅速測定法として有効である。

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」研究会によるものであり、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) Z.Zhang and K.Wagatsuma: *Spectrochim. Acta*, **57B** (2002), 1247.
- 10) T.Nakahara and Y.Li: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 401.
- 11) T.Nakahara, Y.Li, H.Takeuchi and M.Futamura: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 97.
- 12) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Anal. Sci.*, **17** (2001), i963.
- 13) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 449.
- 14) A.Matsumoto, H.Takeuchi and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 270.
- 15) A.Matsumoto, A.Oheda and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 587.
- 16) T.Nakahara: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S114.
- 17) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 18) T.Nakahara: *Sample Introduction in Atomic Spectrometry*, ed. by J. Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 19) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 20) T.Nakahara: *Advances in Atomic Spectroscopy*, Vol. 2, ed. by J. Sneddon, JAI Press, Greenwich, Connecticut, (1995), 139.
- 21) J.Dedina and D.L.Tsarev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester, (1995), 19.
- 22) P.Fodor and R.M.Barnes: *Spectrochim. Acta*, **38B** (1983), 229.
- 23) T.Imakita, M.Inui, K.Hamada, M.Taniguchi and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 724.
- 24) M.Elsayed, E.Björn and W.Frech: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 697.
- 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) Y.-L.Chen and S.-J.Jiang: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 1578.
- 28) J.Murphy, G.Schlemmer, I.L.Shuttler, P.Jones and S.J.Hill: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1593.
- 29) K.Marcucci, R.Zamboni and A.D'Ulivo: *Spectrochim. Acta*, **56B** (2001), 393.
- 30) H.Uggerud and W.Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 405.