

エチレンジアミン四酢酸を用いるプレカラム誘導体化／ 逆相分配高速液体クロマトグラフィーによる 鉄鋼中の微量ビスマスの定量

村本 太平*・雪下 芳嵩*・清水 得夫*・上原 伸夫*²

Determination of Trace Amounts of Bismuth in Iron and Steel by Pre-column Derivatization Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography with Ethylenediaminetetraacetate

Taihei MURAMOTO, Yoshitaka YUKISHITA, Tokuo SHIMIZU and Nobuo UEHARA

Synopsis : Determination of trace amounts of bismuth in steel and iron was demonstrated with high performance liquid chromatography using ethylenediaminetetraacetate (EDTA) as a pre-column derivatizing reagent. Standard materials of steel and iron were decomposed with a mixture of nitric acid and hydrochloric acid, followed by subjected to sulfuric fuming. The residues were dissolved with 0.1 mol dm⁻³ hydrochloric acid to prepare digested sample solutions. Bismuth ions in the digested solution were separated from iron matrix with an anion exchange column under 0.1 mol dm⁻³ hydrochloric acid. The adsorbed bismuth ions on the anion exchange column could be recovered with 0.1 mol dm⁻³ nitric acid, quantitatively. After the recovered bismuth ions were derivatized with EDTA under pH 3.0, HPLC separation of the bismuth-EDTA complex was performed with an ODS column using an aqueous solution containing 0.01 mol dm⁻³ monochloroacetate buffer (pH 3.0) and 2.0×10⁻³ mol kg⁻¹ of tetrabutylammonium bromide was monitored at 265 nm spectrophotometrically. A linear calibration was observed in the concentration range from 1×10⁻⁸ to 1×10⁻⁶ mol dm⁻³ of bismuth. The detection limit (3σ) of Bismuth was 8.8×10⁻⁸ mol dm⁻³, which corresponded to 0.92 ppm in iron and steel samples. An analytical recovery of a steel sample obtained with the HPLC method agreed with that obtained with GD-MS. The recoveries of bismuth added to the digested solution of iron and steel were with in 99.5 to 118%, indicating potential of the HPLC method for iron and steel analyses.

Key words : ethylenediaminetetraacetate; bismuth; HPLC; ion-exchange separation; iron and steel.

1. 緒言

ビスマスは高速度鋼の硬度を増すための添加剤として有用な元素である¹⁾。しかしその一方で、ビスマスは他のトランプエレメント²⁾と同様に、スクラップ鋼のリサイクルによって鋼中に混入し鋼の品質劣化の原因となる。一旦、鋼中に混入したビスマスを精錬工程において完全に除去することが困難であることから、品質管理上、鉄鋼中のビスマスを正確に計測できる方法の開発が求められている。

鉄鋼中に含まれる微量ビスマスを定量する方法として、原子スペクトル法が汎用されている。例えば、フレイム原子吸光法はJIS³⁾に採用されており、5 μg/g (ppm)程度までのビスマスを含有する鉄鋼を分析することができる。電熱原子吸光法^{4,6)}では鉄鋼中にサブ μg/gレベル含有されるビスマスを定量することができる。発光分析法では水素化物物発生法と組み合わせることで、鉄鋼中の微量ビスマスが定量されている⁷⁻⁹⁾。原子スペクトル法の中でも質量分析法は質量数の大きいビスマスに対しては高感度であり、誘導

結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)ではppb (ng/g)レベルのビスマスが定量できる⁸⁻¹¹⁾。グロー放電発光分析法(GD-MS)はグロー放電により生成した原子状ビスマスを質量分析する方法であり、この方法は高感度性の他に、迅速性、非破壊性といった特長を併せ持っており、製鋼工程の管理分析において最も有力な手法と言われている¹²⁾。

上述のように、原子スペクトル法は鉄鋼分析において重要な地位を占める手法である。しかしながら、原子スペクトル法の正確さを保証するためには、原理の異なる分析法によるクロスチェックが必須である。原子スペクトル法以外の分析法で鉄鋼中のビスマスを高感度に定量できる方法として、ストリップングボルタンメトリー¹³⁾、吸光検出フローインジェクション分析法(FIA)¹⁴⁾が報告されている。吸光検出FIAでは0.2 ppmの検出限界が達成されている。FIAは流れを利用する方法の総称であり、その検出部には吸光検出器だけでなく原子スペクトル法など種々の計測法が使われている。

流れを利用した金属イオンの分析方法にはFIAの他に、

平成18年6月13日受付 平成18年8月11日受理 (Received on June 13, 2006; Accepted on Aug. 11, 2006)

* 宇都宮大学工学部 (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, 7-1-2 Yoto Utsunomiya 321-8585)

* 2 宇都宮大学大学院工学研究科 (Department of Engineering and Environmental Science, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University)

高速液体クロマトグラフィーが知られている¹⁵⁾。この方法ではあらかじめ、金属イオンを錯体に誘導体化してからHPLC分離を行うプレカラム法が良く用いられている。ビスマス錯体の誘導体化試薬には、ジチオカルバミン酸塩^{16,17)}、EDTA¹⁸⁾、及びヒドラゾン類^{19,20)}を用いた報告がなされているだけで、他の重金属イオンに比べると報告例は少ない。これはビスマスとHPLC充填剤表面上のシラノール基との親和性が高いために、ビスマス錯体が溶離の際にシラノール基の影響を受けてしまい、検出され難いためである。これら報告されているビスマス錯体のHPLC分離例¹⁶⁻²⁰⁾は、鉄鋼中のビスマス定量には応用されていない。

著者らはこれまで、プレカラム誘導体化HPLCによる鉄鋼中の微量元素の定量について、検討してきた²¹⁻²⁶⁾。ここでは、原子スペクトル法のクロスチェックという観点から、プレカラム誘導体化HPLCによる鉄鋼中のビスマスの定量法について報告する。鉄鋼中のビスマスを定量するための誘導体化試薬を探索した結果、EDTAが堅牢性の観点から最も優れていた。既に報告されているEDTA錯体のHPLC分離¹⁸⁾に用いられているカラムに比べると、現在市販されているものは非常に高性能になっている。そこで、HPLCによるビスマスの定量法を鉄鋼分析に適用するにあたり、改めてHPLC条件について検討した。

2. 実験

2.1 装置

HPLC装置は、日立製L-4200H型紫外可視吸光検出器、Rheodyne製7125型サンプルインジェクター(100 μ Lサンプルループ)を備えた島津製LC-6A型ポンプ及び日立製D-2500型記録計から構成した。カラムは、関東化学製Mightysil RP-18 GP(150 mm \times 4.5 mm i.d., 5 μ m)を使用した。

紫外可視吸収スペクトルの測定には、光路長1 cmの石英セルを備えた日本分光製V-560型紫外可視分光光度計を使用した。また、pH測定には、堀場製F-13型pHメーターを用いた。

2.2 試薬及び器具

1 \times 10⁻³ mol/Lビスマス(III)標準溶液は、関東化学製1000 mg/L標準溶液($f=1.002$)を10.45 mLとり、6 mol/L硝酸2 mL加えた後に全量を50 mLとしたものを用い、これを適宜希釈して使用した。アセトニトリルは、関東化学製特級品を蒸留して用いた。塩酸、硝酸、硫酸、リン酸および過酸化水素水は、関東化学製電子工業用を用いた。エチレンジアミン四酢酸・2ナトリウム塩(EDTA)は、同仁化学製試験研究用を用いた。臭化テトラブチルアンモニウム(TBA \cdot Br)は、東京化成製を用いた。その他の試薬は全て、試薬特級を用いた。鉄及び鋼の標準試料には、日本鉄鋼連盟の鉄鋼認証標準物質(JSS 001-4, 003-4)及び米国標準技術

局の鉄鋼認証標準物質(NIST 1765)及び日本鉄鋼協会、評価・分析・解析部会(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)から配布されたTR-A、TR-Bを使用した。

陰イオン交換樹脂には、ダウケミカル製Dowex-1X8(100-200 mesh)を用いた。充填用エンブティーカラムには室町化学製ミニカラムM(ポリプロピレン製)を用いた。その他の試薬は、入手しうる最高純度のものを使用した。水は、蒸留脱イオン水をさらにMillipore製Milli-Q超純水製造システムで精製したものをを使用した。

2.3 鉄鋼試料の分解

鉄鋼試料は、JIS³⁾に規定されている方法に準じて分解した。試料1.000 gに硝酸と塩酸の混酸(硝酸1:塩酸3, v/v)4 mLを加え、穏やかに加熱しながら完全に溶解させ、室温まで放冷した。その後、濃硫酸2 mLを加え、白煙が生じるまで加熱した。残渣を濃塩酸5 mL及び少量の水を加え、完全に溶解した後、全容を50 mLとしたものを鉄鋼分解液とした。このときの塩酸濃度はおよそ0.1 mol/Lになっている。

2.4 陰イオン交換カラムの作製と定量操作

1.0 mol/L塩酸で洗浄後、水で十分に洗浄した陰イオン交換樹脂(Dowex-1X8)0.3 gをミニカラムに充填し、陰イオン交換カラムを作成した。この陰イオン交換カラムに0.1 mol/L塩酸50 mLを通液した後、鉄鋼分解液50 mLを流した。洗浄液として0.1 mol/L塩酸を10 mLを流し、マトリクスである鉄を除去した後、溶出液として1.0 mol/L硝酸を25 mLを流し、ビスマス(III)を溶出した。

溶出液0.5 mLを取り、1.0 \times 10⁻² mol/L EDTA 1.0 mL及び1.0 mol/Lモノクロ酢酸緩衝液(pH3.0)2.0 mLを加え、水で10 mLとした。この溶液100 μ LをHPLCに注入した。溶離液には、TBA \cdot Br濃度2.0 \times 10⁻³ mol kg⁻¹及びリン酸緩衝液0.01 mol kg⁻¹(pH 3.0)を含む水溶液を用いた。溶離液の流速を1.0 μ L min⁻¹とし、検出波長を265 nmとした。

3. 結果及び考察

3.1 EDTA錯体の生成条件と吸収スペクトル

EDTAは多くの多価金属イオンと安定な錯体を形成する²⁷⁾。Fig. 1に生成定数から計算したビスマス(III)、鉄(II)及び鉄(III)-EDTA錯体の生成曲線を示す。この図から、ビスマスがほぼ定量的に(96.2%)錯形成する酸濃度(100.36 mol/L)において、鉄(III)とEDTAとの錯形成反応はわずかしき起こらない(3.8%)ことがわかる。従って原理上、溶液の酸濃度をこの濃度に設定することでビスマス(III)錯体だけを優先的に形成できる。しかしながら、逆相系HPLC充填剤として広く用いられているシリカゲル系充填剤は、このような強酸性条件では化学修飾基が脱離してしまうため、使用が困難である。このため、ここでは使用す

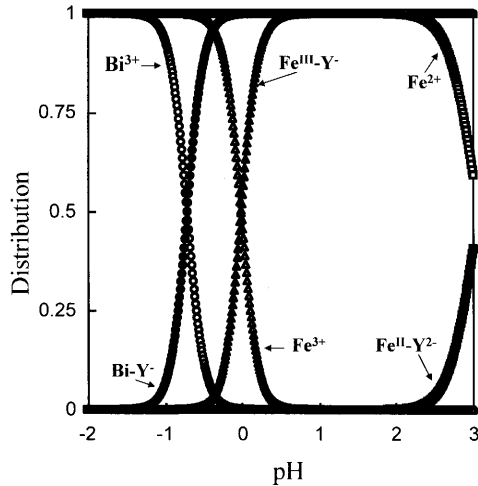


Fig. 1. Simulation of distribution of metal-EDTA species as a function of pH: ●, Bi(III)-EDTA complex; ○, Bi(III); ▲, Fe(III)-EDTA complex; △, Fe(III); ■, Fe(II)-EDTA complex; □, Fe(II); Distributions of species are calculated with 1.0×10^{-3} mol/L of EDTA.

るシリカゲル系逆相充填剤の寿命を考慮して、溶離液とHPLCに注入する測定液のpHをとともに、3.0とした。このpHではマトリクスである鉄(III)もEDTAと錯形成することになり、誘導体化時においては選択的な錯形成は難しい。

吸収スペクトルの点からみても、EDTAは呈色試薬としての選択性に欠ける。例えば、ビスマス(III)-EDTA錯体は265 nmに吸収極大を持つ。鉄鋼分析においてマトリクスとなる鉄(III)-EDTA錯体の吸収スペクトルは、Fig. 2に示すように完全にビスマス(III)錯体の吸収と重なっている。通常の吸光度法ではこのスペクトルの重なりは致命的である。しかしながら、HPLCではビスマス(III)錯体と鉄(III)錯体を空間的に分離できるので、錯体相互のスペクトルの重なりは一般に重大な問題とならない。従って、HPLCによる分離定量の際には、検出波長を錯体相互のスペクトルの重なりを考慮せずに、ビスマス(III)錯体の極大吸収波長に設定することができる。なお、Fig. 2に示す条件ではニッケル(II)及び亜鉛(II)-EDTA錯体は250 nm以上の紫外領域には吸収を持たなかった。

3.2 典型的なクロマトグラムとHPLC条件

HPLCにより鉄鋼中のビスマスを定量するためには、ビスマス(III)錯体と鉄(III)錯体のHPLC分離が重要になる。Fig. 3にビスマス(III)、鉄(III)-EDTA錯体の典型的なクロマトグラムを示す。ビスマス(III)錯体は鉄(III)錯体よりも先に溶離した。この溶離順序の場合、ビスマス(III)錯体のピークは鉄(III)錯体による妨害を受けにくいので、多量の鉄(III)マトリクスからビスマス(III)を分離検出するのに有効である。銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)、鉛(II)、及びカドミウム(II)といった二価金属イオンのEDTA錯体は、クロマトグラムにピークを与えなかった。検討した重金属

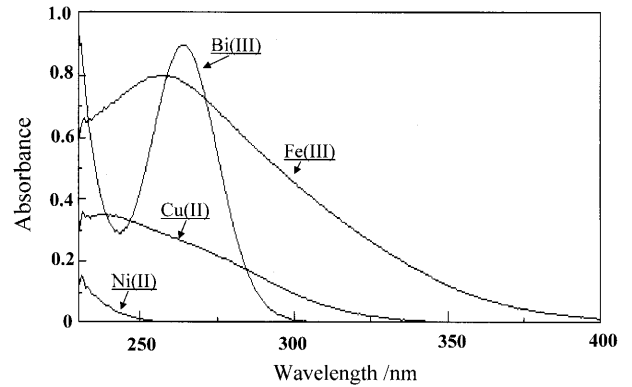


Fig. 2. Absorption spectra of metal-EDTA complexes; [EDTA]= 1.0×10^{-3} mol/L, [metal]= 1.0×10^{-4} mol/L, [monochloroacetate buffer (pH 3.0)]=0.1 mol/L; reference: reagent blank.

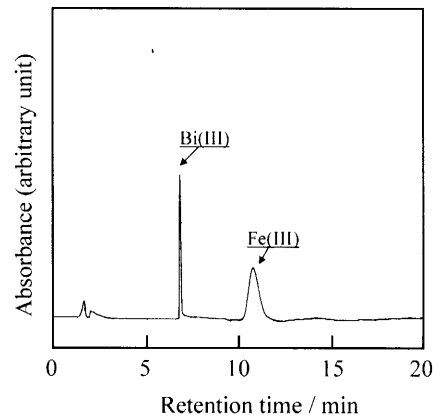


Fig. 3. Typical chromatogram of metal-EDTA chelates. Column: Mightysil RP-18, 4.6 mm i.d. \times 150 mm; eluent: 2.0×10^{-3} mol kg^{-1} of tetrabutylammonium bromide and 1.0×10^{-2} mol kg^{-1} of phosphate buffer (pH 3.0); detection wavelength: 265 nm; flow rate: 1.0 mL min^{-1} ; sample solution; [Bi^{III}], [Fe^{III}]= 1.0×10^{-5} mol/L, [EDTA]= 1.0×10^{-3} mol/L, [monochloroacetate buffer (pH 3.0)]=0.1 mol/L.

錯体の中で、ビスマス(III)錯体と同じ保持時間に溶出するEDTA錯体はないことから、このシステムではビスマスの検出に対して極めて高い選択性が期待できる。

鉄鋼中のビスマス(III)を定量するにあたり、鉄(III)マトリクスからの影響を極力受けにくくするためには、鉄(III)錯体とビスマス錯体(III)の分離(保持時間の差)がなるべく大きくなるような条件を設定することが重要である。そこでこのためのHPLC条件として、ここでは溶離液中の有機溶媒分率とイオン対試薬濃度について検討した。

有機溶媒として使用したアセトニトリル分率が各EDTA錯体の保持時間に及ぼす影響をFig. 4(a)に示す。ここでは逆相系のODSシリカゲル充填剤を用いているため、アセトニトリル分率が高くなるにつれて、各錯体ともに保持時間が短くなった。一般にEDTA錯体は疎水性に乏しいので、両錯体を十分に分離させる保持時間を得るために、アセト

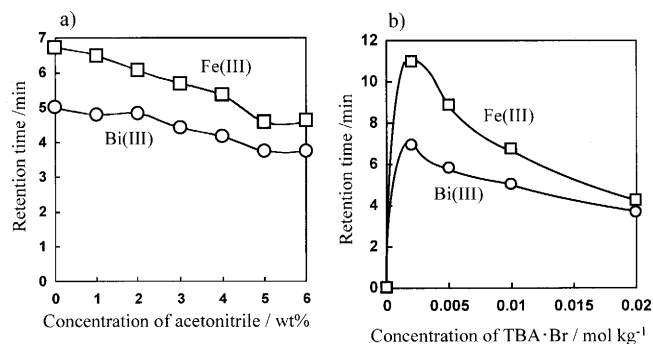
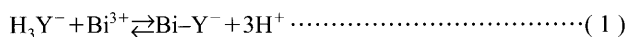


Fig. 4. Effect of (a) acetonitrile content and (b) ion-pairing agent concentration in the eluent on the retention time of metal-EDTA complexes: ○, Bi(III); □, Fe(III); HPLC conditions other than acetonitrile content or tetrabutylammonium bromide are the same as those in Fig. 3.

ニトリルを加えない溶離液を用いた。

pH 3.0において、EDTAは式(1)に示す錯形成反応を起こす。



ここで、 H_3Y^- は水素イオンが一つ解離したEDTAを、 Bi-Y^- はビスマス(III)-EDTA錯体をそれぞれ示す。このとき、 Bi-Y^- は負電荷を有するので、この錯体を固定相に保持させるためには、疎水性の対イオンを溶離液に添加する必要がある。このためのイオン対試薬として臭化テトラブチルアンモニウム(TBA·Br)を溶離液に添加した。溶離液中のTBA·Br濃度が両EDTA錯体の保持時間に及ぼす影響をFig. 4(b)に示す。TBA·Brを添加しない場合には、錯体は固定相に保持されなかった。一方、TBA·Br濃度が $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ 以上では、TBA·Br濃度の上昇とともに、各EDTA錯体の保持時間は短くなった。これは、この濃度範囲ではテトラブチルアンモニウムイオンの濃度増加が溶離液の溶出力を強めてしまったためであると考えられる²⁸⁾。ここでは両錯体の保持時間の差を考慮して、溶離液中のTBA·Br濃度を $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ とした。

3.3 検量線, 検出限界, 繰り返し精度

ピーク高さに基づいて 10^{-8} から 10^{-6} mol/L の範囲においてビスマス(III)の検量線を作成したところ、 10^{-7} から 10^{-6} mol/L の範囲で検量線は、高い直線性を示した(相関係数0.9968)。ブランク値の標準偏差の3倍(3σ)と定義した検出限界は、測定液の濃度で $0.88 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ となった。この値を鉄鋼分解の手順に従った場合の含有量に換算すると、 $0.92 \mu\text{g/g}$ となる。この検出限界は、ICP-AES^{8,9)}や吸光検出FIA¹⁴⁾の検出限界にほぼ匹敵する。また、検出限界の約10倍である $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ において測定した変動係数($n=4$)は、2.1%となった。

3.4 共存元素の影響

本法を鉄鋼試料に適用するために共存元素の影響について検討した。鉄鋼認証標準物質において、認証値が多く与

Table 1. Effect of hundred-fold element on the relative peak height of bismuth-EDTA complex.

Element	Relative peak height*
Co ^{II}	101.0
Cu ^{II}	103.1
Mn ^{II}	101.1
Ni ^{II}	104.0
Pb ^{II}	103.7
Sn ^{II}	104.5
Zn ^{II}	101.9
Al ^{III}	101.7
Fe ^{III}	96.1
Ti ^{IV}	101.5
V ^V	99.5
Mo ^{VI}	103.9

*Measured peak height of $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ Bi(III)-EDTA with $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ diverse element is standardized with the one without diverse element.

えられているアルミニウム、チタン、バナジウム、マンガ、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、鉛及び主マトリクスである鉄について検討した。 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ のビスマス(実験手順に従って鉄鋼試料を測定した際の値に換算すると $21 \mu\text{g/g}$ に相当する)のピーク高さに与える影響を相対値で示した結果をTable 1に示す。ビスマス錯体のみを測定した際に得られるピーク高さに対して $\pm 5\%$ 以上の影響を与えるとき、妨害するとみなした。この場合、検討した全ての元素は100倍共存($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)しても妨害を与えなかった。検討した元素がビスマスに対して1000倍以上共存している鉄鋼試料は少ないので、ここでは1000倍以上の共存については検討しなかった。

一方、マトリクスである鉄は、ビスマスの 10^3 および 10^4 倍共存した場合ビスマスのピーク高さをそれぞれ3.4%および5.9%低下させる。更に10倍(鉄濃度として $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)共存させると鉄のピークがビスマスのピークと重なりビスマスのピークを識別できなくなる。この結果から、 $\mu\text{g/g}$ (ppm)レベルのビスマスを含む鉄鋼を分解した分解液を直接測定することは難しいものと考えられる。そこで、次節において鉄マトリクスの分離について検討した。

3.5 陰イオン交換樹脂による鉄マトリクスの分離

イオン交換法は鉄鋼分析において有効な方法^{29,30)}であり、古くから鉄(III)マトリクスの除去法として利用されている。ビスマス(III)の鉄マトリクスからの分離には、塩酸条件下での陰イオン交換法が用いられている。0.1 mol/L塩酸酸性溶液においてビスマス(III)はビスマスクロロ錯陰イオン(BiCl_4^-)を形成し、陰イオン交換樹脂(Dowex-1X8)に保持される($\log D_v=4.3$)。これに対して、この条件において、鉄(III)及び鉄(II)は保持されない($\log D_{v_{\text{Fe(III)}}}=0$, $\log D_{v_{\text{Fe(II)}}}=0$ ³¹⁾)。そこで、陰イオン交換法による鉄からビスマス(III)の分離について検討した。ここで、 D_v は次式で示

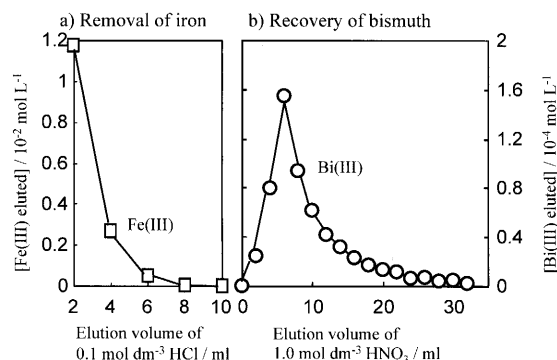


Fig. 5. Anion exchange separation of bismuth from iron: Sample solution containing 9.3×10^{-2} mol/L of iron(III) and 1.0×10^{-3} mol/L of bismuth(III) is passed through anion-exchange column (packed with 0.3 g of Dowex 1X8). 0.1 mol/L hydrochloric acid and 1.0 mol/L nitric acid were used in (a) as a rinse solution to remove iron(III) and in (b) as an eluting solution to recover bismuth(III), respectively.

される陰イオン交換樹脂への金属イオンの分配比である。

$$D_v = \frac{[\text{吸着したイオン量}(\text{mmol})] / [\text{樹脂相の体積}(\text{mL})]}{[\text{溶液中のイオン量}(\text{mmol})] / [\text{溶液の体積}(\text{mL})]}$$

陰イオン交換樹脂(Dowex-1X8) 0.3 gを充填したカラムを用いて鉄(III)とビスマス(III)を分離した結果をFig. 5に示す。0.1 mol/L塩酸10 mLをカラムに通液することにより、ビスマス(III)を保持させたまま、鉄(III)を溶出できた。鉄(III)が溶出した後、1.0 mol/L硝酸25 mLを通液することにより、ビスマス(III)を定量的に回収できた。

3.6 鉄鋼試料の分析及び添加回収実験

鉄鋼認証標準物質であるJSS001-4, JSS003-4及びNIST 765に加え、日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会(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)から配布されたTR-A, TR-Bを用いて、開発したHPLCによるビスマス定量法の適用性について検討した。これらの認証標準物質についてはビスマスの保証値は与えられていないため、グロー放電-質量分析法(GD-MS)による測定結果と比較した。GD-MSによる分析値は、TR-Aで 35.6 ± 1.9 ppm, NIST1765で 0.608 ± 0.032 ppmである。なお、TR-Aの分析値は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から報告された結果から引用し、NIST1765の分析値は神奈川県産業技術総合研究所岩崎廉氏が測定した結果から引用した。

Fig. 6にTR-Aを測定した際のクロマトグラムを示す。このクロマトグラムはFig. 3で示した典型的なクロマトグラムとよく類似している。このことは、陰イオン交換法が、鉄鋼分解液においてHPLC用のマトリクスである鉄の分離濃縮法として有効であることを示している。しかしながら、Fig. 6にはビスマス(III)の直後と14分に帰属の不明なピークが現れている。各種金属標準溶液から調製したEDTA-金属錯体を測定した時にはこれらのピークは見られなかつ

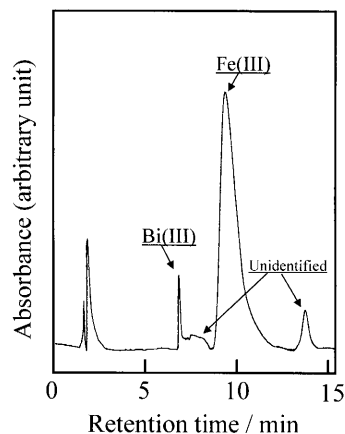


Fig. 6. Chromatogram obtained by analyzing CRMs of steel. HPLC conditions are the same as those in Fig. 3. TR-A was used as a CRM.

たことから、これらのピークは重金属錯体由来のものではなく、試料分解時あるいはイオン交換分離時に生成した物質によるものと推測される。特にビスマスの直後に溶出するピークにはその出現に再現性がないことから、ピーク高さ法によるビスマス(III)の定量への妨害が懸念されるが、現時点ではこのピークの原因については特定できていない。

Table 2に鉄鋼標準認証試料を測定した結果と添加回収実験による結果を示す。TR-Aについては、 35.2 ± 3.2 ppmとGD-MSの結果と良く一致した。その他の試料については、本法では検出限界以下となってしまうため、添加回収実験を行った。TR-B, NIST1765及びJSS003-4においては若干高めの回収結果が得られた。これは、ビスマス(III)の直後に溶出する不明ピークの影響によるものと推測される。一方、JSS001-4に対しては良好な回収結果が得られた。

4. 結論

プレカラム高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を鉄鋼中のビスマス(III)の定量に適用した。前段分離法として陰イオン交換樹脂法をHPLC法と組み合わせることにより、鉄鋼分解液中のビスマス(III)を精度良く定量することができた。本法の感度は代表的な原子スペクトル分析法であるICP-AESの感度に匹敵することから、本法は原子スペクトル法を補完する方法になりうるものと考えられる。

GD-MSによるNIST1765の測定データは、神奈川県産業技術総合研究所岩崎廉氏のご好意により提供頂いた。ここに感謝の意を表す。なお、この研究は(社)日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会、「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」の活動の一環として行われたものである。研究の遂行にあたり、平井昭司主査をはじめとする研究会メンバーには、多大な協力を頂いた。合わせて感謝の意を表す。

Table 2. Analytical results and recoveries of bismuth in certified reference materials of iron and steel.

Materials	Analytical results* /ppm		Recovery test		
	GD-MS	this method	Bi added / ppm	Bi found** / ppm	Recovery / %
TR-B	N.E.**	< LOD [†]	20.9	23.4±0.2	112
NIST 1765	0.608±0.032	< LOD	20.9	23.9±2.3	114
JSS 001-4	N.E.**	< LOD	20.9	20.8±1.0	99.5
JSS 003-4	N.E.**	< LOD	20.9	24.6±1.7	118
TR-A	35.6±1.9	35.2±3.5			

* mean ± standard deviation (three replicate analyses)

** N.E.: Not examined

† < LOD: lower than determination of limit which is defined as 10 times of standard deviation (10σ)

文 献

- 1) A.S.Chous: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1297.
- 2) A.Toi and J.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 534.
- 3) JIS G1257 (1994). 附属書 25 ビスマス定量法—よう化物抽出法.
- 4) T.Kobayashi, S.Hasegawa, S.Itoh, K.Ide, H.Yamaguchi and K.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 86.
- 5) M.B.O.Giacomelli, E.M.Ganzarolli and A.J.Curtius: *Spectrochim. Acta B*, **55B** (2000), 525.
- 6) B.Welz and M.Melcher: *Spectrochim Acta B*, **36B** (1981), 439.
- 7) A.Matsumoto, T.Shiozaki and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 73.
- 8) T.Imakita, M.Inui, K.Hamada, M.Taniguchi and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 724.
- 9) E.A.Ozaki and E.de-Oliveira: *J. Anal. Atom. Spectr.*, **8** (1993), 367.
- 10) T.Kobayashi, K.Ide, H.Okochi, A.Kenji and H.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1916.
- 11) T.Imakita, H.Horii, T.Kawamura and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1944.
- 12) S.Itoh, H.Yamaguchi, I.Hamano, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 82.
- 13) T.Tanaka, Y.Masumoto, Y.Noguchi and H.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 595.
- 14) T.Yamane, H.Ishikawa and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 698.
- 15) 四ツ柳隆夫, 星野 仁: 季刊化学総説 No. 9 クロマトグラフィーの新展開, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, (1990), 73.
- 16) S.Ichinoki, M.Yamazaki, M.Omura and R.Nagai: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 837.
- 17) Y.Shijo, K.Takada and N.Uehara: *Anal. Sci.*, **9** (1993), 315.
- 18) K.Hirokawa, Y.Koumura, K.Kumamoto, K.Hattori and S.Aoshima: *Bunseki Kagaku*, **30** (1981), 534.
- 19) N.Uehara, M.Hirota and Y.Shijo: *Bunseki Kagaku*, **43** (1994), 195.
- 20) N.Uehara, K.Morimoto and Y.Shijo: *Analyst*, **117** (1992), 977.
- 21) K.Yamaguchi, N.Uehara, I.Hiramatsu and T.Shimizu: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 267.
- 22) K.Uesawa, N.Uehara, K.Itoh and T.Shimizu: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 867.
- 23) N.Uehara, K.Yamaguchi and T.Shimizu: *Anal. Sci.*, **17** (2001), 1421.
- 24) N.Uehara, K.Nomoto and T.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 914.
- 25) N.Uehara, C.Kawasaki and T.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 795.
- 26) T.Muramoto, S.Shigihara, T.Shimizu and N.Uehara: *Bunseki Kagaku*, **54** (2005), 959.
- 27) A.E.Martell and R.M.Smith: *Critical Stability Constants*, Vol. 1 and Vol. 5, Plenum Press, (1982).
- 28) T.Yotsuyanagi and H.Hoshino: *Bunseki*, (1983), 566.
- 29) K.Oguma, K.Kato, Y.Kurashima, T.Seki, A.Ono and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 119.
- 30) K.Fijumoto and M.Shimura: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 175.
- 31) 分析化学実験ハンドブック, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, (1987), 364.