

ノ ー ト

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鉛の定量松本 明弘^①, 塩崎 唯史^②, 中原 武利^②Determination of lead in steel by high power nitrogen microwave
induced plasma atomic emission spectrometry
coupled with hydride generation techniqueAkihiro MATSUMOTO^①, Tadashi SHIOZAKI^② and Taketoshi NAKAHARA^②^① Wakayama Industrial Technology Center, 60, Ogura, Wakayama-shi, Wakayama 649-6261^② Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8531

(Received 9 April 2004, Accepted 27 May 2004)

An annular-shaped high power nitrogen microwave induced plasma atomic emission spectrometry with a hydride generation method is described for the determination of lead in steel. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limit at the Pb I 368.347 nm lines was 35.2 ng ml^{-1} for lead. The linear dynamic range for lead was 100 to 30000 ng ml^{-1} in concentrations. The presence of several diverse elements was found to cause a more or less depressing interference with the proposed technique. Of the several oxidizing agents examined, hydrogen peroxide for lead was found to be the most preferable to oxidize lead prior to hydride generation. When lead in two certified reference materials of steel 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, L-ascorbic acid was found to be the most preferable to pre-reduce Fe(III) to Fe(II). The concentrations of lead in steel were determined by the use of the standard additions method. The results obtained by this method were in good agreement with their certified values.

Keywords : high power nitrogen microwave induced plasma; atomic emission spectrometry; hydride generation method; lead; steel.

1 緒 言

近年、質量分析のイオン源のために新しいタイプの高出力 (1 kW) の Okamoto キャビティ^{①②)}が開発された。このキャビティを用いて得られるマイクロ波誘導プラズマ (MIP) の大きな特徴には、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ができるため

に、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こと、プラズマイオン源質量分析においてアルゴン 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などが挙げられる。また、窒素を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、高出力 N_2 -MIP と略記) の励起温度や電子密度の基礎的な研究が行われている^{③④)}。一方、この高出力 N_2 -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^{⑤⑥⑦)}、更に、この

^① 和歌山県工業技術センター: 649-6261 和歌山県和歌山市小倉 60

^② 大阪府立大学大学院工学研究科: 599-8531 大阪府堺市学園町 1-1

Table 1 Optimized operating conditions for the determination of lead by high power N₂-MIP-AES with continuous-flow hydride generation

Plasma	
Wavelength/nm	Pb I 368.347
Microwave forward power/W	1000
Plasma gas flow rate/l min ⁻¹	12
Carrier gas flow rate/l min ⁻¹	0.3
Vertical observation position/mm (above the top of the cavity)	3
Horizontal observation position/mm	0 (centered)
Hydride generation	
NaBH ₄ concentration, %	0.3
NaOH concentration, %	0.3
HCl concentration/M	1.0
Sample solution flow rate/l min ⁻¹	8.4
NaBH ₄ solution flow rate/l min ⁻¹	5.7

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見られない^{(10)~(20)}. 今回, 分析対象元素として鉛を選び, MIP 中に水素化物生成反応によって発生した水素化鉛 (PbH₄: プルンバン) を連続的に導入して高出力 N₂-MIP-AES による鉛の定量を行った. 更に, 本研究で開発した水素化物生成-高出力 N₂-MIP-AES による鉛の定量法を鉄鋼分析に応用した.

2 実 験

2.1 試 薬

鉛(II) の標準溶液は, 金属鉛 (和光純薬製純度 99.999%) を 6.5 M 硝酸 30 ml に加熱溶解後, 純水で希釈して調製した.

鉛の酸化剤として過マンガン酸カリウム, ニクロム酸カリウムと過酸化水素を用いた. 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, L-システイン及びチオ尿素を用いて検討した.

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, その他の試薬, 標準試料及び純水は, 既報⁽¹⁶⁾で示した.

2.2 装置及び実験操作

本研究で使用した装置全体の概略と主要な装置の型式及びメーカー名などは, 既報⁽¹⁶⁾で示した. ただし, 今回は, 既報⁽¹⁶⁾のように予備還元及び干渉抑制剤のオンライン導入を行わなかった.

水素化物生成反応法も既報⁽¹⁶⁾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. 鉛に対する水素化物生成-高出力 N₂-MIP-AES 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.

Table 2 Emission characteristics of major lines of lead (20 µg ml⁻¹) by high power N₂-MIP-AES with continuous-flow hydride generation

Wavelength/nm	$I_n^{(a)}$	$I_n/I_b^{(b)}$	BEC ^(b)
Pb I 216.999	0.08	0.17	117.6
Pb I 261.418	0.27	0.88	22.7
Pb I 280.200	0.13	0.68	19.5
Pb I 283.307	0.56	1.57	12.7
Pb I 368.347	1.00	3.74	5.4

a) Relative to I_n of Pb I 368.347 nm; b) Background equivalent concentration (µg Pb ml⁻¹)

2.3 試料の溶解

鉄鋼試料には, 鉄鋼標準物質 SRM 363 (NIST, USA) 及び CRM 458/1 (BCS, United Kingdom) を用いた. 試料 2.0 g をビーカーに精ひょうし, 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. 次に, この溶液から 4 個の 50 ml のメスフラスコにそれぞれ 10 ml 分取し, 既知の鉛の標準溶液を加えた. 更に, 過酸化水素及び L-アスコルビン酸をそれぞれ 1.5 及び 0.1% となるように添加し, 塩酸で酸性度を 1 M に調整して純水を加えて定容にし, 鉛の定量のための供試溶液とした.

3 結果と考察

3.1 測定条件の最適化

3.1.1 測定波長 最適測定条件は, 既報⁽¹⁶⁾で示したとおり, 鉛の正味の発光強度 (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.

鉛に対して, 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. その結果, 210~370 nm の波長範囲で, 鉛の 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, 鉛の分析線として, 最大の I_n/I_b が得られた Pb I 368.347 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鉛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^{(21)~(26)}. 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 0.2~2.0% の範囲で検討し, 最適化を行った結果, 0.3% の濃度で最大の I_n/I_b が得られたが, 0.4% 以上では I_n/I_b は減少した. この結果より, Table 1 に示すとおり, テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の最適濃度を 0.3% とし, 以下の実験に用いた.

3.1.3 酸の濃度 還元剤の濃度とともに, 水素化物

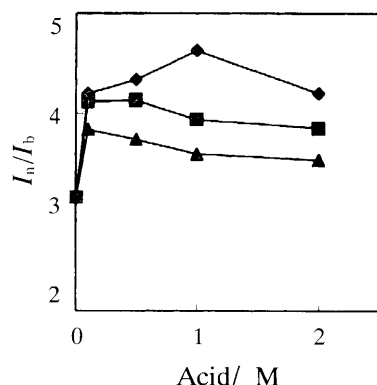


Fig. 1 Effect of hydrochloric (◆), nitric (■) and tartaric (▲) acids concentration on I_n/I_b for lead with continuous-flow hydride generation

生成に用いる酸の濃度も鉛の水素化物生成効率に大きな影響を与える^{16)~20)}。酸には、塩酸、硝酸及び酒石酸の3種類を用いて、それぞれ0~2.0 Mの濃度で変化させたときの鉛の発光強度による影響を検討した。その結果をFig. 1に示す。この結果より、すべての酸に対して0.1 M以上ではほぼ一定となった。その中で1 Mで最大の I_n/I_b を示した塩酸を最適な酸として以下の実験で用いた。

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に示すような最適条件下で得られた検量線は、水素化物生成法の場合、100~30000 ng ml⁻¹の濃度範囲で良好な直線性を示した。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3 σ 検出限界)は、35.2 ng ml⁻¹であった。この値は、同じ方法で測定した他の水素化物生成元素の検出限界(ヒ素(2.99 ng ml⁻¹)¹¹⁾、アンチモン(1.87 ng ml⁻¹)¹²⁾、セレン(0.86 ng ml⁻¹)¹¹⁾、テルル(15 ng ml⁻¹)¹³⁾、ビスマス(102 ng ml⁻¹)¹⁷⁾及びスズ(52.3 ng ml⁻¹)¹⁹⁾と比較して、ビスマスとスズよりは高感度な値であったが、ヒ素、アンチモン、セレン及びテルルよりは劣る値であった。また、水素化物生成-ICP-AES²⁷⁾、水素化物生成-電気加熱原子吸光法²⁸⁾や水素化物生成-原子蛍光分析法²⁹⁾による検出限界は、それぞれ1、1.5及び0.05 ng ml⁻¹と報告されている。

3・3 酸化剤の添加

鉛の水素化物が生成するとき、酸化剤を添加することによりブルンバンの発生効率は大幅に向上することが知られている²⁷⁾²⁸⁾³⁰⁾。そこで本研究では、鉛の測定の際に過マンガ酸カリウム²⁸⁾、ニクロム酸カリウム²⁸⁾³⁰⁾や過酸化水

Table 3 Effect of diverse elements or ions on the determination of lead by high power N₂-MIP-AES with hydride generation

Element or ion ^{a)}	Added as	Relative intensity ^{b)}
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	92
As	As ₂ O ₃	88
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	90
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	89
Co	Metal in HCl	86
Cr (VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	92
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	83
Fe (III)	FeCl ₃ ·6H ₂ O	87
Hg	Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	89
Mn	MnCl ₂ ·4H ₂ O	94
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	87
Ni	NiSO ₄ ·6H ₂ O	86
Sb	C ₄ H ₄ O ₆ KSbO·1/2H ₂ O	90
Se	Na ₂ SeO ₃	92
Sn	Metal in HCl	91
Te	Na ₂ TeO ₃	88
V	NH ₄ VO ₃	84
W	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	87
Zn	Metal in HNO ₃	89
BrO ₃ ⁻	KBrO ₃	91
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	93
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	89

a) Diverse element or ion added at level of 1000 µg ml⁻¹; b) Relative to 100 for the emission intensity of Pb (1 µg ml⁻¹) alone

素²⁷⁾²⁸⁾³⁰⁾の酸化剤添加の効果を行った。その結果、最大の I_n/I_b を示したのは1% 過酸化水素を添加した場合であったが、鉄鋼試料の分析では、試料溶液を1.5%の過酸化水素となるように添加することにした。これについては、3・5で詳しく述べる。

3・4 共存種の影響

水素化物生成法では、主として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^{28)~32)}。鉛の溶液に対して1000倍量の化学種が存在したときの鉛の発光強度を測定し、干渉の有無を検討した。干渉を示した元素及びその干渉の度合いを、鉛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(B, Ba, Be, Ce, Cr(III), Cs, Fe(II), Ga, Ge, In, K, La, Li, Mg, Na, P, Sr, Tl, Y, Zr, Br⁻, Cl⁻, CN⁻, C₂O₄²⁻, F⁻, IO₃⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SCN⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻)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)、ニッケルなどの元素及び臭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、アンチモン、セレン、スズ及びテルルは鉛と同様に、水素化物生成する元素についても減感干渉が観察された。

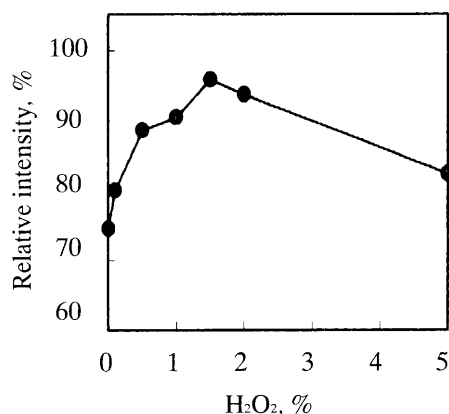


Fig. 2 Effect of H_2O_2 concentration on emission intensity of lead ($1 \mu\text{g ml}^{-1}$) in the presence of $5000 \mu\text{g Fe(III) ml}^{-1}$ and 0.1% L-ascorbic acid

3.5 鉄鋼分析への応用

鉄鋼中の微量鉛を定量する場合には、先述のように本法において、主成分である鉄による干渉を考慮しなければならない。溶液中の鉄(II)の存在下では鉛の測定には全く干渉を示さなかったが、鉄(III)の共存の場合には鉛の定量に負の干渉を示した。鉄鋼試料を王水で溶解した溶液中では鉄はほとんど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)に還元することによる干渉の除去の可能性を検討した。鉛のみの発光強度を100として、鉄(III)を $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ 含む鉛の溶液に、この鉄の予備還元剤として、L-アスコルビン酸、L-システインとチオ尿素を用いたが、鉛の発光強度が100%の回復を示さなかった。しかし、最も有効に作用したL-アスコルビン酸⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾を干渉抑制剤として用い、その最適濃度を0.1%とした。ここで、鉄(III)の還元剤であるアスコルビン酸は、ブルンバンの発生効率にも影響を及ぼすと考えられる。それで0.1%アスコルビン酸を添加して、酸化剤の過酸化水素の濃度を0~5.0%の濃度で変化させて加えて、再度最適化を行った。鉛の発光強度を測定し、その相対値の変化をFig. 2に示す。この結果より、過酸化水素を1.5%に調整することにより、約95%まで発光強度が回復した。これらの結果より、実際の鉄鋼分析では標準添加法を用いた。試料溶液の調製操作は、2.3に示したとおりである。本法を用いて分析した定量結果をTable 4に示す。この結果より、得られた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鉛の定量に関する高出力 $\text{N}_2\text{-MIP-AES}$ の基礎的な検討を行った結果、溶液噴霧法と比較して大幅な感度の向上が観察された。ま

Table 4 Determination of lead in steels by high power $\text{N}_2\text{-MIP-AES}$ with hydride generation

Sample ^{a)}	Lead/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Certified value	Present work ^{b)}
NIST 363	18.6	18.8 ± 1.4
BCS 458/1	78	76.2 ± 4.0

a) NIST: Standard Reference Material issued by National Institute of Standards and Technology, BCS: Certified Reference Material issued by British Chemical Standard; b) The mean $\pm$ standard deviation, based on 8 replicate determinations

た、本法を鉄鋼中の鉛の定量に適用した結果、鉄鋼標準試料中に含まれる鉛の定量値は、それぞれの保証値とほぼ一致する分析値が得られ、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、検出限界値がヒ素、アンチモン及びセレンと比べて大きくなったが、本法は鉄鋼試料の迅速な分析法として十分に有効である。更に、実試料分析において、鉛の水素化物が不安定であることが知られている^{(22)~(24)}ので、あまり水素化物生成-ICP-AES及び原子吸光分析に適用されていないが、マトリックス成分から測定元素を分離できる点で特別な分離操作を必要としない迅速かつ高感度法として有用である。

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)及び日本鉄鋼協会の「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、ここに記して謝意を表明します。

文 献

- 1) Y. Okamoto: *Anal. Sci.*, **7**, 283 (1991).
- 2) Y. Okamoto: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 745 (1994).
- 3) M. Ohata, N. Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 341 (1997).
- 4) K. Ogura, H. Yamada, Y. Sato, Y. Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1496 (1997).
- 5) K. Oishi, T. Okumoto, T. Iino, M. Koga, T. Shirasaki, N. Furuta: *Spectrochim. Acta, Part B*, **49**, 901 (1994).
- 6) M. Ohata, N. Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 447 (1998).
- 7) E. Bulska, P. Tschöpel: *Anal. Chim. Acta*, **271**, 171 (1993).
- 8) M. Ohata, H. Ota, M. Fushimi, N. Furuta: *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 1551 (2000).
- 9) Z. Zhang, K. Wagatsuma: *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1247 (2002).
- 10) T. Nakahara, Y. Li: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 401 (1998).
- 11) 中原武利, 李 一木, 竹内啓貴, 二村 実: 鉄と鋼, **85**, 97 (1999).
- 12) 松本明弘, 大枝淳能, 中原武利: 鉄と鋼, **87**, 449 (2001).
- 13) A. Matsumoto, A. Oheda, T. Nakahara: *Anal. Sci.*, **17** (Supplement), i963 (2001).

- 14) 松本明弘, 竹内啓貴, 中原武利: 鉄と鋼, **88**, 270 (2002).
- 15) 松本明弘, 大枝淳能, 中原武利: 鉄と鋼, **89**, 587 (2003).
- 16) 松本明弘, 大枝淳能, 中原武利: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 597 (2003).
- 17) 松本明弘, 塩崎唯史, 中原武利: 鉄と鋼, **89**, 953 (2003).
- 18) A. Matsumoto, T. Shiozaki, T. Nakahara: *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 90 (2004).
- 19) A. Matsumoto, T. Nakahara: *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, in press.
- 20) H. Matusiewicz, M. Kopras: *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1415 (2003).
- 21) P. Fodor, R. M. Barnes: *Spectrochim. Acta, Part B*, **38**, 229 (1983).
- 22) T. Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6**, 163 (1983).
- 23) T. Nakahara: "Sample Introduction in Atomic Spectrometry", Edited by J. Sneddon, p. 255 (1990), (Elsevier, Amsterdam).
- 24) T. Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14**, 95 (1991).
- 25) H. Tao, T. Nakahara: "Advances in Atomic Spectroscopy", Vol. 7, Edited by J. Sneddon, p. 53 (2002), (Elsevier, Amsterdam).
- 26) J. Dedina, D. L. Tsalev: "Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", p. 19 (1995), (John Wiley, Chichester).
- 27) M. Ikeda, J. Nishibe, S. Hamada, R. Tujino: *Anal. Chim. Acta*, **125**, 109 (1981).
- 28) 神 和夫, 多賀光彦, 吉田仁志, 藁目清一郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **27**, 759 (1978).
- 29) J. Liang, Q. Wang, B. Huang: *Anal. Sci.*, **20**, 85 (2004).
- 30) 神 和夫, 多賀光彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 522 (1980).
- 31) H. D. Fleming, R. G. Ide: *Anal. Chim. Acta*, **83**, 109 (1976).
- 32) N. Maleki, A. Safavi, Z. Ramezani: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1227 (1999).
- 33) P.-k. Hon, O.-w. Lau, S.-k. Tsui: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 125 (1986).
- 34) T. Ashino, K. Takada, K. Hirokawa: *Anal. Chim. Acta*, **297**, 443 (1994).