

© 1991 ISIJ

論 文

加熱気化導入-誘導結合プラズマ質量分析法
による鉄鋼中の極微量ビスマスの定量

今北 毅*・堀井 浩子*・河村 恒夫*・成田 貴一*2

Determination of Trace Amount of Bismuth in Iron and Steel
by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with
Sample Introduction by Electrothermal Vaporization

Tsuyoshi IMAKITA, Hiroko HORII, Tsuneo KAWAMURA and Kiichi NARITA

Synopsis :

The performance of an inductively coupled plasma-mass spectrometer with an electrothermal vaporizer (ETV-ICP-MS) has been investigated as a function of several parameters associated with ETV operation. Signal profiles of bismuth in some acid solutions were measured using a pyro-coated graphite tube as the ETV device. Signal appearance time of bismuth in nitric acid was later than that in hydrochloric acid and the signal intensity of bismuth in nitric acid was lower than that in hydrochloric acid. The use of nickel as a modifier for bismuth in nitric acid improved the intensity to those of bismuth in hydrochloric acid and in aqua regia. The detection limit at the sub-picogram level which was 50-fold better than that obtained by nebulization with ICP-MS was obtained.

This method was applied to the determination of bismuth in iron. The detection limit of 0.01 ppm which was 20-fold better than that obtained by nebulization with ICP-MS was obtained. However the signal intensity of bismuth in iron solution was depressed to the half of those obtained without iron and there was no effect of nickel as a modifier on the improvement of the sensitivity. Bismuth in some certified reference materials of iron which were dissolved in aqua regia was determined, and the results agreed with reference values.

Key words : inductively coupled plasma mass spectrometry; electrothermal vaporization; trace amount of bismuth in iron; nickel modifier.

1. 緒 言

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)¹⁾ は、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) に比べてスペクトル干渉が少なく検出限界が 1~2 桁良好であることから、高感度な多元素同時分析として各種材料中の微量金属不純物の分析に利用されており、すでにいくつかの総説にまとめられている²⁾³⁾。

ICP-MS 法では、通常ネブライザーによる溶液試料導入法 (以下、ネブライザー法) が用いられているが、より高感度な方法としてタングステンボートや黒鉛炉を加熱し試料を気化してプラズマに導入する加熱気化 (ETV) 法が提案されている⁴⁾⁵⁾。この試料導入法を用いる ETV-ICP-MS 法は、ネブライザー法に比べて、(1)

試料溶液量が少なくすむ、(2) 試料の輸送効率が高い、(3) 溶媒の影響を除去できるなどの特徴を持っている。

ネブライザー法では噴霧した試料のうち 1~5% 程度しかプラズマに導入されず大部分はドレインとして排出されるが、ETV 法では注入した試料の 80% 以上が導入されるため輸送効率が高い⁶⁾、このため、ネブライザー法に比べて数十倍の高感度な分析が可能で、二酸化けい素中のウラン、トリウム⁷⁾、地質試料中の微量成分⁸⁾⁹⁾、生物試料中のテルル¹⁰⁾ などの分析に適用されている。

ここでは、鋼中のトランプエレメントの一つであるビスマスを対象元素として、ETV-ICP-MS 法の基礎的な検討を行い、さらに純鉄中の極微量ビスマスの定量に適用した結果について報告する。

平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* (株)コベルコ科研 (KOBELCO Research Institute, Inc., 1-2-8 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*2 (株)コベルコ科研 工博 (KOBELCO Research Institute, Inc.)

2. 実験方法

2.1 装置

ICP・MS 分析装置は VG Isotopes 製 Plasma Quad を改造したもの (PQ2+型) を用い、これに VG Elemental 製の加熱気化導入装置を結合した。加熱炉には Perkin Elmer 製パイロコーティング黒鉛チューブを使用した。

試料溶液は、Eppendorf 製マイクロピペットで 40 μ l 注入した。

本検討で用いた ICP・MS の代表的な操作条件を Table 1 に示す。

黒鉛炉に注入された試料溶液は、乾燥後気化されたのち、内径 3 mm、長さ 130 cm のタイゴンチューブを通してプラズマへ導入される。導入された元素のシグナルは、質量電荷比を固定して測定し、時間-シグナル曲線の形で得た。シグナル強度にはこれを積分した値を用いた。

イオンレンズ系の調節は、水銀 1 μ g/ml 溶液を 100 μ l 注入して、Table 1 に示す加熱条件で加熱気化し、175°C までの昇温過程 (120 s) の間に水銀のシグナル強度が最大となるように調整した。水銀 1 μ g/ml 溶液には、塩化水銀 (II) の硝酸 1% 溶液を用いた。

また、加熱気化過程におけるキャリアガスの流量を、STEC 製流量計 SEF-1 (応答速度 100 mS) を用いて測定した。

2.2 試薬

塩酸及び硝酸は関東化学製超高純度試薬 (Ultrapur) を使用した。試料溶液の調製、希釈などには、イオン交換石英製蒸留装置で蒸留した蒸留水をバーンステッド製超純水製造システム NANOpure II で精製した超純水 (比抵抗 17.6 M Ω cm 以上) を使用した。

ビスマス標準溶液には、関東化学製の原子吸光測定用標準溶液を適宜希釈して使用した。

マトリックスの“モディファイヤー”として、金属ニッ

ケル (レアメタリックス製、99.99% 以上) 1.0 g を硝酸 (1+1) 10 ml で分解し 50 ml に希釈した溶液を使用し、適宜試料溶液に添加した。

鉄中のビスマスの定量にあたっては、次のように操作した。試料 1.0 g を王水 10 ml で分解し、100 ml に希釈したのち、10 ml を分取して水で 100 ml に希釈したものを試料溶液とした。

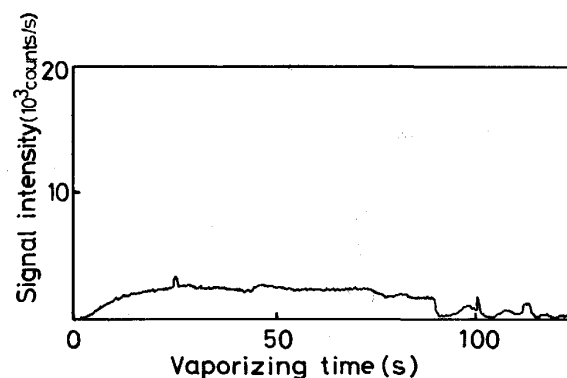
3. 結果と考察

3.1 測定条件の設定

1) シグナル強度の測定

ETV 法では溶液試料を注入し乾燥させたのち加熱気化させて試料をプラズマに導入するため、プラズマに水が供給されないでプラズマの状態が通常のネブライザー法と異なると考えられる。したがって、イオンレンズ系を別途調整する必要がある。そのために、蒸気圧の高い水銀の水溶液を一定量注入し、その気化過程の間に調整することにした。イオンレンズ系を調整する前の水銀の加熱気化プロファイルを Fig. 1 に示す。加熱開始後約 15 s から 90 s まではほぼ一定の水銀のシグナルが得られているので、この間にイオンレンズの調整を行った。この調整により、ネブライザー法で調整した場合に比べてビスマスのシグナル強度は約 2 倍に改善された。

ネブライザー法では、試料溶液を連続的に供給し平衡となった状態で測定範囲の質量電荷比を掃引してシグナル強度を測定するが、ETV 法ではシグナルの出現が過渡的であるため、同じようにして測定すると目的質量 (質量電荷比) を計測しない時間が生じる。このため、ETV 法では Table 2 に示すように掃引範囲が広がるとシグナル強度が減少した。このようなことから ETV 法でより感度よく測定するために、質量電荷比をビスマスの 209 に固定してシグナル強度を測定することにし



Sample solution : Hg 1 μ g/ml

Fig. 1. Signal profile of mercury before ion lens tuning.

Table 1. Typical operating conditions for ETV-ICP・MS.

Plasma conditions			
R. F. POWER		1.25 kW	
Carrier gas flow rate		0.85 l/min	
Plasma gas flow rate		13 l/min	
Auxiliary gas flow rate		0.4 l/min	
Electrothermal vaporizing conditions			
Heating conditions for Bi			
Step	Temperature (°C)	Ramp (s)	Hold (s)
Drying	75	5	0
	175	100	0
	300	4	0
Vaporizing	2 200	0	20
Heating conditions for ion lens tuning			
Step	Temperature (°C)	Ramp (s)	Hold (s)
Drying	75	5	0
Vaporizing	175	120	55

Table 2. Effect of scanning range of m/z on sensitivity.

Scanning range	Ion counts	RSD* ¹ (%)
209 hold	4.4×10^5	3
208~212.5* ²	2.6×10^4	14
205~215*	1.3×10^4	16

*¹ Relative standard deviation ($n=5$)*² Time for one scan : 41 ms

Sample solution : Bi 5 ppb, aqua regia 1%

Table 3. Effect of carrier gas flow rate on ion intensity.

Carrier gas flow rate (l/min)	Normalized intensity
0.70	0.02
0.75	1.09
0.85	1.00
0.95	0.57

Sample solution : Bi 5 ppb, aqua regia 1%

た.

2) キャリヤーガス流量の影響

プラズマの状態はアルゴン流量、プラズマ出力などによって変化する¹¹⁾。ここではクーラントガス、補助ガス流量を一定にしてキャリヤーガス流量を変化させてその影響を調べた。Table 3 にキャリヤーガス流量のシグナル強度に対する影響を示す。キャリヤーガス流量 0.75~0.85 l/min で高いシグナル強度が得られたので、イオンレンズ調整に使用した 0.85 l/min を用いることにした。

3) 加熱気化温度の影響

ETV-ICP-MS 法では黒鉛炉原子吸光法と同様に試料を加熱・乾燥して試料蒸気を生成させるが、黒鉛炉原子吸光法と異なり、試料を効率よく気化させてプラズマ中に導入することが重要であるため、黒鉛炉原子吸光法における灰化ステップは必要ではなく、乾燥、気化の加熱を行うこととした。加熱気化温度を変化させると Fig. 2 に示すように、シグナル強度は加熱気化温度 1900°C~2500°C の範囲ではほぼ一定であったので、2200°C とした。なお、乾燥過程ではビスマスのシグナルは認められなかった。

また、この加熱条件を用いると、黒鉛炉は硝酸 1% 溶液で約 300 回、王水 1% 溶液で約 100 回使用できた。

3.2 加熱気化プロファイル

1) 酸の種類によるプロファイルの変化

Table 1 の条件で測定した各種のビスマス溶液の代表的なシグナルプロファイルを Fig. 3 に示す。硝酸単独溶液では、2200°C に加熱されてから約 0.6 s 後にビスマスのシグナルがあらわれ、約 2 s で終わっていた

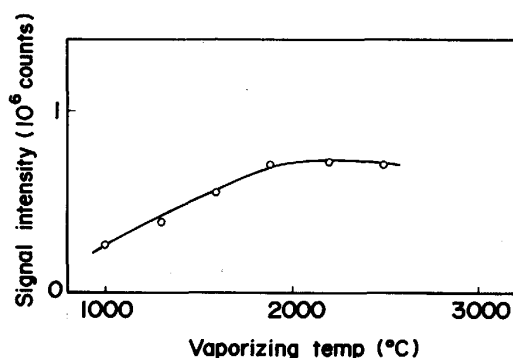
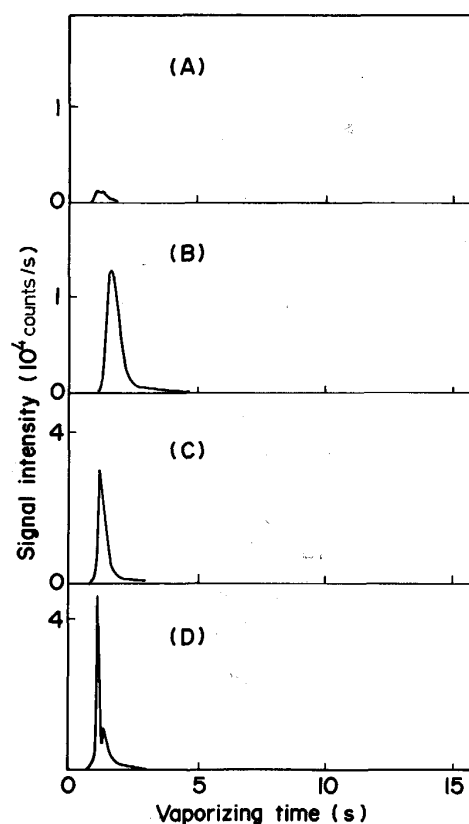


Fig. 2. Effect of vaporizing temperature on signal intensity of bismuth.



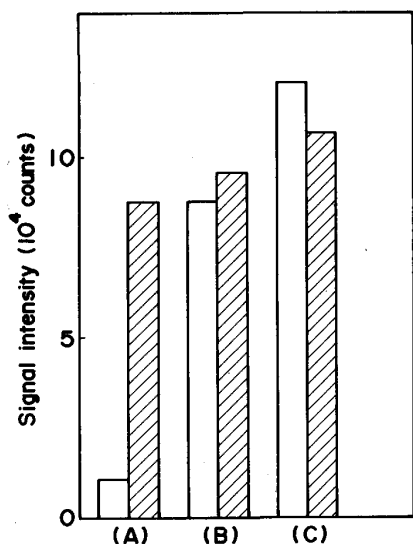
5 ng/ml of Bi in 1% nitric acid : (A) 1% nitric acid containing 0.02% Ni : (B) 1% aqua regia : (C) 1% aqua regia containing 0.02% Ni : (D)

Fig. 3. Signal profiles of bismuth in some acid solutions.

(Fig. 3(A)). 硝酸単独溶液では、シグナル強度が十分ではないので、黒鉛炉原子吸光法で一般に用いられているマトリックスモディファイアーを用いることにした。モディファイアーとしてはニッケルやパラジウムが考えられたが¹²⁾、パラジウムを用いるとニッケルを用いた場合に比べてシグナル強度は約半分であったため、モディファイアーとしてニッケルの使用を検討した。Fig. 3

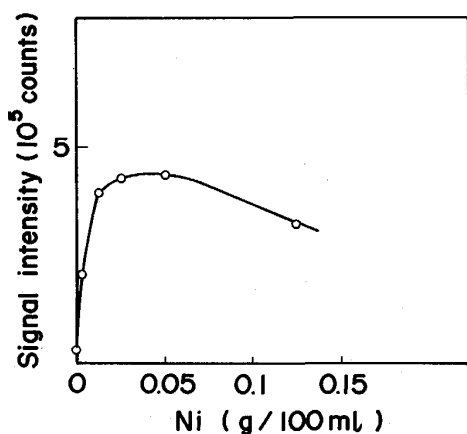
(B) に示すように、シグナル強度はニッケルを使用しない場合に比べて約 15 倍に向上した。このときビスマスのシグナルはニッケルを加えない場合に比べて約 0.8 s 遅れて出現していた。王水を用いた場合 (Fig. 3 (C)(D)) は、シグナル出現時間は硝酸単独の場合とほぼ同じで、シグナルピークはシャープであり、そのシグナル強度はニッケルを使用しなくてもほぼニッケル添加と同様であった。

各種酸溶液におけるシグナル強度を Fig. 4 に示す。硝酸単独の場合が最も強度が低く、塩酸単独、王水及びこれらにニッケルを添加した場合はほぼ同じ感度であった。



5 ng/ml of Bi in 1% nitric acid : (A) 1% hydrochloric acid : (B) 1% aqua regia : (C) Hatched bars represent the solutions containing Ni 0.02%

Fig. 4. Signal intensities of bismuth in some acid solutions.



Sample solution : 5 ng/ml of Bi in 1% nitric acid

Fig. 5. Effect of nickel amount on bismuth signal intensity.

硝酸溶液におけるニッケル添加量のシグナル強度に対する影響は、Fig. 5 に示すようにニッケル濃度 0.012~0.05 g/100 ml (注入量 40 μ l に対してニッケル量 0.005~0.02 mg) でほぼ一定であった。

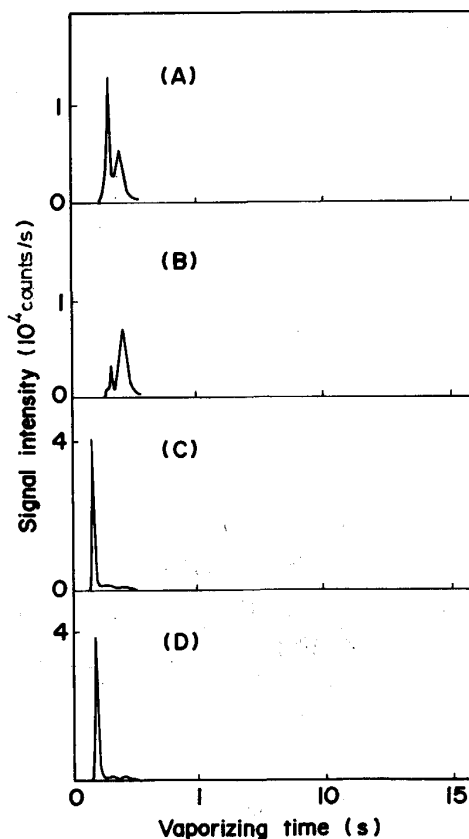
モディファイヤーの効果については、現在のところはっきりしていないが、気化されたビスマスの原子蒸気あるいはその凝縮した微粒子の搬送効率の向上に寄与しているものと考えられる。

以上のことから、ビスマス単独溶液の分析では酸の影響を抑えるために、モディファイヤーとしてニッケルを 0.02 g/100 ml となるように添加することとした。

2) 鉄共存におけるプロファイル

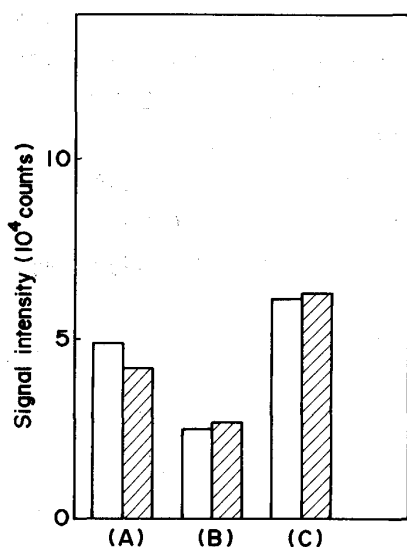
鉄中のビスマスを定量することを目的として、1) の実験に鉄共存を考慮し実験を行った。試料溶液には、純鉄 (JSS002-2) 1.0 g を硝酸 10 ml、塩酸 10 ml または王水 10 ml で分解し 100 ml に希釈したのち、これを 10 倍に希釈しビスマスを 5 wtppm となるように添加した溶液を用いた。

鉄が 0.1% 共存する場合のシグナルプロファイルを図 6 に示す。鉄の存在によってプロファイルは Fig. 3 に比較してピークが分離し、テーリングが生じていた。



(A), (B), (C) and (D) are same as described in Fig. 3

Fig. 6. Signal profiles of bismuth in some acids solutions containing 0.1% iron.



Concentrations of acids and Ni are same as described in Fig. 4.

Fig. 7. Signal intensities of bismuth in some acids solutions containing 0.1% iron.

それぞれの感度は Fig. 7 に示すように王水の場合が最も感度が高く、また鉄共存ではニッケルの添加効果はほとんど認められなかった。鉄が 0.1 g/100 ml 共存する場合は、鉄が共存しない場合 (Fig. 4) に比べていずれの酸溶液においてもシグナル強度は約 1/2 に減少していた。塩酸溶液では、他の酸に比べてさらに低いシグナル強度を示していた。硝酸溶液の場合は、鉄の共存により Fig. 4 と異なり感度減少は小さいが、これは共存する鉄がニッケルと同様モディファイヤーの働きをしているためと考えられる。

Fig. 7 の結果から、鉄中のビスマスの定量では王水で試料を分解することとした。

3) キャリヤーガス流量変化とシグナル強度

試料溶液を黒鉛炉に注入して Table 1 の条件で加熱気化すると、気化温度でキャリヤーガスが急速に加熱されるために、キャリヤーガスの膨張が起り流速が変化する。流量計をプラズマトーチの直前に設置して流量を測定すると、Fig. 8 に示すように、流量は加熱初期に約 1 割増加していた。Table 3 に示したようにキャリヤーガス流量はシグナル強度に影響することから、この加熱気化過程における過渡的な流量の変化によって、この間の感度は変化しているものと推定される。塩酸あるいは王水のように塩素イオンを含む場合は、ビスマスが塩化物として急速に加熱気化されるために、キャリヤーガス流量変化の比較的小さい時期にプラズマ中に導入され、そのためシグナル強度が高くなっているものと考えられる。王水で鉄を分解した場合について鉄及び塩素のシグナルプロファイルを見ると、Fig. 9 に示すように

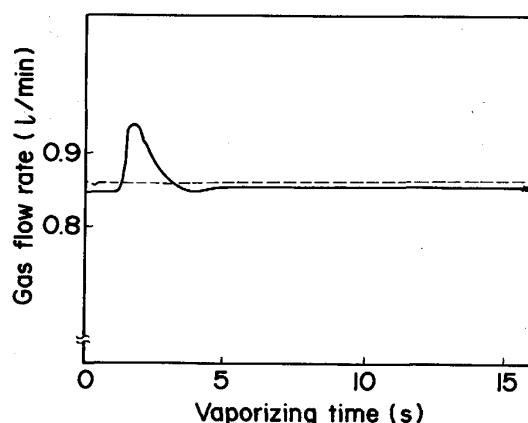
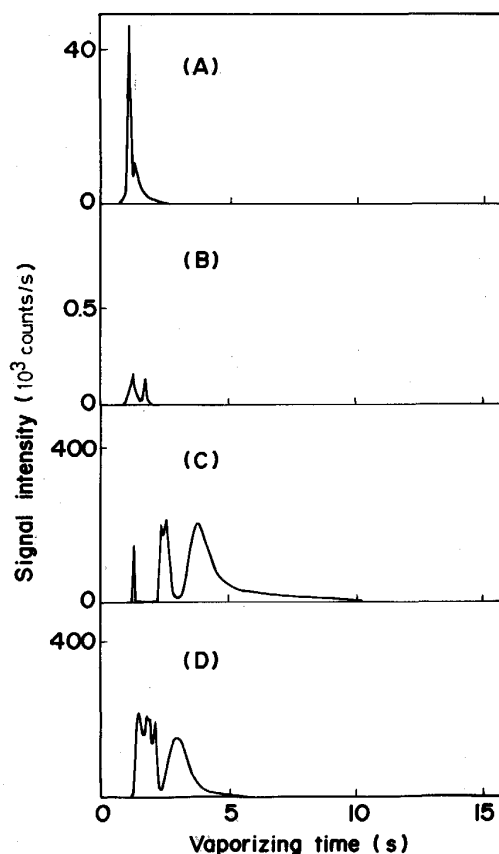


Fig. 8. Carrier gas flow rate at vaporizing stage. Gas flow meter fitted just before plasma torch: solid line, and before graphite tube: perforated line.



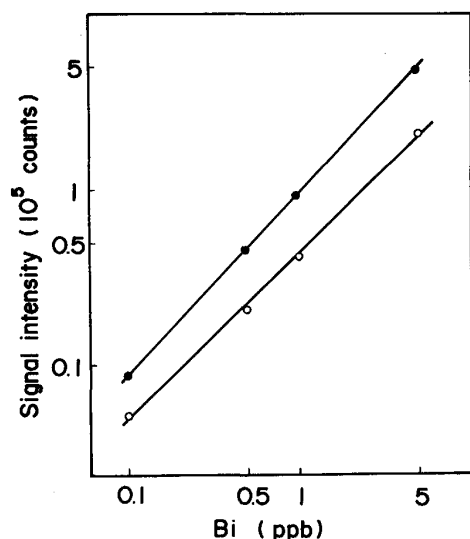
Signal profile of Bi: (A) $\text{Cl}_2(m/z: 70)$: (B)
Fe($m/z: 54$): (C) Ni($m/z: 61$): (D)

Fig. 9. Signal profiles of bismuth and other elements in 0.1% iron solution.

ビスマスは塩素とともに加熱初期に出現し、鉄はビスマスに少し遅れて出現していた。これに対して鉄を含む塩酸溶液の場合では、鉄はビスマスと同時に加熱初期から出現していた。注入した鉄の全量が 3 s 間で気化される

としてプラズマへの鉄の導入量を試算すると、10 $\mu\text{g/s}$ となり、この量はネブライザー法で 0.1% 鉄溶液を導入した場合（吸い上げ量 2 ml/min, ネブライザー効率 2% とした）の約 1 $\mu\text{g/s}$ の 10 倍となる。したがって、塩酸-鉄溶液における感度低下はプラズマへのマトリックスの導入量が多いことによるプラズマに対するマトリックス効果が原因の一つとなっているものと推定される。

加熱気化過程におけるキャリアーガスの過渡的な変化による感度変化を避けるためには、塩化物のような比較的低沸点の化合物として気化させ、またマトリックスと目的元素のプラズマへの導入時期をずらせること¹³⁾ が有効であると考えられる。



Closed circle : Bi in 1% aqua regia containing 0.02% Ni
Open circle : Bi in 1% aqua regia containing 0.02% Ni and 0.1% Fe

Fig. 10. Calibration curves of bismuth in a log scale.

Table 4. Detection limit of Bi by ETV-ICP-MS.

Sample introduction method	Detection limit calculated from 3 σ of blank soln. (ppb)
Nebulizer* ¹	0.09
ETV* ²	0.002

*¹ Sample uptake rate : 2 ml/min

*² Sample volume : 40 μl

3.3 鉄鋼中のビスマスの定量

高純度鉄 (JSS 002-2) を試料として 2.2 に従って操作し、これにビスマスを添加して検量線を作成した。その 1 例を Fig. 10 に示す。

ブランク溶液を繰り返し測定してその標準偏差の 3 倍を検出限界とすると Table 4 に示すように、その値はネブライザー法に比べて約 50 倍良好で、0.002 ng/ml (絶対量として 0.08 pg) であった。しかし、鉄共存の場合は 3.2 に示したように感度低下が生じるので、高純度鉄溶液の繰返し測定から同様に検出限界を求めると、ブランク溶液に比べてばらつきが大きく 0.01 wtppm であった。分析精度は、1 wtppm の検量線溶液を繰り返し ($n=10$) 測定した結果では、相対標準偏差 (RSD%) として 3.5% であった。

この検量線を用いて、2.3 の鉄鋼標準試料中のビスマスを定量した結果を Table 5 に示す。ネブライザー法及びフローインジェクション原子吸光法¹⁴⁾ による分析値と良く一致した結果が得られ、また高純度鉄 (JSS 002-2, 003-1) では定量下限 (検出限界の 3 倍とした) 以下であった。

4. 結 言

ビスマスを対象として、ETV-ICP-MS 法の基礎的な条件を検討し、その結果に基づいて純鉄中のビスマスを定量した。ビスマスの検出限界は、本法によればビスマス単独溶液で、0.002 ng/ml でネブライザー法に比べて約 50 倍高感度であった。鉄中のビスマスの定量では、検出限界として 0.01 wtppm が得られた。ニッケルを添加することで共存する酸の影響を軽減できたが、鉄の影響について未解明な点が多く、さらに検討していく必要がある。

今後、鉄分離法などと組み合わせることにより検出限界を向上させること、またビスマス以外の微量不純物成分への適用などを検討していく予定である。

文 献

- 1) A. L. GRAY and A. R. DATE: Analyst, **108** (1983), p. 1033
- 2) 河川広司: 質量分析, **36** (1988), p. 229
- 3) 高橋純一: ぶんせき, **1990**, p. 136

Table 5. Determination of bismuth in iron and steel.

Sample	Recommended value (wtppm)	Nebulizer method (wtppm)	ETV-ICP-MS (wtppm)	Reference value* ¹ (wtppm)
JSS 002-2	<1	<0.5, <0.5	<0.03, <0.03* ²	—
JSS 003-1	<1	<0.5, <0.5	<0.03, <0.03	—
NIST 361	4	5.4, 5.6	5.6, 5.4	5.5 $\pm$ 0.7
NIST 363	8	4.4, 5.1	5.4, 4.5	5.0 $\pm$ 1.0

*¹ Data were referred from literature reference 13

*² Calculated from 3times of D.L.

-
- 4) C. J. PARK, J. C. Van LOON, P. ARROWSMITH and J. B. FRENCH: *Anal. Chem.*, **59** (1987), p. 2191
 - 5) 柴田菜穂子, 札川紀子, 久保田正明: *分析化学*, **39** (1990), p. 353
 - 6) C. J. PARK, J. C. Van LOON, P. ARROWSMITH and J. B. FRENCH: *Can. J. Spectrosc.*, **32** (1987), p. 29
 - 7) 松永秀樹, 平手直之, 錦田晃一: *分析化学*, **38** (1989), p. T21
 - 8) C. J. PARK and G. E. M. HALL: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987), p. 473
 - 9) D. C. GREGOIRE: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), p. 309
 - 10) R. A. NEWMAN, S. OSBORN and Z. H. SIDDIK: *Clinica Chimica Acta*, **179** (1989), p. 191
 - 11) R. S. HOUK and J. J. THOMPSON: *Mass Spectrom. Rev.*, **7** (1988), p. 425
 - 12) 高橋 務: *ファーンエス原子吸光分析* (大道寺弘編) (1984), p. 97 [学会出版センター]
 - 13) M. W. TIKKANEN and T. M. NIEMCZYK: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 366
 - 14) M. ZHOU, W. FRECH and E. LUNDBERG: *Anal. Chim. Acta*, **153** (1983), p. 23
-