

イオン交換吸着－イオン対溶離法による鉄鋼分解液中からの微量ビスマスの分離濃縮と黒鉛炉原子吸光法による定量

上原 伸夫*・小澤 功治*²・清水 得夫*²

Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Bismuth in Iron-digested Solution by Ion-exchange Adsorption/Ion-pair Elution Followed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination

Nobuo UEHARA, Koji OZAWA and Tokuo SHIMIZU

Synopsis : A unique preconcentration method “ion-exchange preconcentration followed by ion-pair elution” was applied to separation and preconcentration of trace amounts of bismuth in a digested solution of iron and steel. Bismuth(III) was derived to anionic iodo complex prior to preconcentration. The bismuth complexes were adsorbed on cotton impregnated with capriquat through ion-exchange reaction, followed by being recovered as ion-pair of capriquat by elution with methanol. Since iron ions in the digested solution were reduced into divalent state with ascorbic acid, which also works as an anti-oxidized agent of iodide ions, matrix irons did not form iodide complexes, leading to no adsorption on the cotton. More than 99.99% iron could be removed by rinse with a solution containing 0.8 mol dm^{-3} ascorbic acid and 0.5 mol dm^{-3} hydrochloric acid. The described preconcentration could be successfully combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) due to the removal of capriquat with ashing stage in the GF-AAS protocol. Combination of 10-fold preconcentration and GFAAS measurement allowed us to determine trace amounts of bismuth in a digested solution of iron with a detection limit (3σ) of $4.4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, which corresponds to 4.6 ppb in iron and steel. The combined method was successfully applied to determination of bismuth in certified reference materials of iron and steel.

Key words: bismuth; iron and steel; graphite furnace atomic absorption spectrometry; ion-exchange adsorption/iron-pair elution.

1. 緒言

トランプエレメント (As, Bi, Sb, Sn, Pb, 及び Zn) は、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を引き起こす元素である¹⁾。ところが、トランプエレメントの中でもビスマスは、高速度鋼の硬度を増すために添加されることもあり²⁾、製鋼においては功罪の両面性を持つ元素であることが知られている。一旦鋼中に混入したビスマスは、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。

精錬工程における管理分析法には、高感度であること、迅速であること、オンサイト分析ができること、及び測定対象へのダメージが小さいこと、といった性能が求められる。グロー放電質量分析法(GD-MS)³⁾、蛍光X線法、および二次イオン質量分析法などの表面分析法は上述のニーズを満たすことから、工程管理分析において有力な手法になりうるものと期待される。しかしながら、これらの分析法には、組成の類似した標準品を基準とした強度比較でしか信頼できる分析値を与えない、という制限がある。これに対して、化学分析法は、鉄鋼を一旦分解し溶液化した後に

その分解液中に含まれる微量元素の濃度を測定するため、時間がかかる、オンサイト分析に適さないといった欠点はあるものの、バルクの平均組成を正しく測定するためには欠かせない技術である。化学分析法は表面分析法などで用いられる鉄鋼標準品の認証値の値付けにも不可欠な手法である。

鉄鋼分解液中に含まれる微量ビスマスの定量法として、フレイム原子吸光法がJIS⁴⁾に採用されており、この方法は $5 \mu\text{g/g}$ (ppm) 程度までのビスマスを含有する鉄鋼を定量することができる。また黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)⁵⁻⁸⁾では、鉄鋼中にサブ $\mu\text{g/g}$ レベル含有されるビスマスを定量することができる。一方、原子発光分析法では、水素化物発生法と組み合わせた誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)で鉄鋼中の微量ビスマスが定量されている⁹⁻¹¹⁾。誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)は質量数の大きいビスマスに対して極めて高感度であり、 ng/g レベルのビスマスが定量できる¹²⁾。このように原子スペクトル法は高感度であり、鉄鋼中の微量元素の定量法において確固たる地位を占めている。

原子スペクトル法は高感度ではあるものの、共存マトリクスからの干渉を受けやすいという欠点を持っている。こ

平成 19 年 10 月 1 日受付 平成 19 年 11 月 22 日受理 (Received on Oct. 1, 2007; Accepted on Nov. 22, 2007)

* 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, 7-1-2 Yoto Utsunomiya 321-8585)

* 2 宇都宮大学工学部 (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University)

のため、原子スペクトル法で鉄鋼分解液中に含まれる微量元素を測定するには、マトリクス鉄の除去が欠かせない。鉄鋼分解液の前処理法¹³⁻¹⁵⁾として、溶媒抽出法⁴⁾、イオン交換樹脂法^{16,17)}、および共沈法¹⁸⁾が主に用いられている。これらの方法は、古くから研究されており、既に確立した方法といえる。しかしながら、マトリクス鉄の分離効率の更なる向上、目的元素に対する濃縮倍率の向上、および操作過程で発生する廃棄物の低減、といった前処理法に対する新たなニーズに対して、従来型の前処理法は必ずしも対応できていない。

本論文では、上述した前処理法に対するニーズに対応するために、イオン交換吸着-イオン対溶離法^{19,20)}の鉄鋼分析への適用について検討した。イオン交換吸着-イオン対溶離法は脱脂綿に含浸した疎水性第四級アンモニウム塩（カプリコートなど）にイオン交換反応で目的物質を吸着させ、イオン対として溶出させる方法である。この方法では、水と混和しない有機溶媒を必要とする溶媒抽出法とは異なり、環境負荷の低いメタノールなどの水溶性有機溶媒を用いることができる。またこの方法では、脱着後の担体に疎水性第四級アンモニウム塩を再度含浸させることにより、繰り返し陰イオン交換体を再生することができる。さらに、吸着機構と脱着機構とが独立しており、各々を別々に最適化できるので、通常の溶媒抽出法に比べて、高い濃縮倍率を容易に達成できる、といった利点がある¹⁹⁾。このように、イオン交換吸着-イオン対溶離法は分離効率・濃縮倍率の向上、環境負荷の低減といった鉄鋼分析における分離濃縮法に求められているニーズを満足する優れた特長を有している。

既に我々は、前処理としてアニオン交換樹脂を用いて鉄マトリクスを分離した後、HPLCによりビスマスを定量する方法を報告している²¹⁾。この報告では、ビスマスをヨード錯陰イオンとしてアニオン交換樹脂に吸着させるための最適条件を検討した。この知見に基づいて、本論文ではイオン交換吸着-イオン対溶離法による分離濃縮条件を検討するとともに、濃縮液を黒鉛炉原子吸光法により測定することで、鉄鋼中の微量ビスマスを定量した。

2. 実験

2・1 試薬及び装置

プラスチック製カラムには、室町化学製ミニカラム M を使用した。ビスマス標準液には関東化学製原子吸光法用標準液 (1000 ppm) を、10000 ppm パラジウムマトリクス修飾剤には関東化学製のものを使用した。塩化第二鉄、アスコルビン酸、ヨウ化カリウムは関東化学製を使用し、塩化トリオクチルメチルアンモニウム（以下、カプリコート）は同仁化学研究所製を使用した。水は蒸留後イオン交換したものを、さらに Milli-Q 製造装置に通したものを使用し

Table 1. Conditions of graphite furnace atomic absorption spectrophotometer.

Atomic absorption spectrophotometer			
Light source	Bi-HCL, 14.5 mA		
Wavelength	223.1 nm		
Spectral band width	0.2 nm		
	Temperature /°C	Ramp mode /sec	Hold mode/ sec
Graphite furnace			
Drying 1	60-400	20	0
Drying 2*	50-50	0	20
Drying 3	60-140	40	0
Ashing	400-400	0	20
Atomizing	2500-2500	0	5
Cleaning	2700-2700	0	4

* A 20 cm³ of a matrix modifier solution of methanol containing 4.7×10⁻³ mol dm⁻³ Pd^{II} and 0.01 mol dm⁻³ EDTA was injected.

た。メタノールは関東化学製特級を蒸留したものを使用した。

原子吸光分析計には、日立製ゼーマン補正型黒鉛炉原子吸光計 Z-5700 にパイログラファイトキュベットを装着したものを使用した。黒鉛炉原子吸光光度計の測定条件を Table 1 に示す。マトリクス修飾剤溶液として、4.7×10 mol dm⁻³ のパラジウムと 0.01 mol dm⁻³ EDTA を含むメタノール溶液を用い、この溶液 20 mm³ を乾燥ステップの第二段階のときにグラファイトキュベットに注入した。

2・2 鉄鋼分解と試料調製法

鉄鋼試料は JIS G1257 (1994) のビスマス定量法-ヨウ化物抽出法を参考にして分解した。鉄鋼試料 1.0 g をビーカーに秤とり、約 4 mol dm⁻³ 塩酸 2 cm³ を用いて 3 回洗浄した。これを水洗、乾燥した後、ビーカーに移して精秤した。このビーカーに王水 8 cm³ を加えて時計皿で蓋をした。反応が穏やかになった後、鉄鋼試料が完全に溶解するまで加温した。この分解液に硫酸 2 cm³ を加えてホットプレート上で白煙が生じるまで加熱、乾固した。乾固した鉄鋼分解試料に塩酸 2 cm³、水少量を加え、再度完全に溶解させた後に、アスコルビン酸 7.04 g、ヨウ化カリウム 8.30 g を加えて水で 50 cm³ とした。

2・3 定量操作

脱脂綿 0.2 g を詰めた室町化学製ミニカラム M に、1.0 mol dm⁻³ カプリコートのメタノール溶液を吸引により通液し、これを陰イオン交換カラムとして用いた。試料溶液を陰イオン交換カラムに通液した後、リンス液として 0.8 mol dm⁻³ アスコルビン酸と 0.5 mol dm⁻³ 塩酸を含む溶液 5 cm³ を通液した。その後メタノール 5 cm³ を用いて、吸着したビスマス-ヨウ化物錯体をカプリコートのイオン対として溶離した。このメタノール溶液 20 mm³ を黒鉛炉原子吸光光度計に注入しビスマスの吸光度を測定した。

3. 結果と考察

3・1 イオン交換吸着-イオン対溶離法

イオン交換吸着-イオン対溶離法^{19,20)}の概略図を Fig. 1 に示す。この方法では、先ず担体に含浸させた疎水性イオン交換体（カプリコート）に水溶液中のアニオン性化学種をイオン交換反応により吸着させる。次いで、吸着した化学種をカプリコートのイオン対としてメタノールなどの水溶性溶媒を用いて溶離する。担体は再度カプリコートを含浸させることにより再生することができる。すなわちイオン交換部位だけを再生することにより、全処理工程における廃棄物の排出量を極限まで低減できる。

イオン交換吸着-イオン対溶離法では吸着と脱着が異なった機構で行われるので、各々を独立に最適化することができる。また、担体に脱脂綿を用いているので水濡れが良く、試料溶液をすばやく通液できる。

3・2 分離カラムの調製

担体にカプリコートを担持させることにより調製されるイオン交換体は、イオン交換吸着-イオン対溶離法において最も重要な材料である。ここでは有機担体として脱脂綿を、無機担体としてガラスウールを用い、カプリコートを溶解する溶媒とその濃度について、担持されるカプリコ-

ートの質量を検討した。カプリコートの担持は、0.2 gの担体を詰めたプラスチックカラムにカプリコート溶液を吸引して通液することにより行った。担持されたカプリコート量は、カプリコートをメタノールで溶出させた後にメタノールを完全に蒸発させ、残ったカプリコートの質量を測定することにより算出した。

各条件で、担持させたカプリコートの質量を Table 2 に示す。条件 A, B の比較から、アセトン溶液の場合には、脱脂綿、ガラスウールともに変わらない担持量となった。溶媒をメタノールに代えカプリコートの濃度を増やすことにより、担持させるカプリコートを増やすことができた。いずれの実験条件でも、カプリコート担持の担体を調製できるが、以降の実験では担持量の大きかった条件 C で調製したカラムを用いることにした。このカラムに硝酸ナトリウム溶液を通液し交換される塩化物イオンの量をモル法により測定したところ、 3.45×10^{-4} mol であった。この値は担持したカプリコートの 91% に相当する。このことから、担持したカプリコートの 91% がカチオン交換基として作用するものと考えられる。

3・3 ビスマスの濃縮と鉄マトリクスの分離

小熊ら²²⁾は、アニオン交換樹脂を用いて、ビスマス-ヨード錯陰イオンと鉄との分離について報告している。この報告によれば、 0.5 mol dm^{-3} 塩酸、 1.0 mol dm^{-3} ヨウ化カリウムを含む溶液中でのビスマスヨウ化物錯陰イオンの分配定数 K_d は約 10^4 であり、ビスマス-ヨード錯陰イオンはほぼ完全に樹脂に吸着する。これに対してヨウ化物により還元された鉄(II)はアニオン交換樹脂にはほとんど吸着しない($K_d \approx 0$)。そこで、この条件下でのカラムの破過曲線を作成した。結果を Fig. 2 に示す。 $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のビスマス(III)溶液を通液しても、 100 cm^3 まで漏出は認められなかった。次に、濃度を 10 倍にした $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のビスマス溶液を用いて検討したところ、 20 cm^3 を超えると少しずつビスマスの漏出が認められるようになった。しかしながら、通常のイオン交換樹脂カラムのように、破過とともに金属イオン濃度が一気に増大するというプロファイルにはならなかった。おそらく、通常のイオン交換樹脂を充填したカラムと比べ通液速度を大きくしたために (50 cm^3 の試料を 10 秒以内で通液)、高濃度の条件では効率的にイ

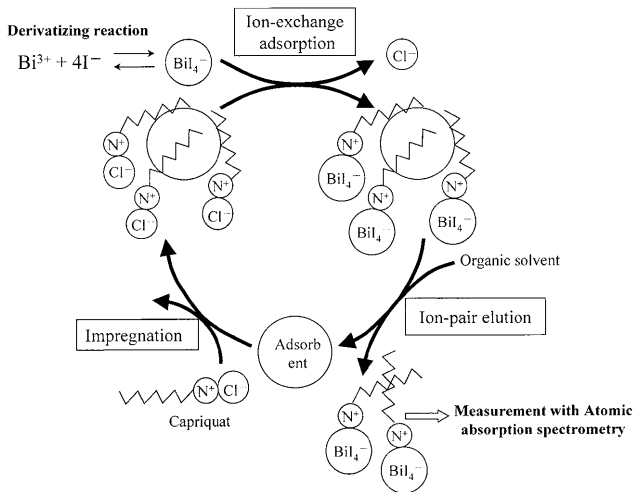


Fig. 1. Principal model of ion-exchange adsorption/ion-pair elution.

Table 2. Conditions of preparation of ion-exchange columns.

	Adsorbent [†]	Capriquat solution*			Mass of capriquat impregnated /g
		solvent	[capriquat] mol dm ⁻³	volume /cm ³	
A	glass wool	acetone	0.5	20	0.08
B	cotton	methanol	0.5	20	0.09
C	cotton	methanol	1.0	20	0.15
D	cotton	methanol	1.0	5	0.15

* The solution is passed through plastic mini-columns filled with the adsorbent.

† 0.2 g of adsorbent was filled.

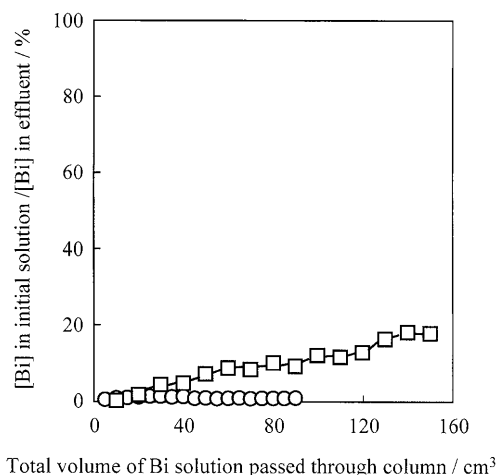


Fig. 2. Break-through profiles of bismuth on cotton column impregnated with capriquat. 10 cm^3 of $5 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ bismuth solution (□) and 5 cm^3 of $5 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ bismuth solution (○) were used as feed solutions. Other constituents in initial solutions are 1.0 mol dm^{-3} of KI, 0.5 mol dm^{-3} of HCl, and 0.8 mol dm^{-3} of ascorbic acid.

オン交換が行われず、少しずつ漏出したものと考えられる。 $5 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ ビスマス溶液 20 cm^3 に含まれるビスマスの質量は 2.1 mg であることから、 1 g の鉄鋼分解液を処理することを考えた場合、このカラムは 200 ppm のビスマスを十分に吸着できることになる。なお、検討した条件において、鉄はカラムには保持されずに溶出した。

次に、カラムに残存する試料溶液を洗浄するためのリンス液について検討した。リンス液として、 0.8 mol dm^{-3} アスコルビン酸を含む 0.5 mol dm^{-3} 塩酸を用いた時のビスマス-ヨード錯体の溶出について検討した。あらかじめ $1.25 \times 10^{-5}\text{ mol}$ のビスマス-ヨード錯体を吸着させておき、リンス液を 5 cm^3 ずつ流した時の溶出したリンス液に含まれるビスマスの量を Table 3 に示す。洗浄を繰り返すことにより、ビスマスの溶出が増加した。これはリンス液がヨウ化物イオンを含んでいないために、ヨード錯陰イオンが少しずつ解離したためと考えられる。それでも、5回の洗浄において溶出したビスマスは、 0.5% にすぎなかった。 5 cm^3 のリンス液1回で洗浄した後にカラムに残存している鉄は、 $1.6 \times 10^{-6}\text{ mol}$ であった。この値は、鉄 1 g (0.018 mol) を分解して 50 cm^3 とした試料を処理した条件では 0.01% 以下に相当する。すなわち、一連の操作において、 99.99% 以上のマトリクス鉄を分離することができた。

3.4 黒鉛炉原子吸光法による濃縮液の測定

イオン交換吸着-イオン対溶離法の手順では、ビスマスを鉄マトリクスから分離濃縮した後には、有機溶媒によるイオン対の溶離が行われる。この有機溶媒による溶離における回収率を評価するためには、あらかじめ濃縮液中のビスマスの濃度を正確に測る方法を確立しておく必要がある。そこでまず、黒鉛炉原子吸光法による測定に供される濃縮液と同一の組成としたメタノール溶液（カプリコート

Table 3. Leakage of bismuth adsorbed on ion-exchange column during rise process.

Times of rinse process*	Percent of leakage†
1	0.094 %
2	0.14 %
3	0.12 %
4	0.15 %
Total	0.50 %

* A 5 cm^3 of rinse solution containing 0.5 mol dm^{-3} of hydrochloric acid, and 0.8 mol dm^{-3} of ascorbic acid was used for one rinse process.

† 1.25 mol of bismuth was adsorbed through ion-exchange adsorption process.

を含む) 中に含まれるビスマスの測定条件について検討した。

最適化を行った黒鉛炉原子吸光法の温度プログラムを Table 1 に示す。ここではマトリクスモディファイアとしてパラジウムの EDTA 錯体を使用した。通常、塩化パラジウムの水溶液がマトリクスモディファイア溶液として使用される。ところが、測定に供される濃縮液はメタノール溶液であり、メタノール溶液中ではパラジウムは還元され黒色コロイドとなり沈殿する。これを防ぐために、ここではパラジウムを EDTA 錯体とした。Table 2 の温度プログラムで測定した場合、メタノールのビスマス標準溶液と水溶液のビスマス標準溶液とで作成した検量線の傾きは同一であった。一方、マトリクスモディファイア（パラジウム-EDTA 錯体）を用いない場合には、ビスマスの原子吸光シグナルは観察されなかった。

次に、濃縮液中に含まれるカプリコートが検量線の傾きに与える影響を検討した。その結果、 0.1 mol dm^{-3} カプリコートを含むメタノール溶液を用いて作成した検量線の傾きは、カプリコートを含まない検量線の傾きに比べて 30% 大きくなった。これは、カプリコートにより持ち込まれた塩化物イオンとビスマスが塩化ビスマス（沸点 447°C ）²³⁾ を形成することにより、乾燥段階における揮散が抑制されたことによるものと考えられる。このため、ビスマスの定量には標準添加法を用いて塩化物イオンによる増感効果を補正することにした。

0.1 mol dm^{-3} カプリコートを含むメタノール溶液を用いて作成したビスマスの検量線は、 10^{-8} から $10^{-7}\text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で直線となり、その傾きから算出した検出限界 (3σ) は $4.4 \times 10^{-9}\text{ mol dm}^{-3}$ であった。この値は測定手順に従って鉄鋼試料を分析した条件において、鉄鋼換算で 4.6 ppb に相当する。この検出限界は、電熱原子吸光法⁸⁾、ICP-AES⁹⁾や吸光検出 FIA²⁴⁾の検出限界よりはるかに低く、ICP-MS¹²⁾とほぼ匹敵する。

ビスマスと同様にヨウ化物により陰イオン錯体となり本法で濃縮できる元素（カドミウム(II)、銅(II)、鉛(II)、アンチモン(III)；スズ(II)および亜鉛(II)）は、ビスマスの原子吸光シグナルには干渉しなかった。

3・5 ビスマスの溶離

本法におけるビスマスの溶離における回収率について、3種類の条件 (a) $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ のビスマスを含む水溶液を10倍に濃縮、(b) $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ のビスマス(III)と 0.36 mol dm^{-3} の鉄を含む水溶液を10倍に濃縮、および(c) $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ のビスマスを含む水溶液10倍に濃縮した後メタノールで10倍に希釈)を検討した。結果をTable 4に示す。(a)と(b)の比較から、鉄マトリクスの共存はビスマスの回収率には影響を与えないことがわかる。また(b)と(c)の比較から、カプリコート濃度もまたビスマスの測定には影響を与えないがわかる。これは3・4で示したようにカプリコートの共存による影響が標準添加法により補正されているためにある。

3・6 実試料の分析

イオン交換吸着-イオン対溶離法と黒鉛炉原子吸光法とを組み合わせ、鉄鋼認証標準物質NIST-1765およびトランプエレメント分析用共通試料TR-A中に含まれるビスマスの定量を行った。結果をTable 5に示す。いずれの試料にもビスマスの認証値は与えられていない。そこで、ここではグロー放電質量分析法(GD-MS)による測定値、著者らが先に報告したHPLCによる方法で得られた結果、および本法により得られた結果を比較した。原理の異なる三種類の本法により得られた定量値が互いによく一致していることから、正確な分析がなされているものと判断される。

Table 4. Recoveries of bismuth during whole process of ion-exchange adsorption/ion-pair elution.

Concentration factor	Constituents of Sample*	Recovery [†] /%
10 fold	$1.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bi}$,	102.3
10 fold	$1.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bi}$, $0.36 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}$	95.5
1 fold‡	$1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bi}$	104.3

* The other constituents were 0.5 mol dm^{-3} potassium iodide, 0.5 mol dm^{-3} hydrochloric acid and 0.8 mol dm^{-3} ascorbic acid.

[†] Atomic absorption signal of $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bi}$ solution was used as a standard.

[‡] 10 fold preconcentration was followed by 10 times dilution.

4. 結言

ビスマスのヨード錯陰イオンをカプリコートを含浸させた脱脂綿にイオン交換で吸着させ、メタノールを用いてイオン対として溶離させる方法について検討した。この方法では、鉄鋼分解液中に含まれるビスマスを10濃縮する条件において、99.99%以上のマトリクス鉄を除去することができた。濃縮液を直接、黒鉛炉原子吸光法で測定することにより、感度良く鉄鋼中のビスマスを測定することができた。この方法は、ヨード錯陰イオンを形成するアンチモン、亜鉛、鉛などを対象とした鉄鋼分析に適用できるものと考えられる。

GD-MSによるNIST 1765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る。なお、この研究は(社)日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会、「環境調和型鉄鋼分析技術の開発研究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」の活動の一部として行われたものである。研究の遂行にあたり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る。本研究の一部は、第15回鉄鋼研究振興助成「FIAハイブリッドHPLCによる鉄鋼中の超微量ホウ素、トランプエレメントの直接計測」により行われた。

文 献

- 1) A.Toi, J.Sato and T.Kanero: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 850.
- 2) A.S.Chaus: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1297.
- 3) S.Itoh, H.Yamaguchi, I.Hamano, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 82.
- 4) JIS G1257 (1994), 附属書25 ビスマス定量法- よう化物抽出法.
- 5) T.Kobayashi, S.Hasegawa, S.Itoh, K.Ide, H.Yamaguchi and K.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 86.
- 6) M.B.O.Giacomelli, E.M.Ganzarolli and A.J.Curtius: *Spectrochim. Acta B*, **55B** (2000), 525.
- 7) B.Welz and M.B.Melcher: *Spectrochim Acta B*, **36B** (1981), 439.
- 8) T.Kobayashi, K.Ide, H.Okochi, A.Kenji and H.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1916.
- 9) A.Matsumoto, T.Shiozaki and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 73.
- 10) T.Imakita, M.Inui, K.Hamada, M.Taniguchi and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 724.
- 11) E.A.Ozaki and E.de-Oliveira: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1993), 367.
- 12) T.Imakita, H.Horii, T.Kawamura and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1944.

Table 5. Analytical results of bismuth in certified reference materials of iron and steel.

Materials	Analytical results* .ppm		
	this method	GD-MS	Anion-exchange resin / HPLC
NIST-1765	0.584±0.042	0.608±0.032	<DL.
TR-A	36.3±2.3	35.6±1.9	35.2±3.5

* mean ± standard deviation (three replicate analyses)

† <DL: lower than determination of limit which was defined as 10 times of standard deviation (10σ) of blank peaks.

- 13) K.Takada: *Bunseki*, (1995), 640.
- 14) K.Fujimoto, M.Shimura and S.Satou: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 285.
- 15) K.Takada: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 383.
- 16) K.Fujimoto and M.Shimura: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 175.
- 17) K.Oguma, K.Kato, Y.Kurashima, T.Seki, A.Ono and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 119.
- 18) T.Ashino: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **6** (2001), 402.
- 19) T.Yotsuyanagi: *Bunseki*, (1993), 957.
- 20) J.Yamazaki and T.Yotsuyanagi: *Proc. Symp. Solv. Extr.*, (1984), 81.
- 21) T.Muramoto, Y.Yukishita, T.Shimizu and N.Uehara: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 94.
- 22) K.Igarashi and K.Oguma: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 89.
- 23) 第4版化学便覧基礎編I, 丸善, 東京, (1993), 129.
- 24) T.Yamane, H.Ishikawa and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 698.