報 文 2

黒鉛炉直接導入による溶液中鉛, スズ, ビスマスの誘導結合プラズマ発光分光分析

梅本 雅夫*・久保田正明**

* (財) 化学品検査協会化学標準センター 東京都墨田区東向島 4-1-1 (〒131)

** 工業技術院化学技術研究所 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1 (〒305)

(1985年10月21日受理)

Determination of Lead, Tin and Bismuth in Solutions by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Utilizing Direct Graphite Cup Insertion Technique

Masao UMEMOTO* and Masaaki KUBOTA**

* Chemicals Inspection and Testing Institute, 4-1-1 Higashi-mukojima, Sumida-ku, Tokyo 131

** National Chemical Laboratory for Industry, Higashi 1-1 Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

(Received October 21, 1985)

Direct sample introduction from a graphite cup into an inductively coupled plasma is described for the determination of lead, tin and bismuth in solution samples.

In order to correct background variation caused by rapid insertion of the graphite cup, an echelle spectrometer was used with a wavelength-modulation mode. Optimization of the cup shape and operating conditions was performed for improvement of sensitivity and precision and for reduction of interferences.

Detection limits were improved by 110~150 times compared to those for a conventional nebulizer method and relative standard deviations at 70 times of the detection limits were approximately 2%.

1. 緒 言

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(以下ICP発光分析法と略す)は、(1)多元素同時定量が可能、(2)検量線の直線範囲が極めて広い、(3)化学干渉やイオン化干渉が少い等の優れた特徴を有しているが、試料の噴霧過程における粘性の影響、共存物質によるバックグラウンドの変化、分光干渉等の問題があるほか、一部の元素を除いて実用上の感度が必ずしも十分ではない。その原因の一つとして、ニューマティックネブライザーを使用した場合の霧化効率、または試料導入効率の問題があ

る^{1,2)}。

約 1 l/min のキャリアーガス流量で溶液を噴霧するICPの標準的条件下では、数%以上の試料導入効率を得ることは一般に困難であるが、他のネブライザーを用いるかあるいは噴霧法以外の方法によりこの効率を著しく高めることができれば、感度は飛躍的に向上するはずである。その方法の一つとして超音波ネブライザーがあるが、メモリー効果や精度上の問題のため一般に普及するまでには至っていない。また、As, Se, Sb, Pb, Bi, Snなどの元素については、水素化物発生ICP発光分析法^{3)~5)}を用いることにより高感度が得られるものの、水

素化物生成反応における干渉^{9,7)}が問題とされている。

噴霧法を用いない他の方法として、微量量の固体試料や溶液試料を黒鉛ロッドの先端のくぼみに入れ、プラズマ中にロッドを直接挿入して、発光分析を行う方法がある^{8,9)}。この方法（以下ファーンズ ICP 発光分析と呼ぶ）を用いて固体試料の分析を行う場合には分別蒸発の問題⁹⁾を生ずるが、溶液試料に適用すると 5~10 μ l の微量量で高感度分析が可能といわれている^{9,14)}。しかし、この方法は精度的に十分でなく、その改善が重要な課題とされている。

本研究では、試料量として最大 50 μ l を用いることにより、極めて低濃度の溶液試料を高精度で定量分析することを目的に、黒鉛炉の形状、プラズマ中の挿入位置、高周波電力などの最適条件に関する検討を行った。なお、プラズマ中に黒鉛炉を急速に挿入するとより高感度となるが、急激なバックグラウンド変化を生ずる¹⁰⁾ため正確な定量が困難となる。そこで、実験にはこの急激な変化をリアルタイムで補正する方法として、波長変調法を利用したエッセル分光器を使用し、試料を急速かつ均一に蒸発気化させるための条件およびファーンズ ICP の特性について検討した結果、ICP 発光分析法で感度の低い Pb, Bi および Sn について高感度、高精度な結果が得られたので報告する。

2. 実験

2.1 試薬および材料

鉛標準液 (1 mg/ml)：計量行政審議会化学標準臨時専門部会の標準液トレーサビリティ体系にもとづく鉛標準液 (JIS K 0015 に準拠) で、純化学品検査協会で検査済みのもの。

ビスマス標準液 (1 mg/ml)：鉛標準液と同じトレーサビリティ体系にもとづくビスマス標準液 (JIS K 0017 に準拠) で、純化学品検査協会で検査済みのもの。

スズ標準液 (1 mg/ml)：関東化学製のもの。

以上の標準液を用いて、金属イオン濃度として 20 ng ~ 50 μ g/ml となるように各種濃度の標準液を調製した。水は日本ミリポア純水製造装置 (Milli Q) を用いて精製した脱イオン水を使用し、酸は和光純薬工業製の精密分析用を用いた。

ナトリウムの影響を調べるために使用した硝酸ナトリウムは、和光純薬工業製の試薬特級を用いた。

黒鉛炉の材料としては、(株)島津製作所製黒鉛電極 SPECIAL SPECTROSCOPIC GRAPHITE ELECTRODES を用いた。

2.2 装置、操作および測定条件

2.2.1 装置

実験に用いた ICP 発光分光分析装置は、京都光研株式会社製 UOP-1 MARK II 型であり、レコーダーは日本電子科学製 UNICORDER U-228 (応答速度：最大 3 Hz) を使用した。

試料導入部の構造については Fig. 1 に示したように、通常のトーチのオリフィス管を途中で切断し、その中を石英ロッドが上下できる構造とし、石英ロッドの上端に黒鉛カップを連結した。また、石英ロッドの下端はテフロンチューブに接続しており、このテフロンチューブはさらにスチールロッドに連なり、ICP 装置の正面からスチールロッドを前方に押しこむと、黒鉛カップがトーチ内をスムーズに上昇する。この時、スチールロッドの途中にストップネジがついており、この位置を調節することにより、黒鉛カップの停止位置を調節できるようにした。

黒鉛カップは Fig. 2 に示すように石英ロッドに連結する足の部分は熱容量と熱伝導を小さくするために約 1 mm とした。カップ部分はプラズマの垂直方向における

Fig. 1 Plasma torch and arrangement for use with direct graphite cup insertion technique.

a: plasma, b: graphite cup, c: coil, d: quartz rod, e: carrier gas orifice cut, f: coolant gas inlet, g: auxiliary gas inlet, h: Teflon tube, i: steel rod, j: stopper screw.

Fig. 2 Schematic drawing of a graphite cup.
unit: mm.

温度分布の影響を大きく受けるため、できる限り短くする必要があり、本実験では5mmとした。また、カップ部分の黒鉛の厚さは約0.4mmとし、直径は約5mmとした。カップの出口部分は試料の拡散を抑えるためやや狭くした。

2.2.2 操作

操作方法としては、黒鉛カップのカップにマイクロペット (GILSON 社製 PIPETMAN P 100) を用いて試料溶液を注入し、誘導加熱により溶媒を除去した後 ICP を点灯する。次に黒鉛カップをプラズマ中に急速に挿入し、得られた発光シグナルをペンレコーダーに記録し、そのピーク高さまたは面積を読み取った。

2.2.3 測定条件

a) 乾燥条件 カップの上端がトーチの中間ガス管の上端にくる位置において、高周波電力 0.2 kW で15秒間加熱したとき、カップ内温度は 90°C であった。また、カップの上端が下から一番目のコイルにくる位置において、0.1 kW, 0.2 kW および 0.3 kW でそれぞれ15秒間加熱したときの温度は、それぞれ 150°C, 250°C および 300°C であった。クロメルアルメル熱電対を使用して、高周波電力を切った直後に黒鉛カップのカップ内の温度を測定した。したがって、実際の温度はそれよりも若干高いと考えられるが、おおよその目安とすることができる。

そこで、塩酸および硝酸溶液については、中間ガス管の上端において高周波電力 0.2 kW で15秒間加熱し、さらに、下から一番目のコイルにおいて、0.2 kW で10秒間加熱することとした。また、硫酸溶液については、塩酸および硝酸溶液と同じ加熱操作を行った後、さらに 0.6 kW で20秒間加熱する方法をとった。

b) 測定波長 Sn, Bi については、それぞれ 242.940 nm, 223.061 nm の原子線を、Pb については、原子線として 216.999 nm, イオン線として 220.353 nm のスペクトル線を使用した。

c) ガス流量、スリット幅および波長変調幅 中間ガ

ス流量はトーチの赤熱を防ぐため 1.5 l/min とした。外側ガス流量については、バックグラウンドの低減と、高周波電力を増加したときトーチの赤熱をさけるため 15 l/min とした。スリット幅は、Pb I, Pb II および Bi I スペクトル線の測定には分散側 100 μ m, 次数側 2000 μ m とし、Sn I スペクトル線に対しては、分散側 100 μ m, 次数側 1000 μ m とした。また、波長変調幅については、Pb I, Pb II および Bi I スペクトル線の測定には 0.028 nm, Sn I スペクトル線に対しては 0.029 nm とした。

3. 結果および考察

3.1 プラズマの観察結果

プラズマ中に黒鉛カップを挿入しない状態では、プラズマは内部の輝度が高くやや不安定であった。しかし、黒鉛カップを挿入していくと下から2番目のコイルを過ぎた段階でプラズマがやや安定化し、さらに下から3番目のコイルを過ぎるとプラズマは縮小して極めて安定な状態となった。このとき、プラズマの輝度は全体的に低くなり、中心部に特に輝度の低い部分が観察された。中心部の輝度が低く見える原因は、カップから蒸発気化した炭素の存在によるものと考えられる。

3.2 バックグラウンドの変化

ICP からの連続スペクトルによるバックグラウンドの波長分布を Fig. 3 に示した。黒鉛カップを挿入することによりバックグラウンドは著しく低下している。また、黒鉛カップを下から3番目のコイルより上部に挿入すると、挿入しない場合に比べてノイズが約 1/3 に減少した。

Fig. 3 Background emission spectra for a furnace ICP.

a: with furnace not inserted in the plasma,
b: with furnace inserted in the plasma.

Fig. 4 Effects of the position of the graphite cup on the signal of Bi I and Sn I lines.

- a: at the position of the 4 mm above the third coil,
 b: at the position of the third coil,
 c: at the position of the second coil,
 d: at the position of the first (lowest) coil,
 radiofrequency power: 1.6 kW.

3.3 黒鉛カップの挿入位置の影響

プラズマ中における黒鉛カップ先端の位置と蒸発気化の様子を Fig. 4 に示す。Bi は下から 1 番目のコイルの位置では蒸発気化が不十分である。Sn は下から 2 番目のコイルの位置でも蒸発気化が十分でないが、下から 3 番目のコイルより上側ではピークの出現時間、すなわち蒸発気化速度はほぼ一定になることがわかる。また、Pb については Bi と全く同じ挙動が観察された。

以上から、コイルが存在する部分のプラズマ中心部は、コイルより上部のプラズマよりも温度が低く、かつ温度傾斜が大きいたことが考えられ、蒸発気化速度を大きくし高感度を得るには、下から 3 番目のコイルよりも上部にカップを挿入する必要があるといえる。以後の実験では特に断らない限り、カップの上端の位置は下から 3 番目のコイルの上端から 4mm とした。

3.4 高周波電力の影響

3.4.1 高周波電力とピークの出現時間の関係

Fig. 5 は Bi I スペクトル線のシグナルについて高周波電力を変化させた場合の様子を調べたものである。高周波電力を大きくするとピークの出現時間が短くなり、蒸発気化速度が大きくなることがわかる。Pb I, Pb II, Sn I のスペクトル線についても同じ現象が見られた。

Fig. 5 Effect of radiofrequency power on the signal of Bi I line.

radiofrequency power: 1.0~1.8 kW.

なお、高周波電力を 1.6 kW 以上にするとピークの形状は 1.4 kW 以下の場合に比べてより対称となった。

3.4.2 高周波電力とピーク高さの関係

高周波電力とシグナルのピーク高さの関係を Fig. 6

Fig. 6 Effect of radiofrequency power on the peak height.

observation height above load coil: 13 mm.

に示す。Pb II スペクトル線は高周波電力の増加に伴って急激にピーク高さが増加するが、Pb I, Bi I および Sn I のスペクトル線は増加傾向がゆるやかである。また、いずれのスペクトル線も 1.6 kW をこえると増加率は小さくなっており、以後の実験では特に断らない限り高周波電力を 1.6 kW とした。

3.5 観測高さの影響

観測高さとピーク高さの関係を Fig. 7 に示す。Pb I, Bi I および Sn I のスペクトル線は、観測高さが大きくなるにしたがってピーク高さは単調に減少するが、Pb II スペクトル線については、観測高さが 13mm までは減少割合が小さく、13mm をすぎると減少割合が大きくなることわかる。

Pb II スペクトル線に見られた現象については、ファーンネス ICP の中心部の低い観測位置における温度が、水溶液が導入される場合のプラズマに比べて高いため、低い観測位置ではイオン線強度の減少割合が小さくなるものと考えられる。

Fig. 7 Relation between the peak height and the observation height above load coil. radiofrequency power: 1.6 kW.

3.6 検出限界

ファーンネス ICP 発光分析法とコンセントリックネブライザーを用いた ICP 発光分析法について、それぞれ検出限界（ノイズの 3 倍のピーク高さを与える濃度）を求め Table I に示した。

この結果によると、試料液量として 50 μ l を用いたファーンネス ICP 発光分析法では、コンセントリックネブライザーを用いる通常の方法と比較して、検出感度が 110~150 倍改善されている。なお、ファーンネス ICP 発光分析法の絶対感度は Sn I: 0.34 ng, Pb II: 0.16 ng, Pb I: 0.26 ng, Bi I: 0.12 ng である。

3.7 検量線および精度

試料液量を 50 μ l とした場合の検量線を Fig. 8 に示す。これによると、Sn I および Pb II スペクトル線についてはほぼ 2 μ g/ml まで、Bi I スペクトル線についてはほぼ 0.6 μ g/ml まで直線性が認められた。また、試料液量を少なくすると直線性の上限濃度は大きくなった。

検出限界の 70 倍に相当する濃度における 6 回測定でのピーク高さの繰り返し精度（相対標準偏差）を求めた結果、Sn I については 1.9%, Bi I, Pb II についてはそ

Fig. 8 Analytical curves for Pb II, Bi I, and Sn I lines with a 50 μ l of sampling volume.

Table I Analytical wavelengths and detection limits obtained by using a furnace and a concentric nebulizer.

Analyte	Wavelength (nm)	Detection limit (μ g/ml)		Improvement factor ^a
		Furnace	Nebulizer	
Bi I	223.061	0.0024	0.32	133
Pb I	216.999	0.0051	0.60	118
Pb II	220.353	0.0033	0.38	115
Sn I	242.940	0.0068	0.99	146

^a Improvement factor is calculated as a ratio of detection limit with a nebulizer to that with a furnace.

れぞれ 2.1%, 2.2% であった。繰り返し測定におけるばらつきの原因としては、サンプリング時のばらつき、乾燥およびプラズマ点灯時の飛散、プラズマへの挿入速度が一定でないことなどが考えられる。ただし、プラズマへの挿入速度の影響は、挿入を急速に行うことによって無視しうる程度になる。

3.8 酸による影響

塩酸、硝酸および硫酸の酸濃度の影響はいずれも 4N まで認められなかったが、鉛の場合、液性が塩酸と硝酸とでピーク高さに差が見られた。しかし、ピーク面積で定量すれば差は認められないため、化学種の違いによって蒸発気化速度が異なることが原因と考えられる。

3.9 ナトリウムによる影響

Fig. 9 は観測高さを変えたときのナトリウムの干渉を調べたものである。これによると Pb II スペクトル線の場合、ナトリウムが共存すると観測高さが 13mm まではイオン化干渉によるものと思われる著しい減感効果を受け、13mm より高いところでは減感効果は小さくなる傾向が認められる。一方、Pb I スペクトル線については、ナトリウムが共存した場合と共存しない場合の曲線が観測高さ 14mm で交わり、14mm までは減感効果が、14mm 以上では増感効果となることがわかる。Sn I および Bi I についても Pb I と同じような現象が見られ、交点はそれぞれ 9mm, 8mm であった。

次に、Pb II については観測高さ 16mm において、Pb I については 14mm において、ナトリウムの濃度を変えたときの影響を Fig. 10 に示した。ただし、ナトリウム

Fig. 9 Influences of 0.1 mg/ml Na on the Pb I and Pb II peak heights at the different observation height above load coil.

- Pb II without Na,
- Pb II with Na,
- △—△ Pb I without Na,
- △---△ Pb I with Na.

Fig. 10 Influences of sodium concentration on the Pb I and Pb II peak areas.

- Pb II at the position of 4 mm above the third coil,
- Pb II at the position of the second coil,
- △—△ Pb I at the position of 4 mm above the third coil.

(硝酸ナトリウム) が共存した場合と共存しない場合では、ピークの出現時間すなわち蒸発気化速度が異なるため、Fig. 10 ではナトリウム濃度とピーク面積の関係で示してある。この結果によると、Pb II では比較的微量のナトリウムでも影響を受け、1000 µg/ml 共存すると著しく強度が減少することがわかる。しかし、ナトリウムの影響の程度は黒鉛カップの位置によって異なり、カップを下から 2 番目のコイルの位置まで下げるとその影響は小さくなった。

4. 結 語

ICP 発光分析法で感度の低い Pb, Bi および Sn を対象にして、ファーンズ ICP 発光分析法を用いることによる高感度化、高精度化を目的として実験を行った。

黒鉛カップの形状、プラズマへの挿入方法と挿入位置、高周波電力および観測高さの影響などについて最適条件を明らかにするとともに、検出限界、精度、酸による影響およびナトリウムによる影響について検討した結果、検出感度はネプライザー ICP 発光分析法と比較して 110 ~ 150 倍改善され、精度については相対標準偏差で 1.9 ~ 2.2% の値を得ることができた。また、酸による影響はなく、ナトリウムによる影響についても適当な条件を選択すれば小さくできることが明らかになった。

以上から、ファーンズ ICP 発光分析法は極めて低濃度の溶液試料を高精度で定量分析することが可能であり、今後広い応用が期待できるものと考えられる。

文 献

- 1) C. S. Sada, W. E. Rhine and K. J. Eisentrant: Anal. Chem. **53**, 1099 (1981).
- 2) 久保田正明: プラズマスペクトロスコピー **2**, 1 (1982).
- 3) 中原武利: ぶんせき No. 12, 904 (1982).
- 4) M. H. Hahn, K. A. Wolnik, F. L. Fricke, and J. A. Caruso: Anal. Chem. **54**, 1048 (1982).
- 5) T. Nakahara and N. Kikui: Spectrochim. Acta **40B**, 21 (1985).
- 6) A. E. Smith: Analyst (London) **100**, 300 (1975).
- 7) M. Takeda, J. Nishida, S. Hamada and R. Tujino: Anal. Chim. Acta **125**, 109 (1981).
- 8) E. D. Salin and G. Horlick: Anal. Chem. **51**, 2284 (1979).
- 9) M. Abdullah and H. Haraguchi: Anal. Chem. **57**, 2059 (1985).
- 10) D. Sommer and K. Ohls: Z. Anal. Chem. **304**, 97 (1980).
- 11) G. F. Kirkbright and S. J. Walton: Analyst **107**, 276 (1982).
- 12) G. F. Kirkbright and Z. Li-Xing: Analyst **107**, 617 (1982).
- 13) H. Haraguchi, M. Abdullah, T. Hasegawa, M. Kurosawa and K. Fuwa: Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 1839 (1984).
- 14) M. Abdullah, K. Fuwa and H. Haraguchi: Spectrochim. Acta. Part B **39B**, 1129 (1984).