誘導結合プラズマ発光分析法による標準岩石及び 標準たい積物試料中の多元素同時定量

平田 静子*

(1984 年 2 月 29 日受理)

誘導結合プラズマ発光分析法による標準岩石試料（地質調査所 JG-1, JB-1, JA-1, JB-2）及び標準たい積物試料（NBS SRM 1645, 1646）中の 13 元素の同時定量法を検討した。高周波電力 1.6 kW, プラズマ内測光位置をコイル上 16 mm とし、ネブライザーはガラス同軸型噴霧器を用いた。検出限界は鉄 0.004, マンガン 0.002, リン 0.090, 銅 0.002, ニッケル 0.007, クロム 0.004, モリブデン 0.004, チタン 0.001, パナジウム 0.003, アルミニウム 0.005, コバルト 0.001, マグネシウム 0.009, 亜鉛 0.004 ppm であった。分析精度は標準岩石及び標準たい積物試料中の鉄, マンガン, チタン, アルミニウム, マグネシウムについては±1% 以下, リン, 銅, ニッケル, クロム, モリブデン, パナジウム, コバルト, 亜鉛のほとんどについては±5% 以下の分析精度で定量できたが, 一部 JG-1 の銅, ニッケル, モリブデンについては存在量が微量であるために分析精度は悪くなった。正確さは共存する主要成分の分光干渉, 溶液の粘性の影響を受け, JB-1, JA-1, JB-2 では補正を行ってもモリブデンの定量は困難であった。

1 緒 言

近年開発された誘導結合プラズマ発光分析法¹⁾²⁾（以下 ICP と略記）は、現在鉄鋼^{3)~6)}、非鉄金属⁷⁾、岩石^{8)~10)}、たい積物、生体¹¹⁾¹²⁾、水質¹³⁾¹⁴⁾、大気粉じん、油¹⁵⁾など多種多様な実試料の分析に適用されている。本法は共存元素による化学的干渉、励起干渉は比較的小さい¹⁶⁾¹⁷⁾が、粘度、表面張力などの試料溶液の物理的特性の変化による吸い上げ効率の変化¹⁾、及び試料溶液中の共存元素による分光干渉が大きいことがしだいに明らかとなってきた^{3)16)~19)}。正確さの高い分析には、試料溶液と組成の類似した標準溶液を用いることが必要であり、岩石、たい積物中の元素を定量するためには共存主要成分の定量を行い、主要成分のマトリックスの補正を行うか、あるいは岩石、たい積物の組成に応じた標準溶液を調製するのが望ましい。

ここでは、ICP についての基礎的検討を加えるとともに、本法を環境分析の立場で実際に岩石、たい積物の分析に適用する場合の定量条件を示す。

2 実 験

2.1 装置と測定操作

* 工業技術院中国工業技術試験所：737-01 広島県呉市広町 15000

Table 1 に使用した装置、操作条件の概略を示し、Table 2 に元素の分析線波長を示す。ICP 点灯後約 30 分間安定させた後、蒸留水、標準溶液、試料溶液を噴霧する。それぞれ吸い上げ開始より 40 秒後に測光を開始し、各溶液について予備放電 5 秒、積分時間 25 秒間で 2 回の連続測定を行うとともに光電管からの出力を電動タイプライターにより 4 けたの数字として印字させる。4 種の標準溶液中の元素濃度及びスペクトル線強度より検量線のこう配を定める。から試験溶液、試料溶液を噴霧し、各 2 回の平均値よりスペクトル線強度を算出し、検量線より試料溶液中の元素濃度を算出する。

2.2 試 薬

標準溶液：和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液（1000 ppm）を適宜希釈して 2% 硝酸溶液とした。リンの標準溶液 1000 ppm は 110℃ で 2 時間乾燥したリン酸二水素カリウム 7.165 g を蒸留水に溶解して 1 l の 2% 硝酸溶液とした。使用時に適宜希釈して 2% 硝酸溶液とした。

標準岩石試料は地質調査所の JG-1, JB-1, JA-1, JB-2 を、標準たい積物試料は NBS の SRM 1645 (River Sediment), 1646 (Estuarine Sediment) を用いた。

アルゴン：99.98%

標準岩石、たい積物試料の分解に用いた硝酸、過塩素

Table 1 Instrumental operating conditions of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP)

Instrument	Shimadzu ICPQ-100
Operating frequency	27.12 MHz
Incident power	1.6 kW
Coolant argon	10.5 l/min
Plasma argon	1.5 l/min
Carrier argon	1.0 l/min
Observation height	16 mm above the coil
Sample uptake rate	2.2 ml/min
Integration time	25 s

Table 2 Wavelengths of elements for ICP analysis

Element	Wavelength/nm	Element	Wavelength/nm
Fe(II)	259.94	Ti(II)	334.94
Mn(II)	257.61	V(II)	311.07
Si(I)	251.61	Al(I)	396.15
P(I)	213.62	Co(II)	228.62
Cu(I)	324.75	Mg(II)	279.55
Ni(I)	231.60	Pb(II)	220.35
Cr(II)	267.72	Zn(II)	202.55
Mo(II)	202.03		

I : Originated from the neutral atom. II : Originated from the singly ionized state.

酸は和光純薬工業製有害金属測定用，フッ化水素酸は Merck 社製である。ホウ酸は試薬特級品を用いた。

2.3 試料分解操作

試料の分解にはケイ酸塩を分解させるため、硝酸-フッ化水素酸-過塩素酸^{20)~22)}を採用した。重量既知のテフロンビーカーに試料 0.500 g を採り、硝酸 5 ml を加えてテフロン製時計皿でふたをして、ホットプレート上で 120~140 °C で約 1 時間加熱して有機物などを分解する。1 時間後、時計皿を少しずらして加熱し、蒸発乾固する。次にフッ化水素酸 5 ml を加えて再びテフロン製の時計皿でふたをし、120~140 °C で約 1 時間ケイ酸塩を十分に分解する。1 時間後、時計皿をずらして蒸発乾固し、最後に時計皿をとって完全にフッ化水素酸を揮散させる。次に硝酸 5 ml、過塩素酸 3 ml を加えてテフロン製の時計皿でふたをして、不溶性残留物がないように十分加熱溶解させる。この段階で不溶性残留物があり、分解が不十分な場合は再び前記の分解操作を繰り返す。十分加熱溶解したら、テフロン製の時計皿をずらして時々、試料溶液の重量を測定しながら²²⁾約 5 g になるまで濃縮する。試料溶液の重量が約 5 g になったら冷却し、1% ホウ酸溶液 5 ml を加えて再び加熱溶解し、100 ml に希釈する。

3 結果と考察

3.1 高周波電力及び測光位置の影響

高周波電力及びプラズマ内測光位置がスペクトル線強度及びスペクトル線/バックグラウンド強度比に及ぼす影響を検討した結果をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す。検討したいいずれの元素も高周波電力の増加につれてスペクトル線強度は増加した。測光位置は鉄、ケイ素、マンガ

Fig. 1 Spectral line intensities for fourteen elements as a function of incident power and observation heights above load coil

(a) Fe, Mg, Ti, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, Co, Zn; (b) Al; (c) P; (d) Cu

Fig. 2 Signal/background ratios for fourteen elements as a function of incident power and observation heights above load coil

(a) Fe, Si, Mn, Cr, V, Co, Ti; (b) Al, Cu; (c) P, Ni, Mo, Zn; (d) Mg

ウム、コバルト、マグネシウムと亜鉛において 11~15 mm で最大強度が得られ、アルミニウム、リンと銅で 7 mm で最大強度が得られた。

一方、バックグラウンドも電力の増加とともに増大し、スペクトル線/バックグラウンド強度比は電力の増加とともに Fig. 2 に示すように変化した。本実験では高周波電力 1.6 kW、測光位置コイル上 16 mm のプラズマ中心とした。

3.2 ガス流量の影響

冷却ガス流量 (7.5~19.5 l/min)、プラズマガス流量 (0.7~2.0 l/min) 及びキャリアガス流量 (0.5~1.4 l/min) の変化に対するスペクトル線強度及びスペクトル線/バックグラウンド強度比の影響を検討した。冷却ガス、プラズマガス流量はあまり強度に影響を与えなかった。本実験では冷却ガス流量 10.5 l/min、プラズマガス流量 1.5 l/min とした。

キャリアガス流量はプラズマ内への試料導入量に影響を与えるため、スペクトル線強度に大きな影響を与える。銅とアルミニウムは、1.4 l/min のとき最大強度が得られた外は、他の元素では、0.9~1.3 l/min で最大強度が得られた。本実験では、1.0 l/min とした。

3.3 共存物質の影響

岩石、たい積物などの試料前処理には有機物、鉱物などの分解のために硝酸-硫酸、硫酸-過酸化水素、硝酸-過塩素酸などが用いられ²³⁾、又保存容器への金属元素の吸着損失を防ぐために、標準溶液、試料溶液には塩酸、硝酸などが加えられる。ICP に適した試料前処理法を検討する上で酸の種類、濃度がスペクトル線強度に及ぼす影響を把握することが必要である。各種類の濃度とスペクトル線強度の関係は既に多く検討されており²⁴⁾、酸濃度の増加につれてスペクトル線強度は減少した。これは主に溶液粘度の増大により試料吸い上げ量、プラズマへの霧化効率の減少によるものと考えられており、

ICP では標準溶液と試料溶液の酸濃度を等しく調製する必要がある。

岩石、たい積物中に存在する元素のうち、励起干渉を与える可能性のある元素としてナトリウム、カリウム、高濃度の共存によって分光干渉を与えると考えられるカルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウム、チタン、ケイ素を共存元素として選び、共存元素濃度とスペクトル線強度との関係を調べ、干渉係数表を作成した。干渉係数は標準溶液 1000 mg/l を噴霧し、目的元素のスペクトル線強度から検量線により、目的元素濃度に換算した。分光干渉は正の値であるが、試料濃度が高くなると溶液の粘性などにより負の値が得られる場合もある。分光干渉と物理的干渉を含めて共存主要成分について干渉係数表 (Table 3) を作成した。干渉係数表は目的元素濃度を主要成分濃度で割った値で示している²⁴⁾。共存主要成分によるマトリックス量は加成性が成立する²⁵⁾と考えて、試料溶液中の共存主要成分濃度を ICP 又は原子吸光法により定量し、共存主要成分濃度と干渉係数表よりマトリックス量を計算した (Table 4)。これらの値を測定濃度よりバックグラウンド値として差し引いて分析値とした。干渉係数は測定装置、測定条件によって変動する。

Fig. 3 に干渉係数の大きかったチタンのバナジウム分析線へ及ぼす分光干渉を一例として示した。

Table 4 Interference from major elements for trace elements in the solutions of the standard silicate rocks or sediments

	P	Ni	Cr	Mo	V	Co	Zn
JG-1	1.2489	0.0098	—	0.1306	0.1309	0.0402	0.0700
JB-1	2.5556	0.1055	—	0.3454	0.6738	0.1165	0.1636
SRM-1645	1.2326	0.0294	—	0.1598	0.3359	0.0612	0.0657
SRM-1646	1.5880	0.0884	—	0.2504	0.0231	0.0763	0.0719
JA-1	1.7057	0.0422	0.0540	0.1272	0.3230	0.0784	0.0540
JB-2	2.6810	0.1241	0.1594	0.3966	0.4954	0.1483	0.1566

Figures are expressed in mg/l.

Table 3 Interference factors due to major elements in ICP analysis ($\times 10^{-3}$)

Major element	P	Ni	Cr	Mo	V	Co	Zu
Na	0.1925	-0.0300	-0.0018	-0.0174	0.0175	0.0056	-0.0050
K	0.0195	-0.0353	-0.0054	-0.0248	0.0008	0.0061	-0.0048
Ca	0.0613	0.0970	0.0099	-0.0112	0.0008	0.0916	0.1090
Mg	3.2480	0.1834	0.6706	0.6725	0.0838	0.0791	0.1978
Fe	2.5641	0.1552	0.1169	0.4433	0.0420	0.1219	0.0720
Al	2.4481	-0.0143	-0.0033	0.2327	0.0010	0.0223	0.1473
Ti	0.0764	0.1197	0.0904	0.0376	15.3790	1.4160	0.0880
Si	-0.1173	-0.0357	-0.0154	0.0257	-0.0140	-0.0008	0.0359

Major elements : 1000 mg/l

Fig. 3 Interference from titanium on the ICP spectrum of vanadium

● V 10 µg/ml; ○ V 1 µg/ml; ▲ Ti 100 µg/ml

3.4 検量線の作成

重量既知のテフロンビーカーに、目的元素の適量を採り、試料と同様に硝酸-フッ化水素酸-過塩素酸分解を行い、鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムは 100, 300, 500, 1000 ppm, ナトリウム、カリウム、カルジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、リンは 1, 3, 5, 10 ppm, 銅、ニッケル、クロム、モリブデン、バナジウム、コバルト、鉛と亜鉛は 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 ppm の単元素の検量線を作成した。

3.5 検出限界及び分析精度

Table 5 にバックグラウンドの標準偏差の 2 倍の強度を示す濃度として算出した検出限界、及び 10 回の繰り返し測定による分析精度 (R.S.D.) を示す。定量下限は通常この検出限界の 5 倍の濃度と考えられている。

Table 5 Detection limits and precisions for fifteen elements

Element	Detection limits †/mg l ⁻¹	Precision ††, %
Fe	0.004	0.37
Mn	0.002	0.26
Si	0.016	0.32
P	0.090	0.62
Cu	0.002	0.27
Ni	0.007	0.23
Cr	0.002	0.19
Mo	0.004	0.85
Ti	0.001	0.38
V	0.003	0.27
Al	0.005	0.50
Co	0.001	0.25
Mg	0.009	0.29
Pb	0.005	0.23
Zn	0.004	0.88

† 2×background equivalent concentration; †† 10 replicate

4 実試料の分析

本法による標準岩石、標準たい積物試料の分析結果を Table 6 に示す。標準岩石試料の場合は 1 回の分解操作でほとんどが可溶化したが、有機炭素含有量の高いた

Table 6 Analytical values for thirteen elements in standard silicate rocks and sediments

Element	Silicate rocks				Sediments	
	JG-1	JB-1	JA-1	JB-2	SRM 1645	SRM 1646
Fe	Found 15200±10 Ctd. † 15400	62300±40 62600	45800±40 48600	93100±370 100000	97400±1200 113000	30200±400 33500
Mn	Found 501±1 Ctd. 488	1161±11 1239	1137±0.7 1162	1607±5.6 1549	707±7.2 785	328±3 375
P	Found 388±15 Ctd. 423	1090±12 1135	562±5.2 698	366±4 436	452±27 510	433±1 540
Cu	Found 3±0.6 Ctd. 1.5	56±0.4 56	47±0.1 42	229±0.6 230	101±4.2 109	19±0.6 18
Ni	Found 5.4±1 Ctd. 6.0	126±0.5 139	13±0.2 1.9	32±0.2 14.6	55±2.4 46	32±0.3 32
Cr	Found 41±0.4 Ctd. 53	374±3.0 405	13±0.2 6	40±0.3 28	26700±300 29600	72±0.3 76
Mo	Found 5±1.2 Ctd. 1.5	77±0.7 34.4	31±0.9 0.85	19±1.1 0.54	37±1.9 —	9±0.3 (2.0)
Ti	Found 1578±3 Ctd. 1360	8200±64 8030	4430±16 5220	6180±21 7130	491±14 —	3750±150 (5100)
V	Found 20±0.4 Ctd. 24	171±1.6 211	121±0.3 103	555±1.2 540	31±0.8 23.5	85±4.2 88
Al	Found 74700±110 Ctd. 75200	75400±570 76900	78500±300 79300	77700±230 77600	21800±280 22600	51200±1700 62500
Co	Found 5.1±0.1 Ctd. 4	43±0.1 38.4	14±0.1 12	36±0.3 40	15.6±0.6 10.1	7.8±0.3 10.5
Mg	Found 4530±3 Ctd. 4460	48600±170 46600	8800±4 9710	29200±160 28100	6700±92 7400	9690±150 10900
Zn	Found 35±0.9 Ctd. 41	67±0.1 84	83±0.2 88.3	98±0.7 106	1392±10 1720	107±3 138

† Ctd. = Certified; Figures are expressed in µg/g.

い積物試料では1回の分解操作では十分可溶化できず、2回の分解操作を必要とした。保証値を併せて示しているが、全体的にはよく一致した結果が得られた。これらの濃度レベルでの分析精度はほとんどの元素について±5%以下であったが、一部JG-1の銅、ニッケル、モリブデンについては存在量が微量であるために分析精度が悪くなった。正確さは共存する主要成分の分光干渉、溶液の粘性などの影響を受け、JB-1, JA-1, JB-2では補正を行ってもモリブデンの定量が困難であった。全体的には保証値よりも若干低い値が得られた。

(1982年6月, 第43回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) G. W. Dickson, V. A. Fassel: *Anal. Chem.*, **41**, 1021 (1969).
- 2) V. A. Fassel, R. N. Kniseley: *Anal. Chem.*, **46**, 1110A, 1155A (1974).
- 3) C. C. Butcher, R. N. Kniseley, V. A. Fassel: *Anal. Chem.*, **47**, 825 (1975).
- 4) 田中 勇, 田原貞夫, 大槻 孝, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分化, **28**, 371 (1979).
- 5) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 分化, **30**, 433 (1981).
- 6) 遠藤芳秀, 畑 俊彦, 坂尾則隆: 分化, **32**, T50 (1983).
- 7) 内田 弘, 松井 浩: 分光研究, **27**, 10 (1978).
- 8) R. H. Scott, M. L. Kokot: *Anal. Chim. Acta*, **75**, 257 (1975).
- 9) R. H. Scott, A. Strasheim, M. L. Kokot: *Anal. Chim. Acta*, **82**, 67 (1976).
- 10) M. A. Floyd, V. A. Fassel, A. P. D'Silva: *Anal. Chem.*, **52**, 2168 (1980).
- 11) R. H. Scott, A. Strasheim: *Anal. Chim. Acta*, **76**, 71 (1975).
- 12) 平野真孝, 小沼直樹, 増田富士雄: 分化, **28**, 313 (1979).
- 13) 杉前昭好: 分化, **28**, 555 (1979).
- 14) 杉前昭好: 分化, **29**, 502 (1979).
- 15) 藤松喜久次, 飯野武志, 内田 弘, 岩崎 廉, 小金民造, 俣野陽一: 分化, **30**, T11 (1981).
- 16) C. F. Larson, V. A. Fassel: *Anal. Chem.*, **48**, 1161 (1976).
- 17) S. Greenfield, H. McD. McGreathin, P. B. Smith: *Anal. Chim. Acta*, **84**, 67 (1976).
- 18) 河口広司, 伊藤哲雅, 水池 敦: 分化, **27**, 53 (1978).
- 19) 野尻幸宏, 原口紘彦, 不破敬一郎: 日化, **1981**, 48.

- 20) N. R. McQuaker, D. F. Brown, P. D. Kluckner: *Anal. Chem.*, **51**, 1082 (1979).
- 21) 田尾博明, 岩田泰夫, 野尻幸宏, 長谷川哲也, 原口紘彦, 不破敬一郎: 日本分析化学会第29年会講演要旨集, p. 717 (1980).
- 22) 岩田泰夫, 原口紘彦, 不破敬一郎: プラズマスペクトロスコピー, **1** (2), p. 64 (1981).
- 23) 梅崎芳美, 宮崎 章: "ICP 発光分光分析", 不破敬一郎, 原口紘彦編, p. 81 (1980), (南江堂).
- 24) 田辺 潔, 原口紘彦, 不破敬一郎, 松下秀鶴: 第43回分析化学討論会講演要旨集, p. 91 (1982).

☆

Simultaneous determination of multielement in standard silicate rocks and sediments by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Shizuko HIRATA (Government Industrial Research Institute, Chugoku, 15000, Hiro-machi, Kure-shi, Hiroshima, 737-01)

Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric determination of thirteen elements in standard silicate rocks (JG-1, JB-1, JA-1, and JB-2) and sediments (NBS, SRM 1645 and 1646) was studied. The instrumental operating conditions were established as: incident power (1.6 kW); argon flow rate: plasma gas (1.5 l/min), coolant gas (10.5 l/min), and carrier gas (1.0 l/min); and observation height (16 mm above load coil). The practical detection limits achieved were: 0.004 ppm for Fe, 0.002 ppm for Mn, 0.090 ppm for P, 0.002 ppm for Cu, 0.007 ppm for Ni, 0.004 ppm for Cr, 0.004 ppm for Mo, 0.001 ppm for Ti, 0.003 ppm for V, 0.005 ppm for Al, 0.001 ppm for Co, 0.009 ppm for Mg, and 0.004 ppm for Zn. The precisions (R.S.D.) of the determination of the elements in the standard silicate rocks (except JG-1) and sediments were within 1% for Fe, Mn, Ti, Al, and Mg and almost 5% for P, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Co, and Zn. However, the precisions for Cu, Ni, and Mo in JG-1 were worse because of their trace content. The accuracy of the measurements was affected by spectral interferences from coexisting major elements and the viscosity of solutions, and hence the determination of Mo in JB-1, JA-1, and JB-2 was difficult even though background corrections were made.

(Received February 29, 1984)

Keyword phrases

inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; silicate rocks; sediments; simultaneous determination; multielement.