ルーチン分析における ICP 発光分析法の問題点

西川 雅高

国立環境研究所

(〒305 茨城県つくば市小野川16-2)

熊田 玲子, 高野 美代子

環境研究センター

(〒305 茨城県つくば市妻木210-4)

[平成5年10月4日受理]

Particularities of ICP-AES analysis in routine work

Masataka NISHIKAWA

National Institute for Environmental Studies

(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305)

Reiko KUMATA and Miyoko TAKANO

Environmental Research Center

(210-4 Saiki, Tsukuba, Ibaraki 305)

[Received October, 4, 1993]

Summary

Determination of major and trace elements by ICP-AES has recently become to be a useful technics for various environmental samples. Up to now, almost ICP-AES instruments can be only given analytical results in a moment on a print paper or screen after were automatically computed. Therefore, some operators of ICP-AES in routine work have a mistaken conception which can be always obtained a good result by ICP-AES, or engage in it without information of spectroscopic interference of ICP-AES analysis and so on. This paper will describe about several fundamental and important properties of ICP-AES in routine analysis.

Key Words: ICP-AES, routine analysis, interference

1. はじめに

1993年に行われた水質環境基準の改正に伴い, ICP 発光分析法が, 環境分析の分野で広く利用されるようになってきた。その理由は, 1970年代に初めて日本に導入された頃に比べると最近の ICP 発光分析装置は, (1) 装置操作の自動化が飛躍的に進み, 簡単に測定できるようになってきた, (2) 測定対象試料の前処理操作が原子吸光法と比べて難しくなく, (3) サブ ppm レベルの

多元素を迅速に測定できる, (4) 測定対象元素種が多い, (5) 装置価格が原子吸光装置と比べて相対的に安くなってきた, などが挙げられる。そして今では, ICP 発光分析法をそれほど熟知していない人でも, ICP 測定装置を操作する機会が多くなってきた。それゆえ, ICP 発光分析法を用いれば, 精度の高い値が得られるという誤った認識をもつ分析技術者が, いまでも時々いるようである。

ICP 発光分析装置は, 非常にシンプルな機械である。20年前の装置と現在市販されている装置を比べてみる

と、電気的な制御部と信号の演算処理部は大幅に改良されたけれども、測定溶液の導入部、発光部、分光部、受光部の基本的なところはほとんど変わっていない。もっとも、受光部に光電子増倍管を使用しない新しい装置が最近考案されたけれども、まだ一般的ではない。したがって、ICP 発光分析法のいろいろな干渉作用は、現在市販されている装置では、装置操作上、一見、解決したような錯覚をいだくことがあるけれども、依然として存在している。

ICP 発光分析法を用いた環境試料のルーチン分析における問題点は、化学組成がそれぞれ違う多くの試料を迅速に分析するという要求から生じる。先に述べたように ICP 発光分析装置を使用する主目的は、手軽に多元素を定量することにある。一つの試料を精度よく定量する場合は、ICP 発光分析法が必ずしも有利な方法ではないし、用いたとしても、ルーチン分析の条件とは相反する前処理分析法や装置操作条件のもとで丹念にデータを取得する必要がある。ルーチン分析を目的とした ICP 発光分析装置とは、言わば、多用途に使用できるライトバンタイプの高級車のようなものである。

そこで、環境試料をルーチン分析する場合に、常に考慮しなければならない ICP 発光分析法の基本的な問題点などについて、多元素同時分析タイプの ICP 発光分析装置 (A, B, C 三機種) の実例を示しながら改めて解説したい。

2. 検出限界と定量範囲

ICP 発光分析法の検出限界や定量限界に関する質問を時々受けることがある。機器メーカーから提示されている検出限界値がなかなか得られないという不安と、定量限界値の設定をどこにおくべきかということが多い。A, B, C 三機種のルーチン分析を行っている時に得られた検出限界値の実例を表 1 に示す。ルーチン分析から離れて、できるだけ感度のよい検出限界値を求めるという目的で操作すれば、どの機種も表 1 の値の数分の 1 のレベルまで検出限界値を下げることができる。機器により多少の優劣はあるにせよ、表 1 に示した検出限界値が、ルーチン分析時の現実的な目安と考えてよい。定量限界値に関していえば、測定結果の繰り返し精度をどのレベルに設定するかということに関わってくる。測定値のばらつきが 5 % 以内におさまる最低値を定量限界とすると、装置によるが検出限界値の 3～10 倍の値に設定することが多い。これはあくまでも単元素の標準溶液に近い状態の試料の分析に適用できる定量限界であり、規定した定量限界値を超えたすべての測定結果が、そのまま信頼できる測定値ではないことを理解する必要がある。

ICP 発光分析法の大きな特徴の一つに、検量線のダイナミックレンジが広いことが挙げられる。一例を図 1 に

表 1 検出限界値の比較

($\mu\text{g/l}$)

元素	波長 (nm)	A	B	C
Al	167.1	0.8		
	308.2	9.0	15.3	20.4
As	189.0	13.5		
	193.8X2		36.6	
	193.8			19.2
B	249.8	1.5		
	249.8X2		3.3	
	249.8			1.5
Ba	233.5	1.2		
	493.4		1.5	
Be	313.0	0.1	0.3	2.7
Ca	393.4	0.1		
	315.9	3.9		
	317.9		5.4	5.4
Cd	228.8	1.4		
	228.8X2		2.4	1.5
Co	238.9	2.3		
	228.6		4.2	2.4
Cr	205.6	2.7		
	267.7		3.3	4.8
Cu	324.8	1.2	2.1	1.2
Fe	259.9	1.4	2.7	4.2
	271.4	10.5		
K	766.5	331.0	99.9	36.0
La	408.7		3.3	
Mg	279.6	0.1	0.9	0.3
	285.2	0.6		
Mn	257.6	0.3	1.2	6.0
Mo	202.0	4.8	4.5	6.0
Na	589.0	29.3	13.5	5.1
Ni	231.6	4.2	6.6	
	231.6X2			6.9
P	214.9	60.4		
	213.6X2		71.4	
	214.9X2			57.0
Pb	220.4	11.4	22.2	16.8
S	180.7	9.9		
Sb	217.6	18.6	55.5	12.0
Sc	361.4	0.6	0.9	0.6
Se	196.1	26.5		27.3
	196.1X2		33.3	
Si	251.6	3.2		
	288.2		13.8	7.8
Sr	407.8	0.1		0.3
	421.6		0.6	
Ti	334.9	1.0	1.2	1.2
V	292.4	1.7	3.0	2.4
Y	371.0	0.5	0.6	
Zn	213.9	3.4	1.5	1.5

(注) 検出限界値は、バックグラウンドノイズの標準偏差の 3 倍の値とした

示す。分析対象元素の検量線を求めると、図1に示す4元素のパターンに分けられる。多くの測定対象元素は、濃度が高くなると目標濃度に対して測定値が低くなる傾向があるけれども、NaやKは、逆に高くなることもある。表1の中の感度の良い元素(Mgなど)の検量線は早く曲がり、感度の悪い元素(Pbなど)は、500mg/lを超えても検量線の直線性が良い。ルーチン分析では10mg/l濃度の標準溶液で検量線を作成する人が多いのだが、その場合は、目的対象元素の測定値が100mg/l以下になるように試料を調整することが望ましい。10と100あるいは100と200mg/lの標準溶液で検量線を作成しても、他の問題が発生し、それほど高濃度の試料のルーチン分析には適用できない。その場合でも、目的対象元素の濃度は200mg/lまでにとどめた方がよい。ルーチン分析を行っている時、測定結果がコンピュータで自動計算、印字が行われるため、取り込み信号のカウンタオーバーに気づかない間違いを犯す分析者をときどき見かける。各装置の検出下限だけでなく定量上限にも注意を払わなければならない。

3. 酸濃度の影響

ICP発光分析法では、酸濃度の違いによる影響が無視できない。試料導入部での試料の液性の変化による物理的干渉が生じるためである。その影響の大きさを図2に例示した。10mg/lのCu溶液について、酸濃度と種類を変えたときの影響を示した。酸濃度の高まりにともなう測定値の低下は、硝酸と塩酸の場合が比較的小さく、硫酸の場合が大きい。環境試料の前処理分析に酸分解法を適用することが多いので、分析に供する溶液の酸濃度に注意する必要がある。なお、過塩素酸による影響は硫酸と同じくらいの大きさとなるので、過塩素酸を用いた分解では、前処理において過塩素酸をできるだけ気散させるようにする。このような酸濃度の違いによる測定値への影響は、重金属類に比べ、アルカリ元素の方が大きい傾向がある。図2中のA, B, C 3機種種の比較では、B, Cがクロスフロータイプ、Aが同軸タイプのネブライザーを使用している。同軸タイプのネブライザーの方が、物理干渉の影響を大きく受けるようである。ルーチン分析において、酸濃度の不明な溶液の分析では、溶液を2倍に薄めた後、主要な元素の1つか2つを再測定し、もとのデータとの結果比較を行ない、酸濃度の影響の大きさをチェックするのがよい。

4. 他元素の影響

環境試料のルーチン分析を行っている時、最も気になるのが、高濃度に含まれている共存元素の微量元素への分光干渉である。表2に、各元素が100mg/l共存している場合に生じるスペクトル干渉の大きいものを、A, B,

図1 各元素の検量線の直線性

図2 酸の種類、濃度の違いが及ぼすCu(10mg/l)溶液の定量結果への影響

表2 各元素のスペクトル干渉の比較

(mg/l)

元素	測定線	波長(nm)	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	元素
Al	A	187.1	×	0.0089	—	—	0.0289	—	—	0.0082	—	—	Al
	B	308.2	×	0.0070	—	—	0.3359	0.0429	—	0.0490	0.0980	0.0061	
	C	308.2	×	—	—	*	0.0291	—	—	0.0234	0.0148	—	
As	A	189.0	0.1047	×	—	—	0.0886	0.0213	—	0.0106	0.4312	—	As
	B	193.8X2	0.7857	×	0.0444	0.0658	0.2029	—	0.0812	0.3300	0.2396	0.0853	
	C	193.8	1.3760	×	0.0072	*	0.0222	—	0.0063	0.0719	0.1041	0.0089	
B	A	249.8	—	0.0281	×	—	0.0068	0.0389	—	0.0063	—	—	B
	B	249.8X2	—	0.0284	×	—	0.1019	—	0.0284	0.0641	0.0450	0.0172	
	C	249.8	—	—	×	*	0.0198	—	—	0.0758	0.0080	—	
Ba	A	233.5	—	—	—	×	—	—	0.0070	0.0084	—	—	Ba
	B	493.4	—	—	—	×	0.0381	0.0638	—	0.0076	0.0101	—	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Be	A	313.0	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—	Be
	B	313.0	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—	
	C	313.0	—	—	—	*	×	—	—	—	—	—	
Ca	A	393.4	—	—	—	—	—	×	—	0.0811	—	—	Ca
	B	317.9	—	—	—	—	0.8719	×	—	0.0848	0.0880	—	
	C	317.9	0.0092	—	—	*	0.0157	×	—	—	0.1010	—	
Cd	A	228.8	—	2.0841	—	0.0110	—	—	×	0.0945	—	—	Cd
	B	228.8X2	—	0.7916	—	—	0.2488	—	×	0.0438	0.0068	—	
	C	228.8X2	—	0.7821	—	—	0.0584	—	×	0.0177	—	—	
Co	A	258.9	—	—	—	0.0114	—	—	0.0078	×	—	—	Co
	B	228.8	—	—	—	0.0902	0.0115	—	0.1240	×	0.0442	0.0089	
	C	228.8	—	0.0110	—	—	—	—	0.3178	×	0.0406	0.0131	
Cr	A	205.8	0.0285	—	—	—	0.1476	—	—	—	×	—	Cr
	B	287.7	—	—	—	—	0.0274	0.0145	0.0131	0.0083	×	—	
	C	287.7	—	—	—	*	—	—	0.0088	0.0073	×	—	
Cu	A	324.8	—	—	—	—	0.0309	—	—	—	—	×	Cu
	B	324.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×	
	C	324.8	—	—	—	*	—	—	—	0.0131	0.0068	×	
Fe	A	259.9	—	—	—	—	0.0524	—	—	0.0958	—	—	Fe
	B	259.9	—	—	—	—	0.0839	0.0107	—	0.1080	0.0087	—	
	C	259.9	0.0097	—	—	*	0.0058	0.0071	0.0098	0.0384	0.0061	—	
I	A	786.5	—	0.0428	0.0557	—	—	—	—	—	*	—	I
	B	786.5	—	0.0308	—	0.0344	—	—	—	—	*	—	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
La	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	La
	B	408.7	—	—	—	—	—	0.0102	—	—	*	*	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Mg	A	279.8	—	—	—	—	0.0580	—	—	0.0136	—	—	Mg
	B	279.8	—	—	—	—	0.0619	—	—	0.0131	—	—	
	C	279.8	—	—	—	*	—	—	—	—	—	—	
Mn	A	267.8	—	—	—	—	0.0082	—	—	0.0101	—	—	Mn
	B	267.8	—	—	—	—	0.0081	—	—	0.0128	—	—	
	C	267.8	0.0088	—	—	*	—	—	—	0.0214	—	—	
Mo	A	202.0	0.0345	—	—	—	—	—	—	—	0.0138	—	Mo
	B	202.0	0.0578	—	—	—	0.0082	—	—	0.0181	0.0187	0.0086	
	C	202.0	0.0828	—	—	*	—	—	0.0081	0.0143	0.0107	—	
Na	A	589.0	—	*	0.0890	—	—	0.0471	—	—	0.0560	—	Na
	B	589.0	—	*	0.0084	0.0058	—	0.0094	—	—	0.0091	—	
	C	589.0	0.0425	*	0.0072	*	0.0123	0.0353	0.0082	0.0757	0.0983	0.0133	
Ni	A	231.6	—	—	—	0.0327	0.0141	—	0.0106	0.2624	—	—	Ni
	B	231.6	—	—	—	0.0380	0.0807	0.0389	0.0080	0.4452	0.0207	0.0059	
	C	231.6X2	—	—	—	*	0.0140	—	0.0053	0.3489	0.0083	0.0081	
P	A	214.9	0.8334	—	—	0.0213	0.0251	0.0419	0.0180	0.0403	0.0364	11.8715	P
	B	213.8X2	0.2323	—	0.0543	0.0580	0.2258	—	0.1897	0.2543	0.2191	8.0925	
	C	214.9X2	0.3588	—	0.0225	*	0.0387	0.0282	0.2498	0.0819	0.0377	2.9529	
Pb	A	220.4	0.1287	—	—	0.0783	0.0079	0.0095	0.1670	0.0803	0.0113	0.0358	Pb
	B	220.4	0.2005	—	0.0098	0.0085	0.0202	—	0.0438	0.1885	0.0311	0.0886	
	C	220.4	0.1588	0.0087	0.0131	*	0.0251	—	0.0496	0.1919	0.0206	0.1513	
S	A	180.7	0.0635	0.0093	—	0.0074	0.0811	0.8732	—	0.0216	0.0217	—	S
	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Sb	A	217.6	0.1453	0.0078	—	0.0924	0.3875	0.0180	0.0830	0.0560	0.0222	0.0425	Sb
	B	217.6	0.2894	—	0.0253	0.1242	1.5438	—	0.1708	0.1851	0.0889	0.2857	
	C	217.6	0.1589	0.0325	0.0058	*	0.5350	—	0.0135	0.0855	0.0125	0.1106	
Sc	A	361.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Sc
	B	361.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	361.4	—	—	—	*	—	—	—	—	—	—	
Se	A	198.1	0.2234	—	—	—	0.0543	0.0222	0.0056	0.0982	0.0331	0.0082	Se
	B	198.1X2	0.1539	0.0092	0.0479	0.0588	0.2483	0.0148	0.0887	0.2145	0.1800	0.0871	
	C	198.1	0.3272	0.1740	0.0118	*	0.0528	—	0.0102	0.1830	0.0207	0.0140	
Si	A	251.8	0.0054	0.0282	0.0181	0.0070	0.0325	—	0.0056	0.0485	—	—	Si
	B	288.2	0.0083	0.2780	0.0077	0.0114	0.0584	0.0398	0.0758	0.0601	0.2868	0.0085	
	C	288.2	0.1783	0.0050	—	*	0.0131	0.2783	0.0220	0.0483	0.4893	—	
Sr	A	407.8	—	—	—	0.0317	—	*	—	—	—	—	Sr
	B	421.8	—	—	—	0.0323	—	*	—	—	—	—	
	C	407.8	—	—	—	*	—	*	—	—	—	—	
Ti	A	334.9	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0324	0.0063	Ti
	B	334.9	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0810	0.0060	
	C	334.9	—	—	—	*	—	—	—	—	0.0268	—	
V	A	252.4	—	—	—	—	0.0238	—	—	—	0.0087	—	V
	B	282.4	—	—	—	—	0.0085	0.0081	—	0.0085	0.0780	—	
	C	282.4	—	—	—	*	—	—	—	—	0.0302	—	
Y	A	371.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Y
	B	371.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Zn	A	213.9	—	—	—	—	0.0128	—	—	—	—	0.1794	Zn
	B	213.9	0.0050	—	—	—	—	—	0.0082	—	—	0.2049	
	C	213.9	0.0052	—	—	*	—	—	0.0186	0.0074	—	0.4403	

横軸は、干渉を与える元素(濃度は100 mg/l、炭素のみ1%)を示す。

縦軸は、干渉を受ける元素を示す。

— 5ppb 以下

* 未測定

(mg/l)													
元素	測定波長	波長(nm)	Fe	K	La	Hg	Mn	Mo	Na	NI	P	Pb	元素
Al	A	187.1	0.1861	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Al
	B	308.2	0.0220	—	0.0194	0.0287	0.1901	1.5731	—	0.0250	0.0055	—	
	C	308.2	0.0083	—	*	0.0053	0.1808	0.7508	—	0.0149	—	—	
As	A	189.0	0.0122	—	2.8056	0.0088	0.0152	0.4503	—	—	—	0.0083	As
	B	193.8x2	0.2721	—	0.0385	0.2775	0.2958	0.1834	—	0.1529	0.0083	0.0835	
	C	193.8	0.0352	—	*	—	0.0318	0.1785	—	0.0825	—	0.1173	
B	A	249.8	0.1423	—	0.0875	—	0.0141	0.0105	—	0.0090	—	—	B
	B	249.8x2	0.1580	—	0.0833	0.1158	0.1032	0.0353	—	0.0379	—	—	
	C	249.8	0.1885	—	*	—	0.0120	0.0234	—	0.0110	0.0180	—	
Ba	A	233.5	—	—	—	—	—	0.0184	—	0.0088	—	—	Ba
	B	493.4	0.0084	—	0.0305	0.0241	0.0114	0.0081	—	—	—	—	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Be	A	313.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Be
	B	313.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	313.0	—	—	*	—	—	—	—	—	—	—	
Ca	A	393.4	—	—	0.0080	—	—	—	—	—	—	—	Ca
	B	317.9	0.0118	—	0.0112	0.0074	0.0225	0.0334	—	—	—	—	
	C	317.9	0.0180	—	*	0.0088	0.0332	0.0873	—	0.0054	—	—	
Cd	A	228.8	—	—	—	—	—	0.0053	—	0.0111	—	—	Cd
	B	228.8x2	0.0118	—	—	0.0128	0.0138	0.0082	—	0.0221	—	—	
	C	228.8x2	—	—	*	—	—	0.0080	—	0.0130	0.0187	—	
Co	A	238.9	0.1100	—	0.0273	—	0.0124	0.0144	—	0.0884	—	0.0115	Co
	B	228.8	0.0249	—	—	0.0072	0.0097	0.0229	—	0.1458	—	—	
	C	228.8	0.0153	—	*	—	—	0.0172	—	0.1017	—	0.0101	
Cr	A	206.8	—	—	—	—	—	0.1529	—	0.0832	—	—	Cr
	B	287.7	0.0089	—	0.0088	0.0104	0.0519	0.0418	—	—	—	—	
	C	287.7	0.0081	—	*	—	0.0441	0.0508	—	—	—	—	
Cu	A	324.8	—	—	—	—	—	0.0350	—	—	—	—	Cu
	B	324.8	—	—	0.0408	—	—	0.0800	—	—	—	—	
	C	324.8	0.0052	—	*	—	—	0.0817	—	—	—	—	
Fe	A	258.9	X	—	—	—	0.0302	0.0083	—	—	—	—	Fe
	B	258.9	X	—	—	0.0090	0.2888	0.0781	—	0.0080	—	—	
	C	258.9	X	—	*	—	0.1205	0.0471	—	—	—	0.0197	
K	A	768.5	—	X	0.2182	—	—	0.1830	—	—	*	—	K
	B	768.5	—	X	—	—	—	—	0.0254	—	*	—	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
La	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	La
	B	408.7	—	—	X	—	—	—	—	—	—	—	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Hg	A	278.6	—	—	—	X	—	—	—	—	—	—	Hg
	B	278.6	—	—	—	X	0.0084	—	—	—	—	—	
	C	278.6	—	—	*	X	0.0085	—	—	—	—	—	
Mn	A	267.8	—	—	—	—	X	—	—	—	—	—	Mn
	B	267.8	0.0081	—	—	—	X	—	—	—	—	—	
	C	267.8	0.0051	—	*	—	X	—	—	—	—	—	
Mo	A	202.0	—	—	—	—	—	X	—	—	—	0.0050	Mo
	B	202.0	0.0210	—	—	0.0159	0.0202	X	—	0.0740	—	0.0081	
	C	202.0	0.0089	—	*	0.0051	0.0073	X	—	—	—	0.0083	
Na	A	589.0	0.0121	0.0156	0.0424	—	0.0085	0.1871	X	—	0.0898	—	Na
	B	589.0	—	0.0189	—	—	—	0.0088	X	—	0.0539	—	
	C	589.0	0.1482	0.0172	*	0.0187	—	0.0058	X	0.0052	—	—	
NI	A	231.8	0.0103	—	—	—	0.0194	0.0098	—	X	—	—	NI
	B	231.8	0.0278	—	0.0210	0.0298	0.0295	0.0310	—	X	—	—	
	C	231.8x2	0.0085	—	*	0.0119	0.0130	0.0100	—	X	—	—	
P	A	214.9	0.1394	—	0.0156	0.0291	0.0490	0.7520	—	0.1733	X	0.0285	P
	B	218.8x2	0.3112	—	—	0.3914	0.3611	0.7193	—	0.1491	X	0.0231	
	C	214.9x2	0.1884	—	*	0.1404	0.0709	0.7848	0.0058	0.0389	X	—	
Pb	A	220.4	0.0227	—	0.0388	0.0098	0.0337	0.1118	—	0.0813	0.0083	X	Pb
	B	220.4	0.0831	—	0.0405	0.0482	0.0873	0.1852	—	0.1887	—	X	
	C	220.4	0.0818	—	*	0.0184	0.0487	0.1839	—	0.2187	—	X	
S	A	180.7	0.0100	—	0.1200	0.0095	0.1908	0.0293	—	0.0837	0.0548	0.0084	S
	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Sb	A	217.8	0.0271	—	0.0298	0.0173	0.0271	0.0339	—	0.1387	0.0189	0.1301	Sb
	B	217.8	0.2055	—	0.0292	0.0814	0.1230	0.1351	—	1.0715	0.0188	0.1875	
	C	217.8	0.0473	—	*	—	0.0278	0.0428	—	0.3018	—	0.0085	
Sc	A	361.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Sc
	B	361.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	361.4	—	—	*	—	—	—	—	—	—	—	
Se	A	188.1	0.0404	—	—	0.0114	0.0812	0.0754	—	0.0094	—	0.0173	Se
	B	188.1x2	0.2832	—	0.0483	0.3381	0.3824	0.1398	—	0.1189	—	0.0185	
	C	188.1	0.1196	—	*	0.0075	0.0881	0.1087	—	0.0135	—	0.0227	
SI	A	251.8	0.0237	—	0.0108	0.0082	0.1823	0.7507	—	0.0081	—	—	SI
	B	288.2	0.0209	—	0.0775	0.0854	0.0479	0.2819	—	0.0119	0.0090	—	
	C	288.2	0.2281	—	*	0.0348	0.0184	0.1470	0.0359	0.0129	—	0.0080	
Sr	A	407.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Sr
	B	421.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	407.8	—	—	*	—	—	—	—	—	—	—	
Ti	A	334.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ti
	B	334.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	334.9	—	—	*	—	—	—	—	—	—	—	
V	A	282.4	0.0070	—	0.0281	—	—	0.0138	—	—	—	—	V
	B	282.4	0.0248	—	0.1082	0.0081	0.0145	0.2819	—	—	—	—	
	C	282.4	0.0182	—	*	0.0144	0.0298	0.3000	—	—	—	—	
Y	A	371.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Y
	B	371.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Zn	A	213.8	0.0106	—	—	—	—	—	—	0.3935	—	—	Zn
	B	213.8	0.0122	—	—	—	—	—	—	0.3710	—	—	
	C	213.8	0.0218	—	*	—	—	0.0173	—	0.3345	—	—	

横軸は、干渉を与える元素(濃度は100 mg/l、炭素のみ1%)を示す。

縦軸は、干渉を受ける元素を示す。

— 5ppb 以下

* 未測定

(mg/l)

元素	測定値	波長(nm)	Sb	Se	Sc	Si	Sr	Ti	V	Y	Zn	C (1%)	元素
Al	A	167.1	—	—	—	0.0086	—	—	0.0225	—	—	0.0258	Al
	B	308.2	—	0.1088	—	0.0284	0.0253	0.2722	2.5833	0.1111	—	-0.0861	
	C	308.2	—	0.0642	—	0.0118	—	0.2046	2.3739	*	—	-0.0823	
As	A	189.0	0.0052	0.0187	—	0.0117	0.0088	0.2877	0.0527	0.0104	—	—	As
	B	193.8X2	0.0352	0.0805	0.0058	0.0384	0.0101	0.0201	0.8884	0.0238	0.0798	0.4057	
	C	193.8	0.0823	0.0110	—	0.0205	—	0.0174	0.8110	*	0.0067	2.1400	
B	A	249.8	—	—	—	0.0083	—	—	—	—	—	—	B
	B	249.8X2	—	0.0203	—	0.0183	—	0.0083	0.0389	0.0085	0.0248	0.0187	
	C	249.8	—	—	—	—	—	—	—	*	—	0.0100	
Ba	A	233.5	—	—	—	—	0.2843	—	0.0528	—	—	—	Ba
	B	483.4	—	0.0518	—	—	0.3231	0.0272	0.0211	0.0388	—	—	
	C	—	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Be	A	313.0	—	—	—	—	—	0.1057	—	—	—	—	Be
	B	313.0	—	—	—	—	—	0.0088	0.0085	—	—	—	
	C	313.0	—	—	—	—	—	0.0125	0.4357	*	—	—	
Ca	A	383.4	0.0121	0.0283	—	—	0.0141	—	—	—	—	0.0204	Ca
	B	317.9	—	0.0421	—	—	0.0225	0.0225	0.0835	8.0807	—	—	
	C	317.9	0.0055	0.0417	0.0059	0.1073	0.0080	0.0718	0.0888	*	—	-0.0685	
Cd	A	228.8	—	0.2087	—	—	—	—	0.0100	—	—	—	Cd
	B	228.8X2	—	0.1739	—	—	—	—	0.0111	—	—	—	
	C	228.8X2	—	—	—	—	—	0.3074	0.0830	*	—	—	
Co	A	238.8	—	—	—	—	—	—	0.0457	—	—	—	Co
	B	238.8	—	—	—	—	—	0.1403	0.0073	—	—	-0.0088	
	C	238.8	—	—	—	—	—	0.1783	—	*	—	—	
Cr	A	265.6	—	—	—	—	—	0.0050	0.0082	—	0.0212	—	Cr
	B	267.7	—	0.0185	—	—	0.0108	0.0183	0.1550	0.0129	—	-0.0104	
	C	267.7	—	0.0080	—	—	0.0082	0.0188	0.2638	*	—	-0.0118	
Cu	A	324.8	0.0095	—	—	—	—	0.0085	0.0084	0.0088	—	—	Cu
	B	324.8	—	0.0081	—	—	—	0.0828	0.0084	0.0515	—	-0.0085	
	C	324.8	—	0.0820	—	—	—	0.0115	0.0084	*	—	—	
Fe	A	258.8	—	—	—	—	—	—	0.0158	—	—	0.0080	Fe
	B	258.8	—	0.0188	—	0.0051	0.0072	0.0131	0.0284	0.0125	—	—	
	C	258.8	0.0205	0.0118	—	0.0104	0.0280	0.0372	0.0378	*	—	-0.0129	
I	A	788.6	—	0.0784	—	*	—	0.4284	0.8288	0.0129	—	—	I
	B	788.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.4008	
	C	—	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
La	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	La
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	408.7	*	0.1209	—	—	0.1152	—	—	—	—	-0.0180	
Mg	A	279.8	—	—	—	—	—	0.0120	—	—	—	—	Mg
	B	279.8	—	—	—	—	—	0.0149	—	—	—	0.0087	
	C	279.8	—	—	—	0.0589	—	0.0418	—	*	—	—	
Mn	A	257.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Mn
	B	257.8	—	—	—	—	—	—	0.0051	—	—	—	
	C	257.8	—	0.0051	—	—	—	—	—	*	—	—	
Mo	A	202.0	—	—	—	—	—	—	0.0113	—	0.0402	—	Mo
	B	202.0	—	—	—	—	—	—	0.0201	—	0.0377	0.0088	
	C	202.0	—	0.0252	0.0111	—	—	—	0.0091	—	0.0222	0.1529	
Na	A	589.0	—	1.9327	—	*	0.0083	0.7118	0.3137	0.2884	—	—	Na
	B	589.0	—	0.0874	—	*	0.0258	—	0.0808	—	—	0.0383	
	C	589.0	0.0071	0.0818	0.0170	*	0.0889	0.0341	0.0150	*	0.0162	—	
Ni	A	231.8	0.0088	—	—	0.0714	—	—	—	—	—	—	Ni
	B	231.8	0.0739	0.0885	—	0.0057	0.0243	0.0308	0.0280	0.0414	0.0058	-0.0132	
	C	231.8X2	0.0119	—	—	—	—	—	—	*	—	—	
P	A	214.8	0.0228	0.0408	—	0.0310	0.0518	0.0324	0.0730	0.0318	0.4227	—	P
	B	213.8X2	0.0378	0.0818	—	0.0512	0.0127	—	0.2283	0.0187	0.7580	-0.0245	
	C	214.8X2	0.0080	0.1135	—	0.0237	0.0857	0.0481	0.1082	*	0.1121	0.3804	
Pb	A	220.4	0.0083	0.0135	—	0.0142	0.0085	0.0383	0.0198	0.0208	0.0245	—	Pb
	B	220.4	0.0087	0.0089	—	0.0353	—	0.0344	0.0352	0.0178	0.0877	—	
	C	220.4	0.1137	0.0788	—	0.0382	0.0052	0.0135	0.0337	*	0.0177	0.1750	
S	A	180.7	0.0058	0.0324	0.0080	0.0378	0.0141	—	0.0458	0.0287	—	—	S
	B	—	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	C	—	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Sb	A	217.8	×	0.0187	—	0.0148	0.0248	0.0187	0.1883	0.0183	0.0458	-0.0078	Sb
	B	217.8	×	—	—	0.0680	0.0686	0.0118	0.2142	0.0242	0.3315	-0.0143	
	C	217.8	×	0.0084	—	0.0120	0.0207	0.0184	0.1134	*	0.0279	0.1082	
Sc	A	361.4	—	×	—	—	—	—	—	0.0111	—	—	Sc
	B	361.4	—	×	—	—	—	—	—	0.0107	—	—	
	C	361.4	—	×	—	—	—	—	—	*	—	—	
Se	A	198.1	0.0079	0.0238	×	0.0194	0.0170	0.0198	0.0725	0.0180	0.0171	0.4340	Se
	B	198.1X2	0.0128	0.0610	×	0.0396	0.0142	0.0432	0.1358	0.0347	0.2182	0.1338	
	C	198.1	0.0085	0.0208	×	0.0188	—	0.0242	0.0640	*	0.0113	1.2983	
Si	A	251.8	—	0.0080	—	×	—	0.0107	0.1174	0.0193	0.0718	—	Si
	B	288.2	—	0.0882	—	×	0.0275	0.0383	0.5083	0.0403	—	-0.0453	
	C	288.2	0.4177	0.0738	—	×	—	0.0302	0.8188	*	—	—	
Sr	A	407.8	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—	Sr
	B	421.8	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—	
	C	407.8	—	—	—	—	×	—	—	*	—	—	
Ti	A	334.8	—	0.0152	—	0.0142	—	×	—	—	—	—	Ti
	B	334.8	—	0.0278	—	0.0130	—	×	—	—	—	—	
	C	334.8	—	0.0281	—	0.0053	—	×	0.0083	*	—	—	
V	A	282.4	—	—	—	—	—	0.0381	×	—	—	-0.0080	V
	B	282.4	—	0.0130	—	—	0.0082	0.0555	×	0.0063	—	-0.0123	
	C	282.4	—	0.0100	—	—	—	0.0811	×	—	—	-0.0148	
Y	A	371.0	—	0.0058	—	—	—	—	—	×	—	—	Y
	B	371.0	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—	
	C	—	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Zn	A	213.8	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—	Zn
	B	213.8	—	—	—	—	—	—	0.0121	×	—	—	
	C	213.8	0.0058	0.0075	—	—	—	—	0.0138	*	—	—	

横軸は、干渉を与える元素(濃度は100 mg/l、炭素のみ1%)を示す。

縦軸は、干渉を受ける元素を示す。

— 5ppb 以下

* 未測定

C三機種について、元素と波長ごとに示した。同じ波長でも、装置により干渉の大きさが変わるので、装置ごとにこのような表を作成するのがよい。環境試料の分析において、土壌系分解試料ではAlやFeが、排水や海水などの環境水系試料ではNaやCaが、植物系分解試料ではNaやKなどが、高濃度で含まれていることが多い。表2から判るように、Na, Kが数100mg/l共存していても、測定値に影響のある元素はほとんどない。それ以上の高濃度で存在していた場合は、分光干渉ではなく、イオン化干渉や物理的な干渉による影響が生じてくる。したがって、環境試料の分析で常に注意をしなければならないのは、Al, Ca, Mg, Feによる干渉である。スペクトル干渉には、図3で示すような2種類がある。Alが500mg/l存在している場合のAsとPbの干渉の違いを例として上げた。Asの場合、高濃度で存在するAlにより、バックグラウンドの全体的な持ち上がりによる分光干渉

がみられる。Pbの場合、分析波長220.4nmの近傍にAlの波長(220.5nm)が存在し、そのスペクトルのすそが分析波長に重なることによる分光干渉がみられる。表2の干渉表は、このような性質の違う分光干渉が混ざったものである。このような干渉は、ICP発光分析法の測定条件に対して直線的に変化する。図4に、高周波出力を変えた時、共存するAlの500mg/lによるAsとPbの干渉の大きさの変化を示した。Asのようにバックグラウンドの持ち上がりによる分光干渉は、高周波出力の増加に逆比例して小さくなり、Pbのように近接線による分光干渉は、出力の増加とともに大きくなる傾向がある。したがって、ルーチン分析において、高周波出力や測定点高さを変化(測定点のプラズマ温度の変化に対応する)させて分光干渉の影響を小さくする場合、その分光干渉がどちらの性質に由来するのか注意しなければならない。表3に、環境試料の分析において見られる主な分光

図3 高濃度のAl(500mg/l)により生じるスペクトル干渉タイプの違い

図4 高濃度のAl(500mg/l)により生じるスペクトル干渉の大きさの変化

表3 Al, Ca, Feによるスペクトル干渉タイプの分類

波長 (nm)	Al	Ca	Fe
As 193.8	***	***	***
B 249.8			(249.8)
Ba 493.4		(493.4)	(493.4)
Mo 202.0	***		(202.1)
P 214.9	***		(214.9)
Pb 220.4	(220.5)		***
Sb 217.6	(217.4)		(217.6)
Se 196.1	***	***	(196.1)

*** バックグラウンドのもち上がりによる干渉を示す。

() 近接線(nm)による干渉を示す。

干渉の性質について分類例示した。ところで、表2に示した干渉の大きさは、干渉を与える元素の濃度におおよそ直線的に比例し、その大きさは、干渉を与える元素の違いによらず便宜的に足すことができる。例えば、表2中のA装置でルーチン分析を行う時、AlとFeが各100mg/l共存している溶液のPbの分析では、(0.1267+0.0227)mg/lの分光干渉を受けることが予想される。しかし、このような補正をルーチン分析に適応する場合、補正前の分析データと干渉補正の大きさを常に比較し、干渉補正が全体の5割以下の時のみ採用するよう注意した方がよい。

5. おわりに

ICP発光分析法によるルーチン分析を行う時の基本的な問題点などについてまとめた。分光化学や分析化学的に

深く知りたい方は、成書^{1,2,3)}がでているので参照されたい。また、環境試料の分析において、超音波ネブライザーの使用や、水素化合物発生法などとの組み合わせを行うことが多くなってきた。水素化合物発生法といろいろなスペクトル分析法との組み合わせについては、中原^{4,5)}が詳しくまとめている。これらのルーチン分析への適用に関する問題点については、別に解説したい。

要約

環境試料中の無機元素の分析に、ICP発光分析法が応用されることが多くなってきた。ルーチン分析用の装置として非常に有益なため、オートマチックに操作できる装置が多く市販されている。その結果、ICP発光分析法の持つ問題点について十分な理解がなくても操作できるため、測定結果の信頼性に疑問が生じることも少くない。そこで、ルーチン分析時に、留意しなければならない基本的な干渉影響などについて解説する。

文献

- 1) 不破敬一郎, 原口紘彦編: ICP発光分析, 南江堂(1980)
- 2) 原口紘彦: ICP発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィク(1986)
- 3) 原口紘彦, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎章, 不破敬一郎, 古田直紀: ICP発光分析法, 共立出版(1988)
- 4) 中原武利: 原子スペクトル分析, ぶんせき, 426-436(1991)
- 5) 中原武利: 水素化合物発生法, 第9回環境化学研究会講演会予稿集, 21-28(1993)