研究資料

ICP 発光分析

久保田 正 明*

1. はじめに

誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma, 以下 ICP と略す) とは、高周波磁界により無電極放電を生じさせて得られるプラズマをいう。このプラズマを光源とする発光分光分析法の開発は、1960 年代中頃に Greenfield⁽¹⁾, Fassel⁽²⁾らによって始められた。その後装置、応用の両面で急速に発展し、今や原子吸光分析法と並ぶ主要な分光分析法として各分野に普及しつつある。

通常使用される ICP は周波数数〜数十 MHz、高周波電力 1〜2 kW の常圧アルゴンプラズマである。分析法としての特長は、(1) 多くの元素に対し ppm〜ppb の検出感度を示す、(2) 多元素を迅速に同時定量できる、(3) 繰返し精度および長時間安定性にすぐれている、(4) 検量線の直線域が広い (3〜5 桁)、(5) 共存物質の影響が少ない、などがあげられる。

本稿では装置や原理の基礎的事項には簡単にふれるにとどめ、主として最近の研究と鉄鋼分析への適用上の問題点について述べる。基礎および応用に関する詳細は、解説⁽³⁾⁽⁴⁾、成書⁽⁵⁾、テキスト⁽⁶⁾などを参照されたい。

2. 装置と動作原理

装置構成図を図 1 に示した。高周波発生装置には、周波数 27 MHz、水晶制御発振方式のものが最も多く使用されている。3 重構造の石英管の最も外側の管にプラズマガス(冷却ガス)として $1.7 \sim 3.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ (10〜20 L/min) のアルゴンを、2 番目の管に $1.7 \sim 3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (1〜2 L/min) のアルゴンを補助ガス (プラズマ保持用ガス) として流す。試料溶液は $0.8 \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (0.5〜1.5 L/min) のアルゴンをキャリアガスとしてネブライザーにより噴霧され、中心の細い石英管を通してプラズマ中に導入される。プラズマを通過する間に溶媒は気化

し試料物質が解離して励起発生する。プラズマからの光は集光系を通して分光器に導き、各元素のスペクトル線波長位置にセットされた光電子増倍管を用いてスペクト

図1 ICP 発光分析装置の構成図。

図2 プラズマの形状と温度分布⁽⁶⁾。

* 工業技術院化学技術研究所主任研究官
ICP Emission Spectrochemical Analysis; Masaaki Kubota
(National Chemical Lab. for Industry, Ibaraki)
1981 年 10 月 28 日受理

ル線強度を測定する。図1では分光器としてポリクロメータ(多チャンネル型)を示したが、このほかに波長走査型のモノクロメータ(単チャンネル型)もある。

図2にプラズマの形状と温度(励起温度)を示した。高周波電流の電流密度は表皮効果のためにプラズマの外周部は大きく、水分を含むキャリアガスが電流密度の小さいプラズマ中心部を通過すると、その部分の温度が一層低下してドーナツ状のプラズマが形成される。図中の斜線で示した高温部は連続スペクトルが強く現われる部分であり分析には利用できない。分析用の観測位置はコイル上15 mmの附近である。

3. 装置関係の研究と問題点

(1) 試料導入系

代表的な噴霧器として、コンセントリック型あるいはクロスフロー型のニュマティックネブライザー、超音波ネブライザーおよび Babinton 型ネブライザーがある。通常の市販装置ではニュマティックネブライザーを噴霧室に結合して試料導入系としている。構造が単純で使いやすいという利点を持つ反面、霧化効率が低い(通常数%以下)、塩濃度の高い溶液を噴霧すると目づまりを生じやすい、試料粘度によって噴霧量が変化する、などの難点がある。目づまりを避ける1つの方策としては、試料を断続的に導入する Injection method がある。Broekaert ら⁽⁷⁾の方法は、500 mm³(500 μL)量の溶液をマイクロピペットで試料カップにとり、ペリスタルポンプでコンセントリックネブライザーに送入する。塩濃度 20 kg/m³(20 mg/mL)までの溶液に適用できるが、通常の連続噴霧法に比べると検出感度は劣る。

超音波ネブライザーは微細な霧を効率よく発生させることができ、脱溶媒装置と組合わせて用いると極めて高い感度を得ることができる⁽⁸⁾。しかしながら試料交換の操作が煩雑なこと、霧発生量の安定性に欠けるという欠点は未だに十分解決されていない。

Babinton 型ネブライザーは、1977 年、Fry ら⁽⁹⁾により原子吸光用ネブライザーとして始めて分析に利用された。約 φ0.6 mm のガス噴出用オリフィスをもった球状または半球状のガラス表面に試料溶液を膜状に流し、オリフィス部分を通過する溶液を高めめの圧力の噴霧ガスで霧化するものである。その後、溶液を流すV字溝がつけられ、オリフィス径を小さくして 1.7×10^{-5} m³/s (1 L/min) 程度のガス流量で噴霧できるように改良されて ICP 発光分析にも使用されるようになった^{(10)~(12)}。溶液の通過するキャピラリーをもたないので、塩濃度の高い試料ばかりでなく微粒子を含有する溶液やスラリー状試料を噴霧するのに適している。霧化効率の改善やメモリー効果の問題が検討課題であろう。図3はキャリアガ

図3 Babinton 型ネブライザーを用いた試料導入系⁽¹³⁾。

ス流量 1.7×10^{-6} m³/s (0.1 L/min) で噴霧できるステンレス製の Babinton 型ネブライザー (オリフィス径 0.1 mm) である。試料の送入にはペリスタルポンプを用いる代わりにアルゴンガスの圧力を利用している。

金属固体や粉体試料導入法の研究は、試料分解の操作を省くことができるという意味で興味ある課題であり、多くの試みがなされている。最近の報告でもアーク放電やレーザー光を用いて試料をエアロゾル化する方法⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾や、黒鉛炉を直接誘導コイル内に挿入する方法⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾などがある。しかしながら、これらの方法では試料の物理的性質やマトリックスによる蒸発量への影響が避けられない。したがって、溶液法に代わり得る可能性は少なく、その用途も特殊な目的の場合に限られよう。

(2) ミニトーチ、水冷トーチなど

ICP の問題点の1つとしてアルゴン消費量の大きい点がしばしば指摘される。プラズマガス流量を減らすためトーチ管を小型化したり水冷する試みが行われ、アルゴンの代わりに窒素を用いる方法も検討されている。

Savage ら⁽¹⁸⁾のミニトーチはトーチ管の大きさを従来のトーチ管より 33% 縮小したもので、電力 1 kW 以下、プラズマガス流量は 1.3×10^{-4} m³/s (8 L/min) で済む。検出感度は通常の ICP と差がないが、プラズマ温度がや

や低く、解離平衡に関係した化学干渉に注意する必要がある⁽¹⁹⁾。水冷トーチに関しては Kornblum ら⁽²⁰⁾、河口ら⁽²¹⁾の報告がある。前者のトーチではプラズマガスを $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (0.9 L/min) にまで減らすことができるが、キャリアガスも $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (0.1 L/min) まで減少させねばならず、検出限界は通常の ICP より 2~3 桁高くなる。後者のトーチの場合プラズマガス流量は $6.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (4 L/min) で、キャリアガス流量は従来型と変わらない。石英管の長さを延長してプラズマへの空気の混入を防ぐことによりバックグラウンドを低下させており、通常の ICP と同じかやや低い検出限界が得られている。

窒素の利用法としては、プラズマガスにアルゴン-窒素混合ガスあるいは窒素のみを用いる場合、およびプラズマガス、補助ガス、キャリアガスのすべてに窒素を用いる場合とがある。窒素はバックグラウンドを低くするが、 N_2 , N_2^+ などの帯スペクトルが 300~450 nm 領域に現われる。また、アルゴン-窒素プラズマや窒素プラズマでは、プラズマ維持にアルゴンプラズマより高い電力を必要とする。Barnes ら⁽²²⁾は電力 1.3 kW で動作できる窒素プラズマを報告しているが、アルゴンプラズマに比べてイオン線強度が弱く、Ca II 393.3 nm を分析線に用いた場合の Ca の検出限界はアルゴンプラズマより 800 倍も高くなっている。一方、Montaser ら⁽²³⁾のアルゴン-10%窒素プラズマは、16 元素についてアルゴンプラズマに匹敵する感度を示しているが、アルゴン消費量節約という面からはあまり意味がないといえる。

(3) 分光測光系

図 1 に示した多チャンネル型のシステムでは、最大数十元素を迅速に同時定量できるが、装置が高価であり、波長設定されているスペクトル線しか使用できないという難点がある。これに対して波長走査型のモノクロメータの場合には、分析所要時間が長くなるものの、任意のスペクトル線を選択できる、近接線やバックグラウンドが観測できる、装置が比較的安価(1000~2000 万円)などの利点がある。この方式ではコンピュータを用いて走査速度の制御やピーク強度の決定、繰返し測定などが行われており⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾、市販装置においてもマイクロコンピュータを内蔵した装置が標準型になってきている。

光電子増倍管を用いない新しい測光系として、イメージ検出器を利用したシステムがある。検出器として、イメージディセクター、SIT (Silicon Intensified Target Tube)、フォトダイオードアレイなどが使用されており、特にフォトダイオードアレイに関しては Horlick ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾によって多くの検討が行わ

れている。イメージ検出器による測光方式では、従来の写真測光法と同様、ある波長域に亘るスペクトル情報を同時に観測することができる。しかしながら現在のところでは分解能や紫外領域での感度が十分でなく、プラズマにおけるスペクトル線強度分布の測定などに利用されているにすぎない。今後検出器の性能が改善されるにつれて実用分析へも適用範囲が広がるものと期待される。

4. プラズマの特性

(1) プラズマパラメータと測定条件の最適化

プラズマの発光特性は高周波電力、プラズマガス流量、補助ガス流量、キャリアガス流量、観測高さなどのプラズマパラメータによって定まる。測定条件を最適化するには SB 比(信号強度/バックグラウンド強度)あるいは SN 比(信号強度/ノイズ)が最大になるようこれらパラメータの値を設定する。ところでプラズマパラメータ間には相互に依存性があり、1つのパラメータだけ変化させても最適条件は決まらない。Ebdon ら⁽²⁸⁾、Terblanche ら⁽²⁹⁾は、条件設定に Simplex optimization を適用すると、短時間で SB 比最大の条件が求められることを示した。この方法は、複数のパラメータを変化させ、図形上で最小の SB 比を示す点を除く操作を SB 比が変わらなくなるまで繰返し、条件を最適化する方法で、Ebdon らは Mn について約 25 回の繰返しで最適条件を決定した。

なお、上記のプラズマパラメータの中でプラズマガス流量と補助ガス流量は他のパラメータに比べてその影響が小さいので、これらを一定に保って残りの 3つのパラメータで最適化しても実用上はほぼ問題がない。この場合は図 4 に示すような 3 次元図形で表わした方がパラメータ間の相互関係を把握しやすい。図中の BEC (Back-

図 4 Al I 396.15 nm 線の S/B 比, BEC に対する高周波電力, 観測高さ, キャリヤガス流量の影響⁽³⁰⁾。

ground Equivalent Concentration)は、ある元素の信号強度がバックグラウンド強度と等しくなる時のその元素の濃度であり、この値が小さいほど検出限界は低いことになる。通常 BEC の 1/100 程度の濃度が検出限界に相当する。

(2) 温度と電子密度

ICP の温度としては、コイル上 15 mm 附近において、気体温度 3000~4000 K (OH 回転温度), 5000~6000 K (ドップラー幅より), 励起温度 5500~7000 K, 電子温度およびイオン化温度 > 7500 K, の値が報告されている。これら 4 種の温度間に見られる大きな差は、プラズマが熱平衡状態にないことを示している。図 5 は半径方向における Ar の励起温度と OH 回転温度分布の測定例である。キャリアガスを流すことにより、中心軸近くで温度の低下する様子が認められる。

図5 プラズマ半径方向の Ar 励起温度分布と OH 回転温度分布⁽³¹⁾

A: ● キャリヤガス 0 cm³/s コイル上 12 mm
 ○ 22.7 cm³/s 3.75 mm
 ○ 22.7 cm³/s 7.50 mm
 B: □ キャリヤガス 75 cm³/s コイル上 7.50 mm
 ▽ 75 cm³/s 12 mm

イオン化温度に対するキャリアガス流量や水分の影響が検討されている⁽³²⁾。また、プラズマの空間分布に関する研究は多く、最近では軸方向強度分布に対するマトリックス成分の影響⁽³³⁾、励起温度と OH 回転温度の軸方向分布⁽³⁴⁾、半径方向の温度およびガス流速分布に関する計算値と実測値の比較⁽³⁵⁾などの報告がある。

電子密度はシュタルク広がりあるいは連続スペクトル強度から計算することができる。H β 線のシュタルク広がりから求めた結果によると $10^{21} \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ($10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) である⁽³¹⁾⁽³²⁾。この値は直流アークプラズマより約 1 桁大きく、スパーク放電の電子密度に近い。電子密度は Saha の式を用いてイオン線・中性線の強度比から

求めることもできるが、イオン線強度が平衡値より高いため得られる密度は低めとなる。

(3) 励起機構

ICP ではアルカリ元素の存在によるスペクトル線強度への影響(イオン化干渉)が小さく、また、直流アークプラズマに比較して原子線に対するイオン線の強度比が大きい。この現象を説明するためにペニングイオン化機構に基づく考え方が提案されている。すなわち、原子 X のイオン化エネルギーが準安定アルゴン原子 Ar^m の励起エネルギー ($18.5 \times 10^{-19} \text{ J}$ (11.55 eV), $18.8 \times 10^{-19} \text{ J}$ (11.72 eV)) より大きい時、ペニング効果によって

の反応を生じ、X はイオン化される。この場合 Ar^m は他の原子をイオン化する ionizer として働くが、それ自身は

なる反応によりイオン化される成分 ionizant となる。Ar のイオン化電位と Ar^m の励起準位との差は $6.7 \times 10^{-19} \text{ J}$ (4.21 eV) なので、低イオン化電位物質 Ar^m がプラズマ中に多量存在して緩衝剤として作用するものと考え⁽³⁶⁾。この考え方は、イオン状態の overpopulation や高い電子密度を無理なく説明できるが、Ar^m の密度 (10^{20} m^{-3} と推定されているがこの値は大きすぎる可能性がある) や寿命などについての実証が必要である。電子衝撃が励起とイオン化を支配する主要因とする推論⁽³²⁾もあり、一方、Ar^m の密度分布の測定⁽³⁷⁾も行われているので、今後ペニングイオン化説の妥当性をめぐって議論が盛んになるものと思われる。

5. 鉄鋼分析への適用と問題点

(1) 感度と精度

ICP 分析法の広い適用分野の中でも鉄鋼分析は最も普及の著しい分野である。製鉄所における湿式化学分析の作業能率は、カントバック分析や蛍光 X 線分析に比べて極めて悪く、従来より分析作業の省力化と迅速化が求められてきた。ICP 分析法はこの要求に十分こたえ得る方法であったといえる。ICP 分析法の特長の中でも、多元素同時定量性ならびに Zr, V, W などの耐火性元素と希土類元素に対する高感度性は、原子吸光分析法にない利点であり、省力化と迅速化につながる利点として鉄鋼分析では特に重要な意義を持っている。

表 1 に Al, Ce など 12 元素について Fe が共存する場合としない場合とで検出限界を比較した。Fe が共存すると検出限界はわずかながら高めになる。なお、水溶液での検出限界としてはこの表の値より 1 桁低い値も報告されているが、各元素ごとに測定条件を最適化し、試料導入に超音波ネブライザーを用いている場合が多いの

表 1 水溶液 (Fe 共存せず) および 0.5%Fe 溶液での検出限界比較⁽³⁸⁾.

元素	波長 (nm)	検 出 限 界			定量下限* (in Fe, 質量%)
		H ₂ O 溶液 (g/m ³)	0.5%Fe 溶液 (g/m ³)	(質量%)	
Al	396.1	0.002	0.004	0.00008	0.0004
Ce	456.2	0.007	0.013	0.0003	0.0015
Cr	357.8	0.001	0.002	0.00004	0.0002
Cu	324.7	0.001	0.0003	0.000006	0.00003
La	398.8	0.003	0.003	0.00007	0.0004
Mn	403.0	0.003	0.003	0.00007	0.0004
Ni	351.5	0.06	0.07	0.001	0.005
Nb	405.8	0.01	0.02	0.0004	0.002
Pb	405.7	0.01	0.01	0.0002	0.001
Pr	417.9	0.008	0.01	0.0002	0.001
W	400.8	0.002	0.003	0.00006	0.0003
Zr	349.6	0.02	0.02	0.0005	0.002

* 0.5%Fe 溶液での検出限界×5

で、実用上は表 1 の数値を参考にした方がよい。鉄鋼試料の ICP 分析で感度が不足するのは、As, Bi, Sb, Se, Sn, Zn などの微量不純物元素である。これらの元素の多くは原子吸光法に比較して感度が劣るので、単元素分析であればあえて ICP を利用する必要はない。As, Sn に関しては、真空紫外領域のスペクトル (As 189.04 nm, Sn 189.99 nm) を使用して感度の向上をはかる試みもなされている⁽³⁹⁾。真空紫外部のスペクトルとしては、これらの元素以外にも P, B, Hg, S, I, Br について利用が検討されている⁽⁴⁰⁾。特に P, B, S は鉄鋼分析に関係する元素として興味深い。

As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te の分析には試料導入に水素化物生成反応を利用する方法もある。この方法は水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を用いて水素化物を生成させ、溶液中から気体として分離させるもので、原子吸光分析法ですすでに一般的方法となっている。ICP 分析への適用にあたって、酸濃度、NaBH₄ 濃度、プラズマパラメータの影響⁽⁴¹⁾や、元素回収率と共存物質濃度との関係⁽⁴²⁾が詳細に検討されており、低合金鋼やアルミニウム中の Sn の定量を行った報告⁽⁴³⁾もある。表 2 に

見るように、ニュマティックネブライザーによる通常の試料導入の場合に比較して 1 桁以上検出限界が低くなっており、原子吸光法の感度にはほぼ匹敵している。なお、検量線の直線域が広いという点で原子吸光法より有利である。

分析精度は短時間での繰り返し精度によって表わされる。この値は検出限界付近では通常数十%に達するが、検出限界の 10 倍の濃度の場合 3~5% となり、100 倍の濃度では 0.5~1% となる。鉄鋼関係の分析室では溶液試料のセットからデータの出力まで完全自動化されたシステムを連続運転するケースが多く、短時間精度のほかに長時間の安定性が併せて重要になる。長時間安定度は、主としてネブライザーの噴霧状態や高周波電力、ガス流量などの経時変化によって影響を受ける。この影響は内標準法を用いることにより減少させ得るが、分光測定系に起因する信号強度の変動は補正されずに残る。したがって、一定時間ごとに標準化を行わなければならない。高濃度溶液を噴霧した場合にも、ネブライザーの噴霧量の変化のほかにメモリー効果の恐れもあり、標準溶液やブランク溶液による検量線のチェックが必要である。

(2) 共存物質の影響

共存物質の影響いわゆる干渉現象を要因別に分類すると次のようになる。

(a) 試料導入過程に起因するもの——溶液の粘度、表面張力などの変化による噴霧量や霧の粒径、粒度分布の変化

(b) プラズマ中での現象に起因するもの——化学的要因として難解離性化合物の生成、物理的要因としてプラズマ温度、電子密度の変化によるイオン化平衡や制動放射・再結合放射 (バックグラウンド発光) の変化

(c) 分光測光過程に起因するもの——妨害線の影響、迷光、バックグラウンドの変化

試料分解酸による分析線強度への影響は (a), (b) の要因によるが、特に (a) の影響が大きいと考えられる。Al の発光強度に対する各種分解酸と濃度の影響を図 6 に示した。この測定結果に見られるように、一般に酸濃度が

表 2 水素化物生成—ICP 発光法による検出限界と検量線直線域 (mg/m³) .

元 素	Thompson ら ⁽⁴¹⁾		Wolnik ら ⁽⁴⁴⁾	ニュマティックネブライザー ICP ⁽⁴⁴⁾	原子吸光法 ⁽⁴⁵⁾	
	検出限界	検量線直線域 の 上 限	検 出 限 界	検 出 限 界	検出限界	検量線直線域 の 上 限
As	0.8	800	3	20	0.8	20
Bi	0.8	500	0.9	40	0.2	50
Ge	—	—	20	200	500	—
Se	0.8	800	0.5	20	1.8	200
Sb	1.0	1500	0.7	20	0.5	50
Te	1.0	250	0.7	20	1.5	200

図6 Al I 396.15 nm 線およびバックグラウンドの強度に与える酸の影響⁽⁴⁶⁾
○HCl, ○HNO₃, △HClO₄, □H₂SO₄, ●H₃PO₄

増大するにつれてスペクトル線強度は減少し、その傾向は硫酸、磷酸において著しい。

抽出分離残さや鉄鉱石の処理には Na₂S₂O₇, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ などの融解剤を使用するため、多量の Na がプラズマ中に導入される。すでに述べたように、イオン化平衡への影響は比較的少ないが正確度への影響を完全に無視できるわけではない。標準溶液のマトリックス成分濃度を試料溶液のそれと等しくおくことが必要である。ネブライザーやトーチ管先端での目づまりを避けるためにはできるだけ少量で済む融解剤を使用することが望ましい。

内標準法は主として(a)の影響を消去する方法として有用であるが、スペクトル線の種別(原子線、イオン線)が分析線と内標準線との間で異なる場合や、励起電位に大きな差がある場合には、プラズマの励起条件の変動による影響を受けやすくなり、分析値の正確度を低下させる恐れがある。内標準元素として Y が最も好ましいとの報告⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾がある。

鉄鋼の主要成分元素である Fe, Cr, Co, V, Mo などのスペクトル線は、他の分析元素のスペクトル線に対して妨害線となりやすい。分光干渉による分析値への影響を補正するために、鉄鋼中 Al, As, Co など 15 元素のスペクトル線について、妨害元素ごとに補正係数が測定されている⁽⁴⁹⁾。最近 ICP 分析用にスペクトル線相対強度や近接線を示した波長表⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾が出版された。実用分析上利用価値は高い。

(3) 試料分解法

ICP で同時定量できる元素数は装置上数十元素まで可能であるが、現実には試料分解法によって制限を受け

る。多元素同時定量用の試料分解法の研究は、鉄鋼分析においてとりわけ重要な課題である。また、分析操作の中で試料処理の過程のみ自動化が遅れていて、ICP 分析法の迅速性に適合しないという問題点もある。試料の秤量からデータ出力まで全行程の自動化が望まれる。

鋼試料の分解酸としては、Cr, Cu など 7 元素の同時処理に HCl + HNO₃ + HClO₄⁽⁵²⁾, Si, Mn, 可溶性 Al など 12 元素に HCl(1+2) + H₂O₂(15%)⁽⁴⁸⁾, Al, Ce, Cr など 12 元素に HCl(1+1) + HNO₃⁽³⁸⁾, Si, Mn, Ni など 12 元素に王水(不溶解残さは Na₂CO₃ + H₃PO₃ 処理)⁽⁵³⁾が使用されており、抽出分離残さ中の Nb, Cr, Fe, Mo, Mn に対しては Na₂S₂O₇ で融解後 20% 酒石酸溶液で抽出する方法⁽⁵⁴⁾が報告されている。なお、Si に関しては、Ti や Nb などの不溶解残さを HF-HNO₃ 処理した場合のネブライザー、トーチ管侵食による Si のブランク値、1% 以上の高い素試料におけるけい酸の析出などに留意しなければならない。

スラグや鉄鉱石の分析においては融解剤の選択が最大の検討課題である。融解操作の容易性、融解時間、不純物濃度などを考慮するとともに、(2)で述べたように干渉やネブライザーの目づまりに対する注意が必要である。ICP の利点を生かすためには、SiO₂ を含めて数種の酸化物を同時定量することが好ましく、通常は Na₂CO₃ または Na₂CO₃ + K₂CO₃, Na₂CO₃ + Na₂B₄O₇ などが融解剤として使われている。遠藤ら⁽⁵⁵⁾は鉄鉱石の分析のため、6 種類の融解剤を比較検討し、作業性を考慮して Na₂CO₃ + Na₂B₄O₇ の等量混合剤を使用している。

6. お わ り に

ICP 発光分析について最近の研究と問題点を紹介した。この方法は我が国では始め大学や国公立の研究機関に導入されたが、ここ数年来鉄鋼業を始めとする民間企業の分析現場での普及がめざましく、すでに百数十台をこえる装置が稼動しているといわれる。現場におけるユーザーが増加した結果、より具体的な問題について詳細な議論が要求される時期をむかえている。ICP は分析作業の迅速化・省力化の点で確かに有用ではあるが、目的や利用面を広げすぎると本来の利点を損なうことにもなる。原子吸光分析法、蛍光 X 線分析法などを併用しながら、ICP 分析法の特長を生かした使い方をすることが大切と思われる。

文 献

- (1) S. Greenfield, I. L. Jones and C. T. Berry : Analyst, **89**(1964), 713.
- (2) R. H. Wendt and V. A. Fassel : Anal. Chem., **37**(1965), 920.
- (3) V. A. Fassel and R. N. Kniseley : Anal. Chem., **46**(1974), 1110 A and 1155 A.

- (4) 河口広司：分光研究, **27** (1978), 387.
(5) 不破敬一郎, 原口紘栄編：化学の領域増刊 127 号, ICP 発光分析, 南江堂, (1980).
(6) 日本分光学会：第 17 回夏期セミナーテキスト, ICP 発光分光分析, (1981).
(7) J.A.C.Broekaert and F.Leis : Anal. Chim. Acta, **109** (1979), 73.
(8) 例えば S.S.Berman, J.W.McLaren and S.N.Willie : Anal. Chem., **52** (1980), 488.
(9) R.C.Fry and M.B.Denton : Anal. Chem., **49** (1977), 1413.
(10) R.F.Suddendorf and K.W.Boyer : Anal.Chem., **50** (1978), 1769.
(11) J.F.Wolcott and C.B.Sobel : Appl.Spectrosc., **32** (1978), 591.
(12) Bo Thelin : Analyst, **106** (1981), 54.
(13) P.A.M.Ripson and L.de Galan : Spectrochim. Acta, **36B** (1981), 71.
(14) K.Ohls and D.Sommer : Z.Anal. Chem., **296** (1979), 241.
(15) M. Thompson, J.E.Goulter and F.Sieper : Analyst, **106** (1981), 32.
(16) E.D.Salin and G.Horlick : Anal. Chem., **51** (1979), 2284.
(17) D.Sommer and K.Ohls : Z.Anal. Chem., **304** (1980), 97.
(18) R.N.Savage and G.M.Hieftje : Anal.Chem., **51** (1979), 408.
(19) R.N.Savage and G.M.Hieftje : Anal.Chem., **52** (1980), 1267.
(20) G.R.Kornblum, W.V. der Waa and L.de Galan : Anal. Chem., **51** (1979), 2378.
(21) H.Kawaguchi, T.Ito, S.Rubi and A.Mizuike : Anal. Chem., **52** (1980), 2440.
(22) R.M.Barnes and G.A.Meyer : Anal. Chem., **52** (1980), 1523.
(23) A.Montaser and J.Mortazavi : Anal.Chem., **52** (1980), 255.
(24) T.Catterick and D.A.Hickman : Analyst, **104** (1979), 516.
(25) M.A.Floyd, V.A.Fassel, R.K.Winge, J.M.Katzenberger and A.P.D'Silva : Anal. Chem., **52** (1980), 431.
(26) K.R.Betty and G.Horlick : Appl. Spectrosc., **32** (1978), 31.
(27) E.D.Salin and G.Horlick : Anal. Chem., **52** (1980), 1578.
(28) L.Ebdon, M.R.Cave and D.J.Mowthorpe : Anal. Chim. Acta, **115** (1980), 179.
(29) S.P.Terblanche, K.Visser and P.B.Zeeman : Spectrochim. Acta, **36B** (1981), 293.
(30) 今井 寛：文献(6)p.20.
(31) G.R.Kornblum and L.de Galan : Spectrochim. Acta, **32B** (1977), 71.
(32) J.F.Alder, R.M.Bombelka and G.F.Kirkbright : Spectrochim. Acta, **35B** (1980), 163.
(33) H.Kawaguchi, T.Ito, K.Ota and A.Mizuike : Spectrochim. Acta, **35B** (1980), 199.
(34) H.Kawaguchi, T.Ito and A.Mizuike : Spectrochim. Acta, **36B** (1981), 365.
(35) R.M.Barnes and R.G.Schleicher : Spectrochim. Acta, **36B** (1981), 81.
(36) P.W.J.M.Boumans and F.J.de Boer : Spectrochim. Acta, **32B** (1977), 365.
(37) H.Uchida, K.Tanabe, Y.Nojiri, H.Haraguchi and K.Fuwa : Spectrochim. Acta, **36B** (1981), 711.
(38) C.C.Butler, R.N.Kniseley and V.A.Fassel : Anal. Chem., **47** (1975), 825.
(39) T.Hayakawa, F.Kikui and S.Ikeda : 9th ICAS/XXII CSI Abstracts, (1981), 29.
(40) Y.Omori, T.Masuda, S.Asada and S.Imai : 9th ICAS/XXII CSI Abstracts, (1981), 31.
(41) M. Thompson, B.Pahlavanpour, S.J. Walton and G.F.Kirkbright : Analyst, **103** (1978), 568.
(42) M. Thompson, B.Pahlavanpour, S.J. Walton and G.F.Kirkbright : Analyst, **103** (1978), 705.
(43) D.Sommer, K.Ohls and A.Koch : Z.Anal.Chem., **306** (1981), 372.
(44) K.A.Wolnik, F.L.Fricke, M.H.Hahn and J.A.Caruso : Anal. Chem., **53** (1981), 1030.
(45) K.C.Thompson and D.R.Thomerson : Analyst, **99** (1974), 595.
(46) 遠藤芳秀, 斎藤啓二, 中原悠紀：鉄と鋼, **64** (1978), 117.
(47) 遠藤芳秀, 坂尾則隆：日本鉄鋼協会第 101 回講演大会講演要旨集 I, (1981), 383.
(48) 柴田 勉：文献(6)p.43.
(49) A.F.Ward and L.F.Marciello : Anal.Chem., **51** (1979), 2264.
(50) M.L.Parsons, A.Forster and D.Anderson : *An Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectrometry*, Plenum Press, New York, (1980).
(51) P.W.J.M.Boumans : *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Vol.1 & 2, Pergamon Press, Oxford, (1980).
(52) 遠藤芳秀, 坂尾則隆：A & R, **17** (1979), 105.
(53) 田中 勇, 田原貞夫, 大槻 孝, 佐藤公隆, 松本龍太郎：分析化学, **28** (1979), 371.
(54) F.Kurosawa, I.Tanaka, K.Sato and T.Otsuki : Spectrochim. Acta, **36B** (1981), 727.
(55) 遠藤芳秀, 坂尾則隆：鉄と鋼, **66** (1980), 1395.