

論文

ICP 発光分析法による石灰石中少量および微量成分定量の際の
非スペクトル性主成分干渉挙動上本道久*¹⁾Non-spectral matrix interferences with determination of minor and trace elements in limestone
by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Michihisa UEMOTO

Abstract Non-spectral matrix interferences with determination of minor and trace elements in limestone by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) have been investigated. Limestone contains calcium in a major quantity, which is one of the most potent elements causing matrix effects. A direct nebulization technique was used after digesting samples with acids. Eliminating spectral interferences, minor amounts of iron, aluminum, magnesium, and phosphorus and trace ones of manganese, zinc, copper, cadmium, lead, chromium, and vanadium were determined through the use of a calibration method with a matrix matching procedure. They were also determined without matrix matching one for comparison, and furthermore internal standard methods were investigated. The analytical values were elucidated in view of the spectral lines measured, where signal enhancements were observed for all kinds of elements when atomic lines were selected, its attenuation occurred when ionic ones were selected. This suggests that high energy ionic lines were attenuated, whereas low energy atomic lines were enhanced in the presence of calcium. As the interference behavior is still obscure, matrix matching procedure seems indispensable for complete removal of the matrix effect.

Keywords ICP-AES, Matrix, Interference, Calcium, Limestone

1. 緒言

誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; ICP-AES)は、熱解離により生じた自由原子の外殻電子のエネルギー準位間の遷移に伴う、電磁波の発光現象を利用した紫外～可視領域の分光分析法のひとつである。無電極放電により形成された高温の物理炎であるアルゴンプラズマは、自己吸収の少ないドーナツ型構造によりダイナミックレンジが広い、良好な熱解離・原子励起により多くの元素が ppm ($\mu\text{g cm}^{-3}$)-sub ppm の濃度域で測定可能である、など数々の利点を有しており、幅広い分野に普及している代表的な無機定量分析法と言えよう。装置のハードウェアの進歩も目覚ましく、目的に合わせて装置をあたえることが推奨されている¹⁾。材料科学分野においても、不純微量成分定量による材料の純度評価や添加成分の定量による材料物性評価、ひいては新材料創製にとって不可欠な化学計測手法と言える。

このような特長を有する ICP-AES であるが、精確な定量のためには、原子スペクトル分析共通の課題としての共存主成分（マトリックス）による干渉挙動の把握が不可欠である。マトリックス組成および濃度は試料により大きく異なるが、水質（特に淡水）分析^{2, 3)}の試料ではその濃度は比較的小さく、生体試料では、有機物分解後に中程度の濃度のアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素がマトリックスを構成するのに対し、工業材料に関わる試料では、マトリックス濃度は一般に高くしかも多彩である。マトリックスによるスペクトル干渉については、高分解能分光器の使用により、あるいは真空紫外域における代替波長の探索により、ある程度の低減は可能である。また物理干渉についても、単独であれば内標準法により比較的容易に抑制できる。しかしマトリックスによる非スペクトル性の干渉については抑制は一般に困難で、主成分濃度を試料に合致させた標準溶液を調製することによる検量線法（マトリックスマッチング法）あるいは標準添加法に拠らねばならない。またその干渉の程度をマトリックスパターン毎に把握して、場合によ

*¹⁾ 材料技術グループ

っては操作パラメーターを最適化することが必要になる⁴⁾。非スペクトル性のマトリックス干渉に関する報告のほとんどは、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素などの容易にイオン化する元素(easily ionizable element; EIE)についての検討⁵⁾であるが、なかでもカルシウムは地質試料の主要成分のなかでは解離エネルギーが比較的大きく干渉の程度が著しいことが知られており、アキシヤルビューイング（軸方向測光）による新しい検討例も見られる^{6, 7)}。本研究では、実試料である石灰石中の少量および微量成分元素の定量を通して、主成分であるカルシウムの干渉挙動を調べた。

2. 実験

2.1 ICP 発光分析装置

使用したICP-AESのハードウェアの概要と操作条件をTable 1に示す。本機種は、エシエル分光器とプリズムによりアパーチャープレートに二次元に展開された発光線を、検出器が逐次走査する固定光学方式で、高分解能と波長位置の信頼性という相反する要素をほどよく均衡させた特徴を持つ機種である。

Table 1 Instrument description and standard operating conditions.

ICP-AES instrument	Leeman Labs.,PS-1000UV
RF Power	1.0 kW at 40.68 MHz
Torch	Fassel Type
Gas Flow Rate	
Coolant	12 l min ⁻¹
Auxiliary	0 l min ⁻¹
Nebulizer	Hildebrand Grid
Gas pressure applied to the grid	40 psi(pound-force per squared inch) which corresponds to 2.8x10 ⁵ Pa
Spray chamber	Scott double-pass type
Solution delivery	c.a. 1.2 ml min ⁻¹
Spectrometer	Modified Czerny-Turner mounting with echelle grating and prism, fixed optics
Focal length	0.75 m
Resolution	0.0075 nm at 200 nm
Slit width	60 mm (entrance) 30 mm (exit)
Viewing height	3-4 mm above the load coil
Viewing type	radial position

2.2 試料処理および定量

岩手県盛岡市南部産出の石灰石（粉末状）を試料とした。本試料は工業技術連絡会議物質工学連合部会分析

科会（現産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会）第37回分析技術共同研究(1994年度)で分析試料に選定された。混酸による加熱溶解を基本とするオーソドックスな前処理法⁸⁾を選択したが、ICP-AESによる測定を考慮して一部硝酸を多用する手順に変更した。ケイ素については、不溶残渣のフッ酸処理による重量法を用いた。実施した前処理のスキームをFig. 1に示す。硫黄については、JISと同一の塩素酸カリウムと硝酸による分解法を経たのち、ICP-AESで真空紫外域の発光線を測定した。硫黄定量の前処理スキームをFig. 2に示す。なお硫黄については測定前に予め分光器内を窒素ガスでパージする必要があり、本機種では特殊条件下の測定となるためマトリックス挙動の検討対象としなかった。

多量成分のカルシウムの定量については希釈して単純検量線法によった。少量・微量成分は次節に示すマトリックスマッチング法によった。硫黄については標準添加法によった。

2.3 干渉挙動の測定

Fig. 1の処理法に従って三連にて調製した試料溶液を装置に直接噴霧導入して測定を行った。測定方法は以下の4方法にて測定した。①カルシウムのマトリックスマッチングを伴う検量線法②マトリックスマッチングを伴わない検量線法③マトリックスマッチングを伴わない内標準法(Au I 242.795 nmを内標準用分析線として使用)④マトリックスマッチングを伴わない内標準法(Au I 197.819 nmを内標準用分析線として使用)。マトリックスマッチング用カルシウムは和光純薬製炭酸カルシウム（特級、沈降性）を使用した。マグネシウムおよび亜鉛のコンタミネーションが認められたため補正を行った。一連の測定におけるマトリックスとしてのカルシウム濃度は5.9 mg cm⁻³であった。全ての分析線について、予めスペクトルを実測して分光干渉のない波長であることを確認した上で、ピークの両側または片側にバックグラウンド波長を設定した。

3 結果と考察

試料の分析値および分析分科会分析技術共同研究における平均値と標準偏差⁹⁾をTable 2に示す。地質試料である石灰石は、その主成分および少量成分の含量を酸化物換算で表示することが通例となっている。後者の値は著者も含めた複数の参加機関（統計処理数は元素によって異なるが、6-52であった）による平均値で真値を表すものではないが、標準偏差を考慮すると両者は概ね一致していると言える。なお、Table 2は測定可能な全成分の定量であり、残部は強熱減量分である。

干渉挙動について、それぞれの測定法で得られた分析値を元素および分析線毎に示す。カルシウムのマトリッ

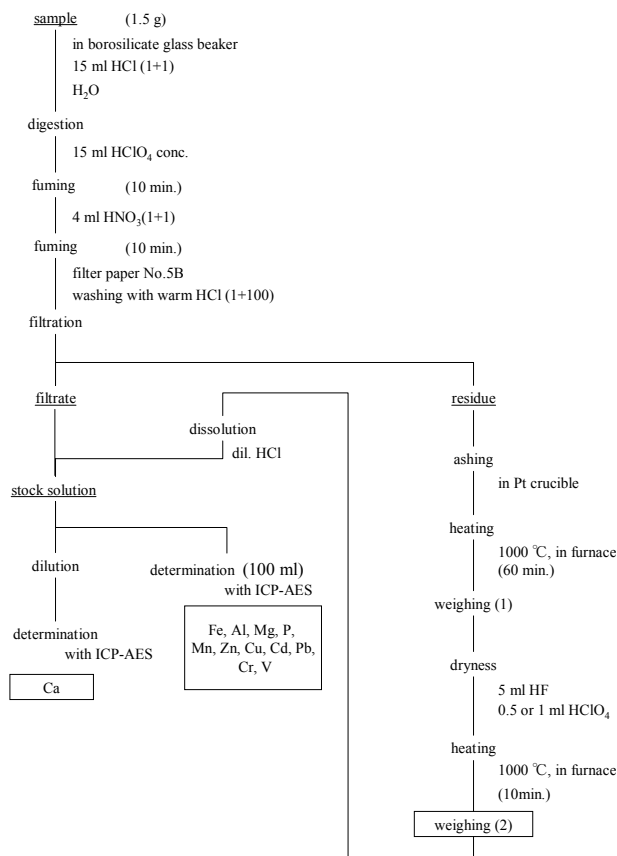


Fig.1 Analytical Procedure for determination of major, minor, and trace elements in limestone.

クスマッチングを伴う検量線法で得られた分析値を Table 3 に示す。同様にマトリックスマッチングを伴わない検量線法での結果を Table 4 に示す。更に、マトリックスマッチングを伴わない内標準法で金を内標準とし、その分析線に Au I 242.795 nm を用いた場合の結果を Table 5 に、同じく金を内標準とし、その分析線に Au I 197.819 nm を用いた場合の結果を Table 6 に示す。それらの分析値の変動度合（相対感度）を、マトリックスマッチングを伴う検量線法で得られた分析値との比として Table 7 に示す。なお銅、鉛、クロム、バナジウムは発光強度が弱いため変動度合の振れ幅が大きく、不合理な数値を示したことから、考察対象から除外した。亜鉛を例外とすると、イオン線の変動度合は 0.74~0.88、原子線のそれらは 1.12~1.25 とほぼ一定であった。

本結果は次のように考察することができる。単純検量線法でも内標準法でも変動度合にほぼ変わらないことから、本干渉挙動の主体は果たして物理干渉ではないことがわかる。また内標準である金の分析線の波長にも依存しない。この非スペクトル性の干渉は、マトリックスであるカルシウムの励起にプラズマのエネルギーが消費

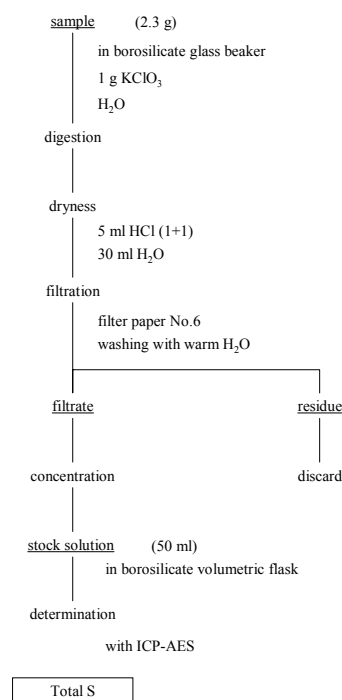


Fig.2 Analytical Procedure for determination of total sulfur in limestone.

されることに起因していると考えられる。元来は、EIE の大過剰の共存によって、プラズマの下部では原子線およびイオン線の増感が、上部では両者の減感が起こり、その間に増感から減感に転ずる位置、いわゆるクロスオーバーポイントがあることが指摘されてきた⁵⁾。しかし本研究では原子線とイオン線の変動度合が異なったことから、やはりそれぞれの元素の励起に要するエネルギーを考慮した方が妥当であり、原子線であれば励起エネルギーに対して、イオン線であればイオン化エネルギーと励起エネルギーの和に対して変動度合をプロットすると相関が見られたとする報告¹⁰⁾もある。更にアキシアルビューイングでは、元素や発光線の種類によらずほぼ減感を示すラディアルビューイング（動径方向測光）とは異なり、増感の場合も観測されており⁷⁾、干渉挙動の考察は未だに検討の域を出ていない。本結果からは、測光位置が発光強度ひいては干渉度合いに影響するものの、原子線とイオン線では励起に要するエネルギーが異なることから、前者ではイオン化干渉が抑制されて増感に、後者はイオン化率が低下して減感に転じたと考えることは妥当であろう。

Table 2 Analytical results of all components in limestone

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Total-S
this work	54.7	0.69	0.16	0.21	0.38	0.014	0.0044
the average* (m±S.D.)	54.8±0.7	0.64±0.06	0.14±0.01	0.26±0.07	0.36±0.04	0.007±0.002	0.004±0.003
						(unit; mass fraction(%))	
	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	Cr	V
this work	27	25	1.2	1.0	0.9	1.9	5.3
the average* (m±S.D.)	24±3	13±6	1.9±1.2	0.6±0.2	0.54±0.05	1.6±0.8	2.2±0.5
						(unit; mass fraction(ppm))	

*The average values are obtained from the interlaboratory collaborative testing

Table 3 Analyses of minor and trace components in limestone using the matrix-matching calibration method.

element	atomic/ionic*	λ /nm	run			average	RSD (%)
			1st	2nd	3rd		
(minor components in the unit of mgg ⁻¹)							
Fe	II	259.940	1.09	1.10	1.10	1.10	0.5
Fe	II	238.204	1.10	1.10	1.08	1.10	1.2
Al	I	308.215	1.07	1.11	1.07	1.08	2.2
Mg	II	279.553	2.35	2.35	2.43	2.38	1.9
P	I	213.618	0.062	0.059	negative	0.061	4.4
(trace components in the unit of μgg ⁻¹)							
Mn	II	257.610	31.9	25.8	28.1	28.6	11
Zn	I	213.856	24.3	15.9	25.8	22.0	24
Cu	I	324.754	1.4	0.9	negative	1.2	26
Cd	II	214.438	0.9	1.1	1.2	1.0	18
Pb	II	220.353	0.3	1.4	negative	0.8	97
Cr	II	206.149	1.9	1.9	negative	1.9	2
V	II	309.311	5.3	5.3	4.9	5.2	4

*I and II denote atomic and ionic emission lines respectively.

Table 4 Analyses of minor and trace components in limestone using a simple calibration method without matrix matching.

element	run			average	RSD (%)
	1st	2nd	3rd		
(minor components in the unit of mgg ⁻¹)					
Fe	0.90	0.90	0.90	0.90	0.4
Fe	0.89	0.90	0.92	0.90	1.6
Al	1.24	1.27	1.22	1.25	2.0
Mg	1.91	1.92	1.97	1.94	1.5
P	0.075	0.074	negative	0.075	1.0
(trace components in the unit of μgg ⁻¹)					
Mn	27.0	22.2	23.3	24.1	10
Zn	20.8	13.0	22.3	18.7	27
Cu	negative	negative	2.4	2.4	-
Cd	0.7	0.8	1.1	0.8	25
Pb	0.1	0.1	negative	0.1	0
Cr	3.5	2.6	2.1	2.7	26
V	2.2	1.3	1.4	1.6	29

All analytical lines were identical to those listed in Table 3.

Table5 Analyses of minor and trace components in limestone using an internal standard method measuring a line of Au (Au I 242.795).

element	run			average	RSD (%)
	1st	2nd	3rd		
(minor components in the unit of mgg^{-1})					
Fe	0.90	0.90	0.91	0.90	0.8
Fe	0.88	0.92	0.94	0.91	3.0
Al	1.23	1.27	1.15	1.22	5.4
Mg	1.89	1.92	1.94	1.92	1.4
P	0.071	0.074	negative	0.073	2.7
(trace components in the unit of μgg^{-1})					
Mn	26.8	22.4	23.8	24.3	9
Zn	20.7	13.9	22.4	19.0	24
Cu	negative	negative	3.1	3.1	-
Cd	0.6	0.8	1.2	0.9	37
Pb	2.6	1.7	2.1	2.1	20
Cr	2.4	2.7	1.7	2.3	22
V	1.7	1.1	1.4	1.4	23

All analytical lines were identical to those listed in Table 3.

Table6 Analyses of minor and trace components in limestone using an internal standard method measuring a line of Au (Au I 197.819).

element	run			average	RSD (%)
	1st	2nd	3rd		
(minor components in the unit of mgg^{-1})					
Fe	0.90	0.91	0.91	0.91	0.5
Fe	0.88	0.90	0.90	0.90	1.3
Al	1.36	1.42	1.28	1.35	5.0
Mg	1.87	1.94	1.93	1.91	1.8
P	0.077	0.074	negative	0.075	3.1
(trace components in the unit of μgg^{-1})					
Mn	26.1	21.7	22.3	23.4	10
Zn	21.4	14.2	22.5	19.3	23
Cu	negative	negative	3.4	3.4	-
Cd	0.5	0.8	1.0	0.8	31
Pb	2.6	1.4	1.7	1.9	30
Cr	3.2	2.8	2.4	2.8	15
V	2.0	1.2	1.8	1.6	25

All analytical lines were identical to those listed in Table 3.

4 結言

本研究は、カルシウムをマトリックスとする試料における非スペクトル性干渉挙動について、実試料の定量を通して考察を加えようとしたものであったが、充分な知見を得るには、プラズマ条件の変動に伴う影響や、マトリックスとして同族元素を用いた系統的な解析が更に必要と思われる。本研究を上記観点から更に発展させて、主成分共存下でもマッチングを要しない、測定対象元素のみから成る単純な標準溶液調製

が可能になれば、原子スペクトル分析における定量操作は著しく簡素化される。しかし非スペクトル性主成分干渉挙動は非常に多彩であり、現段階では無機化学的観点に基づいた指針を得るには至っていない。高純度試薬を用いたマトリックスマッチングまたは標準添加法による確な定量操作を実施しつつ、ハードウェアに対応したケーススタディとして知見を蓄積していくことが肝要であろう。

Table7 Comparison of the data expressed as the ratios of the each different set of analytical values over those with matrix-matching method.

element	atomic/ionic	(simple calibration)/ (MM*)	(IS**, Au I 242.795 nm)/ (MM*)	(IS**, Au I 197.819 nm)/ (MM*)
Fe	II	0.82	0.82	0.83
Fe	II	0.82	0.83	0.82
Al	I	1.15	1.12	1.25
Mg	II	0.81	0.81	0.81
P	I	1.23	1.20	1.25
Mn	II	0.84	0.85	0.82
Zn	I	0.85	0.86	0.88
Cu	I	2.00	2.58	2.83
Cd	II	0.81	0.83	0.74
Pb	II	0.16	2.57	2.32
Cr	II	1.42	1.19	1.46
V	II	0.31	0.27	0.32

*MM; matrix-matching calibration method

**IS; internal standard method

参考文献

- 1) 上本道久：ICP 発光分析装置のうまい使い方，微量金属分析技術（技術情報協会，2005）p.65-82.
- 2) 上本道久：工業用水，No.541, 40 (2003).
- 3) 上本道久：工業用水，No.542, 38 (2003).
- 4) 上本道久，越村英雄：東京都立工業技術センター研究報告，23, 81 (1994).
- 5) M. W. Blades and G. Horlick: Spectrochim. Acta, Part B, 36, 881 (1981).
- 6) I. B. Brenner, Z. Zander, M. Cole, and A. Wiseman: J. Anal. At. Spectrom., 12, 897 (1997).
- 7) I. B. Brenner, M. Zischka, B. Maichin, and G. Knapp: J. Anal. At. Spectrom., 13, 1257 (1998).
- 8) JIS M 8850:1994, 石灰石分析方法.
- 9) 工業技術連絡会議物質工学連合部会分析分科会平成6年度総合資料(1994).
- 10) M. Thompson and M. H. Ramsey: Analyst, 110, 1413 (1985).

(原稿受付 平成 17 年 8 月 11 日)