

誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法の基礎的検討

I. 高周波電力の影響

飯田 忠三・小島 功・内田 哲男

共通講座教室

(1984年9月8日受理)

Fundamental Investigation of Inductively Coupled
Plasma Atomic Emission Spectrometry
I. Effect of Radio Frequency power

Chuzo IIDA, Isao KOJIMA and Tetsuo UCHIDA

Department of Engineering Sciences

(Received September 8, 1984)

Effect of radio frequency power (1.2-1.6 kW) on the emission intensity of 42 elements and on their baseline equivalent concentrations at different observation heights was studied with normal Fassel torch and high salt concentration torch. The relation between r. f. power and emission intensity was divided into 4 types:

- a) highly increased intensity with increased power
(Au, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pt, Rh, Ta, V and Zn)
- b) a little increased intensity with increased power
(Ag, B, Be, Bi, Nb, Sb, Sc, Sn, Ti, Tl, Y and Zr)
- c) almost constant intensity with increased power
(Al, Ba, Ca, Cu, Ga, La, Pd, Si and Sr)
- d) decreased intensity with increased power
(K, Li, Na and Rb)

The baseline equivalent concentration of each element was almost constant or decreased with decrease in r. f. power irrespective of torch used. Thus, r. f. power of 1.2 kW was recommended for aqueous solution.

1. 結 言

近年溶液中の元素定量に広く用いられてきた誘導結合高周波プラズマ発光分光分析 (ICP) 法はマトリックスによる化学干渉があまりなく、検量線が広い濃度範囲にわたり直線であり、高感度であるなど多くの長所を持つ汎用性の高い機器分析法の一つである。しかし、この ICP 法も試料を溶液にしなればならず、試料のマトリックスによる物理的干渉とバックグラウンドのレベルが変化する場合があり、光学系の分解能次第では分光干渉が避けられないなどの短所もある。試料と標準溶液中の主要元素濃度を大体等しくするマトリックスマッチング、バックグラウンド補正、さらに各元素には複数の発光線があるので、分光干渉のない分析線を選ぶことなどによりこれらの短所は回避できることも多い。したがって、試料を溶液化するための多くの前処理法の開発および改良

により ICP 法の有用性は今後さらに増加するであろう。

実際に試料溶液中の目的元素を ICP 法で定量する際、使用する装置によりほとんど限定される測定条件と、ある範囲で任意に選択できる測定条件とがある。即ち目的元素とその濃度、共存元素の種類とそれらの濃度および分光器と光電子増倍管の性能により、分析線の選択は制約を受けるが、アルゴンプラズマの操作条件である高周波電力、アルゴンガスの供給量、測光位置およびトーチ管の種類などは任意に決めることができる。

本報告では水溶液試料を測定対象とした場合、42元素の最強発光線¹⁾における感度とベースライン等価濃度 (BEC, Baseline Equivalent Concentration) に対する高周波電力の影響を標準ファッセル型トーチを用いて検討した。さらに一部の元素は高塩濃度トーチを用いて同様の検討を行った。

2. 実 験

2-1. 装 置

日本ジャーレル・アッシュ社製，誘導結合高周波アルゴンプラズマ発光分光分析装置，ICAP-575型を用い，その操作条件を Table 1 に示した。高塩濃度トーチ管は標準ファッセルトーチ管と同じく全石英製3軸構造であるが総塩濃度の高い（～1%）試料溶液用に開発されたもので，試料溶液の霧滴をアルゴンプラズマに導入する中心部のキャリアーアルゴン管の内径は少し太く，かつ先端部の約3cmではその径を保ち標準トーチ管のように急に細くなっていない点の特長である。

Table 1. Instrumental parameters of ICAP-575

Spectrometer : Czerney-Turner mount	
Grating	1800 groove/mm
Focal length	75 cm
Entrance slit	25 μ x 3 mm
Exit slit	25 μ
Photomultiplier(PMT)	Hamamatsu R-500
High voltage for PMT	900 V
Observation height	0-30 mm above coil
Torch : Normal Fassel or high salt concentration	
Radio frequency	27.12 MHz
R.F. Power	1.2-1.6 Kw
Outer argon gas	16 l/min
Intermediate argon gas	0.5 l/min
Carrier argon gas	0.4 l/min
Sample flow rate	1.8 ml/min

入出射スリットは5～50 μ と可変であるが，今回25 μ に固定した。光電子増倍管（浜松ホトニクス製，R-500）は有効感度波長域185～850nm，最大感度波長530nmの広域型であり，BECをより正確に測定するため印加電圧は900Vとした。アルゴンガス流量は両トーチを比較するため使用説明書に準拠した16-0.5-0.4 l/minに固定した。測光位置（高さ）は高周波誘導コイル（3ターン）の上端を基準（0mm）とし，本装置の光学系はスリット結像方式で，スリット高さは3mmであるので2.5mmごとに測定した。

各元素の波長のうち最高感度を与える発光線の1次線を用いた。

2-2. 標準溶液

各元素の標準保存溶液は高純度品が得られる化学種より重量基準で調整し，その濃度，液性，化学種とその購入先を Table 2 にまとめて示した。一部原子吸光測定用に市販されている標準溶液をラベル記載の重量基準濃度でそのまま用いた。

測定に用いた標準溶液はすべて上記保存溶液を重量基準により希釈し，その液性も Table 2 に併記した。各

Table 2. Preparation of standard stock and working solutions

Element	Concn.	Standard stock solution			Working soln. Matrix
		Matrix	Chemical	Supplier	
Ag	1000 μ g/g	1 M-HNO ₃	Metal	Nakarai	0.5M-HNO ₃
Al	5000	0.5M-HCl	Metal	Mitsuiwa	0.5M-HCl
Au	1000	0.5M-HCl	Metal	Tanaka	0.5M-HCl
B	1000	H ₂ O	H ₃ BO ₃	Merck	0.5M-HCl
Ba	1000	0.5M-HNO ₃	BaCO ₃	J.M.C.	0.5M-HCl
Be	250	0.5M-HCl	Metal	J.M.C.	0.5M-HCl
Bi	1000	0.5M-HNO ₃	Metal	J.M.C.	3 M-HCl
Ca	2000	0.5M-HNO ₃	CaCO ₃	J.M.C.	H ₂ O
Cd	2000	0.5M-HNO ₃	Metal	Mitsuiwa	0.5M-HCl
Co	1000	0.5M-HNO ₃	Metal	J.M.C.	0.5M-HCl
Cr	2000	H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇	Wako	0.5M-HCl
Cu	2000	0.5M-HNO ₃	Metal	Mitsuiwa	0.5M-HCl
Fe	2000	0.5M-HCl	Fe ₂ O ₃	J.M.C.	0.5M-HCl
Ga	8000	0.1M-HCl	GaCl ₃	Nakarai	0.5M-HCl
In	1000	0.5M-HCl	Metal	J.M.V.	0.5M-HCl
K	4000	H ₂ O	KCl	Hayashi	0.5M-HCl
La	1000	0.5M-HCl	La ₂ O ₃	Merck	0.5M-HCl
Li	1000	0.5M-HCl	Li ₂ CO ₃	J.M.C.	0.5M-HCl
Mg	2000	0.5M-HNO ₃	MgO	J.M.C.	H ₂ O
Mn	2000	0.5M-HCl	Mn ₂ O	J.M.C.	0.5M-HCl
Mo	1000	6 M-HCl	Metal	J.M.C.	0.5M-HCl
Na	4000	H ₂ O	NaCl	Tomida	H ₂ O
Nb*	1000	1 M-HF	NbF ₅	Kanto	0.5M-HCl**
Ni	1000	0.5M-HNO ₃	NiO	J.M.C.	0.5M-HCl
P	10000	H ₂ O	KH ₂ PO ₄	Wako	H ₂ O
Pb	2000	0.5M-HNO ₃	Pb(NO ₃) ₂	J.M.C.	0.5M-HNO ₃
Pd	1000	1 M-HCl	Metal	J.M.C.	0.5M-HCl
Pt	1000	1 M-HCl	Metal	J.M.C.	0.5M-HCl
Rb	1000	H ₂ O	RbCl	Nakarai	H ₂ O
Rh	1000	0.5M-HNO ₃	Rh(NO ₃) ₃	Nakarai	0.5M-HCl
Sb	1000	3 M-HCl	Metal	Nakarai	1 M-HCl
Sc*	1000	1 M-HCl	ScCl ₃	Kanto	0.5M-HCl
Si	10000	3 M-HF	SiO ₂	J.M.C.	0.5M-HCl**
Sn*	1000	6 M-HCl	SnCl ₂	Wako	3 M-HCl
Sr	1000	0.5M-HNO ₃	Sr(NO ₃) ₂	J.M.C.	0.5M-HCl
Ta*	1000	1 M-HF	TaF ₅	Kanto	0.5M-HCl**
Ti	1000	0.5M-HF	Metal	Japan Lamp IND.	0.5M-HCl**
Tl*	1000	1 M-HNO ₃	TlCl ₃	Kanto	0.5M-HCl
V	1000	0.5M-HCl	NH ₄ VO ₃	Wako	0.5M-HCl
Y*	1000	1 M-HCl	YCl ₃	Kanto	0.5M-HCl
Zn	2000	0.5M-HNO ₃	Metal	Mitsuiwa	0.5M-HCl
Zr*	1000	1 M-HCl	ZrOCl ₂	Kanto	0.5M-HCl

* : Commercially available standard solution for AAS

** : 0.5M-HCl + 0.01M-HF + 0.04% H₃BO₃

元素の濃度はBECの約3倍とした。フッ化水素酸を含む保存溶液はガラス製噴霧室と石英製トーチを保護するためホウ酸を共存させて希釈し，これら元素は実試料溶液でも，ある程度のフッ化水素酸濃度を保つ必要があることを考慮して，Table 2 に示したようにフッ化水素酸とホウ酸の濃度を決めた。

ベースライン測定用ブランク溶液は標準溶液と同一の液性とした。

3. 結果と考察

標準ファッセル型トーチにおいて高周波誘導コイルに供給する電力の影響の代表例を Fig. 1～Fig. 9 に，高塩濃度トーチにおける影響を Fig. 10～Fig. 12 に示した。

鉄の測定を Fig. 1 に示したが，図の左部分は測光高さを横軸に，相対発光強度を縦軸とし，ブランク溶液によるベースラインを破線で，ブランクを差し引いた各元素の正味の発光強度を実線で示した。また高周波電力が1.2 kWの場合を○と●で，1.4 kWは△と▲で，1.6 kWは□と■で示してある。なお元素の発光強度（○△□）はその最大値を100とし，ベースライン（●▲■）は最大値を50と

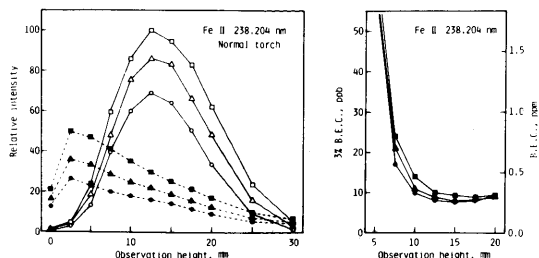


Fig. 1. Effect of r. f. power on iron emission
 Solid line: Emission signal
 Broken line: Baseline
 ○, ● : 1.2 kW △, ▲ : 1.4 kW □, ■ : 1.6 kW
 The same symbols are used in Figs. 2-12

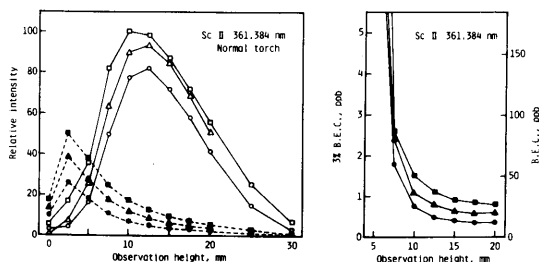


Fig. 4. Effect of r. f. power on scandium emission

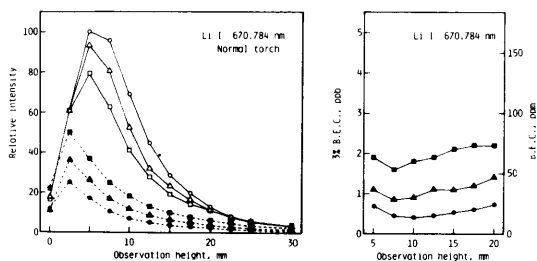


Fig. 2. Effect of r. f. power on lithium emission

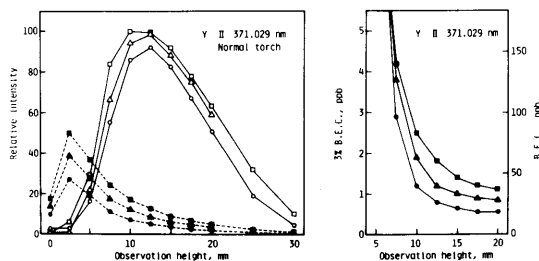


Fig. 5. Effect of r. f. power on yttrium emission

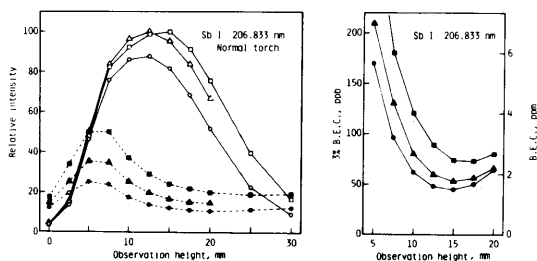


Fig. 3. Effect of r. f. power on antimony emission

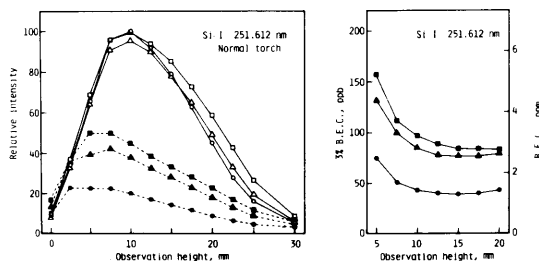


Fig. 6. Effect of r. f. power on silicon emission

する相対強度である。図の右部分はBECに対する測光位置と高周波電力の影響を示し、電力別の記号は左部分と同様である。検出限界を推定するためBECの3%濃度を別軸に目盛った。

鉄の発光強度はどの測光高さでも高周波電力を増すと大きく増加するが、ベースラインも同程度に増えるのでBECは電力の影響をほとんど受けないことがFig. 1より明らかとなる。鉄と同様な影響はFig. 9に示したクロム、カドミウム、ニッケル、鉛、ロジウムについて顕著であり、金、コバルト、インジウム、マグネシウム、マンガ、モリブデン、リン、白金、タンタル、バナジウム、亜鉛についてもほぼ同様の傾向がみられた。これらの元素では高周波電力を増すと感度は上昇するが、ベースラインも同程度に増加するので、BECは低下しない(改善さ

れない)。したがって実際の測定では高電力で測定する利得はない。

リチウムの例をFig. 2に示したが、ナトリウム、カリウム、ルビジウムも同様なパターンを与えた。これらアルカリ元素ではベースラインは電力を増すと鉄と同様に増加するが、感度は逆に低下するのでBECは低電力ほど低くなる。したがって、なるべく低電力で測定することが望ましい。

アンチモンの場合はFig. 3に示すように、プラズマフレームの上部では電力増加は感度上昇となるが、低部ではその効果は少ない。ビスマス、スズも同様である。スカンジウム (Fig. 4) とイットリウム (Fig. 5) もほぼ同様のパターンを示し、感度に対する電力の影響は同様に小さい。銀、ホウ素、ベリリウム、ニオブ、チタン、タリウム、ジルコニウムはスカンジウムと同様のパターンを示した。これらの元素では、ベースラインは電力増により単純に増加するので、BECはどの測光高さでも低電力で低くなる。

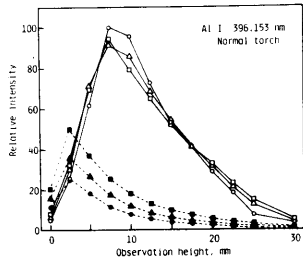


Fig. 7. Effect of r. f. power on aluminium emission

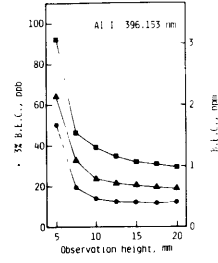


Fig. 8. Effect of r. f. power on barium emission

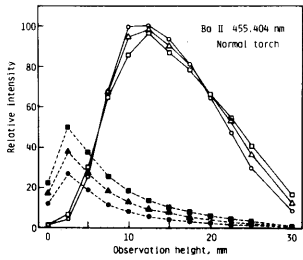


Fig. 9. Effect of r. f. power on chromium emission

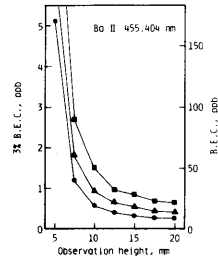


Fig. 10. Effect of r. f. power on aluminium emission with high salt concentration torch

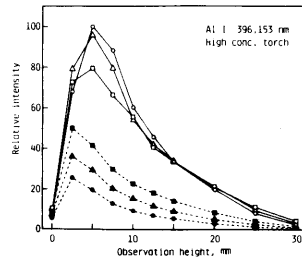


Fig. 11. Effect of r. f. power on barium emission with high salt concentration torch

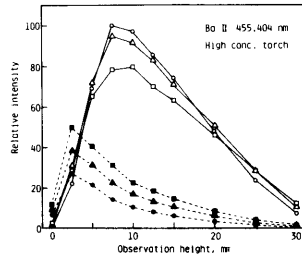


Fig. 12. Effect of r. f. power on chromium emission with high salt concentration torch

ケイ素の例を Fig. 6 に示す。アルミニウム (Fig. 7), バリウム (Fig. 8), カルシウム, 銅, ガリウム, ランタン, パラジウム, ストロンチウムが同様のパターンを与え, 感度は高周波電力の影響をほとんど受けない。しかし, 他の元素とも同じように電力増がそのままベースライン増となるので, BEC では電力の影響が大きく, 低電力ほど低い。

標準トーチでは高周波電力が感度と BEC に及ぼす効果は前述のように鉄型, アルカリ元素型, アンチモン-スカンジウム型, ケイ素型の 4 種に大別される。どの波長でも電力増が単純にベースライン増となるので, 各元素とも BEC は電力の影響を受けないか, 低電力ほど低いことになり, どの元素の測定でも低電力で測定した方がよい。また, 測光高さは BEC より 15mm 近辺が望ましく従来

の報告²⁾³⁾と一致した。

高塩濃度トーチでは測定した元素は少ないが, 鉄型のパターンを示すカドミウム, ニッケル, クロム (Fig. 12), 鉄, バナジウムおよびマンガン, アルカリ元素型のリチウムおよびナトリウム, アンチモン-スカンジウム型のアンチモン, スカンジウムおよびイットリウム, ケイ素型のアルミニウム (Fig. 10), バリウム (Fig. 11), ホウ素, 銅およびチタンの 4 種に大別されるようである。高塩濃度トーチでは高周波電力の感度への影響は全体的に少ないが, 電力増がベースライン増となることは変わらない。測光高さは標準トーチより少し低い 10~15mm がよいようであった。

4. 結 言

各元素の感度に及ぼす高周波電力の影響は電力が増加すると感度も高くなる鉄型、感度が少し高くなるアンチモンスカンジウム型、ほとんど変化しないケイ素型、逆に感度が低下するアルカリ元素型の4種に大別される。ベースライン強度は電力増により単純に増加するので、ベースライン等価濃度 (BEC) は電力の影響を受けない (鉄型) かまたは低電力で低くなるので低電力 (1.2 kW) で測定の方が好都合であることが解った。

高塩濃度トーチでも標準トーチと同様であったが、電力の影響は全体的に少ない。

アルカリ元素はすべて原子線を測定に用いたが、鉄型元素はイオン線がほとんどであり、アンチモンスカン

ジウム型とケイ素型では原子線とイオン線は半分ずつであった。同一元素でイオン線と原子線の両波長の測定を含めてさらに検討する予定である。

参 考 文 献

- 1) M. L. Parson, A. Forster and D. Anderson, "An Atlas of Spectral Interferences in ICP spectroscopy", Plenum Press, New York (1980)
- 2) 高橋 務, 村山精一編, "液体試料の発光分光分析" 学会出版センター (1983)
- 3) 不破敬一郎, 原口紘丞編, "ICP 発光分析" 南江堂 (1980)