

分光分析における測定信号の
評価とその応用

1991

名古屋工業大学大学院
工学研究科 物質工学専攻

磯山博文

目 次

論文要旨	V
第1章 緒 言	1
第2章 信号記録システム	
2.1 アナログ／デジタルコンバーター（ハードウェア）	3
2.2 信号処理プログラム（ソフトウェア）	6
2.2.1 測定信号の記録	6
2.2.2 信号処理	10
2.3 参考文献	20
第3章 重量による標準添加法	
3.1 まえがき	21
3.2 理 論	22
3.3 実 験	24
3.4 結果と考察	26
3.5 実試料分析	27
3.6 参考文献	29
第4章 四塩化炭素溶媒を用いる一滴法フレイムAAS法	
4.1 まえがき	31
4.2 装 置	32
4.3 抽出操作	32
4.4 信号波形の評価	33
4.5 実試料分析	39
4.6 参考文献	39

第5章 フレームAAS法における絶対量直接測定法

5.1	まえがき	41
5.2	装置と器具	41
5.3	全積分測定の評価	44
5.4	実試料分析	48
5.5	参考文献	50

第6章 一滴法ICP-AES法における時分割方式同時バックグラウンド補正

6.1	まえがき	51
6.2	装置	53
6.3	時分割周期の評価	55
6.4	参考文献	61

第7章 ICP-AES法におけるクロスフローネブライザー付噴霧室の小型化

7.1	まえがき	63
7.2	装置	64
7.3	小型噴霧室の評価	68
7.4	参考文献	75

第8章 ICP-AES法における同軸ネブライザー付噴霧室の小型化

8.1	まえがき	77
8.2	装置	78
8.3	各種噴霧室の評価	80
8.4	参考文献	86

第9章 一滴法 ICP-AES法による標準試料中の微量金属定量
(小型噴霧室と時分割バックグラウンド補正システムの応用)

9.1 まえがき	87
9.2 装置	88
9.3 試料分解	89
9.4 分析結果と考察	92
9.5 参考文献	94

第10章 ICP-AES法による蛇紋岩中のSr, Ti及びBeの定量

10.1 まえがき	95
10.2 装置	97
10.3 試料分解	97
10.4 分析結果と考察	98
10.5 参考文献	100

第11章 電熱気化-ICP-AES法における炉内直接標準添加法

11.1 まえがき	101
11.2 装置	102
11.3 プラズマへの試料導入効率	105
11.4 信号波形とマトリックスモディファイヤー	106
11.5 実試料分析	110
11.6 参考文献	112

第12章 ICP-AES法における交換型再循環噴霧室の開発

12.1 まえがき	113
12.2 装置	114
12.3 交換型噴霧室の評価	117
12.4 実試料分析	123
12.5 参考文献	126

第13章 ICP-AES法における再循環／ワンウェイ両用型噴霧室の開発

13.1 まえがき	127
13.2 装置	128
13.3 両用型噴霧室の評価	130
13.4 実試料分析	136
13.5 参考文献	138

第14章 結 言

謝 辞

著者発表の研究論文

論 文 要 旨

原子スペクトル法による微量試料中の微量元素の正確かつ簡便迅速な定量を目的に、試料の分解、試料溶液と標準溶液の調製、測定溶液の微量化、及びデータ処理におけるパーソナルコンピュータの活用を検討した。特に、測定時に消費される試料溶液の量を削減するため、フレイム原子吸光法（AAS）において微量溶液の断続噴霧により測定する“一滴法”の改良と、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）における装置の改良を重点的に行った。その際、新たに開発した高速デジタル信号記録システム（ハードとソフトウェアを含む）を用いてデジタル化した測定信号をパーソナルコンピュータに記憶させ、記録されたデータを再生し、処理目的と信号特性に合わせて作成したプログラムにより詳細に解析し、多面的に評価・検討した。さらに、改良した測定法あるいは装置を実試料分析に適用し、改良点の有用性を検証すると共に良好な分析結果が得られることを示した。

標準添加法を少量の溶液でも高精度で調製できる重量基準により行った。標準添加列の全溶液に対し、試料溶液の分取量、標準溶液の添加量及び最終溶液量が一定でなくても、希釈補正を加えることにより、従来の容量基準と同様に標準添加法を実施できることを明らかにした。100 μ lの微量試料溶液で測定可能な一滴法フレイムAAS法と組み合わせると、複雑なマトリックスの微量試料の分析には特に効果的である。

銅-ジチゾン錯体を抽出した四塩化炭素溶液を直接に一滴法フレイムAAS法で測定すると、有害物質の発生を最小限にでき、40 μ lの微量溶液にもかかわらずセルフ・ダンピング効果による高感度かつ高精度な測定ができる。その理由を高速デジタル信号記録システムによる時間分解能をあげた信号波形とフレイム温度の測定から明らかにした。

一滴法測定において測定信号の面積は注入した溶液中の目的元素の絶対量に比例することを応用し、試料溶液注入量を増減することにより、前もって設定した検量線の適用可能な濃度範囲を、十分な精度と正確さを維持したまま、高・低両濃度側に約1桁拡大できることを示した。検量線の直線領域が狭いAAS法で、多様な試料を数多く測定する日常分析には有用である。

市販の ICP-AES 装置では大型噴霧室のため測定信号の応答速度が遅いので、噴霧室を小型化して、より少量の溶液で高感度かつ高精度な一滴法測定を可能とした。クロスフローネブライザーでは内径 1.8 cm、長さ 5 cm の円筒型噴霧室が、同軸ネブライザーでは内径 2.2 cm、長さ 10 cm のものが、通常の連続噴霧測定においても良好な感度と精度を示し、一滴法測定も 50 μ l の試料溶液を用いて従来以上の高精度が可能となった。さらに 150 ms おきに目的元素とバックグラウンドの発光強度を交互に測定する時分割方式の同時バックグラウンド補正システムを開発し、高速デジタル信号記録システムによる測定信号のシミュレーションから本補正システムの妥当性を詳細に検証し、従来 2 回の溶液注入を要したバックグラウンド補正を半分の溶液量で正確に行えることを示した。これらの改良により、50 μ l の試料溶液を用いて、正確で精度の高い一滴法 ICP-AES 測定ができることを標準生体試料中の微量元素の分析により確認した。

ICP-AES 法に電熱気化方式の試料導入装置を組み合わせ、従来のネブライザー方式の試料導入に比べ、感度と検出限界を 10 倍以上向上させた。共存元素によるマトリックス干渉を回避するため、電熱気化装置の黒鉛炉内で直接標準添加を行い、さらにマトリックスモディファイヤーを併用し、複雑な組成の試料に対してもその中の微量元素を正確かつ容易に定量できる分析を確立した。

ICP-AES 法においてネブライザーによる試料導入方式（ワンウェイ噴霧方式）ではプラズマに到達し測定に役立つのは吸込・噴霧された溶液の内の 5 % 以下であり、残りは一方的にドレインとして捨てられる。従来よりこのドレイン溶液を再噴霧し測定に有効に利用する試みはあったが、メモリー効果が大きく実用にはならなかった。新たに交換型噴霧室を備えた再循環システムを開発し、メモリー効果がなく迅速な試料交換ができることを示し、実試料分析にも安心して応用できた。別に、従来のワンウェイ方式と再循環方式を兼用できる両用噴霧システムも開発し、内標準法を併用して再循環噴霧方式の汎用性をより高いものにした。これらの再循環噴霧システムにより、従来のワンウェイ方式では 20～30 ml もの試料溶液を消費した 20 元素のシーケンシャル多元素分析を、わずか 2 ml の試料溶液で行うことができ、標準試料の分析に応用し保証値と良く一致した分析値が迅速に得られることを確認した。これらの再循環噴霧室は微量試料中の多元素の分析には非常に有効であり、日常分析にもそのまま適用できる。

第1章 緒 言

分光分析法に限らないが測定時に試料を消費してしまう破壊分析では、試料の量はできる限り少ない方が望ましい。特に臨床、鑑識、考古学的試料などは分析に使用できる試料量が限られる場合が多く、各種分析法の高感度化の目的の一部は、試料量が限られる場合でもその中の微量元素の定量を可能にすることである。通常、試料を溶液化して測定する原子吸光分析 (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) あるいは誘導結合高周波プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) では一般にppm~ppbレベルの元素の測定が可能であるが、1元素あたり数mLの溶液が必要であるために微量試料を分析する際、調製した試料溶液中の目的元素濃度が検出限界以下になってしまうことも少なくない。測定に必要な溶液量を大幅に削減できれば試料の希釈倍率を抑えることができるので、たとえ測定時の検出感度が同じでも試料中の目的元素の定量下限を下げるができる。したがって、測定に必要な溶液の微量化も分析法の高感度化の一つであると言える。

従来より、新しい分析手法あるいは装置の評価は、得られた分析結果の正確さ、感度及び再現性、さらにこれらにより規定される検出限界などにより行われてきた。分析装置の実際的な分析能力に対する評価には従来の評価法でも十分な検討が可能であるが、装置を改良あるいは新たに設計製作する場合には、装置からの応答信号を解析することが有効な評価手段となり得る。例えば信号波形から時定数やメモリー効果などの装置の特性に関する情報が得られ、これにより分析装置の能力を裏付けたり、あるいは今後の設計に対する指針を得ることも可能である。また目的元素が最終的に検出されるまでの過程が試料組成により影響を受け、さらにその影響が信号波形の形状に反映される場合、すなわち機器に導入された定量目的元素が最終的に検出されるまでの各測定過程における情報を得る手段としても、信号波形の詳細な記録は非常に重要である。さらに信号波形やその解析が新しい分析法を開発する端緒となることもある。

信号波形の記録方法として従来チャートレコーダーが用いられてきた。これにより試料の導入時間、信号の強度、ベースラインのドリフト、ゆらぎ、信号/ノイズ比、時定数、メモリー効果などの情報を得ることができた。しかしチャートレコーダーによる記録は、比較的長時間の変化に対しては有効であるが、非常に速い信号の記録はチャートレコーダ

ー自身の時定数により制限され、時間軸の拡大も記録紙の送り速度を最大にしても限界があった。オシロスコープなどの機器を用いれば速い信号に対しても追従し記録することが可能であるが、記録した信号波形を続けて解析することは困難である。また、装置付属の積分器のようなハードウェアにより信号波形を処理する場合、解析して得られる情報が限られてくるため、信号波形の十分な評価ができない。

近年、パーソナルコンピュータの性能は飛躍的に向上し、さまざまな分野で利用されてきた。機器分析の分野も例外ではなく、分析装置の試料処理能力の向上、つまり単位時間あたりの測定試料数が増えるに伴い、得られた測定値から分析値を計算する操作が全分析操作に占める割合が増加するため、特に内標準法あるいは標準添加法などの面倒な計算にはパーソナルコンピュータの使用は有効である。また、最近では大多数の分析装置が装置の制御と測定値の処理を行うためにパーソナルコンピュータを備えており、さらにその賛否は別として測定の自動化にコンピュータは不可欠である。信号波形の数値計算による解析もパーソナルコンピュータを用いれば容易に行え、さらにソフトウェアすなわちプログラムを変えることにより、同一の信号波形に対して種々の解析処理が行えるので自由度が大きく、信号波形の十分な評価が可能である。ここでチャートレコーダーなどのアナログ記録を数値化（ディジタル化）し、さらにコンピュータに転送するため、アナログ／ディジタル変換器インターフェイス（Analog／Digital Converter Interface, A／Dコンバーター）を用いれば、信号を数値データの形で直接パーソナルコンピュータ内に記録できる。また非常に速い信号にも十分追従でき、信号計測の精度も装置の測定精度を上回る事ができる。

微量試料中の微量元素の簡便迅速定量を目的として、ICP-AES装置の改良とフレイム原子吸光法における測定法の改良を、信号波形のA／Dコンバーターインターフェイスによる記録とその解析を用いて検討した。さらに、測定前の試料調製あるいは溶液調製、測定後の測定値の計算処理も含めた全分析法として検討を加え、実試料の分析に応用したので、その結果をここに述べる。

第2章 信号記録システム

2. 1 アナログ／デジタルコンバーター（ハードウェア）

信号記録に今回用いたアナログ／デジタル（A/D）コンバーターにはⅠ型[1]とⅡ型の2種類があり、共にA/D変換後のデジタルデータを直接にパーソナルコンピュータに取り込むため、測定装置とコンピュータとのインターフェイスとして必要な回路を、すべてパーソナルコンピュータ（NEC PC-9801 Vm2）の増設スロットに内蔵する、一枚の基板（ボード）の上に納めた。

A/DコンバーターⅠ型のブロック図を Fig. 2-1 に示した。入力アナログ信号はまずOPアンプで所定の強度に増幅される。感度切換えはOPアンプのフィードバック抵抗を切り換えて行い、その選択と切り換えはコンピュータ側からマルチプレクサを制御して行った。感度は1倍（入力電圧範囲：- 50～9050 mV）、10倍（同：- 50～950 mV）、33.3倍（同：- 50～250 mV）、そして100倍（同：- 50～50 mV）の4つの増幅度が選択できる。ICP-AES及びAAS装置から得られる信号は本来正の電圧に限られているはずであるが、装置の調整によりわずかに負の電圧を与える場合があるので、信号に- 50 mVのオフセットをかけ常に正の信号がA/Dコンバーターに入力されるようにし、片側（正）極性のみで用い、12ビットの分解能（誤差は入力電圧範囲の約 0.025%）を有効に生かした。

OPアンプを通過したアナログ信号はサンプル・アンド・ホールド（S/H）回路に入力される前にローパスフィルターを通した。これは装置全体をコンピュータ内に納めたので、コンピュータからの高周波雑音を除去するためであり、そのカットオフ周波数は最大サンプリング周波数とほぼ同じ（約 1 kHz）とした。サンプリングのタイミングは水晶発振器（4.194 MHz）の周波数をカウントダウンした1 msのクロックを用いた。入力アナログ信号に追従していたS/H回路（サンプル状態）はクロックからの信号により、その時刻の入力信号電圧をA/D変換終了まで保持し（ホールド状態）、たとえA/D変換中に入力信号が変化してもホールドされた時刻の信号が正しく変換されるようにする。ホールドされたアナログ信号は21 μ s後にA/Dコンバーター（最大変換時間25 μ s）に

より自動的にデジタル信号に変換される。コンピュータはA/Dコンバーター動作状態を示すステイタス（STS）の監視だけを行い、変換終了のステイタスを検出したならば直ちにA/Dコンバーターからのデジタル出力をPIU（Parallel Interface Unit）に送り、この信号はバスラインを通じてコンピュータのメモリー上に直接書き込まれる。その後、適当な時にフロッピーディスクに転送、記録され解析時まで保存される。

Ⅱ型は市販の8チャンネル同時サンプリングA/Dコンバーターインターフェイス（マイクロサイエンス DAS-1898CPC）を改造して用いた。Ⅱ型はⅠ型よりも高速でA/D変換が可能であり、2チャンネルの同時計測もできる上、両極性で用いたので汎用性が高い。Ⅱ型のブロック図を Fig. 2-2 に示した。このA/Dコンバーターインターフェイスは8チャンネルの内、任意の1チャンネルあるいは複数チャンネル、さらに全8チャンネルをA/D変換できるが、市販の状態では8チャンネルすべて入力電圧範囲が $-5V \sim +5V$ であり、また8チャンネルすべてを計測に用いることはないので、アナログ信号の入力系統は8チャンネルの内、1チャンネルをトリガー専用に使い、残り7チャンネルを主副2系統に分けた。各チャンネル専用のOPアンプの増幅率はチャンネル毎に固定とし、入力電圧範囲が $-1 \sim +1V$ 、 $-0.3 \sim +0.3V$ 、 $-50 \sim +50mV$ のチャンネルを各系統に設け、主系統はさらに $-5 \sim +5V$ のチャンネルを設け、各系統でチャンネルを選択することにより感度を切り換えた。なお、同一感度のチャンネル間での特性の差はほとんどないように調整した。

OPアンプを通したアナログ信号はS/H回路で8チャンネル同時にサンプルされ、その後、8チャンネルとも同時にホールドされる。マルチプレクサにより選択されたチャンネルがA/Dコンバーターに接続され、そのチャンネルのホールドされた信号のみA/Dコンバーター（最大変換時間 $15\mu s$ ）によりデジタル信号に変換され、コンピュータに取り込まれる。他のチャンネルも変換する場合は、マルチプレクサによりチャンネルの接続を切り換え、A/D変換後データ取り込みを行う。チャンネルごとに入力信号は順次変換されるが、サンプルあるいはホールドのタイミングは8チャンネルとも同時なので同時刻の信号を記録できる。1チャンネルの変換では最高で $50\mu s$ おきまでの高速サンプリングが可能であるが、2チャンネルでは $120\mu s$ とチャンネル数が増えるに従ってサンプリング間隔は長くなる。

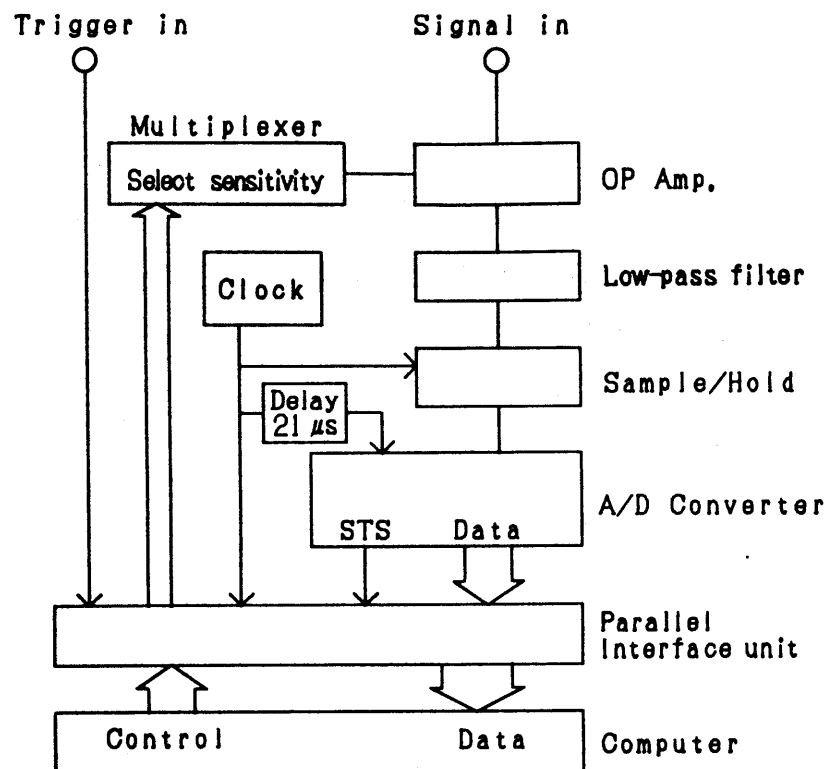


Fig. 2-1 Block diagram of type-I A/D converter interface

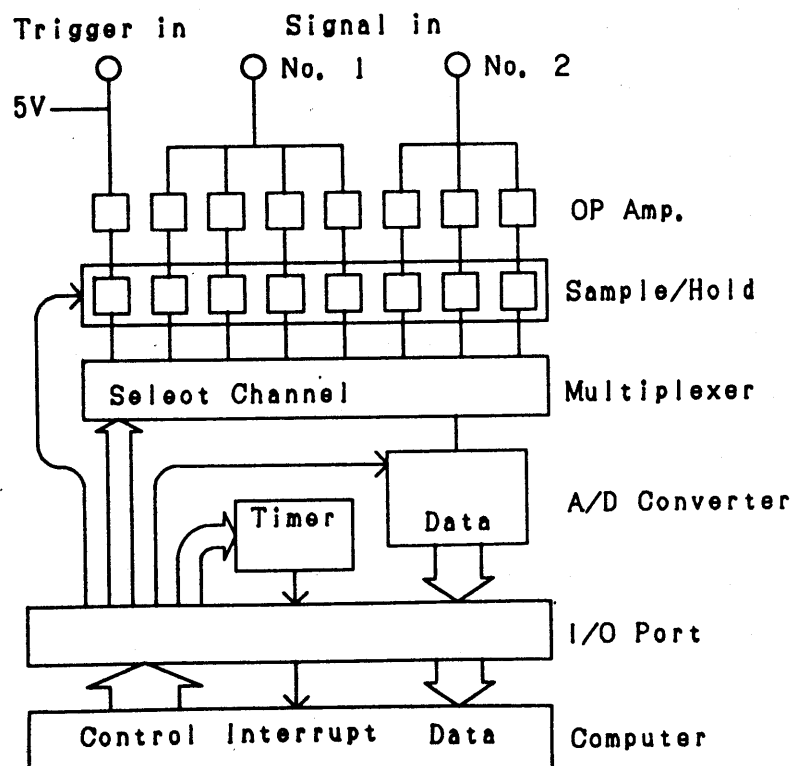


Fig. 2-2 Block diagram of type-II A/D converter interface

サンプル／ホールド、マルチプレクサの切り換え、A/Dコンバーターの変換開始などの制御はすべてコンピュータプログラムにより行った。サンプリングのタイミングはボード上のタイマーからコンピュータプログラムへのハードウェア外部割り込みを用いて制御し、タイマー（原発振周波数 1.024 MHz）はプログラム可能な分周器を備え、コンピュータから $50\mu\text{s}$ ～ 120s（50段階）で割り込みの間隔が指定できる。トリガー入力端子はTTLレベルに合わせて5Vの電圧を印加したが、A/D変換をしてモニターしているので、TTLだけでなく任意の電圧変化によりトリガーが得られる。

2. 2 信号処理プログラム（ソフトウェア）

2. 2. 1 測定信号の記録

測定信号を記録するプログラムの内、データ取り込み（インターフェイス制御）は処理を速くするためマシン語により、その他の処理はBASICにより作成した。A/DコンバーターI型用のサンプリングプログラムのフローチャートを Fig. 2-3（a）に示した。

インターフェイスの操作条件設定のルーチンでは、まず2.1で述べた入力感度の選択、トリガー信号を受けてから実際にサンプリングを開始するまでの待ち時間、コンピュータに取り込むデータ数、サンプリングの間隔、さらにデータのファイル名、サンプル名が設定でき、これらは信号波形のデータと共にフロッピーディスクに記録される。待ち時間は最小0秒から秒単位で入力設定できるが、プログラム内部では1000倍してミリ秒単位で扱うようにしたので、必要に応じて非常に細かい設定が可能である。データ数は最大32768まで設定可能であり、実験には高速フーリエ変換（FFT）による処理（後述）を考慮し2のべき乗になるように設定した。サンプリング間隔は1msの整数倍で、最大65536msまで設定が可能である。

Fig. 2-3（b）にサンプリングを行うマシン語サブルーチンのフローチャートを示した。マシン語サブルーチンに制御が移ると、まずトリガー信号の入力を監視し、トリガー信号を感知すると、1msのクロックをカウントダウンすることにより設定された待ち時間の間待機する。その後データのサンプリングに移るがプログラムではA/Dコンバーターの動作状態（ステイタス）を監視し、A/D変換が終了すればコンピュータのメモリー上にデータを書き込む。設定通りのサンプリング間隔をあけるためにA/Dコンバーター

のステイタスから間隔（時間）をカウントした後，次のデータを取り込む．この操作を所定のデータ数になるまで繰り返した後，BASICルーチンに制御が戻る．サンプリングされた信号は毎回CRTディスプレイ上でモニターされ，測定装置の不調あるいはインターフェイスの設定ミスなどによるサンプリングの失敗はやり直しができる．任意のシグナル数，あるいはコンピューターのメモリーがいっぱいになった所で，データはまとめてフロッピーディスクに転送され記録される．信号波形のデータはメモリー上にある16進数コードのままマシン語ファイルの形で記録し，記録時間の短縮化を図っている．

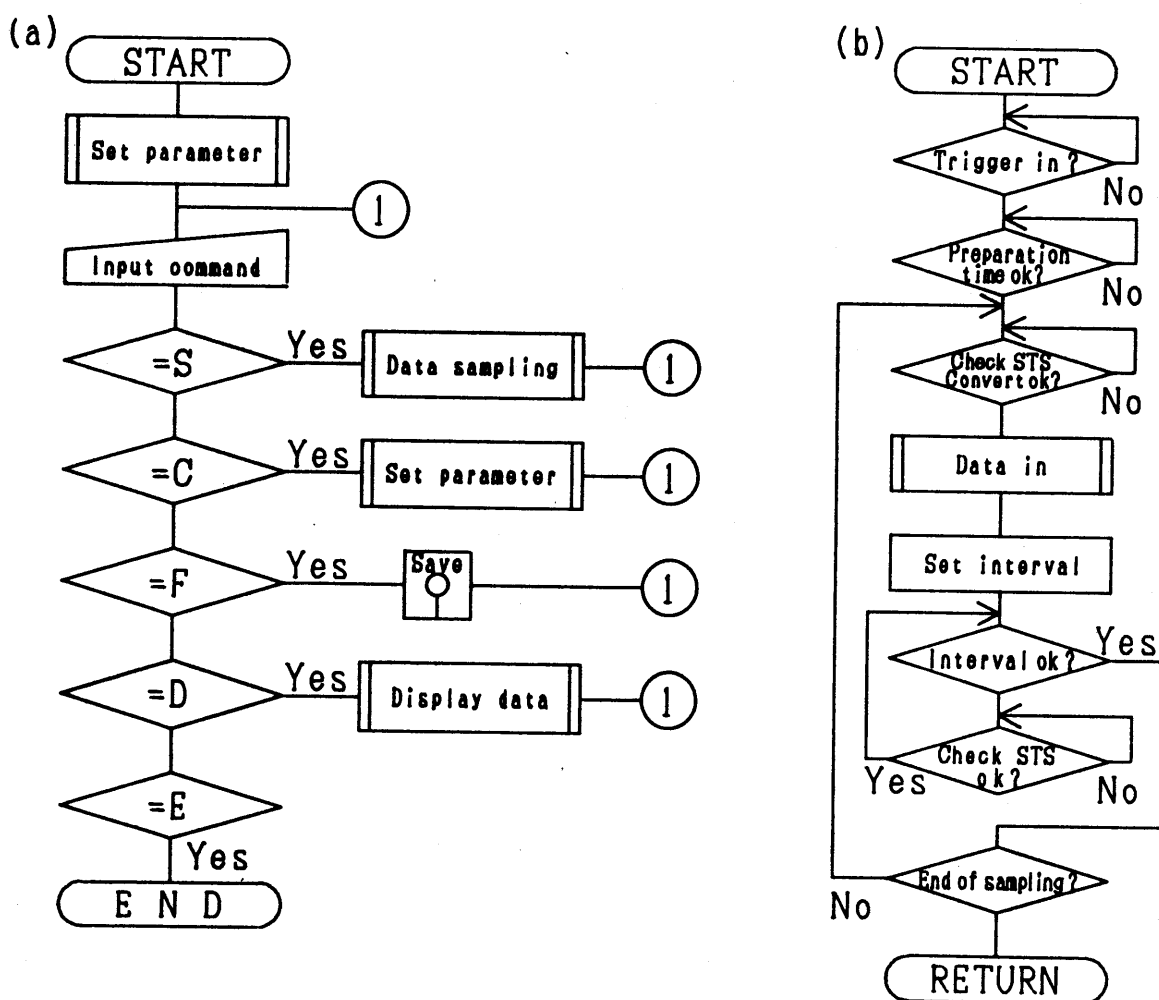


Fig. 2-3 Flow chart of sampling program for type-I A/D converter interface

(a) Main routine program written in BASIC

(b) Sub-routine program for data aquisition (written in machine language)

A/DコンバーターⅡ型を1チャンネルのみで使用する場合、信号記録用プログラムのBASICルーチンは一部を除きⅠ型と同じである。サンプリング間隔は最小で $50\mu\text{s}$ まで可能であるが、通常は余裕を持たせて設定の最小単位を $100\mu\text{s}$ の整数倍とした。またサンプリング間隔はタイマー設定(50段階)とコンピュータプログラムでのカウントダウンを組み合わせで設定できるので、自由度は大きく、時間単位の設定も可能である。ただし、プログラムでのカウントダウンは最少になるようにタイマーを設定した(例えば 1.5ms おきに設定する場合はタイマーを 0.5ms おきに設定し、プログラムで3回カウントする)。トリガー信号は $+5\text{V}$ から $+1\text{V}$ 以下になった時点を検出したが、この値はプログラムで設定可能である。待ち時間は 0.1 秒単位で設定でき、最大で 3200 秒まで設定できる。

Fig. 2-4に1チャンネルでサンプリングを行うマシン語サブルーチンのフローチャートを示した。まずトリガー信号用のチャンネルを $100\mu\text{s}$ おきにA/D変換して監視し、トリガー信号を感知すると 0.1 秒間隔のタイマーをカウントダウンし、設定された時間待機する。次にチャンネルとタイマーをセットし、サンプリングに移る。タイマーからの外部割り込み信号が入ると、S/H回路をサンプル状態にして入力アナログ信号に追従させる。しかし入力信号に追従できる状態になるまでには $10\mu\text{s}$ 以上かかるため(アキュイジションタイム)、前のサイクルでA/D変換したデータの取り込み(後述)などを行い、タイミングを調節した後にS/H回路をホールド状態にして信号を保持させる。また同時にマルチプレクサの接続切り換えが行われ、指定したチャンネルがA/Dコンバーターに接続される。安定化のため $5\mu\text{s}$ 以上のタイミングを取った後、A/Dコンバーターに変換を開始させる。サンプリング間隔を調整するためにタイマー割り込みをカウントしており、設定された回数に満たない時は取り込んだデータをメモリーに書き込まずに、設定回数を満たした時にデータをメモリーに書き込み、再びタイマー割り込み待機状態になり、1サイクルを終える。この操作を所定のデータ数になるまで繰り返し、BASICルーチンに戻る。 $50\mu\text{s}$ おきの高速サンプリングを可能とするためにA/D変換終了後のデータは次のサイクルの変換開始直前で取り込むことで変換を待つ時間を省いた。しかし、タイマーの設定時間が長い場合にトリガー入力時刻からのずれをなくすために最初のサンプリングだけはタイマースタート直後にプログラムにより変換を開始させた。

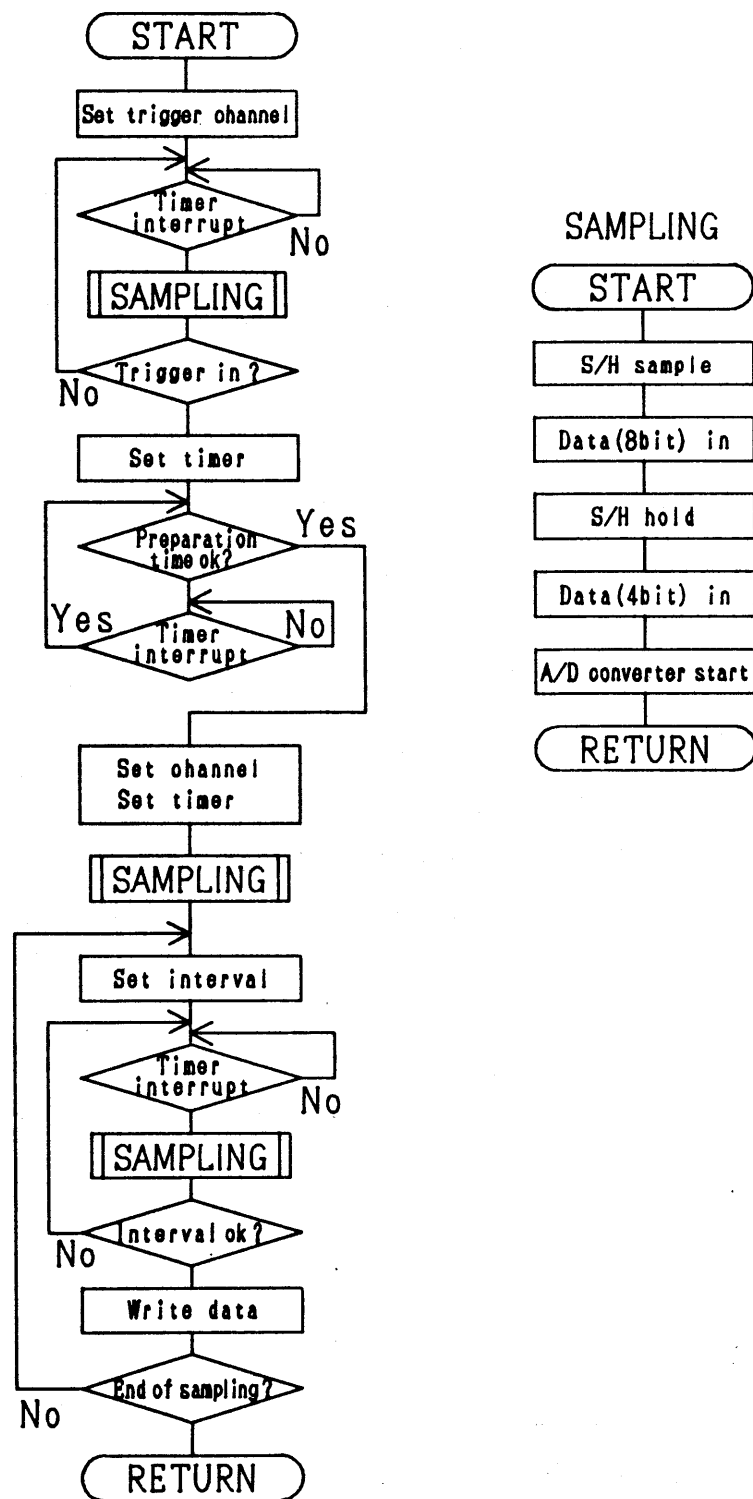


Fig. 2-4 Flow chart of sampling program for type-II A/D converter interface
(Sub-routine program for single-channel data acquisition)

2チャンネルでサンプリングを行うプログラムのBASICルーチンは2つの信号を独立したデータとして扱うため1チャンネル用プログラムと大きな違いはなく、感度はそれぞれの入力系統で独立して選択できる。Fig. 2-5に2チャンネルでサンプリングを行うマシン語サブルーチンのフローチャートを示した。トリガー信号待ちと待ち時間のカウントダウンは1チャンネルの場合と同様であるが、トリガー信号を監視するためのA/D変換はタイマーを用いなくてプログラムによりすべてのタイミングを取り、約100 μ sおきに交換した。アキュジションタイムに要する時間を省略するため、待機状態ではS/H回路はサンプル状態にしておき、タイマー割り込みを感知したならばS/H回路をホールド状態にする。同時に主系統のチャンネルはマルチプレクサを介してA/Dコンバーターに接続され、安定化時間を待った後に交換を開始させる。副系統のチャンネルを接続し、安定化に必要な時間に主系統のデータを取り込み、再びA/D変換を開始させ、変換終了を待った後に副系統のデータも取り込む。再びS/H回路をサンプル状態にし、タイマー割り込み待機状態にして1サイクルを終える。S/H回路、A/Dコンバーターなどを作動させるタイミングは1チャンネルの場合と同様であるが、1サイクルの中で2チャンネルの信号を変換し、さらにデータの取り込みを行うため、サンプリング間隔は最小で120 μ sである。サンプリング間隔調整のためのプログラムによるカウントダウンは1チャンネルの場合と同じである。トリガー入力からサンプリング開始までの時間短縮のため最初だけはプログラムにより割り込み信号を与えた。

A/DコンバーターII型ではサンプリングを行いながらトリガー信号をモニターし、トリガー信号を感知した時刻より以前からの信号を記録できる（マイナスの待ち時間）プログラムも作成したが、I/Oのタイミングなどは上記のプログラムと同様である。

2. 2. 2 信号処理

ピーク高さ、積分などの一般的処理プログラム

ピーク高さ、ピーク面積は実際の分析では直接の測定値として用いられる。ピーク高さは記録紙上のシグナル高さを測定することによっても得られるが、ピークホールド機能を備えた装置では自動的に（ただし、ベースラインの補正を要する）測定することができ、ピーク面積についても同様に積分機能を持つ装置では容易に測定できる。しかし測定器付属のこれらの回路はメーカー側が用意したものであり、例えばピーク高さを測定する場合、

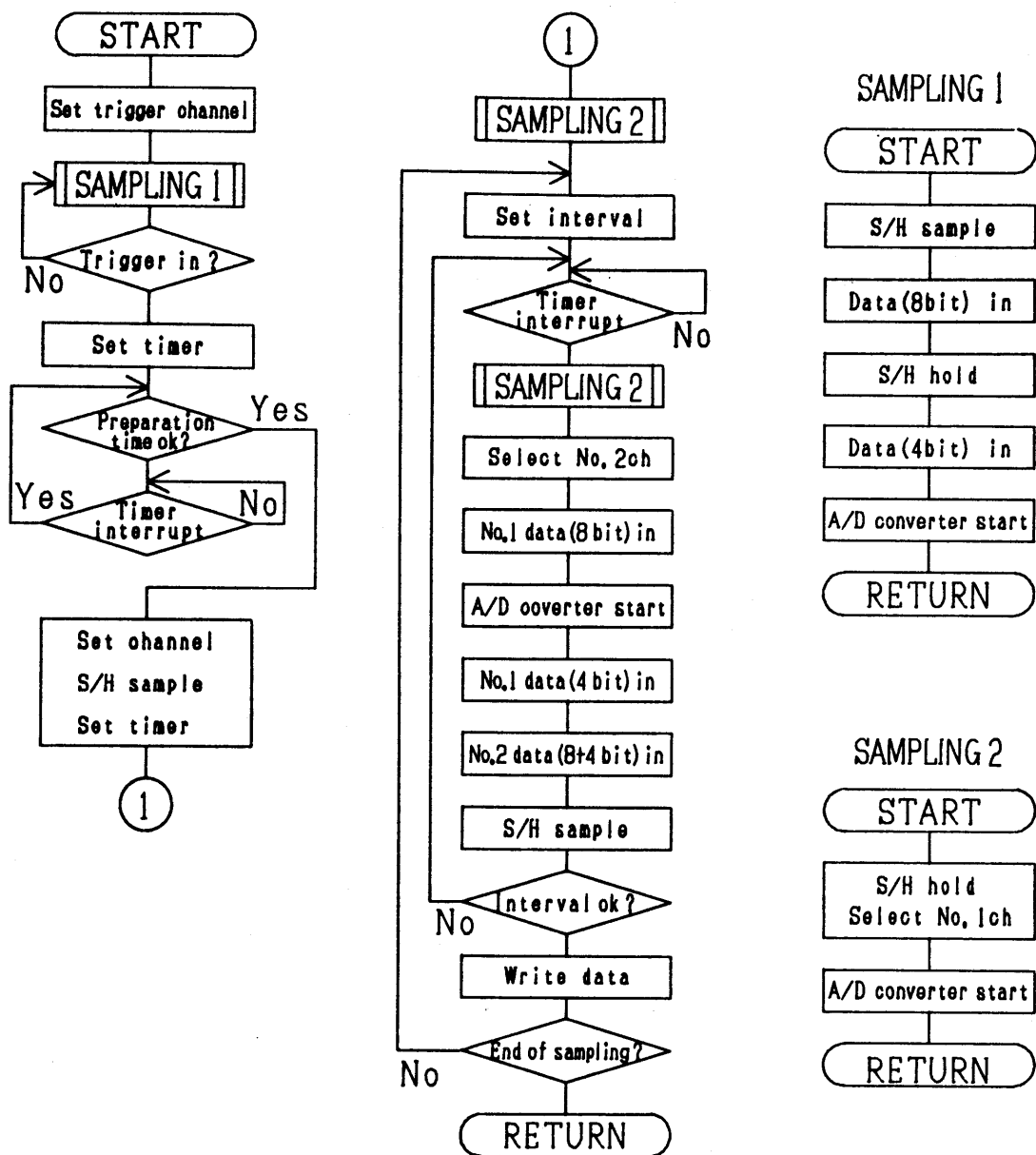


Fig. 2-5 Flow chart of sampling program for type-II A/D converter interface
(Sub-routine program for dual-channel data acquisition)

検出器から出力された元の信号にある程度ダンピングをかけて一定短時間の平均値を測定するのと応答性を高くして瞬時値を測定するのではかなり異なった結果を与えることもあり、分析装置を使う側が要求する測定条件を必ずしも満たしているとは限らない。さらにメーカーが設定した測定方式が最善かどうかの評価もまた重要になってくる。本システムではA/D変換した信号を数値データとして処理するので、プログラムを書き換えるだけで同一の信号に対し種々の測定（処理）方式により測定値を得ることができる。また、

どの装置からの信号に対しても、最良であると考えられる処理方式によりピーク高さあるいは積分値などの測定値が得ることができ、それらは同一の処理を施してあるため等価に比較することも可能である。

主なプログラムをここで述べるが、これらの他にも信号及び装置の性質あるいは必要とする情報に合わせてプログラムを作成した。このような機動性の高さ、そして同一信号に対していろいろな角度から評価検討できることがハード、ソフトを含めた本システムの最大の特長である。また、A/DコンバーターインターフェイスⅠ型とⅡ型でサンプリングされたデータでは極性が異なるため、処理プログラムでは極性の変換を行い、どのデータも等価に比較できるようにした。

一般的処理プログラムとして、まず第一にシグナルのCRTディスプレイへの表示及びそのハードコピーを目的としている。これはシグナルに関する情報を視覚的に与えるので、数値による情報よりも有効な場合もある。プログラムではフロッピーディスクから複数のシグナルのデータをメモリー容量の許す限り読み込み、重ねて表示し比較対照できるようにし、ハードコピーとしてプリンター及びX-Yプロッターに出力できる。Fig. 2-6に

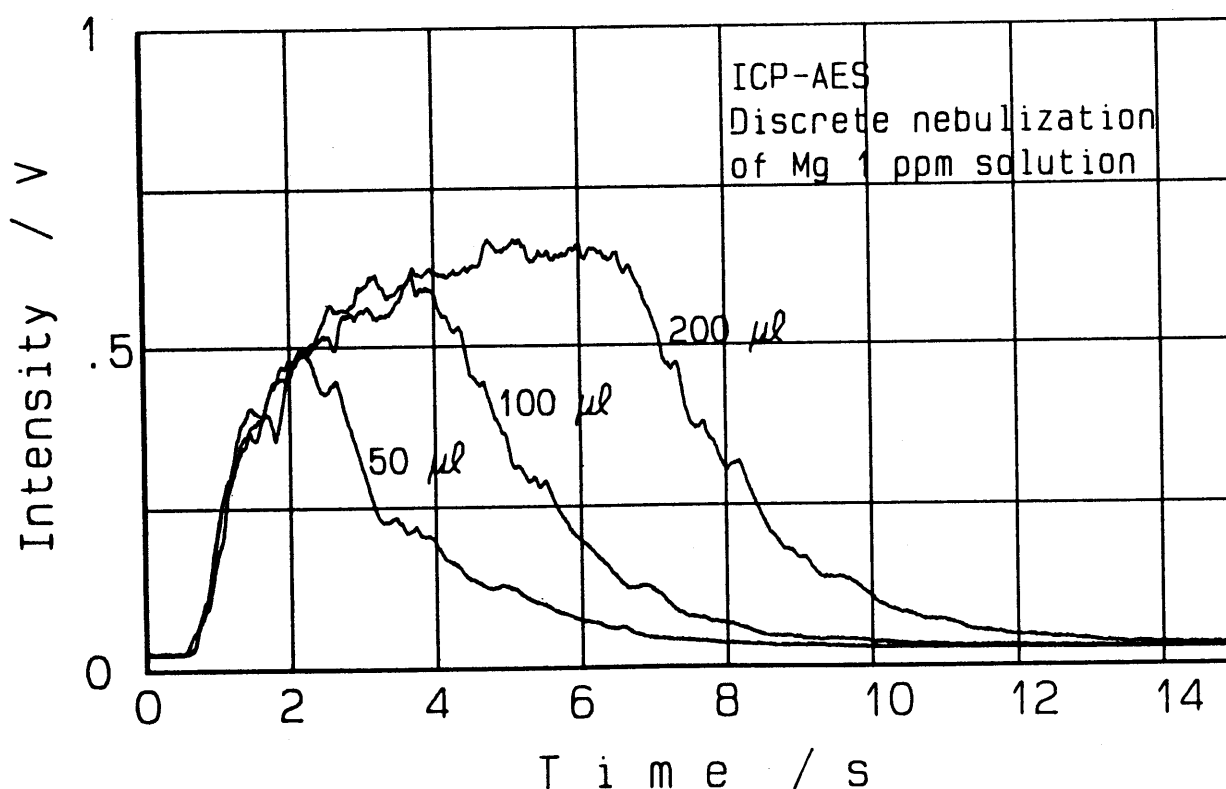


Fig. 2-6 Example of signal overlapping

一滴法 I C P - A E S 測定 (Mg 1 ppm, 注入量 50, 100 及び 200 μ l) により得られたシグナルを X-Y プロッターに出力させた例を示した. 多数のシグナルを同時に表示する機能を除いて, この C R T ディスプレイ表示のプログラムは他の処理を行うプログラムにもサブルーチンとして組み込んだ.

ピーク高さとピーク面積を測定するためには, シグナルの立上がり点を的確に検出し, そこからベースラインを正確に測定する必要がある, このことに重点をおいてプログラムを作成した. ピーク高さ及びピーク面積を求めるマシン語サブルーチンのフローチャートを Fig. 2-7 に示した. このプログラムはピーク高さ及び面積を求める他に, 装置の応答速度を比較する際に指針となる信号の立上がり, 立下がり及びテーリング時間も同時に求められる.

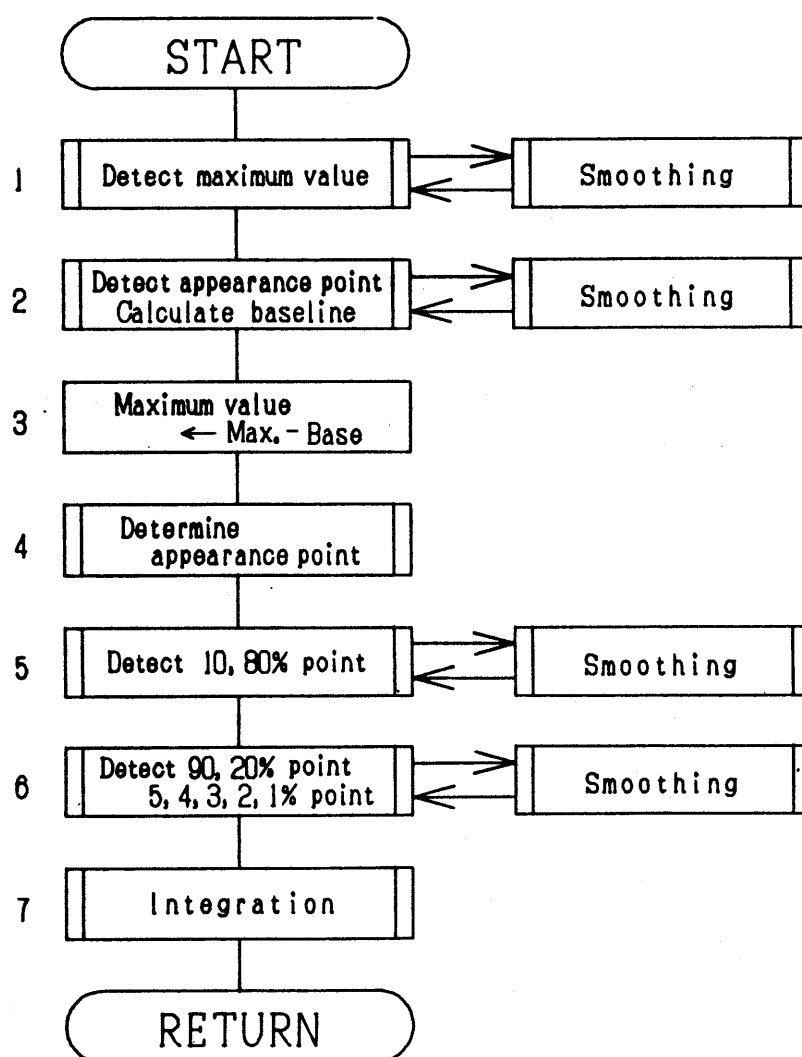


Fig. 2-7 Flow chart of peak-height, peak-area and response-time calculation

ステップ番号1)

移動平均によりシグナルを平滑化しながらその最大値を検出し、その値と時刻を記録する。移動平均は20msおきに16点抽出した(320msの区間)シグナルの平均値を用い、20msずつ移動させた。また移動平均値に対応する時刻は16点のうちの最初の点とした。

ステップ番号2)

ベースラインの高さはシグナルの立上り部を大まかに検出し、シグナルの先頭からその点までの平均値より求めた。立上り点の検出は移動の前後における移動平均値の差が先に求めた最大値の0.2%を越える点を検出することにより行い、先頭からこの点までをすべて積算し平均化した値をベースラインの高さとした。

ステップ番号3)

最大値からベースライン高さを差し引いて正味の最大値つまりピーク高さを求めた。

ステップ番号4)

次に移動平均を行った区間(320ms)内で正確な立上がり点を検出するため、ベースラインからピーク高さの0.2%の高さをはじめて越える点を、ステップ番号2で求めた点より1点(サンプリング間隔、通常2msおき)ずつ調べた。

ステップ番号5)

立上がり時間はピーク高さの10%から80%に到達するのに要する時間と定義し、立上がり点から始めた移動平均値がそれぞれの高さ(信号強度)に達する点を求めた。

ここでの移動平均は過剰の平滑化による検出精度の低下を避けるため、20msおきの8点(160msの区間)の平均値を用い、さらに移動量を最小とし1点ずつ移動させた。

ステップ番号6)

同様に立下がり時間は最大値を与える点から始めた移動平均値がピーク高さの90%から20%まで戻る時間を求めた。さらにテーリングあるいはメモリーとしてピーク高さの5, 4, 3, 2, 1%にまで戻る時刻も順次検出した。

ステップ番号7)

積分はデータを全部積算した。

制御をBASICプログラムに移した後に検出した各点の時刻から実際の立上がり、立下がり及びテーリング時間を計算した。またピーク面積はサンプリング間隔を計算に入れ、ベースラインの差し引きを行った。一滴法ICP-AES法シグナルに対して、これらの

処理を行った例を Fig. 2-8 に示した。このプログラムで検出した立上がり点あるいは最大値を与える点などは、毎回 CRT ディスプレイ上でモニターし、各検出点が適切であることを確認した。ピーク高さとピーク面積を求めるサブルーチンは後述する FFT などの他の処理を行うプログラムにも組み込んだ。このプログラムで用いた移動平均の点数（時間）、立上がり点の検出条件などの数値は一滴法 ICP-AES 法あるいは一滴法 AAS 法に対しては適切であったが、分析法あるいは装置によりシグナルの性質が異なる場合は必ずしも適切ではなく、シグナルに合わせて条件を設定する必要がある。

別に立上り、立下り点を 2 階微分により検出し、同様の処理を行うプログラムも作成した。得られた結果はほぼ同じであったが、このプログラムの方がシグナルノイズと歪みの影響を受け易く、検出した立上り、立下りの両点が前述のものに比べ実際のシグナルに対しては適正でない場合もあった。

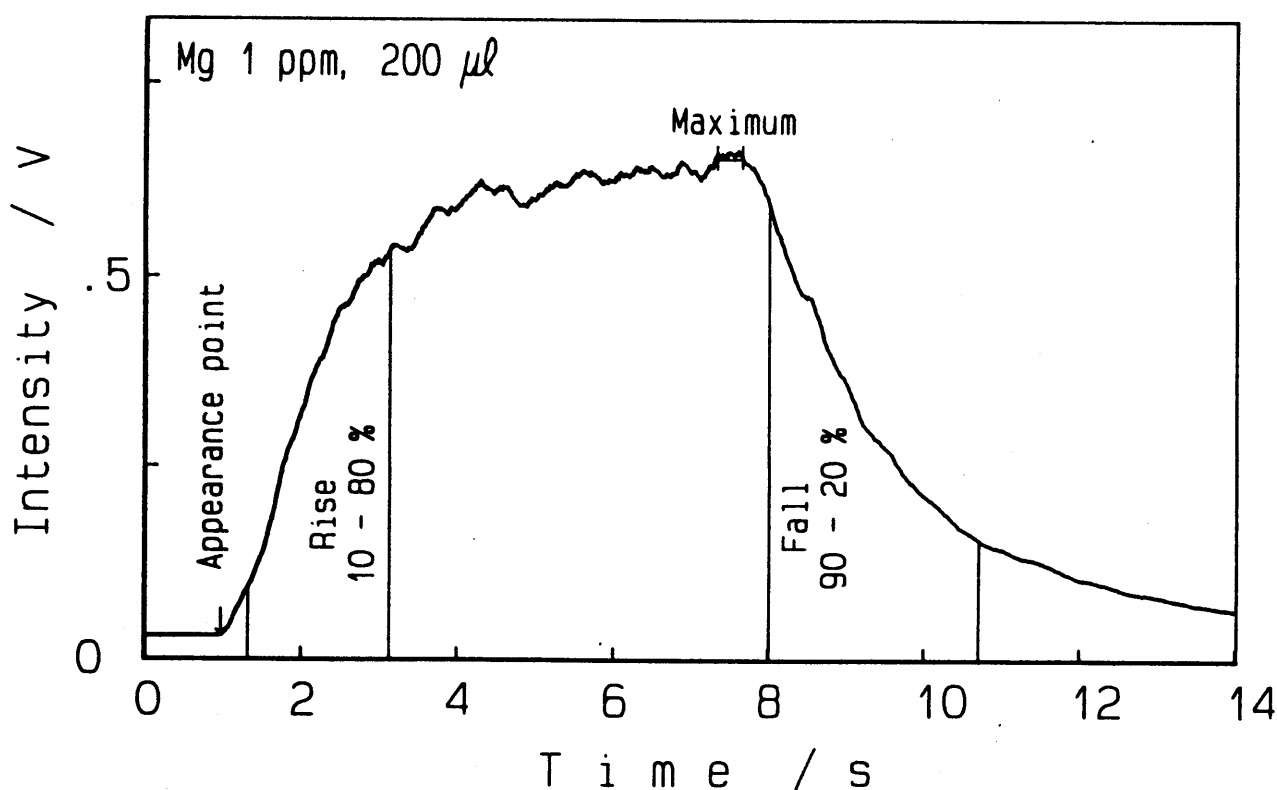


Fig. 2-8 Typical CRT display with main parameters for discrete nebulization

連続噴霧測定時のシグナルに対する測定値は、一般に積分値が用いられ、デジタル記録したシグナルの各点を積算することにより容易に計算できるが、シグナルが装置のフルスケールに対してどの程度の信号強度を与えているのかを直接読み取れるように平均強度

として表した。実際の演算は積分と同様に、まずディジタル記録したシグナルを設定した積分時間に相当する数（積分時間／サンプリング間隔）のディジタルデータを積算し、データ点数で割り平均値を計算した。したがって、異なるサンプリング間隔で記録したシグナルに対しても直接比較することができ、また積分値は積分時間をかければ得られる。積分時間は実試料の測定に用いることが多い3秒間とし、シグナルは後述するFFT周波数解析を考慮して10msおきに8192点（約82秒間）サンプリングしたので、3秒間に相当する300点ごとに分断して計算した（3秒×27=81秒なので一つのシグナルに対して27の測定値が得られる）。測定の繰返精度はこの3秒間の平均強度の相対標準偏差（RSD）により評価した。

記録紙上に見られるシグナルのノイズ、すなわちチャタリングは、平均強度と同様に記録したシグナルを300点（3秒）ごとに分断し、その300点のデータのRSDにより評価した。このRSD値は平均強度に対するノイズの比を表しているので、一般性の高いシグナル／ノイズ比（S／N比）と同等に扱うことができ（S／N比の逆数）、装置あるいは測定条件が異なる場合でも実際の測定に即して直接評価できる。また、このRSD値は先述の平均強度と対応しているので、ノイズの幅（Peak－Peak）を求めることもできる。ただし、RSD値は1σで計算したので、実際のノイズ幅は約6倍になる。

これらの計算は扱うデータの数が多いため、プログラムの演算部分はマシン語により作成した。平均強度、繰返精度及びノイズは連続噴霧シグナルに対する評価パラメーターとして一括して処理できるようにプログラムを組んだ。さらに、連続噴霧シグナルの評価には下記のFFT周波数解析は有用である。

高速フーリエ変換（Fast Fourier Transform：FFT）プログラム

フーリエ変換[2]は時系列信号を周波数領域に変換するための方法で、シグナルの周波数解析あるいはシグナルの合成によく用いられる。このフーリエ変換はフランスの数学者J.P.J.Fourierによって提案された『任意の周波数関数は三角関数の和として表せる』という考え方に基いており、その原理を簡単に述べるとある時間信号 $f(t)$ がある周期 T をもつ連続関数であるとき、 $f(t)$ は直流成分と、周期 T の逆数 $1/T$ で与えられる周波数成分とその整数倍の周波数成分 n/T の和として表現でき、これが次式で示すフーリエ級数展開である。

$$\begin{aligned}
f(t) &= b_0 + b_1 \cos 2\pi t/T + b_2 \cos 4\pi t/T + \dots \\
&\quad + a_1 \sin 2\pi t/T + a_2 \sin 4\pi t/T + \dots \\
&= b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos 2\pi n t/T + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin 2\pi n t/T
\end{aligned}$$

ここで b_0 は直流成分を表し、また周波数の最も低い $b_1 \cos 2\pi t/T$ 及び $a_1 \sin 2\pi t/T$ を基本波成分という。各成分に対する係数 b_0, a_n, b_n をフーリエ係数といい、元の信号 $f(t)$ における各成分が含まれる割合を示している。特に b_n, a_n はそれぞれ余弦波と正弦波の振幅を表し、

$$b_0 = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos 2\pi n t/T dt$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin 2\pi n t/T dt$$

と求められる。連続信号に対するフーリエ変換はこのように定義されるが、これに対しデジタル化されたサンプル値データに対して定義されたフーリエ変換は離散的フーリエ変換 (Discrete Fourier Transform: DFT) と呼ばれる。さらに、この DFT の演算速度を高速化した高速フーリエ変換のアルゴリズムが 1965 年に J. W. Cooley と J. W. Tukey らによって導入され、計算速度が桁違いに短縮されて FFT は実用的なものとなった。この場合データ数は 2 のべき乗でなければならない。基本波成分の周波数はシグナルをサンプリングした時間により規定され (サンプリング時間の逆数)、これ以下の低周波成分は解析できない。逆に解析できる最高周波数はサンプリング定理 (標本化定理) に従い、サンプリング周波数の $1/2$ までで、これ以上の高周波成分も解析できない。

FFT 周波数解析プログラム全体のフローチャートを Fig. 2-9 に示し、その一例として、一滴法による ICP-AES 法のシグナル (Mg 1 ppm, $50 \mu L$) を処理した場合を Fig. 2-10 に示した。記録したシグナルのデータをフロッピーディスクから読み込み、CRT ディスプレイ上に表示する (Fig. 2-9, ステップ番号 1)、そのハードコピーを

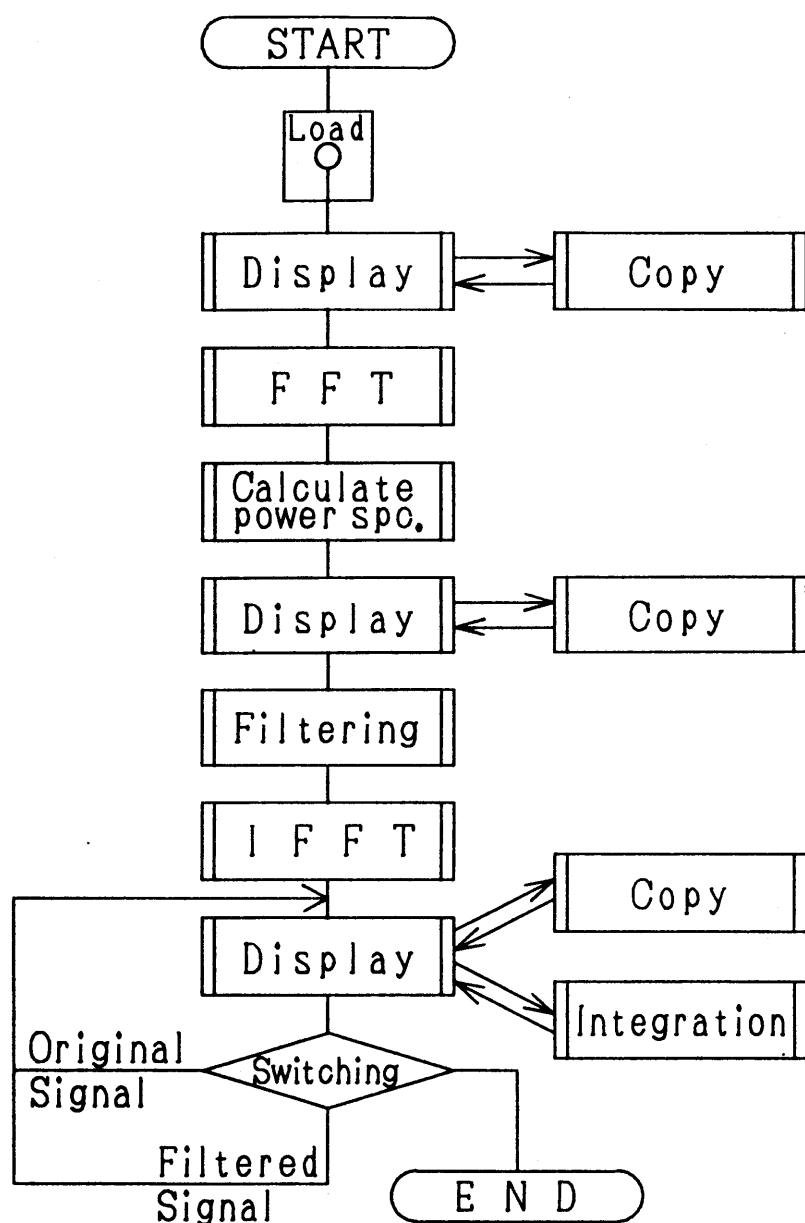


Fig. 2-9 Flow chart of FFT program

Fig. 2-10 (a) に示した. 次にFFTを行い, 算出された各周波数に対する余弦波, 正弦波のフーリエ係数 (スペクトル) の2乗和からパワースペクトルを計算し, さらに規格化したパワースペクトル密度関数にしてCRTディスプレイに表示する (Fig. 2-9, ステップ番号2). FFTのアルゴリズムは参考文献[3] から引用し, 処理を速くするためにマシン語プログラムに書き換えてサブルーチンとしてプログラムに組み込んだ. 変換から表示までの時間は, データ数8192のシグナルに対しPC-9801 Vm2 (CPU: V30)のみでは2分強とやや長い, 数値演算プロセッサ(8087)を併用したプログラムでは20秒弱まで短縮できた. 一滴法ICP-AES法シグナルは50 μ lの微量溶液噴霧でも大

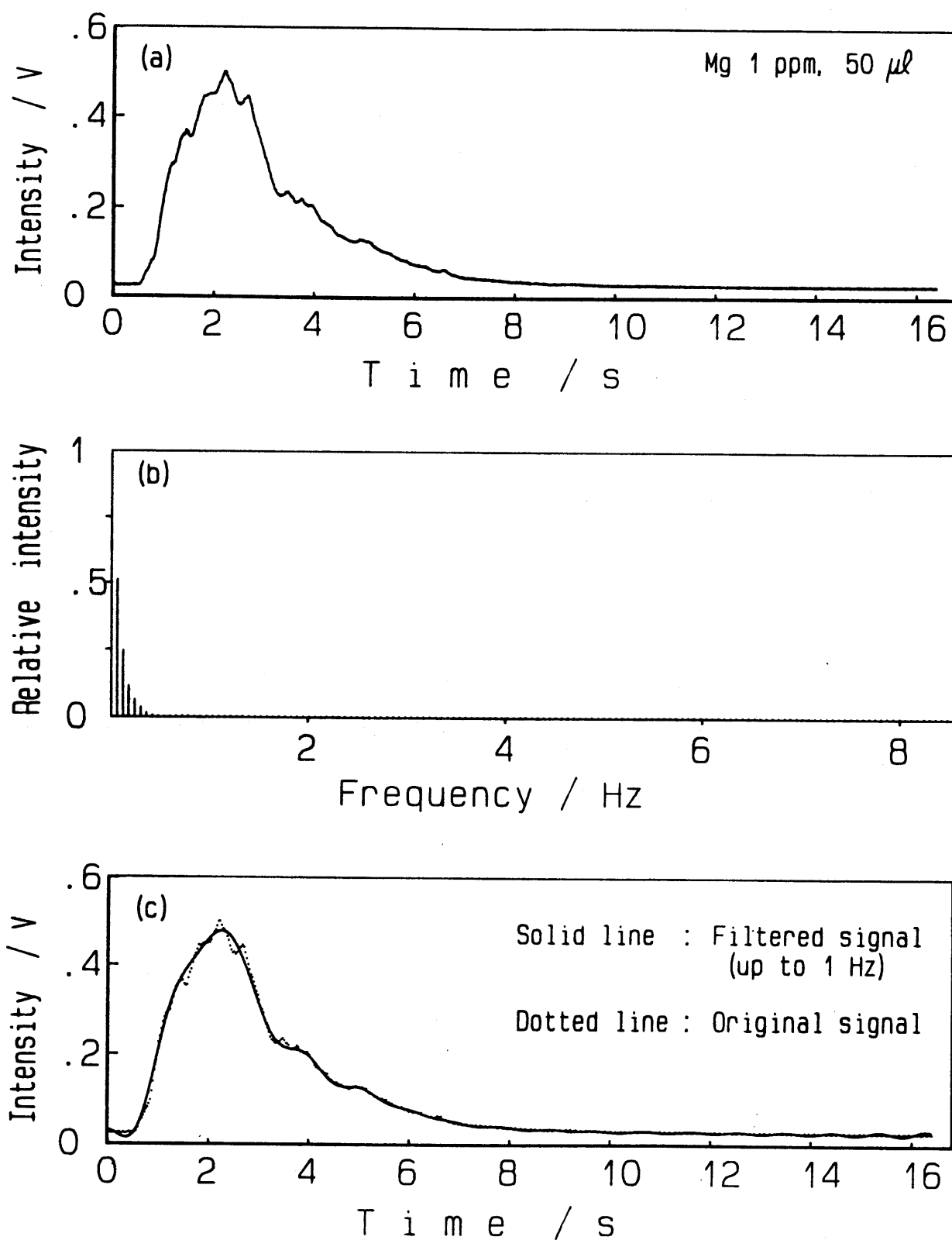


Fig. 2-10 Example of FFT analysis

(a)Original signal, (b)Power spectrum of signal, (c)Filtered & original signals

部分が低周波成分から成り立っていることが Fig. 2-10 (b) からわかる。

FFTでは三角関数の回転方向を逆にすることで(角度の符号を反転する)容易に逆変換(Inverse Fast Fourier Transform: IFFT)を行うことができ、周波数成分を絞り込めばデジタルフィルタとして使うことができる。具体的に言えば、ある周波数以上の高周波成分をカットすればローパスフィルタ的に、特定周波数帯だけの成分を用いればバンドパスフィルタ的に用いることができる。この操作は不必要な周波数成分のフーリエ係数の値を0にし、必要な周波数成分のフーリエ係数の値を2倍にしてIFFTを行うことにより達成できる。IFFTにより得られたシグナルをCRTディスプレイ上に表示し(Fig. 2-9, ステップ番号3)、また表示切り換えコマンドにより元のシグナルを表示することもできるプログラムとした。表示しているシグナルのピーク高さ及びピーク面積を計算し表示することもでき、フィルタリングによるピーク高さ及びピーク面積への効果をその場で知ることができる。元のシグナルとフィルタリングしたシグナルを重ね合わせて表示することもでき、例えばフィルタリングによりノイズがどの程度カットされているかなど、ピーク高さや面積値だけでは得られない情報が得られる。Fig. 2-10 (c)には約1 Hz ($n=17$) 以上の周波数成分をカットした場合に得られるシグナルを元のシグナルと重ね合わせて表示したが、約1 Hzまでの周波数成分のみでも、元のシグナルをかなり再現できることが分かる。

2. 3 参考文献

1. 後藤敬典, 岩田 弘, 磯山博文, 内田哲男, 飯田忠三, 名古屋工業大学学報, 38, 128 (1986).
2. 安居院猛, 中島正之, “FFTの使い方”, 秋葉出版, (1981).
3. 中辻 隆, Information, 4, 113 (1985).

第3章 重量による標準添加法

3. 1 まえがき

一滴法ICP-AES法[1]及び一滴法AAS法[2]，電熱原子化-AAS，フローインジェクション分析法など100 μ l以下の溶液で1回の測定ができる諸々の分析法が確立され，単一の試料溶液から数元素を順次に測定する場合でさえ，全測定操作に必要な試料溶液の全量は数mlまでに微量量化された．実際に試料を分析し得られる分析結果の精度と正確さは最終的な測定法のみにより決められるわけではなく，測定前に行われる試料溶液の調製も正確にかつ精度良く行われることも重要である．取り扱う溶液量が少なくなればなるほど，溶液調製時の精度を維持することは難しくなる．精度を維持するためにのみ，数十あるいは数百mlの溶液を取り扱わなければならないならば，測定法において試料溶液を微量量化することは無意味である．したがって微量溶液を精度良く，簡便迅速に調製できることは，分析法あるいは測定法の改善と同等の重要性を持つことは明らかである．

標準添加法に限らず，従来より機器分析における溶液調製は主に容量基準で行われてきたので，メスフラスコとホールピペットなどの測容器が必要不可欠であった．しかし10ml以下の少ない溶液を取り扱う場合，メスフラスコの公差（0.04 ml）による誤差は避けられず，測容器の検定なしでそれ以上の精度は望めない．さらに標線合わせの操作にはある程度の熟練を必要とするので，精度を維持しつつ試料溶液量を少なくすることは測容器の容量から必然的に限界があった．また，溶液を高倍率で希釈する時，分取する溶液量の少量化にも同様な制限があるため，希釈後の溶液は膨大な量となり，一段の操作で高希釈を行うことは難しく，さらに任意の希釈倍率（例えば33倍）で溶液を希釈することも困難であった．標準溶液の温度管理に配慮しなければならないなど，煩わしいことも多かった．

重量基準では溶液量をすべて重量で扱うため[3] 測容器を必要とせず，しかもごく一般的な直示あるいは電子天秤を用いれば，秤量誤差は0.2mg以内とみなせるので，少量の溶液でも正確な濃度で調製でき，希釈率に対する自由度も大きく，初心者でも簡便迅速に測定精度を上回る高精度な溶液調製が可能である．

しかし従来の標準添加法をそのまま重量基準で行うとすれば，試料溶液を正確に一定の

重量ずつ分取し、標準溶液添加後の最終溶液の重量もすべて一定にしなければならないことになり、この操作は事実上不可能に近い。

本章では分取した試料溶液及び希釈後の溶液重量が正確に一定でなくても、標準添加列の各溶液に対し、試料溶液の希釈率による補正を加えることにより、従来同様に重量基準でも標準添加法が適用できることを明らかにした。A l 共存下のM g のA A S 定量において、本法の正確さと再現性を確認し、さらに高純度アルミニウム及びアルミニウム合金中のM g の一滴法A A S 定量と標準岩石試料中のL i のI C P - A E S 定量に応用した。

3. 2 理論

従来の容量基準による標準添加法の操作は以下のように整理される。なお括弧内の単位は一例としてあげたものにすぎない。

- 1) 目的元素濃度 C_x ($\mu\text{g}/\text{ml}$) の試料溶液を一定量 M (ml) ずつ、 N 個分取する。
- 2) 分取した試料溶液それぞれに、最初の1個を除き、一定濃度 C_0 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) の標準溶液の容積 D_n (ml) を順次変えて加える。あるいは濃度 C_n ($\mu\text{g}/\text{ml}$) を変えた標準溶液の一定量 D_0 (ml) を加える。以下添字 n は $N-1$ 番目の溶液を表す。
- 3) 加えられた元素の絶対量 A_n は $C_0 \cdot D_n$ (あるいは $C_n \cdot D_0$) となる。
- 4) 全試料溶液を希釈し、一定容積 W (ml) とする。
- 5) 各溶液で、添加した目的元素の濃度は A_n/W ($n=0, 1, 2 \dots, N-1$) となる。

最初の試料溶液 (つまり $n=0$ に対応する溶液) 中の目的元素の濃度は $C_x \cdot M/W$ であるから、検出信号 S_n は f を感度として次式で表される。

$$S_n = f (C_x \cdot M + A_n) / W$$
$$= f C_x \cdot M / W + f A_n / W \quad (n=0, 1, 2 \dots, N-1, A_0=0)$$

S_n を A_n/W に対してプロットした直線の x 切片 $-A_n/W$ は $-C_x \cdot M/W$ であるから (Fig. 3-1 a), x 切片の値に希釈倍率 W/M をかければ、始めの試料溶液中の元素濃度 C_x が求められる。

重量基準法では試料溶液の分取重量 M_n (g) と最終溶液重量 W_n (g) は当然一定ではない。試料溶液中の元素濃度 C_x は $\mu\text{g}/\text{g}$ の単位で表され、 A_n は添加した元素の重量 (μg) である。

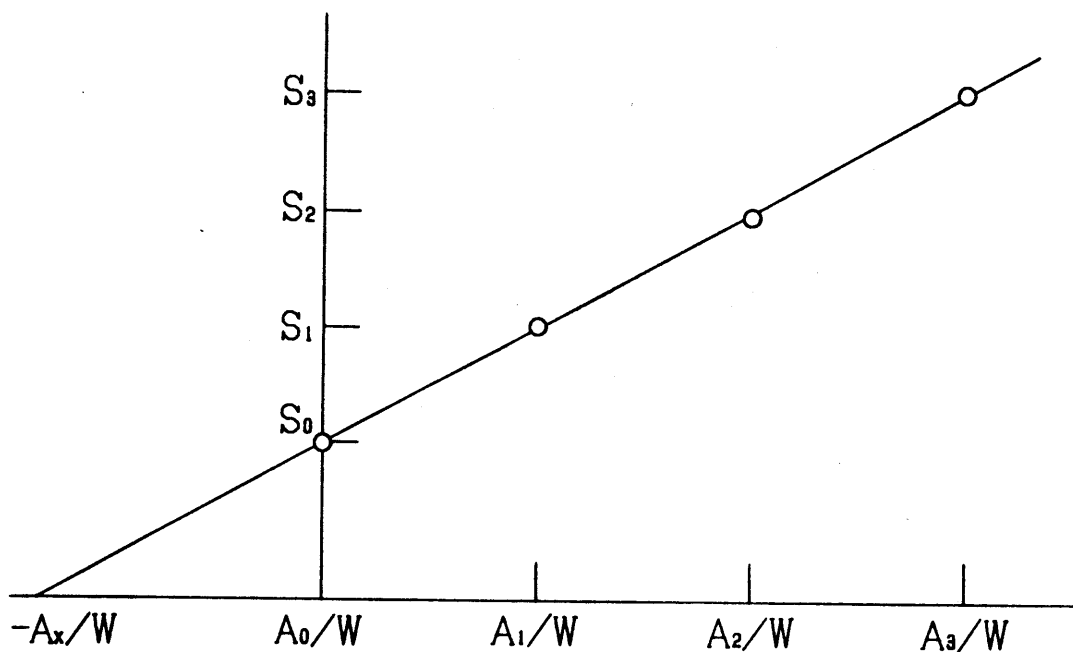


Fig. 3-1 a Ordinary standard addition method by volume

S_n , signal; A_x , amount(μg) in aliquot(ml); A_n , amount(μg) added;
 W , volume of final solution(ml constant)

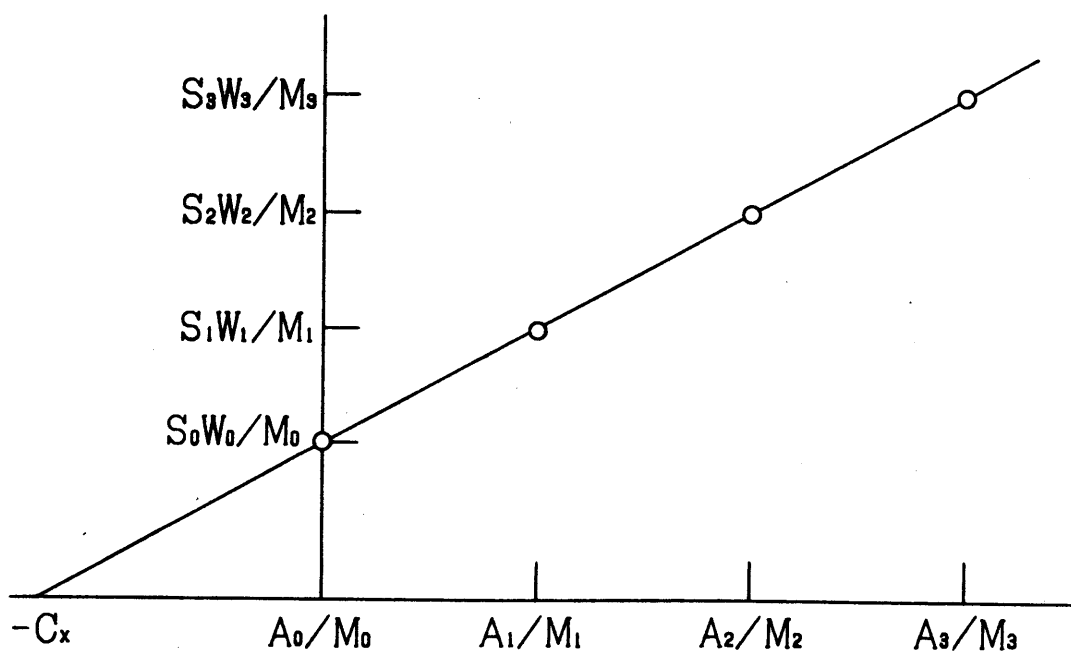


Fig. 3-1 b New standard addition method by mass

S_n , signal; C_x , concentration($\mu\text{g}/\text{g}$) of sample solution; M_n , aliquot of sample solution; A_n , amount(μg) added; W_n , mass of final solution(g)

容量基準と同様に次の関係が成立する.

$$S_n = f' (C_x \cdot M_n + A_n) / W_n \quad (n = 0, 1, 2 \dots, N-1, A_0 = 0)$$

ここで両辺に希釈倍率 W_n / M_n をかけると

$$S_n \cdot W_n / M_n = f' (C_x \cdot M_n + A_n) / M_n$$

$$S_n \cdot W_n / M_n = f' C_x + f' A_n / M_n$$

したがって $S_n \cdot W_n / M_n$ と A_n / M_n の間に直線関係が得られ (Fig. 3-1 b), 試料溶液中の元素濃度 C_x は x 切片より直接求めることができる.

なお当然であるが, 標準添加法が成立するための前提条件である, 検量線が原点を通る直線であることは従来法と同様に必須条件である.

3. 3 実験

セイコー電子工業社製 SAS/727型 AAS 装置 (空気-アセチレンフレーム) を用いて, 溶液量 100 μ l を噴霧する一滴法 [2] (Fig. 3-2 参照) によりマグネシウムを, 日本ジャーナル・アッシュ社製 ICAP-575型 ICP-AES 装置を用いて, Li を連続噴霧法により測定した. それぞれの測定条件を Table 3-1 にまとめて示した.

試料分解には内容量 30 ml のテフロン PFA 容器 (Tuf-Tainer Vial, TV-30) を, 溶液採取にはギルソン社製マイクロピペット (P-200 及び P-1000) を用いた. 測定値の計算には NEC PC-9801 Vm2 パーソナルコンピュータを使用した.

重量基準による標準添加法での溶液調製の操作をアルミニウム合金 (NKK916) の分析を例に述べる. 空重量が既知の 3 個の容器に, 試料溶液 150 μ l ずつを分取し, 秤量した後, 5 ppm (μ g/g) のマグネシウム標準溶液 0, 300, 600 μ l をそれぞれ添加し秤量する. 0.1 mol/l 塩酸で最終溶液量を約 1.5 ml とした後, 再度秤量する. これらの測定値を試料溶液の希釈率と共に Table 3-2 に示した. この試料ではマグネシウムの添加濃度が約 0, +1, +2 ppm になるように調製した. 各溶液中のマグネシウムを一滴法フレーム AAS 法により測定し, その測定値 (信号) と添加濃度のそれぞれに希釈倍率 W_n / M_n をかけて補正し, $S_n \cdot W_n / M_n$ を A_n / M_n に対してプロットし, 最少二乗法により直線を求め, その x 切片から試料溶液中の元素濃度は前述のように直接得られる.

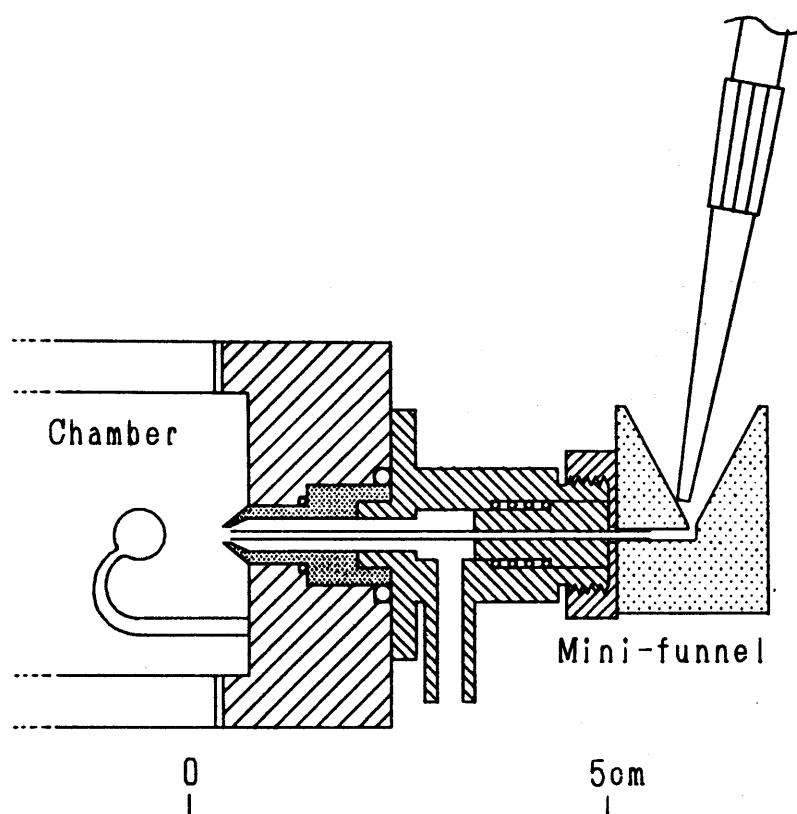


Fig. 3-2 Sample introduction system for discrete nebulization method

Table 3-1 Operating conditions

Mg AAS		Li ICP-AES	
Wavelength	285.2 nm	Wavelength	670.784 nm x1
C ₂ H ₂	4 ℓ/min	R. F. Power	1.2 kW
Air	17 ℓ/min	Ar gas	16-0.5-0.43 ℓ/min
Burner height	12 mm	Observation height	12.5 mm
Sample flow rate	4 mL/min	Sample flow rate	2 mL/min

Table 3-2 Preparation of sample solution by mass for standard addition method

Sample solution/g	Std. solution added/g	Total weight/g	Concentration added/μg/g	Dilution factor
0.1545	0.0000	1.5028	+0	9.727
0.1537	0.3004	1.5060	+1.026	9.798
0.1541	0.6016	1.5043	+2.056	9.762

Standard solution : 5.142 μg/g Mg

3. 4 結果と考察

良く知られているようにフレイムAAS法において、マグネシウムは共存するアルミニウムと耐火性のスピネル ($MgAl_2O_4$) を形成し、原子化が抑制されるため感度が減少する。この化学干渉の影響はアルミニウム濃度の増加と共に大きくなり、マグネシウムの感度は徐々に減少する。アルミニウム濃度を変えて測定した 0.1 mol/l の塩酸溶液におけるマグネシウム $0 \sim 5 \text{ ppm}$ の検量線 (Fig. 3-3) から分かるように、共存するアルミニウム濃度ごとの各検量線はそれぞれ原点を通る直線となり、バックグラウンド吸収も見られないので標準添加法が適用できることは明らかである。

アルミニウム共存のマグネシウム標準溶液を用い本法の正確さ及び再現性を検討した。4種類のマグネシウム濃度に2種類の濃度のアルミニウム (マグネシウムに対して $10 \sim 10000$ 倍) を共存させて調製した、8種類の組み合わせの試料溶液のそれぞれに標準添加を行い、得られた結果を Table 3-3 に示した。なお両元素の濃度は溶液希釈後に測定した濃度である。Table 3-3 から明らかなようにマグネシウム 30 ppb (ng/g) というかなり低い濃度に対しても正確さ、再現性共に良好な分析結果が得られた。

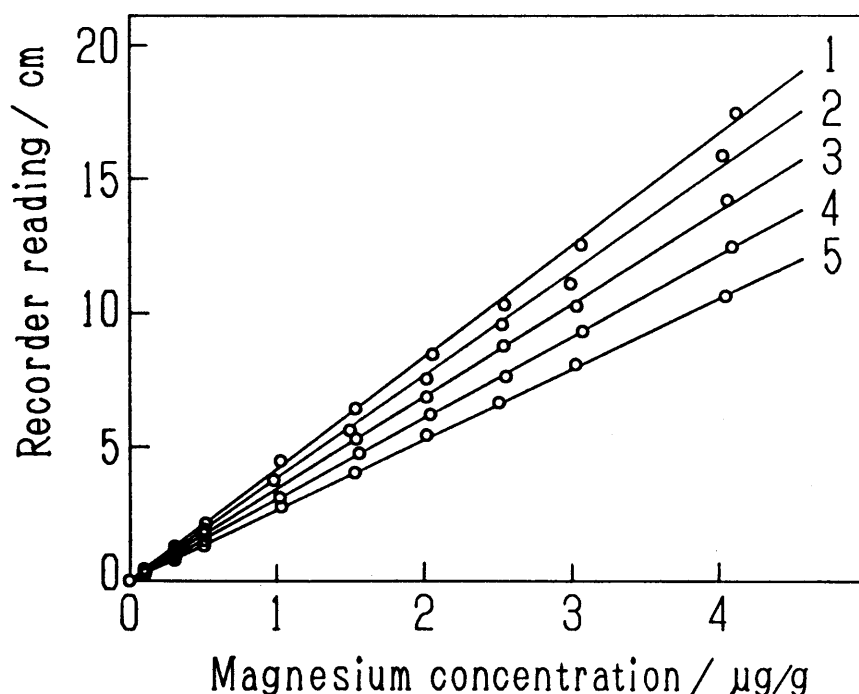


Fig. 3-3 Calibration curves of magnesium in the presence of aluminium

1, Al $0 \mu\text{g/g}$; 2, Al $10 \mu\text{g/g}$; 3, Al $30 \mu\text{g/g}$; 4, Al $100 \mu\text{g/g}$; 5, Al $1000 \mu\text{g/g}$

Table 3-3 Accuracy and reproducibility(%) for determination of magnesium in the presence of aluminium, (n=5)

Mg ng/g	Al 10 µg/g	Al 300 µg/g
30	100.4 ±2.5	102.1 ±1.6
100	99.7 ±2.1	99.2 ±3.6
300	101.5 ±2.0	98.8 ±1.3
1000	99.2 ±1.4	101.3 ±2.2

Grand average : 100.3 ±2.2 (%)

3. 5 実試料分析

本法をNational Bureau of Standards, NBS (現在 National Insutitute of Standard and Technology, NIST) の標準試料SRM 87a アルミニウム合金, 日本軽金属製NKK 916 アルミニウム合金, 及び 99.99%アルミニウム地金(添川理化学製)中のマグネシウムの定量に適用した. 試料100mgをタフテナーバイアルに直接量り取り, 3mol/l 塩酸4mlを加え70℃のホットプレート上で完全に溶解した. 残渣を蒸発乾固した後, 0.1 mol/l 塩酸に溶解し, 最終重量10gの試料溶液を調製した. 含ケイ素試料では塩酸による溶解後, 不溶性残留物を遠心分離しフッ化水素酸を加えケイ素を揮散除去した後, 先の上澄み液と共に完全に蒸発乾固し, 最終重量10gの0.1mol/l 塩酸溶液とした.

各試料中のマグネシウムの分析結果を Table 3-4にまとめた. NBS 87a は 6.24%とかなり高いSi含有率のため, 試料を塩酸のみで溶解しそのまま測定すると 0.308%とかなり低い分析値が得られた. これは不溶性のケイ素がマグネシウムを吸着するためと思われる. しかし上澄み液を分離して, 残留物のみをフッ化水素酸処理し, 先の上澄み液に加えた後に得られた分析値は Table 3-4に見られるように推奨値と良く一致した.

ICP-AES測定においてマトリックス干渉を受けるLi定量[4]に本法を適用した. 日本地質調査所の標準岩石試料 JG-1 100mgをタフテナーバイアルに直接量り取り, 塩酸 0.5ml, 過塩素酸 0.5ml, フッ化水素酸1mlを加え, 家庭用500W 電子レンジによる1分間加熱を5分間隔で3回行った. 過塩素酸の白煙が生じるまでホットプレート上で加熱蒸発させ, 4%ホウ酸 1.5mlを加え, 水で最終重量10gに希釈した[5].

Table 3-4 Analytical results(%) for magnesium in aluminium alloys

	NBS SRM 87a	NKK 916	99.99% Al
Average	0.358	0.095	0.00024
Std. Dev.	0.007	0.003	0.00002
N	3	3	5
Recommended	0.37	0.10	---

N : number of analysis

Table 3-5 Analytical results for lithium in Standard Rock, GSJ-JG-1

Sample No.	Standard addition method/ $\mu\text{g/g}$	Calibration plot method/ $\mu\text{g/g}$
1	78.7	117
2	77.0	114
3	82.5	113
4	84.3	111
Average	80.6 \pm 3.4	114 \pm 3
Other method[6]	78.7	

本法によるLiの分析結果を検量線法による分析結果と共に Table 3-5に示した。この試料溶液では共存するアルカリ、アルカリ土類、FeあるいはAlによる増感が見られ、リチウムのみを含む検量線法では約40%も高い値が得られた。本法による結果は再現性も良好であり、標準溶液と試料溶液とに主成分元素であるAlあるいはNaを多量に添加したマトリックスマッチング法で得られた定量値[6]と良く一致した。

以上のように重量基準でも従来の容量基準と同様に標準添加法を適用することができる。しかし本法では希釈後の溶液列中のマトリックス濃度は厳密には一定ではないので、マトリックス濃度のわずかな変動によっても干渉の程度が大きく変わる場合には適用できない。しかし現実にはそのような干渉例はほとんどなく、また Table 3-2から分かるように溶液調製をマイクロピペットで行えば、試料溶液群中の希釈率の変動は標準添加法を適用するには何ら差しつかえない程度である2%程度にまでほぼ一定にすることができる。

ここでは添加希釈後の溶液量が最大でも4 g, 最少では1 g という少量で, 試料溶液の分取量も0.15~1.00 g で標準添加法のための溶液調製を行ったが, 正確さ, 再現性とも良好であった. 本法は従来の容量基準による標準添加法の欠点であった多量の溶液は必要でなく, 一滴法などの少ない溶液量で測定できる分析法と組み合わせると微量試料の分析に非常に有効な方法となる.

3. 6 参考文献

1. T. Uchida, I. Kojima, C. Iida and K. Goto, *Analyst*, 111, 791 (1986).
2. 飯田忠三, *ぶんせき*, 1983, 531.
3. 内田哲男, 平尾良光, *ぶんせき*, 1987, 203.
4. L. M. Faires, C. T. Apel, T. M. Niemczyk, *Appl. Spectrosc.*, 37, 558 (1983).
5. 内田哲男, 光松正人, 小島 功, 飯田忠三, *分析化学*, 35, 42 (1986).
6. I. Kojima, T. Uchida, S. Kanaoka and C. Iida, *Anal. Sci.*, 3, 235 (1987).

第4章 四塩化炭素溶媒を用いる一滴法フレイムAAS法

4.1 まえがき

溶媒抽出法は試料中の定量目的元素を濃縮できると共に、測定時の試料マトリックスを簡略化することができる。すなわち干渉を引き起こす共存元素を除去することができるので、AAS法のための試料の前処理法としても広く用いられてきた[1]。

フレイムAAS測定ではメチルイソブチルケトン(MIBK)、酢酸ブチル、キシレンなどが溶媒としてよく用いられる。これらの溶媒の表面張力は水溶液に比べて小さいため、より微細なエアロゾルを生成でき、噴霧効率を向上させるので増感効果を示す。またフレイムの燃料ともなるのでフレイム温度を上昇させ、原子化効率を向上させ増感効果を与えるとも言われる。クロロホルム、四塩化炭素もまた抽出溶媒として用いられるが、難燃性であるため、フレイムの安定性を悪くしノイズを増加させる。また塩化水素ガス、ホスゲンのような有害物質を発生させる恐れがあるとの理由により、フレイム中に直接噴霧されることはほとんどなく、これらの溶媒で抽出した場合は、MIBKで希釈するか、酸に逆抽出するか、あるいは無機化などの操作が必要とされてきた。

微量の溶液を断続的に噴霧する一滴法フレイムAAS法では、1回の測定に100 μ l程度の微量溶液を用いても、精度良く測定でき良好な分析結果が得られる[2]。これまで一滴法測定には酸溶液が用いられる場合が多かったが、定量目的元素を有機溶媒に抽出し、その抽出液を一滴法で測定すると噴霧量がわずかであるから、四塩化炭素などを連続噴霧する時に問題となったフレイムの不安定性や大きなバックグラウンドなどの悪影響を消去あるいはほぼ回避でき、有害物質の発生量も最小限にとどめることができる[3-5]。さらに四塩化炭素は水相との相互溶解度が低く、抽出体積比を1:10以上と大きくした場合でも目的元素をほぼ完全に回収することができ、微量の溶液で測定ができる一滴法と組み合わせることによって、低濃度の元素を濃縮し、かつマトリックスの影響なしに、確実に定量できることが期待される。

本章ではCuをジチゾン錯体として四塩化炭素に抽出し、この四塩化炭素溶液の微量をそのまま空気-アセチレンフレイムに送り込み、一滴法フレイムAAS法で測定することによって、噴霧効率の改善による感度向上と前濃縮とを組み合わせ、限られた量の試料

中の微量元素を分析する方法を検討した。また本法において観察される特異的なシグナル挙動を高速デジタル信号記録システムにより、時間分解能をあげて得られるシグナルの波形から評価し、一滴法フレイムAAS法における溶液の微量化、測定の高精度化についても考察した。さらに本法を国立公害研究所（現 国立環境研究所）から配布されている標準試料（NIES-CRM）の一つである No. 9 Sargasso 中のCuの定量に適用した。

4. 2 装置

セイコー電子工業社製 SAS/727型AAS装置を用い、重水素ランプによる同時バックグラウンド補正モードで測定を行った。一滴法のために噴霧器のニードルにテフロン製マイクロートを直結し（詳細は第3章、Fig. 3-2参照）、このロート内にギルソン社製マイクロピペット（最大分取量200 & 1000 μ l）に取った溶液を注入した。良好なピーク高さ感度を得られるようバーナー高さ、アセチレン流量、及び試料溶液の吸込速度を設定した。その他の測定条件を Table 4-1 に示した。

シグナルは第2章で述べた高速デジタル信号記録システムを用い、AAS装置の記録計用端子から、1msおきにサンプリングした。またミノルタ製IR-630型放射温度計を用い、熱放射媒体としてフレイム中に挿入したジルコニアの薄片からの熱放射を測って、フレイムの温度を推定した。今回の実験では相対温度（フレイムの温度変化）を問題としたのでこの放射温度計の校正は行わなかった。

4. 3 抽出操作

Cu-ジチゾン錯体はpH 1.0～5.5の範囲で四塩化炭素に完全に抽出できたので[6]、標準溶液の抽出はpH～4で行った。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液によりpHを約4に調整したCuの標準溶液5mlをガラス製共栓付遠沈管に分取し、ジチゾン飽和させた四塩化炭素溶液5mlを加えて、5分間激しく振り混ぜCu錯体を抽出した。完全に相分離するまで静置した後、有機相を小容量（～2ml）のガラス製共栓付試験管に移した。この四塩化炭素溶液を標準溶液として用いた。実試料中のCuを定量する場合、試料を分解し調製した試料溶液（0.1mol/l 過塩素酸溶液）5mlに分取し、pH調整を行わないで、そのままジチゾン飽和四塩化炭素溶液0.5mlに直接抽出した。また検量線作成用の標準溶液も試料

溶液と全く同じ抽出操作により調製した。

Table 4-1 Operating condition for SAS/727

Element	Cu
Wavelength	324.7 nm
H. C. L. current	9 mA
H. V. for PMT	360 V
Response(time constant)	0.066 s
Slit width	1.0 nm
Burner height	9 mm
Air flow rate	17 ℓ/min
Acetylene flow rate	3.25 ℓ/min
Sample flow rate	4.4 ml/min

4. 4 信号波形の評価

信号波形の評価に先立ち、Cuをジチゾン錯体として抽出した四塩化炭素溶液を用いて一滴法フレイムAAS法で得られた信号の特性を述べる。水溶液では100μℓの溶液量でピーク高さがほぼ飽和するのにに対し四塩化炭素では約40μℓで飽和した。有機溶媒を直接噴霧する時の特長の一つである噴霧効率の向上のため同濃度の水溶液と比較して約1.6倍のピーク高さ感度が得られた。このため測定に必要な溶液量は水溶液の場合の2/5にまで節約できる。また有機溶媒をフレイムに導入する時に必ず付随する大きなバックグラウンドは40μℓという微量ではほとんど見られず、有害物質の発生も最小限にできた。

四塩化炭素溶液(Cu 3ppm)の注入量を変えた時に、通常の記録紙上に得られるシグナルをFig. 4-1に示した。50μℓ以下では注入量の増加と共にピーク高さも増し、単一のピークであるが、それ以上の注入量ではわずかにピーク高さは低下し、溶液注入直後に第1ピークが、噴霧終了時に第2ピークが現れる傾向が見られる。さらに注入量が多くなり連続噴霧状態に近くなると、水溶液では飽和したピーク高さを維持し平坦(プラトー)なシグナルを示すのが一般的であるが、四塩化炭素溶液では第1ピークを与えた後、やや低いプラトー状態が維持されるようである。したがって連続噴霧時のシグナルの平均高さよりも、一滴法でのピーク高さの方が高い。

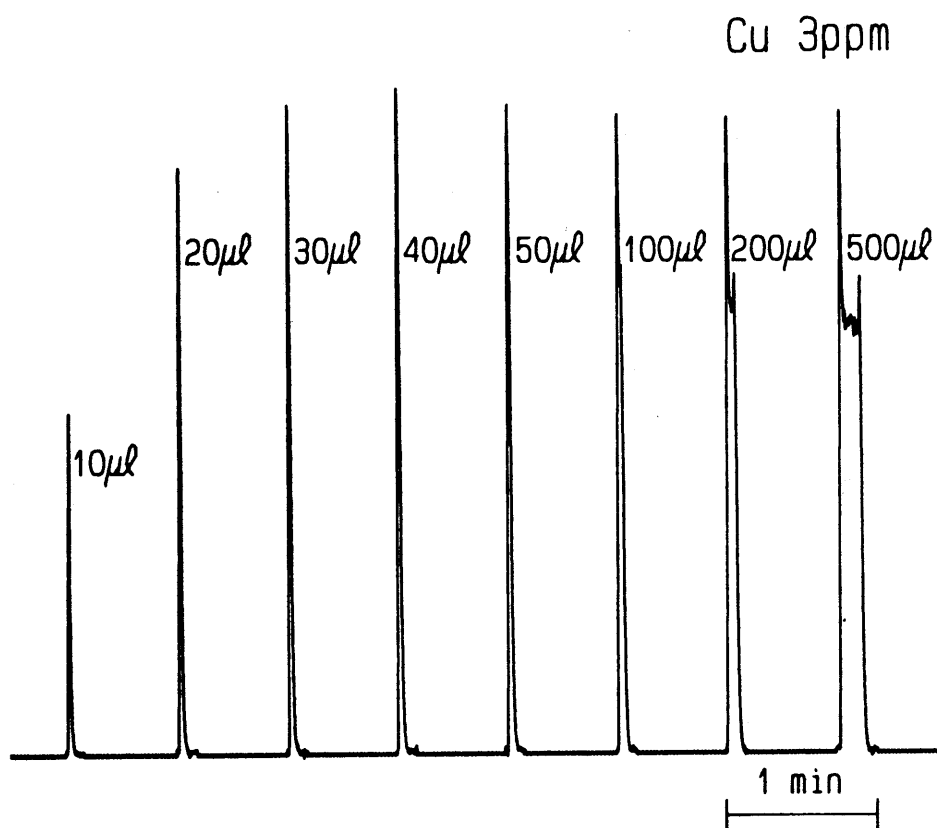


Fig. 4-1 AAS signals for CCl_4 with various injection volumes on chart recorder

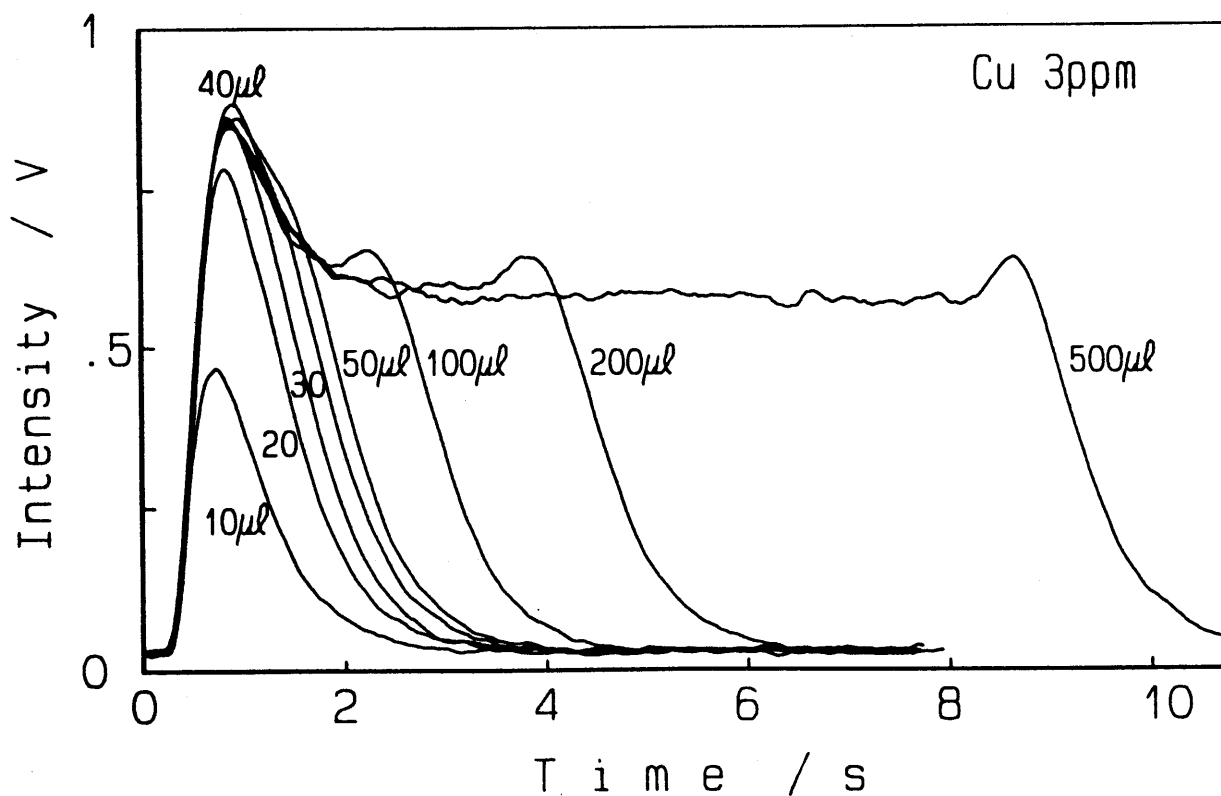


Fig. 4-2 AAS signals for CCl_4 with various volumes on high speed recorder

Fig. 4-1 に示した同一のシグナルを第2章で述べた高速信号記録システムを用いて、その時間軸を拡大し、さらにシグナルの立上り点を揃えて重ね合わせ Fig. 4-2 に示した。先に通常の記録紙上で得られたシグナルに対して観察された傾向、すなわち溶液量 $40\mu\text{l}$ までは注入量の増加に伴ってピーク高さは増し、 $40\mu\text{l}$ でピーク高さ（シグナルの最大値）は飽和するが、それ以上の注入量ではわずかにピークの高さは減少することは、より確実に Fig. 4-2 から分かるであろう。これらの現象は溶液量が少ないほど、ネブライザーの毛細管内あるいはミニロート内での流れ抵抗が小さくなり、溶液の流速が大きくなるので、噴霧効率が一時的に向上するために起こる物理的効果に起因すると考えられる。この現象は試料溶液の前後が流れ抵抗のほとんどない空気である、一滴法フレイム AAS 法に特徴的である。特に Fig. 4-2 中の注入量 200 及び $500\mu\text{l}$ のシグナルに見られる噴霧終了直前の小ピーク（第2ピークあるいは副ピーク）の原因は、噴霧終了直前での流れ抵抗の著しい減少にあり、水溶液に比べ表面張力の小さな四塩化炭素溶液では顕著に見られる。注入量 $100\mu\text{l}$ 以上ではシグナルにある程度の平坦な部分があるので、この現象が明確に認められるが、それ以下の注入量においては第1ピークあるいは主ピークと重なるため、この副ピークを認めることはできない。

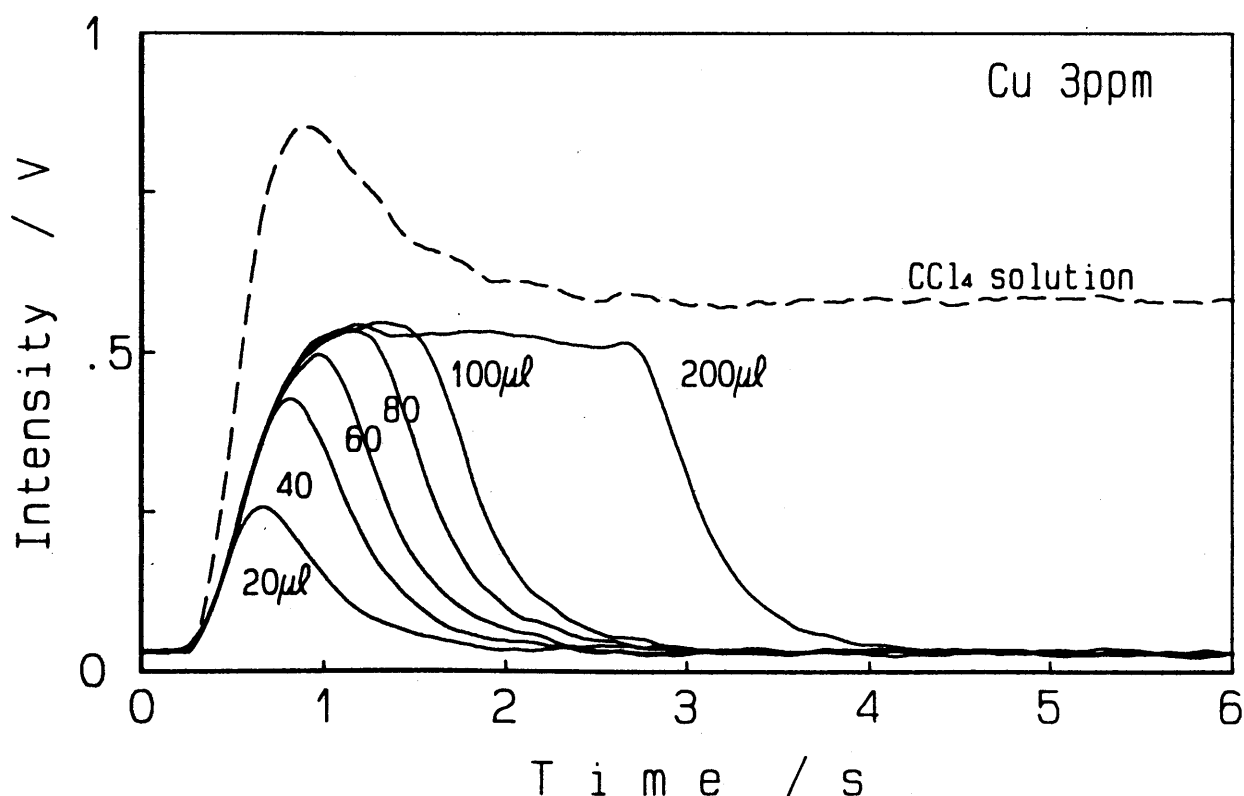


Fig. 4-3 AAS signals for aqueous solution with various injection volumes

同濃度の水溶液を用い、その注入量を変えた時の詳細なシグナルを、比較のため四塩化炭素溶液 500 μL の注入時に得られるシグナルと重ね合わせて、Fig. 4-3 に示した。両溶液のシグナル間における大きな相違点は、ピークが飽和値に到達した後の挙動である。水溶液ではシグナルは飽和値に到達した後、同じ高さを維持する (Fig. 4-3) が、四塩化炭素溶液では Fig. 4-2 から明らかなように、シグナルは飽和値を与えた後に幾分下がりそこから平坦となる。

この特異的なシグナル挙動の差がもたらされる原因を以下のように考察した。第1に、水に比べて四塩化炭素の表面張力は小さく噴霧効率の大きな向上が期待されるが、シグナル強度が直線的に増加する噴霧開始直後の立上り部分の勾配を比較すると、四塩化炭素溶液では水溶液に比べて現実的に約2倍となっている (Fig. 4-3)。したがって噴霧効率も約2倍にまで向上していると考えられる。しかし、四塩化炭素によるピーク高さの向上は約1.6倍にとどまり、さらにシグナルが平坦になった時のシグナル強度は約1.1倍になっているにすぎないことも Fig. 4-3 から明らかである。第2に、シグナルが飽和値を与えるまでの所要時間、すなわち飽和値を与える溶液注入量について考える。フレームに送り込まれるエアロゾル濃度が定常状態 (飽和シグナル) に達するまでの時間は、噴霧室内でのエアロゾル濃度が定常状態に到達するまでの時間と同じであり、噴霧室容量とガス流量によってのみ規制される時間であるから、四塩化炭素でも水溶液と同じ時間を必要とする、すなわち約100 μL の溶液注入量が必要であるはずである。しかし、四塩化炭素でのピーク高さは約40 μL で飽和値に到達している。

水溶液エアロゾルとしてフレームに送り込まれたCuはほぼ100%原子化され、従来より原子化効率の測定における標準の元素とされているので、四塩化炭素溶液での原子化は水溶液に比べて不十分であると仮定すれば、これまでの矛盾はうまく説明できる。

フレームにおける原子化効率を決定する主因はフレームの温度であり、難燃性の四塩化炭素を噴霧した場合、これを強制的に熱分解するためフレームの温度が低下し、目的元素の原子化効率を低下させると考えた。そこで溶液を噴霧しない時 (空気を吸い込んでいる時) と、溶液を噴霧している時のフレーム温度を放射温度計により測定した。溶液を噴霧しない時、バーナー上3mm以上のフレーム温度は約1800 $^{\circ}\text{C}$ であり、水溶液を噴霧しても温度低下はほとんどなかった。これに対し四塩化炭素を噴霧すると吸光度測定位置であるバーナー上9mmでの温度は約100 deg ($^{\circ}\text{C}$) 低下し、さらに原子化に大きな影響を及ぼす、バーナー上3mmでは約400 deg ($^{\circ}\text{C}$) もの著しい温度低下が確認された。

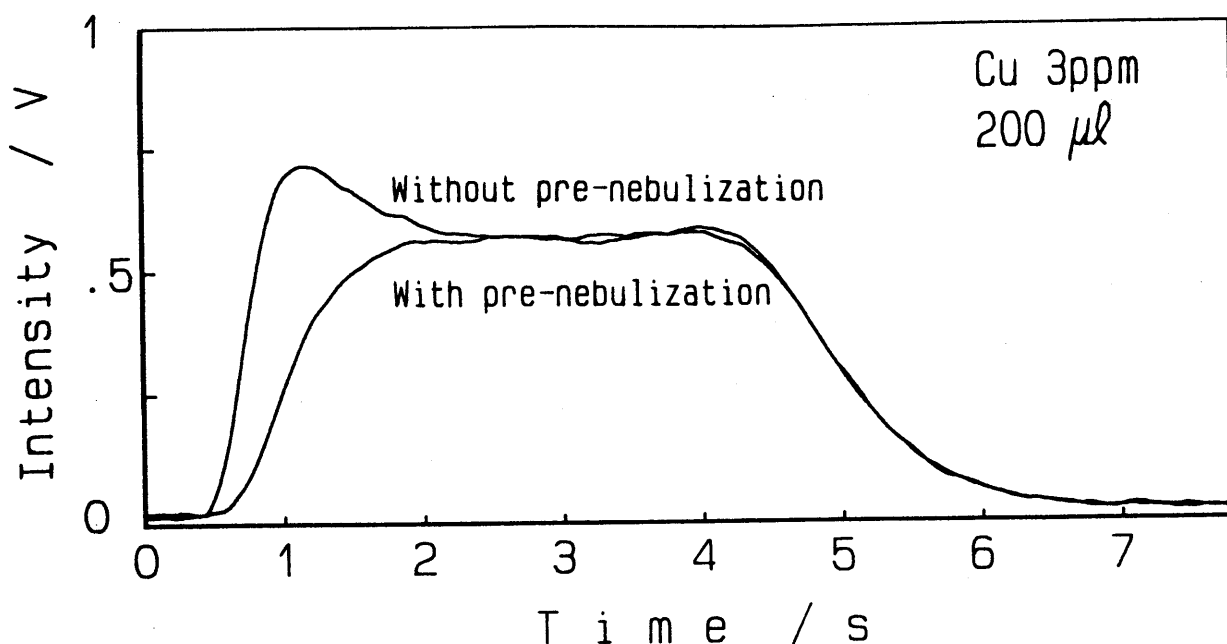


Fig. 4-4 Signals with and without pre-nebulization of CCl_4

試料溶液の注入前に四塩化炭素を噴霧してフレイムの温度をあらかじめ定常状態にまで低下させた、つまり原子化効率が試料溶液の噴霧により低下しない場合は特異的なピーク波形は観察されず、水溶液の場合と同様のシグナル波形が得られることを Fig. 4-4 に示した。

以上の実験から、四塩化炭素で特異なシグナル波形が観察される現象は、以下のように説明できる。フレイムにはある程度の熱容量があるので、予備噴霧をしない通常の一滴法測定では、四塩化炭素の噴霧開始と同時に原子化効率が急激に低下することではなく、始めは徐々に低下し、フレイム中のエアロゾル濃度がある程度高くなった時点で、急激に低下すると考えられる。溶液量 $40\ \mu\text{l}$ 以下ではバックグラウンドがほとんどないことから、エアロゾル濃度がある程度以上になるまでは、フレイムに及ぼす影響は非常に小さいようである。この初期段階では噴霧効率の向上によりシグナルは噴霧開始直後に急激な立上りを示し、そしてフレイム中のエアロゾルの濃度がある程度まで高くなるとフレイム温度の低下が大きくなり、エアロゾル濃度の上昇によるシグナル強度の増大よりも原子化効率の低下によるシグナル強度の減少の効果が大きくなるため、シグナル強度は頭打ちになると考えられる。したがって水溶液に比べて約 2 倍の噴霧効率の向上にもかかわらず、ピーク高さ感度は約 1.6 倍の向上にとどまってしまう。溶液注入量 $40\ \mu\text{l}$ 以上で得られるピーク高さは、飽和値というよりも、むしろ最大値といった方が的確であろう。

この現象は感度的には不利であるが、強力なダンピング効果となり、ピーク高さの測定精度を大幅に向上させた。注入量10 μ lから45 μ lでの測定精度を Table 4-2 に示したが、四塩化炭素による“セルフ・ダンピング効果”が現れる注入量40 μ l付近、すなわち36~44 μ lでは、各注入量ごとのピーク高さは標準偏差を考慮すれば、ほとんど一致しており、各注入量ごとのピーク高さの相対標準偏差(RSD)と、36~44 μ lにわたる全てのピーク(11 x 5)のRSDはほとんど同じであった。このため用いたマイクロピペット(最大分取量 200 μ l)の分注重量のRSDは40 μ lで 2.2%であったにもかかわらず、ピーク高さのRSDは 0.7%と非常に高い精度が得られた。

Table 4-2 Precision with various injection volumes

Injection volume/ μ l	Peak height/mm	S. D. /mm	R. S. D. /%
10	67.0	2.6	3.8
15	84.5	1.0	1.1
20	95.2	0.8	0.9
22	97.7	1.0	1.0
24	100.6	1.2	1.1
26	102.1	0.8	0.8
28	104.3	0.8	0.8
30	105.0	0.8	0.8
32	105.6	0.8	0.7
34	107.0	0.9	0.8
36	108.1	0.9	0.8
38	108.7	0.6	0.6
40	109.4	0.7	0.7
42	108.5	0.7	0.7
44	108.9	0.8	0.8
36-44*	108.8	0.9	0.8

n=11, *n=11 x 5

難燃性溶媒によるセルフ・ダンピング効果はフレイム温度の低下によって原子化効率が低下するために引き起こされることが分かった。したがって、分析目的元素により原子化効率へのフレイム温度の影響が異なり、セルフ・ダンピング効果も異なる。つまり低温でも揮発しやすいCdやZnのような元素では難燃性溶媒の導入によりフレイム温度が低下

しても、十分に原子化が行われるのでこの効果は期待できない。一方Cuのように、このセルフ・ダンピング効果が期待される元素では、微量溶液でも高精度の測定が可能となるであろう。

4. 5 実試料分析

本法をNIES-CRM No. 9 Sargasso中のCuの定量に応用した。粉末試料300mgを内容量7mlのテフロン分解容器(Tuf-Tainer Vial)に量り込み、硝酸2.0ml、塩酸0.4ml、過塩素酸0.4ml、フッ化水素酸0.2mlを加えて蓋をし、これをステンレス製の外筒を付けた内容量23mlのテフロン外容器に1mlの水と共に収め、密閉した。乾燥器を用い、90℃で2時間、さらに150℃で2時間、加熱加圧状態で試料を分解した後、ホットプレート上で蒸発乾固し、最終的に0.1mol/l 過塩素酸30gに溶解し、ひょう量した。この試料溶液から5gを分取し、Cuをジチゾン錯体として0.5mlの四塩化炭素に抽出した後、注入量40μlで測定した。

6回の繰返分析において 4.9 ± 0.1 ppmの分析値が得られ、保証値 4.9 ± 0.2 ppmと良く一致し、また再現性も低含有率にもかかわらず良好であった。

以上のように、四塩化炭素溶液を用いる一滴法フレイムAAS法では水溶液に比べて、より高感度で、わずか40μlの微量でも高精度の測定が可能であった。しかも注入量が1割変動してもセルフ・ダンピング効果により変動の影響は完全に消去されるので、溶液が微量であることを意識しないで、注入操作を容易に行うことができる。本法は微量溶液で測定でき、また四塩化炭素を溶媒に用いるので溶媒抽出時に高倍率の前濃縮が可能であり、限られた試料中の微量のCuの定量には有効な方法である。本法はさらに多くの他の微量元素の分析にほぼこのまま応用できると思われる。

4. 6 参考文献

1. M. S. Cresser, "Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis," Butterworths, London, 1978.
2. 飯田忠三, ふんせき, 1983, 531.

3. D.L. Tsalev and I. I. Petrov, Anal. Chim. Acta, 111, 155 (1979).
4. I. I. Petrov, D.L. Tsalev and E. T. Vassileve,
C. R. Acad. Bulg. Sci., 34, 679 (1981).
5. Hitachi Technical Data, AA, No. 30, 1981.
6. J. Sary, "The Solvent Extraction of Metal Chelates,"
Pargamon, Oxford, 1964, p. 144.

第5章 フレームAAS法における絶対量直接測定法

5. 1 まえがき

一般にフレームAAS法では定量目的元素の濃度を変えて調製した標準溶液を順次測定し、吸光値と元素濃度との相関である検量線を作成した後、未知試料溶液の吸光値を先に得られた検量線に当てはめ試料溶液中の元素濃度を求める。しかし検量線の直線領域の狭いAAS法では、実試料を分析する際に前もって用意した標準溶液の濃度範囲から逸脱する試料もしばしば含まれる。この場合、試料溶液あるいは標準溶液の再調製及び測定条件（測定感度）の変更が当然必要となる。試料溶液中の元素が少ない時、また、あらかじめ設定した検量線のフルスケールを越える吸光値を与える高濃度の試料については、どのくらい目的元素が含まれているのか、その濃度のオーダーさえ推定できないので、溶液再調製の指標を得ることもできない。

一方、微量量の溶液を断続的に噴霧する一滴法[1]では、シグナルの全積分値（ピーク面積）は注入した試料溶液の量とその濃度の積、すなわち注入した試料溶液中の元素の絶対量に比例する[2, 3]。本章ではこの絶対量法を応用し、試料溶液の注入量を増減するのみで、再現性の劣るバーナー角度の変更や、スケール拡大などの測定条件を変えることなく、設定した検量線の濃度範囲を高、低両濃度側に見かけ上、一桁程度まで拡張して適用することを試みた結果、実用上十分な精度と正確さが得られ、さらに実試料分析にも適用できた。

5. 2 装置と器具

セイコー電子工業製 SAS/727型AAS装置に空気-アセチレンフレーム用のバーナーを用い、Fig. 5-1に示した自製の白金電極付テフロン製ミニロートを噴霧器に直接取り付けて、シグナル積分開始用のトリガー信号を自動的に得られるようにし、さらにプリンター用インターフェイス、及びシチズン製CBM 1200型デジタルパネルプリンターを接続して測定を行った。検量線の直線領域を考慮して定めた各元素の測定条件をTable 5-1にまとめた。なお、参考のため検量線の直線濃度域はLinear rangeとして付記した。

Table 5-1 Operating conditions

Element & wavelength (nm)	Slit No.	Burner height (mm)	Linear range (ppm)
Ca 422.7	2	9	0-6
Cd 228.8	3	9	0-3
Co 240.7	2	9	0-5
Cu 324.7	2	9	0-6
Fe 248.3	1	9	0-5
Mg 285.2	2	9	0-3
Mn 279.5	2	9	0-6
Na 589.0	2	9	0-4
Ni 232.0	2	9	0-5
Pb 283.3	3	9	0-30
Zn 213.9	2	12	0-5

Air : 17 l/min, C₂H₂ : 4 l/min

Sample flow rate : 4.8 ml/min

このAAS装置の平均値測定モード“MEANS”では、設定した測定時間内の平均吸光値を求めるため、吸光度リニヤーのアナログシグナルをV/Fコンバーターによりデジタルシグナル（周波数）に変換した後、その周波数を測定時間の逆数（1/測定時間）に逓減し、設定時間の間中積算している。したがって内部結線の一部をつなぎ変え、デジタルシグナルを逓減しないでそのまま積算すると、シグナルの全積分値（ピーク面積）を測定できる。

積分開始のトリガー信号（“MEASURE”信号）はFig. 5-1に示すミニロートに埋め込んだ白金電極と噴霧器の金属キャピラリーの間が溶液（通常 0.1 mol/l 程度の酸性）で満たされる（溶液注入）と同時に生ずる電気伝導度の変化により得られる[4]。このトリガー信号はCMOSを用いた高インピーダンスのワン・ショット（単一パルス発生器）により約5ms（TTL-レベル）のパルスに変換され、SAS/727本体の“MEASURE IN”に入力されて、測定を開始する。測定終了（積分終了）後、積分結果は本体の“DIGITAL OUT”に出力されるので、自製のプリンター用のインターフェイスを通してプリンターに印字させ、一つの測定を完了する。試料番号と測定回数はインターフェイス回路のデジタルスイッチ設定により、測定ごとに自動的に変化するようにした。なお本体の表示（“DISPLAY”）は4桁までであり、これ以上の信号はオーバーフローとなり表示も出力もされないのので、この時にも全積分値の下4桁を表示、出力するように内部結線を変更した。

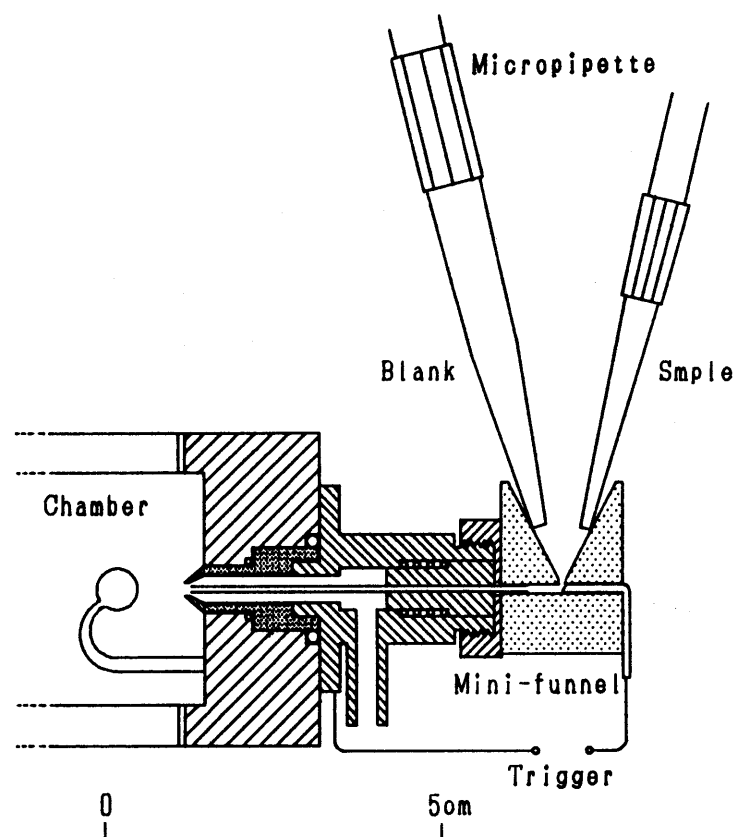


Fig. 5-1 Teflon mini-funnel with platinum electrode
for automatic trigger of signal integration

本法では標準または試料溶液の測定前後にブランク溶液を必ず測定し、バックグラウンドを差し引いた正味のシグナル面積を求める必要がある。この際、良好な信号／ノイズ比（Signal/noise, S/N比）を得るためにはシグナルに対して過不足のない、すなわち注入溶液量に適した測定（積分）時間を設定することが望ましい。しかし、ここで用いた SAS/727型 A A S 装置では2のべき乗の秒数でしか測定時間を設定できないので、連続噴霧における溶液の吸い込み速度（4.8 ml/min）を考慮して、注入量100 μ l以下では4秒、400 μ l以下で8秒、1 mlでは16秒の積分時間とし、テーリングを含むシグナルの全面積を確実に測定できるようにした。

検量線は従来の一滴法と同様に濃度を変えて調製した。標準溶液100 μ lを注入して測定し、試料溶液注入量も実際の測定操作と時間を考慮して最大1 mlまでとした。

溶液の分取と注入には分取量可変のギルソン製マイクロピペット（P-200及び-1000）を、データ処理にはNEC PC-9801 Vm2 パーソナルコンピューターを使用した。また本法における代表的なシグナルは第2章で述べた高速信号記録システムを用いて記録した。

5. 3 全積分測定の評価

絶対量法における検量線の一例として Fig. 5-2 に Mn の検量線を示した。縦軸は全て任意スケールのピーク面積値である。横軸を溶液濃度とすれば、その注入量ごとに異なる直線関係が得られ (Fig. 5-2 a), これは従来のピーク高さと溶液濃度間の検量線に相当する。また溶液の注入量を横軸にすれば、溶液濃度別の直線関係が得られる (Fig. 5-2 b)。したがって、注入した溶液中の Mn の絶対量を横軸とすれば、上記二つの場合は Fig. 5-2 c に示される一つの直線関係にまとめられ、この関係が絶対量法における検量線になる。

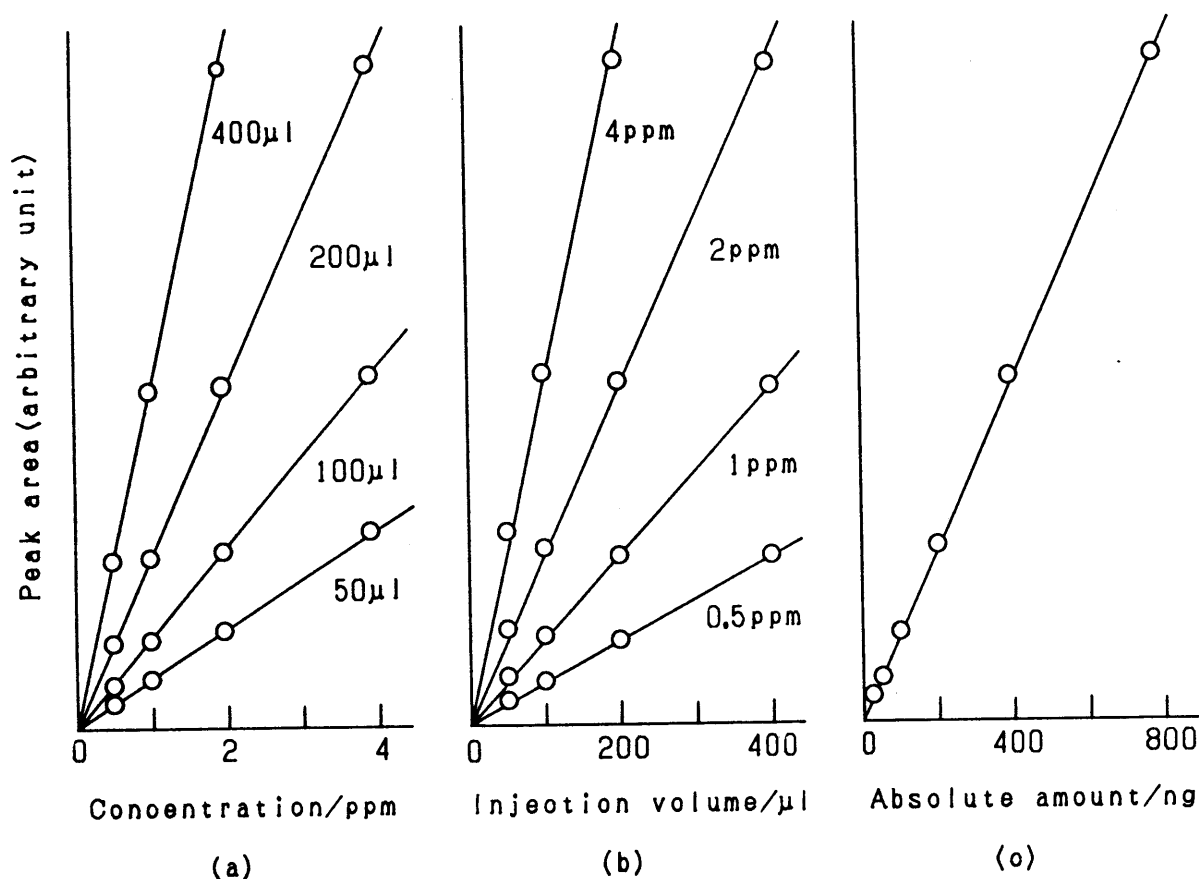


Fig. 5-2 Calibration curves in absolute mass method

絶対量法では溶液の注入量を一定にしてその濃度を変えても、あるいは一定濃度の溶液の注入量を変えても、全く同様な検量線を作成できる。しかし、シグナルの全面積を測定しなければならないので、溶液注入量の増加は測定時間の延長となり実用的でない。したがって、検量線は従来と同様に濃度を変えて調製した標準溶液の 100 µl を注入して作成した (積分時間, 4 秒)。

絶対量法で設定した検量線の濃度範囲に対して、低濃度の試料溶液を測定する場合を、まず検討した。低濃度Mn溶液を測定した時に、記録紙上で得られるシグナルの代表例を Fig. 5-3に示した。100 μ lの標準溶液（1，2，4，6 ppm）を注入しているので、検量線用シグナルはスパイク状となり、従来の一滴法測定ではこのピーク高さを測定値とした。しかし検量線作成と同量の100 μ l試料溶液を注入して、0.5 ppm以下の低濃度の試料溶液を測定すると、ピーク高さでは十分な測定精度が得られないことは Fig. 5-3から明らかである。一方、全ピーク面積は注入した溶液中の目的元素の絶対量に比例するので、同一試料溶液の1 mlを注入すると、面積は100 μ l注入時の10倍となり精度の低下もなく確実に定量できる。0.1 ppmの溶液1 mlを注入した場合のシグナルを Fig. 5-3に例示したが、わずかにベースラインから識別できるようなこのシグナルでも、その全面積は1 ppm溶液を100 μ l注入して得られる面積と同じである。ただし本法で直接得られる測定値は絶対量（この場合0.1 ppm x 1 ml = 100 ng）であるから、試料溶液中の元素濃度は注入した溶液量を考慮して再計算しなければならない。ここで積分時間以外の測定条件は何ら変更していないので、操作は簡単であり、順次に測定している多数の試料中から低濃度試料溶液のみを本法により測定すればよく、一滴法の迅速性を損なうことはない。

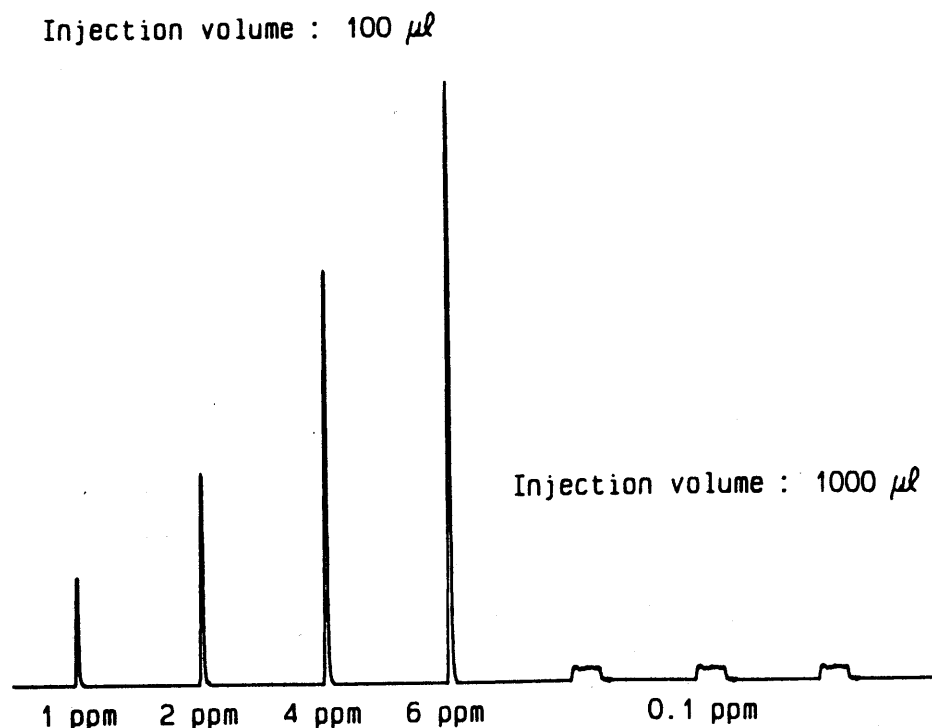


Fig. 5-3 Signal traces on chart for lower metal concentration

さらにAAS装置本体を面積測定モードにし、記録計のチャート上からシグナルの高さを測定すれば、ピーク面積とピーク高さの両測定を同時に行うことができる。

低濃度溶液の1 mlを注入した時に得られた、本法の正確さと相対標準偏差及び検出限界濃度を Table 5-2 にまとめた。各元素の測定は Table 5-1 に示した条件で行い、検出限界はブランク値の標準偏差の3倍を与える濃度とした。同じ測定条件下で得られた通常の一滴法（注入量100 μ l）の検出限界も比較のため Table 5-2 に併記した。

元素により検量線の直線濃度範囲（Table 5-1, Linear range）は異なり、またベースラインの安定性の影響を大きく受ける検出限界も元素ごとに変わるが、従来法によれば検出限界に近いような低濃度溶液でも、本法では相対標準偏差10%以下の精度で、測定可能であり、検出限界も従来法の1/2から1/5にまで改善されるので、実用上の利用価値は大きいと思われる。

Caは Fig. 5-4 に示したように注入量により感度が異なり、検量線を設定した注入量100 μ lすなわち断続噴霧時と、本法のように1 mlを注入する準連続噴霧時とでは約10%の差が見られる。したがって、本法では90%の正確さしか得られなかったが、注入量200 μ lで検量線を作成すると正確さは95%にまで改善される。

Table 5-2 Accuracy(%), relative standard deviation(%) and detection limit for the determination of lower metal concentrations with 1 ml injection

Element	D.L. (ppm)		Metal concentration(ppm)			
	0.1ml	1 ml	0.01	0.03	0.1	0.3
Ca	0.022	0.011	104 \pm 29	92 \pm 3	88 \pm 4	89 \pm 2
Ca*			122 \pm 24	95 \pm 6	93 \pm 6	95 \pm 2
Cd	0.007	0.004	84 \pm 38	103 \pm 11	98 \pm 1	100 \pm 2
Co	0.15	0.026	144 \pm 35	96 \pm 43	99 \pm 5	98 \pm 2
Cu	0.049	0.015	49 \pm 17	95 \pm 7	99 \pm 5	102 \pm 1
Fe	0.18	0.051	---	101 \pm 27	104 \pm 7	101 \pm 2
Mg	0.002	0.001	99 \pm 2	98 \pm 1	99 \pm 1	---
Mn	0.017	0.007	88 \pm 15	93 \pm 6	100 \pm 1	98 \pm 1
Na	0.013	0.010	118 \pm 15	90 \pm 4	96 \pm 3	99 \pm 1
Ni	0.14	0.08	---	75 \pm 43	98 \pm 12	101 \pm 3
Pb	0.35	0.09	---	---	66 \pm 29	81 \pm 10
Zn	0.076	0.023	106 \pm 46	104 \pm 11	99 \pm 5	96 \pm 1

D.L. : Detection limit (3σ), n = 5, * 200 μ l injected for calibration

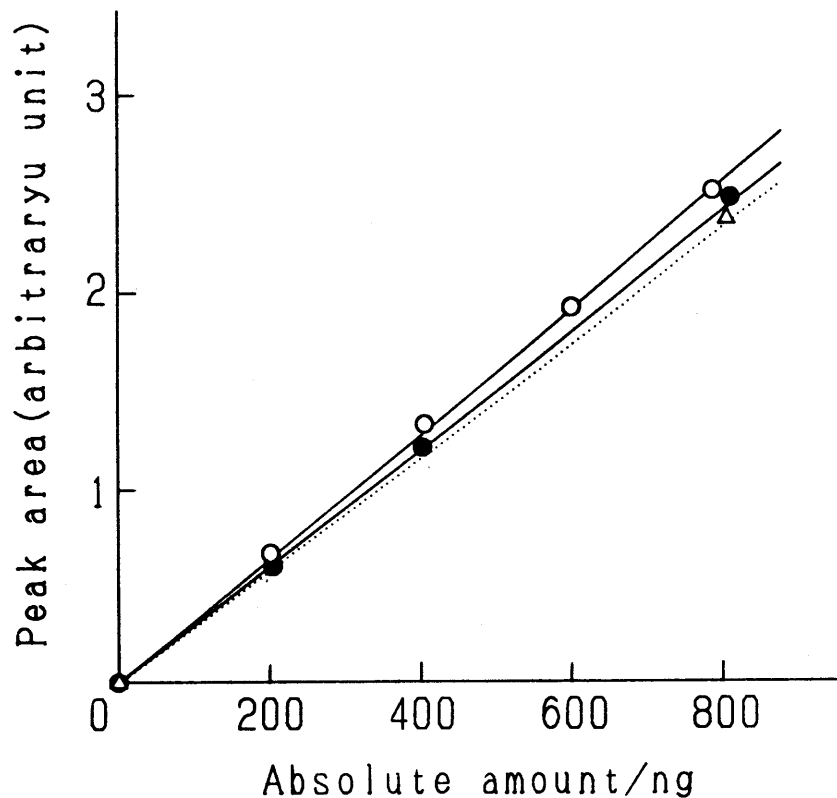


Fig. 5-4 Sensitivity of calcium with various injection volumes

Injection volume, ○ : 100 μ l, ● : 200 μ l, △ : 400 μ l

次に、検量線の直線領域をはるかに越える高濃度の試料溶液を絶対量法で測定する場合を検討した。高濃度溶液 (Mn 30, 100 ppm) の測定時、記録紙上に得られるシグナルの一例を Fig. 5-5 に示した。低濃度試料溶液と同様に、標準溶液 (1~6 ppm) の注入量は 100 μ l であるから、検量線用シグナルはスパイク状となる。この際 2 本のマイクロピペットに試料とブランク溶液を、合計が 1 ml 以内になるようにそれぞれ分取し、同時にミニロートに注入する。試料溶液分取時のマイクロピペットの精度を考慮して 50 μ l 以上分取するのが望ましい。試料溶液はロード内でブランク溶液により混合希釈されるので、高濃度溶液をあらかじめ希釈する必要はない。また本法は面積測定に基づく絶対量測定であるから、混合後の溶液中の目的元素濃度が検量線の直線濃度範囲の上限を越えなければ、均一に混合される必要もない。2 本のマイクロピペットの注入速度の差と不十分な溶液混合により、試料溶液の分取量が同じでもシグナルの形は異なり、さらにシグナルが瞬間的に検量線の上限を越えても (Fig. 5-5 参照) 測定値にはほとんど影響を与えず、シグナルの全面積は注入した目的元素の絶対量に比例するので、検量線を高濃度側へそのまま延長して用いることができる。

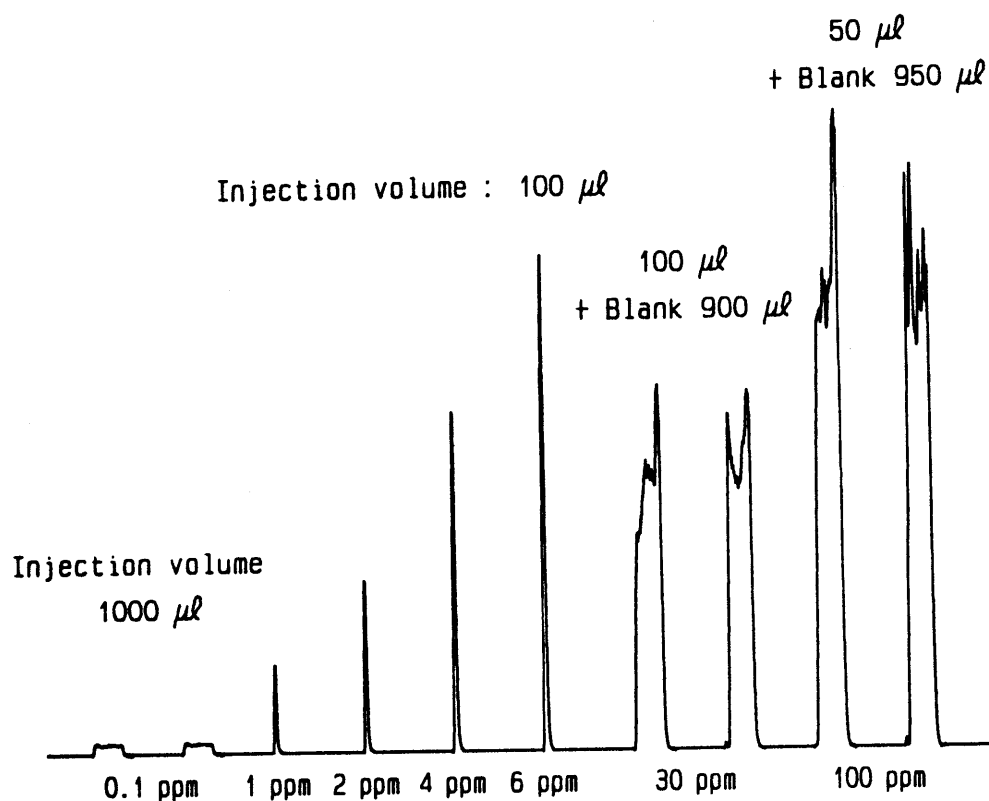


Fig. 5-5 Signal traces on chart for higher metal concentration

高濃度の溶液 50 または 100 μl を用いた時に得られた本法の正確さと相対標準偏差を Table 5-3 にまとめた。参考のために検量線の直線領域も併記した。試料溶液 100 μl (ブランク溶液 900 μl と共に注入) を用いた場合、検量線の最高濃度の約 5 倍までの、試料溶液 50 μl (ブランク溶液 950 μl , Table 5-3 括弧内の値) では約 20 倍までの高濃度溶液を 95% 以上の正確さで、しかも再現性良く測定できることは Table 5-3 より明らかである。

Ca のみは前述の原因により標準溶液を 100 μl 注入した時に得られた検量線を用いると、正確さは 90% であり、低濃度溶液と同様に 200 μl 注入の検量線では 95% の正確さが得られた。

5. 4 実試料分析

標準植物試料 NIES-CRM No. 1 Pepperbush 中の Cu, Mg, Mn の 3 元素を本法により定量し、結果を Table 5-4 にまとめた。

Table 5-3 Accuracy(%) and relative standard deviation(%) for the determination of higher metal concentrations (n=5)

Element	Linear range(ppm)	Metal concentration(ppm)		
		10	30	100
Ca	0 - 6	---	90 ±4	(90 ±3)
Ca*		---	94 ±1	(95 ±1)
Cd	0 - 3	97 ±1	(96 ±1)	
Co	0 - 5	97 ±1	95 ±1	(94 ±3)
Cu	0 - 6	---	97 ±1	(96 ±1)
Fe	0 - 5	101 ±3	97 ±2	(99 ±1)
Mg	0 - 3	99 ±1	(99 ±2)	
Mn	0 - 6	101 ±1	99 ±1	(97 ±1)
Na	0 - 4	97 ±2	(97 ±1)	
Ni	0 - 5	97 ±1	95 ±1	(93 ±1)
Pb	0 -30		99 ±1**	96 ±2
Zn	0 - 5	95 ±2	95 ±1	(95 ±4)

Sample 100 μl + blank 900 μl (50 μl + 950 μl)

* 200 μl injected for calibration, ** 300 ppm

粉末試料 300 mg を過塩素酸、硝酸、塩酸及びフッ化水素酸と共に、テフロン容器中に密閉し、電子レンジで加熱分解後、30 g の試料溶液を調製した[5].

この試料溶液中の Cu 濃度は約 0.1 ppm と低く、従来の一滴法（注入量 100 μl ）では高感度の検量線（0～0.3 ppm）を用いて測定しなければならない濃度であるが、本法では 1 ml の試料溶液を直接注入するのみで、スケール拡大をしない検量線（0～6 ppm）を用いて測定できる。一方 Mg 濃度は約 40 ppm であるので、試料溶液 50 μl をミニロート中でブランク溶液（0.1 mol/l HClO_4 ）950 μl と混合希釈し、バーナー角度を変えなくても測定できる、0～3 ppm の検量線を用いて定量できる。同様に、Mn 濃度は約 20 ppm であり、試料溶液 100 μl を用い、0～6 ppm の検量線で測定できる。

本法による Cu と Mn の定量値は従来の一滴法による値及び保証値と良く一致しているが、Mg の正確さは 95 % であった。全く同じ条件で 40 ppm の Mg 標準溶液を測定した時の正確さも 95 % であった。これらの場合、噴霧された溶液の平均 Mg 濃度は 2 ppm であり、検量線の最大濃度を越えてはいない。このように、前述の Ca の正確さが約 90～95 % であったことから、元素とその測定濃度によっては本法の適用にある程度の限界があると思われる。

Table 5-4 Application of Absolute mass method to NIES-CRM No.1 Pepperbush*

Element	Cu	Mg	Mn
Sample volume (μl)	1000	50(+950)	100(+900)
Calibration range(ppm)	0~6 0~0.3**	0~3	0~6
Present (ppm)	11.6 \pm 0.5	3870 \pm 100	2030 \pm 50
One-drop** (ppm)	11.8 \pm 0.1	4130 \pm 30	1990 \pm 20
Certified (ppm)	12 \pm 1	4080 \pm 20	2030 \pm 170

* Sample 300 mg \rightarrow Final soln. 30 g (x100 dilution), (n=3)

** Sample or standard solution injected : 100 μl

以上述べたように絶対量法により、試料溶液の注入量を増減するのみで、他の測定条件を変えることなく、検量線の適用濃度範囲を簡便に高濃度及び低濃度側に約1桁拡大することができた。本法は検量線濃度範囲から外れた試料の再調製を前提とした定量目的元素の濃度レベルの推定にはもちろん、実用分析にも十分使用できる正確さと精度を与えるので、多種多様な試料を数多く取り扱う、臨床分析や鑑識分析などの分野では特に有用であると思われる。

5. 5 参考文献

1. 飯田忠三, ぶんせき, 1983, 531.
2. T.Uchida, I.Kojima and C.Iida, Analyst, 106, 206 (1981).
3. I.Kojima, T.Uchida, C.Iida and K.Goto, Analyst, 110, 1161 (1985).
4. K.Goto and T.Uchida, Rev. Sci. Instrum., 51, 49 (1980).
5. I.Kojima, T.Uchida and C.Iida, Anal. Sci., 4, 211 (1988).

第6章 一滴法ICP-AES法における時分割方式同時バックグラウンド補正

6. 1 まえがき

ICP-AES法に限らず一般のAES法において、それぞれの元素はきわめてシャープな線スペクトルを与えるので、高分解能の分光器を用い各元素に固有の線スペクトルを分光した後、その線スペクトルの中央（ピーク波長）での発光強度を光電子増倍管により検出し測定する。励起源であるプラズマからの連続光に加えて、定量目的元素以外の他の元素による発光線（分子スペクトルも含まれる）も検出器に入ることがあり、バックグラウンド発光として常に同時に観測される。標準溶液と試料溶液の測定においてバックグラウンドに差がなければなんら問題はないが、試料溶液に共存するマトリックスに基づくバックグラウンドがある場合、正確な分析値を得るためには目的元素のピーク波長とバックグラウンド、すなわち、スペクトル線の中央とその裾での測定値の差からバックグラウンドを補正し、目的元素の真の発光強度を測定しなければならない。特に目的元素が微量になればなるほど、バックグラウンドの影響は大きくなり、その補正は必要不可欠となる。デュアルチャンネルの分光器では2つ波長を完全に同時に測定できるので、バックグラウンド補正には最も望ましい機器であるが、装置が高価であるためあまり普及していない。シングルチャンネルの装置を用いてバックグラウンド補正を行う場合、2つの波長での測定を少なくとも数秒（積分時間）おきに交互に行わなければならないが、連続噴霧法では時間依存性のほとんどない定常状態の信号が得られるので測定精度への影響は少ない。また、連続噴霧法では測定時間に比べて長い予備噴霧時間を必要とするため、バックグラウンド補正を行うことによる測定時間の増加、つまり試料溶液の消費量の増加はそれほど大きな問題とはならない。

これまで100 μ l程度の溶液を断続的に噴霧する一滴法を、特に微量の試料に適用し、実用上十分な感度と精度を得ることと、試料溶液量の削減とを両立してきた[1-4]。しかし、シングルチャンネルの装置でバックグラウンド補正を行う場合、目的元素のピーク波長とバックグラウンド補正波長での2回の測定は、2倍の試料溶液量と測定操作を必要とし、特に微量試料の分析には問題となる。そこで疑似的な同時バックグラウンド補正を行う時分割測定方式、すなわち、一定のかなり短い時間ごとにピーク波長とバックグラウ

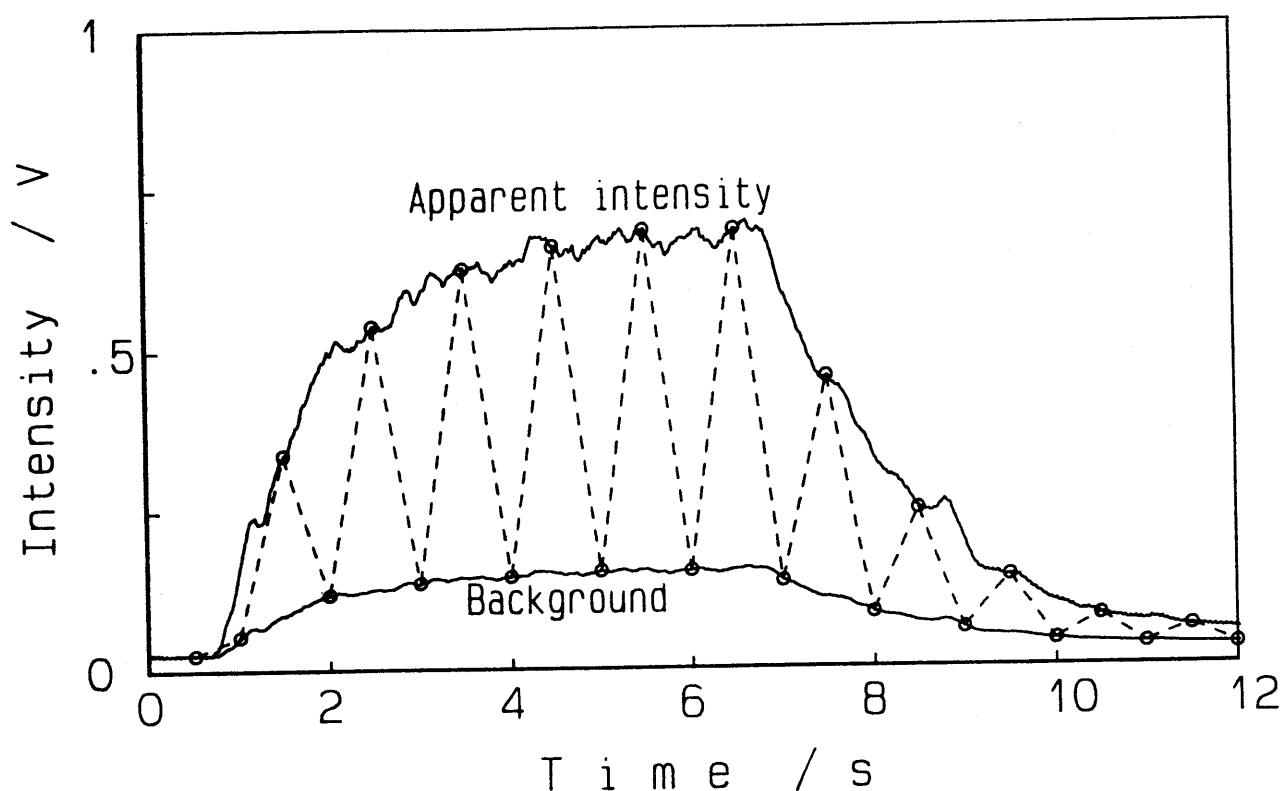


Fig. 6-1 Schematic diagram of time-sharing background correction

ンド補正波長を交互に繰返測定を行う方法が開発され一部で用いられてきた。その概念図を Fig. 6-1 に示した。この測定手法は波長変調とも呼ばれ Snelleman ら [5] が始めてフレイム AES 法に用いて以来、容量結合マイクロ波プラズマ-AES 法 [6, 7]、連続光源-AAS 法 [8, 9]、電熱原子化-AAS 法 [10] などにも用いられ、普通モノクロメーター内の光軸上に置かれた石英屈折板を振動させることにより行われてきた。時分割方式ではサンプリング間隔（サンプリング周波数）は測定精度を維持する上で最も重要なファクターであり、Harnly は 10 から 160 Hz の間で検討し [9]、他の研究者も 50 Hz 以上の比較的高い周波数を使用している。しかし市販装置の測定回路にはショットノイズなどの影響を避けるため、時定数のかなり大きな増幅器を用いているので、応答性の遅い増幅器が追従できない範囲にまでサンプリング周波数を上げてあまり意味がない。むしろ十分な精度さえ維持できるならば、サンプリング周波数はなるべく低い方が屈折板を載せているガルバノメーターなどの部品にかかる技術上の負担や、光学系に影響する恐れのある機械的な振動の問題を軽減でき、装置設計もそれだけ容易で低価格となり有利である。

サンプリング周波数の影響はバックグラウンド補正装置（直接は石英屈折板の振動）の周波数を変え、実際に得られた測定値から検討することもできるが、補正装置を使用しない場合の一滴法 ICP-AES 測定自身の精度は相対標準偏差で 2% 程度であり、補正装置の影響だけを単独に評価することはかなり困難である。そこで、A/D コンバーターを用いて高速記録した一滴法 ICP-AES 法のシグナルに対して、ディジタルサンプリングのシミュレーションを行うことで、シグナル自身の再現性の影響を除外し、サンプリング周波数のピーク高さ及びピーク面積測定の精度に及ぼす影響を検討し、その結果から、高速ビームシフターを用い、150 ms おき（約 6.7 Hz）に補正を行う、一滴法及び連続噴霧法のための補正システムを試作し、時分割方式における同時バックグラウンド補正の可能性を検討した。

6. 2 装置

日本ジャーレル・アッシュ社製 ICP-575 型 ICP-AES 装置を用い、Table 6-1 に示した通常の条件下で測定を行った。ゼネラル・スキャニング社製 G325D 型ガルバノメータスキャナーに厚さ 2 mm のヘラウス社製 Suprasil II 石英屈折板を取り付けて、高速ビームシフターとし、ICP-AES 装置のモノクロメーター内の光軸上、出口スリットの直前に設置し（Fig. 6-2, 4）、日本テレスコム社製 MM PIC 10A 型ドライバーにより駆動した。従来のビームシフター（Fig. 6-2, 5）は光軸に対して直角に固定しておいた。

Table 6-1 Operating conditions for ICP-AES

Grating	1800	grooves/mm
Focal length	75	cm
Slit widths	25	μm
R. F. Power	1.2	kW
Outer Ar gas	16	ℓ/min
Intermediate Ar gas	0.6	ℓ/min
Carrier Ar gas	0.43	ℓ/min
Sample flow rate	2	$\text{m}\ell/\text{min}$
Observation height	12.5	mm
Wavelength used		
Mg II	279.553 nm x 2	

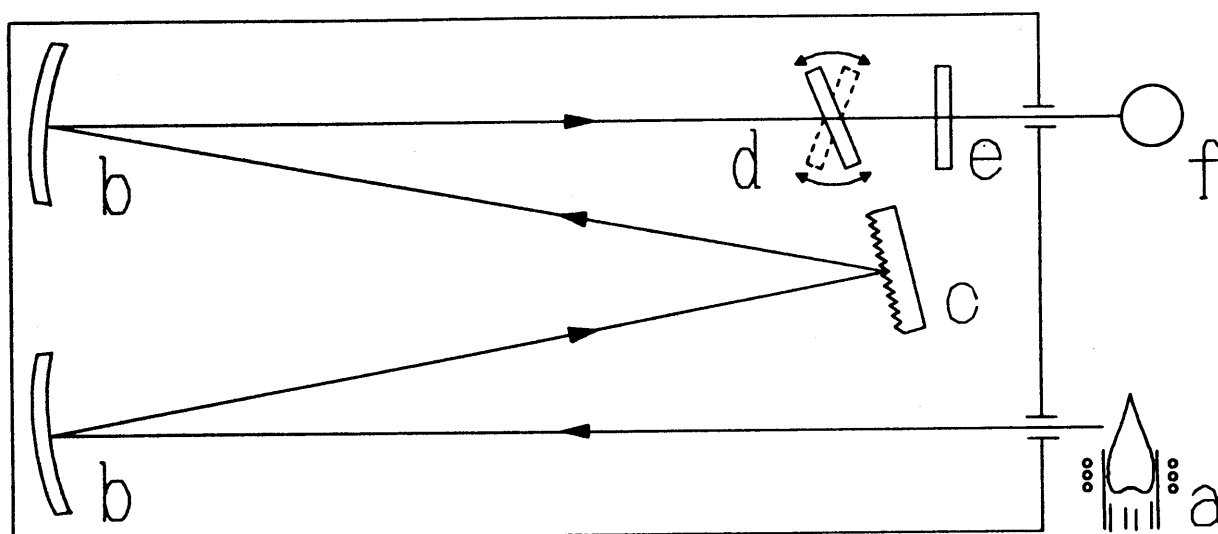


Fig. 6-2 Schematic diagram of monochromator used

- a. Torch; b. Mirror; c. Grating; d. Beam shifter for time-sharing mode;
e. Ordinary beam shifter; f. PMT(photomultiplier)

高速ビームシフターによるシグナルサンプリングのタイミングチャートを Fig. 6-3 に示した。石英板の振動周期を 150 ms に設定し、この周期の内、振動板の追従性の遅れとその安定化のため、 $1/4$ 周期（約 37 ms ）待った後、次の $1/8$ 周期（約 19 ms ）の間ピークをサンプリングし、同様に次の半周期でバックグラウンド補正波長をサンプリングした。それぞれ独立にサンプリングされた両シグナルは増幅器で差をとり正味のシグナルとして逐次出力される。

またシミュレーションのため、高速ビームシフターを使用しない場合の $\text{Mg } 1\text{ ppm}$ による一滴法 ICP-AES シグナルを、レコーダー端子より 2 ms おきに 8192 点サンプリングし、これを元のシグナル（疑似アナログシグナル）とした（装置等の詳細については第2章参照）。高速フーリエ変換（FFT）による周波数解析は第2章に述べたソフトウェアを用いて行った。

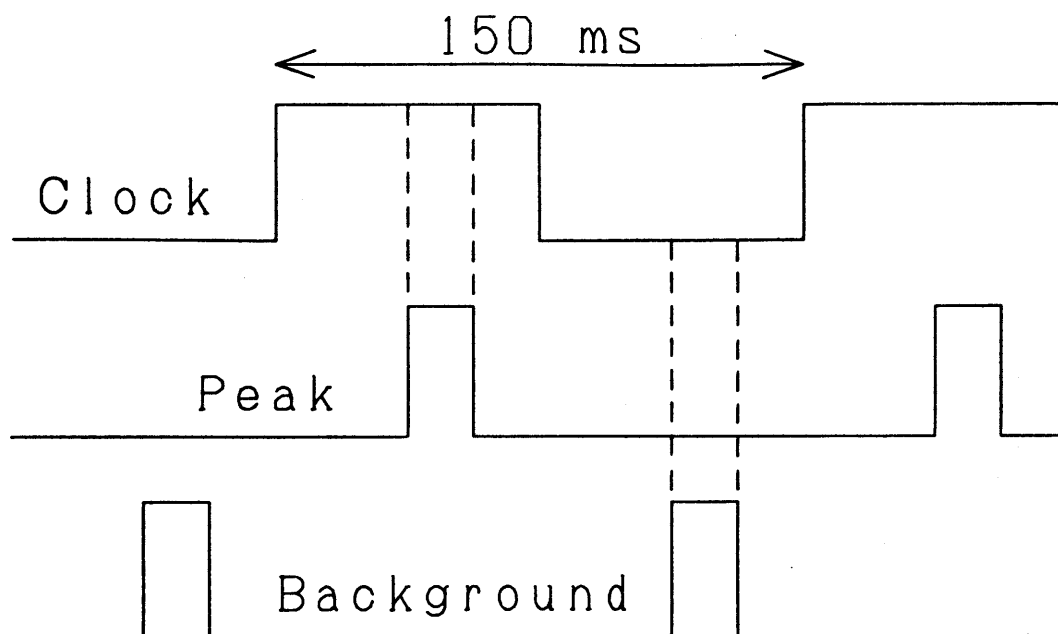


Fig. 6-3 Timing chart of signal sampling

6.3 時分割周期の評価

溶液量50, 100及び200 μ lを噴霧した時に得られるシグナルをFig. 6-4に示した。シグナルの表示は30msおきの点で示したが、この30msの間では2msおきに表示した場合に比べてシグナル変動はほとんどなく、このことから2msおきにサンプリングしたデジタルシグナルは元のアナログシグナルを十分に再現できることが分かる。連続噴霧ではほぼ一定レベルに到達したシグナルが得られるが、一滴法ではシグナルがベースからピークに達し、またベースに戻るまでの一連の変化を示し、200 μ lでも約12秒という比較的短時間で終了する。時分割方式で補正を行う場合、ピークとバックグラウンドの2つの信号を各々断続的に測定する、言い換えれば各々をデジタルサンプリングすることになる。そのためサンプリング周波数は重要なファクターとなり、一滴法シグナルに追従できるかどうかによって、測定精度が左右される。したがって、サンプリング間隔をどの程度にまで粗くしても実用に耐えうるかをまず検討した。

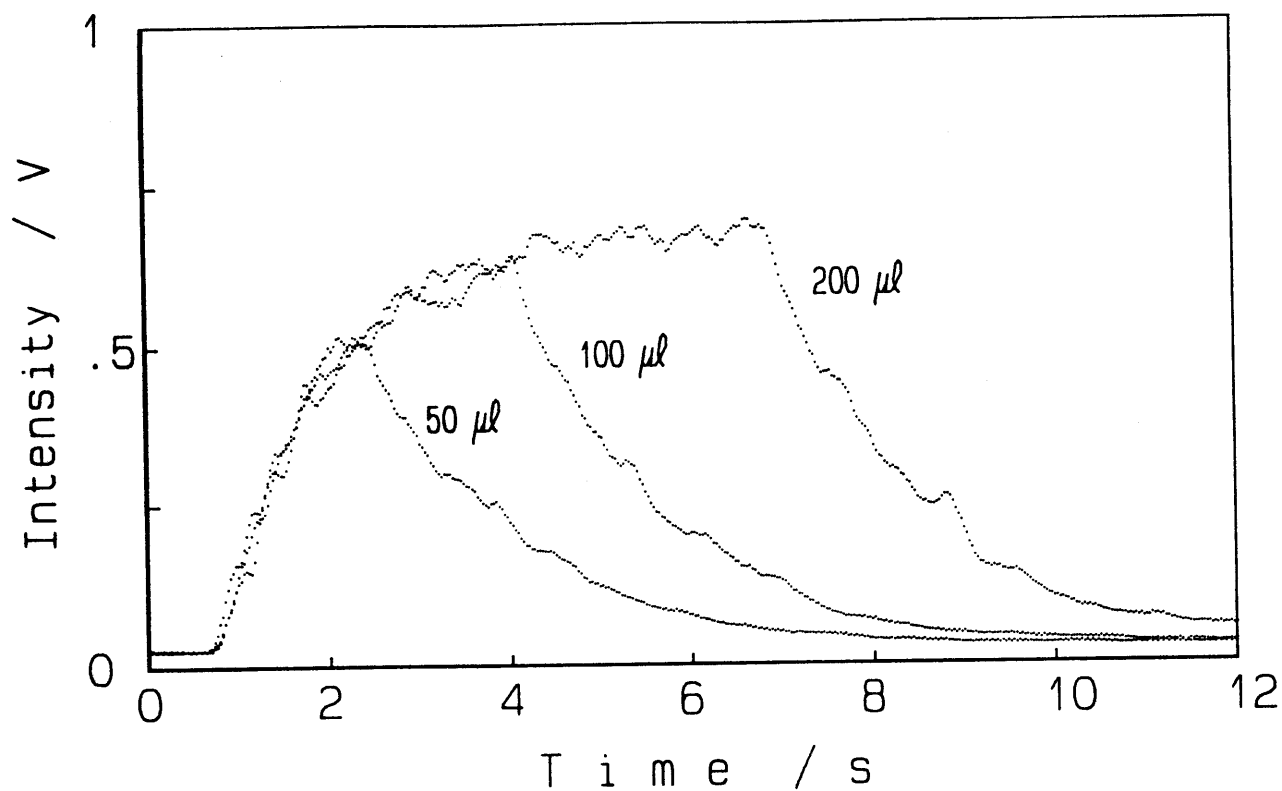


Fig. 6-4 Typical signals with 50, 100 and 200 μl in discrete nebulization

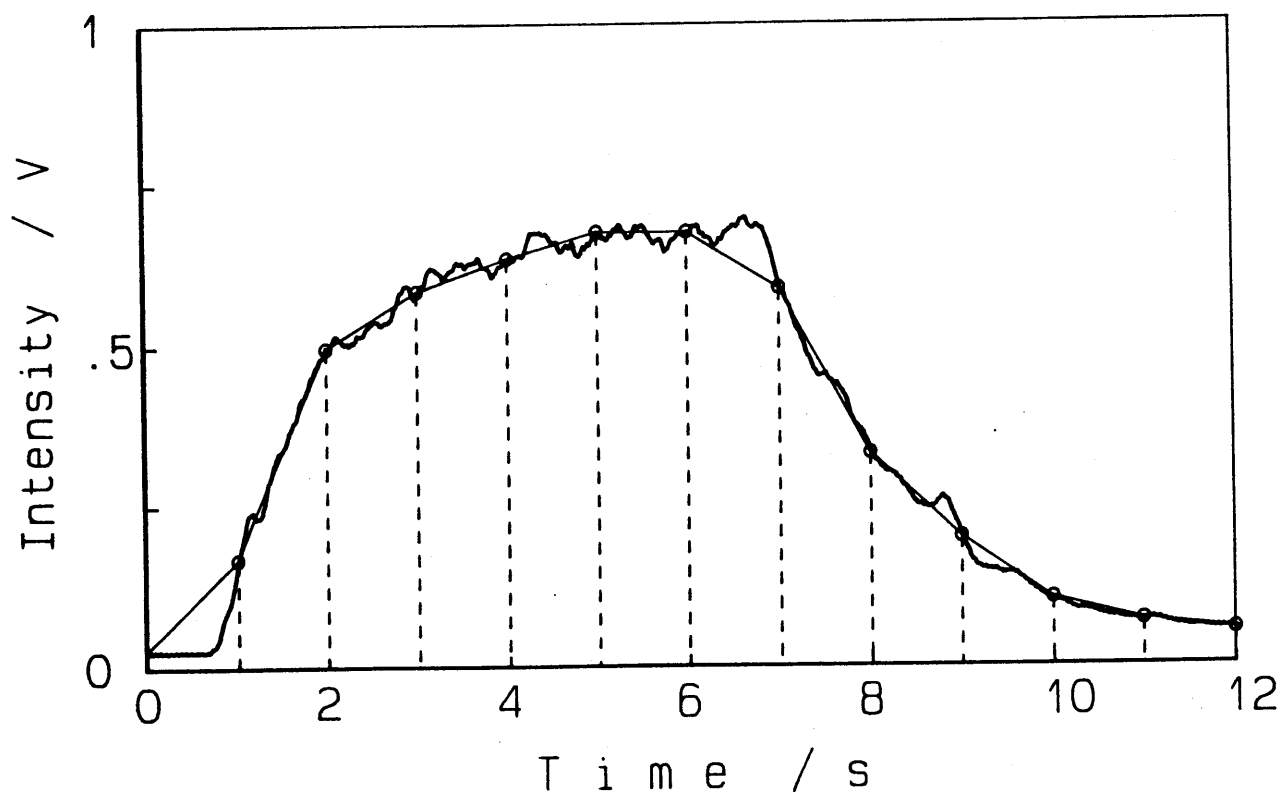


Fig. 6-5 An example of signal sampling for 200 μl nebulization of Mg 1 ppm

溶液量 $200\mu\text{l}$ を噴霧した時の元のシグナルと 1000ms おき (1Hz) でサンプリングしたシグナルを Fig. 6-5 に示した. このように粗いサンプリングではシグナルの細部は失われ, またサンプリングのタイミングが半周期ずれた場合, 見かけの信号波形が変わってしまい, ピーク面積特にピーク高さの測定精度に影響を及ぼすことが予想される. しかし溶液量 $200\mu\text{l}$ の場合, 連続噴霧測定にかなり近いある程度平らな波形が信号に含まれ, サンプリング周期の影響はそれほど大きくないと思われる.

同様に溶液量 $100\mu\text{l}$ を噴霧した時のシグナルに対して 1Hz でサンプリングした場合を Fig. 6-6 に示した. 溶液量 $200\mu\text{l}$ に比べ, ピーク面積は $1/2$ になり (Fig. 6-4), 粗いサンプリングにより失われるシグナル細部のピーク面積の測定値へ与える影響は大きくなり, それ以上にピーク高さ測定への影響はより大きくなる. シグナルはほぼ平らになる前に下り始めるため, 粗いサンプリングでは最大値をとらえられない恐れがあり, 粗いサンプリング間隔は測定精度を低下させる第一の要因となる. さらに Fig. 6-6 ではたまたま最大値がとらえられているが, サンプリング開始点がずれると最大値をとらえることができなくなる. このように粗いサンプリングではサンプリング開始点が測定精度を低下させる第二の要因となる.

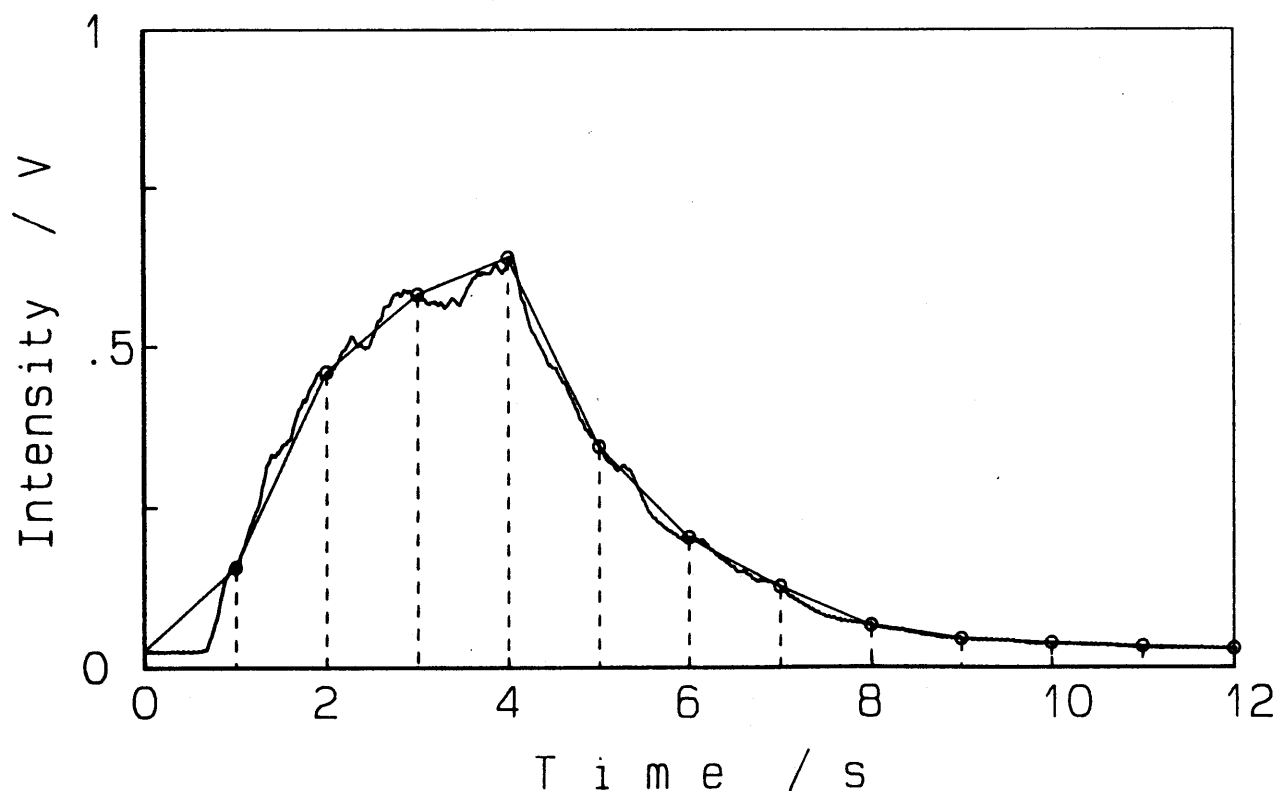


Fig. 6-6 An example of signal sampling for $100\mu\text{l}$ nebulization of $\text{Mg } 1\text{ ppm}$

溶液量100 μ lを噴霧した時のシグナルに対し、サンプリング間隔を2msから300msまで変え、さらにその開始点をサンプリング間隔の1/10ずつずらした場合のピーク面積及びピーク高さ測定への影響を Table 6-2 にまとめた。この際、2msおきにサンプリングしたデジタルシグナルを元のシグナルとした。例えば20msのサンプリング間隔の場合、元のシグナルから20msおき（10点おき）にデータを抽出し、その時の最大値をピーク高さとし、面積はサンプリングした点と点を順次直線で結んだ台形の集合として計算し、それぞれ元のシグナルとの比を正確度として求めた。次にサンプリング開始点を2msつまりサンプリング間隔の1/10ずらして同様の計算を行い、その後サンプリング点が重なる（ちょうど1周期ずれる）まで2msずつ開始点をずらしながら計算を繰り返して、20msおきのサンプリングに対し、10ヶの正確度が得られる。さらに信頼性を向上させるため、同様の計算を他の11のシグナルに対しても行った。正確度は元のシグナルとの比として規格化されているので、元のシグナルが異なっても等価で評価できる。したがって20msのサンプリング間隔に対してピーク面積、ピーク高さ共に合計120ヶの正確度のデータが得られ、その平均値と標準偏差を求め、後者を測定精度として評価した。以上の計算を各サンプリング間隔（20～300ms）で行ったが、すべて2msおきにサンプリングした12ヶのデジタルシグナルを元のシグナルとして用いたので、一滴法ICP-AES測定における信号変動の影響を全く受けることなく、相互に比較・評価することができる。

Table 6-2 Effect of sampling interval on the signal measurements
for 100 μ l nebulization of 1 ppm Mg solution

Sampling interval/ms	Accuracy and precision	
	Area/%	Height/%
2	100.00	100.00
20	99.96 \pm 0.01	99.78 \pm 0.13
50	99.90 \pm 0.02	99.57 \pm 0.22
100	99.79 \pm 0.04	99.27 \pm 0.43
150	99.80 \pm 0.07	98.99 \pm 0.63
200	99.58 \pm 0.19	98.71 \pm 0.74
250	99.48 \pm 0.26	98.48 \pm 0.83
300	99.83 \pm 0.33	98.38 \pm 0.89

溶液量 100 μL を噴霧した場合のピーク面積はサンプリング間隔に関係なく 99 % 以上の正確度を与え、またサンプリング開始点の測定精度への影響はかなり粗い 300 ms おきのサンプリング、すなわち開始点が 30 ms ずつずれた場合でも、0.33 % と特に問題にはならない。一方、ピーク高さの正確度と精度はサンプリング間隔が粗くなるに従って、やや低下し、今回試作した高速ビームシフターのサンプリング間隔である 150 ms では、正確度が約 99 %、精度が 0.6 % であるが、実用上はなんら支障がないと考えられる。

溶液量 50 μL を噴霧したシグナルは、Fig. 6-4 から分かるように全体の波形がさらに鋭くなり、面積も溶液量 200 μL の場合の 1/4 となるため、サンプリング間隔の影響はさらに大きくなる。溶液量 100 μL と同様のシミュレーションを行い結果を Table 6-3 にまとめた。ピーク面積及びピーク高さとも正確さには大幅な低下は見られなかったが、精度に対する影響はより大きく、特にピーク高さ測定の場合に顕著である。実試料を分析する際、試料溶液と標準溶液は同じ条件で測定するので、正確度よりも精度が高くなければならず、今回 1 % 以内の測定精度を実用上のガイドラインとした。150 ms おきのサンプリングではピーク高さの精度が 0.89 % であり、溶液量 50 μL を噴霧する時の一滴法 ICP-AES 法自身の測定精度を考慮すれば、サンプリングの精度への影響は容認できるものと判断した。別にピーク面積の精度は 0.14 % とかなり良好であり、なんら問題はない。

Table 6-3 Effect of sampling interval on the signal measurements
for 50 μL nebulization of 1 ppm Mg solution

Sampling interval/ms	Accuracy and precision	
	Area/%	Height/%
2	100.00	100.00
20	99.93 ± 0.01	99.75 ± 0.15
50	99.84 ± 0.02	99.49 ± 0.29
100	99.69 ± 0.08	99.08 ± 0.57
150	99.53 ± 0.14	98.65 ± 0.89
200	99.37 ± 0.18	98.27 ± 1.13
250	99.21 ± 0.29	98.04 ± 1.22
300	99.06 ± 0.35	97.63 ± 1.48

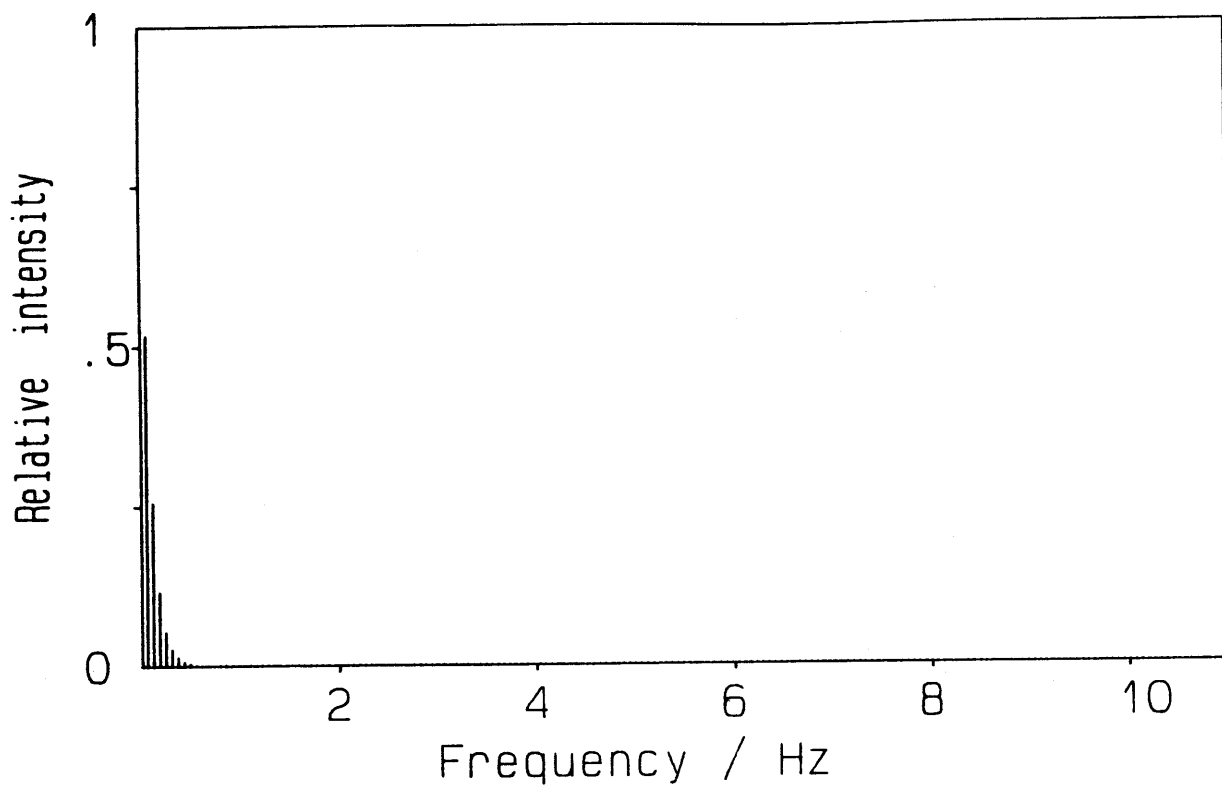


Fig. 6-7 Power spectrum of signal for 50 μl nebulization

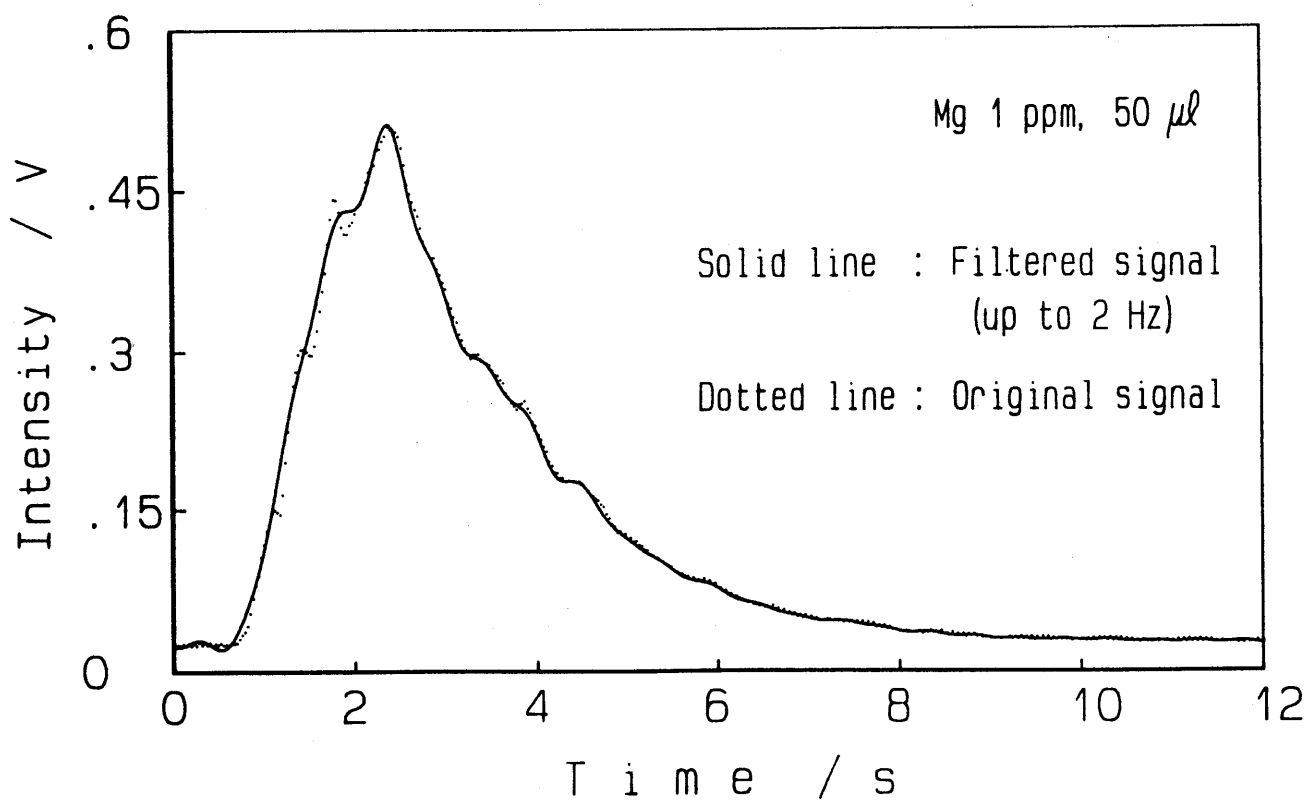


Fig. 6-8 Original and filtered (>2 Hz cut off) signals

FFTによる周波数解析の結果からも本補正装置の実用性を検証した。溶液量50 μ lを噴霧した時のシグナルに対して得られたパワースペクトルを Fig. 6-7に示した。大部分が0.5 Hz以下の低周波数成分から構成されていることが分かる。ICP-AES測定におけるシグナルは増幅器の大きな時定数のため高周波成分はほとんどなく、連続噴霧状態で観察されるノイズ（チャタリング）はほとんど約8 Hz以下の周波数成分から構成される。しかもこれらノイズ成分は一滴法シグナル本来の成分に比べて、その構成比は非常に小さく、2 Hz以下の成分だけで逆変換を行って得られるシグナルは、元のシグナルを面積測定で99%以上再現している（Fig. 6-8）。したがって、約6.7 Hzでサンプリングを行う本補正装置は十分その能力を発揮するものと考えられる。

以上の検討より150 msおきのサンプリングでもピークとバックグラウンドをそれぞれ十分な精度で測定できることが分かった。またサンプリング間隔のシミュレーションではシグナルのある一点のみを抽出したが、今回開発した補正装置ではビームシフターを矩形波で作動[9, 11, 12]させ、ピーク波長とバックグラウンド補正波長のそれぞれの測定位置において1/8周期の間（18 ms）にわたって連続的にサンプリングしている。したがって短時間ではあるが積分測定を行っていることになり、精度はより向上すると考えられる。本補正装置を一滴法ICP-AES法に適用することにより、ピークとバックグラウンドとを別個に測定する従来の補正法に比べ、半分の測定操作と試料溶液で測定可能であるので、より限られた試料中の多くの元素をより正確に測定することができ、実試料分析においてもその効果を確認した。

6. 4 参考文献

1. S. Greenfield and P. B. Smith, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 341 (1972).
2. J. A. C. Broekaert and F. Leis, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 73 (1979).
3. H. Uchida, Y. Nojiri, H. Haraguchi and K. Fuwa, *Anal. Chim. Acta*, **123**, 57 (1986).
4. T. Uchida, I. Kojima, C. Iida and K. Goto, *Analyst*, **111**, 791 (1986).
5. W. Snelleman, T. C. Rains, K. W. Yee, H. D. Cook and O. Menis, *Anal. Chem.*, **42**, 394 (1970).

6. O. Rose Jr., D. W. Mincey, A. M. Yacynych, W. R. Heineman and J. A. Caruso, *Analyst*, 101, 753 (1976).
7. H. Kawaguchi, M. Okada, T. Ito and A. Mizuike, *Anal. Chim. Acta*, 95, 145 (1977).
8. A. T. Zander, T. C. O' Haver and P. N. Keliher, *Anal. Chem.*, 48, 1166 (1976).
9. J. M. Harnly, *Anal. Chem.*, 54, 876 (1982).
10. J. M. Harnly and T. C. O' Haver, *Anal. Chem.*, 49, 2187 (1977).
11. T. C. O' Haver, M. S. Epstein and A. T. Zander, *Anal. Chem.*, 49, 458 (1977).
12. S. R. Koityohann, E. D. Glass, D. A. Yates, E. J. Hinderberger and F. E. Lichte, *Anal. Chem.*, 49, 1121 (1977).

第7章 ICP-AES法におけるクロスフローネブライザー付噴霧室の小型化

7.1 まえがき

市販のICP-AES装置は、一般にネブライザーと噴霧室の組み合わせにより、試料溶液のエーロゾルを励起源であるプラズマに導入するが、噴霧室の容量が大きいことに加え、キャリアーガス流速がAAS法に比べて非常に遅いため、ネブライザーにより生成されたエーロゾルの噴霧室内での滞留時間は長くなり、信号の応答速度が遅くなっている。そのため連続噴霧測定では、定常状態の信号を得るまでに少なくとも30秒の予備噴霧を必要とし、これは0.5～1mlの試料溶液を測定前に無駄に消費していることになる。

微量溶液を断続的に噴霧する一滴法測定において、測定信号は記録紙上ではスパイク状となり、そのピーク高さは200 μ lの試料溶液を断続噴霧した時に、ようやく連続噴霧法でのシグナル高さと同様になる。しかし完全に定常状態に到達しているわけではない[1]。したがって100 μ l以下の溶液量では定常状態にはほど遠く、シグナルは不安定となるので、ピーク高さ（見かけの感度）とその測定精度は連続噴霧法よりも劣っていた。試料導入系の応答速度が改善されれば、一滴法における感度と精度は連続噴霧法のそれらにより近づくことができると考えられる。したがって速い応答速度は一滴法による微量試料の測定には必要不可欠である。

応答速度を改善するために、噴霧室の小型化とキャリアーガス流速の増大の2つの方法が考えられるが、後者はプラズマ中でのエーロゾルの滞留時間を短くし、感度を低下させるので賢明な方法とは言い難い。小型噴霧室は現在までも研究されてきたが、主として連続噴霧法のもとで使用することを前提としたので、粗いエーロゾルをふるい分け、微細な分画だけをプラズマに導入する噴霧室機能に重点が置かれ、サイクロン型や二重管型などの非常に凝ったデザインの噴霧室まで小型化を強要された。このため一般に感度は市販の噴霧室より低下するが多かった[2-5]。また連続噴霧法に対しては予備噴霧時間と同様に試料交換の際のメモリー効果が問題となり、メモリー効果が大きいと単位時間当りの分析試料数が制限される。これまで開発された種々の小型噴霧室により、メモリー効果には多少の改善が見られたようである。しかし噴霧室の小型化によって応答速度はさらに改善されたはずであるが、一滴法などの断続噴霧法への活用についてはほとんど検討され

ていない。最近ネブライザーと噴霧室について優れた総説が発表されたが[6]，その成果は断続噴霧法には十分に反映されていない。

噴霧室に限らず試料導入系の比較・検討，特に感度の正確な比較はかなり困難である。試料導入系を取り替える前後で，励起源であるプラズマの変動があれば，正確な感度比較はできない。さらにネブライザーの性能は非常に微妙であり，その噴霧特性に個体差が大きいことは良く知られているにもかかわらず，従来の報告では噴霧室ごとにネブライザーを変える場合さえあり，試料導入系の詳細かつ正確な比較検討は，ほとんどなされていないと言っても過言ではない。また，噴霧室の大きさと形状，例えば径と長さを系統的に比較した例も報告されていない。

本章では全実験を通して同一のクロスフロー型ネブライザーを用い，種々の円筒形噴霧室を系統的に比較し，それらの一滴法測定における実用性を検討するため，ガラス製3方コックを用いてプラズマを点灯したまま，並列した2つの試料導入系を随時切り換えて，プラズマトーチに接続できる並列試料導入システムを作製し，片側は正確な比較のために参照用の固定噴霧室を取り付け，もう片側で種々の噴霧室を交換し，その際得られる測定信号を第2章で述べた高速信号記録システムにより記録・解析して，それぞれの噴霧室の特性を評価した。

7. 2 装置

測定には高塩濃度トーチ付日本ジャーレル・アッシュ社製ICAP-575型ICP-AES装置を使用した。高周波出力は1.2kW(27.12MHz)，外側と中間アルゴンガス流量はそれぞれ16と0.6ℓ/minに設定した。クロスフロー型ネブライザー用アルゴン流速は0.36ℓ/min(1.5kg/cm²)としたが，大気圧下のトーチ出口では0.87ℓ/minである。比較検討した噴霧室と参照用固定噴霧室には同等の噴霧特性をもつクロスフロー型ネブライザーを使用した。Mg 1ppm標準溶液を279.553nmの2次線で測光し，そのシグナルを第2章で述べた高速信号記録システムによりサンプリングした。

各噴霧室の特性を正確に比較するため，並列試料導入システムを用いて噴霧室を交換する前後にプラズマを点灯したまま固定噴霧室による参照シグナルを記録し，それを基準として種々の噴霧室特性の比較検討を行った。Fig. 7-1に示した並列試料導入システムは独立のドレイントラップを備えた2つの噴霧室，ネブライザーそしてガラス製3方コック

から構成される。噴霧室の切り換えは参照用固定噴霧室（Fig. 7-1, a）をプラズマトーチ（同図, e）に接続している間に、比較する噴霧室（同図, b）にネブライザーガスを送りドレイントラップ（同図, g）より系外に流すことで、比較用噴霧室のパージを行う。2つの噴霧室を直接に接続する位置に3方コック（同図, d）を切り換え、3方コックの枝管をパージした後比較用噴霧室に切り換えた。この噴霧室切り換えの前後でプラズマの反射波の変動はほとんどなかった。

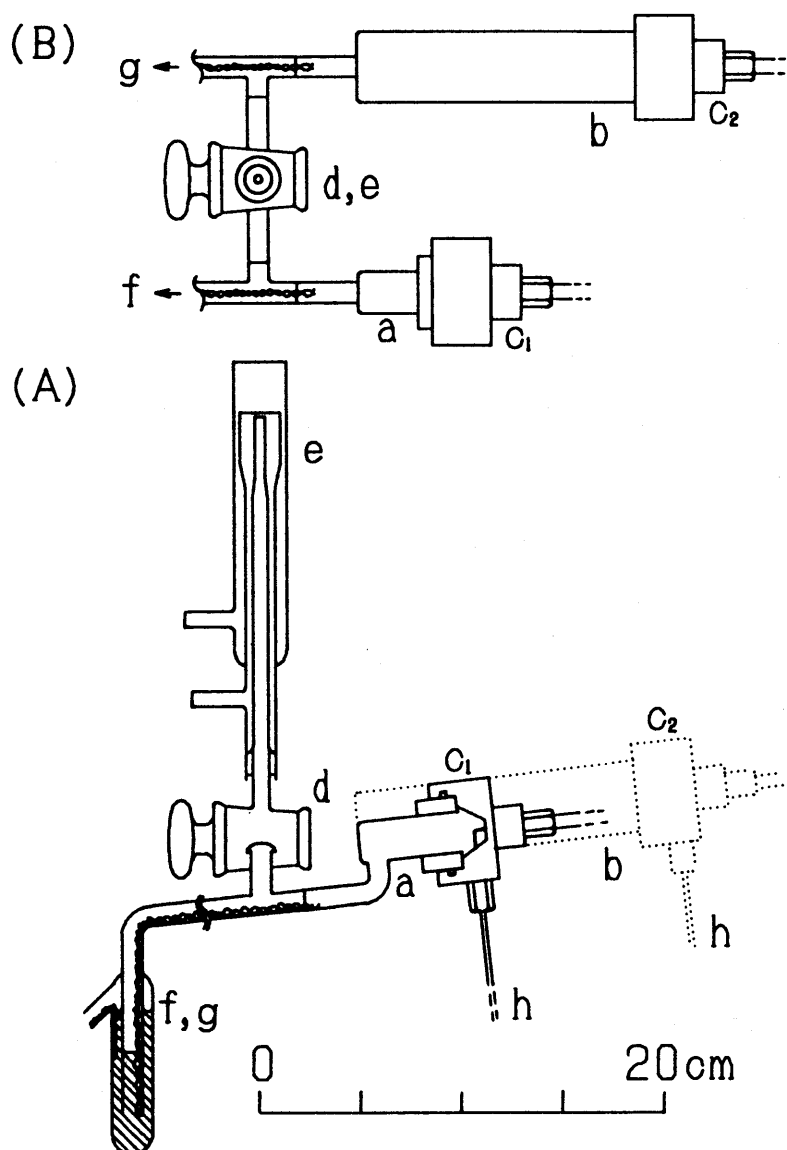


Fig. 7-1 Schematic diagram of parallel chambers system, side(A) & plane(B) view
a, reference chamber and nebulizer c_1 ; b, comparison chamber and nebulizer c_2 ;
d, glass 3-way valve; e, torch; f & g, drain traps for chambers a & b; h, from
sample introduction manifold

Table 7-1 Volumes(ml) of chambers of different dimensions

Internal diameter/cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	4	6	12	19
1.8	7	12	24	36
2.2	11	19	38	57
3.1	---	38	75	113

連続噴霧のシグナルは10msおきに8192点(約82秒間)サンプリングし、FFT解析には8192点すべてを、3秒間積分値あるいはノイズを評価するためにはサンプリングしたデータを300点ごとに取り出して用いた。一滴法シグナルは2msおきにサンプリングし、シグナル細部がディジタルサンプリングにより損なわれないよう配慮した。

検討した噴霧室の代表的なものを Fig. 7-1 の a 及び b に示したが、すべて円筒形であり、制作の容易さを考慮してエーロゾルとドレイン出口は共通とした。この共用方式は噴霧室の出口部分におけるドレインのスムーズな排出にも役立った。噴霧室は長さ3, 5, 10, 15cmと内径1.3, 1.8, 2.2, 3.1cmを組み合わせ、内径3.1cm, 長さ3cmの噴霧室を除く、合計15種類の噴霧室の比較・検討を行った。なお噴霧室の容量は市販品と同じ113mlから4mlまでにわたり、Table 7-1にそれらの寸法をまとめて示した。参照用固定噴霧室の内径は1.8cm, 長さは5cmである(Fig. 7-1, A)。

他の研究者らも指摘しているが[2,4], 小型噴霧室ではスムーズなドレイン排出はかなり困難であり、噴霧室が小型であるほど、内壁に付着した液滴によって噴霧室容量あるいは形状は影響を受けるので、噴霧室からのスムーズなドレイン排出は重要な特性となる。噴霧室から排出されトラップまで流れるドレインもシグナルに影響するが、この影響を防止し、噴霧室のドレイン排出の特性と確実に分離するため、ドレインチューブ内に太さ1mmの木綿糸(珞糸)を挿入し、スムーズな排出を確保した。また噴霧室出口から3方コックへの分岐までの流路を前述のようにエーロゾルとドレインの共通出口とすることにより、ドレインの排出を促した。

ギルソン製 Minipuls II ペリスタルチックポンプを用い、ネブライザーの自然吸い込み速度と同じ2ml/minで試料溶液を送液した。一滴法測定において正確に一定量の試料溶液(50, 100及び200 μ l)を再現性良く導入するため、Fig. 7-2に示す8方2連

自動ロータリーバルブを用いた試料導入システムを開発した。試料溶液の前後に約 $40\mu\text{l}$ の気泡を入れ、ブランク溶液による希釈を防止した。一滴法シグナルのサンプリングはロータリーバルブコントローラーからのトリガー信号により開始した。連続噴霧測定は6方バルブ (Fig. 7-2, V3) によりブランク溶液を試料溶液に切り換えて行い、一滴法と同じ流路を用いて流速が変化しないようにした。

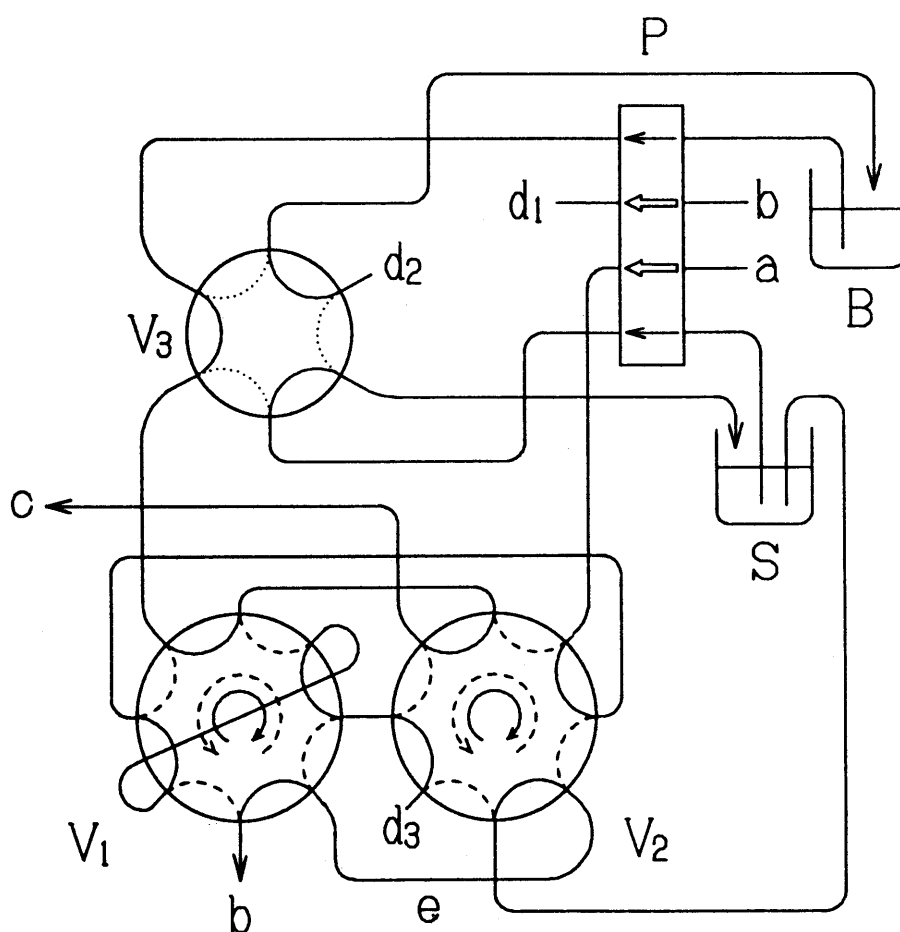


Fig. 7-2 Sample introduction manifold

V₁ & V₂, synchronized twin 8-way valves (solid line, sample loading into sample loop; broken line, sample introduction to nebulizer); V₃, manually controlled 6-way valve (solid line, discrete nebulization; dotted line, continuous nebulization); P, peristaltic pump; B, blank solution reservoir; S, sample solution reservoir; a, air inlet; b-b, connecting each other; c, to nebulizer; d₁, d₂ & d₃, discard solution; e, sampling loop

7. 3 小型噴霧室の評価

一滴法測定においては限られた溶液量でどこまで連続噴霧に近い状態に到達できるか、その程度により感度及び精度が決まると言っても過言ではない。したがって、到達すべき連続噴霧状態で十分な感度と精度が保証されていなければ、一滴法測定でも良好な感度と精度は得られない。また一滴法測定専用の噴霧室ではなく、従来の連続噴霧測定にも適した噴霧室であることを評価の基準としたので、まず連続噴霧測定における各噴霧室の特性を検討した。

各噴霧室での感度は、Mg 1 ppm溶液の正味の発光強度で比較し、市販の噴霧室と同じ大きさの内径 3.1 cm、長さ15 cmの噴霧室による感度を100とした、相対感度として Table 7-2 にまとめた。噴霧室長さの短縮に伴って、感度は徐々に増加するが、長さ3 cmでは逆に減少した。噴霧室内径は太いほど感度は良好であった。細長い噴霧室を除いて感度は90～110%の間にあり、小型化による大きな感度変化はなかった。

Table 7-2 Relative sensitivity^a(%) for various chambers observed with continuous nebulization of Mg 1 ppm solution

diameter /cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	88.6	90.6	86.7	77.1
1.8	90.3	96.4	88.3	81.1
2.2	94.1	100.6	89.5	87.6
3.1	---	111.2	100.3	100.0

a, Ratio to the sensitivity with the conventional chamber (3.1cm i.d. x 15cm)

シグナルに重なるノイズを数値化するため、シグナルを10 msおきにサンプリングした300点（3秒間）のデータの相対標準偏差（RSD）で比較した結果を Table 7-3 にまとめた。これらのRSD値はノイズと信号強度（感度）の比であるが、前述のように感度差は大きくないので、直接ノイズの大きさとして比較できる。全体として、40回測定した時のRSD値の平均は1.1～3.5%であり、このレベルのノイズは後述するように実際の測定では容認できる範囲である。

Table 7-3 Short-term fluctuations as RSD / %

Diameter /cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	1.1±0.2	1.9±0.3	2.0±0.7	1.8±0.6
1.8	2.0±0.4	2.5±0.5	1.7±0.6	2.9±0.8
2.2	1.6±0.3	2.1±0.4	1.8±0.5	3.5±1.0
3.1	---	2.2±0.5	2.3±0.5	1.8±0.4

RSD for 300 points' data at 10 ms intervals, n=40

3秒間積分の繰返精度を Table 7-4 に40回測定した時のRSDとして示した。細長い噴霧室では測定精度は悪く、2%以上のRSD値しか得られなかったが、その他の噴霧室では1~2%と良好な精度が得られた。以下に述べるFFT解析からも予想されるように、内径2.2cm、長さ3cmと内径1.8cm、長さ5cmの噴霧室は1%以下の非常に良好な精度を示した。

Table 7-4 Repeatability of continuous nebulization as RSD / %

Diameter /cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	1.4	2.5	3.5	3.9
1.8	1.3	0.92	1.4	2.0
2.2	0.93	1.5	1.4	1.8
3.1	---	1.6	1.1	1.3

3-s integration, n=40

FFTによる周波数解析[7,8]の結果、どの噴霧室でも連続噴霧測定のスグナル(10msおきに8192点をサンプリングした)の約99%は直流成分であった。残り1%程度の交流成分の高周波数成分がノイズを、低周波数成分がゆらぎを引き起こすが、5Hz以上の高周波成分は観察されなかった。実際に試料を測定する場合、3秒間の積分で高周波成分は容易に平均化することができるので、あまり問題とはならないが、1Hz以下の低周波成分はゆらぎとして長時間の安定性を低下させ、積分値の測定精度に影響を与えと考え

られる。長さ5cmで内径の異なる噴霧室、4種類及び内径 2.2cm, 長さ3cmの噴霧室で得られた連続噴霧シグナルのパワースペクトルを Fig. 7-3に示した。内径 1.8cm, 長さ5cmと内径 2.2cm, 長さ3cmの噴霧室では、特に顕著な周波数成分が見られないが、他の噴霧室では 0.1Hz以下の周波数成分にピークが見られ、これらは長周期のゆらぎの存在を示している。このゆらぎにより3秒積分の繰返精度は劣化すると予想される。

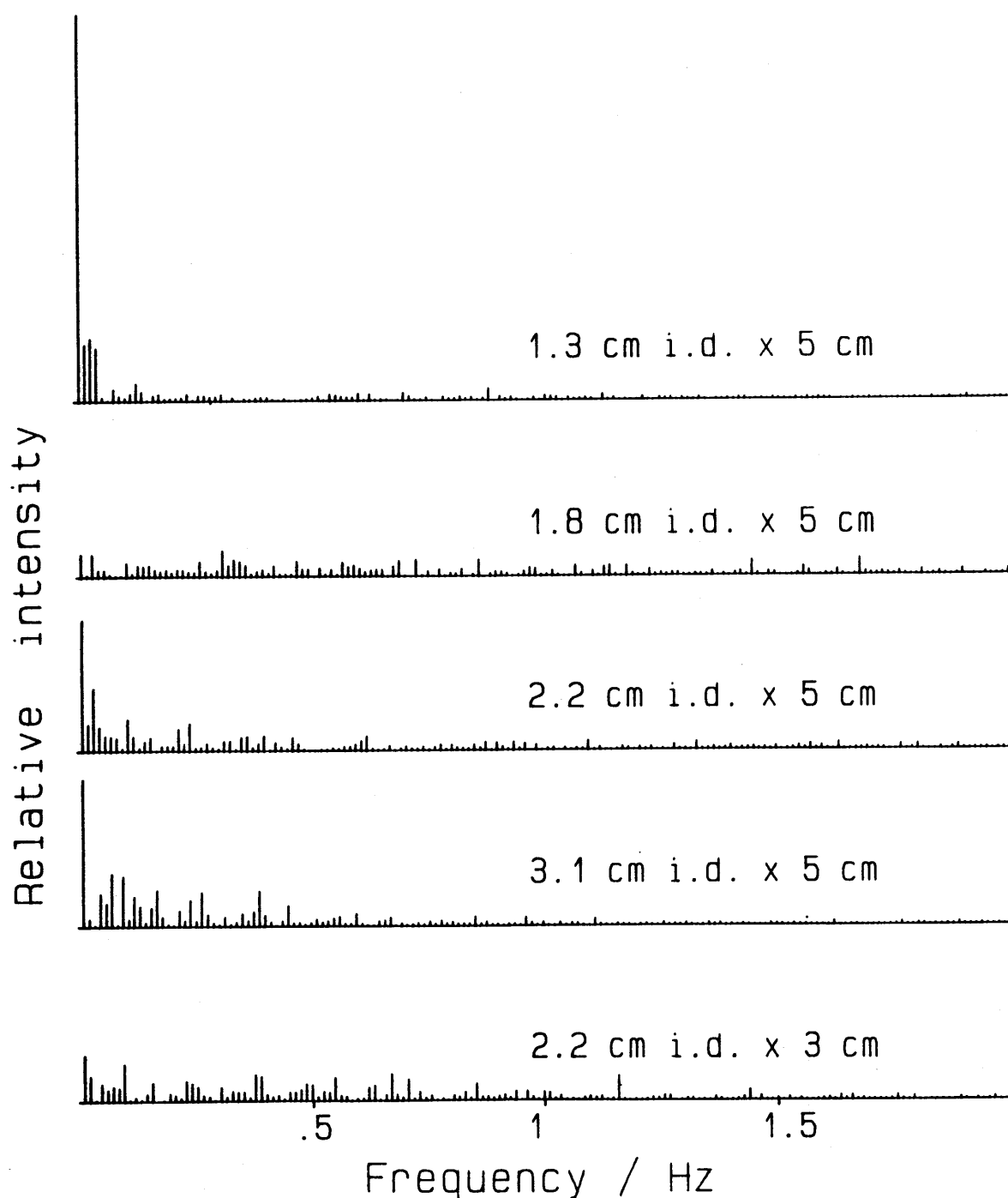


Fig. 7-3 Power spectra with small chambers for continuous nebulization

長さ15cmの噴霧室では、ネブライザーから10cm以上離れた噴霧室内壁には、大きな粒径のエロゾルの付着は観察されず、噴霧室の長さとしては、10cmまでで十分であると考えられる。長さ5cmの噴霧室では、大きなエロゾルは対壁に直接衝突しているが、Table 7-2から明らかなように、感度の大幅な低下は見られなかった。さらに長さ3cmの場合、対壁への激しい衝突により、必要以上のエロゾルのふり落とし、つまり通常ではプラズマに送られるはずである中、細粒のエロゾルまでドレインに落としてしまったため、感度がやや低下したものと思われる。

内径の大きな噴霧室では、エロゾルの付着により内壁に大きな液滴が徐々に成長し、この大きな液滴は断続的に排出され、その排出に同期したシグナルの“ふらつき”が観察された。中間の内径、特に内径1.8cmの噴霧室では、液滴が大きくならないうちに絶えまなくスムーズに排出され、逆に内径1.3cmの噴霧室では、再び断続的なドレイン排出が観察された。特に内径1.8cm、長さ5cmの噴霧室においては非常にスムーズにドレインが排出されることが観察された。

クロスフロー型ネブライザーを用いる場合、連続噴霧における特性から総合的に判断して、内径2.2cm、長さ3cmと内径1.8cm、長さ5cmの小型噴霧室は、市販の大きな噴霧室と比較すると感度は僅かに低下するものの、ゆらぎの少ない安定したシグナルを与え、一滴法測定にも良好な感度と精度を与えるものと予想される。

噴霧室の小型化が応答速度に与える効果を、一滴法シグナルの立ち上がりとしち下がりの応答時間により評価した。一般に応答時間はシグナルがピーク値の10～90%まで、あるいは90～10%までに変化するのに要する時間とされるが、一滴法ICP-AES法では、立ち上がり時にピーク値の80%以上では、シグナルの上昇が鈍くなり、また立ち下がり時にも、20%以下では噴霧室本来の応答性とはやや異なる性質の効果（むしろメモリー効果として評価した方が適切である）が顕著になるので、ここでは応答時間として、立ち上がり時間は測定信号がピーク高さの10%から80%までに到達するのに要する時間とし、同様に立ち下がり時間は90%から20%までに戻る時間と定義した。これら応答時間の測定に用いた一滴法シグナルは、最大の噴霧室でも連続噴霧法でのシグナル高さとほぼ同等のピーク高さを与える200 μ l噴霧時の測定信号を用いた。Table 7-5に各噴霧室の応答時間をまとめた。全体に立ち上がり時間は立ち下がり時間よりも短く、

Table 7-5 Response time of signals* with various chambers / s

Diameter /cm	Rise time**				Fall time***			
	Length / cm				Length / cm			
	3	5	10	15	3	5	10	15
1.3	0.61	0.59	0.91	1.14	0.68	0.70	1.10	1.26
1.8	0.65	0.68	1.20	1.85	0.86	0.98	1.52	1.99
2.2	0.72	0.78	1.19	2.17	1.05	1.16	1.77	2.62
3.1	---	1.10	1.48	2.06	---	1.58	1.94	2.71

* signal of Mg 1 ppm solution, 200 μ l nebulization; ** Time required for 10-80 % of peak height; *** Time required for 90-20 % of peak height

RSDで表した Table 7-5 中の値の再現性は、立ち上がり時間では約8%, 立ち下がり時間では約3%であった。噴霧室容量がほぼ同じならば (Table 7-1 参照), 短い噴霧室の方が応答時間は短く, 噴霧室長さの短縮は内径の縮小よりも応答時間の改善には効果的であった。噴霧室が小さくなる程, 噴霧室出口からトーチまでの容量が応答速度に与える影響が無視できなくなると考えられ, 長さ3cmの噴霧室では, その長さと容量から期待される程の大きな改善は見られなかった。内径 1.8cm, 長さ5cmの噴霧室では従来の大きさと比較して, 立ち上がり, 立ち下がり共に応答時間としては約3倍の改善が見られた。

メモリー効果はシグナルがピーク高さの20%から1%まで戻るテーリング時間で比較したが, 全噴霧室の結果をまとめると 8.3 ± 1.0 秒となり, 噴霧室の小型化の効果はほとんど見られなかった。このほぼ一定のテーリング時間は噴霧室よりもシステム全体の内容積の影響を大きく受けていると思われる。

応答速度の改善による一滴法測定への効用として, 限られた試料溶液量を用いて, より連続噴霧測定 of シグナル高さに近いピーク高さ感度を得ることが挙げられるので, 各噴霧室におけるピーク高さの連続噴霧状態への到達度を比較した。200 μ l 噴霧時には最大の噴霧室でもほぼ連続噴霧シグナルに近いピーク高さが得られ, 全体として $97.5 \pm 3.4\%$ の到達度が得られた。同様に 100 μ l 噴霧時には $90.7 \pm 2.6\%$ と, どの噴霧室でもかなり良好な到達度が得られ, 噴霧室間での明らかな差は見られなかった。しかしより少ない 50 μ l を噴霧した時は, 応答速度が到達度に及ぼす影響は大きく, Table 7-6 に示すように到達度は市販の大きさの噴霧室における 64% から, 内径 1.8cm, 長さ5cmの小型噴霧室での 84% にまで改善された。また Fig. 7-4 に, 市販の大きさ (内径 3.1cm,

長さ15cm)と小型(内径1.8cm,長さ5cm)の両噴霧室を用い,50及び100 μl を噴霧した時の一滴法シグナルを示した.小型噴霧室では明らかに応答速度の改善が見られ,50 μl を噴霧した時には,ピーク高さ感度が向上していることが分かる.

Table 7-6 Relative peak height to that of saturated / %

Diameter /cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	81.0	75.7	77.9	77.1
1.8	86.6	84.0	75.7	69.2
2.2	83.1	82.9	76.1	65.5
3.1	---	83.5	73.5	63.9

50 μl nebulization of Mg 1 ppm solution

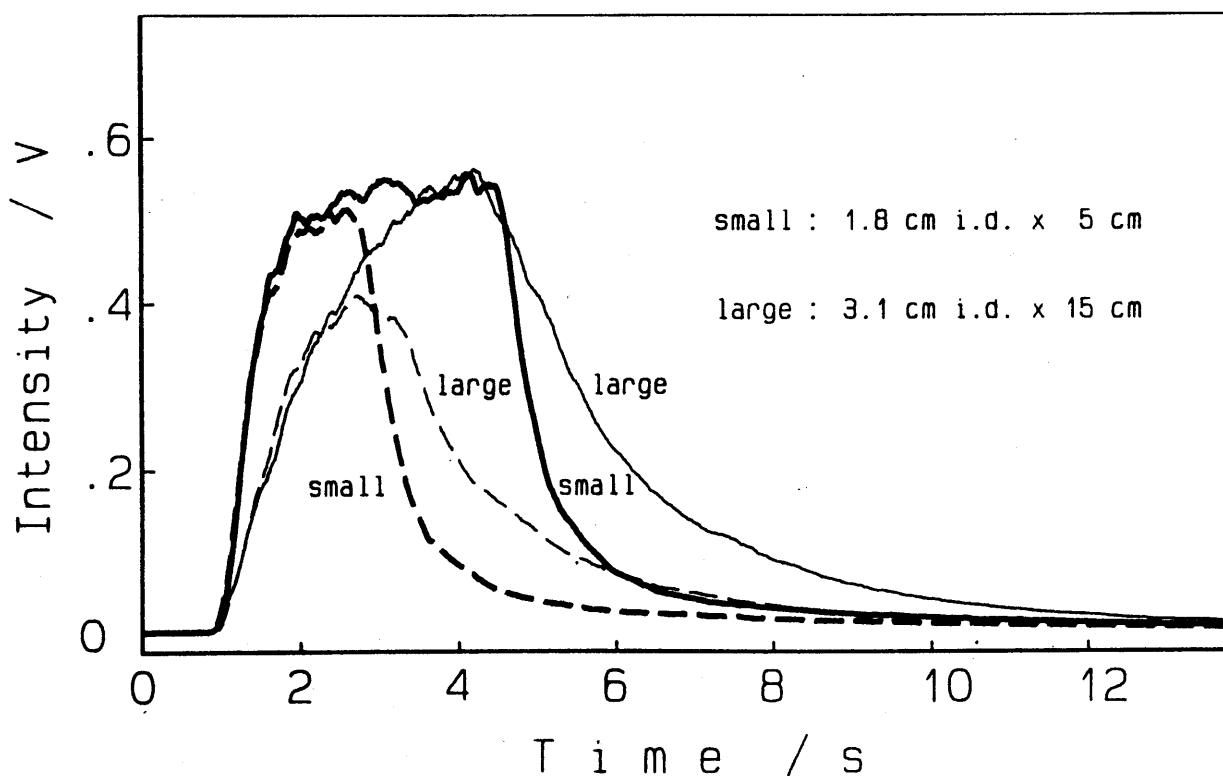


Fig. 7-4 Typical signals for discrete nebulization
with small and large chambers

Solid line, 100 μl ; broken line, 50 μl of sample

応答速度改善のもう一つの利点は、一滴法測定における精度の向上である。各噴霧室で 50, 100 及び 200 μl の試料溶液を噴霧した時に得られた、ピーク高さとピーク面積測定の繰返精度を Table 7-7 にまとめた。ピーク高さ測定では小型噴霧室による精度の改善は著しく、これは応答速度の改善により、過渡的で不安定であったシグナルに、連続噴霧状態に類似した平坦な部分（プラトー部）ができたためである（Fig. 7-4 参照）。

従来の大型噴霧室では 100 μl 噴霧時のシグナルにも、平坦な部分が全く見られないのに対し、小型噴霧室では約 2.5 秒にもわたるプラトー部が現れている。さらに 50 μl を噴霧した時でさえ、小型噴霧室ではプラトー部が約 1 秒間現れ、このプラトーシグナルにより、たとえ記録紙上でピーク高さを測定する場合でも、ノイズの影響は緩和され、連続噴霧測定に近い信頼できる測定値が得られると考えられる。しかし応答速度が改善されたとしても、到達すべき連続噴霧状態での安定性が保証されていなければ、一滴法でも良好な測定精度は得られない。内径 1.3 cm の細長い噴霧室で良い精度が得られなかった理由はここにある。

Table 7-7 Repeatability of discrete nebulization as RSD / %

Diameter /cm	Peak height				Peak area			
	Length / cm				Length / cm			
	3	5	10	15	3	5	10	15
50 μl sample								
1.3	1.5	3.5	3.1	6.4	1.9	3.7	2.9	5.6
1.8	1.2	1.9	2.8	3.7	4.4	0.89	2.6	3.8
2.2	2.1	2.6	2.7	5.0	2.1	1.8	2.5	4.3
3.1	---	2.1	3.3	3.1	---	2.3	1.3	4.7
100 μl sample								
1.3	2.4	3.5	5.8	3.4	2.4	3.0	3.3	4.0
1.8	1.4	1.4	2.5	3.1	1.7	1.8	2.9	2.4
2.2	1.3	2.5	2.2	3.6	1.5	1.9	1.7	2.6
3.1	---	2.6	2.4	2.9	---	4.1	1.5	1.5
200 μl sample								
1.3	2.7	2.0	3.6	3.7	2.5	2.8	3.7	2.8
1.8	0.77	0.63	1.8	3.0	1.7	1.0	2.1	3.1
2.2	1.1	2.4	1.3	0.86	2.5	2.2	1.6	1.2
3.1	---	1.9	2.9	1.5	---	1.3	1.3	1.0

n=9, Mg 1 ppm solution

逆に、内径 1.8 cm, 長さ 5 cm の噴霧室では、溶液量、ピーク高さあるいはピーク面積測定に関係なく、どの場合も連続噴霧測定と同様に良好な精度が得られ、特に 50 μ l 噴霧時の精度の改善は顕著である。

以上の検討結果から内径 1.8 cm, 長さ 5 cm の小型噴霧室は連続噴霧測定においては、良好な噴霧特性を示し、また一滴法測定においても応答速度の向上によりピーク高さ測定で良好な感度を与え、50 μ l の試料溶液を噴霧する時には従来の噴霧室に比べて約 27% の感度向上と共に優れた測定精度を与えた。従来、測定値の信頼性を考慮して 100 あるいは 200 μ l の噴霧溶液量を必要とした一滴法において、この小型噴霧室により 50 μ l でも十分に信頼できる測定値が得られ、より限られた試料中の、より多くの元素が測定できるようになった。

7. 4 参考文献

1. T. Uchida, I. Kojima and C. Iida, *Analyst*, 111, 791 (1986).
2. P. L. Kempster, J. F. Van Staden and H. R. Van Vliet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 823 (1987).
3. L. S. Dale and S. J. Buchanan, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1, 59 (1986).
4. D. R. Luffer and E. D. Salin, *Anal. Chem.*, 58, 654 (1986).
5. M. W. Routh, *Spectrochim. Acta*, 41B, 39 (1986).
6. B. L. Sharp, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 939 (1988).
7. R. P. J. Duursma, H. C. Smit and F. J. M. J. Maessen, *Anal. Chim. Acta*, 133, 393 (1981).
8. R. M. Belchamber and G. Horlick, *Spectrochim. Acta*, 37B, 17 (1982).

第8章 ICP-AES法における同軸ネブライザー付噴霧室の小型化

8. 1 まえがき

ICP-AES法における最も一般的な試料導入法は、溶液試料をニューマチックネブライザー（噴霧器）により噴霧し、微細なエアロゾルとして励起源であるプラズマに送り込む方式であり、試料溶液の性質により異なった型式のネブライザーが用いられている。特に、クロスフロー型と同軸型の両ネブライザーは、それ自体に試料溶液を吸い込む能力（自吸可能）があり、使い易いため広く用いられている。このうち同軸型ネブライザーはスコット型と呼ばれる二重管型噴霧室と組み合わせて通常用いられる。

一滴法に代表されるように試料溶液を断続して噴霧し測定する場合、ピーク高さ測定における感度と精度の向上のためには、応答速度の速い試料導入系が望ましいが、市販されている二重管型噴霧室は大容量であり、さらにシグナル安定化のためエアロゾルの流れを折り返して有効流路を長くしているので、応答性は良くない。Kempster とVan Vliet[1] は小型の二重管型噴霧室を試作して応答速度を改善したが、従来の大型の噴霧室に比べてかなりの感度低下を伴うことを報告している。彼らはフローインジェクション方式の断続噴霧法にこの小型噴霧室を適用したので、試料溶液とキャリアーが直接接触し、ネブライザーに試料溶液が到達するまでに試料の希釈が起こり、連続噴霧法と同等のピーク高さを得るために、300 μ l もの多量の試料溶液を要した。その結果、断続噴霧法により試料溶液の消費量を削減する目的はほとんど達成されなかったうえ、小型噴霧室の速い応答性も生かされていない。また他にも小型噴霧室を試作した報告はあるが[2-4]、連続噴霧測定での使用を前提とし、試料溶液の微量化は検討されていない。

一滴法測定における試料溶液の微量化を目的として、第7章ではクロスフロー型ネブライザーを用い、噴霧室の小型化を検討したが[5]、同軸型ネブライザーは一般にクロスフロー型よりも溶液の吸込速度が遅いので、見かけ感度はやや劣るものの、噴霧効率では優っていることが多い。したがって、限られた溶液量を噴霧する一滴法にとっては、単位溶液量当りの噴霧時間が長いことと、噴霧効率が高いことから、同軸型ネブライザーの方がクロスフロー型よりも適している可能性がある。しかしネブライザーが異なれば、組み合わせられる噴霧室の特性も変化することが予想される。

本章では一滴法測定におけるピーク高さ測定の感度及び精度向上を目的として、同軸型ネブライザーを用いた場合の噴霧室の小型化を検討し、その際、並列試料導入システム[5]と第2章で述べた高速信号記録システムを用い、それぞれの噴霧室で得られたシグナルの特性を解析することにより、噴霧室の評価・検討を行った。

8. 2 装置

実験に用いた装置など全システム及びそれらの操作条件は、第7章とほぼ同じである。以下に、相違点を簡単に述べる。Meinhard製TR-30-A2型同軸ネブライザーを用い、ネブライザーアルゴンガスは 2.4 kg/cm^2 の圧力下で、流量は 0.35 l/min に維持した。この流量はトーチ先端（大気圧下）では約 0.84 l/min である。参照用固定噴霧系は第7章と同じであり、内径 1.8 cm 、長さ 5 cm の小型円筒形噴霧室をクロスフロー型ネブライザーと組み合わせて用いた。クロスフロー型ネブライザーの見かけ感度及び溶液の吸込速度はかなり大きかったので、ネブライザーガス流量を同軸型ネブライザーと同等になるように 0.38 l/min とやや少なくした。またポンプを用いて試料溶液を強制的に送り、その送込速度はネブライザーの吸込速度とほぼ同じである 1 ml/min に設定した。この結果、溶液消費量がクロスフロー型ネブライザーの半分になり、単位溶液量あたりの噴霧時間は2倍になったので、一滴法測定で検討した試料溶液量は 50 及び $100 \mu\text{l}$ とし、 $200 \mu\text{l}$ での検討は行わなかった。

検討した小型噴霧室の一部を Fig. 8-1 に示した。第7章と同様に応答性を考慮して、噴霧室は単純な円筒形としたが、同軸型ネブライザーと組み合わせて通常使用される、いわゆるスコット型二重管噴霧室も比較した。この二重管型噴霧室はセイコー電子工業社製SPS1200型 ICP-AES装置に用いられており、市販時には Fig. 8-1 に示した外筒と内管の間の栓（プラグ）はない。この栓に相当する部分をはじめから隔壁とした噴霧室も一般によく用いられているので、栓を挿入した場合も検討した。本章で検討した噴霧室の内径、長さ及びその内容量を Table 8-1 にまとめて示した。内径 2.2 cm で長さの影響を、長さ 10 cm で内径の影響を詳細に検討できるように配慮した。

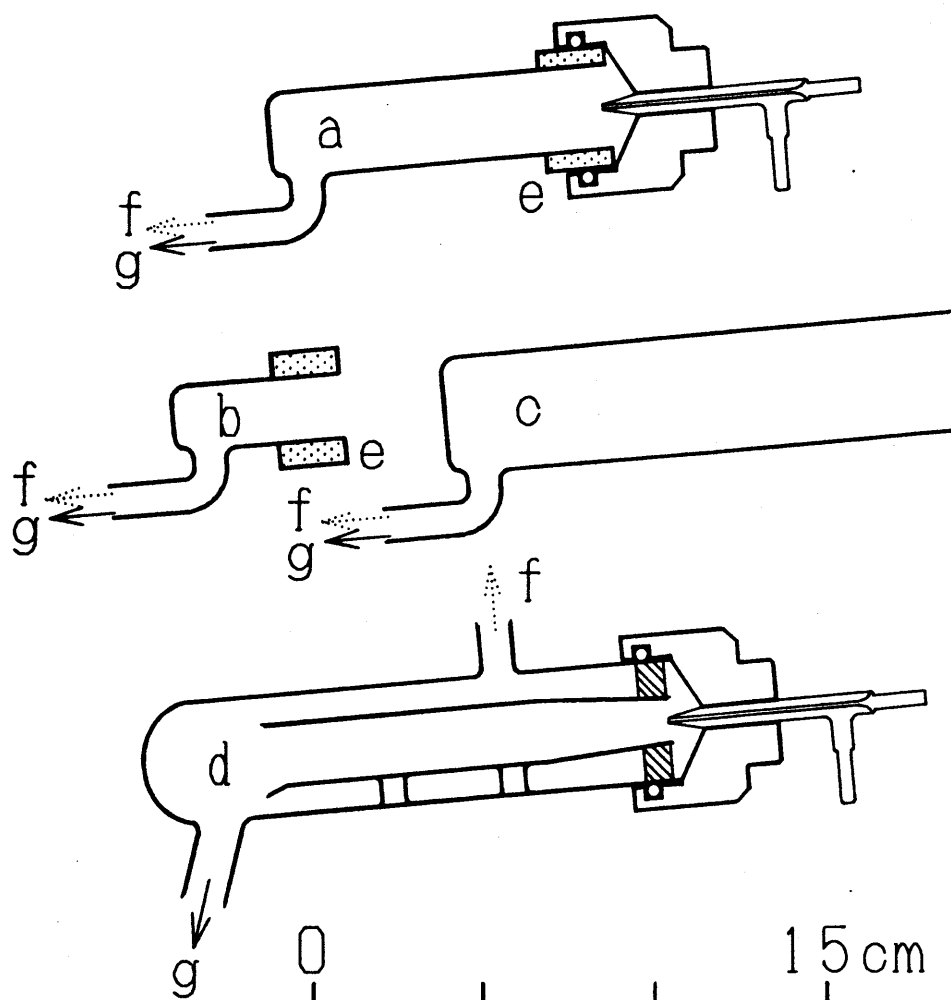


Fig. 8-1 Single- and double-barrel chambers used

a, medium(2.2 cm i.d. x 10 cm, recommended); b, small(1.8 cm i.d. x 5 cm); c, large(3.1cm i.d. x 15 cm, normal); d, double-barrel(Scott) with and without a plug (shaded part); e, bore adapter(dotted part); f, to torch; g, to drain

Table 8-1 Volume(ml) of chambers of different dimensions

Internal diameter/cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	4	---	12	---
1.8	---	12	24	---
2.2	---	19	38	57
3.1	---	---	75	113
Double- barrel (3.1 cm i.d. x 15 cm)				113

8. 3 各種噴霧室の評価

一滴法測定における小型噴霧室の評価に先立ち、連続噴霧測定における各噴霧室の基本的な噴霧特性を検討した。各噴霧室での感度はMg 1 ppm溶液のシグナル強度で比較し、市販の円筒形及び二重管型噴霧室と同じ大きさの内径 3.1 cm、長さ 15 cmにより得られる感度を100とする、相対感度として Table 8-2 にまとめた。

噴霧室内径が小さくなるに伴って感度は徐々に低下し、特に内径 1.3 cmの噴霧室では内径 1.8 cmの感度に比べて約20%にも達する急激な低下が見られ、また噴霧室の長さが5 cm以下でも感度は20%程度低下した。噴霧室の違いによるベースライン強度の差はほとんどなかった。噴霧室の長さあるいは内径の縮小に伴う感度変化の様相は、クロスフロー型ネブライザーの場合と類似しているが、同軸型ネブライザーでは小型化による感度の変化が大きく、また感度変化のパターンが全体として大きな噴霧室の方向にずれていると言える。例えば、同軸型では内径 3.1 cm、長さ 10 cmの噴霧室において最高感度が得られたが、クロスフロー型での最高感度は内径は同じでも、長さは半分の5 cmの噴霧室において得られた。二重管型噴霧室では円筒形の約80%の感度を得られたが、栓を付けた場合は約60%と、感度はさらに低くなった。

Table 8-2 Relative sensitivities(%) for various chambers
in continuous nebulization of Mg 1 ppm solution

Internal diameter/cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	46.9	---	73.2	---
1.8	---	83.6	95.7	---
2.2	---	76.1	99.6	98.3
3.1	---	---	115.5	100.0
Double-barrel				78.9 (60.3*)

* With the plug shown in Fig. 8-1

Table 8-3 Short-term fluctuations as RSD / %

Internal diameter/cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	2.2±0.7	---	2.2±0.6	---
1.8	---	2.5±0.7	1.6±0.3	---
2.2	---	3.0±0.7	2.0±0.4	2.5±0.6
3.1	---	---	2.0±0.4	1.9±0.4
Double-barrel				1.5±0.2 (1.2±0.4*)

RSD for 300 points' data at 10-ms intervals, n=40, * With the plug

ノイズはシグナル（信号強度）を10msおきにサンプリングした300点（3秒間）のデータの相対標準偏差（RSD）で評価し、40回のRSDの平均値をTable 8-3にまとめた。円筒形噴霧室では2～3%であったのに対し、二重管型噴霧室では栓の有無にかかわらずノイズは1.5%以下と小さめであり、特に栓を付けた場合のノイズは小さく、感度（Table 8-2 参照）を考慮すると粒径の粗いエアロゾルのふるい分けが十分に行われていることが明らかである。一方、感度から見ると最小の噴霧室のノイズも少なくなるはずであるが、ノイズを低下させるためにはエアロゾルのふるい分け以外に噴霧室容量に依存するある種の緩衝作用が必要となるのかもしれない。実際の測定では3秒間の積分により平均強度を測定するので、これらのノイズはほとんど問題にならない。

同様に10msおきに8192点サンプリングしたシグナルの周波数解析をFFTにより行った。クロスフロー型の場合と全く同様に、各噴霧室により得られたシグナルは主として2Hz以下の周波数成分から成り、5Hz以上の高周波数成分はほとんどなかった。一例として長さ10cmの小型噴霧室と、二重管型噴霧室のパワースペクトルをFig. 8-2に示した。内径1.3cmの噴霧室では0.1Hz以下の周波数帯にピークが見られ、また栓を付けた二重管型噴霧室も突出したピークが約0.1Hzに見られ、周期的な“ゆらぎ”があることを示唆している。一方、栓を付けない二重管型噴霧室を含めて、他の噴霧室では特に顕著な周波数成分は観察されなかった。測定信号のパワースペクトルは直流成分を含まない交流成分のみで規格化したので、定性的な解析はできるが周期的なゆらぎの測定精度への影響を定量的に示すことはできない。特に同軸型ネブライザーでは噴霧室により感度がかな

り異なるので、パワースペクトルのみから判断することは難しい。

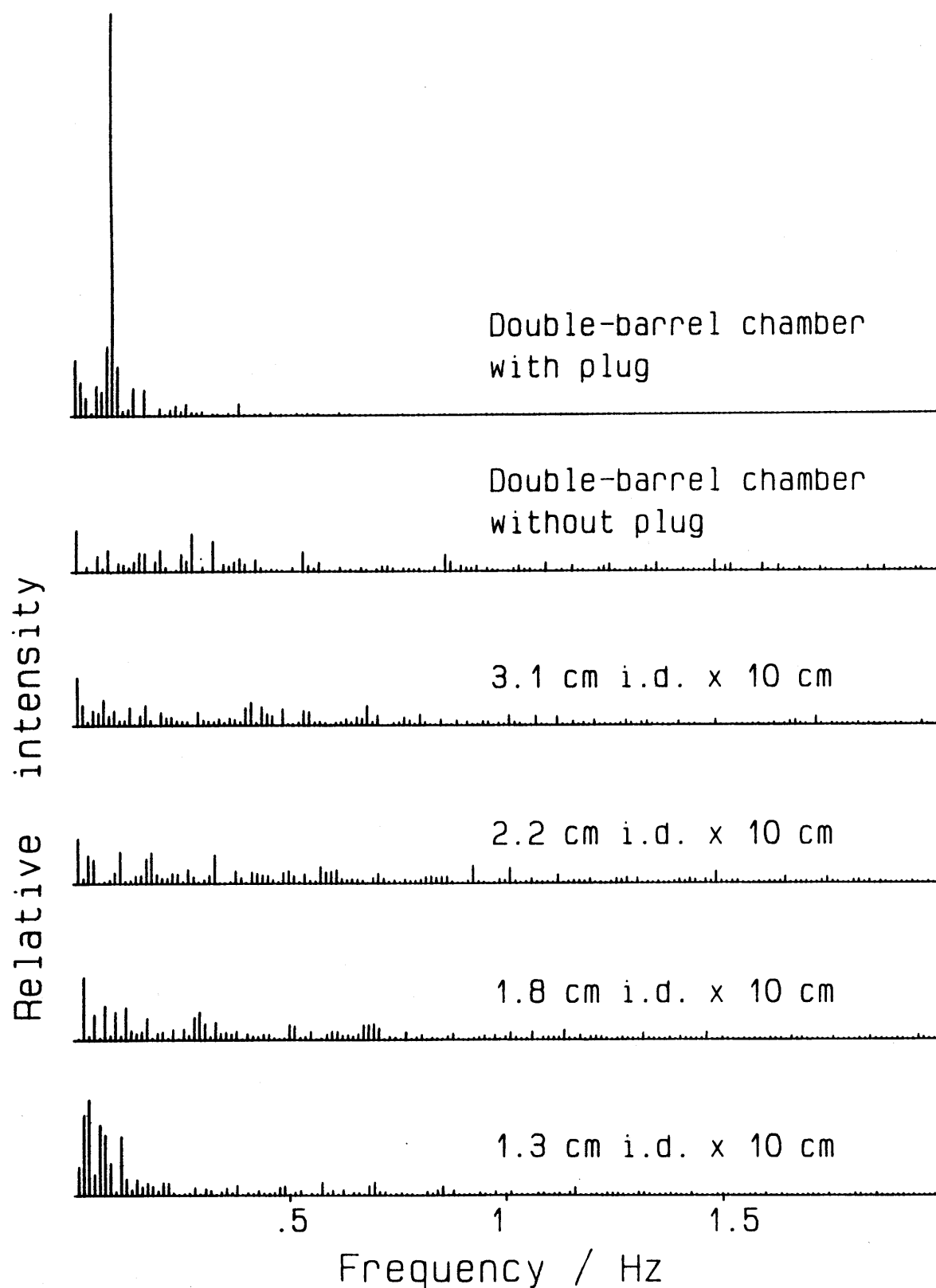


Fig. 8-2 Power spectra with various chambers for continuous nebulization

実際の積分測定における測定精度を評価するため、3秒間積分を40回行った時の繰返精度をRSDでTable 8-4に示した。ほとんどの噴霧室においてRSD値は1~2%であったが、内径1.3cm、長さ10cmの細長い噴霧室はゆらぎの影響が大きく、3.4%と実用には難しい値が得られた。栓を付けない二重管型噴霧室では約0.8%と非常に優れた精度が得られたが、栓を付けた場合の精度は明らかに劣化し、キャリアーガスの円滑な流れに“よどみ”を作るデッドボリュームの存在により、ゆらぎが増長されたと思われる。長さ10cmの噴霧室では、内径1.3cmのものを除いて良好な精度を示した。

クロスフロー型ネブライザーの場合と同様に、大きな液滴の排出と同期したシグナルのゆらぎが観察され、内径1.3cm、長さ10cmの噴霧室では特に顕著であった。しかし、より太い内径が1.8cm及び2.2cmで、長さが10cmの噴霧室ではスムーズなドレインの排出が行われていることが観察された。

以上、連続噴霧測定における検討の結果、同軸型ネブライザーでは内径1.3cmの細長い噴霧室を除き、長さ10cmの噴霧室が良好な性能を与え、また一般に用いられる二重管型噴霧室も、栓を付けない場合には非常に良好な精度を与えることが分かった。

Table 8-4 Repeatability of continuous nebulization as RSD / %

Internal diameter/cm	Length / cm			
	3	5	10	15
1.3	1.2	---	3.4	---
1.8	---	1.8	1.1	---
2.2	---	1.7	0.94	1.3
3.1	---	---	1.1	1.9
Double-barrel				0.77 (1.5*)

3-s integration, n=40, * With the plug

Table 8-5 Response times(s) of signals^a

Internal diameter/cm	Length / cm			
	3	5	10	15
Rise time ^b				
1.3	0.58	---	0.74	---
1.8	---	0.74	0.87	---
2.2	---	0.76	0.87	1.48
3.1	---	---	1.12	1.59
Double-barrel				1.43 (2.64°)
Fall time ^c				
1.3	0.89	---	0.90	---
1.8	---	1.20	1.41	---
2.2	---	1.50	1.82	2.69
3.1	---	---	2.47	3.04
Double-barrel				2.85 (4.06°)
Tailing time ^d				
1.3	11.5	---	10.6	---
1.8	---	11.6	11.4	---
2.2	---	10.9	10.5	11.0
3.1	---	---	10.3	11.5
Double-barrel				10.2 (13.6°)

^a, Signal for 100 μl of 1 ppm Mg solution; ^b, Time required for 10 - 80 % of peak height; ^c, Time required for 90 - 20 % of peak height; ^d, Time required for 20 - 1 % of peak height; ^e, With the plug

一滴法測定においては、まず各噴霧室の応答速度をスパイク状の測定信号の立ち上がり、立ち下がり、及びテーリング時間で比較し、その結果を Table 8-5 にまとめた。この際試料溶液の量は最大の噴霧室でも連続噴霧測定のスグナル高さとほぼ同じピーク高さを与える 100 μl とした。RSD で表した応答時間の測定精度は、立ち上がり時間 9 %、立ち下がり時間 5 %、そしてテーリング時間も 5 % であった。

噴霧室の小型化に伴い、立ち上がり及び立ち下がり時間は短縮されたが、テーリング時間あるいはメモリー効果には大きな改善は見られず、これは噴霧室の内容量だけでなく、それに加えてシステム全体の容積が影響しているためと考えられる。また栓を付けた二重管型噴霧室は応答時間があまりに遅いので、一滴法測定には適用できないと思われる。

一滴法測定において試料導入系の応答速度を向上させることの利点の一つは、より少ない溶液量でもピーク高さ感度が改善されることである。これは連続噴霧で得られるシグナル高さに対して、ピーク高さがどれだけ到達しているか、その程度で評価できる。溶液の吸込速度が遅い同軸型ネブライザーの使用により、単位溶液量当りの噴霧時間が長くなるため、溶液量 50 μ l での到達度は栓を付けた二重管型噴霧室で得られた 77 % を除いて、検討した全ての噴霧室で 95 % 以上に達した。したがって噴霧室小型化の直接的な効果は明確ではない。これは一定量の試料溶液の自動注入のために使用した、8 方 2 連自動ロータリーバルブを用いた試料溶液導入システムにおける、サンプルループの配管上の制約から、50 μ l よりも少ない溶液量は検討できなかったためである。しかし Table 8-5 に示された応答速度に見られる改善の程度から判断して、50 μ l よりもさらに少ない溶液量での到達度は、噴霧室の小型化によって顕著に改善されたと考えられる。

応答速度向上のもう一つの利点は測定精度の改善であり、各噴霧室のピーク高さ及びピーク面積測定における繰返精度を RSD で表現して Table 8-6 にまとめた。一滴法測定、特にピーク高さ測定で良好な精度を得るためには、シグナルに連続噴霧状態に近い平らな部分が早い時期に現れ、この平らな部分ができる限り長く続くことが必要である。同軸型ネブライザーでは単位溶液量当りの噴霧時間が長いため、検討したほとんどの噴霧室において、溶液量 50 μ l でも平らな部分が現れた。このように連続噴霧に近い状態にまで到達したシグナルが得られた場合、安定した噴霧特性が、連続噴霧測定と同様に、一滴法測定においても精度を左右する第一の要因となる。したがって一滴法測定において内径 1.8 cm、長さ 10 cm 及び内径 2.2 cm、長さ 10 cm の噴霧室が良好な精度を与えたものと考えられる。

以上の検討の結果、同軸型ネブライザーを用いる場合、内径が 2 cm 内外、長さが 10 cm 程度の噴霧室が、一滴法だけでなく連続噴霧法にも最適であると思われる。応答速度を考慮しない連続噴霧測定における測定信号の安定性だけを重視するならば、一般に使用されている栓を付けない二重管型噴霧室が最適であるが、単純な円筒形小型噴霧室を用いた場合にも、遜色ない噴霧特性が得られた。さらに一滴法測定を前提とした場合、小型円筒形噴霧室の優位は絶対的となるであろう。

Table 8-6 Repeatability of discrete nebulization as RSD / %

Internal diameter /cm	Peak height Length / cm				Peak area Length / cm			
	3	5	10	15	3	5	10	15
50 μl sample								
1.3	2.2	---	5.4	---	1.7	---	3.9	---
1.8	---	2.5	2.5	---	---	2.5	2.6	---
2.2	---	3.3	1.3	3.7	---	1.9	1.9	4.0
3.1	---	---	1.6	2.4	---	---	2.0	3.4
Double-barrel				2.0 (2.9*)				3.5 (3.0*)
100 μl sample								
1.3	2.3	---	6.4	---	1.7	---	7.3	---
1.8	---	2.0	2.0	---	---	2.0	1.6	---
2.2	---	3.5	1.8	1.8	---	2.2	1.4	1.8
3.1	---	---	1.7	1.6	---	---	2.7	1.8
Double-barrel				1.6 (2.1*)				3.5 (2.3*)

Mg 1 ppm solution, n=12, * With the plug

8. 4 参考文献

1. P.L.Kempster and H.R.Van Vliet, Anal. Chim. Acta, 218, 69 (1989).
2. L.S.Dale and S.J.Buchanan, J. Anal. At. Spectrom., 1, 59 (1986).
3. D.R.Luffer and E.D.Salin, Anal. Chem., 58, 654 (1986).
4. M.W.Routh, Spectrochim. Acta, 41B, 39 (1986).
5. H.Isoyama, T.Uchida, T.Niwa, C.Iida and G.Nakagawa,
J. Anal. At. Spectrom., 4, 351 (1989).

第9章 一滴法ICP-AES法による標準試料中の微量金属定量

(小型噴霧室と時分割バックグラウンド補正システムの応用)

9.1 まえがき

市販のICP-AES装置をそのまま用いても、約100 μ lの微量の試料溶液で1回の測定を行う一滴法測定[1]は可能であるが、より微量の試料溶液で高感度かつ高精度の測定を行うことを目的として噴霧室の小型化を検討した結果、クロスフロー型ネブライザーと内径1.8cm、長さ5cmの小型噴霧室を用いると、溶液量が50 μ lの場合でも、十分に信頼できる測定が可能であることを第7章で述べた[2]。一方、バックグラウンド干渉を引き起こす試料に対しても正確な分析値を得るためには、バックグラウンド補正が必要となり、分析線のセンター波長とバックグラウンド補正用波長との2波長において測定し、その差を取らなければならない。しかし一般に用いられているシングルチャンネルの装置でこの2波長測定を行うには、それぞれを別の時間に測定しなければならないので、一滴法で一つの正確な測定値を得るためには、最低2回の試料噴霧が必要となる。第6章では高速ビームシフターを用いて、2波長の測定を150msおきに交互に、つまり時分割方式により測定すれば、1回の試料噴霧でもバックグラウンドが補正された測定値を得られ、測定に必要な操作と時間、そしてなによりも試料溶液量を半減できることを示した[3]。したがって小型噴霧室と時分割方式によるバックグラウンド補正を組み合わせると、試料溶液が50 μ lでも正確かつ高精度な一滴法測定が可能となり、微量しか得られない貴重な試料の分析には特に有用であると思われる。

新しく開発した装置あるいは測定法を評価する場合、標準溶液の測定結果（感度と精度）のみならず、標準試料または分析値の確立されている実試料の測定結果（精度と正確さ）に基づいて評価することが大切である。最後の測定装置あるいは測定法だけでなく、その特長をより有効に生かすことのできる、またはその必要条件を十分に満たすことのできる試料調製（試料前処理）法の開発・改良も重要である。つまりトータルシステムとして完成度の高い分析法がなければ、信頼できる分析結果も得られないと考えられる。例えば、ICP-AES測定では元素選択性が非常に高く、化学干渉もほとんどないので、場合に

よってマトリックスである共存元素の分離などの前処理は省略できる。しかし生物試料中の微量元素を分析する際、試料溶液に残存する有機物により溶液の粘性などの物理的性質が標準溶液と大きく異なると、誤った分析値が得られることもあるので、試料分解すなわち試料の無機化は完全に行う必要がある。また高感度測定になればなるほど、定量目的元素の濃度は低くなり、試料調製の際の外部汚染防止が重要となる。さらに、試料調製は簡便迅速であることが望ましく、最後の測定が簡単であればそれだけ日常分析への応用を考慮して、多数の試料を簡単確実に調製する前処理法が必要となる。

本章では小型噴霧室と時分割方式によるバックグラウンド補正法を併用した一滴法測定により、各種標準試料中の微量元素の定量を行い、溶液の噴霧量が僅か50 μL でも、従来の連続噴霧法と同等の、信頼性の高い分析値が得られることを明らかにした。

また同時にテフロン製密閉分解容器と電子レンジ加熱による、簡便迅速な試料調製法についても検討した。

9. 2 装置

測定には日本ジャーレル・アッシュ社製ICAP-575型ICP-AES装置をTable 9-1に示した操作条件で用いた。Fe、Al及びZnの測定はスペクトル干渉を避けるために高次の分析線を用い、さらにソーラーブラインド型光電子増倍管と組み合わせて、測定時のシグナル/バックグラウンド比(S/B比)を向上させた。内径1.8 cm、長さ5 cmの円筒型小型噴霧室にクロスフロー型ネブライザーを用い、一滴法測定は上部端面に円錐形のくぼみを4つ付けたテフロン製円柱に、溶液50 μL をマイクロピペットにより分取しておき、この液滴にネブライザーキャピラリーの末端を接触させ吸引させた[4]。この試料導入法では、キャピラリー末端を常時吸引させているブランク溶液から試料に移す時と、再びブランク溶液に戻す際、試料の前後に自動的に気泡が入りブランク溶液による希釈を防止できると共に、熟練していない測定者でも再現性良く一定量の試料溶液を確実に導入することができる。キャピラリーの途中に設置したフォトカップラーからのトリガー信号により積分(ピーク面積測定)を開始し[1,5]、装置本体の積分回路により7秒間積分を行った。一方ピーク高さは記録紙上のスパイク状シグナルの高さを読み取り測定した。測定はすべて3回繰り返して行った。比較のための連続噴霧測定では積分時間を3秒とし3回、つまり9秒間の積分を行った。

Table 9-1 Operating conditions for ICAP-575

R. F. Power	1.2 kW
Coolant Ar flow rate	16 ℓ/min
Plasma Ar flow rate	0.6 ℓ/min
Carrier Ar flow rate	0.48 ℓ/min (1.5 kg/cm ²)
Sample aspiration rate	2.6 ml/min
Slit width	25 μm
Observation height	12.5 mm
Photomultiplier tube	R-500 for Al, Cu R-427 for Fe, Mn, Zn
Integration time	3 s for continuous mode 7 s for discrete mode
Analysis line	Al I 396.152 nm Cu I 324.754 nm Fe II 238.204 nm x 2 Mn II 257.610 nm x 2 Zn I 213.856 nm x 3

時分割方式による同時バックグラウンド補正装置の補正精度をより向上させるため[3], 高速ビームシフター用の石英屈折板の振動周波数を, 第6章で用いた6.7 Hz (150 ms おき) から28.5 Hz (35 ms おき) に改良した. これに伴い時分割測定タイミングも最初の1/4周期でビームシフターの移動と安定化を, 次の1/4周期で分析線のセンター波長で発光強度の測定を行い, 3番目の1/4周期でバックグラウンド補正用波長への移動と安定化を, 最後の1/4周期でバックグラウンド強度の測定を行い, それらの差つまり正味の発光強度を出力させるように変更した. バックグラウンド測定は各元素とも, 分析線のセンターから約0.04 nm長波長側にずらせたスペクトル線の裾で測光した.

9.3 試料分解

試料の酸分解は家庭用電子レンジ (三菱 R0-2500) によるマイクロ波内部加熱により行った[6]. 85℃で, 4時間乾燥させた粉末試料150 mgを内容量7 mlのテフロンPFA製ネジ蓋付容器 (タフテナーバイアル, Pierce TV-7) に直接量り込み, 硝酸3 ml, 塩酸0.3 ml, 過塩素酸0.3 ml, フッ化水素酸0.15 mlを加え, 手で固く蓋を締めた後に, テフロン製外容器 (三愛科学 PT-25) に1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液1.5 mlと共に

入れ、さらにポリプロピレン製外筒（三愛科学 PP-25）に収め、レンチで固く締め付けて密閉した。水酸化ナトリウム溶液は試料分解中にタフテナーバイアル内外の圧力差を緩和するためと、内容物から漏れた酸蒸気を吸収させるために役立ち、さらに、マイクロ波の吸収時とその後の保温つまり試料分解時の温度特性の向上に有効であると思われる。なお密閉分解容器の概略図を Fig. 9-1 に示した。

4 個の分解容器を電子レンジのターンテーブルの円周上に対称に配置し、ガラスビーカーに入れた水 50 ml を中央に置き、“弱”（200 W 相当）で 5 分間加熱した後、中央の水を取り除き、さらに 3.5 分間加熱した。中央に置いた水もマイクロ波を吸収するので、試料分解初期における分解反応を穏やかにするために役立つと考えられる。分解後の内容物を外部からの汚染を防ぐため、Fig. 9-2 に示した蒸発乾固室内のホットプレート上に置き、上部から赤外ランプ（375 W）で加熱しながら内容物を完全に乾固させた。蒸発乾固室にはダイヤフラムポンプ（高槻電気 SPP-6EBS）を用いて、孔径 1 μm のフィルター（アドバンテック CCP-JX-DIH）を通し塵を除いた空気を約 4 l/min の流量で送気した。

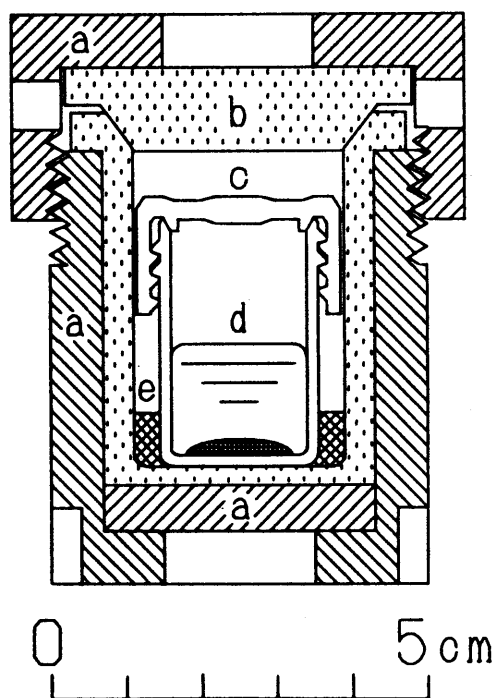


Fig. 9-1 Sealed PTFE vessel for microwave digestion

a, polypropylene jacket; b, PTFE outer vessel (23 ml capacity); c, Teflon PFA inner vessel (7 ml capacity); d, sample and acid mixture; e, 1 mol/l NaOH

有機物を完全に分解するため、残渣に硝酸 0.5 ml と過塩素酸 0.1 ml を加え、再び同様に蒸発乾固した。試料残渣は最終的に 0.1 mol/l 過塩素酸 15 g に溶解し、ひょう量してその全重量を求めた。

実験にはすべて特級試薬とMilli-Q水を用いた。標準保存溶液（各元素 2000 ppm）は高純度の金属、塩あるいは酸化物を適当な酸に溶解し重量基準法により調製し、これらを適宜、0.1 mol/l 過塩素酸で順次希釈し、検量線作成用の混合標準溶液を同様に重量基準法により調製した。各元素の濃度は試料溶液中濃度の約 0.5, 1 及び 1.5 倍とした。

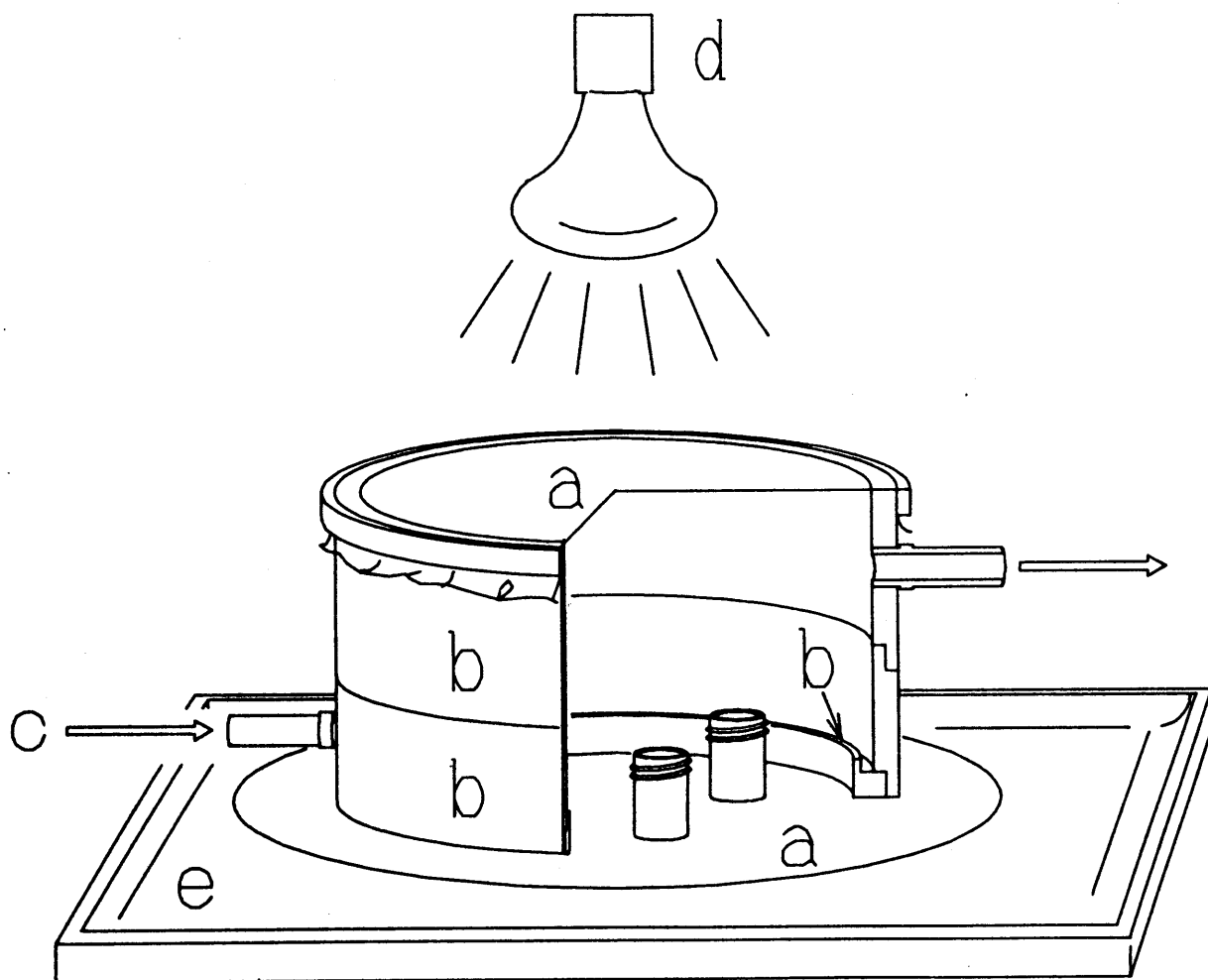


Fig. 9-2 Evaporation chamber

a, Teflon PFA clear sheet(0.125 mm thick); b, 3-pieces PTFE drum (upper, lower and base); c, inlet for filtered air; d, infrared lamp(375 W); e, hot-plate for kitchen use

9. 4 分析結果と考察

NIES-CRMs No. 1 Pepperbush, No. 5 Human Hair, No. 6 Mussel, No. 7 Tea Leaves 及び NIST-SRM 1566 Oyster Tissue 中の Al, Cu, Fe, Mn 及び Zn を定量した。定量に先立ち、スペクトル干渉とバックグラウンド干渉の有無を各試料中の各元素のスペクトルプロファイルを、目的元素のみを含む標準溶液のプロファイルと比較して調べた。Al の発光線 396.152 nm は高感度ではあるが、共存する Ca によりバックグラウンド干渉を受け、特に Ca 含有量の多い Pepperbush では Al の発光強度の約 10 % に相当する高いバックグラウンドが観察され、この補正は必要不可欠であった。他の元素ではスペクトル干渉はなく、またバックグラウンド干渉も見られなかったが、全ての元素の測定でバックグラウンド補正を行った。ピーク高さとピーク面積測定における、一滴法測定の正確さと精度を評価するため、従来の連続噴霧法でも測定し、分析結果を保証値あるいは参考値と共に Table 9-2 にまとめた。Al の結果を除いて良好な結果が得られた。

Tea Leaves 中の Al は測定法にかかわらず、保証値よりもかなり低い分析値が得られ、同様に Pepperbush 中の Al も以前に分析した値[3] よりも低い値が得られたが、Oyster Tissue では保証値と良く一致した結果が得られた。Human Hair と Mussel についても参考値に近い分析値が得られたので、植物試料中の Al の分析値が低い原因は試料分解にあり、連続噴霧測定では試料溶液に限り大きなフリッカーノイズが頻繁に観察され、一部の Al は非常に微細な粒子として、溶液中に懸濁しているものと思われる。以前これら植物試料を今回の分解と同種、同量の酸を用い、ステンレスの外筒をつけた外部加熱用密閉分解容器で 90℃ で 2 時間、140℃ で 2 時間加熱分解した場合、Pepperbush で 614 ppm[3]、Tea Leaves では 775 ppm[7] の値が得られた。したがって、外部加熱に比べ非常に迅速なマイクロ波加熱による試料分解法は、植物試料中の一部の元素に対しては不十分であり、種々の試料分解に適用するにはさらに検討の必要があるようである。

今回の実験を通して、操作ブランクつまり外部からの汚染と試薬ブランクは、密閉分解容器と蒸発乾固室を用いることにより、全ての元素に対して全く検出されなかった。

Mussel と Tea Leaves 中の Cu のピーク高さ測定はピークがノイズに埋もれて検出できなかった。しかしピーク面積測定では連続噴霧測定と同様に保証値と一致した分析値が得られた。

ピーク高さ、ピーク面積測定共、連続噴霧測定に比べて再現性に顕著な差はなく、溶液

量50 μ lでも十分信頼できる分析値が得られることが分かった。時分割方式の採用により、1回のみの噴霧でもバックグラウンド補正ができ、1元素あたり150 μ l（50 μ l x 3回測定）の微量の試料溶液を用いても、1元素あたり2ml消費する連続噴霧法と同等の分析値が得られることが判明した。

Table 9-2 Analytical results for reference materials / ppm

Sample & mode	Al	Cu	Fe	Mn	Zn
NIES-CRM No. 1 Pepperbush					
Peak area	519 \pm 13	12.3 \pm 0.7	197 \pm 5	1990 \pm 30	333 \pm 3
Peak height	515 \pm 15	11.7 \pm 0.7	195 \pm 4	1970 \pm 20	326 \pm 4
Continuous	513 \pm 11	11.7 \pm 0.6	189 \pm 2	1930 \pm 20	323 \pm 3
Certified	---	12 \pm 1	205 \pm 17	2030 \pm 170	340 \pm 20
NIES-CRM No. 5 Human Hair					
Peak area	227 \pm 3	17.1 \pm 0.9	220 \pm 5	5.6 \pm 0.5	172 \pm 5
Peak height	228 \pm 8	16.8 \pm 1.0	217 \pm 5	5.3 \pm 0.4	160 \pm 3
Continuous	226 \pm 5	15.7 \pm 0.2	216 \pm 5	5.2 \pm 0.4	164 \pm 1
Certified	(240)	16.3 \pm 1.2	225 \pm 9	5.2 \pm 0.3	169 \pm 10
NIES-CRM No. 6 Mussel					
Peak area	245 \pm 9	5.2 \pm 1.0	156 \pm 6	15.3 \pm 0.4	107 \pm 1
Peak height	245 \pm 10	<8	157 \pm 3	15.5 \pm 0.1	107 \pm 3
Continuous	251 \pm 8	5.1 \pm 0.2	154 \pm 4	15.3 \pm 0.2	105 \pm 1
Certified	(220)	4.9 \pm 0.3	158 \pm 8	16.3 \pm 1.2	106 \pm 6
NIES-CRM No. 7 Tea Leaves					
Peak area	704 \pm 8	7.0 \pm 0.6	99 \pm 8	664 \pm 10	34 \pm 1
Peak height	697 \pm 6	<8	95 \pm 8	660 \pm 13	34 \pm 1
Continuous	688 \pm 11	6.7 \pm 0.3	94 \pm 8	649 \pm 4	33 \pm 1
Certified	775 \pm 20	7.0 \pm 0.3	---	700 \pm 25	33 \pm 3
NIST-SRM 1566 Oyster Tissue					
Peak area	252 \pm 12	60.4 \pm 0.9	197 \pm 15	16.6 \pm 0.4	835 \pm 15
Peak height	251 \pm 13	61.0 \pm 0.6	198 \pm 18	16.4 \pm 1.0	841 \pm 8
Continuous	247 \pm 10	60.3 \pm 0.5	198 \pm 13	16.7 \pm 0.2	836 \pm 5
Certified	255 \pm 23	63 \pm 2	195 \pm 11	17.0 \pm 1.2	854 \pm 24

* Discrete nebulization with 50 μ l sample.

Reference values are in the parentheses, Number of analyses = 6

9. 5 参考文献

1. T.Uchida, I.Kojima, C.Iida and K.Goto, *Analyst*, 111, 791 (1986).
2. H.Isoyama, T.Uchida, T.Niwa, C.Iida and G.Nakagawa,
J. Anal. At. Spectrom., 4, 351 (1989).
3. H.Isoyama, T.Uchida, C.Iida, G.Nakagawa, Y.Matano, T.Ooe, S.Hamada, H.Iwata
and K.Goto, *Anal. Sci.*, 5, 49 (1989).
4. 内田哲男, 小島 功, 飯田忠三, *分析化学*, 27, T44 (1978)
5. K.Goto, T.Uchida and C.Iida, *Rev. Sci. Instrum.*, 54, 291 (1983).
6. I.Kojima, T.Uchida and C.Iida, *Anal. Sci.*, 4, 211 (1988).
7. I.Kojima, T.Uchida and C.Iida, *Anal. Sci.*, 2, 225 (1986).

第10章 ICP-AES法による蛇紋岩中のSr, Ti及びBeの定量

10.1 まえがき

プレート・テクトニクスの基本的な理論によれば、地球表面は十数枚のプレートで覆われ、地表で観察される種々の地学現象はプレートの相対的な運動によって生じると考えられている。この理論では海洋プレートが沈み込む部分に海溝が生じ、島弧火山活動はもぐり込むプレートと相手側プレートとの相互作用により引き起こされると考えられる。海洋性地殻及びマントルを主体とする海洋プレートの上部は、厚さ数百 mから1 kmにも及ぶ、海洋性堆積物をのせているので、この海洋プレートの沈み込みに伴い、堆積物も引きずられて沈み込むため、島弧火山岩を生成するマグマの生成機構を考える上で、堆積物の寄与は無視できない。

島弧火山岩中に高層大気中でのみ生成される ^{10}Be が見いだされることは、島弧マグマの起源に海洋プレートのみならず堆積物も関与していることを示している[1, 2]。すなわち、高層大気中で酸素や窒素の核破砕反応により生成される ^{10}Be が、大気及び海水中に拡散し、さらに海底堆積物中に蓄積されること、及び、堆積物中の ^{10}Be 濃度に比べて、海水中の濃度は非常に低く堆積物中の10万分の1程度でしかないことから、島弧火山岩中の ^{10}Be が海水起源のみであるとは考え難く、海洋プレートと共に沈み込んだ堆積物に由来すると考えられる。しかし ^{10}Be を一例とする沈み込んだ物質がマグマ源へ付加される機構は現在でも論争中であり、沈み込んだプレート及び堆積物の部分熔融説と、プレート沈み込み時の脱水反応により生ずる流体相説の2つの付加機構説が有力である。

部分熔融説[3, 4]では沈み込み帯の岩石中の高 ^{10}Be 濃度を、 ^{10}Be を濃縮した堆積物の熔融に起因すると説明できるが、火山フロントの形成をうまく説明できない。多くの沈み込み帯において震源地あるいは火山フロントの下で下降するプレートの深さは110 kmとほぼ一定であるから[5]、もしプレートの熔融を火山フロントに沿うマグマ生成の機構とするならば、異なった地熱条件下で形成される沈み込み帯に対し、110 kmの深さでプレート物質のソリダス温度を仮定しなければならなくなり、あまりにも非現実的である。

一方、水の存在によりマントルウェッジにあるカンラン岩のソリダス温度が大幅に低下することから[6]、沈み込むプレートからマントルウェッジへ水が付加される可能性もあ

る[7]。プレート沈み込みに伴うプレート内における脱水反応は島弧直下より以前の段階でのみ起こることを考慮し、近年この考え方はさらに発展された[5]。その概略は以下のように考えられる (Fig. 10-1[8]参照)。プレート内で含水鉱物の脱水反応により生じた水は、プレートが島弧直下に至る以前に上部のマントルウェッジへ供給され、含水カンラン岩を生成する。含水カンラン岩はプレートの沈み込みによって生ずる対流に乗り下方へ運ばれ、火山フロントの下で脱水によりマグマ源に水を供給する。したがって、火山フロントの下で沈み込むプレートが一定の深さになるのは、引きずり込まれた含水カンラン岩中の角閃石と緑泥石が、3.5 GPaの圧力下では温度に依存しないで、溶融するからである。さらにCs, Rb, Baのようなイオン半径が大きく、液相濃縮型のいわゆるLIL元素 (Large Ion Lithophile Element) は、脱水プロセスを通して水と共に移動し、これらの元素を濃縮している島弧マグマを地質学的に特徴づける[9]。この脱水プロセスが島弧マグマの生成を主に支配するなら、Beも沈み込み帯における水の移動を通してマグマ源に付加されるはずである。

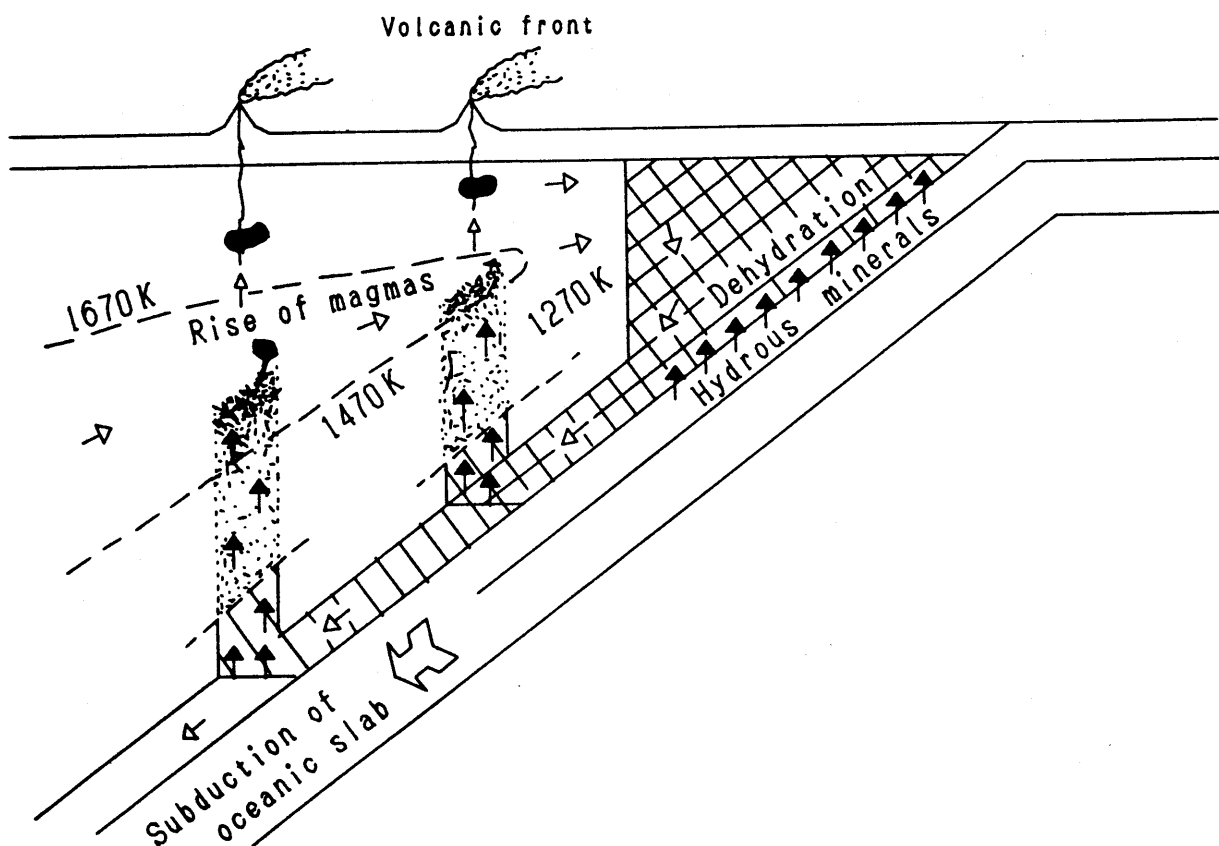


Fig. 10-1 Model for island-arc magmas (Cited from Ref.8)

本章ではマントルウェッジ上部の圧力と温度に相当する条件下で、蛇紋岩の脱水反応に伴うBeの移動性を、反応の前後における含有率の変化から実験的に求めた。またイオン価が大きく、液相濃縮型のいわゆるHFS元素（High Field Strength Element）であるTiと、LILE元素であるSrについてもその移動性を検討した。実際の蛇紋岩中のこれら3元素の含有量はいずれもかなり低く、含有量の変化から上記の付加機構を判定するには、正確で高精度の分析値を必要とするので、第7章で検討した小型噴霧室[10]を、連続噴霧条件下で用いたICP-AES法により分析した。さらに分析精度をより向上させるため、マトリックスマッチング法も併用した。

10.2 装置

日本ジャーレル・アッシュ社製ICAP-575型ICP-AES装置に、高塩濃度トーチを取り付け、測定に使用した。高周波（27.12 MHz）出力は1.2kW、アルゴンガスの流量は外側16 l/min、中間0.6 l/min及びネブライザー0.4 l/min（1.5 kg/cm²）とした。試料導入にはクロスフローネブライザーと内径1.8 cm、長さ5 cmの円筒形小型噴霧室[10]を組み合わせて用いた。誘導コイル上12.5 mmのプラズマからの発光強度をBeは234.861 nmの2次線をソーラーブラインド型光電子増倍管（浜松フォトニクス社製R-427）で観測し、SrとTiはそれぞれ407.771, 334.941 nmの1次線を広帯域型光電子増倍管（同社製R-500）で検出した。

10.3 試料分解

ケイ酸塩である蛇紋岩はフッ化水素酸と共に密閉容器中で電子レンジ加熱により分解した[11]。粉末試料20 mgをテフロンPFA密閉容器（内容量15 ml）に量り込み、フッ化水素酸0.5 ml、塩酸0.25 ml、過塩素酸0.25 mlを加えて密栓した後、家庭用の電子レンジ（500 W）を用い“弱”（200 W相当）で、1分間加熱と5分間放冷を3回繰り返した。Siを四フッ化ケイ素として蒸発揮散させるため、蓋を取り外したテフロン容器をホットプレート上、赤外線ランプ照射下で過塩素酸の白煙が生じるまで加熱した。残渣に水を加えて希釈し、試料溶液としたが、溶液中に残存するフッ化物イオンをマスクするため4%ホウ酸0.25 mlと、溶存するTiを安定化するため30%過酸化水素水100

μL を添加し、最終10gの試料溶液を調製した。

標準溶液は試料溶液と同濃度の過塩素酸溶液とし、試薬ブランクを補正するため、試料と同濃度のホウ酸と過酸化水素水を添加した。さらに主成分であるMgのバックグラウンド干渉を避けるため、マトリックスマッチング法を用いたので、標準溶液に試料溶液とほぼ同濃度のMg (500 ppm)を共存させた。

高純度の金属(Be, Ti),あるいは塩(SrCO_3)を適当な酸に溶解し、標準保存溶液を調製し、これらを適宜に混合希釈して測定用標準溶液を調製した。なお実験にはすべて特級試薬とMilli-Q水を用いた。

10.4 分析結果と考察

含水量の多いキプロス産の蛇紋岩 ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) を用いたが、Be含有量が非常に少なかったので、酸化ベリリウムを添加した。試料と酸化ベリリウムを予め十分均一に混合するため、同量の蛇紋岩と酸化ベリリウム粉末をアセトン存在下で1時間、乳鉢で摺り碎き、この1:1混合物をさらに新しい蛇紋岩と同様に混合する操作を繰り返し、異なるBe濃度の試料を調製した。

乾燥した粉末試料を小さな穴の開いた(内径 $\leq 0.2\text{ mm}$)金カプセルに収め、滑石その他を圧力媒体として用い、加熱炉付の1/2 inch ピストン-シリンダー型高压装置内に収め、850°C, 1.5 GPaの温度と圧力下で、8時間反応させ蛇紋岩を脱水、分解した。反応生成物は水を含まないカンラン石 (Mg_2SiO_4)と斜方輝石 (MgSiO_3)であり、反応前に出発物質に含まれていた水はカプセルの小孔を通して完全に反応系外に出てしまう。

反応前の上記物質である蛇紋岩と反応生成物中のSr, Ti及びBeの分析値をTable 10-1に示した。試料中のSiをほぼ揮散除去したので、残存する主成分元素のMgによる定量目的元素へのスペクトル干渉、及び目的元素相互の干渉はなかった。

反応生成物中の元素濃度と出発物質中の元素濃度の比をFig. 10-2にプロットした。Tiは脱水過程の間、全く移動せず、またたとえ高压下でもHFS元素は水と共に移動しないという既報の実験結果[12]と一致した。一方Rb, Sr及びYbに比べて、Beはごく僅かではあるが、脱水に伴ってその一部(5.2~5.9%)が移動したことは明らかであり、沈み込み帯のマグマ源への ^{10}Be の付加に、堆積物の部分熔融が必ずしも必要ではないことを示唆している。

Table 10-1 Trace element content(ppm) of starting materials and run products

	Sr	Ti	Be
STM1	2.7	304	12.0
STM1RCL	3.1	344	13.6
RP1.1	1.7	345	12.8
RP1.2	1.7	347	12.9
STM2	2.7	306	52.4
STM2RCL	3.1	346	59.3
RP2.1	1.7	345	56.2
RP2.2	1.7	345	56.2

The starting serpentinite contains 11.59 % H₂O[9].

STM, starting material; STM-RCL, water-free starting material; RP, run product

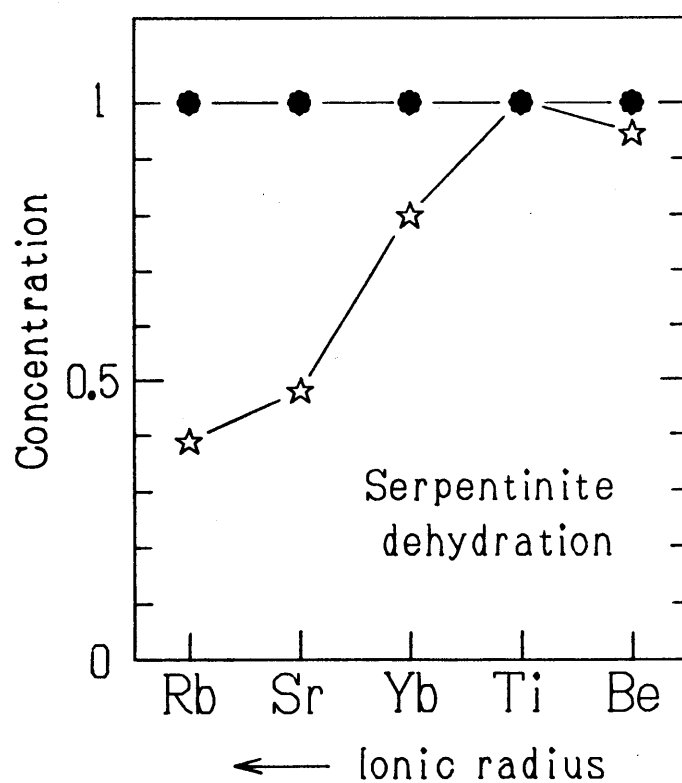


Fig. 10-2 Starting material normalized average concentration of trace elements in run products (open stars) after the dehydration reaction at 1.5 GPa and 850 °C

Data for Rb and Yb are cited from Ref. 9.

添加したBeは蛇紋岩の結晶構造中に取り込まれず、粒子界面に沿って分散していること、さらにBeのイオン半径はあまりに小さいため、生成したカンラン石や斜方輝石中にも取り込まれないので、本実験におけるBeの移動性は臨界点を越えた水と粒子界面あるいは生成物表面間のBe分配により支配されると考えられる。これは出発物質のBe濃度が異なっても、移動性は同じである (Table 10-1 参照) ことから分かる。実際の含水堆積物でもイオン半径が小さいBeは、石英、カリ長石、ザクロ石、輝石、藍晶石などの脱水反応後に水を含まない固相には分配されない。約5%であるが脱水反応によるBe移動は本実験で証明されたので、沈み込んだプレート内でも2段階の過程、つまり堆積物からマントルウェッジへ、さらにマントルウェッジからマグマ源へと、Beが水を介して移動され、Fig. 10-1に示した島弧マグマ発生モデルの妥当性は高いと考えられる。

10.5 参考文献

1. L. Brown, J. Klein, R. Middleton, I. S. Sacks and F. Tera, *Nature*, 299, 718 (1982).
2. M. Imamura, Y. Hashimoto, K. Yoshida, I. Yamane, H. Yamashita, T. Inoue, S. Tanaka, H. Nagai, M. Honda, K. Kobayashi, N. Takaoka and Y. Ohba, *Nucl. Inst. Meth.*, B5, 211 (1984).
3. R. W. Kay, *J. Geol.*, 88, 497 (1980).
4. P. J. Wyllie and T. Sekine, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 79, 385 (1982).
5. Y. Tatsumi, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 717 (1986).
6. I. Kushiro, Y. Syono and S-I. Akimoto, *J. Geophys. Res.*, 73, 6023 (1968).
7. I. Kushiro, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 18, 435 (1983).
8. 巽 好幸, 火山第2集, 31, 40 (1986).
9. Y. Tatsumi and N. Nakamura, *Geochem. J.*, 20, 191 (1986).
10. H. Isoyama, T. Uchida, T. Niwa, C. Iida and G. Nakagawa, *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 351 (1989).
11. 内田哲男, 光松正人, 小島 功, 飯田忠三, 分析化学, 35, 42 (1986).
12. Y. Tatsumi, D. L. Hamilton and R. W. Nesibitt, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 29, 293 (1986).

第11章 電熱気化-ICP-AES法における炉内直接標準添加法

11.1 まえがき

ICP-AES法において試料溶液は、ニューマチックネブライザーと噴霧室とを用い、微細なエアロゾルとしてプラズマに導入されるのが最も一般的である。しかし多くの場合、噴霧された試料溶液の1～3%のみがプラズマに導入されるのみで、フレイムAAS法の5～10%の導入効率と比較しても極めて低い効率である。これによる感度低下は日常的な分析では容認されるが、環境、臨床、鑑識、生化学、エレクトロニクスあるいは毒物などの分野ではより高い感度が望まれる。これらの分野で必要となる極微量元素の分析においては、試料のプラズマへの導入効率を改善するため、微量の溶液または固体試料を黒鉛炉あるいは金属炉にとり、この炉を通電加熱して試料を気化させ、プラズマに導入する方法が研究されてきた[1]。この電熱気化試料導入法(Electrothermal Vaporization 以下にETVと略す)によれば20%かそれ以上の導入効率を得られ[2-4]、試料の導入効率の向上に伴って検出限界も改善された。

黒鉛炉あるいは金属炉に通電する電熱気化器は、ETV-AAS法でも定量目的元素の基底状態原子を生成する原子化装置、及び生成された基底状態原子の貯留装置として既に用いられている。このETV-AAS法は非常に高感度であるが、検量線の直線濃度領域が狭い。このETV-AAS法と異なりETV-ICP-AES法では、電熱気化の目的は基底状態原子の生成ではなく、励起源であるプラズマへ試料を導入することである。すなわち、原子状態ではなく分子の形であってもとにかく目的元素を気化しプラズマに導入できれば、高温のアルゴンプラズマにより目的元素を励起・発光させ検出・測定することができるので、検量線の直線濃度領域の拡張と、ETV-AAS法で常に問題となったマトリックス効果の削減が期待される。しかしETV-ICP-AES法においても非常に複雑なマトリックス効果が報告されている。例えばPbのシグナルは共存するMgにより減感し、低濃度のNaにより増感するが高濃度のNaにより減感するとの報告がある[5]。一方、PbシグナルはMgにより増感し、濃度に依らずNaにより減感するとの報告もある[6]。このようにマトリックス効果は試料により、また目的元素により異なっており、実際に試料を定量する際には十分な予備的検討が必要となる。

マトリックス効果を抑制もしくは除去するため、マトリックスマッチング法や標準添加法が適用されてきた。またマトリックスモディファイヤーも種々検討され、単独であるいは先の方法と併用されてきた。マトリックスマッチング法は試料中の主成分元素をはじめとするマトリックスに関する情報がなければ適用できないし、標準添加法も試料中の目的元素濃度が未知であるならば、適当量の標準を添加することができず、正確な分析結果は期待できない。その上、ひとたび不適当な標準添加を行ってしまうと、その試料溶液はもはや後の測定に用いることができない。また複数の元素を定量する際、マトリックス効果が複雑である ETV-ICP-AES 法などにおいては、定量目的の微量元素間での相互干渉の可能性もあるため、目的元素ごとに慎重な標準添加が必要とされ試料溶液群の調製は非常に煩雑となる。

ETV-ICP-AES 法においては ETV-AAS 法と同様に、目的元素の蒸気生成からその消滅までが短時間に起こるため、時間依存性の高いシグナルを与え、記録紙上では一見スパイク状となる。その結果シグナルの細部の形からマトリックス情報を読み取ることは不可能に近い。したがって A/D コンバーターなどを用いる高速信号記録により時間軸を拡大し、標準及び試料溶液間でシグナル形状（シグナルプロファイル）を比較することはマトリックス効果に関する情報を得るための一つの有効な手段となる。特にマトリックスモディファイヤーの添加が有効であるか、あるいは標準添加法において試料中の定量目的元素と添加した目的元素とが同じ挙動を示すか否かを判断する際には有用である。

本章では ETV-ICP-AES 法における試料導入効率の改善をまず検討し、次いで実試料中の微量元素を分析した。その際、常に問題となるマトリックス効果を回避するため標準添加法を採用したが、試料溶液にはできるかぎり余分な手を加えないで、簡便迅速に定量でき、試料溶液を無駄に消費しないよう黒鉛炉の中での直接標準添加法を試みた。さらにマトリックスモディファイヤーをも併用し、その添加効果をシグナルプロファイルから検証し、実試料分析において良好な分析結果を得た。

11.2 装置

実験には時分割同時バックグラウンド補正装置[7]を取り付けた日本ジャーレル・アッシュ社製 ICAP-575 型 ICP-AES 装置を用い、Fig. 11-1 に示した同社製プロトタイプ FAP-1 型 ファーネスアトマイザー電熱気化装置を、並列試料導入システム[8]を介して

プラズマトーチへ接続した。ファーンেসアトマイザーにはパイロコーティングをしていないボート型黒鉛炉を用い、FLA-100型電源により通電加熱した。モノクロメーターの波長設定には3方コックを噴霧室側に切り換え[8]、ニューマチックネブライザーを用いた。シグナルはICP-AES装置のチャートレコーダー端子から、第2章で述べた高速信号記録システムにより記録し、後で処理を行った。

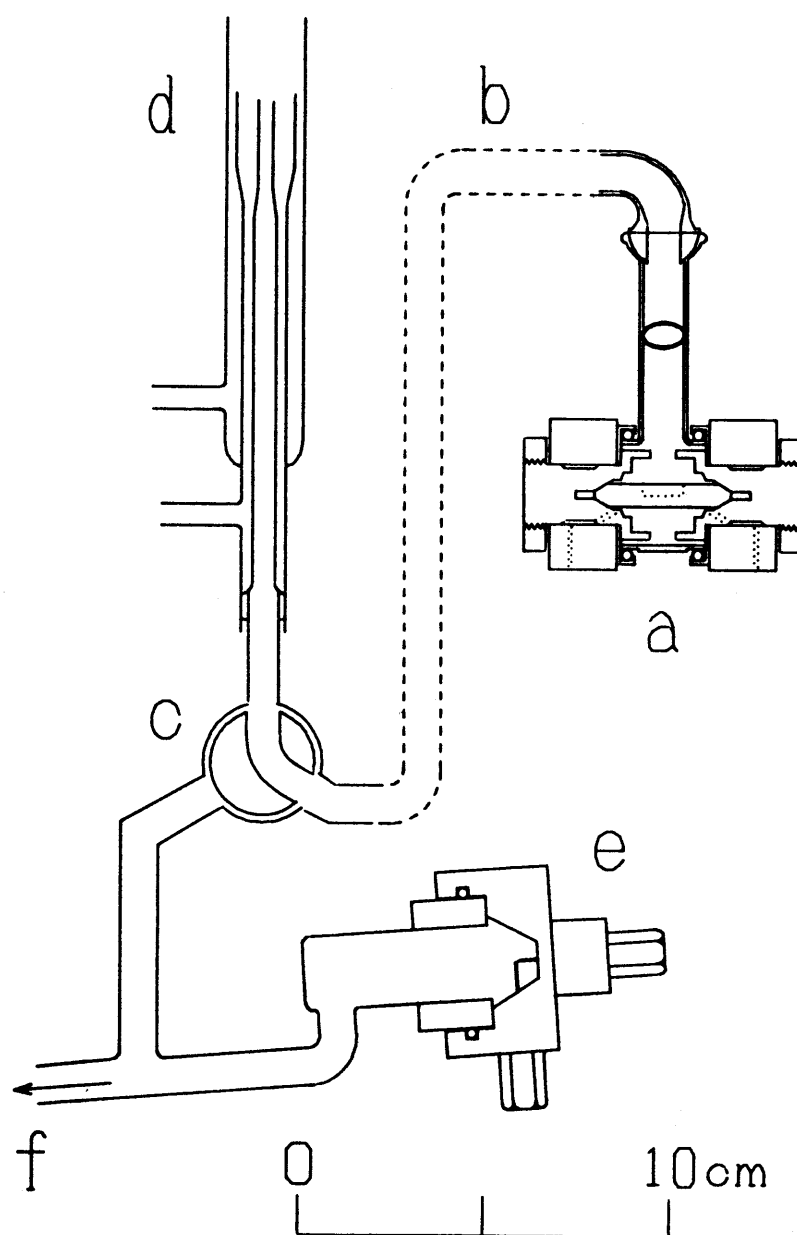


Fig. 11-1 Schematic diagram of graphite furnace vaporizer and ICP torch
a, furnace atomizer; b, transport tube; c, 3-way valve; d, torch; e, pneumatic nebulizer and chamber

Table 1 1-1 Operating conditions for ICAP-575, FAP-1 and FLA-100

Output power	1.2 kW
Torch	high salt conc. Fassel type
Outer Ar	16 ℓ/min
Intermediate Ar	1.6 ℓ/min
Grating	1800 line/mm
Focal length	75 cm
Slits	25 μm
Observation height	12.5 mm above coil
Transport tube	polyethylene, 8 mm i.d. x 50 cm
Purge Ar	1.5 ℓ/min
Drying	23 A, 75 s
Ashing	60 A, 5 s
Vaporizing	300 A, 10 s
Heating mode	flash
Sample volume	(40 + 40) μℓ

Element	Wavelength/ nm, order	PMT	Carrier Ar/ ℓ/min	Integration/ s
Cd	214.438 x3	R-427	0.5	10
Co	238.892 x3	R-427	0.8	20
Cu	324.754 x1	R-500	1.0	20
Fe	238.204 x3	R-427	0.7	10
Mn	257.610 x2	R-427	0.6	20
Ni	221.647 x3	R-427	0.8	10
Pb	220.353 x3	R-427	0.6	10
Zn	213.856 x3	R-427	0.8	10

実験に用いた装置の操作条件を Table 1 1-1 に示した。試料を炉に注入する時にキャリアーガスが注入口から流出し、トーチへのアルゴンガス流量が減少し、プラズマがトーチ内管と接触するまで低下するので、トーチ保護のため中間アルゴンガスは通常の2倍の流量で流した。加熱プログラムをできるだけ簡単にするため、測定元素に関係なく同一の設定とし、乾燥段階では溶液が突沸しないよう、灰化段階では試料が確実に乾燥するよう配慮したできるだけ短い加熱時間を設定した。良好なシグナル/バックグラウンド比と炉の寿命を考慮して、フラッシュ加熱による急速な気化を行った。試料溶液と標準溶液は炉の中で必ず接触し十分に混合するよう、それぞれの注入量を40 μℓと通常よりも多くした。キャリアーアルゴンガスの流量は感度にかかなり影響したので、各元素ごとに予め最大感度が得られる流量を検討し設定した。Cu以外の元素の測定は測定波長に対する分光器

の分解能をあげ良好なシグナル／バックグラウンド比を得るため、高次の分析線をソーラーブラインド型光電子増倍管で検出した。

実験にはすべて特級試薬とMilli-Q水を用いた。標準保存溶液は高純度の金属、酸化物あるいは塩を適当な酸に溶解して調製し、これらを混合希釈して標準溶液を調製した。

炉内直接標準添加法を実施するにあたりシグナル面積を測定値として用い、以下の操作手順に従って行った。

- 1) ブランクとして、 0.1 mol/l 硝酸 $40\text{ }\mu\text{l}$ と 30 mmol/l リン酸二水素アンモニウム溶液 $40\text{ }\mu\text{l}$ を炉に注入してシグナルを測定する。
- 2) 試料溶液 $40\text{ }\mu\text{l}$ を注入した後、リン酸二水素アンモニウム溶液 $40\text{ }\mu\text{l}$ を注入し、標準を添加しない試料のみのシグナルとして測定する。
- 3) 試料溶液 $40\text{ }\mu\text{l}$ とリン酸二水素アンモニウムを含む標準溶液を注入し、標準を添加した試料のシグナルとして測定する。
- 4) 2と3で得られた測定値から1のブランク値を差し引き、重量基準の標準添加法により目的元素の濃度を求めた。

11.3 プラズマへの試料導入効率

溶液量 $40\text{ }\mu\text{l}$ を注入した時に得られるピーク面積を基準とし、ETV-ICP-AES法における試料導入効率と検出限界を同容量の溶液を注入する“一滴法”を用いた従来のニューマチックネブライゼーション法における導入効率と検出限界とCd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb及びZnの8元素について比較し、結果をTable 11-2にまとめた。ニューマチックネブライゼーション法における試料導入効率は連続噴霧時におけるMnを代表元素として求め、2.5%の値が得られた。この導入効率の値を用いて電熱気化試料導入法とニューマチックネブライゼーション法（一滴法）とで得られた検量線の傾きの比から、試料導入効率を計算した。検出限界は実試料分析に対応した現実的な値が得られるように、バックグラウンドあるいはブランクシグナルの標準偏差を用いずに、検出限界付近の濃度における測定シグナルの標準偏差の3倍に相当する信号を与える濃度と定義した。

試料導入効率は元素により20から100%まで、かなり大幅に変動したが、目的元素の蒸気が気化室や輸送管の内壁に付着する程度が、元素により異なるためと考えられる。電熱気化法での試料導入効率はニューマチックネブライゼーション法での効率と比較して10倍以上高く、これにより検出限界もかなり改善されている。また検出限界の改善には非常にノイズの少ない平坦なベースライン（バックグラウンド）も一部寄与していると思われる。ETV-ICP-AES法での再現性は相対標準偏差で表すと、検出限界付近の濃度で約5%であったが、sub-ppmレベルの濃度では2%かそれ以下と、予想以上に良好な再現性が得られた。

11.4 信号波形とマトリックスモディファイヤー

NIES-CRMs No.1 Pepperbush と No.6 Musselを第9章で述べた方法[9]により酸分解し、試料の希釈倍率を25倍から200倍まで変え、すなわち100mgの試料を2.5gから20gの試料溶液に調製した後、マトリックスモディファイヤーを用いないで、炉内直接標準添加法により分析した。

Pepperbush中のCd, Co, Cu及びPbの分析値は試料の希釈倍率に関係なく保証値と一致したが、Feはどの希釈倍率でも保証値の 205 ± 17 ppmに対して180 ppmと、やや低い値が得られた。MnとZnでは、それぞれ保証値の 2030 ± 170 と 340 ± 20 ppmに対し、25倍希釈では2370と544 ppmという非常に高い値が得られたが、試料の希釈倍率が大きくなるに伴って保証値に近付き、200倍希釈ではそれぞれ2080と400 ppmという分析値が得られた。一方、Mussel中の各元素の分析値は元素あるいは希釈倍率に依らず、保証値と一致した。これらの分析結果よりマトリックス効果は非常に複雑であり、標準添加法のみでその影響を回避することはできなかった。

Pepperbushの共存主成分により、複雑なマトリックス効果を受けたFeのシグナルプロファイルを図11-2に示した。試料の希釈倍率が200倍の場合でも、試料のみのプロファイルに2つのピークが見られ、Feの蒸気生成に2つの過程が存在することを示唆している。さらに第1ピークの方が第2ピークよりも小さいが、標準の添加により第1ピークの方が大きくなり、これは試料中に始めから存在するFeと、添加した標準溶液中のFeの存在化学種が異なり、両者が完全には同じ挙動をしていないことを示唆し、それ故標準添加法だけでは正確な分析値が得られないことを示している。同様の挙動が他の希釈

Table 1 1-2 Introduction efficiencies and detection limits with
electrothermal vaporization-ICP-AES

Element	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Introduction efficiency /%	43	35	41	34	74	20	104	60
Factor of improvement	17	14	16	14	30	8	42	24
Detection limit /ppb								
ETV-ICP	0.57	1.8	0.92	0.55	0.061	5.8	3.5	0.52
PN*-ICP	1.1	16	4.0	4.9	0.92	17	68	4.2
Factor of improvement	2	9	4	9	15	3	20	8

* pneumatic nebulization

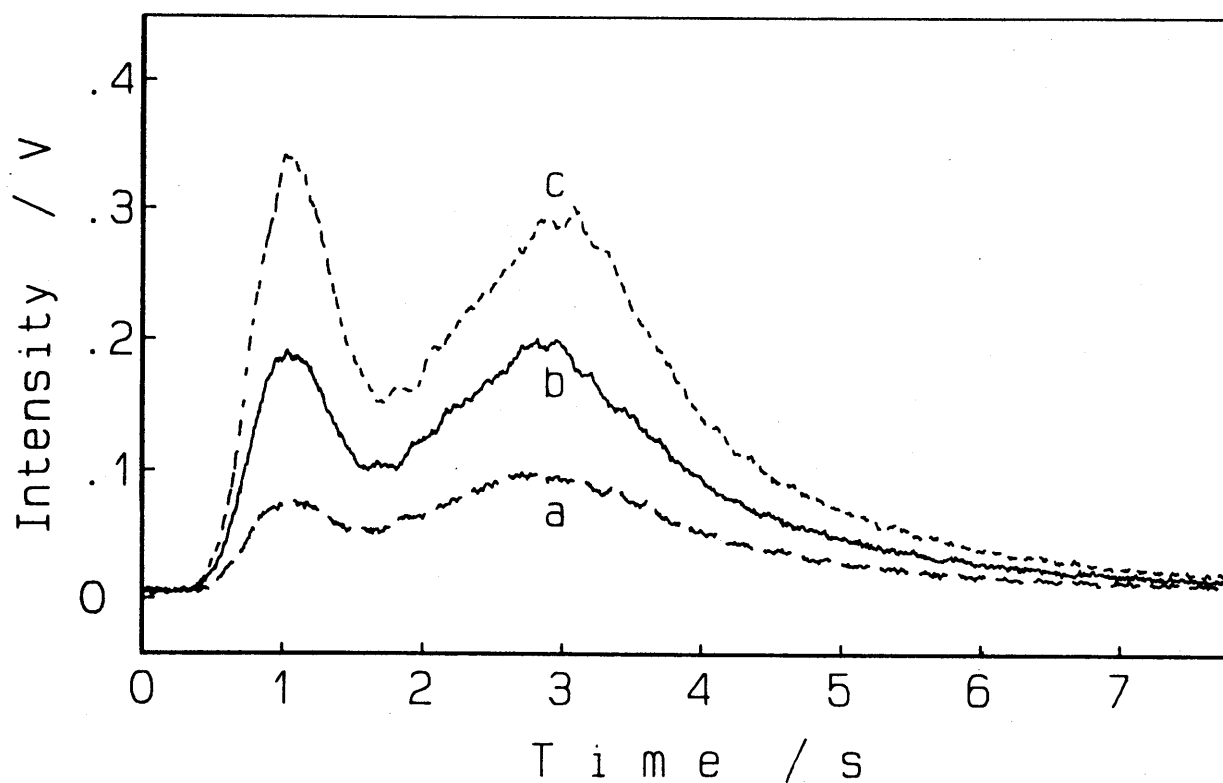


Fig. 1 1-2 Signal profiles of Fe in in-furnace standard addition method for
Pepperbush at 200-fold dilution without a matrix modifier

a, sample only; b, sample + 1 ppm Fe standard; c, sample + 2 ppm Fe standard

倍率でも観察されたが、Mussel中のFeではPepperbushで観測されたピークの分裂は起こらなかった。PepperbushのFeのピーク分裂の理由と機構は現段階では十分に解明できないが、主として共存する多量のCaと試料分解に用いた過塩素酸、さらにPの共存量が低いことにより、ピーク分裂が促進されることは判明している。

マトリックス効果を抑えるためのマトリックスモディファイヤーとして種々の化合物の添加を試みた。まず、Pepperbushで観察されたFeの分裂したピークを一つにすることを判断基準として、マトリックスモディファイヤーとしての効果を検討した。検討した元素の内、Na, K, Ca, P, Mg, Mn及びZnは添加量が増えるに従ってFeの分裂したピークを一つにする傾向を示したが、Alはピーク分裂を促進した。Pepperbushに比べて、NaとPの含有量が多いMusselではFeのピーク分裂が観察されなかったことから、10 mmol/lのリン酸一水素ナトリウムを100倍希釈の試料に添加した結果、ピークの分裂は防止できたが、依然として保証値よりやや低い分析値が得られた。

石英トーチの失透の恐れから、リン酸一水素ナトリウムの代わりにリン酸二水素アンモニウムをマトリックスモディファイヤーとして用いることにし、さらに主成分によるマトリックス効果を少しでも緩和するため、試料の希釈倍率を1000倍にした。

Pepperbush中の各元素の分析値に及ぼすマトリックスモディファイヤーの濃度の影響をTable 11-3に示した。Fe, Mn及びZnは1000倍希釈で、他の元素は100倍希釈で測定した。Cd, Co, Cu及びPbはリン酸二水素アンモニウム濃度に関係なく保証値と一致した分析値が得られた。Mnはモディファイヤーが低濃度の場合にのみ良好な分析値が得られた。FeとZnでは正確な分析値を得るためにリン酸二水素アンモニウムの添加は明らかに有効であり、必要でもある。リン酸二水素アンモニウムの添加濃度は10～100 mmol/lで十分であり、300 mmol/lではプラズマがしばしば消えてしまうことがあった。炉内直接標準添加法における測定をピーク高さにより行った場合でも、30 mmol/lのリン酸二水素アンモニウム共存下では、7元素についてかなり正確な分析値が得られ、検量線法による測定をピーク高さまたは面積測定で行った時の分析結果でさえ、30 mmol/lのモディファイヤー添加により保証値に近い値が得られた。したがってマトリックスモディファイヤーとして30 mmol/lリン酸二水素アンモニウムの使用が推奨される。

Table 1 1-3 Effect of the concentration of matrix modifier for metals in Pepperbush at 100-fold sample dilution

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ / mmol/l	Analytical results / ppm						
	Cd	Co	Cu	Fe*	Mn*	Pb	Zn*
0	7.0	19	11	161	2050	6.3	370
10	6.7	20	10	198	2070	6.0	330
30	7.0	18	11	217	2000	5.6	350
100	5.7	18	10	209	2170	6.0	351
300	---	--	--	190	2160	---	357
Certified Value	6.7 ± 0.5	23 ± 3	12 ± 1	205 ± 17	2030 ± 170	5.5 ± 0.7	340 ± 20

* Sample dilution : 1000-fold.

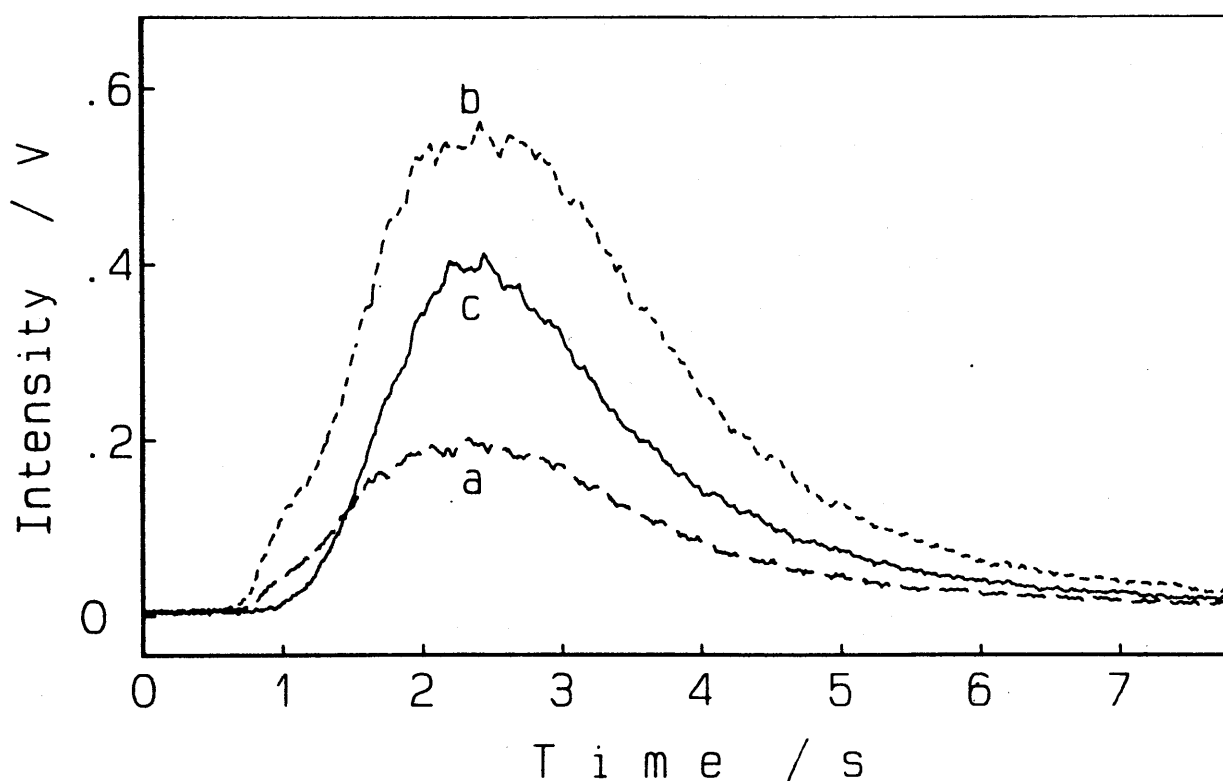


Fig. 1 1-3 Signal profiles of Fe in in-furnace standard addition method for Pepperbush at 1000-fold dilution with 30 mmol/l ammonium dihydrogen phosphate

a, sample; b, sample + 0.4 ppm Fe standard; c, 0.4 ppm Fe standard only

マトリックスモディファイヤーの存在下でのPepperbushのFeのシグナルプロファイルを図11-3に示したが、ピークの分裂は見られず、標準溶液のみのプロファイルとはやや相違があるものの、標準を添加した場合と試料のみ測定した場合のシグナルプロファイルは、縦軸方向で相似形になっているので、試料中に存在したFeと標準として加えたFeは、ほぼ同様の挙動をしたことを示唆している。したがって、標準添加法を適用した場合にも正確な分析値が期待できる。またZnを含む他の元素のピーク分裂は観察されなかったため、これらの元素についてのマトリックス干渉はないと思われる。

11.5 実試料分析

NIES-CRM No.1 Pepperbush, No.5 Human Hair, No.6 Mussel及びNo.7 Tea Leaves中の7元素を本法により分析した。粉末試料100mgを第9章で用いた酸分解法[9]を用いて分解し蒸発乾固後、試料は0.1mol/l硝酸10gに溶解し測定した。3回の繰返分析の結果を図11-4にまとめた。試料の希釈倍率は100倍である。表中で*印を付けた値は1000倍希釈で測定した分析値である。ピーク面積測定を用いた本標準添加法による分析値はどの試料でも保証値と良く一致した。さらにピーク高さ測定でもMussel中のCdとPb及びTea Leaves中のMnでのやや低い分析値を除いて良好な結果が得られた。

マトリックスモディファイヤーとしての30mmol/lリン酸二水素アンモニウムの効果を検証するため、ピーク面積及びピーク高さ測定に基づく検量線法による各元素の分析値も図11-4に併記した。一部の分析結果はマトリックスモディファイヤー共存下でも保証値と一致しておらず、正確な分析値を得るためには標準添加法の適用が不可欠であることは明らかである。しかし、マトリックスモディファイヤーを添加しないと、前述したように標準添加法を用いた場合でさえ正確な分析値が得られないこともあり、もとより検量線法ではピーク面積、高さ測定ともほとんどの元素で保証値からかけ離れた分析値が得られた。

電熱気化試料導入法はICP-AES法に高感度化をもたらしたが、マトリックス効果は大きく、一部の元素では炉内標準添加法を用いてもこれを回避することはできなかった。しかし、炉内標準添加法にマトリックスモディファイヤーとしてリン酸二水素アンモニウムを併用して、マトリックス干渉を最小限にあるいはほぼ除去することができた。本法ではモディファイヤーは試料溶液ではなく標準溶液に添加し、その標準溶液を炉の中で試料

溶液に直接添加するので、残る試料はなんら手を加えられることなく温存される。したがって、標準添加法により多元素の分析を行う場合、及び未知試料の測定条件を予備的に検討する場合などには、試料の消費量を最小限にすることができる。本法は限られた試料中の多くの微量あるいは極微量元素の正確な分析に特に有用となるであろう。

Table 1 1-4 Analytical results (ppm) for trace metals in NIES-CRMs (n=3)

Sample & method	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
No. 1 Pepperbush							
Present Area	6.5±0.1	20±1	11.8±0.7	207±34*	2160± 90*	6.5±0.4	339± 6*
Height	6.4±0.3	22±1	11.9±0.5	205±12*	2000±100*	5.3±0.5	327±14*
Calibration							
Area	6.4±0.1	24±1	11.6±0.7	210±23*	1910± 30*	6.2±0.2	319± 7*
Height	5.5±0.2	23±1	10.8±0.3	205± 8*	2140± 70*	4.9±0.1	290± 9*
Certified	6.7±0.5	23±3	12±1	205±17	2030±170	5.5±0.7	340±20
No. 5 Human hair							
Present Area	---	---	16.2±1.0	217±15*	5.7±0.7	6.1±0.5	173±16*
height	---	---	16.9±1.6	238±16*	5.7±0.5	6.1±0.5	172±19*
Calibration							
Area	---	---	16.4±0.5	234± 8*	6.4±0.6	6.6±0.3	169± 9*
Height	---	---	14.9±1.0	216± 7*	7.0±0.6	6.9±0.4	168±10*
Certified	---	---	16.3±1.2	225± 9	5.2±0.3	(6)	169±10
No. 6 Mussel							
Present Area	0.76±0.08	---	5.0±0.5	152±9*	16.2±0.3	0.8±0.2	108±3*
Height	0.64±0.09	---	4.8±0.5	160±4*	15.6±0.6	0.3±0.1	113±4*
Calibration							
Area	0.70±0.06	---	5.3±0.5	168±7*	16.6±0.3	0.8±0.1	108±2*
Height	0.55±0.04	---	4.6±0.3	165±5*	19.1±0.2	< 0.4	114±1*
Certified	0.82±0.03	---	4.9±0.3	158±8	16.3±1.2	0.91±0.04	106±6
No. 7 Tea leaves							
Present Area	---	---	6.3±0.4	130±50*	663±28*	---	31±1
Height	---	---	6.1±0.6	120±30*	642±36*	---	30±1
Calibration							
Area	---	---	5.8±0.3	120±30*	683±10*	---	23±1
Height	---	---	5.4±0.3	110±20*	716± 8*	---	21±1
Certified	---	---	7.0±0.3	<<100>>	700±25	---	33±3

() : Reference value; << >> : Estimated value;

* : measured with 1000-fold dilution.

11.6 参考文献

1. H. Matusiewicz, J. Anal. At. Spectrom., 1, 171 (1986).
2. D. L. Millard, H. C. Shan and G. F. Kirkbright, Analyst, 105, 502 (1980).
3. S. E. Long, R. D. Snook and R. R. Browner, Spectrochim. Acta, 40B, 553 (1985).
4. S. M. Schmertmann, S. E. Long and R. F. Browner,
J. Anal. At. Spectrom., 2, 687 (1987).
5. H. Matusiewicz, F. L. Fricke and R. M. Barnes,
J. Anal. At. Spectrom., 1, 203 (1986).
6. J. Alvarado, P. Cavalli, N. Omenetto, G. Roddei and J. M. Ottaway,
J. Anal. At. Spectrom., 2, 357 (1987).
7. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida, G. Nakagawa, Y. Matano, T. Ooe, S. Hamada,
H. Iwata and K. Goto, Anal. Sci., 5, 49 (1989).
8. H. Isoyama, T. Uchida, T. Niwa, C. Iida and G. Nakagawa,
J. Anal. At. Spectrom., 4, 351 (1989).
9. H. Isoyama, T. Uchida, K. Oguchi, C. Iida and G. Nakagawa,
Anal. Sci., 6, 385 (1990).

第12章 ICP-AES法における交換型再循環噴霧室の開発

12.1 まえがき

ICP-AES法において励起源であるプラズマへの試料導入は、一般に同軸あるいはクロスフローネブライザーなどのニューマチックネブライザーと噴霧室とを組み合わせで行われる。ネブライザーにより生成されたエアロゾルの内、非常に微細なもののみを噴霧室で選択してから、プラズマに送り出すことによって、ノイズの少ない安定した信号が得られる。一方、粗いエアロゾルは噴霧室内でドレインとして除かれてしまうので、試料のプラズマへの導入効率は極めて悪く、噴霧された試料溶液の5%未満のみが発光強度に関与し、残り95%以上の試料はそのままドレインとして捨てられ、無駄に消費される。もっと微細で均一なエアロゾルを、安定して生成できるネブライザーがあれば、噴霧効率及びプラズマへの導入効率も改善され、高感度化を達成できるが、その様な高い噴霧効率をもったネブライザーは残念なことに、いまだに実用化されていない。

従来と同様な低噴霧効率のネブライザーを使用するが、無駄に捨てられていたドレインを再びネブライザーに送り、もう一度噴霧する再循環噴霧室も、また一方で研究されてきた。Novakら[1]が1980年にサンプルカップと専用設計のクロスフローネブライザーを用いた再循環噴霧室を開発して以来、様々な再循環噴霧室が設計され[2-6]、それらは限られた試料溶液量で長時間連続して試料を噴霧することができた。

ICP-AES法では分光器の測定波長を変えるだけで多くの元素を測定できるので、一般に普及しているシングルチャンネルの分光器でも、波長を掃引して分析線を順次測定するシーケンシャル測定により、容易に多元素分析が可能である。しかし、当然のことであるが、測定が終了するまで試料溶液を連続的に長時間噴霧していなければならず、通常の噴霧室では多量の試料溶液を必要とする。この点から再循環噴霧室は少ない溶液量でも長時間連続噴霧ができるため、非常に有用であるが、その構造上メモリー効果が大きく、一つの試料を測定した後で、噴霧室をはじめとする全ての部分を完全に洗浄しないと、次の試料が汚染されてしまう。このため実際の試料を分析する場合、この洗浄操作にかなりの手間と時間を要した。次に測定する試料溶液で噴霧室全部を共洗いする方法も考えられるが、これは測定に必要な試料溶液の総量を削減するという、再循環噴霧室の本来の目的

に合致しない。再循環噴霧室には、最大の欠点であるメモリー効果をはじめ、実用面での問題が多々あり、現在までに、日常分析はおろか実試料中の多元素分析に応用された報告はほとんどない。

メモリー効果の克服と迅速な試料交換を目的とし、交換可能な小型噴霧室を用いる再循環噴霧システムを開発し、さらに実試料のシーケンシャル多元素分析に応用し、良好な結果を得た。

12.2 装置

高塩濃度トーチを付けた日本ジャーレル・アッシュ社製ICAP-575型ICP-AES装置を用い、高周波出力1.2 kW (27.12 MHz)で、誘導コイル上、12.5 mmにおけるプラズマの発光強度を浜松フォトニクス社製R-427ソーラーブラインド型及びR-500広帯域型光電子増倍管で検出した。アルゴンガス流量は外側を16, 中間を0.6 l/minとし、ネブライザーアルゴンガスは2.4 kg/cm²の圧力で0.35 l/minの流量とした。この時の試料吸い込み量は1.2 ml/minであった。再循環噴霧室の噴霧特性はMnの発光線である257.610 nmの2次線の発光強度を、第2章で述べた高速信号記録システムを用いて記録し、その解析により評価した。

開発した再循環噴霧室は、Fig. 12-1に示すガラス製小型噴霧室、ネブライザーユニット及びエーロゾル輸送管から構成され、噴霧室には市販のネジ付ガラス管より作製した丸底の円筒形容器を用いた。雌ネジを備えたネブライザーユニットは透明なエポキシ樹脂製であり、このホルダーに試料溶液を循環させるためのテフロン製ネブライザーキャピラリー（内径0.86 mm、長さ20 cm）、同軸ネブライザー（Meinhard, TR-30-A2）及びエーロゾル出口管をすべて一体化（ユニット化）した。ネブライザーはホルダー中心に取り付け、エーロゾルはネブライザーの脇から取り出した。噴霧室は操作性を考慮してICP-AES装置の手前に設置し、トーチまで（Fig. 12-1, I）は内径8 mmのシリコンゴム管で接続した。このエーロゾル輸送管の全長は噴霧室のエーロゾル出口部からトーチ下部までを含めて約40 cmであった。噴霧室交換時にプラズマが消えないよう、輸送管の途中に取り付けたピンチコックで噴霧室との接続を遮断し、同様に輸送管に付けたトラップで噴霧室内のアルゴンガスパージを完全にできるよう配慮した。また噴霧室交換中、キャリア（ネブライザー）アルゴンガスが止まるので、プラズマがトーチ内管に接触するまで

下がり、トーチが溶融する恐れがあるため、トーチ保護用に補助キャリアーアルゴンガスを流速 0.2 l/min (0.2 kg/cm^2) で常時導入した。

実験にはすべて特級試薬とMilli-Q水を用いた。標準保存溶液は高純度金属、酸化物あるいは塩を適当な酸に溶解して調製し、これらを混合希釈して標準溶液を調製した。

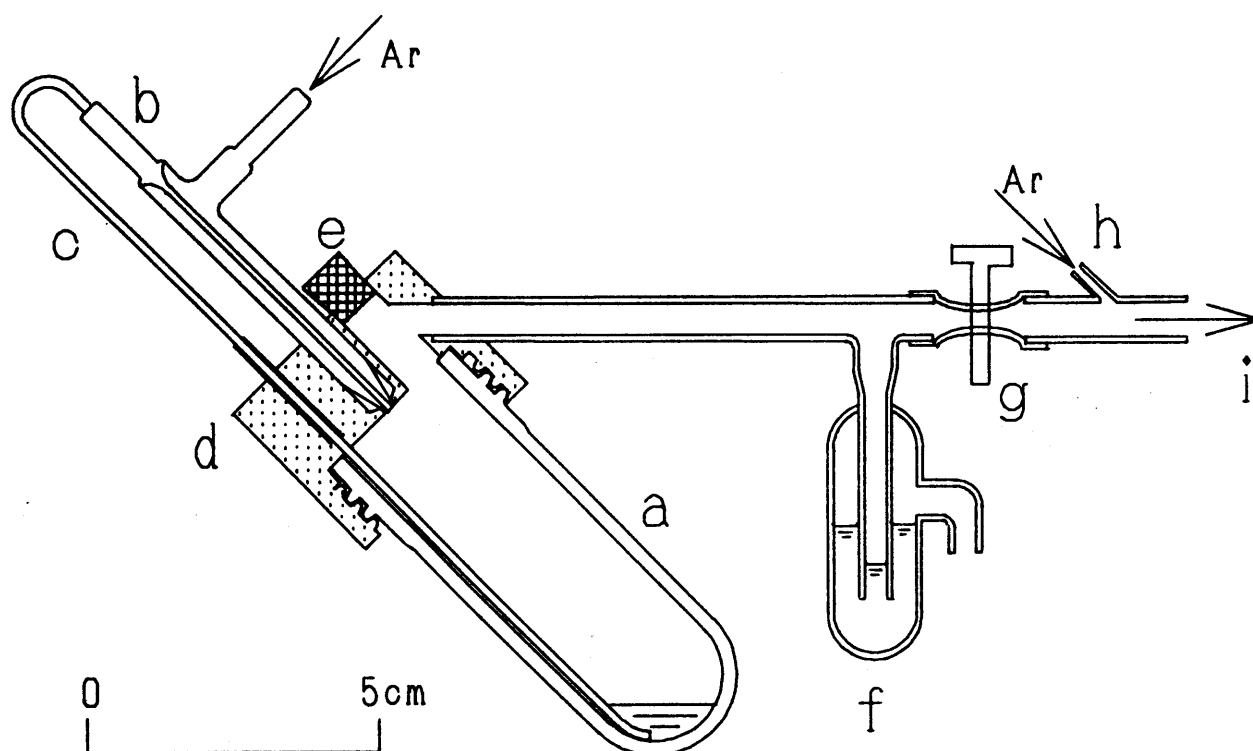


Fig. 1 2-1 Recycling nebulizing system

a, exchangeable chamber; b, concentric nebulizer; c, PTFE capillary; d, epoxy resin holder; e, rubber plug; f, trap; g, pinch clamp; h, auxiliary argon inlet; i, to torch

噴霧室の交換

現在測定している溶液から新しい溶液への試料交換，ここでは噴霧室交換の操作における要点を Fig. 1 2-2 に図示した。以下に述べる全操作は3分以内に完了できる。

- I) まずピンチコックを止めて、輸送管を遮断する。この時ネブライザーガスはトラップから流出するので、噴霧室などにガス圧上昇による機械的な負担はかからない。
- II) ネジを廻して噴霧室を取り外し、キャピラリー内に残る試料溶液をすべてネブライザーに吸い込ませた後に、ネブライザーガスを止める。ホルダーの内側に付着した液滴はネブライザー先端を傷めないように、キムワイプで吸い取り、エーロゾル出口部の液滴もゴム栓を取り外して綿棒を用いて拭き取る。
- III) キャピラリー内部、ネブライザー及びホルダーの内側を洗浄するために洗浄用噴霧室を取り付ける。洗浄液は内部のチューリップ型のカップに入っているもので、汚染された洗浄液が再循環することはない。洗浄液には水またはブランク溶液 (0.1 mol/l 硝酸または過塩素酸) を用いた。洗浄液は約 30 秒間噴霧させ、この間にエーロゾル出口部及びホルダー内側も洗瓶を用いて洗い流す。
- IV) 洗浄用噴霧室を取り外し、再び付着した液滴を II の操作と同様にして拭き取る。
- V) 次の試料の入った噴霧室を取り付け、密閉性を良くするため、噴霧室のネジはしっかりと締め付ける。予備噴霧を兼ねて噴霧室のアルゴンパージを 15 秒以上行った後に、ピンチコックを取り外してエーロゾルをプラズマに導入する。

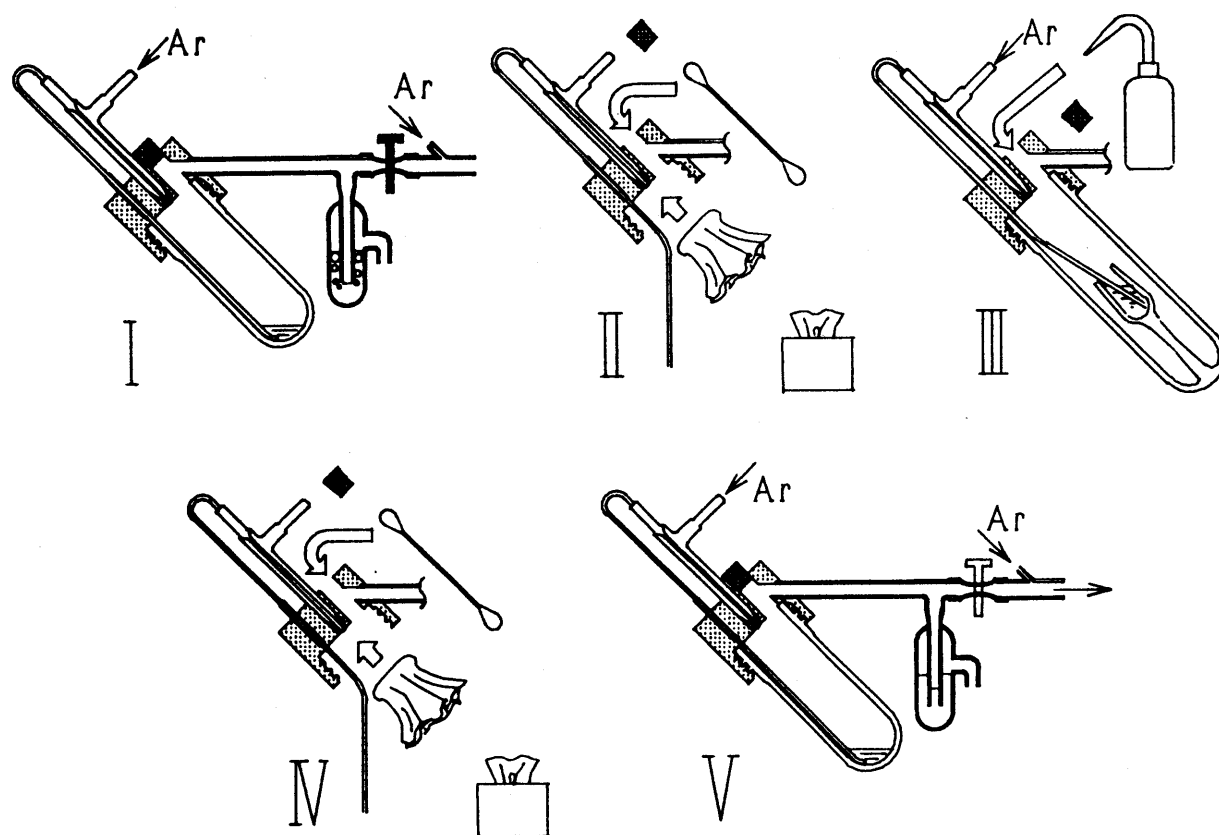


Fig. 1 2-2 Sequence of chamber exchange (See text)

12.3 交換型噴霧室の評価

今回開発した再循環噴霧室は交換可能としたので、噴霧室それ自体によるメモリー効果は全くないと考えられる。したがって、メモリー効果軽減のためだけに、噴霧室すなわちその内表面積を小さくする必要はないが、後述するように噴霧室の内面に付着し、再循環に関与しない液滴の量をできるだけ少なくするためには、小さい噴霧室が望ましい。また密栓のできる試料容器としてそのまま交換噴霧室を使用できること、特に多数の試料を測定する際、予め試料溶液を入れておける噴霧室が多数あると測定に便利であることを考え、扱い易く、単純な形状の小さい噴霧室を採用した。

噴霧室は単純な円筒型とし、良好な噴霧特性が得られるように、その大きさをまず検討した。噴霧室の内径は、同軸ネブライザーを用い噴霧室の小型化を検討した第8章における実験結果[7]と市販のネジ付ガラス管の内径を考慮して2.3 cmとした。噴霧室の長さは、Fig. 12-3に示した長い噴霧室の中に入れた、Mn 10 ppm溶液の量を加減して、噴霧室の実効長を変え、その際の感度とノイズから定めた。Mnの発光強度より感度を、シグナルを10 msおきにサンプリングした300点のデータ（3秒間の信号変動幅に対応）の相対標準偏差（RSD）よりノイズを評価した。Fig. 12-3から明らかなように噴霧室の長さが6 cm以上では、感度、ノイズ共にほぼ一定となった。またバックグラウンドの変動はほとんど見られなかった。したがって、噴霧室長はその中に入れた溶液量の影響を受けないよう直管部分で約7 cm、先端まで約8 cmと定めた。

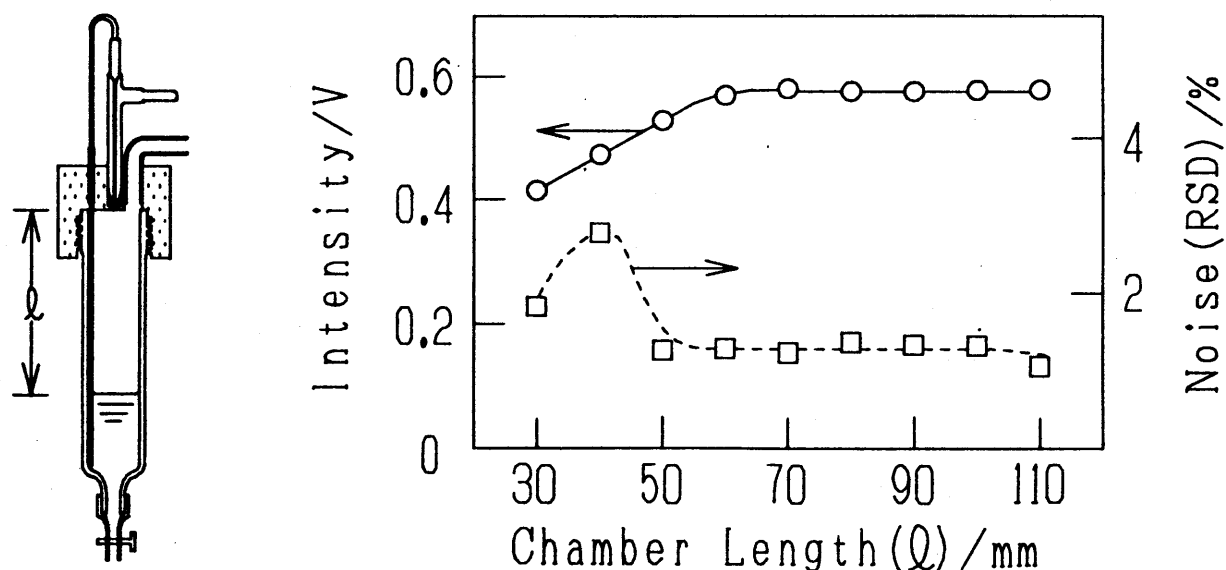


Fig. 12-3 Effect of chamber length on sensitivity and noise

この再循環噴霧室 (Fig. 1 2-1) の噴霧特性を、並列試料導入システム[8] を用い、さらに全く同一のネブライザーを使用した市販の二重管型噴霧室[7] と相互に比較検討した。試料溶液はすべて $Mn\ 10\ ppm$ 溶液である。この再循環噴霧室によって得られた感度は、長いエーロゾル輸送管を介してプラズマトーチに接続したにもかかわらず、トーチ下部で直結した二重管型噴霧室と同等かそれ以上であった。溶液量 $2\ mL$ の場合、前述のノイズは 40 回の平均値で $1.6\ \%$ と、二重管型噴霧室のノイズと同等に良好であった。また長い輸送管は粗いエーロゾルの除去と、ノイズの抑止に特に有効であった。このことは同軸ネブライザーを付けた内径 $2.2\ cm$ 、長さ $10\ cm$ の噴霧室でも $50\ cm$ の輸送管を経由させると、トーチ直結時に比べて、感度、ノイズ共に約 $60\ \%$ にまで低下したことから明らかである。ここで比較したノイズは相対標準偏差、つまり 3 秒間の信号の変動幅と感度の比 (シグナル/ノイズ比の逆数、 N/S 比) であるから、実際に記録紙上で観察されるチャタリング幅は感度の低下以上に小さくなる。したがって輸送管を短くすれば感度は向上するが、ノイズもまたそれ以上に大きくなると思われる。

実際の測定ではより重要な 3 秒間積分における測定精度を、溶液量 $2\ mL$ で 40 回の繰返測定の RSD から検討した。この場合、後述する蒸発濃縮によるシグナルドリフトの影響は、測定に必要な時間内 (120 秒) ではほとんど無視できた。本再循環噴霧室を用いた際の繰返精度は、 RSD で $0.65\ \%$ と非常に良好であり、二重管型噴霧室と同等かそれ以上の長期安定性が得られた。また $10\ ms$ おきにサンプリングした、 8192 点のシグナル (約 82 秒間) の FFT 周波数解析の結果からも、周期的なゆらぎを引き起こすような低周波数成分は観察されなかった。以上のように、この交換型再循環噴霧室は連続噴霧測定において、従来から信頼性が高い二重管型噴霧室と同等か、それ以上の感度と安定性を与えることが分かった。

再循環噴霧室の最大の問題点であったメモリー効果の克服が、この交換型噴霧室の開発目的の一つである。 $Mn\ 10\ ppm$ 溶液を噴霧室系内が十分に平衡状態になるよう 10 分間噴霧した後、前述の交換手順に従って $2\ mL$ のブランク溶液を入れた噴霧室に交換し、先に噴霧した $10\ ppm$ 溶液から生ずる Mn 汚染を、感度を上げて測定することによりメモリー効果として評価検討した。検出した Mn 濃度は $1\ ppb$ 以下であり、 20 分以上に渡って観測したが、特に Mn の突発的な混入も見られず、系内は前述の交換手順によって十分に洗浄されることが判明した。したがって、メモリー効果は $0.01\ \%$ 以下と通常測定では全く問題なく、この交換型再循環噴霧室では 3 分間という迅速な試料交換により、容易にか

つ完全にメモリー効果を克服することができた。

再循環噴霧方式におけるもう一つの問題は、噴霧を持続するに伴って、試料溶液の蒸発による濃縮が徐々に起こることである[5, 6]。特に本噴霧室では乾燥したアルゴンガスをネブライザーガスとして用いているため、この問題はより重大である。この蒸発濃縮による影響を信号強度の時間変化として、溶液量別に Fig. 1 2-4 に示した。連続噴霧が可能な時間は溶液量 1 ml では 5 分、1.5 ml では 15 分、そして 2 ml では 30 分間であった。溶液量が少ないほど蒸発濃縮の影響は大きく、溶液量をさらに増加し、5 ml とした場合でも無視できなかった。しかし蒸発濃縮の過程に再現性があり、噴霧室内に採取する試料溶液と標準溶液の量を同じにし、かつ同一の予備噴霧時間で測定すれば実用上の問題はないと考え、実際に溶液量 2 ml で 12 元素のシーケンシャル測定における蒸発濃縮の影響、特にその再現性を確かめた。

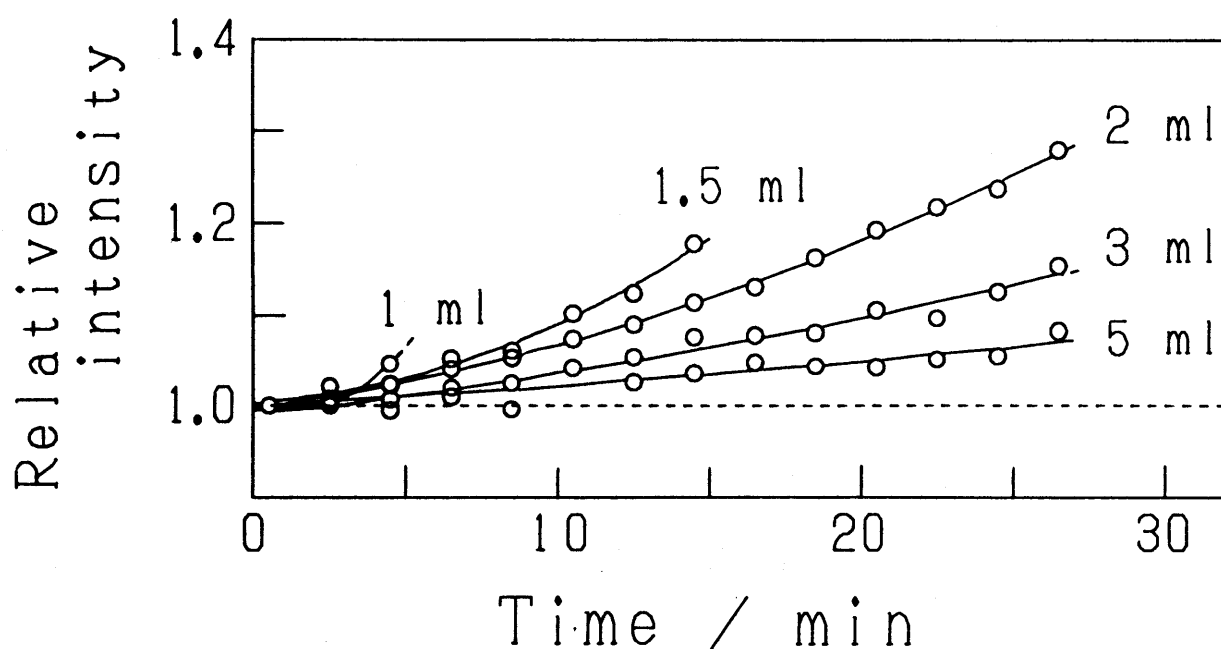


Fig. 1 2-4 Enrichment by evaporation with various sample volumes

各元素を最高感度の分析線の1次線 (Table 1 2-1 に示す) を用い、その発光強度を3秒間積分した。また適切な波長位置でバックグラウンドも3秒間積分し補正した。まず12元素のそれぞれを10 ppm含む溶液を噴霧したまま、シーケンシャル測定を4回、5分おきに行い (Table 1 2-1 中の“Run 1 - 4”)、次に各元素 0.1 ppmを含む溶液に交換して、同様に4回測定し検量線を作成した。最後に、試料に見立てた各元素 5 ppmの

溶液を測定した。したがって、各元素ともに“Run 1”から“Run 4”に対応する、4組の検量線と分析値が得られる。Coの4組の検量線を代表例として Fig. 1 2-5に示したが濃縮の影響は明らかである。

分析値は2通りの計算方法により求めた。1回目に測定した(“Run 1”) 検量線のみを用いて、4回連続して測定した試料(“Runs 1 - 4”)を定量した場合と予備噴霧時間に対応する検量線(“Runs 1 - 4”)で、4回の試料(“Runs 1 - 4”)をそれぞれ定量した時の分析値の正確度を Table 1 2-1にまとめた。前者では測定を繰り返すごとに正確度に正の誤差が大きくなり、溶液濃縮の影響が明らかである。一方、後者では測定の順番によらず、ほぼ一定の正確度を得られ、濃縮の影響はほとんど消去されて、またCrを除き、元素ごとでも一致した分析値が得られていることが分かる。実際のシーケンシャル測定では標準溶液、試料溶液とも同量を用い元素の測定順も同じであるため、約20%も濃縮されている“Run 4”でさえ、濃縮の影響はほぼ完全に無視することができ、さらに全体として分析値の相対標準偏差は約2%と良好であった。

Table 1 2-1 Influence of gradual enrichment on accuracy(%) and its

Run (nm)	Ca 393.4	Mg 279.6	Al 309.3	Fe 238.2	Mn 257.6	Co 238.9	Ni 221.6	Cu 324.8
First calibration curve was used								
1	108.5	103.3	101.2	102.2	104.3	103.6	105.9	108.2
2	109.5	106.9	104.6	105.3	107.3	106.4	108.0	110.0
3	115.5	112.8	110.1	112.4	114.5	113.3	114.6	117.0
4	126.6	121.2	118.2	119.8	121.4	119.9	121.6	126.9
Corresponding calibration curves were used								
1	108.5	103.3	101.2	102.2	104.3	103.6	105.9	108.2
2	104.8	103.2	100.0	103.0	103.2	102.9	103.5	102.7
3	104.7	103.1	99.9	102.7	104.2	104.2	103.5	103.4
4	103.0	101.1	97.9	102.3	101.1	101.1	102.5	101.8
Average	105.2	102.7	99.8	102.6	103.2	102.9	103.9	104.0
± SD	2.3	1.1	1.4	0.4	1.5	1.3	1.4	2.9

*Cr was omitted. Background was corrected for all elements.
Standard : 0.1 and 10 ppm, Sample : 5 ppm, Integration : 3 s

他の元素とは異なりCrは、予備噴霧時間に対応する検量線を用いても、正確な分析値が得られなかった（Table 12-1）。Crはその濃度と溶液の酸濃度により、エポキシ樹脂表面への吸着と同表面からの脱着挙動が異なるようであり、0.1 mol/l 硝酸溶液から、10 ppmのCrはホルダー材質であるエポキシ樹脂表面に吸着し、その後に測定した0.1 ppm溶液には、先に吸着したCrが脱着して混入するため、Fig. 12-5に示すように、他の元素とは明らかに異なる検量線が見られる。また試料に見立てた5 ppm溶液でもやや吸着の傾向が見られた。このようにCrは溶液中の濃度と溶液の酸性度によって、吸着-脱着の挙動が異なるため、たまたま正確な分析値が得られなかったと考えられる。硝酸濃度を0.5 mol/l以上にすれば、このような吸・脱着現象は見られない。

elimination in succeeding 4 measurements of 12 elements with 2 ml sample

Zn	Pb	Cr	Cd	Average±SD
213.9	220.4	205.6	214.4	
102.3	104.2	103.5	104.9	104.4 ±2.2
107.8	108.4	107.4	109.0	107.6 ±1.6
112.4	111.1	108.8	115.0	113.5 ±1.9
118.2	120.4	113.1	121.9	121.5 ±2.8
102.3	104.2	103.5	104.9	104.4 ±2.2
103.2	105.0	116.8	104.0	103.2 ±1.2
102.6	100.1	121.3	103.7	102.9 ±1.5
101.8	103.2	130.2	102.4	101.7 ±1.4
102.5	103.1	---	103.7	103.1 ±1.9
0.6	2.1	*	1.1	

Table 1 2-2 Precision for recycling system in sequential

Chamber (nm)	Ca 393.4	Mg 279.6	Al 309.3	Fe 238.2	Mn 257.6	Co 238.9	Ni 221.6	Cu 324.8
1	103.2	99.7	96.6	100.0	98.2	98.5	99.2	98.1
2	102.7	98.7	96.3	102.1	100.8	100.1	99.8	98.5
3	100.4	101.7	94.7	102.4	100.6	100.4	102.0	97.8
4	104.4	101.9	99.6	101.8	101.2	101.5	103.3	100.7
5	104.4	103.4	99.1	103.2	102.3	101.1	102.2	102.6
Average	103.0	101.1	97.3	101.9	100.6	100.3	101.3	99.5
± SD	1.7	1.9	2.1	1.2	1.5	1.2	1.7	2.0

Background was corrected for all elements.

Standard : 0.1 and 10 ppm, Sample : 5 ppm, Integration : 3 s

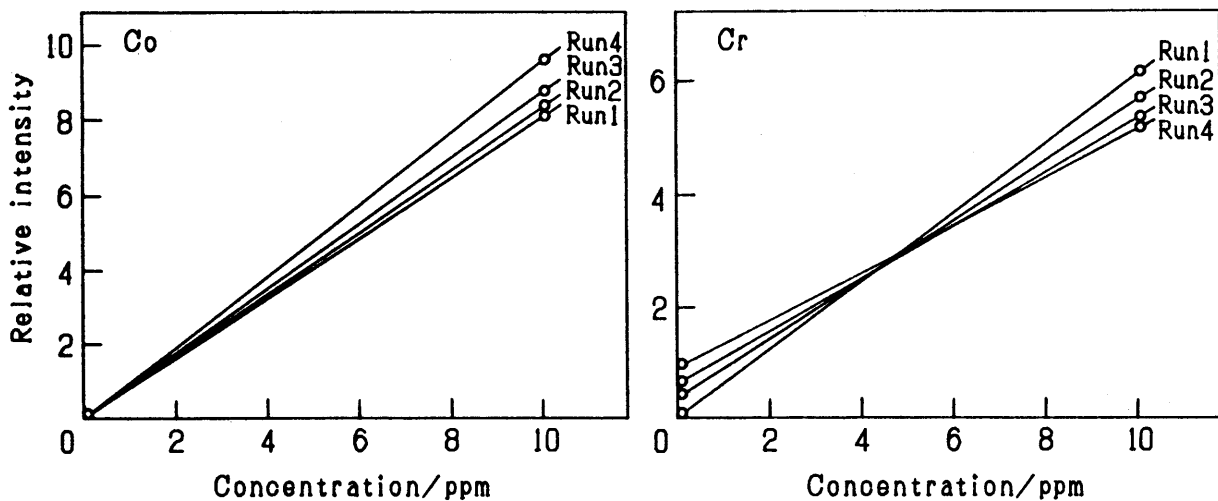


Fig. 1 2-5 Calibration graphs for Co and Cr with the sequence of runs

いくつか用意した噴霧室を交換して測定する場合の精度を次に検討した。12元素の最高感度の分析線を3秒間積分し、またバックグラウンドは補正した。検量線は20 ppm及び0.1 ppmを含む溶液で作成し、5個の噴霧室で試料(5 ppm溶液)を次々と測定した場合に得られた正確度を Table 1 2-2 にまとめた。Cr は1回の測定では吸着の影響がほとんど見られなかったため、他の元素と同様に結果をまとめた。元素あるいは噴霧室に依

measurements / %

Zn	Pb	Cr	Cd	Average±SD
213.9	220.4	205.6	214.4	
99.9	98.4	101.0	100.5	99.5 ±1.6
100.3	98.8	103.5	100.6	100.2 ±1.9
102.4	101.9	102.0	102.5	100.8 ±2.2
102.4	101.9	102.7	102.5	102.0 ±1.2
101.1	100.4	101.6	102.2	102.0 ±1.4
101.2	100.3	102.2	101.7	100.9 ±2.0
1.2	1.7	1.0	1.0	

らず、この交換型再循環噴霧室は満足できる正確度と精度を与え、全体で 100.9%の正確度とRSDで 2.0%の精度が得られ、実際の分析に十分適用できることが分かった。

同じ測定条件でクロスフローネブライザーを付けた小型噴霧室[8]の測定精度はRSDで 1.2%と、本再循環噴霧室よりも良好であった。従来の噴霧室では10ml以上の試料溶液を必要としたのに対し、本噴霧室では2mlしか用いないで、その上、連続噴霧が可能な時間のほんの一部でしか測定していないので、測定元素がさらに増えて20元素以上になっても、このまま測定できる。これに反して、従来の噴霧室では測定元素数に比例して試料溶液量が必要となり、試料溶液量あたりの効率の差はより大きくなるであろう。

12.4 実試料分析

NIES-CRMs No.1 Pepperbush, No.5 Human Hair, No.6 Mussel及びNo.7 Tea Leaves中のMg, Ca, P, Al, Cu, Co, Fe, Mn及びZnの定量にこの交換型再循環噴霧室を応用した。試料溶液は第9章で述べた試料分解法により調製し[9]、その2mlを測定に使用した。6回の繰返分析の結果を分析波長、分析線次数及び検出に用いた光電子増倍管と共に Table 12-3にまとめた。測定は3秒間積分で行い、適切な補正位置でバックグラウンドを補正した。検量線作成用の標準溶液は試料中の定量目的元素の測定濃度に対して、0.5, 1, 及び1.5倍の濃度になるように調製した。PepperbushとTea Leaves中のMg, Ca及びMnは比較的高濃度なので他の元素に見立てて別の波長でも測定した。

Table 1 2 - 3 Analytical results for Certified Reference Materials of National

	Mg	Mg	Ca	Ca	P	Al
Wavelength/nm	279. 553	285. 213	393. 366	422. 673	213. 518	309. 278
Order	x 2	x 2	x 1	x 1	x 3	x 1
Photomultiplier	R-427	R-427	R-500	R-500	R-427	R-500
No. 1 Pepperbush	3980±230	3900±270	13700±400	13700±500	1020± 90	494±12
Certified	4080±200	4080±200	13800±700	13800±700	(1100)	---
No. 5 Human Hair	211± 5	---	721± 16	---	164± 6	233±7
Certified	208± 10	208± 10	728± 30	728± 30	(165)	(240)
No. 6 Mussel	1990± 90	---	1280± 70	---	7600±390	245±10
Certified	2100±100	2100±100	1300±100	1300±100	(7700)	(220)
No. 7 Tea Leaves	1530± 30	1520± 20	2980±220	3000± 40	3600± 50	705±44
Certified	1530± 60	1530± 60	3200±120	3200±120	(3700)	775±20

The values in parentheses : reference value

3 9 6 . 1 5 2 nmのA l の分析線は共存するC a によるバックグラウンド干渉を受けるため、その補正を付けて測定したが、バックグラウンドの影響を受けない3 0 9 . 2 7 8 nmの分析線でも測定し、比較した。

分析結果は保証値と非常に良好な一致を示し、また再現性も十分に満足できるものであった。2 波長で測定した元素はそれぞれの分析結果に違いは見られず、特にA l はバックグラウンド補正が適切に行われたことを示している。Tea LeavesとPepperbush中のA l の分析値はかなり低くなったが、これは第9章での分析結果と同様に試料分解に問題があり、本再循環噴霧システムにおいて得られた分析結果は第9章で用いた従来の連続噴霧法における結果と良く一致している[9]。

溶液量あたりの噴霧持続時間から推定すると、噴霧室内壁表面その他への液滴の総付着量は約 0. 7 ml となり、再循環を行う際の基本料金とも言え、この溶液量より多い溶液によって噴霧を持続していることになる。また試料溶液の消費速度は約 5 0 μ l /min であり、試料吸い込み速度の約 4 % に相当し、これらは絶対的な噴霧効率ともほぼ一致する。今回小型噴霧室を採用し、さらにガラス内表面をフッ化水素酸で親水処理をして用いたので、

Al	Cu	Co	Fe	Mn	Mn	Zn
396.152	324.754	238.892	238.204	257.610	294.920	213.856
x 1	x 1	x 3	x 2	x 2	x 1	x 3
R-500	R-500	R-427	R-427	R-427	R-500	R-427
484±23	11.2±0.4	20±2	184±6	1940 ± 60	2000 ± 40	313 ±24
---	12 ±1	23±3	205±17	2030 ±170	2030 ±170	340 ±20
232±7	16.1±0.4	---	214±9	5.2±0.4	---	168 ±4
(240)	16.3±1.2	(0.10)	225±9	5.2±0.3	5.2±0.3	169 ±10
251±16	5.0±0.6	---	157±4	16.1±0.8	---	108 ±6
(220)	4.9±0.3	(0.37)	158±8	16.3±1.2	16.3±1.2	106 ±6
690±46	6.8±0.8	---	97±11	666 ±42	646 ±37	33.1±0.7
775±20	7.0±0.3	(0.12)	---	700 ±25	700 ±25	33 ±3

ガラス内面は一樣に濡れ、付着する液滴総量を 0.4 ml 以下にすることができたが、エポキシ樹脂製ホルダーの内表面にはかなり大きな液滴が付着した。界面活性剤 Triton X-100 を 0.05% 添加することにより、先の基本料金を約 0.4 ml まで減少させることができ、シグナルあるいはメモリー効果への影響もなかったため、試料溶液量が 1 ml かそれ以下の場合にはこの界面活性剤の添加は有効であると思われる。

試料交換をより迅速に行うため Fig. 1 2-2 の交換操作 (Ⅱ) は省略しても、メモリー効果にはほとんど影響がないことを後の実験で確かめた。また試料交換時プラズマの低下を防ぐため必要な補助キャリアーガスは、常時導入すると感度を約 15% 減少させるが、操作性は向上する。

以上のようにこの交換型再循環噴霧室は感度、安定性共に市販の二重管型 (スコット型) 噴霧室と同等の性能を示し、溶液量 2 ml で約 30 分間の連続噴霧が可能であった。噴霧室を交換することにより、最大の問題であったメモリー効果を 0.01% 以下と実用上全く支障がないまでに除去でき、しかも従来の再循環噴霧室では数十分間を必要とした試料交換が 3 分間という短時間で可能となったため、日常分析にも十分適用可能である。さらに蒸発濃縮の影響も、標準溶液を試料溶液と同じ条件で測定すれば全く問題とはならない。

この交換型再循環噴霧室を用いると、従来かなりの溶液量を必要としたシーケンシャル測定による多元素分析、あるいは定性分析を少ない溶液量で行うことができ、さらに測定波長の選択やスペクトル干渉の有無を調べるなどの、測定条件の予備的検討を行う際には特に有効である。

12.5 参考文献

1. J. W. Novak, Jr., D. E. Lillie, A. W. Boorn and R. F. Browner, Anal. Chem., 52, 576 (1980).
2. P. Hilmston, Analyst, 108, 166 (1983).
3. Z. Z. He and R. M. Barnes, Spectrochim. Acta, 40B, 11 (1985).
4. P. A. Vieira, Z. Z. He, S. K. Chan nad A. Montaser, Appl. Spectrosc., 40, 1141 (1986).
5. C. Zicai and R. M. Barnes, Spectrochim. Acta, 41B, 979 (1986).
6. K. Kato and K. Takashima, Anal. Sci., 5, 151 (1989).
7. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida and G. Nakagawa, J. Anal. At. Spectrom., 5, 307 (1990).
8. H. Isoyama, T. Uchida, T. Niwa, C. Iida and G. Nakagawa, J. Anal. At. Spectrom., 4, 351 (1989).
9. H. Isoyama, T. Uchida, K. Oguchi, C. Iida and G. Nakagawa, Anal. Sci., 6, 385 (1990).

第13章 ICP-AES法における再循環/ワンウェイ両用型噴霧室の開発

13.1 まえがき

ICP-AES法では測定波長を順次変えることにより、多くの元素を測定でき、このことはICP-AES法の長所の一つに挙げられる。したがって高価なマルチチャンネル分光器（ポリクロメーター）ではなく、シングルチャンネルの分光器を用いるシーケンシャル測定によっても、10～20元素の定量を簡便迅速に行うことができる。しかしその測定の間中、試料溶液を連続的に噴霧しなければならず、1元素あたり1mL程度の多量の試料溶液が必要となり、この測定法の短所である。さらに、二重管型噴霧室に代表されるワンウェイ用噴霧室では、噴霧された試料溶液の95%以上がドレインとして捨てられ、測定には直接利用されないまま無駄に消費されている。このワンウェイ用噴霧室に対して、再循環用噴霧室ではドレインを再噴霧することによって、試料溶液の消費量を大幅に削減できた[1-7]。しかしメモリー効果が大きいため、試料の交換に正味の測定時間の何倍もの時間がかかり、またその操作も煩雑であったため、実試料中の多元素分析に使用された例はほとんどない。

第12章では再循環用噴霧室に交換可能な小型噴霧室を用いて、メモリー効果の除去と迅速な試料交換が可能であることを示し、さらに実試料分析にも十分適用できることを示した[8]。しかしネブライザーキャピラリーの末端を次の測定溶液に移すだけで、迅速に試料交換ができるワンウェイ噴霧室と比べて、試料の交換操作に手間がかかることに変わりなく、必要な噴霧時間を持続させるに十分な溶液量があるならば、従来のワンウェイ噴霧室による連続噴霧の方が測定操作ははるかに簡便である。再循環、ワンウェイの二つの噴霧方式にはそれぞれの利点があるが、それぞれの目的に合わせて設計された専用の噴霧室であるため、必要に応じて噴霧方式を選択し共用することはできなかった。

本章ではこれまでの実験結果を基に、感度及び安定性などの良好な噴霧特性と、再循環噴霧におけるメモリー効果の軽減を両立させることを目的として、再循環・ワンウェイの二つの噴霧方式を共用できる噴霧室を新たに設計した。さらに両噴霧方式を随時切り換えて使用できるシステムを開発し、実際試料の分析にも応用した。

13.2 装置

日本ジャーレル・アッシュ社製 ICAP-575 型 ICP-AES 装置に、高塩濃度トーチを取り付けて使用した。高周波出力 1.2 kW (27.12 MHz) で、誘導コイル上 12.5 mm からの発光強度を浜松フォトニクス社製 R-427 ソーラーブラインド型及び R-500 広帯域型光電子増倍管で測定した。外側アルゴンガス流量を 16, 中間を 0.6 l/min とし、ネブライザーアルゴンガス流量は 2.4 kg/cm² の圧力下で 0.45 l/min とした。この時の試料溶液の吸い込み量は 1.4 ml/min であった。再循環-ワンウェイの両方式における噴霧特性は、Mn 257.610 nm の 2 次回折波長の発光強度を、第 2 章で述べた高速信号記録システムを用いて記録し、その解析により評価した。

再循環-ワンウェイ両用噴霧システムの概略図を Fig. 13-1 に示した。第 8 章[9] 及び第 12 章[8]での実験結果を考慮し、噴霧室は内径 2.2 cm, 長さ 8 cm の小型噴霧室を用い、さらに噴霧室内壁に付着する液滴を迅速に流下させ、再循環モードにおけるメモリー効果を軽減するため、噴霧室は直立させた。また同軸ネブライザー (Meinhard TR-30-A2) は噴霧室頭頂部の中心から下向きに取り付けた。再循環-ワンウェイ両モードの切り換えは、ガスクロ工業社製 MPV-6 型 6 方バルブで行い、ギルソン社製 Minipuls II 型ペリスタルチックポンプを使用してドレインを強制的に排出した。

再循環モードで使用する場合、Fig. 13-1 で示した実線の流路で試料溶液を循環させる。試料交換は以下の操作手順により行う。まずポンプを作動させ、6 方バルブをワンウェイモードに切り換え、3 分間ブランク溶液を噴霧し、システムを洗浄する。噴霧室内に残る前の試料は、洗浄操作初期にポンプの “rapid purge” スイッチ (最高速回転) を用いて、すみやかに排出する。Fig. 13-1 に示したアルゴンリザーバーからアルゴンガスを吸い込ませてキャピラリー内のブランク溶液を除く。ポンプを止め約 2 ml の新しい試料溶液を噴霧室に導入し、再循環モードに切り換える。安定化のため新試料溶液を 3 分間循環させた後、測定を開始する。これらの全操作は 10 分以内に完了できた。

ブランク溶液には 0.05 % の界面活性剤 Triton X-100 を含む 0.1 mol/l 硝酸を用い、標準及び試料溶液にも同濃度の Triton と硝酸を共存させた。

実験にはすべて特級試薬と Milli-Q 水を用いた。標準保存溶液は高純度の金属、酸化物あるいは塩を適当な酸に溶解して調製し、これらを混合希釈して標準溶液を調製した。

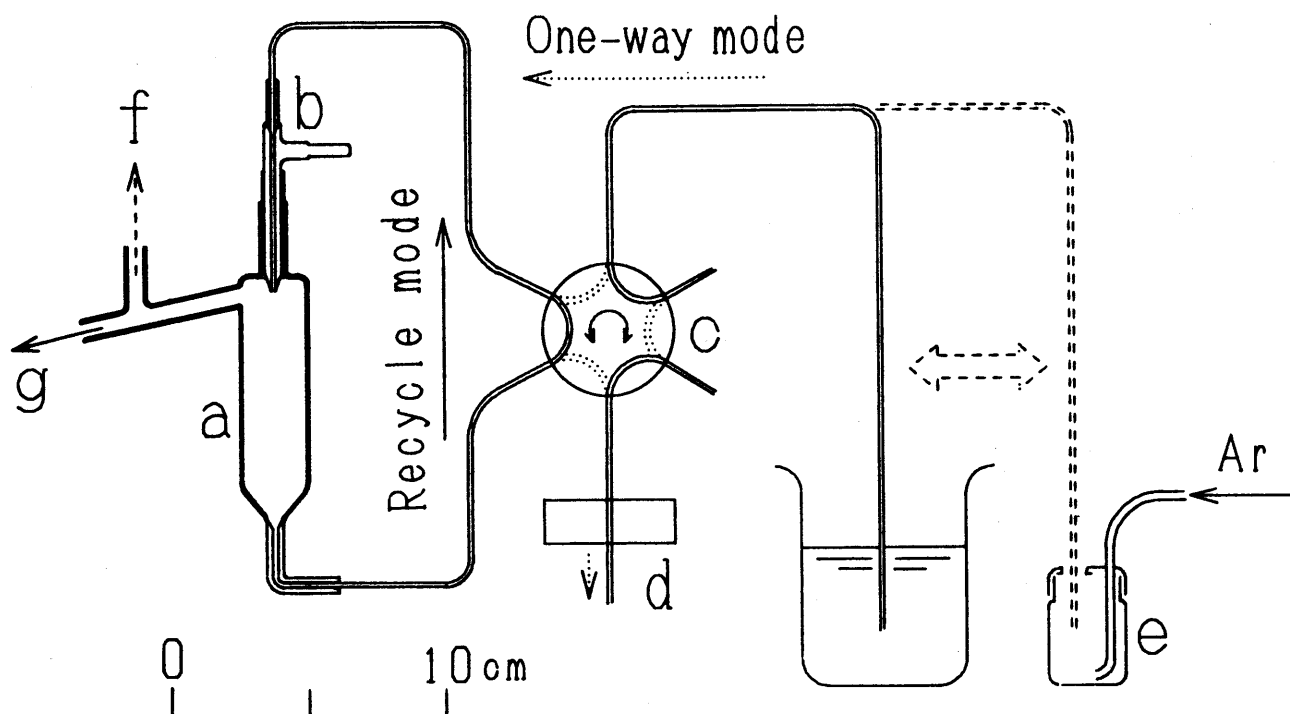


Fig. 1 3-1 Dual-mode nebulization system

a, small chamber (2.2 cm i.d. x 8 cm); b, concentric nebulizer; c, 6-way rotary valve; d, peristaltic pump; e, argon reservoir; f, to torch; g, to drain trap

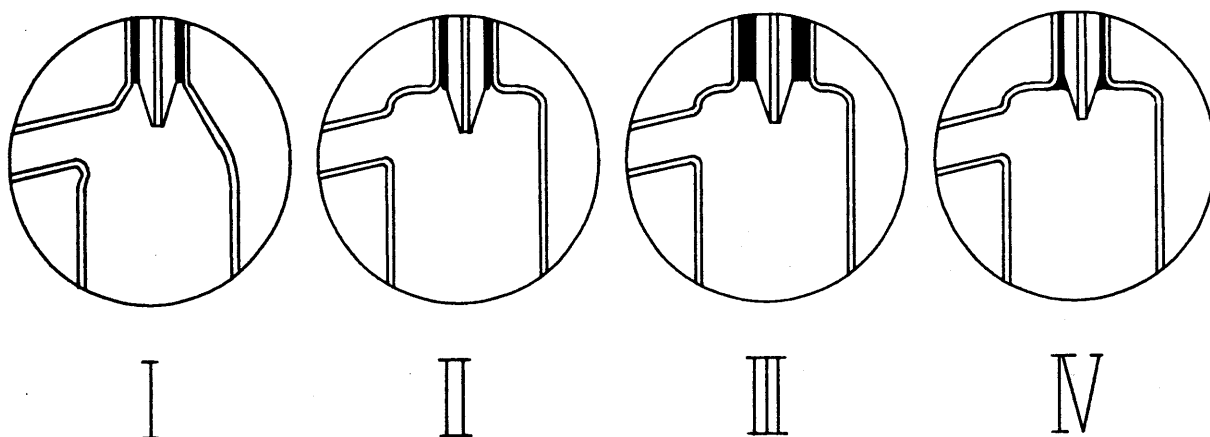


Fig. 1 3-2 Various shapes of chamber top

13.3 両用型噴霧室の評価

ワンウェイモードにおける感度、安定性などの噴霧特性は、基本的には再循環モードにおいても全く同様である。しかし再循環モードでは、蒸発による溶液濃縮など特有の問題が生じ、噴霧特性もその影響を受ける可能性がある。また、ワンウェイモードをかなりの頻度で使用すると仮定したので、ワンウェイモードで使用する場合の特性評価を最初に行った。並列試料導入システム[10]を用い、さらに両用型噴霧室と市販のスコット型に代表される二重管型噴霧室とに同一のネブライザーを取り付け、信号特性を相互に比較検討した。

Mnの正味の発光強度で代表される感度は二重管型の約1.7倍であったが、ノイズは感度向上を越えて大きくなった。測定信号を10msおきにサンプリングした、300点のデータの相対標準偏差(RSD)は2.6%であり、シグナル/ノイズ比(S/N比)は二重管型の0.6倍に低下した。しかし3秒間の積分測定の繰返精度はRSDで1.0%であり、二重管型噴霧室よりもわずかに劣るだけで、実用上の問題は何もない。この3秒間の積分測定における繰返精度は噴霧室のネブライザー付近の形状により大きな影響を受け、例えば、Fig. 13-2のIに示した上部が円錐形の噴霧室ではゆらぎ(長時間変動)が大きく、RSD値で3%となり実用には耐え得ない精度であったが、IIあるいはIIIに示した上部をやや平らにした噴霧室では3秒間の積分測定におけるRSD値は1%にまで改善された。

本両用型噴霧室では小型の噴霧室を使用しているため、シグナルの応答性は良好であったが、ワンウェイモードにおけるメモリー効果すなわちテーリング現象は二重管型噴霧室よりもかなり大きくなった。この予期しなかったメモリー効果の原因として、噴霧室上部のネブライザー付近に付着した試料溶液の液滴が、噴霧室内壁に沿って流れるバックフローガス[11]によって、ネブライザーノズルに押し寄せられ、吹き飛ばされて再びエーロゾルとなり、ブランク溶液のエーロゾルに混合されてプラズマに導入されるためと考えられる。特に噴霧室内径が小さくなると、バックフローガスの効果は顕著となり、噴霧室上部がブランク溶液の噴霧により完全に洗浄(付着した試料溶液と置換)されるまで、メモリー効果として観測される。しかし実際の測定ではブランク溶液による洗浄、あるいは次に測定する試料の予備噴霧に必要な時間は60秒程度であり、従来の噴霧室に比べるとやや長いものの容認できる範囲であると思われる。

この様に、本両用型噴霧室はワンウェイモードでの使用には、やや短所が見られるものの、ワンウェイ専用に設計された二重管型噴霧室と比較してもほぼ遜色がなく、ワンウェイモードでも日常分析に使用できることが分かった。

再循環モードにおいて特有のメモリー効果、予備噴霧及び溶液蒸発による濃縮の問題を次に検討した。

再循環モードにおいてMn 10 ppm溶液を10分間噴霧した後、2mlのブランク溶液を導入した時のメモリー効果を、洗浄時間を変えて検討した。試料交換の操作は洗浄時間以外は先に述べた操作手順に従い、感度を上げて測定したMnの濃度から、メモリー効果を評価した。1分間の洗浄によりメモリー効果は約0.1%となり、2分間で約0.03%、3分間洗浄では0.01%以下になった。したがって、2分間の洗浄を行うと実用上のメモリー効果はほとんど無視できるが、以後の実験では信頼できる測定値を得るために3分間洗浄を採用した。

試料溶液及び洗浄液に界面活性剤(Triton X-100)を添加しない場合、添加時に比べて10倍以上のメモリー効果が観察されたので、再循環モードにおいては界面活性剤の添加は不可欠であることが分かった。しかし、Triton X-100を臨界ミセル濃度以上の高濃度に添加しても表面張力の変化はほとんどなく、必要以上に高濃度の添加は溶液の粘性を高くするので取り扱いにくだけでなく、噴霧特性に悪影響を与える恐れがある。したがってTriton X-100の添加濃度は臨界ミセル濃度よりやや高い0.05%とした。

界面活性剤を添加し小型噴霧室を直立させたため噴霧室頭頂部を除いて、噴霧室内部の洗浄はかなりすみやかに行われたが、ワンウェイモードにおけるメモリー効果と同様に、ネブライザー付近の洗浄が再循環モードでも問題となった。ネブライザー接続部のシールは特に重要であり、Fig. 13-2のⅡに示した噴霧室では、小さな隙間に染み込んだ試料溶液が3分間の洗浄時間では完全に置換されずに一部残るようであった。そして交換した次の試料を測定している間に徐々に洗い出されてきて、メモリー効果を引き起こすと考えられる。またシール材として使用したテフロンシールテープの厚さが大きいFig. 13-2のⅢの場合、界面活性剤を併用してもその上で液滴ができてしまい、円滑な洗浄が行われにくいようである。噴霧室とネブライザーの隙間はなるべく狭くし(Fig. 13-2のⅣに示す)、必要最少量のパラフィルムとパラフィンを溶かしてシールする方法が最も良いと思われる。

再循環モードにおける第2の問題点は、洗浄後に新しく導入した試料溶液が噴霧室内に残るブランク溶液によって希釈されることである。実際に試料を分析する場合、ブランク溶液による希釈が大きいと測定感度が低下し、希釈効果が少ない場合においてもその影響を再現性良くコントロールできないと、正確な分析値は得られない。従来の再循環噴霧室は実試料分析に応用されていないので、この問題は全く考慮されていないか、または実際に少量の溶液で測定したことにならない非現実的な試料溶液による共洗いによりこの影響を避けている。本両用型噴霧室では先に述べた試料交換操作により試料を導入する場合、キャピラリー内のブランク溶液はアルゴンガスで追い出され、また界面活性剤の添加により噴霧室内壁に付着する大きな液滴もないので、噴霧室内に残るブランク溶液量は 0.2 ml以下と考えられ、2 ml の試料溶液を導入した場合の希釈効果は10%以下であろう。実際の測定に及ぼす影響はこの希釈効果よりも、溶液の蒸発による濃縮効果の方が大きく後述するように内標準法により両効果を併せて補正することにした。

再循環モードを用いたシーケンシャル測定に内標準法を適用するに先立ち、予想しなかった予備噴霧の重要性が指摘された。すなわち、新試料導入直後の測定信号に特異的なゆらぎが観測された。これは噴霧システム内に残存する洗浄溶液と新試料溶液との混合が、試料導入時には完全でないためと考えられる。この過渡的な溶液混合の状況をより明確にするため、新試料と噴霧室内に残るブランク溶液との希釈混合の過程を、新しく導入した2 mlのブランク溶液と噴霧室内壁に残るMn 10 ppm溶液との混合に置き換えて検討した。その時に得られたシグナル変化を Fig. 13-3に示した。溶液を再循環させ始めてから、2分後にはほぼ均一な溶液となっているが、完全な混合、均一化には3分間かかることが Fig. 13-3より読み取ることができる。別に、新試料による共洗いも検討したが、試料の交換時間の短縮にはほとんど効果がなく、試料を無駄に消費するのみであるので、共洗いは均一な希釈混合のためには適切な方法とは言い難い。前述の様に希釈効果は小さく、実際に試料を分析する場合、予備噴霧として1分間、試料溶液を再循環させれば十分であるが、本法では確実な混合のため測定開始前に3分間の予備噴霧を行った。

再循環噴霧室に伴う最後の問題点は蒸発による試料溶液の濃縮である。特にネブライザーガスに乾燥アルゴンを用いたので、溶液量別に信号強度の時間変化として Fig. 13-4に示したようにこの蒸発濃縮の影響は大きい。

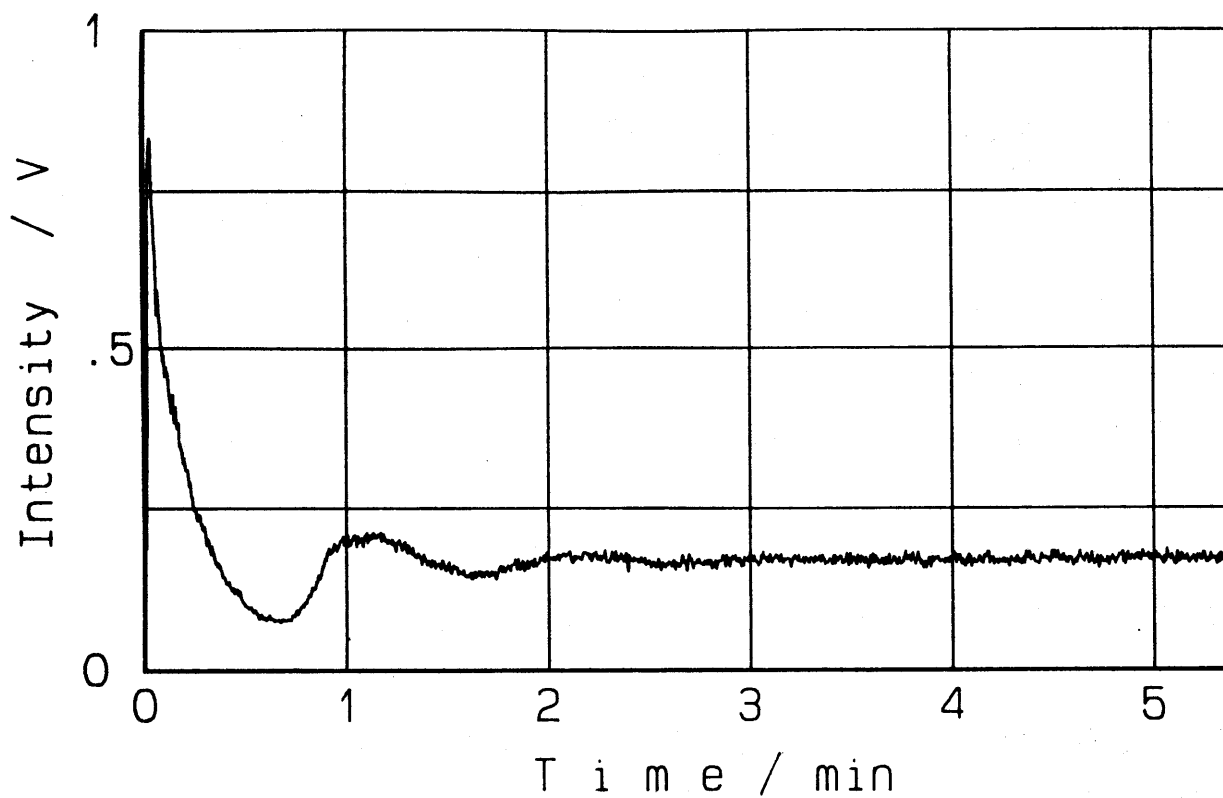


Fig. 1 3-3 Mixing of the solutions in the system at sample exchange

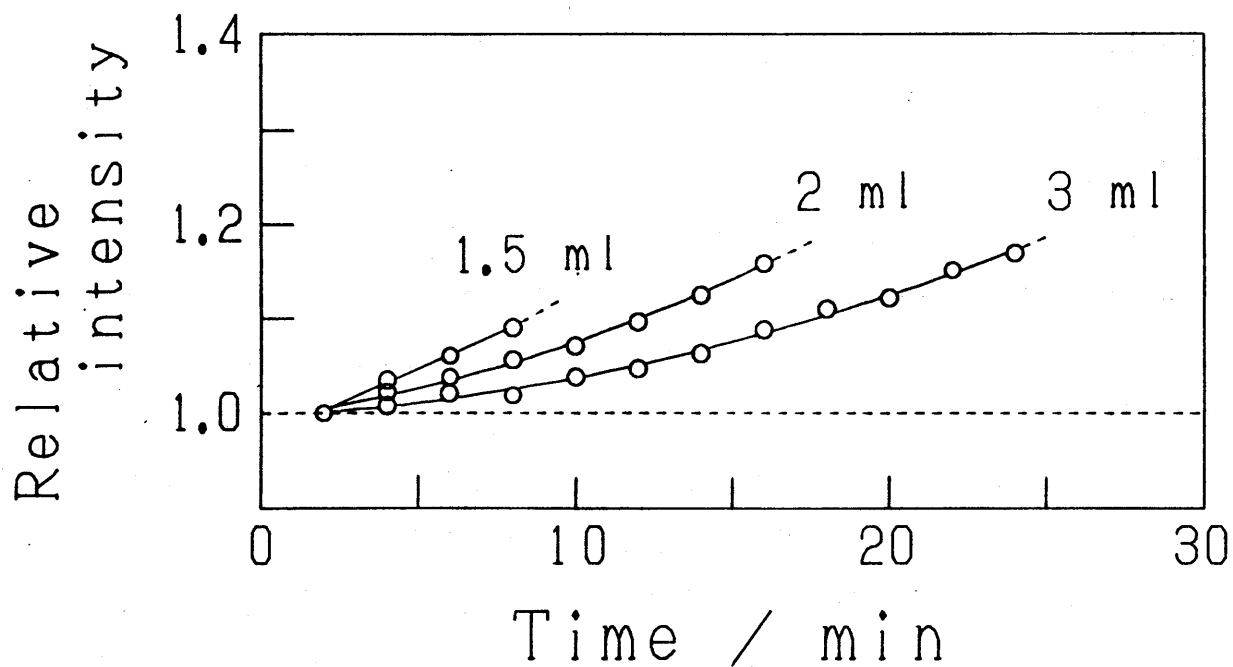


Fig. 1 3-4 Enrichment by evaporation with various sample volumes

なお噴霧持続時間は溶液量 1.5 ml で 12 分, 2 ml で 20 分, 3 ml では 35 分と, 実際のシーケンシャル測定には十分な噴霧時間を持続できた. 蒸発濃縮の影響は前述の希釈による影響よりも大きく, ネブライザーアルゴンガスを加湿して用いたり, あるいは噴霧室を冷却すればこの影響を小さくできるという報告もあるが[7], いずれの場合も完全にはこの影響を抑止できないので, 正確な分析値を得るため内標準法の採用が必要であった.

新しい溶液導入時の希釈とその後の蒸発濃縮は, 実際に試料を分析する際, 障害となるが, 試料溶液量や噴霧室に残るブランク溶液量を一定とし, 希釈と濃縮過程における再現性を保証できるならば, これらの問題点は克服される. 第 12 章で述べた交換型噴霧室では残存する溶液量は皆無であり, 新しい試料溶液量は容易に一定にできるので, 標準溶液と試料溶液とを同じ予備噴霧時間で測定し, 蒸発濃縮の影響を避けた. この方法は一定の操作により多数の試料を測定する日常分析では問題はないが, 全く未知の試料を測定する時, スペクトル干渉の有無などを確認しそのまま測定する場合も考えられ, 予備噴霧時間が変わる事態に相当するので, 正確な分析値が得られなくなる. また, 本両用型噴霧室では残存するブランク溶液と新しく導入した試料溶液との量を一定に保つのは非常に面倒である. したがって内標準法による希釈及び濃縮の影響の補正を試みた.

Zicai と Barnes[5] が示唆した様に, デュアルチャンネルの装置による内標準の同時測定は正確度ばかりでなく精度も向上できるので, 最も望ましい測定法であるが, シーケンシャル測定においても内標準元素を測定元素群に組み込みその有効性を検討した. さらに, 両用型噴霧室の特長を活用し, 検量線作成用の標準溶液は操作がより簡便なワンウェイモードで, 試料溶液のみその消費量を抑えるために再循環モードで測定した.

シーケンシャル測定(波長)順に並べた 10 元素の分析例を Table 13-1 に示した. 積分時間は 3 秒とし, 内標準法を前提としてバックグラウンド補正を行った. 各元素 20 ppm 共存, 及び 1 ppm 共存の標準溶液をワンウェイモードで測定し, 検量線を作成した. 次いで試料に見立てて各元素を 10 ppm 共存させた溶液 3 ml を, 再循環モードで噴霧したまま, 6 分おきに 4 回, 繰り返し測定した. 内標準として Y と Be をすべての溶液に 20 ppm 添加し, Y は Cu と Ca の間で, Be は Pb と Fe の間で測定した.

各分析元素は 3 通りの計算法により定量し, それぞれの場合の正確度を Table 13-1 にまとめた. 検量線は蒸発濃縮の起こらないワンウェイモードで測定しているので, 内標準を用いない場合は測定を重ねるごとに濃縮のため高い値が得られた. Y のみを内標準と

して用いた場合、蒸発濃縮の影響は十分補正され、測定が長時間に渡っても、ほぼ一定の正確度が得られた。しかし、各測定 (Run) で元素の測定順に見ると測定後半の元素ほど高い値が得られ、蒸発濃縮の影響は1回の測定つまり6分の間でも無視できず、補正はまだ完全ではないことが分かる。内標準としてYを前半のCuからMnまで、Beを後半のMgからFeまでの補正に用いた場合、ほぼ正確な値が得られ、また各元素の精度も満足

Table 13-1 Influence of gradual enrichment on accuracy(%) and its elimination in the successive 4 measurements with a 3-ml sample.

Run (nm) Order	----Y-----a					-----Be---b					Average±S. D.
	Cu	Ca	Al	Co	Mn	Mg	P	Zn	Pb	Fe	
	x 1	x 1	x 1	x 2	x 2	x 2	x 3	x 3	x 3	x 3	
Without internal standard											
1	99.0	102.0	101.5	102.2	100.7	102.9	101.3	102.4	101.5	102.8	101.6 ±1.1
2	104.4	106.0	104.5	105.0	105.0	106.4	104.9	105.8	105.8	109.1	105.7 ±1.3
3	107.2	110.9	108.9	110.4	110.8	111.4	110.9	112.2	111.6	112.0	110.6 ±1.5
4	114.3	117.5	117.0	116.0	118.2	119.0	116.9	118.5	116.4	119.0	117.3 ±1.4
With internal standard using Y for all elements											
1	100.3	103.4	102.8	103.6	102.1	104.3	102.6	103.8	102.8	104.2	103.0 ±1.1
2	101.6	103.1	101.8	102.1	102.1	103.5	102.1	102.9	102.9	106.1	102.8 ±1.3
3	100.8	104.2	102.4	103.8	104.2	104.7	104.3	105.5	105.0	105.2	104.0 ±1.4
4	101.2	104.0	103.5	102.6	104.6	105.2	103.5	104.9	103.0	105.3	103.8 ±1.2
Ave.	101.0	103.7	102.6	103.0	103.2	104.4	103.1	104.3	103.5	105.2	
S. D.	0.6	0.5	0.7	0.8	1.3	0.7	1.0	1.2	1.0	0.8	
With internal standard using Y for from Cu to Mn and Be for from Mg to Fe											
1	100.3	103.4	102.8	103.6	102.1	101.6	100.0	101.2	100.2	101.5	101.7 ±1.2
2	101.6	103.1	101.8	102.1	102.1	99.9	98.6	99.4	99.4	102.5	101.1 ±1.5
3	100.8	104.2	102.4	103.8	104.2	99.6	99.2	100.4	99.9	100.1	101.5 ±1.9
4	101.2	104.0	103.5	102.6	104.6	100.4	98.8	100.1	98.3	100.5	101.4 ±2.1
Av.	101.0	103.7	102.6	103.0	103.2	100.4	99.2	100.2	99.5	101.1	101.4 ±1.7
S. D.	0.6	0.5	0.7	0.8	1.3	0.9	0.6	0.7	0.8	1.1	

a, 20 ppm of Y was measured at 371.0 x1 nm;

b, 20 ppm of Be was measured at 234.9 x3 nm;

Measurement(Run) was carried out at 6 min intervals.

For calibration, 1 and 20 ppm standard was measured with one-way mode.

As a sample, 10 ppm solution was measured with recycle mode.

Integration time was 3 s. Background was corrected for all measurements.

できるものであった。試料溶液量 1.5 ml では 1 回の測定, 2 ml では 2 回の繰り返し測定に対して同様の検討を行い, その結果を Table 13-2 にまとめた。溶液量及び測定開始時刻に依らず, シーケンシャル測定に組み込んだ 2 あるいはそれ以上の内標準により, 蒸発濃縮の影響は十分補正できることが Tables 13-1 & -2 の結果から分かった。したがって, 実試料分析の場合, 試料溶液量や測定開始時刻などの測定条件を一定とする必要はなく, それだけ測定操作は簡便となり, 全く未知の試料を分析する時には, 測定前にスペクトル干渉の有無など測定条件の確認をすることも可能である。さらに, 検量線を作成するための標準溶液の測定には, 試料交換のより迅速なワンウェイモードを利用できるので, 全測定時間を短縮できる。

Table 13-2 Accuracy(%) in the measurements with a 1.5- & 2-ml samples

Volume & run (nm)	Y-----a									Be---b		
Order	Cu	Ca	Al	Co	Mn	Mg	P	Zn	Pb	Fe	Average	±S. D.
	324.8	393.4	396.2	238.9	257.6	279.6	213.6	213.9	220.4	238.2		
	x 1	x 1	x 1	x 2	x 2	x 2	x 3	x 3	x 3	x 3		
1.5 ml	101.1	105.6	101.5	105.3	106.1	103.3	99.0	101.0	100.3	103.2	102.6	±2.3
2 ml-1	101.7	104.3	103.3	99.6	99.7	101.3	97.9	98.8	95.8	99.8	100.2	±2.4
-2	100.1	96.9	96.4	101.3	99.3	104.9	105.4	104.8	102.7	104.4	101.6	±3.2
Average ^c	101.0	103.1	101.7	102.6	102.6	101.6	99.8	100.8	99.5	101.7	101.4	±2.3
St. Dev.	0.6	2.8	2.4	1.9	2.5	1.9	2.5	1.9	2.1	1.7		

a & b, See footnote in Table 13-1.

c, The data of 3-ml sample listed in Table 13-1 were included.

Measurement was carried out in the same manner as in Table 13-1

13.4 実試料分析

本両用型噴霧室を内標準法と組み合わせて NIES-CRMs No. 1 Pepperbush, No. 6 Mussel 及び No. 7 Tea Leaves と NIST-SRM 1577 Bovine Liver 中の Cu, Ca, Al, Zn, Mn, Mg, P 及び Fe の定量に応用した。試料 100 mg を第 9 章で用いた電子レンジ加熱により酸分解したが[12], 電子レンジの 2 回目の加熱時間は 9 分とした。測定用試料溶液として最終的に 10 g の 0.05% の Triton X-100 を含む 0.1 mol/l 硝酸溶液に溶解した。

この試料溶液から約 2 ml を測定に用いた。検量線作成用の標準溶液は予想される試料溶液中の元素濃度の約 0.5 倍及び約 1.5 倍となるように調製した。5 回の繰返分析の結果を測定波長と共に Table 13-3 にまとめた。内標準元素として各 20 ppm Y と Be を用い、Be は 2 次線でも測定してシーケンシャル測定を 3 つのグループ、つまり Cu - (Y) - Ca - Al, Ca - Zn - (Be) - Mn - Mg 及び P - Zn - (Be) - Fe に分けて補正した。

Pepperbush と Tea Leaves は Ca 濃度が高いため、2 点で作成した検量線の高濃度域における湾曲を考慮し、低感度の分析線でも測定した。また Zn は 213.856 nm の 2 次線と 3 次線の両方で測定し、他の元素に見立てた。

分析結果は Pepperbush 中の Ca を除いて保証値と良好な一致を示した。Pepperbush 中の Ca は濃度が高いために低感度の分析線でさえも検量線の湾曲により保証値より高い分析値が得られた。Pepperbush と Tea Leaves 中の Al は第 9 章[12]及び第 12 章[8]での分析結果よりも高い分析値が得られ、Tea Leaves では保証値とも一致した。今回、酸分解時の加熱時間を長くしたので試料分解が完全に行われたためと思われる。全体として、正確で再現性の良い分析結果が 2 ml かそれ以下の試料溶液を用いても容易に得られることが分かる。今回は 10 元素の定量に応用したが、溶液量 2 ml での噴霧持続時間は 20 分間であるから 20 元素あるいはそれ以上の定量は十分可能である。

本両用型噴霧室は再循環、ワンウェイ両モードとも専用に設計された噴霧室と比べて、試料交換時間などにやや妥協を強いられるものの、日常的な使用には満足できる性能を示し、また再循環モードでは内標準法により、従来補正困難であった試料溶液の蒸発濃縮の影響を容易に克服することができた。本噴霧システムを専用に設計された噴霧室と比較すると、噴霧モードを随時選択できる点、汎用性が高く、本システムの最大の長所である。さらに、再循環モードは分析に供試できる試料の量が限られた場合、シーケンシャル多元素分析はもちろん、定性分析や未知試料の測定条件の予備的検討（測定波長の選択、バックグラウンド補正ポイントの選定など）に特に有用である。

Table 1 3-3 Analytical results for biological samples / ppm

	-----Y-----a			-----Be x2	
(nm)	Cu 324. 8x1	Ca 393. 4x1	Al 396. 2x1	Ca 422. 7x1	Zn 213. 9x2
NIES-CRM No. 1					
Pepperbush	12. 3 ± 0. 4	16100±300	578±22	14800±200	354 ± 3
Certified	12 ± 1	13800±700	---	13800±700	340 ± 20
NIES-CRM No. 6					
Mussel	5. 1 ± 0. 3	1310± 20	265± 6	---	112 ± 2
Certified	4. 9 ± 0. 3	1300±100	(220)	1300±100	106 ± 6
NIES-CRM No. 7					
Tea Leaves	6. 7± 0. 1	3100± 70	762± 9	3120± 30	33. 4± 1. 2
Certified	7. 0± 0. 3	3200±120	775±20	3200±120	33 ± 3
NIST-SRM 1577					
Bovine Liver	186 ± 3	120± 3	<3	---	136 ± 2
Certified	193 ± 10	124± 6	16±14	124± 6	130 ± 13

a-c, Internal standard

a, 20 ppm of Y (371. 0 x1 nm) was used for Cu, Ca(396nm) and Al

b, 20 ppm of Be (234. 9 x2 nm) was used for Ca(422nm), Zn(x2), Mn and Mg

c, 20 ppm of Be (234. 9 x3 nm) was used for P, Zn(x3) and Fe

Integration time was 3 s. Background was corrected for all measurements

Number of analysis was 5.

1 3. 5 参考文献

1. J. W. Novak, Jr., D. E. Lillie, A. W. Boorn and R. F. Browner,
Anal. Chem., 52, 576 (1980).
2. P. Hulmston, Analyst, 108, 166 (1983).
3. Z. Z. He and R. M. Barnes, Spectrochim. Acta, 40B, 11 (1985).
4. P. A. Vieira, Z. Z. He, S. K. Chan and A. Montaser,
Appli. Spectrosc., 40, 1141 (1986).
5. C. Zicai and R. M. Barnes, Spectrochim. Acta, 41B, 979 (1986).
6. K. Kato and K. Takashima, Anal. Sci., 5, 151 (1989).
7. L. K. Olson, J. A. Caruso, J. T. Creed, K. A. Wolnik and F. L. Fricke,
Appli. Spectrosc., 44, 716 (1990).

-----b		-----Be x3-----c		
Mn	Mg	P	Zn	Fe
257. 6x2	279. 6x2	213. 6x3	213. 9x3	238. 2x3
2170 ± 10	4070± 40	1060± 10	353 ± 7	213± 5
2030 ±170	4080±200	(1100)	340 ±20	205±17
16. 1± 0. 3	2100± 50	7910± 110	111 ± 1	162± 4
16. 3± 1. 2	2100±100	(7700)	106 ± 6	158± 8
686 ± 18	1490± 20	3620± 90	33. 4± 1. 0	102± 4
700 ± 25	1530± 60	(3700)	33 ± 3	---
10. 3± 0. 1	602± 9	11900± 140	135 ± 2	259± 3
10. 3± 1. 0	604± 9	11300±1200	130 ±13	268± 8

8. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida and G. Nakagawa,
J. Anal. At. Spectrom., 5, in press (1990).
9. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida and G. Nakagawa,
J. Anal. At. Spectrom., 5, 307 (1990).
10. H. Isoyama, T. Uchida, T. Niwa, C. Iida and G. Nakagawa,
J. Anal. At. Spectrom., 4, 351 (1989).
11. B. L. Sharp, J. Anal. At. Spectrom., 3, 613 (1988).
12. H. Isoyama, T. Uchida, K. Oguchi, C. Iida and G. Nakagawa,
Anal. Sci., 6, 385 (1990).

第14章 結 言

原子スペクトル分析により微量試料中の微量元素を簡便迅速に定量することを目的として、前処理としての試料分解及び試料溶液と標準溶液の調製、測定時に消費される試料溶液の微量化、そして測定後のデータ処理におけるパーソナルコンピュータの活用について検討を行った。特に試料溶液の消費量を削減するため、微量溶液を断続的に噴霧する“一滴法”原子吸光法（AAS法）における測定法の改良と、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法（ICP-AES法）における装置の改良を重点的に行った。その際アナログ／デジタルコンバーター（A/Dコンバーター）を用いて測定信号を高速デジタル記録し、詳細な信号波形を含むデータを、処理目的あるいは信号の特性に合わせて作成したプログラムにより解析し、いろいろな角度から評価・検討した。さらに実際の試料の分析に応用し、改良点の有用性を検証すると共に、良好な分析結果が得られることを明らかにした。

少量の溶液でも正確かつ高精度な溶液調製ができる重量基準法の標準添加法への適用を試みた。標準添加列の試料溶液個々に希釈率補正を加えると、試料溶液の分取量、標準溶液の添加量、最終溶液量を正確に一定にする必要はなく、従来の容量基準法と同様に標準添加法を適用できることを明らかにした。重量基準による標準添加法では従来以上に計算は面倒となるが、パーソナルコンピュータを活用し迅速に処理できた。この方法は多量の試料溶液を必要とした従来の容量基準による標準添加法の欠点を克服することができ、一滴法AAS法、一滴法ICP-AES法、フローインジェクション分析法など、少ない溶液量で測定ができる分析法と組み合わせ、より微量試料の分析に有効である。

一滴法フレームAAS法をCuをジチゾン錯体として抽出した四塩化炭素溶液に適用し、溶媒によるフレームの安定性への悪影響と有害物質の発生を最小限にできること、さらに水溶液に比べてより高感度、高精度の測定が僅か40 μ lの微量溶液で可能であることを示した。空気-アセチレンフレームに四塩化炭素を導入するとフレーム温度が一時的に低下し、セルフ・ダンピング効果を引き起こす結果、この顕著な高精度化が得られることを高速デジタル信号記録システムを用いて時間分解能をあげた信号波形とフレーム温度の測定から明らかにした。本法では目的元素を溶媒抽出により試料マトリックスから分離す

る際、より微量の溶液で測定ができるため、高倍率の前濃縮が可能となり微量試料中の微量元素の定量には有効である。

一滴法測定において測定信号のピーク面積は注入した溶液中の目的元素の絶対量に比例することを応用し、試料溶液注入量とそれに対応する積分時間を適宜増減することにより、あらかじめ設定した検量線の適用濃度範囲を高、低両濃度領域に拡大することを試みた。検量線の直線濃度領域の狭いAAS法では実試料分析の時、標準溶液の濃度範囲をはずれる試料がしばしば含まれるが、この測定法により検量線をそのまま高低両濃度域に約1桁拡張して適用でき、しかも実用上、十分な正確さと測定精度が得られることを示した。この方法は多くの試料を測定する日常分析では特に有用である。

一滴法ICP-AES測定において、分光器の光軸に挿入した振動石英板により150msおきに目的元素とバックグラウンドの発光強度を交互に測定し、バックグラウンドを自動的に補正する、時分割方式バックグラウンド補正システムを開発した。この補正方式で石英板の振動数すなわち測定信号のサンプリング（補正）周波数は、測定精度を左右する重要なファクターである。一滴法ICP-AES法の測定信号をA/Dコンバーターを用いて高速デジタル記録し、このシグナルを用いたシミュレーションによって、開発した補正システムの補正周波数の妥当性を検証した。この補正システムによれば、従来の補正方式に比べて半分の溶液量で一滴法測定ができ、微量試料の分析には有用である。

市販のICP-AES装置は大型噴霧室を備えているため、測定信号の応答速度が遅く、より少量の溶液で高感度かつ高精度な一滴法測定は不可能であったが、これを可能にするために噴霧室の小型化を検討した。各種の寸法の噴霧室により得られた測定信号の特性を高速デジタル信号記録システムを用い、得られたシグナルを解析して評価・検討した。その結果、クロスフローネブライザーを使用する時は、内径1.8cm、長さ5cmの円筒型噴霧室が、同軸ネブライザーの場合は、内径2.2cm、長さ10cmの噴霧室が一滴法だけでなく通常の連続噴霧測定においても、良好な感度と精度を与えることが分かった。市販装置に付属する噴霧室で実用的な感度と精度を得るために、100～300 μ lの試料溶液を必要とした一滴法測定が、これらの小型噴霧室により僅か50 μ lの試料溶液を用いても従来以上に高精度で行えることを明らかにした。

時分割方式バックグラウンド補正システムと小型噴霧室を併用し、50 μ lの微量溶液を用いる一滴法ICP-AES法により、標準生体試料中の微量元素を定量した。新たに

開発したマイクロ波加熱用テフロン密閉容器を用いて試料を迅速に分解し、さらに分解後の内容物の蒸発乾固にも新開発の器具を用いて外部汚染を極力防止し、試料調製から最終測定までを含めたトータルな分析法として検討した。得られた分析値は保証値あるいは参考値と良く一致し、溶液量50 μl を用いても、2 mlの溶液を消費する従来の連続噴霧法とまったく同等の測定精度であった。また小型噴霧室を連続噴霧測定で使用し、蛇紋岩中の微量元素の定量に応用し、分析結果も良好であった。

ICP-AES法と電熱気化方式の試料導入装置を組み合わせ、従来のネブライザーによる試料導入方式に比べて、感度と検出限界を10倍以上に向上させることができたが、検量線による直接測定では試料中の共存元素によるマトリックス干渉を回避できなかった。電熱気化装置の黒鉛炉内において直接標準添加を行い、さらにマトリックスモディファイヤー（マトリックス修飾あるいは修正剤）として30 mmol/lのリン酸二水素アンモニウムを併用して、複雑な組成をもつ試料中の微量元素も正確かつ容易に定量できる分析法を確立した。電熱気化-ICP-AES法により多様な試料中の多くの極微量元素を定量する場合、この方法は不可欠であると思われる。また電熱気化方式においては測定信号の波形は重要な種々の情報をもっているので、通常の測定においても信号を高速デジタル記録し、シグナルを常にモニターする必要があることも分かった。

ICP-AES法においてネブライザーによる試料導入方式（ワンウェイ噴霧方式）では、噴霧された溶液のうちプラズマに到達し測定に直接有効であるのは5%以下であり、残りの溶液はドレインとして捨てられている。このドレインを再噴霧する再循環噴霧方式では噴霧室に基づくメモリー効果が大きくこれまでまったく実用にならなかった。新たに交換型噴霧室を備える再循環システムを開発し、迅速な試料交換と0.01%以下のメモリー効果を達成し、実試料分析にも容易に応用できることを示した。別にワンウェイ噴霧方式と再循環噴霧方式の両方式を随時切り換えて兼用できる両用噴霧システムも開発し、再循環噴霧室の汎用性をより高いものにした。これらの再循環噴霧システムにより、従来ワンウェイ方式では20～30 mlもの試料溶液を消費していた20元素のシーケンシャル多元素分析が、わずか2 mlの試料溶液で行うことができた。またこれらの噴霧室の感度及び精度は市販の噴霧室と同等かそれ以上であることを、高速デジタル信号記録システムを用いたシグナルの解析により検証した。両用型噴霧システムを再循環モードで用いる際、

内標準法の使用は不可欠であるが、面倒な計算にはパーソナルコンピューターを活用し、測定操作の迅速性をそこなわずに、最終的な分析結果をまとめるまでの全操作を簡便迅速に行うことができた。これらの再循環噴霧システムは微量試料中の多元素分析には非常に有効であり、日常分析にこのまま適用できる。

最後にハードウェア、ソフトウェアを含めてこの高速デジタル信号記録システムは機動性が高く様々な分析装置へ直接適用することが容易にできる。吸光光度法、AAS法、ICP-AES法などの分光分析に限らず、機器分析法はますます多様化した分析される試料と目的元素に合わせて適切な分析法が選択されなければならないが、いずれの場合も得られる測定値だけでなく、測定信号そのものを詳細に検討し適切に評価することは重要であると思われる。

謝 辞

本研究に適切な御指導と御鞭撻を賜りました名古屋工業大学 中川元吉教授に深く感謝致します。また本研究を遂行するにあたり、数々の有益な御教示と御助言をいただいた名古屋工業大学名誉教授 飯田忠三先生、及び名古屋工業大学 和田弘子教授、後藤敬典教授、小島 功助教授、内田哲男助教授、さらに京都大学 巽 好幸助教授に感謝の意を表します。

本研究で開発した時分割バックグラウンド補正装置を制作し、電熱気化試料導入装置を貸与していただいた日本ジャーレル・アッシュ社 浜田節夫、俣野陽一、大江俊彦の各氏、噴霧室を製作していただいた名古屋工業試験所 榊原俊作氏、及びコンピュータープログラム作成に適切な御助言をいただいた名古屋工業大学 磯兼雄一郎助手に感謝致します。

最後に各種の実験に協力してくださった岩田 弘、中島直樹、立松満理子、丹羽高師、小口京子、奥山修司、竹内正明の各氏に深謝いたします。

1. 後藤敬典, 岩田 弘, 磯山博文, 内田哲男, 飯田忠三 第2章
「F F T信号解析装置の製作と1滴法I C Pへの応用」
名古屋工業大学学報, Vol. 38, 119-123 (1986).
2. 内田哲男, 磯山博文, 小島 功, 飯田忠三 第3章
「重量による標準添加法とその応用」
分析化学, Vol. 36, 23-26 (1987).
3. I. Kojima, N. Nakashima, H. Isoyama, T. Uchida and C. Iida 第4章
「Determination of Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry
Using Discrete Nebulisation of a Carbon Tetrachloride Extract」
Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 3, 583-586 (1988).
4. 内田哲男, 磯山博文, 立松満理子, 小島 功, 飯田忠三, 後藤敬典, 松原道夫 第5章
「フレイム原子吸光法における絶対量測定への応用」
——検量線の適用濃度範囲の拡大——
分析化学, Vol. 37, T232-T237 (1988).
5. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida, G. Nakagawa, Y. Matano, T. Ooe, 第6章
S. Hamada, H. Iwata and K. Goto
「Time-sharing Background Correction System for Single Channel
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with
Discrete Nebulization Technique」
Analytical Sciences, Vol. 5, 49-53 (1989).

6. H. Isoyama, T. Uchida, T. Niwa, C. Iida and G. Nakagawa 第7章
「Small Spray Chamber for Inductively Coupled Plasma Atomic
Emission Spectrometry and its Evaluation by a Digital Signal
Sampling Technique」
Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 4, 351-355 (1989).
7. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida and G. Nakagawa 第8章
「Small Spray Chamber With a Concentric Nebuliser for Inductively
Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry」
Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 5, 307-310 (1990).
8. H. Isoyama, T. Uchida, K. Oguchi, C. Iida and G. Nakagawa 第9章
「Determination of Trace Metals in Biological Samples by
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
with Discrete Nebulization after Microwave Decomposition」
Analytical Sciences, Vol. 6, 385-388 (1990).
9. Y. Tatsumi and H. Isoyama 第10章
「Transportation of Beryllium with H₂O at High Pressures:
Implication for Magma Genesis in Subduction Zones」
Geophysical Research Letters, Vol. 15, 180-183 (1988).
10. H. Isoyama, S. Okuyama, T. Uchida, M. Takeuchi, C. Iida and G. Nakagawa 第11章
「In-Furnace Standard Addition Method for the Determination of
Trace Metals in Biological Samples by Electrothermal Vaporization-
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry」
Analytical Sciences, Vol. 6, 555-560 (1990).

11. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida and G. Nakagawa 第 1 2 章
「Recycling Nebulisation System With Exchangeable Spray Chamber
for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry」
Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol.5, 365-369 (1990).
12. H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida and G. Nakagawa 第 1 3 章
「Recycling/One-way Dual-Mode Nebulization System for
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry」
Analytical Sciences, in press.