

誘導結合プラズマ発光分析法による岩石中の多元素同時定量

今井 登*

IMAI, N. (1986) Multielement determination of rocks by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 37(10), p. 515-523.

Abstract : A simple and rapid method for the determination of eighteen elements (Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Al, Ti, P, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn) in silicate rocks by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry was studied.

The silicate samples were decomposed in teflon beakers with the mixed acids of HNO₃, HClO₄, and HF. The decomposed samples were evaporated to dryness on a hot plate and dissolved by (1+1) HCl.

Operating conditions of ICP spectrometer were determined experimentally. For the analysis of minor elements the spectral interferences from coexisting major elements were measured and corrected using interference coefficient for each element. GSJ geochemical reference rocks were analysed for the eighteen elements. Analytical results were in good agreement with recommended values and analytical precisions were within 3% (CV) in most cases.

1. 緒 言

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法は高感度で干渉が少なく, 多数の元素を同時に定量できるというすぐれた特性を持つ。特に定量できるダイナミックレンジが広い。そのため, 主成分から微量成分まで存在度が大きく異なる多数の元素を一度に分析する場合は特に利用価値が高い。

本研究では地球化学図作成のための作業のように多数の試料を迅速に分析する場合の基礎的条件を検討するため, 試料の分解法及び測定における最適条件を求め, 地質調査所より発行されている 8 個の標準岩石の主成分から微量成分までの 18 元素の同時定量を行い, その精度, 信頼性, 迅速性を確かめた。従来の ICP によるケイ酸塩岩石の分析の研究に比べて本研究で用いた装置は分解能が大きく向上しており, 従って干渉が非常に少なく正確な分析値が得られた。また特に微量元素を分析する場合の主成分からの干渉について詳細に検討を行い, バックグラウンド補正の位置を適切に選ぶことにより, 多くの場合干渉が除けることを示した。

2. 実 験

2.1 装置と測定条件

ICP 発光分析装置は逐次波長走査型のセイコー電子

工業社製 SPS-1200 を用いた。分光器は焦点距離 1 m のツェルニターナ型のモノクロメーターに刻線数 3600 本/mm の回折格子を使用した。測定条件を第 1 表に示し, 第 2 表に本実験で用いた分析波長を示した。測定条件は後述するような種々の条件を考慮して決定し, 分析波長は SB (シグナル / バックグラウンド) 比と分光干渉を考慮して決定した。例えば Ca と Mg は感度が高すぎて測定レンジに入らないため感度の低い分析線を用いた。また Na と K は分光器の測定可能範囲 (190-500 nm) に入るように分析線を決定した。他の元素は SB 比が最高で干渉の小さい分析線を選んだ。

2.2 試 薬

和光純薬製原子吸光分析用金属標準液 (1000ppm) を希釈して用いた。リンの 1000 ppm の標準溶液はリン酸二

第 1 表 測定条件
Operating conditions.

Frequency	27.12 MHz
Power	1.3 kW
Ar flow rate	
Coolant gas	16 l/min
Auxiliary gas	0.5 l/min
Carrier gas	0.55 l/min
Observation height	10 mm

* 技術部

アンモニウム (関東化学製特級) 0.462 g を水に溶かして 100 ml として作成した。塩酸, 硝酸, 過塩素酸, フッ化水素酸は試薬特級を用いた。

2.3 試料の分解法

岩石の分解法としては, 各種の酸の組合せによる酸分解法 (原口ほか, 1985) とアルカリ溶融法 (FLOYD *et al.*, 1980) およびテフロン密封容器による分解法がある (内田ほか, 1984)。アルカリ溶融法は分解液中の高濃度の塩類が, 測定においてネブライザーの目づまりや溶液の粘度の変化等の大きな影響を与えることが多く注意が必要である。一方テフロン密封容器による分解法は迅速性に欠け多数の試料処理には不便である。簡便で迅速な分析法とするために, ここでは硝酸—過塩素酸—フッ化水素酸を用いる酸分解法を検討した。

後述の測定値に対する酸濃度の影響を考慮し, 試料の分解手順は以下のように設定した。

試料 0.2 g をテフロンピーカーにとり, 硝酸 4 ml, 過塩素酸 3 ml, フッ化水素酸 5 ml を加える。30 分以上静置した後ホットプレート上 (200°C 以下) で加熱分解し蒸発乾固する。(1+1)塩酸 6 ml を加えて加温溶解しメスフラスコに移し入れ, 水で 100 ml に定容する。

3. 結果と考察

3.1 ICP プラズマの安定性

プラズマの点灯後, 目的元素の波長および強度が安定するまでには一定の時間が必要である。ここでは Zn の 213.856 nm の分析線について点灯後波長と強度の経時

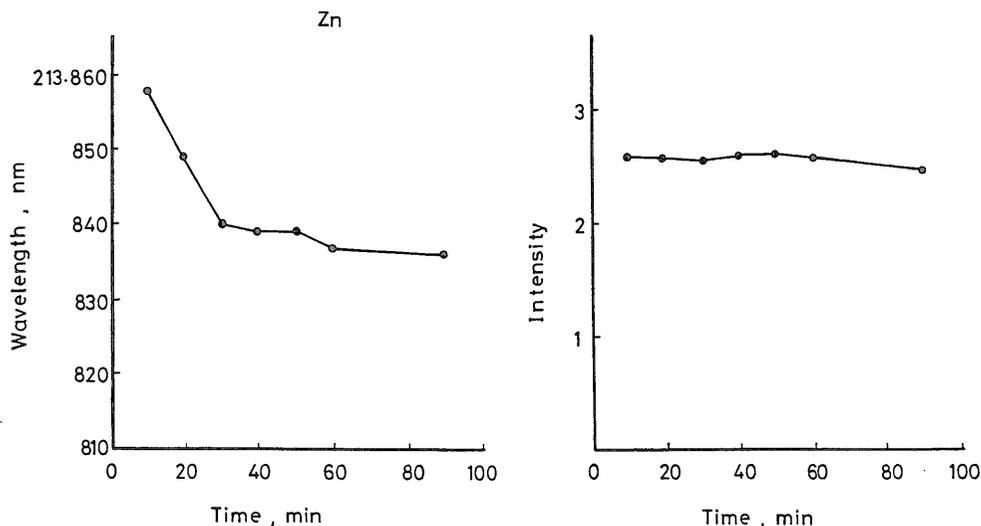
変化を測定し, 第 1 図に示した。波長は一定方向にドリフトし安定するまでに最低 30 分以上必要であった。強度については大きな変動は見られなかった。

3.2 酸の影響

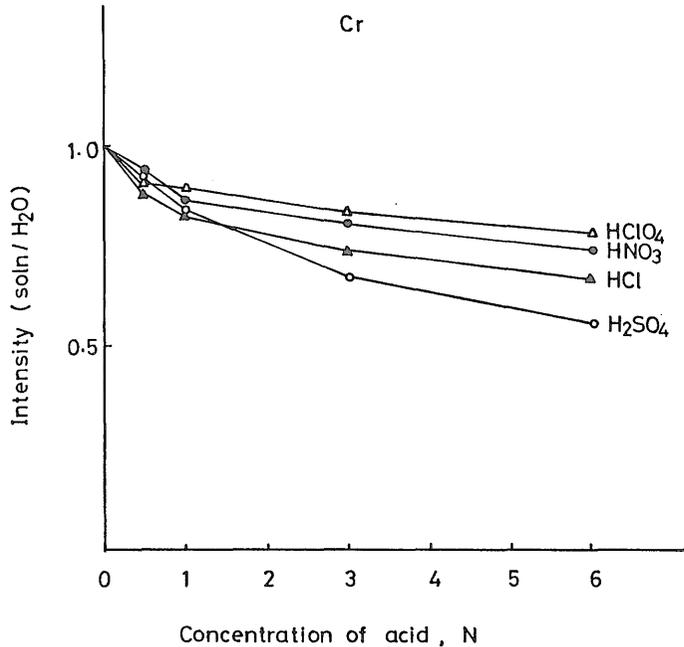
ICP では 1 l/min 以下のキャリアーガス流量で微細な霧を作るため非常に細い毛細管と噴出間隙 (0.3 mm) のネブライザーを用いる。従って試料の吸い上げ量は溶液の粘性によって大きな影響を受け, プラズマ中に導入される元素の量が変化し発光強度も大きく変わることが知られている (GREENFIELD *et al.*, 1976; 高橋・村山, 1983)。溶液の粘性を変える要因の一つに酸の濃度差が考えられる。第 2 図に Cr の 267.716 nm の分析線について, 塩酸, 硝酸, 過塩素酸, 硫酸の 4 種類の酸の濃度を変えた時の強度変化を示す。この図から明らかなように酸の濃度が大きくなると強度は急激に下がり, 6N 付近では 60-70% になる。4 種類の中では硫酸を用いた時の強度の低下が一番大きく, 硫酸を用いる場合や他の酸でも高濃度で用いる場合は, 標準と実際の試料で酸の濃度を正確に合わせる事が重要となる。本研究で設定した濃度は塩酸 0.36N である。

3.3 測光高さ位置

分析を行う時に ICP プラズマ中で最も分析に適当な位置が各元素ごとに存在する (BOUMANS and BOER, 1972; 不破・原口, 1980)。その最適位置を知るために各元素ごとの ICP プラズマの縦方向の強度分布と SB 比を測定し, 第 3 図と第 4 図に示した。強度分布については明瞭な最大値が 5-10 mm に存在するのが Fe, Pb,

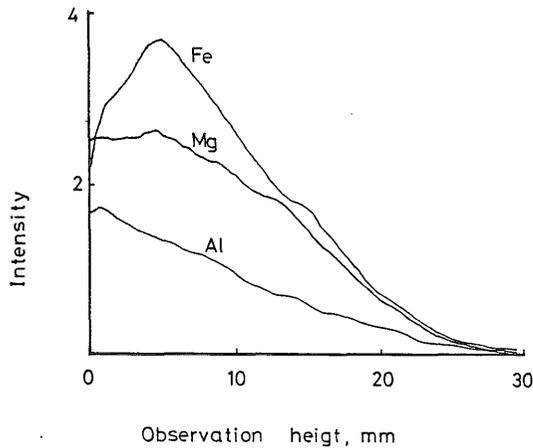


第 1 図 始動後の Zn (213.856 nm) のピーク波長と強度の変化
Variation of wavelength and intensity at the same measuring point of Zn (213.856 nm) line with the lapse of time after ignition of plasma.

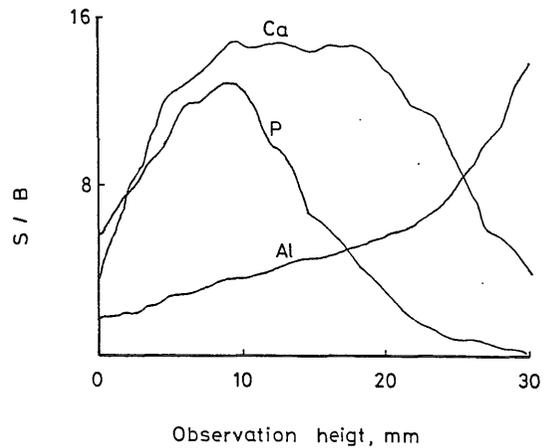


第2図 酸の影響

Effect of the concentration of four acids on line intensity.



第3図 測光高さ位置による発光強度の変化
Spectral line intensities for Fe, Mg and Al as
a function of observation height above coil.



第4図 測光高さ位置によるSB比の変化
Signal/background ratios for Ca, P and Al as
a function of observation height above coil.

P, Ni, Mn, Cr, Ca, Ti, V, Sr, Co, Znである。これに対して高さが上がるにつれてなだらかに強度が低下するのが Mg, Cu, Ba であり、急激に低下するのが Al, Na, K である。しかしながら強度が最大の位置が必ずしも分析に最適な位置とは限らない。それは強度の変化とともにバックグラウンドも変化するため、実際はこの信号とバックグラウンドの比が最適な位置を考える上で重要となる

(平田, 1984)。第4図に示したのがSB比の縦方向の分布で、10-20 mmの広い範囲で最大を示すのが Ca, V, Co, Fe, Cr, Mn, Mg, Na, Ti であり、5-10 mmの低い位置で最大となるのが P, Pb, Zn, Ni である。一方最大値を示さず右上りの曲線となるのが Al, Sr, Cu, Ba, K で高さが高いほどSB比がよくなる。これらの実験結果を総合的に勘案し、共通の最適測光位置として10 mmを

実際の分析に採用した。

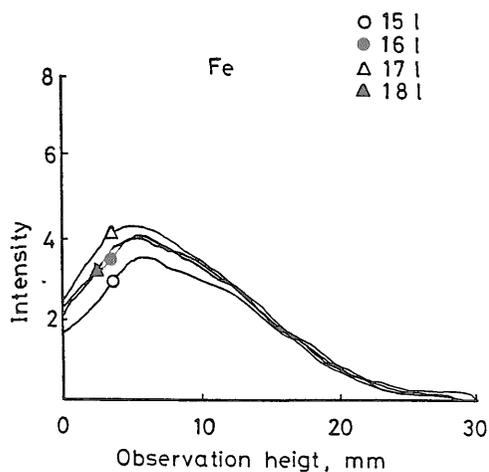
3.4 ガス流量の影響

ICP で用いられるアルゴンガスには3種類あり、それらはその流路によってプラズマを生成する冷却ガス、プラズマを浮き上がらせる補助ガス、及び試料を導入するキャリアガスである。ここではそれぞれのガスについて信号の強度とSB比におよぼす流量の影響を検討した。第5図に冷却ガスの流量を15lから18lまで変化させた時のFeの259.940nmの分析線の強度とSB比を示したが、これによって冷却ガスの流量はスペクトル線の強度やSB比にほとんど影響を与えないことがわかった。次に第6図に補助ガスの流量を変化させた場合を示すが、

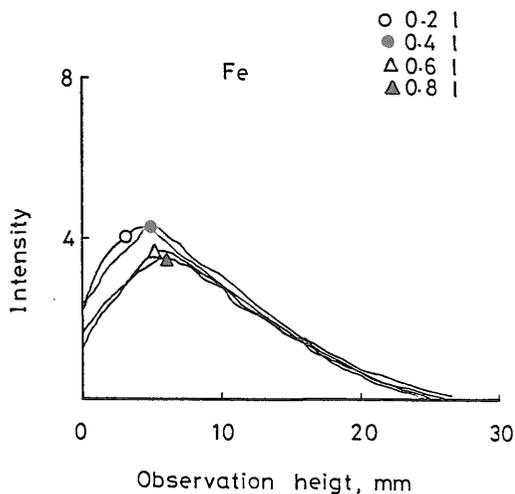
ここでも補助ガスの流量は強度とSB比に大きく影響しないことがわかる。しかしながら第7図に示したようにキャリアガスの流量を変化させると信号強度とSB比は大きく変化する。ここでキャリアガスの流量が大きくなると最大強度はフレーム上方にずれ、SB比は著しく向上することがわかるが、流量を増加させるとプラズマが不安定になることもあり、本研究ではSB比とプラズマの安定性を考慮して冷却ガス16l、補助ガス0.5l、キャリアガス0.55lとした。

3.5 高周波電力

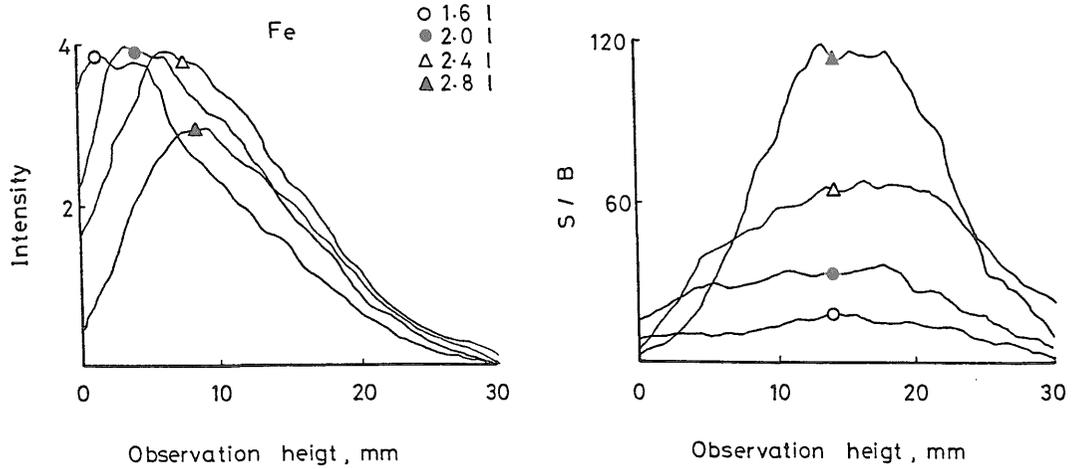
第8図に高周波電力を変えた時のFeの分析線の強度とSB比の分布を示す。ここで高周波電力の増大とともに



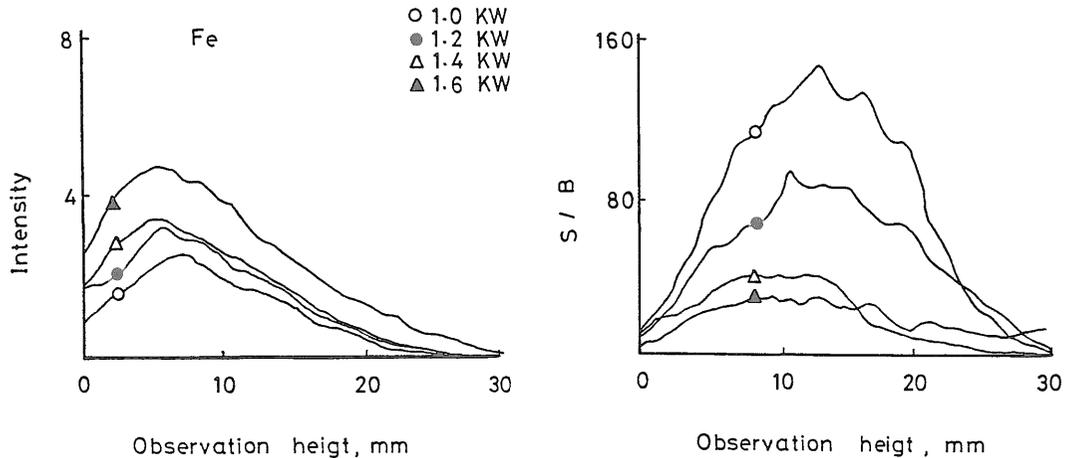
第5図 冷却ガス流量の変化と発光強度およびSB比の分布
Effect of flow rate of coolant gas on line intensity and SB ratio.



第6図 補助ガス流量の変化と発光強度およびSB比の分布
Effect of flow rate of auxiliary gas on line intensity and SB ratio.



第7図 キャリヤーガス流量の変化と発光強度および SB 比の分布
Effect of flow rate of carrier gas on line intensity and SB ratio.



第8図 高周波電力の変化と発光強度および SB 比の分布
Effect of incident power on line intensity and SB ratio.

に強度は増大してゆくが、この時バックグラウンドの強度も同時に増加するために SB 比は逆に低下する。従って検出限界のみを考えると高周波電力は低い方がよいことになるがプラズマは不安定になるため、本研究ではこれを 1.3 KW に設定した。

3.6 検出限界

第2表に示した分析線を用いた場合にバックグラウンドの標準偏差の3倍の強度を示す濃度として計算した検出限界を第3表に示した。この表から明らかなように ICP で感度のよい元素は Mn, Ba, Sr であり、0.1 ng/ml 程度の検出限界を示す。逆に Na と K の検出限界は 1000 ng/ml 以上であるが、これは Na と K のピークがブロードで感度がもともと低い上に、最適分析線が Na

588.99 nm, K 766.5 nm と分光器の測定可能範囲にないことによっている。しかしながら通常の地質試料では Na と K は主成分として高濃度で存在するため定量は十分に可能である。第4表には 0.2 g の試料を 100 ml に希釈した場合の元の岩石中での検出限界を示した。この表からほとんどの元素の検出限界が 1 ppm かそれ以下であることがわかる。

3.7 分光干渉の補正

通常ケイ酸塩岩石は主成分として Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Ti を含有するため、微量成分の分析ではこれらの主成分による分光干渉が問題となる。その一例として第9図に Zn の 213.856 nm の分析線に対する Fe と Ti の干渉を示した。Ti のピークは Zn とほぼ完全に分離

第2表 使用した波長
Wavelengths used for ICP analysis.

Element	Wavelength/nm
Fe II	259.940
Mn II	257.610
Ca II	317.933
Mg II	285.213
Na I	330.237
K I	404.706
Al I	396.152
Ti II	334.941
P I	213.618
Ba II	455.403
Co II	230.786
Cr II	267.716
Cu I	324.754
Ni II	231.604
Pb II	220.353
Sr II	407.771
V II	292.402
Zn I	213.856

I : Originated from the neutral atom.
II : Originated from the singly ionized state.

第3表 検出限界
Detection limits.

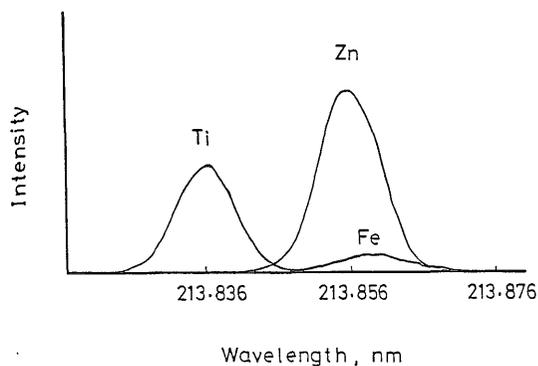
Element	Detection limits/ng ml ⁻¹
Fe	0.41
Mn	0.10
Ca	1.15
Mg	0.32
Na	1280
K	4270
Al	3.53
Ti	0.47
P	21.35
Ba	0.14
Co	2.82
Cr	0.52
Cu	1.13
Ni	2.69
Pb	2.43
Sr	0.03
V	0.44
Zn	0.82

第4表 0.2gの試料を100mlに希釈した場合の検出限界

Detection limits for 0.2g sample diluted to 100ml final volume.

Element	Detection limits/ppm
Fe	0.21
Mn	0.05
Ca	0.58
Mg	0.16
Na	0.11*
K	0.43*
Al	1.80
Ti	0.24
P	10.7
Ba	0.07
Co	1.41
Cr	0.26
Cu	0.57
Ni	1.35
Pb	1.22
Sr	0.02
V	0.22
Zn	0.41

* Figures are expressed in %



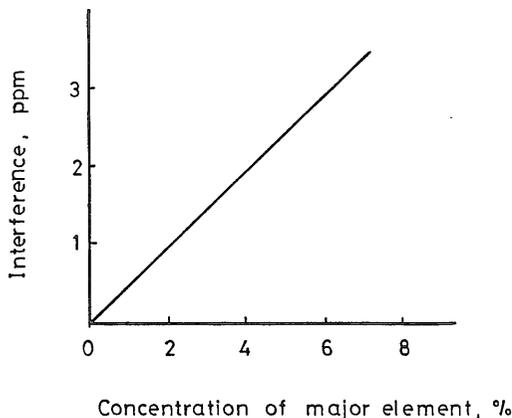
第9図 Zn 213.856 nm に対する Fe と Ti の干渉
Interference of Fe and Ti in Zn 213.856 nm line.

されており干渉とはならないが、ここで重要なのは Zn の低波長側のバックグラウンドの位置を Ti のピークを避けてとることであり、これを誤ると大きな誤差の原因となる。一方 Fe のピークは Zn の分析線と完全に重っており分離して観測することは不可能である。このよう

第5表 主成分による干渉
Interference factors due to major elements.

Element	Major elements						
	Fe	Al	Mg	Ca	Na	K	Ti
Mn	0.034	0.001	0.009	0.001	0	0	0.019
P	0.007	0.015	0.027	0.039	0.027	0.021	0
Ba	0	0	0.001	0.019	0.007	0.004	0
Co	0.033	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0.003	0.005	0	0	0	0.096
Cu	0	0.012	0	0	0	0	0
Ni	0.060	0.008	0.005	0.002	0	0	0.093
Pb	0	0	0.006	0.011	0.005	0.007	0
Sr	0	0	0.006	0.411	0.004	0	0.001
V	0.009	0	0.001	0	0.001	0.001	0.282
Zn	0.071	0.005	0	0.007	0	0.001	0

な分光干渉の程度を見積り補正するために、各主成分が測定しようとする微量元素の分析波長位置で与える分光干渉量を干渉補正係数として求めた(OKAMOTO *et al.*, 1982; TAO *et al.*, 1983). 算出方法は 1000 ppm の主成分の標準溶液を噴霧し、目的とする微量元素の分析波長位置での強度を測定し、これを微量元素の検量線により濃度に換算した(平田, 1984). 第5表にこうして求めた干渉補正係数を示した. 各係数は目的元素濃度に換算した値を主成分濃度で割った値で示してある. 第10図に主成分濃度とそれによって生ずる干渉量との関係を示した. 両者は比例関係にあり、この直線の勾配が干渉補正係数である. 第10図で大きな干渉値を示すのは Fe と Ti であり、この両元素が高濃度で含まれる試料は注

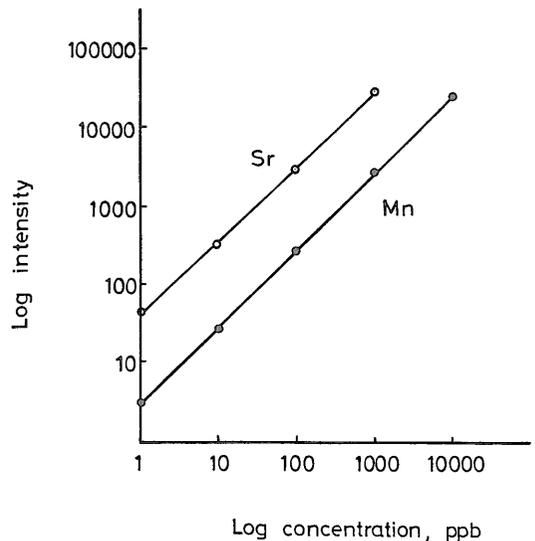


第10図 微量元素に対する干渉と主成分濃度との関係
Relation of interference for minor element with the concentration of major element.

意が必要である. ここで Sr に対する Ca の干渉は分光干渉というよりは使用した Ca の標準液に含まれる分離困難の不純物としての Sr によると考えられるため(佐藤・坂田, 1985)補正計算には含めなかった.

3.8 標準岩石の分析

本法により地質調査所発行の8個の標準岩石を分析しその結果を第6表に示した. 検量線は標準とブランクの2点検量線を用いたが、第11図に Mn と Sr の検量線の例を示したように、ICP では 1-5 桁の広い濃度範囲で良好な直線関係が成り立つため、この方法が妥当であ



第11図 Mn と Sr の検量線
Calibration curves of Mn and Sr.

第6表 標準岩石の分析結果
Analytical results for standard reference rocks.

Element	JG-1		JB-1		JB-2		JB-3	
	This work	Ref.	This work	Ref.	This work	Ref.	This work	Ref.
Al ₂ O ₃	14.02±0.51	14.20	14.17±0.33	14.53	14.55±0.58	14.67	17.23±0.80	16.89
Fe ₂ O ₃ T	2.09±0.05	2.14	8.87±0.09	8.97	15.02±0.56	14.34	12.16±0.16	11.88
MnO	0.065±0.002	0.063	0.15±0.004	0.16	0.21±0.004	0.20	0.18±0.004	0.16
MgO	0.74±0.04	0.74	7.35±0.20	7.73	4.59±0.17	4.66	5.17±0.14	5.20
CaO	2.16±0.08	2.18	9.19±0.07	9.29	9.69±0.34	9.89	9.77±0.12	9.86
Na ₂ O	3.24±0.09	3.39	2.49±0.09	2.79	1.93±0.12	2.03	2.62±0.09	2.82
K ₂ O	4.08±0.29	3.95	1.25±0.60	1.42	0.39±0.14	0.43	0.83±0.24	0.80
TiO ₂	0.24±0.004	0.26	1.22±0.02	1.34	1.08±0.04	1.19	1.33±0.04	1.45
P ₂ O ₅	0.088±0.003	0.097	0.26±0.002	0.26	0.092±0.002	0.10	0.30±0.002	0.29
Ba	452 ±17	462	468 ±11	490	215 ±13	208	212 ±25	
Co	2.2 ±0.9	4	32.2 ±1.1	38.4	30.9 ±0.8	40	30.4 ±1.2	37
Cr	54.9 ±7.1	50	383 ±14	405	29.8 ±1.0	28	62.0 ±2.3	
Cu	1	1.5	50.5 ±2.0	56	218 ±6	230	188 ±7	197
Ni	2.5 ±2.2	6	123 ±2	139	5.3 ±0.7	14.6	24.5 ±1.5	38.5
Pb	20.8 ±1.7	26.2	3.5 ±5.5	7.1	3.5 ±1.7	5.5	3.0 ±1.9	5.8
Sr	187 ±6	184	439 ±8	435	173 ±7	173	399 ±19	395
V	23.8 ±0.8	24	210 ±2	211	589 ±17	540	393 ±21	
Zn	41.4 ±0.2	41	83.7 ±0.8	84	105 ±3	106	103 ±4	103

Element	JA-1		JGb-1		JR-1		JR-2	
	This work	Ref.	This work	Ref.	This work	Ref.	This work	Ref.
Al ₂ O ₃	15.24±0.52	14.98	17.89±0.46	17.66	12.76±0.32	12.89	12.62±0.33	12.83
Fe ₂ O ₃ T	6.96±0.12	6.95	15.03±0.38	15.16	0.86±0.01	0.90	0.73±0.01	0.86
MnO	0.15±0.004	0.15	0.18±0.003	0.17	0.099±0.002	0.10	0.11±0.003	0.11
MgO	1.51±0.03	1.61	7.96±0.17	7.83	0.13±0.001	0.09	0.041±0.001	0.05
CaO	5.59±0.15	5.68	11.76±0.36	11.98	0.69±0.02	0.63	0.53±0.02	0.45
Na ₂ O	3.72±0.08	3.86	1.09±0.05	1.23	3.87±0.09	4.10	3.88±0.09	4.03
K ₂ O	0.58±0.13	0.82	<0.4	0.26	4.42±0.82	4.44	4.22±0.62	4.48
TiO ₂	0.79±0.01	0.87	1.53±0.03	1.62	0.10±0.001	0.10	0.058±0.01	0.09
P ₂ O ₅	0.16±0.002	0.16	0.047±0.002	0.05	0.012±0.004	0.02	0.005±0.0003	0.01
Ba	282 ±4	307	59.1 ±0.8		45.6 ±1.0	40	27.7 ±0.4	27.3
Co	8.1 ±1.0	12	53.4 ±1.0	62	<1	0.6	<1	0.4
Cr	8.3 ±3.1	6	60.2 ±2.0		7.4 ±2.4	2	9.4 ±0.9	
Cu	36.5 ±1.8	41.7	79.7 ±1.7	85.3	1.0 ±2.0	1.9	0.8 ±1.0	1.5
Ni	2.0 ±1.7	1.9	14.8 ±0.8	25.7	0.1 ±1.8	0.6	1.3 ±1.1	0.8
Pb	3.4 ±2.4	5.8	1.7 ±2.4	1.9	11.6 ±4.8	18.7	10.7±3.8	21.1
Sr	257 ±5	266	323 ±5		29.0 ±0.7	30	8.1±0.2	
V	106 ±2	103	653 ±15		5.9 ±2.0		<0.2	
Zn	88.6 ±1.4	88.3	100 ±1	103	29.6 ±1.0	28.8	27.9±0.6	

Figures are expressed in % from Al₂O₃ to P₂O₅ and in ppm from Ba to Zn.

ることがわかる。第6表の分析値は独立の5個の試料を並列して分解し測定した時の結果である。分析精度はほとんどの元素で3%以下であった。しかしながら感度の低いKとPbの分析値はばらつきが大きく、また他の元素でも検出限界に近い濃度の場合の精度は悪くなった。このような場合には、0.2gを100mlに希釈する本研究の一連の測定とは別に1gを100mlまたは50mlに希釈してICPを測定すれば正確な値が求まると考えられる。またKについては原子吸光法を併用して求めることが考えられる。しかしながら第6表に示したように分析結果は全体として参照値(安藤, 1984)とよく一致した値が得られた。分析所要時間は試料の秤量、分解に要する時間も含めて30試料で7時間であった。

4. ま と め

誘導結合プラズマ発光法によりケイ酸塩岩石中の18元素の同時定量法を確立した。測定に影響する条件として酸濃度、測光高さ位置、ガス流量、高周波電力を検討し最適値を求めた。分解法は迅速性と簡便性を考慮して、硝酸一過塩素酸一フッ化水素酸による酸分解法を用いた。また微量元素を分析する場合の主成分からの干渉はバックグラウンド補正の位置を適切に選ぶことにより多くの場合除けることを示した。

文 献

安藤 厚(1984) 岩石標準試料の作成. *ぶんせき*, p. 597-602.
BOUMANS, P. W. J. M. and de BOER, F. J. (1972) Studies of flame and plasma torch emission for simultaneous multi-element analysis-I Preliminary investigations. *Spectrochim. Acta*, vol. 27B, p 391-414.
FLOYD, M. A., FASSEL, V. A. and D'SILVA, A. P. (1980) Computer-controlled scanning monochromator for the determination of 50 elements in geochemical and environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, vol. 52, p 2168-2173.

不破敬一郎・原口紘彦編(1980) ICP発光分析. 化学の領域増刊, no 127, (南江堂), p. 18.
GREENFIELD, S., MCGEACHIN, H. MCD. and SMITH, P. B. (1976) Nebulization effects with acid solutions in I. C. P. spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 84, p 67-78.
原口紘彦・黒沢雅夫・岩田泰夫(1985) 誘導結合プラズマ発光分析法による石炭及び石炭フライアッシュの多元素同時定量. *分化*, vol. 34, p. 252-257.
平田静子(1984) 誘導結合プラズマ発光分析法による標準岩石及び標準たい積物試料中の多元素同時定量. *分化*, vol. 33, p T64-68.
OKAMOTO, K., NISHIKAWA, M. and MCLEOD, C. W. (1982) Analysis of pond sediment by inductively coupled plasma atomic spectrometry. *Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan*, vol. 38, p 47-67.
佐藤一男・坂田昌弘(1985) 誘導結合プラズマ発光分析法による石炭灰中の多元素同時定量. *分化*, vol. 34, p 271-275.
高橋 務・村山精一編(1983) 液体中の発光分光分析 ICPを中心として. (学会出版センター), p. 68.
TAO, H., IWATA, Y., HASEGAWA, T, NOJIRI, Y., HARAGUCHI, H. and FUWA, K. (1983) Simultaneous multielement determination of major, minor, and trace elements in soil and rock samples by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 56, p 1074-1079.
内田哲男・飯田忠三・山崎一雄・金岡繁人・大森良久・舛田哲也(1984) マルチチャンネル誘導結合プラズマ発光分析法による微量ケイ酸塩の主成分元素の簡易定量. *分化*, vol. 33, p. 242-247.

(受付: 1986年5月30日; 受理: 1986年7月22日)