



誘導結合高周波プラズマ (ICP) を光源とした 発光分光分析

© 1984 ISIJ

高橋 務*・鯨井 脩*²

Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma as Light Source

Tsumoto TAKAHASHI and Osamu KUJIRAI

1. はじめに

鉄鋼関連業界では、アークやスパークなどの電氣的励起法による固体試料の直接分析法が、20年以上前に現場分析として採用されていた。そのため、カントメーターとかカントバックという装置名が、分析方法の代名詞として使用されるようになっていた。

ところが溶液試料の発光分光分析法には決定的な方法がなく、誘導結合高周波プラズマ (ICP) の出現までいろいろ試みがなされていた。1950年代頃より新光源の開発が始められた。その頃、原子吸光法が溶液分析法として爆発的に発達し、溶液発光分光分析法は日の目を見ないような状態であった。

その後、ICP は FASSEL らにより装置的な検討がなされ、今日の ICP 発光分光分析法が確立された。FASSEL 教授をして、「ICP は発光分光分析法のルネッサンスである」という名言を吐かせるに至った。

ICP 発光分光分析法は、鉄鋼業界では早くから現場分析の一方法として取り入れられ、実用化への検討がなされてきた。それは ICP 発光分光分析法が、①高感度、高精度である、②多元素同時定量が可能である、③検量線のダイナミックレンジが広い、④化学干渉やイオン化干渉が少ないなど、数々の優れた特徴があるためである。しかし、ICP 発光分光分析法にも問題がないわけではない。それは、①ICP が高温で励起効率が高いので、分光干渉が大きい、②連続スペクトルのバックグラウンドの変動がある、③溶液の粘性、表面張力、塩類や酸の種類や濃度の変化による物理干渉が問題となる、④アルゴンの消費量が多いためランニングコストが高いなどが挙げられる。ICP 発光分光分析法の今後の応用範囲の拡大のためには、これらの問題点の解決が大きな課題となる。

2. 装 置

2.1 トーチ

現在一般に用いられているトーチは、三重構造の石英

管からなる。図1に示すように、a, b, cの3つのガス流が使用されている。これらのガス流についての名称には混乱がある。ここでは、a, b, cについてそれぞれ、冷却ガス (プラズマガス・外側ガス)、補助ガス (中間ガス)、キャリアーガス (中心ガス) という名で呼ぶ。特に、中間ガスは初期において、プラズマの主体と考えられ、プラズマガスと呼ばれていたが、実際には必ずしも必要ではなく、プラズマを上方に浮かせる補助的な役割しかないことが、一般的に知られるようになった。

これら3種類のガスは、一般にすべてアルゴンである。最も多量に流す冷却ガスに窒素を用いる、窒素-アルゴンプラズマが研究されている。BARNES ら¹⁾²⁾により全窒素プラズマや全空気プラズマも研究されている。全窒素プラズマはアルゴンプラズマに比較し、イオン線の強度が弱いバックグラウンドが低い。全空気プラズマは、プラズマ中に導入された粒子が効率的に分解できる。アルゴンプラズマ以外は、ランニングコストの面で有利なので、将来実用的装置が開発されるであろう。

現在は専らアルゴンプラズマが用いられているので、冷却ガスの代用に水冷トーチが検討されている³⁾⁴⁾。図2に示すような KAWAGUCHI ら⁴⁾ の水冷トーチは、感度や化学干渉の点で良好な結果が報告されている。アルゴ

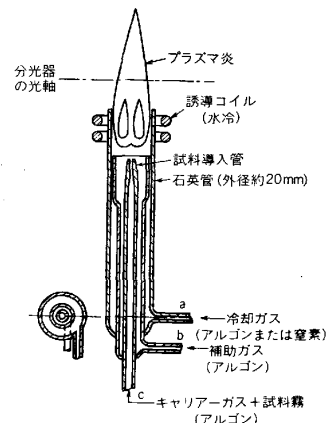


図1 ICP用トーチの代表例

昭和58年12月28日受付 (Received Dec. 28, 1983) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*² 金属材料技術研究所 理博 (National Research Institute for Metals)

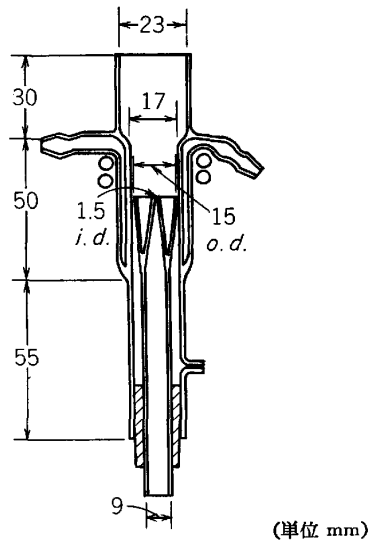


図 2 水冷のトーチの一例⁴⁾

ンや電力の消費量を減らす目的で、全体のサイズを小さくしたミニトーチが試作されている。ミニトーチは冷却ガス管の内径を 9 mm または 13 mm にしたもので、ガス流量は通常の半分程度で安定なプラズマが得られる。しかし、このトーチは、プラズマのバックグラウンド特性や、トーチの扱いやすさの点で問題がある。

長時間の使用でトーチが汚れたり、損傷した場合、トーチの一部を容易に取り換えることができるように、組立て式トーチも開発されている^{5)~8)}。

トーチの材質は透明石英が一般的であるが、フッ化水素酸試料用のために、キャリアーガス管に四フッ化エチレン樹脂でライニングしたトーチ⁹⁾も開発、市販されている。

2.2 試料導入方法

ICP 発光分光分析法に限らず発光分光分析法では、試料の導入が検出限界や精度を決める大きな役割を持っている。ICP 発光分光分析法では、試料の導入方法は溶液化してネブライザーで噴霧して霧化し、アルゴンガスでトーチに導入する。一般に市販されている装置では、

ネブライザーとしてクロスフロー型と同軸型の 2 種のニューマティックネブライザーが使用されている。ニューマティックネブライザーで、ICP に必要な 1 l/min 前後のキャリアーガス流量で微細なエアロゾルを作るためには、毛細管の径を細くしなければならない。このため、塩濃度の高い溶液をこれらネブライザーで長時間噴霧すると、ネブライザーの先端に塩が析出し、これがガス噴出を妨げ、溶液を霧化することができなくなる。このため、特別なネブライザーが開発されている。Babington ネブライザー¹⁰⁾や Sudden and Boyer ネブライザー¹¹⁾と呼ばれるものである。これと類似のものは、GMK ネブライザーとして市販されている。ICP 用の超音波ネブライザーも開発され市販されている。

微量 (μl 量) の試料導入法として、Aziz¹²⁾ や伊藤ら¹³⁾の方法がある。その他、ファーンズ原子吸光法と同じようなグラファイトアトマイザーとか、金属フィラメントアトマイザーも使用されている。

2.3 分光系および測光系

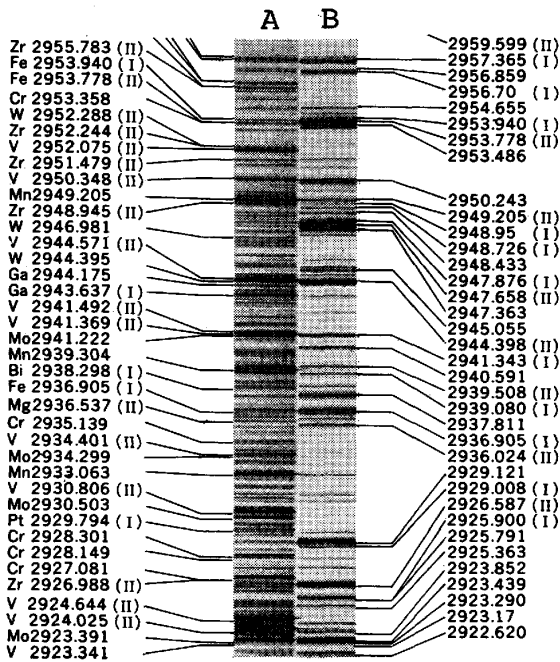
試料が ICP に導入され、励起された原子やイオンが生じる。これらの出す中性原子線やイオン線が、分光され測光される。ICP 発光分光分析法で用いられる分光器で、モノクロメーターはツェルニーターナー型やエバート型のマウント方式のものが多く、また、短い距離で高分解能が得られる、エッセル型分光器も用いられている。モノクロメーターでは、ICP 発光分光分析法の特徴である多元素同時定量はできない。しかし、最近ではコンピュータ制御で波長を掃引し、迅速な逐次定量が可能なモノクロメーターが市販されている。ポリクロメーターとしては、エバート型やエッセル型分光器が使われることもあるが、市販のものではパッシュェンルンゲ型のものが一般的である。測定には、通常光電子増倍管が使用されているが、フォトダイオードアレイ検出器やSIT-OMA 検出法も研究されている。

2.4 市販の装置

ICP を光源とする発光分光分析法が有望であるとき

表 1 日本国内での市販機器 (アイウエオ順, 1983 年 12 月現在)

会社名	IL	京都光研		島津製作所		Spectra Metrics		セイコー電子工業		日本ジャーレルアッシュ		日立製作所
販売会社	横河北辰電機	柳本商事		島津製作所		アムコサイエンス		セイコー電子工業		日本ジャーレルアッシュ		日製産業
型名	Plasma 200	UOP I	UOP II	ICPV 1012	ICPS 50A	Spectra Span V	Spectra Span IV	JY 48P	SPS 100	ICAP 740	ICAP 755	306
マウンティング	エバート型 (ダブルモノクロメーター)	エッセル	エッセル	パッシュェンルンゲ	ツェルニーターナー	ツェルニーターナー	エッセル	パッシュェンルンゲ	ツェルニーターナー	パッシュェンルンゲ	ツェルニーターナー	ツェルニーターナー (デュアルモノクロメーター)
波長範囲 (nm)	185~900	190~800	190~800	165~414	190~790	190~800	190~800	160~590	170~750	189~500	170~900	190~540
逆線分数 (nm/mm)	1.25 (2次)	0.031 (200 nm)	0.031 (200 nm)	0.46	1.5	0.06 (200 nm)	0.12 (200 nm)	0.39	0.22	0.53	0.79	0.49
測定方法	逐次	逐次	多元素同時及び逐次	多元素同時	逐次	多元素同時	逐次	多元素同時	逐次	多元素同時	逐次	逐次
ネブライザー	クロスフロー	クロスフロー	クロスフロー	同軸	同軸	同軸	同軸	同軸	同軸	クロスフロー	クロスフロー	同軸



[日本分光学会 測定シリーズ5, 液体試料の発光分光分析] (学会出版センター), P. 189 より
 A : 1~30ppm 35 元素を約 1N-HCl または 0.1N-HNO₃ 酸性溶液
 B : Fe 1% 溶液
 写真 1 295~292 nm 間のスペクトル写真例¹⁴⁾
 (写真の波長は A 表示とした)

れ, ICP 装置のメーカーも世界的に続々名乗りをあげている。これらすべての市販品を紹介するのは不可能であるので, 現在国内で市販されている 7 社の製品の概要を表 1 に紹介する。

3. 干 渉

ICP が実際分析に応用されるようになるにつれ, 多かれ少なかれ干渉現象が経験されている。これらの干渉現象は, 装置の種類や測定条件その他の多くのパラメータによって変化する。ここでは, 干渉が大きい分光干渉と物理干渉について述べる。

3.1 分光干渉

3.1.1 スペクトル線の重なり

写真 1 は, 島津 GEW-170 に ICP 光源を接続して撮影した, 295~292 nm くらいの範囲のスペクトル写真の例¹⁴⁾である。写真から明らかなように, ICP のスペクトルは非常に複雑である。実際試料では, 分析線と共存元素のスペクトル線の重なりや, 波長が近接しているため, 肩やすそに重なりを生ずる状態になる場合が多い。また, スペクトル線の線幅の拡がりによる干渉もこの分類に属する。これらの干渉を確認するために, 従来からの波長表^{15)~17)}で分析線を選択しても, ICP で観測されるスペクトル線が前記波長表にすべて記載されているわけではない。このスペクトル線の重なりによる干渉を避けるためには, 高分解能分光器を用いればよい。Bou-

ANS¹⁸⁾は ICP からの各スペクトル線の発光強度を推定し, 分析線に対する近接線の分光干渉の度合いを, 分光器のスペクトルバンド幅に応じた臨界濃度比で表した波長表を発表している。

3.1.2 迷光によるバックグラウンドの変化

分光器に入った光が, 光学素子や構造材など各所で散乱して, 迷光となつて検出器に入ることがある。ICP では, 多量のマトリックス, とくにカルシウムやマグネシウムのように強いスペクトル線を生ずる元素が試料に共存するとき, このような回折格子の散乱によるバックグラウンドが問題となる。ホログラフィックグレーティングでは, ルーリングエンジンで刻線したものにくらべ, 散乱光が 1/10 以下になつたという報告¹⁹⁾がある。迷光を減らすために, 分光器を 2 つ組み合わせるものも市販されている。

3.1.3 イオンの再結合放射によるバックグラウンド

光源から放射される連続スペクトルは, 黒体放射, 制動放射, 再結合放射などによつて生じる。ICP では, このうち再結合放射による連続スペクトルが主要原因となる。アルゴンプラズマでは, $Ar^+ + e^- \rightarrow Ar + h\nu$ のような反応で, イオンと電子が再結合するとき, 電子の持つ運動エネルギーが電磁波として放射される。マグネシウムやアルミニウムも強い再結合放射によるバックグラウンドを生じることが知られている。

3.1.4 分子スペクトルによる分光干渉

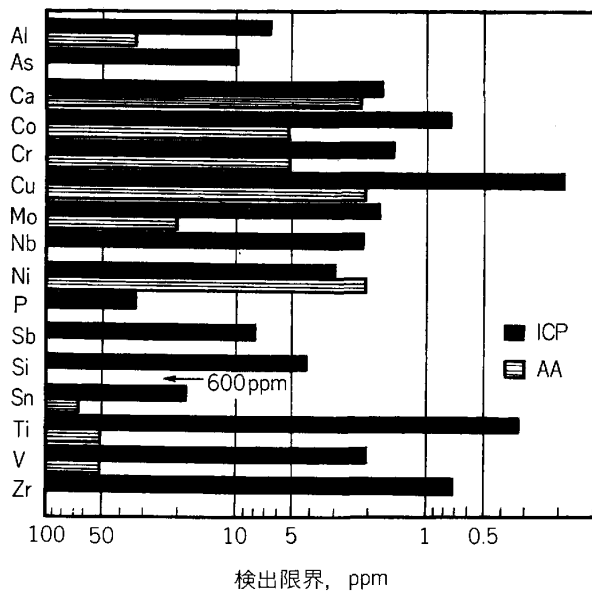
通常アルゴンプラズマは, 分子スペクトルの少ない比較的きれいなプラズマであるが, 水, 有機化合物, 空気中の酸素や窒素などによつて, プラズマ中に OH, N₂⁺, NH, CN, NO, CH などの分子スペクトルが生じる。測定条件によつても大きく変動することがあるので, 注意しなければならない。

3.2 物理干渉

試料導入のためネブライザーを用いるとき, 試料溶液の粘度や表面張力の差によつて, エアゾール粒子の大きさや霧化効率が変化する。このため, 試料導入量が変化して, 見かけ上干渉を受けることになる。このような干渉を避けるため, ペリスタポンプの使用や Babington ネブライザーの使用が検討されている。また, 試料溶液と標準溶液のマトリックス元素や酸濃度を合わせる方法(マトリックスマッチング)も用いられる。

4. 検 出 限 界

ICP 発光分光分析法で実際に得られる検出限界は, 装置や測定条件などによつてかなり異なり, また元素によつても大きく異なるので, 報告された数値を見る場合には, 十分注意を払わなければならない。従来多くの人によつて報告された値の中の最低値を集めたものが Boumans ら²⁰⁾によつて整理された。図 3 は田中ら²¹⁾が純鉄試料を用いて, ICP 発光分光分析法とフレイム原子吸



ICP : ICP AA : フレーム原子吸光
 図 3 鉄鋼分析における ICP 発光分光分析法と
 フレーム原子吸光法の検出限界の比較²¹⁾

光法の検出限界を比較したものである。ICP 発光分光分析法の検出限界は、純鉄試料を 10 回繰り返し測定した時のバックグラウンドの再現性の 2 倍で評価し、フレーム原子吸光法の値は $S/N=2$ となる時の溶液濃度 ($\mu\text{g/ml}$) を、鉄 1.000 g/100 ml に換算したものである。

5. 実際試料の分析

5.1 鉄鋼試料の分解法

ICP 発光分光分析法は、すでに鉄鋼試料全般の分析に広く用いられている。試料の分解には、従来の分解法が大体そのまま使用できる。すなわち、鋳鉄、低合金鋼、ステンレス鋼などは塩酸と硝酸で分解し、必要な場合には過塩素酸を添加して白煙処理を行う。ニオブやタングステンを含む試料では、さらにりん酸または酒石酸を加える必要がある。フッ化水素酸を用いる場合は、ホウ酸を加えてマスキングするか、耐フッ化水素酸用のネブライザーやトーチを用いる必要がある。鉄鉱石やスラグは、炭酸ナトリウムとホウ酸ナトリウムなどを加えて融解した後、希酸に溶解する。しかし、融解に伴う塩濃度の増加は、ニューマティックネブライザーの目詰まりの原因となるので、キャリアーガスに湿気を持たせたり、吸い上げ量変化の補正を行うなどの対策が必要となる。析出物や介在物は電解抽出後、ピロ硫酸カリウムを加えて融解してから溶解する²²⁾。試料分解法は、ICP 発光分光分析法の多元素同時定量、もしくは多元素逐次定量性を有効に生かすため、同一分解法でできるだけ多くの試料や元素を溶解できる方法を選ぶことが望ましい。

5.2 分光干渉の補正

鉄鋼のマトリックス元素である鉄は遷移元素であるため、励起レベルが多くスペクトル線が複雑である (写真

1 参照)。このため、鉄のスペクトル線の重なりによる分光干渉は、とくに微量元素の定量で重大な問題となる。また、迷光、再結合放射、分子発光などによるバックグラウンドの正確な測定と補正も、微量元素の定量では重要である。バックグラウンドの補正法としては、①マトリックスマッチングした溶液を用いるバックグラウンド溶液法と、②分析線に近接し、マトリックスの分光干渉を受けない波長で行う近接線法がある²³⁾。①法では、マトリックスマッチングにより分光干渉が相殺される。しかし、未知試料では目的元素以外の成分の分析が必要であり、試料溶液とバックグラウンド溶液の組成の差が誤差の原因となる。図 4 と図 5 で②法によるバック

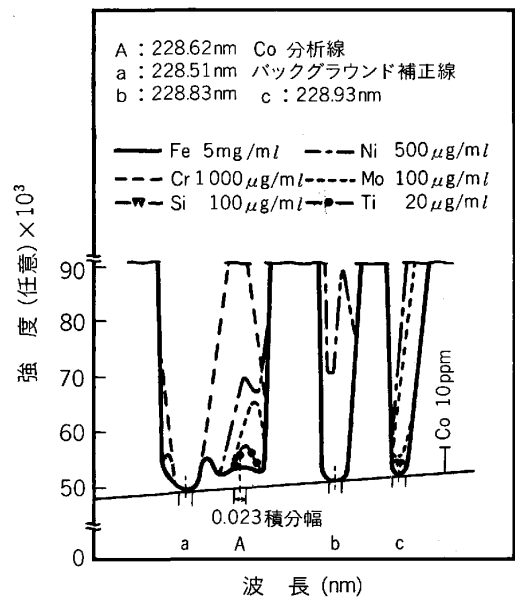


図 4 Co 分析線に対する共存元素のスペクトルの重なり²³⁾

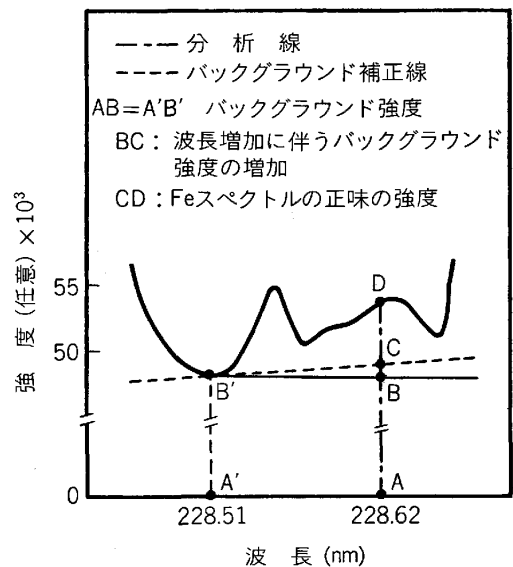


図 5 Co 分析線付近の Fe のバックグラウンドスペクトル²³⁾

表 2 共存元素の影響²⁴⁾

測定元素	補正係数 ($\times 10^{-4}$)																						
	S	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B	Al	Zr	Nb	Ce	Sb	La	As	Sn	Ti	W	Zn	Mg	Ca	Co
Si	—	0	0	0	0	30	50	0	0	0	0	400	20	0	0	0	0	10	110	0	130	330	0
Mn	0	—	0	0	0	30	200	0	0	0	50	0	0	70	5	0	0	0	0	0	0	0	0
P	7	8	—	280	4	0	40	20	0	28	0	25	0	0	0	0	0	0	0	20	10	0	3
Cu	250	0	250	—	10	5	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	10	8	0	20	140	10
Ni	0	0	200	0	—	0	0	0	0	100	0	10	0	200	0	0	0	0	0	0	0	0	15
Cr	0	0	0	0	0	—	85	0	50	0	0	10	0	50	0	10	0	0	15	0	0	0	0
Mo	7	0	0	0	0	0	—	50	0	150	0	25	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
V	0	0	0	0	2	0	4	—	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
B	1	1	0	1	0	2	1	0	—	2	0	40	1	0	1	0	0	0	20	0	1	0	18

一例 $Si(\%)_{true} = Si(\%)_{obs} - (0.0030Cr + 0.0050Mo + 0.040Nb + 0.0020Ce + 0.0010Ti + 0.0110W + 0.0130Mg + 0.0330Ca)$

グラウンドの補正法を説明する²³⁾。Co II 228.62 nm で測定を行う場合、バックグラウンド補正にはスペクトル線の重なりのない 228.51 nm がよいことがわかる (図 4)。図 5 から $A'B' = AB$ である。BC はバックグラウンドの波長依存性と、スリットの移動に伴う測定位置の違いによるバックグラウンドの変化から求められ、CD は鉄量補正から求める。②法は試料と同一溶液でバックグラウンドの補正ができ、未知試料の分析には有効である。

元素相互間のスペクトル線の重なりによる分光干渉の補正を行うには、一定濃度の単元素の溶液を用いて、他元素の分析線に対する各元素の分光干渉の度合いを求めておく。表 2²⁴⁾ は共存元素による干渉補正係数の例である。この干渉補正係数に各元素の濃度を乗じて、これを目的元素の見かけの濃度から差し引き補正を行う。この方法は、バックグラウンドも同時に補正していることになる。

5.3 定量法

定量法の分類にはいろいろあるが、ここでは①検量線法、②内標準法(濃度比法)、③内標準元素添加法に分けることにする(②と③は同一方法とする場合もある)。①法は簡便だが、溶液の粘性の違いやネブライザーの目詰まりなどによる、吸い上げ速度や霧化効率の変動を補正できない。②法は、主成分の鉄に対する各元素の比(鉄量比)と、鉄に対する各元素の発光強度比の関係から検量線を作成する方法である。目的元素の濃度は、得られた鉄量比に鉄の濃度を乗じて求める。この方法では、希釈誤差が正確さに影響せず、①法の欠点も取り除ける。しかし、多くの標準溶液が必要であり、全元素の定量を必要とし、残渣は誤差を生じるなどの問題がある²⁵⁾。③法は、試料に含まれていない元素を一定量添加し、目的元素との比を用いて測定することにより、①法の欠点を取り除くものである。内標準元素としては、分光干渉がなく、ICP 中で目的元素と同じ挙動をする元素が望ましい。ICP 中での元素の挙動は、用いる分析線がイオン線か中性原子線かによつて分けられるので、目的元素と同じグループ内の元素を内標準元素に選ぶ。鉄鋼の多元素同時定量で、内標準元素を一つだけ選ぶ場合、Y II 371.03 nm がよい²⁶⁾。3つの定量法の中で、精度は内標

準元素添加法が最もよく、内標準法、検量線法の順となる。

5.4 短波長域での測定および高融点金属や希土類元素の定量

ICP 発光分光分析法の特徴の一つは、短波長域に分析線を持つ元素や高融点金属、希土類元素を感度良く測定できることである。

B, P, S などの定量は、湿式分析法では操作が煩雑であり、原子吸光法でも感度が極めて低いか、定量困難である。これらの元素は、短波長域に感度の良い分析線を持っている。しかし、約 190 nm 以下の真空紫外域での測定では、空気中の酸素による吸収が問題となる。この妨害を避けるためには、真空形の分光器を用い、分光器と ICP の間の空気をアルゴンや窒素で置換するとよい。この方法により、B では Fe の分光干渉のある 249.68/249.77 nm の代わりに 182.64 nm が使える²⁷⁾²⁸⁾。P は P I 214.91 nm では Cu が分光干渉するので、Cu を抽出除去する必要がある²⁹⁾。P I 213.62 nm は Cu II 213.60 nm や Fe 213.60 nm の分光干渉を受ける。P I 213.62 nm の測定における分光干渉やバックグラウンドシフトは、エッセル型分光器と波長変調・ロックイン増幅の組み合わせにより避けることができる³⁰⁾。しかし、P の定量には、マトリックスの分光干渉のない短波長の分析線 (P I 178.29 nm, P I 185.94 nm) がよい²⁸⁾³¹⁾。S は S I 180.73 nm³²⁾ が使われる。

酸化物や炭化物を形成しやすい高融点金属や希土類元素は、原子吸光法では定量が困難か、不可能な元素である。希土類元素は、従来は銅-スパーク法による定量がよいとされていた。ICP 発光分光分析法は、ICP の温度が 5000~6000K と高く、これらの元素も完全に解離し励起されるので、感度良く定量できる。検出限界は、測定条件や定義にもよるが、高融点金属の Al で 0.00008%³³⁾、Nb 0.0004%³⁴⁾、W 0.00006%³³⁾、Zr 0.0005%³³⁾ という値が報告され、希土類元素も、La 0.00007%³³⁾、Ce 0.0003%³³⁾、Pr 0.0002%³³⁾ と低い。

5.5 分離・濃縮法の応用

希土類元素も 1 ppm 以下の極微量を定量するために溶媒抽出法を使用するとよい³⁵⁾。鉄を 6M 塩酸から MIBK で抽出除去すれば、La, Ce, Pr, Eu が定量で

きる。Nd と Sm はさらに pH 4.35 で TTA/ベンゼンに抽出後、逆抽出して定量する。検出限界(水試料の 2σ)は、La 0.01 ppm, Ce 0.2 ppm, Pr 0.2 ppm, Nd 0.2 ppm, Sm 0.2 ppm, Eu 0.03 ppm である。この方法では $40\ \mu\text{l}$ の溶液を ICP に導入するマイクロサンプリング法が用いられている。この方法は連続噴霧法にくらべ、溶液の粘性による影響が小さい。

鉄鋼分析ではあまり例はないが、溶媒抽出後の有機相を直接 ICP に導入することも可能である。キシレンや四塩化炭素などの蒸気圧の低い溶媒は ICP への導入が容易だが、アルコールやアセトンなどの蒸気圧の高い溶媒は導入が困難である³⁶⁾。

水素化物発生法を ICP に接続する場合には、水素が導入されても ICP を安定に保つため、高出力が必要である。窒素を冷却ガスに用いる ICP では、3.3 kW の出力で水素化物発生法との接続が行われた³⁷⁾。Fe(III)を還元した後、増感剤としてチオグリコール酸を加え、Sn を水素化ホウ素ナトリウムで水素化物に還元してから ICP に導入すれば、2 ppm 以上の Sn が定量できる。

5.6 固体試料の ICP 発光分光分析法

ICP は溶液分析用に開発された光源だが、固体分析にも利用できる。固体試料表面から、アーク、スパーク、レーザー等により生じたエアロゾルを ICP に導入する方法は、試料の分解が不要なことや、溶液化に伴う希釈がないなどの利点がある。しかし、試料形状、導電性、マトリックス効果などの従来からスパーク法などで問題となっていた点は残っている。

アークを用いる場合³⁸⁾には、試料の一定表面で放電が起こるように、対電極と試料の間に窒化ホウ素の絞りをを用いるとよい。これにより、エアロゾルの ICP への導入が局在化し、発光強度が増す。鉄鉱石やスラグは、銅粉と混合しプレスして導電性をもたせれば適用できる。

レーザーを用いる場合は、微小試料の分析や表面の局

所分析が可能で、試料は電気導体でなくてもよい。図6はレーザー-ICP系の模式図である³⁹⁾。ルビーレーザーのQスイッチ(2J)とノーマル(18J)モードを用いた場合の挙動は異なる。後者では、スポット径を絞ると多量の金属が蒸発し、ICPに導入される。この金属が高周波出力を吸収して、プラズマの異常放電を起こす。レーザーのスポット径を1.3 mmにすると、Qスイッチモードで約 $1\ \mu\text{g}$ 、ノーマルモードで約 $30\ \mu\text{g}$ の試料が蒸発する。エアロゾル導入用のポリ塩化ビニル管の長さや太さの影響は大きい³⁹⁾⁴⁰⁾。精度は両モード共3~11%で、精度を上げるには、内標準法⁴¹⁾またはレーザー出力の測定による補正が必要である。レーザーと溶液噴霧を用いた場合の、ICP発光分光分析法の検出限界を比較すると、一般に相対検出限界は溶液噴霧法の方が低い。絶対検出限界は両方法でほぼ等しい⁴¹⁾。

溶融金属の分析例はほとんどない。溶鉄試料からアルゴンガスでサンプリングを行い、生じたエアロゾルをICPに導入する方法が報告されている⁴²⁾。しかし、サンプリングや励起の過程に問題が残っている。

6. おわりに

現在、ICP発光分光分析法は方法的にはほぼ完成の域に達しつつある。しかし、応用分析化学的見地からすると、多量のマトリックスの共存によるバックグラウンドの変化やスペクトル線の重なり、あるいは近接線による分光干渉への対策の面で、まだ研究の余地がある。

またミニトーチ、低ガス流量トーチ、窒素や空気プラズマのような新しいプラズマの実用化への開発も望まれる。励起のメカニズムについてもまだ定説がないが、これらのメカニズムの解析も、精度や感度の向上の上で必要な条件となるであろう。装置的にはすでに市販品も出ているが、ICP-MS(質量分析)のような方向への発展も、発光分光分析の欠点である分光干渉を避ける意味で

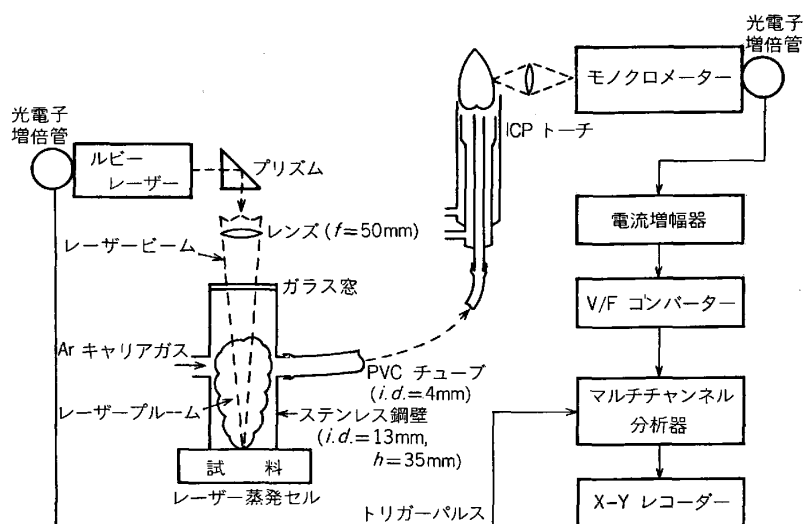


図6 レーザー-ICP系の模式図³⁸⁾

必要なことであろう。

文 献

- 1) R. M. BARNES and G. A. MEYER: *Anal. Chem.*, 52 (1980), p. 1523
- 2) R. M. BARNES: 日本分光学会第 17 回夏期セミナーテキスト (1981), p. 87
- 3) G. R. KORNBLUM, W. VAN DER WAA, and L. DE GALAN: *Anal. Chem.*, 51 (1979), p. 2378
- 4) H. KAWAGUCHI, T. ITO, S. RUBI, and A. MIZUIKE: *Anal. Chem.*, 52 (1980), p. 2440
- 5) P. W. J. M. BOUMANS and F. J. DE BOER: *Spectrochim. Acta*, 27B (1972), p. 391
- 6) R. H. SCOTT and M. L. KOKOT: *Anal. Chim. Acta*, 75 (1975), p. 257
- 7) J. F. ALDER and J. M. MERMET: *Spectrochim. Acta*, 28B (1973), p. 421
- 8) M. H. ABDALLAH, R. DIEMIASZONEK, J. JAROSZ, J. M. MERMET, J. ROBIN, and C. TRASSY: *Anal. Chim. Acta*, 84 (1976), p. 271
- 9) R. M. BARNES and H. S. MAHANTI: *Appl. Spectrosc.*, 37 (1983), p. 17
- 10) J. R. GARBARINO and H. E. TAYLOR: *Appl. Spectrosc.*, 34 (1980), p. 584
- 11) R. F. SUDDENDORF and K. W. BOYER: *Anal. Chem.*, 50 (1978), p. 1769
- 12) A. AZIZ, J. A. C. BROEKAERT, and F. LEIS: *Spectrochim. Acta*, 36B (1981), p. 251
- 13) 伊藤哲雄, 河口広司, 水池 敦: *分析化学*, 29 (1980), p. 332
- 14) 谷口定一: 液体試料の発光分光分析 (高橋 務・村山精一編) (1983), p. 189 [学会出版センター]
- 15) G. R. HARRISON: *MIT Wavelength Table of 100,000 Spectrum Lines*, New York (1939) [John Wiley and Sons]
- 16) A. N. ZEIDEL, V. K. PROKOF'EV, S. M. RAISKII, V. A. SLAVNYI, and E. YA. SHREIDER: *Table of Spectrum Lines*, New York (1970) [Pergamon Press]
- 17) R. N. WINGE, V. J. PETERSON, and V. A. FASSEL: *Appl. Spectrosc.*, 33 (1979), p. 206
- 18) P. W. J. M. BOUMANS: *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Oxford (1980) [Pergamon Press]
- 19) G. F. LARSON, V. A. FASSEL, R. K. WINGE, and R. N. KNISELEY: *Appl. Spectrosc.*, 30 (1976), p. 384
- 20) P. W. J. M. BOUMANS and R. M. BARNES: *ICP Inform. Newslett.*, 3 (1978), p. 445
- 21) 田中 勇, 田原貞夫, 大槻 孝, 佐藤公隆, 松本龍太郎: *分析化学*, 28 (1979), p. 371
- 22) F. KUROSAWA, I. TANAKA, K. SATO, and T. OTSUKI: *Spectrochim. Acta*, 36B (1981), p. 727
- 23) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: *鉄と鋼*, 68 (1982), p. 2578
- 24) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: *A & R*, 17 (1979), p. 213
- 25) A. F. WARD and L. F. MARCIELLO: *Anal. Chem.*, 51 (1979), p. 2264
- 26) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: *分析化学*, 30 (1981), p. 433
- 27) G. F. WALLACE: *At. Spectrosc.*, 2 (1981), p. 61
- 28) T. HAYAKAWA, F. KIKUI, and S. IKEDA: *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), p. 1069
- 29) J. ANDO, H. UCHIDA, K. IWASAKI, and K. TANAKA: *Anal. Lett.*, 14 (1981), p. 1143
- 30) J. XU, H. KAWAGUCHI, and A. MIZUIKE: *Appl. Spectrosc.*, 37 (1983), p. 123
- 31) G. F. WALLACE, D. W. HOULT, and R. D. EDIGER: *At. Spectrosc.*, 1 (1980), p. 120
- 32) O. KUJIRAI, K. YAMADA, M. KOHRI, and H. OKOCHI: *分析化学*, 33 (1984), p. E 95
- 33) C. C. BUTLER, R. N. KNISELEY, and V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, 47 (1975), p. 825
- 34) 遠藤芳秀, 齊藤啓二, 中原悠紀: *鉄と鋼*, 64 (1978), p. 797
- 35) 薛 汝弼, 伊藤哲雄, 河口広司, 水池 敦: *日本化学会誌* (1981), p. 172
- 36) 宮崎 章: 液体試料の発光分光分析 (高橋 務・村山精一編) (1983), p. 73 [学会出版センター]
- 37) D. SOMMER, K. OHLS, and A. KOCH: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 306 (1981), p. 372
- 38) K. OHLS and D. SOMMER: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 296 (1979), p. 241
- 39) T. ISHIZUKA and Y. UWAMINO: *Spectrochim. Acta.*, 38B (1983), p. 519
- 40) H. KAWAGUCHI, J. XU, T. TANAKA, and A. MIZUIKE: *分析化学*, 31 (1982), p. E185
- 41) M. THOMPSON, J. E. GOULTER, and F. SIEPER: *Analyst*, 106 (1981), p. 32
- 42) 高橋 務, 尾崎 太: 液体試料の発光分光分析 (高橋 務・村山精一編) (1983), p. 134 [学会出版センター]