

原 著

廃棄物の ICP 発光分析による 多元素分析における主要元素の分光干渉

貴田 晶子 野馬 幸生

Spectral Interferences of Major Elements in the ICP Emission Spectrometrical Analysis for Trace Elements in Solid Wastes

AKIKO KIDA, YUKIO NOMA

(Received Oct. 12, 1993)

For the ICP atomic emission spectrophotometrical analysis of the trace elements in solid samples like wastes, it is important to take the spectral interferences of major elements into consideration, because in some cases the spectral interferences lead wrong analytical values. As the major components, 1% solution of Na, K, or Ca, or 0.5% solution of Mg, Al, or Fe is examined respectively about its spectral interferences. After precise examination of profiles around three wavelengths with high sensitivity for each of 34 elements, spectral interferences in general meaning can be divided into three types: spectral interferences by another emission lines, background increases of emission intensity, and contamination from major components. There are few spectral interferences in Na and K solutions. In Ca and Mg solutions some wavelengths are affected but there are no elements impossible to analyse by ICP-AES. In Al and Fe solutions, many wavelengths have much spectral interferences and it is necessary for the analysis of some elements to take Al and Fe away in sample solution. Even though major elements used in this experiment are pure materials, there remains inevitably contaminations of some elements, so we must pay attention to the contaminations when using matrix correction method.

Key words: ICP atomic emission spectrophotometry, spectral interferences, major elements, trace element analysis, matrix correction method

はじめに

ICP 発光分析は無機元素分析の分野で多元素分析が可能で機器として普及してきており、規制物質に適用できる公定法としても採用されている。しかし試料によっては非常に多くの発光線が存在するため、分光干渉に注意を払う必要があることは従来から指摘されている[1,2]。工場排水、海水、あるいは固体試料の含有量分析などでは主成分元素による物理干渉や分光干渉を把握する必要が生じる。物理干渉の補正にはマトリックス合わせ、内標準法、標準添加法等を用いることで解決される[1-3]。しかし分光干渉については、使用した機器、測定元素、測定試料、測定条件によって異なってくるのが指摘されており、そのために除去法も異なってくる。限定された実試料の分析に先立って分光干渉をチェックした報告[4-10]の多くは、干渉補正係数の形で補正されている。干渉補正係数は主成分元素の高濃度溶液を用いて測定されるが、主成分元素の発光線による干渉(狭義の分光干渉)、散乱や迷光などから生じるバックグラウンドの増加、及び干

渉元素の中の不純物の影響を加算したものであり、それらを厳密に分けてはいない。

今回対象とした廃棄物は、主成分元素の種類が一定でなくまた濃度の幅も広いため、特に高濃度の主成分による干渉を考慮する必要がある。そこで純度の高い物質を用いて、廃棄物の含有分析に必要な高濃度の干渉物質濃度(1%または0.5%)で、34元素について3つずつの発光線のプロファイルを調べ、廃棄物の分析に適用できる分析条件についての検討を行ったので報告する。

実験方法

1. 装置及び測定条件

誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置はセイコー電子製SPS-1200A型を用いた。この装置はシーケンシャル型である。測定条件をTable 1に、測定元素と分光干渉を検討した波長、及び検出限界をTable 2に示す。検出限界は参考文献2によった。

Table 1. Operating Conditions

Monochrometer	
Mounting	Czerny-Turner
Focal length	1m
Grating	3600 groves mm ⁻¹
Reciprocal linear Dispertion	0.22 nm/mm
RF Generator	
Frequency	27.12 MHz
RF power	1.3 kW
Entrance slit	20 μm
Exit slit	40 μm
Argon flow rate	
Plasma gas	16 l/min
Carrier gas	2.4 kg/cm ⁻²
Auxiliary gas	0.4 l/min
Observation Height	10 mm
Integration time	1s × 3 times

2. 試 薬

標準液は和光純薬製原子吸光用1000 μg/mlを用いた。分析元素はCd以下34元素で、測定時には標準液は次のように8種類の混合標準液とし、濃度は1 μg/mlとした。

(1)Cd, Ca, Mg, Mn, Cu, Ba, Zn, Pb. (2) Cr, Ni, Sr, Fe. (3) Co, Ga, Sc, B, Mo, Be. (4) Zr, Si, Ti, Y. (5) Au, La, Al, W, Te. (6) V, Ge, Bi, Sb, As. (7) Ag. (8)Sn.

また分光干渉を測定するための高濃度溶液の作成には次の試薬を使用した。

N a : 和光純薬製 primary standard NaCl 99%以上
 K : 和光純薬製 KCl 99.9%以上
 C a : 和光純薬製 CaCl₂·2H₂O 99.9%以上

Table 2. Wavelengths of Spectral Lines and their Ditection Limits

Element	Spectral line 1		Spectral line 2		Spectral line 3	
	WL(nm)*1	DL*2	WL(nm)	DL	WL(nm)	DL
Cd	226.502(II)	1.3	214.438(II)	0.94	228.802(I)	1.0
Ca	393.366(II)	0.10	396.847(II)	0.25	317.933(II)	5.2
Mg	279.553(II)	0.10	280.270(II)	0.20	285.213(I)	1.1
Mn	257.610(II)	0.30	259.373(II)	0.35	260.569(II)	0.45
Cu	324.754(I)	1.0	224.700(II)	1.4	327.396(I)	1.8
Ba	455.403(II)	0.20	493.409(II)	0.34	233.523(II)	0.61
Zn	213.856(I)	1.0	202.548(II)	2.3	206.200(II)	3.3
Pb	220.353(II)	20	216.999(I)	43	261.418(I)	62
Cr	267.716(II)	2.4	205.552(II)	2.0	206.149(II)	2.4
Ni	221.647(II)	3.0	232.003(I)	4.5	231.604(II)	4.5
Sr	407.771(II)	0.10	421.552(II)	0.18	216.596(II)	2.0
Fe	259.940(II)	0.80	238.204(II)	0.62	239.596(II)	0.68
Co	228.616(II)	1.0	238.892(II)	0.85	237.862(II)	1.4
Ga	294.364(I)	7.0	417.206(I)	10	287.424(I)	12
Sc	361.384(II)	0.48	364.279(II)	0.72	363.075(II)	0.56
B	249.678(I)	2.4	249.773(I)	2.0	208.959(I)	4.0
Mo	202.030(II)	2.0	203.844(II)	3.1	204.598(II)	3.1
Be	313.042(II)	0.10	234.861(I)	0.12	313.107(II)	0.27
Zr	343.823(II)	1.9	339.198(II)	2.0	257.139(II)	2.6
Si	251.611(I)	5.0	212.412(I)	11	288.158(I)	11
Ti	334.941(II)	0.80	336.121(II)	1.7	323.452(II)	1.2
Y	371.030(II)	0.80	324.228(II)	1.0	360.073(II)	1.1
Au	242.795(I)	3.0	267.595(I)	5.7	197.819(I)	6.8
La	379.478(II)	2.0	333.749(II)	2.0	408.672(II)	2.0
Al	396.152(I)	5.0	237.312(I)	5.3	308.215(I)	8.0
W	207.911(II)	10	224.875(II)	15	218.935(II)	16
Te	214.281(I)	10	225.902(I)	44	238.578(I)	44
V	292.402(II)	1.5	309.311(II)	1.0	311.071(II)	2.0
Ge	209.426(I)	13	265.118(I)	15	206.866(I)	19
Bi	223.061(I)	5.0	206.170(I)	12	222.825(I)	12
Sb	206.833(I)	10	217.581(I)	14	231.147(I)	20
As	193.696(I)	10	197.197(I)	15	228.812(I)	16
Ag	328.068(I)	1.0	338.289(I)	2.0	243.779(II)	17
Sn	189.980(II)	10	235.484(I)	38	242.949(I)	38

*1) Wavelength of the spectral line(nm); I and II refer to atomic line and ionic line respectively.

*2) Detection Limit (ng/ml) cited from Ref. 2.

Mg : 和光純薬製 MgCl₂·6H₂O 99.9%以上

Al : 三津和化学薬品工業製 Al箔 99.9%以上

Fe : 和光純薬製 Feスポンジ 99.99%以上

NaからMgまでは水で溶解, AlとFeは塩酸で溶解し, それぞれ10%溶液を原液とし, 測定時には適宜希釈して用いた. 酸類は精密分析用を使用した.

3. 操作方法

Na, K, Caについては1%溶液, Mg, Al, Feについては0.5%溶液を用いて, 分析対象とした34元素の各々について感度の高い3つの発光線 (Table 1) 付近のプロファイルから, 近接線の有無, バックグラウンド強度の増大, 及び試薬中に含まれる不純物の有無を調べた. 不純物の確認は3波長で同様にピークが現れそのピークがほぼ同程度の濃度であることによって行った. バックグラウンド強度の増加と不純物濃度は, 分析元素の濃度に換算したものであり (空試験のバックグラウンド値を差し引いた1 μ g/mlの発光強度に対するもの), 吸込量による物理干渉は考慮していない.

分光干渉の有無については, ○, △, ×の記号により次のように分類した.

- : 他の発光線による分光干渉は見られない, バックグラウンドは若干あるが問題無く測定できる.
- △ : 他の発光線による分光干渉, またはバックグラウンドの増加があるが, 注意して測定することによってあるいは測定濃度が高ければ測定可能である.
- × : 他の発光線による分光干渉があり, 測定不能である.

結果と考察

各干渉元素の結果をTable 3-8にまとめた. 表には分光干渉のある発光線, バックグラウンドの増加が測定元素に換算して0.05 μ g/ml以上の発光線を示した. Table 3-7では主成分元素の溶液に起因する不純物濃度を下段に示したが, Table 8のFe溶液についてはバックグラウンドが非常に大きく不純物との区別がつかない場合がありそれらを並列に (例えばBGとCont.の中間に--- 3.4 ---の形で) 表わした. 以下元素ごとに結果を示すが, 干渉元素とは無関係に測定が難しいかあるいは不可能であった元素の発光線についてまとめて先に触れておく.

1. 分析線として不適当な発光線

測定した発光線はほぼ感度の高い順に選んだが, CNやOH等の分子スペクトルに起因するピークが近

接している発光線や, 感度が低い (1 μ g/mlでピークが確認できない) 発光線もあった. これらは分析線として不適当で, 表中には---で表わした.

Be 313.042は近接して313.03と313.05付近に分子スペクトルと考えられる発光線が見られる. 0.1 μ g/ml以下の濃度の測定には避けるべきである. Zr 257.139は近接したダブルピーク (単独標準液でも) として観測される. 波長表にはZrの発光線は見あたらない. Al 308.215は短波長側の近傍に分子スペクトルと考えられるピークが観察される. これはAl 0.5 μ g/mlに相当するピークで, 1 μ g/ml以下の濃度測定には不適当と考えられる. W 218.935は218.945付近に発光線が観察されるが, これは波長表には載っていない. ArやOHバンドもなく原因は分からないが, 実際の測定でピークサーチの際確定できないので, 分析線として不適当な波長である. Ag 243.779及びSn 235.484には近傍にいくつかの分子ピークが見られる.

Te 225.902とBi 206.170は1 μ g/mlでもピークが確認できなかったため, 微量分析の分析線としては不適当と考えられる.

2. Na 1%溶液及びK 1%の分光干渉

Na及びK 1%溶液による分光干渉はTe 238.578以外殆ど無い. この発光線は感度が低くバックグラウンドのばらつきが更に大きくなった (広義の分光干渉) ため低濃度の測定には不適当である. Naではバックグラウンドの増加は5元素で見られ, KではNaより若干大きくGaでは3発光線でいずれも0.2~0.4 μ g/ml

Table 3. Spectral Interferences, Background Increases, and Contaminations in Na 1% solution.

Spectral interferences and BG increases						
Element	S.L.1		S.L.2		S.L.3	
	S.I.	BG	S.I.	BG	S.I.	BG
Pb	○	<0.05	○	<0.1	○	0.3
Ga	○	<0.02	○	0.04	○	0.06
Al	○	0.05	○	0.10	---	
Te	○	<0.1	---		△	0.3
Sb	○	<0.05	○	<0.05	○	0.09
others	○	<0.05	○	<0.05	○	<0.05
Contaminations (μ g/ml)						
Ca, 0.03; Fe, 0.04; B, 0.07; Si, 0.02-0.09						

S.L.: Spectral Line

S.I.: Spectral Interferences

BG : Background Increase

○ : S.L. with no spectral interferences

△ : S.L. with small interferences

× : S.L. unusable for determination

Table 4. Spectral Interferences, Background Increases, and Contaminations of K 1% solution.

Spectral interferences and BG increases						
Elemnt	S.L.1		S.L.2		S.L.3	
	S.I.	BG	S.I.	BG	S.I.	BG
Pb	○	0.05	○	<0.1	○	0.1
Ga	○	0.25	○	0.38	○	0.36
Si	○	0.02	○	0.03	○	0.10
Al	○	0.06	○	0.11	---	
Te	○	<0.1	---		△	0.6
Ge	○	0.10	○	0.07	○	<0.1
Bi	○	0.05	---		○	0.2
Sb	○	<0.05	○	0.06	○	0.11
As	○	0.07	○	<0.05	○	0.1
others	○	<0.05	○	<0.05	○	<0.05
Contaminations(μg/ml)						
Ca, 0.07; Mg, 0.02; Fe, 0.03; B, 0.07-0.08						
Si, 0.08-0.10						

に相当する増加が見られた。バックグラウンド補正は片側だけで対応できる。Na1%溶液に含まれる不純物はCa, Fe, B, Siであり、濃度は0.1μg/ml以下であった。K 1%溶液にはCa, Mg, Fe, B, Siが含まれており、濃度は0.1μg/ml程度あるいはそれ以下であった。

3. Ca 1%溶液の分光干渉

Caは成書[1,2]においても散乱光が大きく干渉が大きい元素として例示されている。Ti 336.121, Al 396.152, Sc 363.075が大きな散乱光のピーク上にあ

Table 5. Spectral Interferences, Background Increases, and Contaminations of Ca 1% solution.

Spectral interferences and BG increases						
Elemnt	S.L.1		S.L.2		S.L.3	
	S.I.	BG	S.I.	BG	S.I.	BG
Pb	○	0.07	○	<0.1	○	0.3
Ga	○	0.10	○	0.08	○	0.16
Sc	○	<0.01	○	0.01	×	<0.01
Ti	○	0.03	△	0.07	○	<0.01
Al	△	3.3	○	0.17	---	
W	○	0.08	○	0.05	---	
Te	○	0.1	---		△	0.4
Ge	○	0.20	○	0.10	○	0.1
Bi	○	0.07	---		○	0.2
Sb	○	0.11	○	0.12	○	0.19
As	○	0.08	○	0.17	○	0.1
Sn	○	0.13	---		○	0.1
others	○	<0.05	○	<0.05	○	<0.05
Contaminations(μg/ml)						
Mg, 0.33-0.38; Ba, 0.20; Cr, 0.02-0.03;						
Sr, 3.3-3.8; Fe, 0.03-0.04; B, 0.08-0.10;						
Si, 0.08-0.10						

る。Scは測定不能であるが、Tiの場合は1μg/ml程度の濃度であれば両側のバックグラウンド補正で補正が可能であると思われる。しかしAl 396.152nmの場合は長波長側にピークがみられ、かなり注意深くしないとバックグラウンド補正は難しく、分光干渉の無いAl 237.312を測定波長に選ぶ方が適当である。バックグラウンドの増加はPb, Ga, Ge, Sn, Sbで高いが、片側のバックグラウンド補正で対応できる。Ca1%中の不純物はSr (3μg/ml)が非常に高く、Mg, Ba (0.2-0.3μg/ml), B, Si, Fe, Cr (0.1μg/ml以下)も含まれていた。

4. Mg 0.5%溶液の分光干渉

Mgについて、測定が不可能であったのはZn 202.548とV 309.311であった。実際の分析では両元素とも他の発光線で分析可能である。バックグラウンド強度の増加はPb, Ga, Si, Au, Sb, As等でみられるがいずれもバックグラウンドの片側補正で対応可能である。Mg 0.5%溶液中の不純物はSi (0.4μg/ml), B (0.2μg/ml), Ca, Fe (0.1μg/ml以下)であった。

Table 6. Spectral Interferences, Background Increases, and Contaminations of Mg 0.5% solution.

Spectral interferences and BG increases						
Elemnt	S.L.1		S.L.2		S.L.3	
	S.I.	BG	S.I.	BG	S.I.	BG
Zn	○	<0.01	×	0.15	○	0.01
Pb	○	0.11	○	0.1	○	0.4
Ni	○	0.02	○	0.06	○	0.02
Ga	○	0.13	○	-0.06	○	0.51
B	○	0.08	○	0.05	○	0.08
Zr	○	<0.01	○	<0.01	---	
Si	○	0.10	○	0.08	○	0.30
Au	○	0.06	○	0.10	○	<0.01
Al	○	-0.03	○	0.22	---	
W	○	0.04	○	0.10	---	
Te	○	0.1	---		△	0.7
V	○	<0.01	×	3.7	○	<0.01
Ge	○	0.10	○	0.07	○	0.2
Bi	○	0.15	---		○	0.3
Sb	○	0.07	○	0.13	○	0.18
As	○	0.09	○	0.09	○	0.3
Sn	○	<0.05	---		○	0.5
others	○	<0.05	○	<0.05	○	<0.05
Contaminations(μg/ml)						
Ca, 0.05-0.06; Fe, 0.02; B, 0.17-0.18;						
Si, 0.30-0.40						

5. Al 0.5%溶液の分光干渉

Alの存在は多くの分析元素について測定上注意を要する。特に短波長側のバックグラウンドが高く、感

Table 7. Spectral Interferences, Background Increases, and Contaminations of Al 0.5% solution.

Spectral interferences and BG increases						
Elemnt	S.L.1		S.L.2		S.L.3	
	S.I.	BG	S.I.	BG	S.I.	BG
Cd	△	0.07	△	0.20	○	0.01
Zn	○	0.08	○	0.15	○	0.30
Pb	×	2.9	×	15	○	0.4
Cr	○	<0.01	○	0.40	○	0.50
Ni	○	0.10	○	0.03	○	0.01
Sr	○	<0.01	○	<0.01	○	0.19
Co	○	<0.01	△	<0.01	×	0.84
B	○	<0.01	○	<0.01	△	0.8
Mo	△	0.48	△	1.1	△	1.1
Si	○	<0.01	△	2.4	○	<0.01
Au	○	<0.01	○	<0.01	△	20
W	△	2.1	○	0.04	---	0.4
Te	△	1.3	---		○	<0.1
V	○	<0.01	×	1.0	○	<0.01
Ge	△	4.9	○	0.03	△	5.9
Bi	○	0.08	---		○	0.4
Sb	○	3.4	△	2.6	○	0.05
As	×	12	○	3.5	○	0.1
Ag	○	<0.01	○	<0.01	---	
Sn	×	0.95	---		○	<0.1
others	○	<0.05	○	<0.05	○	<0.05

Contaminations (μg/ml)

Ca, 0.57; Mg, 4.3-4.6, Mn, 0.02; Zn, 0.12-0.14; Cr, 0.06-0.08; Ni, 0.05-0.06; Fe, 1.8-1.9; Ga, 0.25-0.29; B, 0.08-0.10; Si, 0.10-0.15; Ti, 0.04

度が同じであればできるだけ長波長の発光線を選ぶべきである。表中で△となっている発光線はAlの大きなバックグラウンド上にある短波長領域のものが多い。いくつかのプロファイルを図. 1に示す。

Cd 226.502と214.438はいずれも大きな散乱光のすそに位置しており、バックグラウンドが左右で異なる。両側のバックグラウンド補正で補正可能であるが、濃度が低い場合には分析値の精度は悪くなる可能性がある。Pb 220.353ではCdよりもっと散乱光によるバックグラウンドの影響が大きく、Pb 216.999は高いバックグラウンドと小さなピークによる干渉があり、測定不能であった。Co 238.892はAl中に含まれるFeの発光線238.863の妨害を受けていた。長波長側のバックグラウンド補正で補正可能である。またCo 237.862はAl 237.840の近接線の影響を受け測定不能であった。Moは3発光線とともに200nm付近でありAlの妨害を受けていた。比較的Mo 202.030のバックグラウンドが安定していた。V 309.311はAl 309.278の発光線の影響を大きく受けており、測定不能であった。

その他短波長側で大きなバックグラウンドの上に発光線があって、注意を要するのは次のような発光線であった。Cr 205.502, Cr 206.149, B 208.959, Si 212.412, Au 197.819, W 207.911, Te 214.281, Ge 209.426, Sb 206.833, Sb 217.581, As 193.696, As 197.197, Sn 189.980。

感度の高い発光線や3本の発光線いずれもが影響を

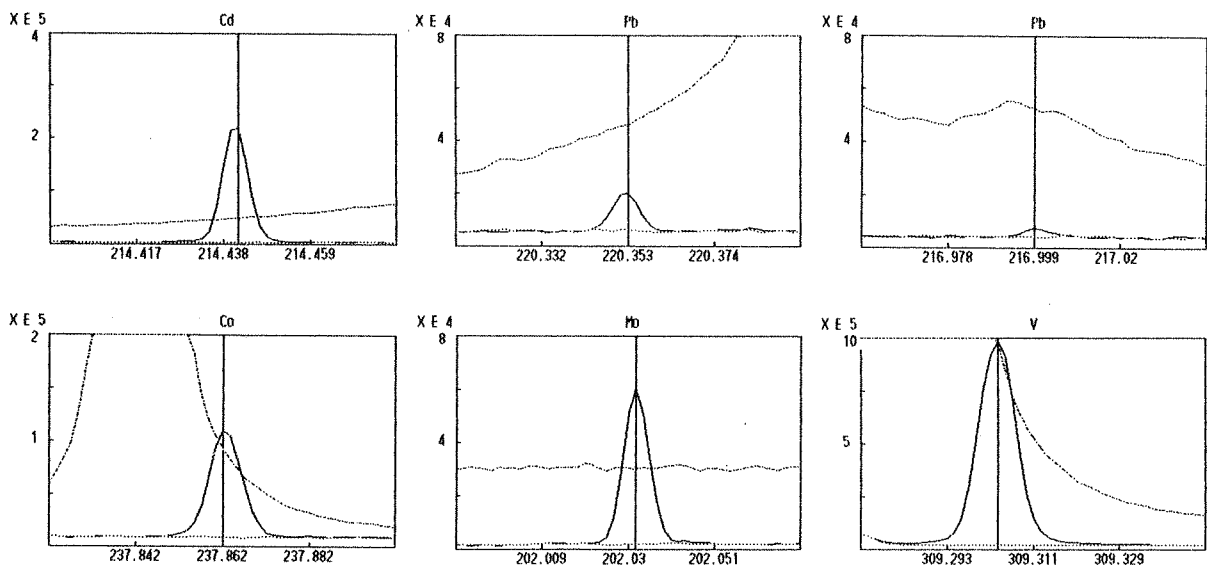


Fig. 1. Emission spectra of some elements in 0.5% Al solution.

— : Standard 1 μg/ml solution
 - - - : Al 0.5% solution
 : Blank solution

受け、0.5%Al溶液で測定が難しい元素はPb, Te, As, Snであり、これらの分析にはAlの除去が必要であると考えられる。0.5% Al 溶液中の不純物はMg (4 μg/ml), Fe (2 μg/ml), Ca, Ga, Zn, Si (0.1-0.6 μg/ml), B, Cr, Ni, Ti, Mn (0.1 μg/ml以下)であった。Al合金中の微量物質を測るのにマトリックス合わせを行うことが報告されているが[11], 不純物の存在には注意を払わねばならない。

6. Fe 0.5%溶液の分光干渉

FeはAl以上に妨害が多い。Fe自身が非常に多くの発光線を持っており、波長表にも載っていない発光線が数多く、それらの分光干渉による場合が多いと考えられるが、不純物の発光線による分光干渉も考慮しなければならない。3つの発光線がFeの分光干渉を受けていない元素はBa, Sc, Yで、また少なくとも2つの発光線で測定可能な元素はCa, Mg, Zn, Sr, Ti,

Agであり、それ以外の元素は測定波長の選択に注意を要する。これらの元素については最も大きな干渉のある発光線のプロファイルを図. 2に示した。

測定した発光線は分光干渉の受け方によって、次のようにまとめることができる。

(1)近傍にFeの発光線があり、測定不可能な元素の発光線一波長表に載っているFeの発光線による分光干渉を受けている場合(×)。

Pb 261.418 (Fe 261.382); Co 238.892 (Fe 232.863); Ga 287.424 (Fe 287.417); B 249.678 (Fe 249.653); Be 234.861 (Fe 234.820); Al 237.312 (Fe 237.373).

(2)近傍に大きな発光線があり、測定不可能な元素の発光線一波長表に載っていないがおそらくFeの発光線による分光干渉と思われる場合(×)。

Cu 224.700; Pb 216.999; Ni 232.003; Sr 216.596; Co 237.862; B 249.773 (Ta 249.777?); W 224.875; Te 214.281; Ge 265.118; Bi 222.825; Sb 217.581;

Table 8. Spectral Interferences, Background Increases, and Elemental Contaminations of Fe 0.5% solution.

Elemnt	Spectral Line 1			Spectral line 2			Spectral line 3		
	S.I.	BG	Cont.	S.I.	BG	Cont.	S.I.	BG	Cont.
Cd	×	0.17		△	0.06		○	0.02	
Ca	○	<0.01	0.78	○	<0.01	0.79	△	0.03	0.73
Mg	○	<0.01	0.05	○	<0.01	0.04	△	<0.1	?
Mn	○	---	3.3	○?	---	8.6	○	---	3.4
Cu	△	<0.01	0.11	×	---	0.34	○	<0.01	0.07
Ba	○	<0.01	0.03	○	<0.01	0.04	○	0.10	0.03
Zn	○?	<0.01	0.28	○	0.04	0.10	△	0.01	0.09
Pb	×	---	0.28	×	---	3.9	×	---	96
Cr	○	0.08	0.64	△	0.05	0.66	○	0.08	0.60
Ni	△	0.06	0.12	×	---	0.60	△	0.06	0.12
Sr	○	<0.01		○	<0.01		×	---	0.66
Co	△	0.06	0.03	×	---	6.0	×	---	0.92
Ga	×	---	0.45	×	---	0.15	×	---	4.3
B	×	---	0.30	×	---	1.3	○	0.07	
Mo	△	---	0.10	×	---	0.24	△	---	0.11
Be	-			×	---	2.1	○	<0.01	
Zr	△	---	0.04	△	---	0.05	-		
Si	×	---	0.44	△	0.07	0.20	○	0.08	0.17
Ti	○	<0.01		○	<0.01		△	---	0.01
Au	△	0.26		△	0.23		○	0.3	
La	△	0.03		△	<0.01		○	<0.01	
Al	○	<0.02	0.19	×	---	5.5	-		
W	○	0.07		×	---	0.55	-		
Te	×	---	0.76	-			○	15	
V	△	---	0.07	○	<0.01		△	---	0.01
Ge	△	---	0.22	×	---	0.40	△	---	0.31
Bi	△	---	0.35	-			×	---	6.9
Sb	×	---	0.41	×	---	0.70	×	---	0.56
As	×	---	0.32	×	---	1.1	×	---	0.68
Sn	△?	---	0.24	-			×	---	37
others	○	<0.05		○	<0.05		○	<0.05	

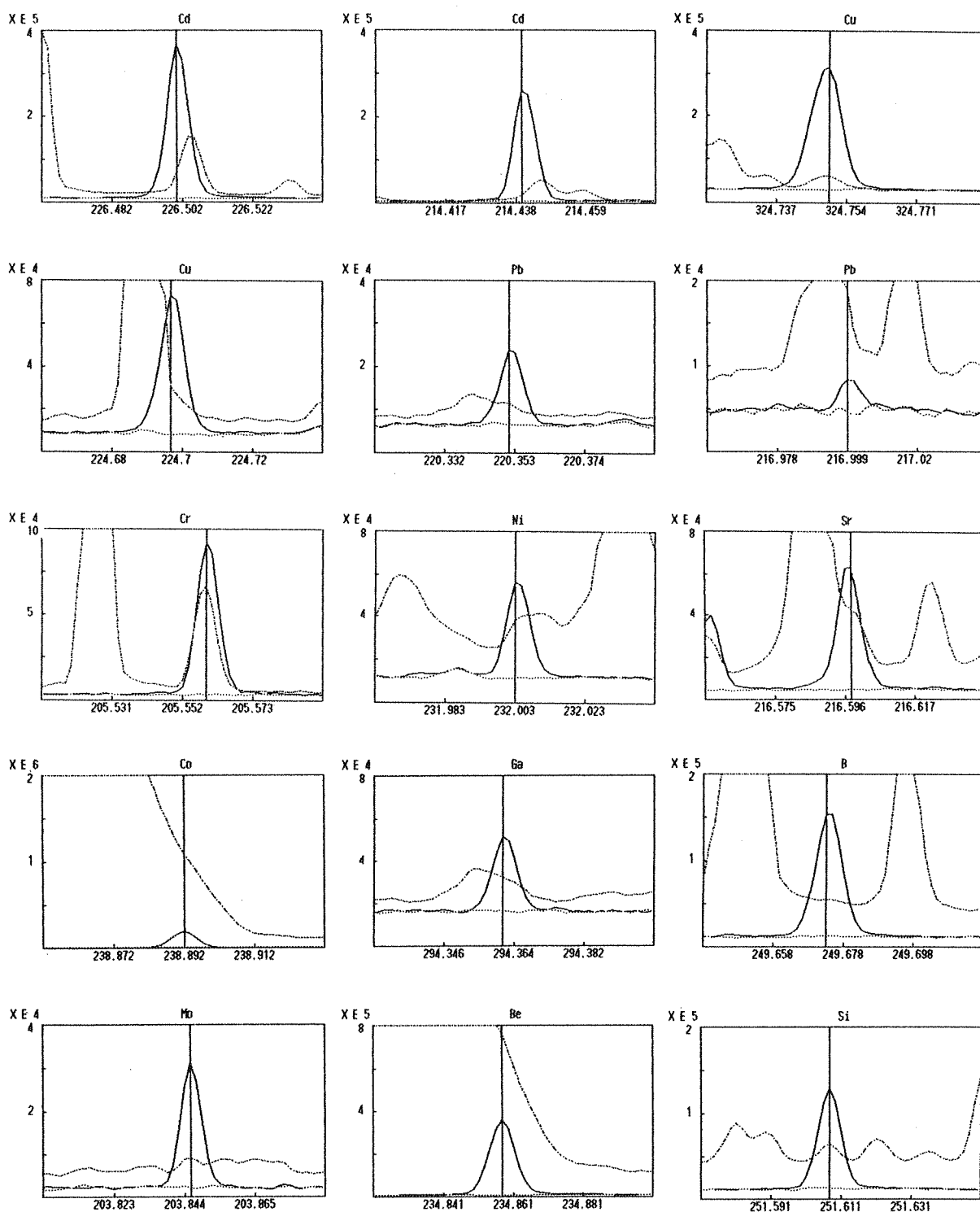


Fig. 2. Emission spectra of some elements in 0.5% Fe solution.

— : Standard $1 \mu\text{g/ml}$ solution
 - · - : Fe 0.5% solution
 : Blank solution

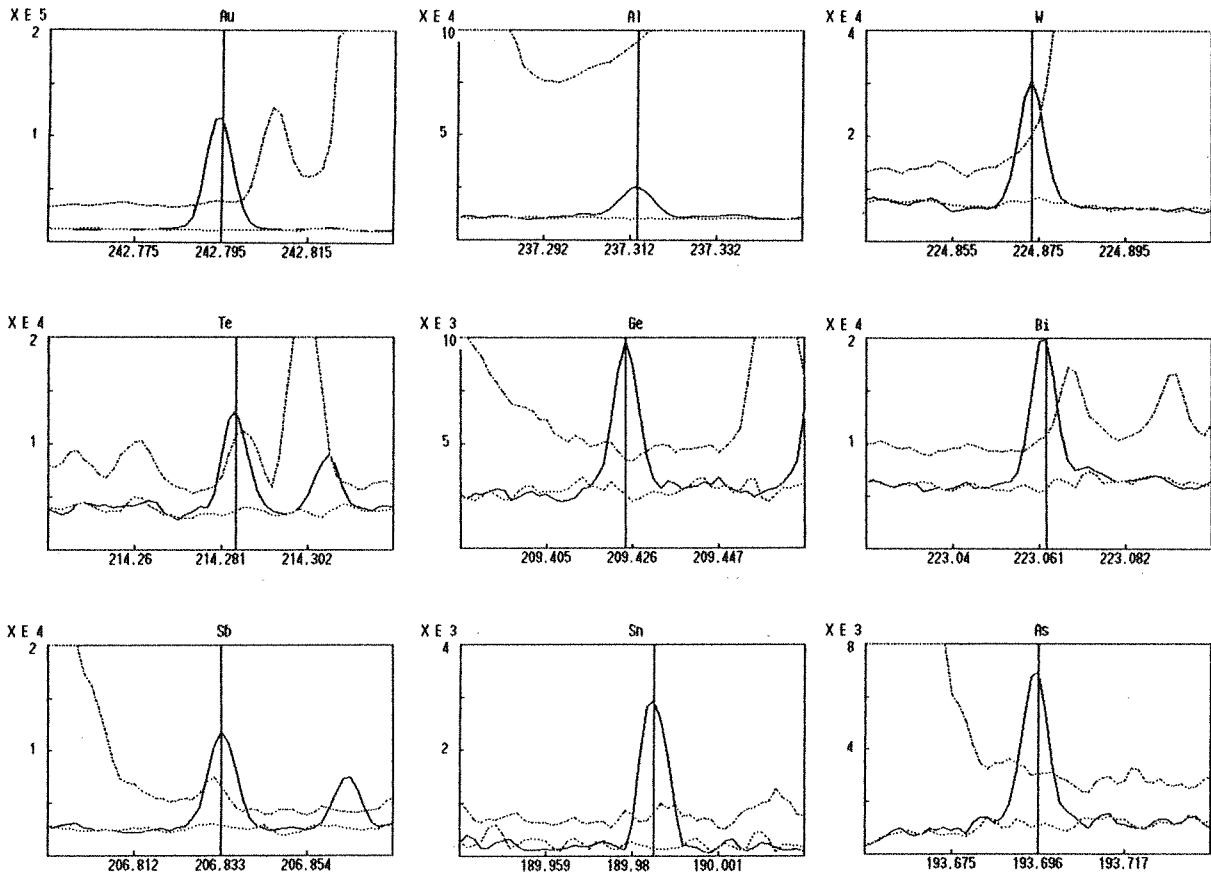


Fig. 2. (Continue)

Sb 231.147; Sn 242.949.

(3) 発光線の強度は大きくないが、ごく近傍(0.01-0.02nm)にあるため測定が不可能であり、発光線はFeによるのか不純物によるのか特定できない場合(×).

Cd 226.502; Ga 417.206; Sb 206.833.

(4) バックグラウンド強度の大きな増加と小さな発光線が近傍に存在するため、バックグラウンドがとれず、測定が不可能な場合(×).

Pb 220.353; Ga 294.364; Mo 203.844; Si 251.611; As 193.696; As 197.197; As 228.812;

(5) 近傍(0.04-0.05nm)に大きな発光線があるが、両側のバックグラウンド補正で対応が可能な場合(△)

Cr 205.552

(6) 極近傍(0.01-0.02nm)に小さな発光線、あるいは近傍(0.03-0.05nm)にある程度の分光干渉があるが、片側のバックグラウンド補正で測定可能な場合(△)

Cd 214.438; Ca 317.933; Mg 285.213 (Fe 285.180); Cu 324.754; Zn 206.200; Ni 221.647; Mo 202.030; Mo 204.598; Zr 343.823; Zr 339.198; Ti 323.452; Au 242.795; Au 267.595; La 379.478; La 333.749; V 292.402 (Fe 292.385); V 311.071; Bi 223.061;

Ge 209.426; Ge 206.866; Sn 189.980

(7) (4)と同様にごく近傍に小さなピークが見られるが、バックグラウンドのとり方に注意すれば測定が可能である場合(△)

Ni 231.604; Co 228.616; Si 212.412

不純物濃度が3つの発光線で異なる場合はFeあるいはその他の不純物の分光干渉を受けている可能性があるが、そのような元素としてMnとZnが挙げられる。MnはFeの不純物として最も含有量が多いが、257.610と260.569では3.3 μg/mlであるのに対し、259.373では8.6 μg/mlと非常に高く、またZn 213.856は他の波長の不純物濃度よりも高く、これらの発光線は分光干渉を受けている可能性がある。

Fe0.5%の溶液で測定した3発光線でいずれも測定が不可能であった元素は、Pb, Sb, As等であるが、これらに対してはFeの化学的除去を行う必要がある。Fe0.5%溶液中の不純物は、分光干渉が大きいためその濃度を確定するのが難しい元素もあるが、プロファイルからみて、Mn (3g/ml), Ca, Mg, Cr (0.6-0.8g/ml), Cu, Ni, Mo, Si, Al (0.1-0.2g/ml), Mg, Ba, Zn, Co, Mo (0.1g/ml以下)と推定される。Feについては分光干渉が大きいこと及び微量成分の不純

物の混入が多いことから、マトリックス合わせは避けるべきであると考えられる。

まとめ

ICP発光装置による廃棄物の分析には主成分元素の分光干渉を考慮する必要がある、主成分元素 (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe) の1%または0.5%溶液について、34元素のそれぞれ3つの発光線のプロファイル調べた。広義の分光干渉を、主成分の発光線による分光干渉、散乱光などによるバックグラウンド強度増加、及び不純物の混入の3つに分けた。NaとKの分光干渉ほとんどなく、CaとMgでは、いくつかの元素の発光線で分光干渉を受けていたが、測定が不可能な元素は無かった。AlとFe、特にFeは大きな分光干渉を示し、測定元素によっては主成分元素を化学的に除去する必要があった。また分光干渉の補正法としてのマトリックス合わせは、添加するマトリックスの純度を上げて避けられない不純物の混入に注意を払わねばならないことが分かった。

参考文献

- 1)不破敬一郎, 原口紘 編: ICP発光分析, 南江堂(1980).
- 2)高橋務, 村山誠一編: 液体試料の発光分光分析, 学会出版センター(1983)

- 3)小倉久子: 内標準法を用いる誘導結合プラズマ発光分析法による工場排水中の重金属の定量, 分析化学, **40**, T101-T106 (1991).
- 4)平田静子: 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, 分析化学, **33**, T46-T68 (1984).
- 5)今井 登: 誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析, 分析化学, **36**, T41-T45 (1987).
- 6)杉前昭好: 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法による河川水, 工場排水中の多元素の同時定量, 分析化学, **28**, 555-560 (1979)
- 7)佐藤一男, 坂田昌弘: 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, 分析化学, **34**, 217-275 (1985).
- 8)水野 勝, 佐野昌之, 伊藤正幸: 高周波誘導結合プラズマ発光分析法による廃棄物の成分分析, 愛知県公害研究センター研究報告, No. 15, 70-76 (1987).
- 9)佐野正光, 中村建次, 宇佐見義博, 石田康雄: ICP発光分光分析法の環境分析への適用性, 愛知県公害研究センター研究報告, No. 16, 61-69 (1988).
- 10)中村建次, 宇佐見義博, 佐野正光, 吉田宏: 未規制重金属類等の多項目同時分析, 愛知県公害研究センター研究報告, No. 16, 54-60 (1988).
- 11)横田文昭: 加圧酸分解/誘導結合プラズマ発光分析法によるアルミニウム及びアルミニウム合金中の副, 微量成分の定量, 分析化学, **41**, T59-T63 (1992).

