

© 1991 ISIJ

論 文
//////////誘導結合プラズマ発光分光分析および誘導結合
プラズマ質量分析への加熱気化導入法の適用

井田 巖*・磯部 健*・石橋 耀一*・郡司 直樹*

Application of Electrothermal Vaporization for Inductively Coupled Plasma
Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass
Spectrometry

Iwao IDA, Ken ISOBE, Youichi ISHIBASHI and Naoki GUNJI

Synopsis :

The use of electrothermal vaporization (ETV) as a means of sample introduction provided a lot of advantages over conventional pneumatic nebulization for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and mass spectrometry (ICP-MS). Compared with the nebulization method, the ETV system needs smaller sample volume and higher sample transport efficiency can be attained.

Application of the ETV system for ICP-AES made it possible to improve the detection limits of Al, Cr, Cu with sufficient precisions. Vaporization behavior of Cu in the presence of a large excess of Fe considerably depended on the heating program and the amount of Fe. Copper in pure iron reference materials were successfully determined by controlling the heating program and matrix matching of calibration standards.

For ICP-MS, spectral interferences arising from water and/or acids in sample solution were removed with the ETV system. Rapid scan monitoring capability of ICP-MS made it possible to do multielemental analysis. Sufficient sensitivity equivalent to the nebulization method was attained for the simultaneous measurement of twenty five elements, but precisions were poor because the signals obtained with the ETV were transient and optimum heating programs were different for each element.

Key words : inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; inductively coupled plasma mass spectrometry; electrothermal vaporization; trace analysis.

1. 緒 言

原子スペクトロメトリーにおいては、試料導入系がそのハード面のアキレス腱とまでいわれ、さまざまな手法が研究されている¹⁾。主な手法として、溶液試料に対しては、各種ネブライザー法、フローインジェクション法、クロマトグラフィー、加熱気化法、水素化物発生法などが、固体試料では、直接導入法、スラリー導入法、レーザーアブレーション法、アーク/スパーク霧化法などがあげられる²⁾。

このうち、加熱気化 (Electrothermal Vaporization; ETV) 法は、少量の溶液試料 (~数十μl) で測定が可能であるとともに、検出部への試料導入効率が高いという特徴を有している。原子吸光分析 (Atomic Absorption

Spectrometry; AAS) においては汎用装置に組み込まれたものが (ETV-AAS) 市販されている。この市販装置の加熱気化部を誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; ICP-AES) 装置の試料導入系として用いた ETV-ICP により、ICP-AES の高感度化がはかられることは一部報告している³⁾。

一方、ICP 質量分析 (ICP Mass Spectrometry; ICP-MS) は、高感度な多元素同時分析法であり⁴⁾、無機材料開発における超微量分析のニーズの高まりとともに急速に普及している。ICP-MS の試料導入系は ICP-AES と全く同じであることから、これに上記各種手法を適用することに原理的な問題はなく、加熱気化法を ICP-MS に適用することにより、ICP-AES の場合

平成 3 年 3 月 13 日受付 (Received Mar. 13, 1991)

* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

と同様さらなる高感度化が期待できる。

本報では、この加熱気化法を ICP-AES および ICP-MS に適用した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 装置

2.1.1 加熱気化 ICP-AES

ETV-ICP-AES 装置の構成を Fig. 1 に示す。用いた ICP 発光分光分析装置は、日立製作所製 P-5200 型で 2 台の分光器（常圧型）を持つシーケンシャル型である。加熱気化部としては、同社製グラファイトアトマイザー GA-3 型を用い、PTFE チューブ（内径 10 mm×140 mm）を介して ICP トーチ下部へ連結した。炉の加熱は電流制御方式で行う。得られる発光信号は、同社製クロマトデータ処理装置 D-2000 型によりリアルタイムで記録し、定量計算に用いた。

2.1.2 加熱気化 ICP-MS

ETV-ICP-MS 装置の構成を Fig. 1 に示す。用いた ICP 質量分析装置は、VG ELEMENTAL 社製 PQ II + EDR 型、加熱気化装置も同社製である。グラファイトチューブ（内径 6 mm×28 mm）はパイロ化処理が施され

ており、最大 100 μ l の溶液試料を注入可能である。炉の加熱制御は、室温～1000°C では電流制御方式、1000°C～2800°C では光温度計による温度制御方式により行う。加熱気化部より発生した試料蒸気はガラス管および PTFE チューブ（内径 3.5 mm）を介してアルゴンガスにより搬送され、ICP のトーチ下部よりプラズマへ導入される。トーチ長を含めた搬送距離は約 80 cm である。イオンレンズ系のチューニングはドライプラズマの状態で行い、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ のピークを用いた。

2.2 試薬

純水は、蒸留-イオン交換分離後、非沸騰型蒸留装置（藤原製作所製）で再度蒸留したものを、酸類は超高純度試薬（Cica-MERCK, Ultrapur）を用いた。測定条件の最適化には市販の多元素標準溶液（SPEX 社製 XSTC-1, XSTC-4）を希釈して用いた。

2.3 分析操作

ICP-AES の測定条件および最終的に決定した加熱気化条件を Table 1 に示す。溶液試料はマイクロピペットでグラファイトチューブへ注入、あらかじめ溶媒を蒸発除去させたのち目的元素を気化しプラズマへ搬送する。なお乾燥時に蒸発水分が搬送管内で凝縮すると、気

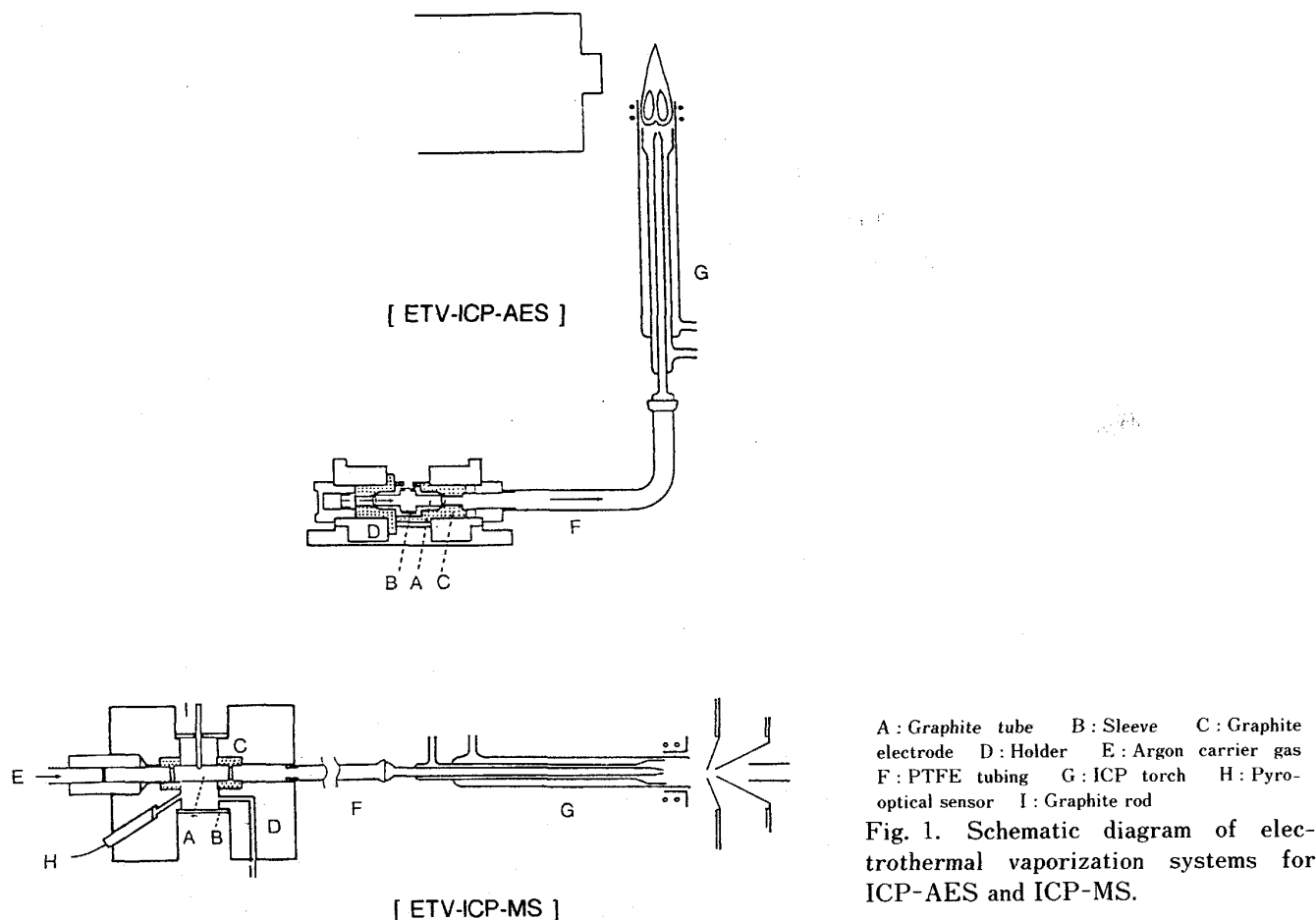


Table 1. ICP-AES measurement conditions.

Inductively Coupled Plasma	
Monochrometer	Czerny-Turner type
Focal length	750 mm
Grating	3 600 grooves·mm ⁻¹
Slit width	10 μ m
RF power	27.12 MHz, 1.0 kW
Observation height	15 mm above load coil
Ar gas plasma	18.0 l·min ⁻¹
Ar gas auxiliary	0.9 l·min ⁻¹
Ar gas carrier	0.27 l·min ⁻¹
Electrothermal Vaporization	
Sample volume	0~50 μ l
Drying	80~150°C(20 s) 150°C(10 s)
Ashing	
Al	1 309.248 nm 1 100°C(30 s)
Cu	324.754 nm 600°C(10 s)
Cr	267.716 nm 900°C(30 s)
Mo	386.404 nm 900°C(30 s)
P	213.613 nm 1 200°C(15 s)
Vaporization	3 000°C(10 s)

Table 2. ICP-MS measurement conditions.

Inductively Coupled Plasma	
Plasma power	27.12 MHz, 1.3 kW
Reflected power	<10 W
Ar gas coolant	14.0 l·min ⁻¹
Ar gas auxiliary	0.7 l·min ⁻¹
Ar gas carrier	1.0 l·min ⁻¹
Sampling depth	10 mm
Mass Spectrometer	
Sampling cone	1.0 mm ϕ orifice (Ni)
Skimmer cone	0.7 mm ϕ orifice (Ni)
Pressure in spectrometer	
1st stage	2.3×10^{-1} kPa
2nd stage	1.0×10^{-5} kPa
3rd stage	1.0×10^{-7} kPa
Lens tuning	At $m/z=56$ with the dry plasma
Electrothermal Vaporization	
Tube	Pyrocoated graphite tube
Sample volume	0~50 μ l

化した目的元素がその中に取り込まれ ICP へ到達せずシグナルが得られない。このため乾燥時は溶媒蒸気をチューブの試料注入口より放出、スリーブで蓋をしたのち灰化・蒸気化を行うこととした。測定は元素ごとに分析波長を固定して行い、得られたピーク高さを定量に用いた。

ICP-MS の測定条件 (Table 2) は通常のネブライザー導入の場合とはほぼ同じであり、試料注入法は加熱灰化 ICP-AES の場合と同様である。シグナルは、特定

の質量数に固定してモニターする方法と指定した質量数範囲をスキャンしながらモニターする方法がある。後者は厳密には多元素逐次測定であるが、スキャン速度が $0.16 \text{ s} \cdot \text{scan}^{-1}$ と高速であることから、本報では以下多元素同時測定と呼ぶ。

3. 結果と考察

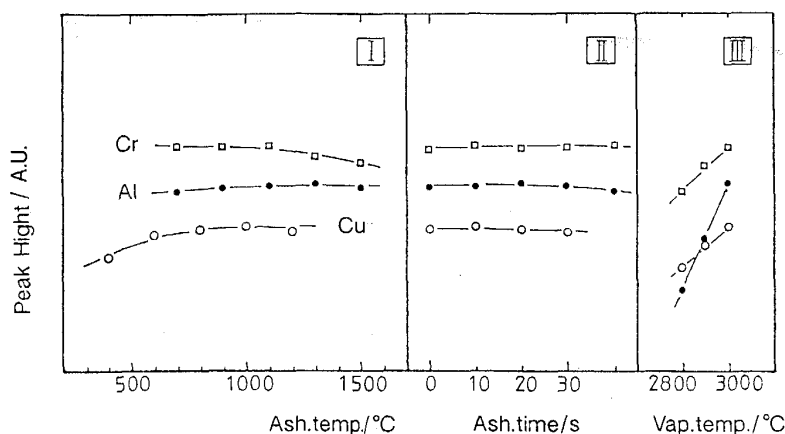
3.1 加熱灰化 ICP-AES

3.1.1 加熱灰化条件

ETV-AAS では、グラファイト炉内で最大原子化効率が得られるように、乾燥・灰化・蒸発各段階の温度および加熱時間を各元素ごとに最適化する必要がある。一方 ICP の場合はプラズマ自身が高温 (6 000~8 000 K) 励起源であるため、加熱灰化装置内で分析元素を完全に原子化する必要はなく、原子、酸化物、エアロゾル、ないしはその混合物として効率良くプラズマへ導入されればよいと考えられる。しかしながら、再現性の良い鋭敏なピークシグナルを得るためには加熱プログラムの最適化が必要であった。

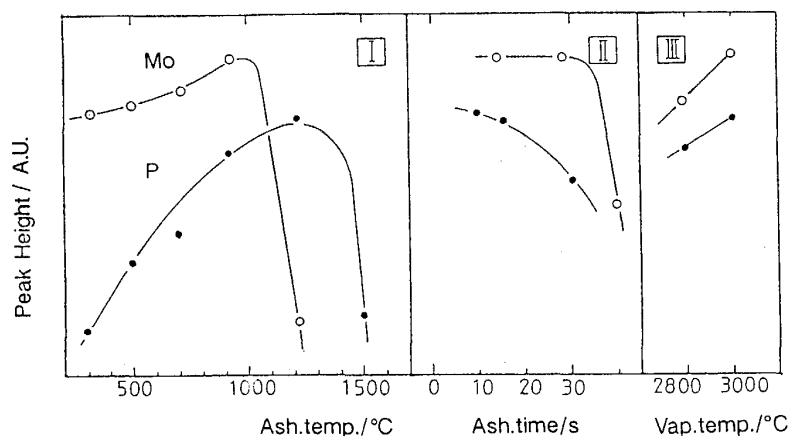
例えば Al, Cr, Cu の場合、各元素のピーク強度は灰化の温度や時間にはほとんど依存せず一定となり、蒸発温度にのみ依存する (Fig. 2)。一方 Mo, P は灰化条件に大きく依存する (Fig. 3)。Mo の場合、高い灰化温度や長い灰化時間の下ではピーク強度の著しい減少がみられた。測定にはパイロ化処理を施したチューブを用いたものの、このような条件下では Mo が炉材グラファイトと炭化物を形成し灰化効率が低下するためと考えられる。P の強度低下は、測定にりん酸塩溶液を用いたため、高い灰化温度の下では P の揮散が起こることによる。従って Mo や P の測定では、灰化条件の設定が重要となる。

各元素とも蒸発温度を高くするとピーク強度が増加することから、蒸発温度は本装置で設定可能な最高温度と



I Ashing time(s) : Al, 30; Cr, 30; Cu, 10
II Ashing temperature (°C) : Al, 1 100; Cr 900; Cu 600 III Vaporizing, 10 s
Other conditions are shown in Table 1.

Fig. 2. Effects of ashing and vaporizing conditions on the signal intensity. The amounts of 20 μ g of Al (●), Cr (□) and Cu (○) were added, respectively.



I Ashing time (s) : Mo, 30; P, 15
 II Ashing temperature (°C) : Mo, 900; P, 1200
 III Vaporizing, 10 s
 Other conditions are shown in Table 1.

Fig. 3. Effects of ashing and vaporizing conditions on the signal intensity. The amounts of 20 pg of Mo (○) and P (●) were added, respectively.

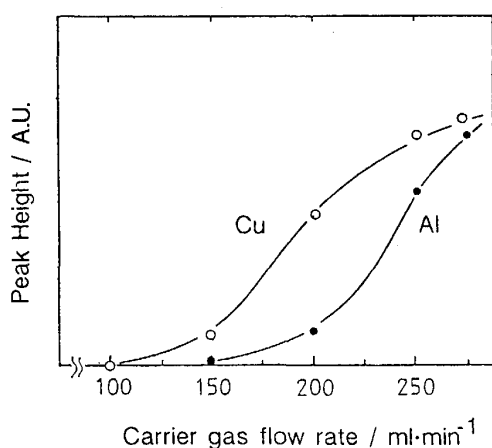


Fig. 4. Effect of the carrier gas flow rate on the signal intensity. The amounts of 20 pg of Al (●) and Cu (○) were added, respectively. Other conditions are shown in Table 1.

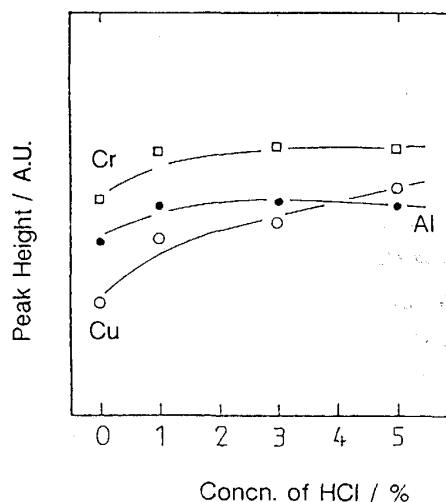


Fig. 5. Effect of hydrochloric acid concentration on the signal intensity. The amounts of 20 pg of Al (●), Cr (□) and Cu (○) were added, respectively. Other conditions are shown in Table 1.

した。

3.1.2 キャリアガス流量

ETV-AAS では、キャリアガス流量をできるだけ少なくし、測定元素の原子蒸発の炉内滞在時間を長くすることで感度向上をはかる。これに対して ETV-ICP では、気化した蒸気を効率良くプラズマトーチへ送ることが肝要であり、一般には発生蒸発をアルゴンガスにより強制的に搬送する手法がとられる。Cr と Al におけるキャリアガス流量のピーク強度への影響を Fig. 4 に示す。キャリアガス流量の増加とともにピーク強度は著しく増加する。これは流量を増すと測定元素の蒸発が搬送チューブ内で拡散することなく短時間でプラズマに到達するため、シャープなシグナルピークが得られ結果としてピーク高さが増加したためである。従って、キャリアガス流量は本装置で設定可能な最高流速とした。

3.1.3 試料溶液の酸性度

Al, Cr, Cu の測定における溶液試料の塩酸濃度の影

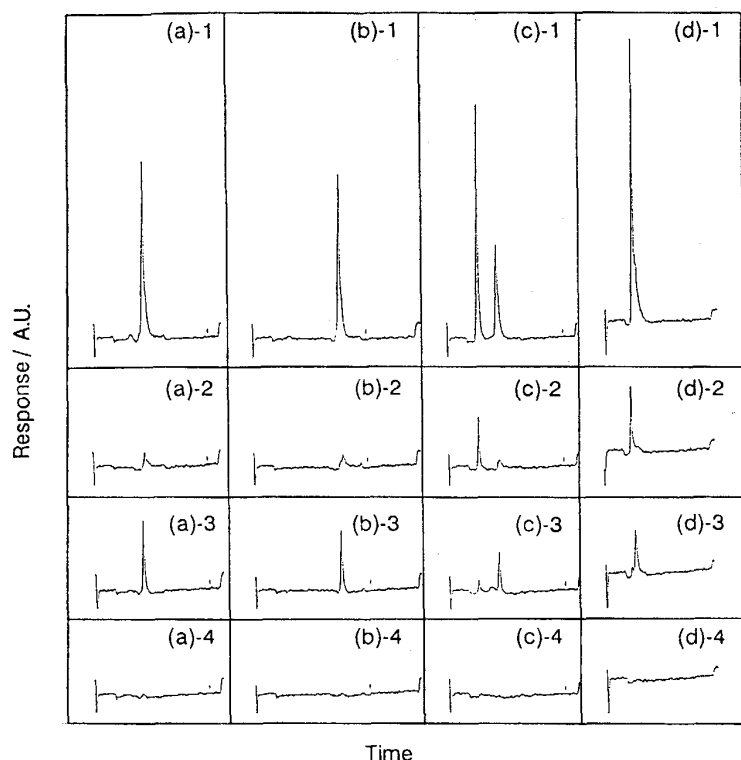
Table 3. Effect of coexistent elements.

Added		Found (pg) (20 pg taken)		
Element	Amount (pg)	Al	Cr	Cu
Al	20	—	19.9	21.5
	200	—	20.9	20.3
Cr	20	18.9	—	20.9
	200	20.8	—	21.4
Cu	20	20.4	20.6	—
	200	19.1	20.3	—
Fe	20	21.3	21.0	19.8
	200	20.6	19.5	21.3
Mo	20	18.9	19.3	20.7

響を Fig. 5 に示す。塩酸 1~5 v/v% の範囲では、Al と Cr のピーク強度はほぼ一定であり、Cu のピーク強度は酸濃度とともにやや増加した。いずれの場合も塩酸が共存しないと、ピークの分裂や再現性の低下がみられた。

3.1.4 共存元素の影響

共存元素のシグナルへの影響を Table 3 に示す。Al, Cr, Cu に対して他元素が同程度から 10 倍量共存して



Heating program : Drying, 80~200°C, 45 s
 Ashing temperature(°C) : (a) and (b) 1000; (c) 2000
 Ashing time(s) : (a) and (c) 10; (b) 20
 No ashing stage in (d) Vaporizing, 3000°C, 10 s
 Amounts of the elements(ng) : 1; Cu, 1 Fe, 10000 2; Fe, 10000 3; Cu, 1 4; Blank (3% HCl)

Fig. 6. Effects of iron matrix and the heating program on the peak profile of copper obtained at 324.754 nm.

も、定量値にはほとんど影響しない。

さらに Cu について 10 000 倍の Fe を共存させた例を Fig. 6 に示す。低温で灰化を行う (条件(a)(b)) と灰化時間に関係なく Cu と Fe は同時に蒸発し一本のピークシグナルが得られた。灰化温度を高くする (条件(c)) とピークの分裂がみられ、Fe の蒸発に起因する第一ピークと主に Cu の蒸発に起因する第二ピークが得られた。さらに灰化を省略して乾燥から直接蒸発させる (条件(d)) と、ピークの分裂は小さくなるものの主ピークの肩に別のピークが出現した。これらの結果から、多量のマトリックスが共存すると、単味溶液の場合と蒸発過程や気化元素の化学的形態が異なると考えられ、加熱気化条件を厳密にコントロールしなければならないことがわかる。さらに共存する Fe 量を変えたところ、Fe 量の変化に応じて Cu のシグナルが変化 (増感) したことから、多量のマトリックスが共存する試料の測定に際しては、マトリックスマッチングの必要がある。

マトリックスマッチング法により日本鉄鋼標準試料の高純度鉄に含まれる Cu の分析を行った結果を Table 4 に示す。ここでは、Cu と Fe が同時に蒸発する条件で測定を行い、標準値と良い一致をみた。なお、マトリックスの Fe 溶液は、あらかじめ 4-メチル-2-ペンタノンにより Cu を抽出除去したものを用いた。

3.1.5 検出下限および精度

本法の検出下限 (C_{DL}) および精度 (相対標準偏差)

Table 4. Analytical results of Cu in pure iron.

Sample*	Cu found ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Range $n=4$)	Certified value
JSS 002-1	14.1(0.7)	14
JSS 003-1	17.6(0.4)	18

* Provided by The Iron and Steel Institute of Japan

Table 5. Detection limits and precisions.

Element	ETV-ICP		ETV-AAS	ICP-AES	ICP-MS
	DL*	RSD* ²	DL* ³	DL* ³	DL* ⁴
Al	0.15	3.5	2.0	3.0	0.015
Cu	0.09	5.5	1.5	1.5	0.040
Cr	0.06	2.8	1.0	1.5	0.040
Mo	140	4.2	10(8.3)*	3.0	0.060
P	33	—	—	60	—

* Detection limit in $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ when 30 μl of synthesized sample was analyzed in our laboratory

*² Estimated from ten replicate analysis of 0.5 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$

*³ Reference 5

*⁴ Reference 6

を Table 5 に示す。ここで、検出下限は以下のように定義した。

$$C_{DL} = kS_b/S_s$$

S_s ; 単位濃度あたりのシグナル強度

S_b ; ブランクシグナル強度の標準偏差

k ; $k=3$

本法による検出下限は、ICP-MS には劣るもののネブライザー導入 ICP-AES や ETV-AAS より優っている。精度は ETV-AAS とほぼ同等であった。ただし、

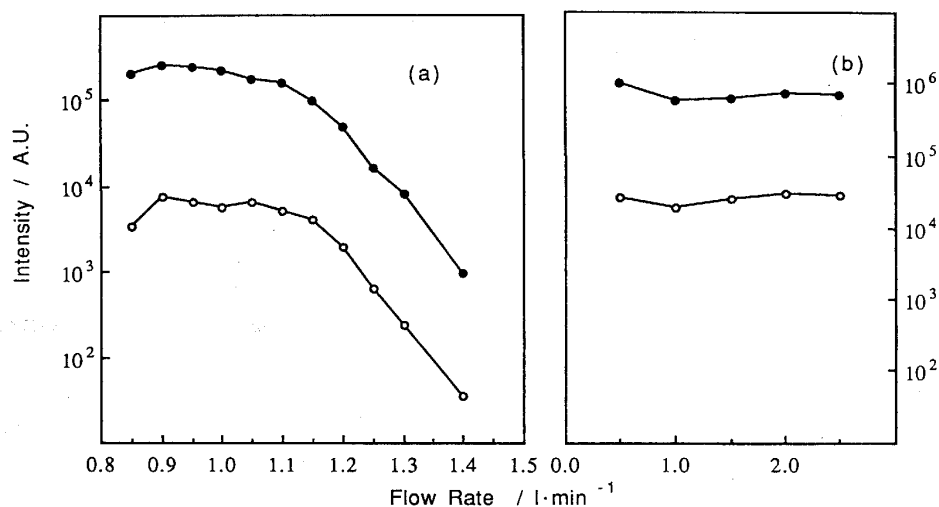


Fig. 7. Effects of carrier gas (a) and auxiliary gas (b) flow rate on In response at $m/z = 115$. Peak height (○) and peak area (●). Other conditions are shown in Table 2.

Mo と P について前述の理由から検出下限の改善はみられなかった。

3.2 加熱気化 ICP-MS

3.2.1 測定条件の最適化

ETV 部で発生した試料蒸気をプラズマへ搬送するためのキャリアーガスは、その流量が得られるシグナル強度に大きく影響を与える (Fig. 7(a)). 流速 $1.1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ を超えると、得られる強度は急激に低下した。これは、高流速によるプラズマ温度の低下、試料のプラズマ内滞在時間の減少が影響しているものと思われる。さらに、 $0.9 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下でも試料蒸気の拡散によりシグナル強度は低下し、流速 $0.9 \sim 1.1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲内ではほぼ一定の強度が得られた。

これに対して補助ガスの流速は、 $0.5 \sim 2.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲内ではシグナル強度にほとんど影響を与えなかった (Fig. 7(b)).

3.2.2 スペクトル干渉

通常のネブライザーによる試料導入法では、分析試料を溶液化する際用いる各種酸や蒸留水等の溶媒に起因する分子イオンが、スペクトル干渉となる。この干渉の除去には、酸や溶媒を用いないレーザーアブレーション法も有効であるが、試料の不均一性や選択蒸発の懸念を残しており標準試料を得ることも難しい。ETV 法を用いると、分析目的元素に先立ち溶媒を蒸発除去することでこの干渉を避けることができ、試料は溶液化するため不均一性や標準試料の問題もクリアできる。

例えば、質量数 56 における ^{56}Fe への $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ の干渉は ETV 法により完全に分離される (Fig. 8) ことがわかる。同様に、塩酸マトリックス中の ^{51}V (^{35}Cl

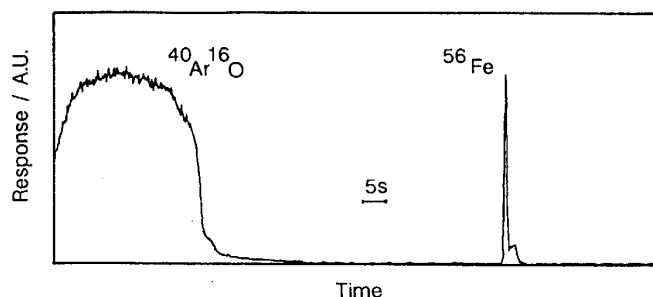


Fig. 8. Signal profile obtained at $m/z = 56$ for 0.4 ng of Fe. The ETV conditions are shown in Table 6.

^{16}O が干渉) や硫酸マトリックス中の ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{50}Ti ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$ が干渉) を測定する場合も干渉は分離される。またブランクスペクトルの比較 (Fig. 9) から ETV 法では溶媒に起因する分子イオン種が明らかに少なく、バックグラウンドの低減に有効である。

3.2.3 加熱気化条件

ICP-AES の場合と同様に、再現性の良い鋭敏なピークシグナルを得るためには加熱プログラムの最適化が必要であった。 ^{56}Fe および ^{60}Ni に対する最適加熱気化条件を Table 6 に示す。この条件下で $0.2 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ の単味溶液試料 $20 \mu\text{l}$ を測定に供した場合、相対標準偏差はそれぞれ 2.1% と 2.8% であった。

このように元素ごとに加熱気化条件が異なるため、多元素同時測定ではその最適条件の設定が問題となる。単元素測定時の最適条件は上述のように多段階となることから、その折衷条件をとることが難しい。そこで加熱気化条件を単調温度上昇とし、その温度勾配を変化させた

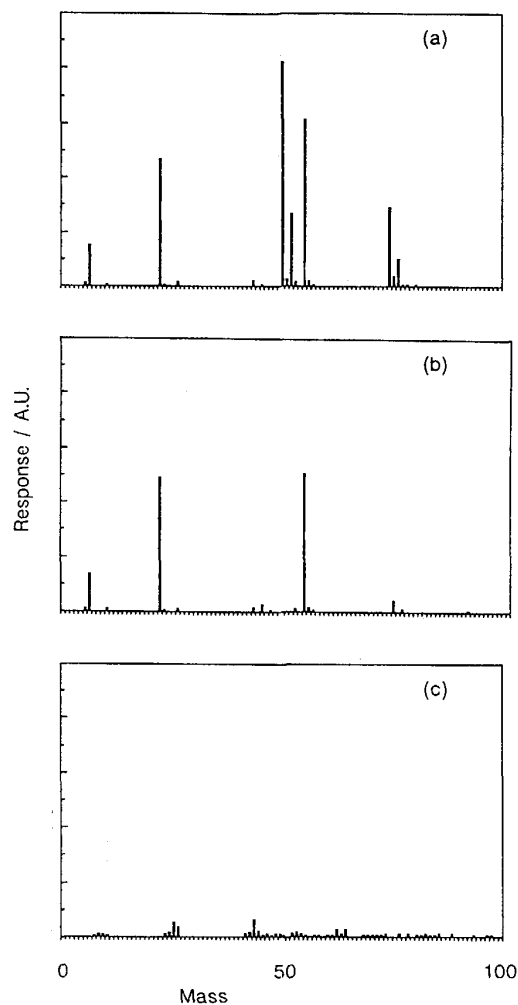


Fig. 9. Comparison of background spectrum. (a) and (b) were obtained by nebulizing 1% nitric acid and 1% hydrochloric acid, respectively. (c) was obtained by the ETV method under the conditions shown in Table 7.

Table 6. ETV conditions for Fe and Ni measurements.

Stage	⁵⁶ Fe		⁶⁰ Ni	
	Temperature	Time	Temperature	Time
1	0~100°C	5 s	0~100°C	20 s
2	100°C	115 s	100~650°C	70 s
3	100~350°C	5 s	650°C	50 s
4	350°C	70 s	650~2100°C	5 s
5	350~2300°C	5 s	2100°C	15 s
6	2300°C	10 s	2500°C	10 s
7	2500°C	15 s		

場合 (Table 7) の 41 元素混合溶液の測定例を Fig. 10 に示す。温度勾配をゆるやかにするほど、得られるピーク強度は全元素とも低下した。これは各元素とも温度上昇中に蒸発するため、急勾配時に比べ搬送管内での試料蒸気温度が低く、管内で壁面に再凝結してしまうこと、また蒸発前に炉材のグラファイトと反応する元素もある

Table 7. ETV conditions for multielement detection.

Element	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hg, Ho, In, La, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, V, Y, Yb, Zn (2.0 ng each)															
Tube	Pyrocoated graphite tube															
Heating program																
Stage			Temperature				Time									
1			0~75°C				5 s									
2			75°C				150 s									
3			75~2 500°C				X s									
4			2 500°C				10 s									
Detector																
Scan mass range				$m/z=8.0\sim230.6$												
Dwell time				80 μ s												
Number of channels				4 096												
Number of sweeps				Y												
Data acquisition time				Ts												
Run	X	Y	T	Run	X	Y	T									
(a)	0	46	15	(d)	90	302	99									
(b)	20	87	29	(e)	130	425	139									
(c)	30	115	38													

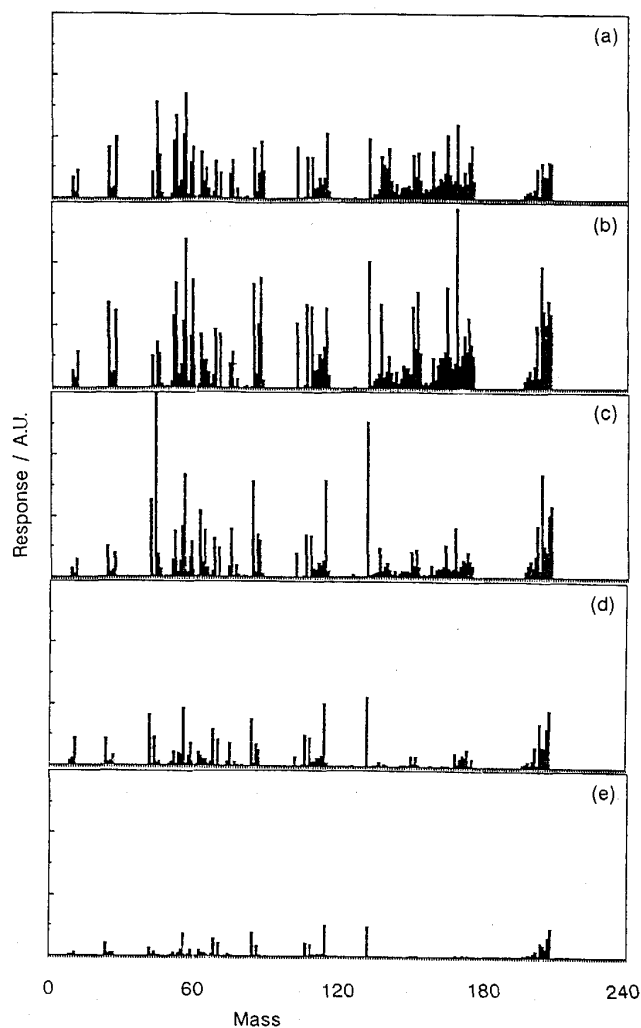


Fig. 10. Effect of the heating program on multielement detection. Measurement conditions are shown in Table 7. The m/z ranges of 0~8, 12~23, 28~41, 80 and 231~ did not measured.

Table 8. Detection limits and precisions.

Element	Abundance (%)	Detection limits (ng·ml ⁻¹)		RSD (%) ^{*3}
		ETV [*]	Nebulization ^{*2}	
⁹ Be	100.0	0.057	0.050	2.4
²⁴ Mg	78.6	0.040	0.018	5.3
²⁷ Al	100.0	0.096	0.015	5.9
⁵¹ V	99.8	0.038	0.008	2.1
⁵² Cr	83.8	0.005	0.040	1.9
⁵⁵ Mn	100.0	0.020	0.006	5.8
⁵⁶ Fe	91.7	0.031	0.580	6.6
⁵⁹ Co	100.0	0.042	0.005	4.4
⁶⁰ Ni	26.2	0.16	0.013	3.1
⁶³ Cu	69.1	—	0.040	7.9
⁶⁸ Zn	18.6	0.17	0.035	15
⁶⁹ Ga	60.2	0.032	0.004	8.9
⁷⁵ As	100.0	0.022	0.031	4.3
⁷⁸ Se	23.5	0.16	0.370	13
⁸⁵ Rb	72.2	0.030	0.005	7.4
⁸⁸ Sr	82.6	0.022	0.003	3.5
¹⁰⁷ Ag	51.4	0.024	0.005	4.0
¹¹⁴ Cd	28.9	0.028	—	11
¹¹⁵ In	95.8	0.012	0.002	6.7
¹³³ Cs	100.0	0.016	0.002	2.8
¹³⁸ Ba	71.7	0.036	0.006	5.5
²⁰⁰ Hg	23.1	0.18	0.018	10
²⁰⁵ Tl	70.5	0.027	0.003	8.3
²⁰⁸ Pb	52.3	0.035	0.010	5.1
²⁰⁹ Bi	100.0	0.024	0.004	3.5

^{*} Detection limit (3σ) when 30 μl of synthesized sample was analyzed in our laboratory

^{*2} Reference 6

^{*3} Estimated from five replicate analysis of 0.5 ng·ml⁻¹ synthesized solution

ためと考えられる。また急激な加熱（温度勾配=0）でもピーク強度および特に精度の低下がみられた。単調温度上昇法によれば、ピーク強度と精度を併せ考慮した最適加熱気化条件は各元素とも同一であった。

3.2.4 精度および検出下限

多元素（25 元素）同時測定における検出下限および測定精度を Table 8 に示す。溶液濃度で検出下限を比較するとネブライザー法よりやや劣るものの、Fe や Cr はスペクトル干渉が除去されたことによる改善がみられた。他の元素でも、ネブライザー法の試料導入量（数 ml 必要）に比べて少量（30 μl）であることを勘案すれば、絶対検出下限では約 3 桁改善されたこととなる。精度については、同位体存在比の小さな質量数で測定した場合を除いて各元素ともおおむね 10% 以下であったが、良好とはいえない。検出器は高速にスキャンしているも

の、シグナルがピーク状であることが一因にあると考えられる。また、加熱気化条件を単純化したことも原因であるが、本測定では元素ごとにピーク出現時間が異なる現象がみられたことから、測定元素を金属融点や炉材グラファイトとの反応性といった物理化学的特性によりグループ分けを行い測定することにより、精度改善の余地があるものと考えられ今後検討が必要である。

4. 結 言

ICP-AES および ICP-MS の試料導入法として加熱気化法を適用し以下の結果を得た。

1) ICP-AES では測定元素ごとに加熱気化条件を最適化することにより、ネブライザー導入法に比べて、約 10 倍の検出下限の向上がみられ、精度も良好であった。

2) Cu の蒸発挙動は、多量の Fe マトリックスが共存する場合加熱気化条件により大きく異なり、シグナルの増感もみられた。マトリックスマッチング法により、高純度 Fe 中の Cu が定量可能であった。

3) ICP-MS では、ネブライザー導入においてみられるスペクトル干渉が除去され、精度も良好であった。

4) さらに多元素同時測定を試みたところ、絶対検出下限で約 3 桁の向上がみられたが、精度が悪く今後測定元素のグループ分けといった検討が必要である。

文 献

- 1) R. F. BROWNER and A. W. BOORN: Anal. Chem., **56** (1984), p. 786A
- 2) J. SNEDDON: Sample Introduction in Atomic Spectroscopy (1990), p. 1 [Elsevier Science Publishers B. V.]
- 3) 郡司直樹, 石橋耀一, 吉川裕泰, 井田 巖: NKK 技報 (1989) 128, p. 6
- 4) A. R. DATE and A. L. GRAY: Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (1989) [Blackie & Son Ltd.]
- 5) O. G. KOCH, P. D. LAFLEUR and G. H. MORRISON: Pure Appl. Chem., **54** (1982), p. 1565
- 6) 伊藤哲雅: 質量分析, **36** (1988), p. 263