

## 誘導結合プラズマ発光分析法による内標準補正法を用いた重金属の分析について

### Analysis of Heavy Metals by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Using Internal Standard Method

小林 毅 東海林祐三 大内 格之 富澤 政  
富所 謙吉 高杉 信男

Takeshi Kobayashi, Yuzou Toukairin, Kakuyuki Ouchi,  
Masashi Tomisawa, Kenkichi Tomidokoro and  
Nobuo Takasugi

鉱山排水等に共存するカルシウムによるイオン化干渉を補正するため、内標準法を検討した。キャリアーガス流量  $0.5\text{ l/min}$ 、観測高さ  $7.5\text{ mm}$  の測定条件下で、コバルトを内標準元素に用いたところ、測定精度を向上させることができた。また、本法はナトリウム・カリウムの妨害も補正できた。

#### 1 目 的

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法による重金属の添加回収実験を行ったところ、河川水・工場排水ではおおむね良好な結果が得られたが、鉱山排水では回収率が低く、さらに一部では、元素間で回収率が異なっていた。一般に ICP 発光分析では、試料の粘性や表面張力の変化により試料導入量または噴霧量が影響を受け、発光強度が変化する、いわゆる物理干渉が問題になることが多い<sup>1) 2)</sup>。しかしこの場合、各元素の発光強度は同じ割合で変化するはずである。さらに発光スペクトルを調べることにより、分光干渉ではないことがわかったので、元素間で回収率が異なるのは、試料に多量に共存しているカルシウムのイオン化干渉が原因であろうと考えられた。この補正法としては溶媒抽出や、いわゆるマトリックス・マッ

チング<sup>3)</sup>等も考えられるが、前処理が容易でかつ、物理干渉や ICP 発光分析装置自体の変動の補正も可能な内標準法<sup>4)</sup>を用いることにした。しかしそのためには、試料中の共存物質が影響したとき、目的元素と内標準元素の発光強度の変化率が同一、もしくは近似することが必要になる。そこで本法では、カルシウムのイオン化干渉による各元素の発光強度変化率が同一になることを目的として、測定条件及び内標準元素の検討を行ったので報告する。

#### 2 装置及び試薬

##### 2-1 装 置

今回使用した ICP 発光分析装置とその測定条件を Table 1 に示した。また各元素の分析線、イオン化ポテンシャル、励起ポテンシャルを Table 2 に示した。

Table 1 Instrumentation and operating conditions

ICP spectrometer	NIPPON Jarrell Ash ICAP-575 Mark II
Frequency	27.12 MHz
Output power	1.5 kW
Coolant gas	argon, 15 ℓ/min
Plasma gas	argon, 0.85 ℓ/min
Carrier gas	argon, 0.5 ℓ/min
Nebulizer	Cross-flow type
Observation height	7.5mm above work coil
Integration time	20 s

Table 2 Analytical lines

Element	Ionization potential (eV)	Analytical line (nm)	Excitation potential (eV)
Pb	7.4	II 220.35	7.4
Cu	7.7	II 224.7	8.2
Zn	9.4	II 202.55	6.1
Co	7.9	II 228.62	5.8
Mo	7.1	II 204.6	6.1
Zr	6.8	II 339.2	3.8
Y	6.4	II 324.23	4.0
Sc	6.5	II 361.4	3.5

## 2-2 試薬

金属の標準試薬は、すべて市販の原子吸光用 1000 ppm を希釈して調整した。カルシウム標準液は特級炭酸カルシウムを 180℃、1 時間加熱後、塩酸 (1+1) に溶解して調整した。ナトリウム標準液は特級炭酸ナトリウムを、カリウム標準液は特級塩化カリウムを 600℃ で 1 時間加熱後、マグネシウム標準液は酸化マグネシウムを 800℃ で 30 分加熱後溶解して用いた。

## 3 実験

### 3-1 内標準元素と分析線

Table 2 に示した元素のうち、目的元素は鉛、銅、亜鉛の 3 元素、内標準元素としてはコバルト、スカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデンの 5 元素を検討した。分析線はすべてイオン線を用いた。これはイオン線と原子線とではイオン化干渉やプラズマの温度変動による影響が異なることが予想されるからである<sup>5)6)</sup>。また、Table 2 には各元素のイオン化ポテンシャルと各分析線の励起ポテンシャルを示した。理論的にはこれらの値が近い元素程、イオン化干渉や測定条件の変動による発光強度の変化率が近似することが期待できる<sup>7)</sup>。したがってイオン化ポテンシャルからはコバルトが、励起ポテンシャルからはコバルトとモリブデンが有望だと考えられた。

### 3-2 実験方法

はじめに目的元素及び内標準元素をそれぞれ 5 ppm 含む溶液を測定し、次にカルシウム 3000 ppm が共存する溶液を測定した。そして、先に測定した値を 100 として相対発光強度を求めた。同時に、ブランク及びカルシウム 3000 ppm のみを含む溶液を測定し、それぞれのバックグラウンドを補正した。これをキャリアーガス流量と観測高さの二つの測定条件を変えてくり返し行った。

## 4 結果及び考察

### 4-1 測定条件

Fig 1 に、キャリアーガス流量を 0.50 ℓ/min とした時の観測高さと相対発光強度の関係を示した。観測高さが低くなる程、各元素の相対発光強度が接近する傾向があり、7.5 mm ですべての元素の相対発光強度がほぼ一致した。キャリアーガス流量 0.52 ℓ/min、観測高さ 7.5 mm でも相対発光強度がほぼ一致したが、キャリアーガス流量がわずかに増えると亜鉛の測定値が変動しやすい等の理由から測定条件としてはキャリアーガス流量 0.50 ℓ/min、

観測高さ 7.5 mmを用いることにした。

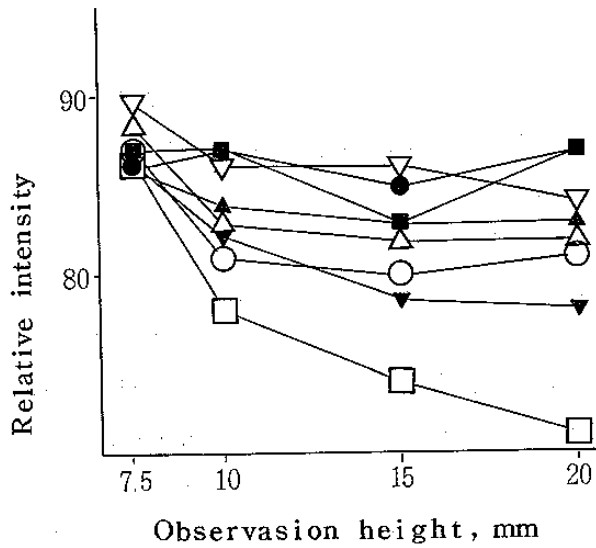


Fig 1 Effect of calcium 3000 ppm on emission intensity as a function of observation height  
Carrier gas flow : 0.50 l/min

○ Pb;    △ Cu;    □ Zn;  
▽ Mo;    ▲ Y;    ● Sc;  
■ Zr;    ▼ Co

#### 4-2 内標準元素

内標準元素を選ぶために行った実験結果の一部を Fig 2 に示した。キャリアーガス流量をわずかに増減させると、コバルト以外の内標準元素

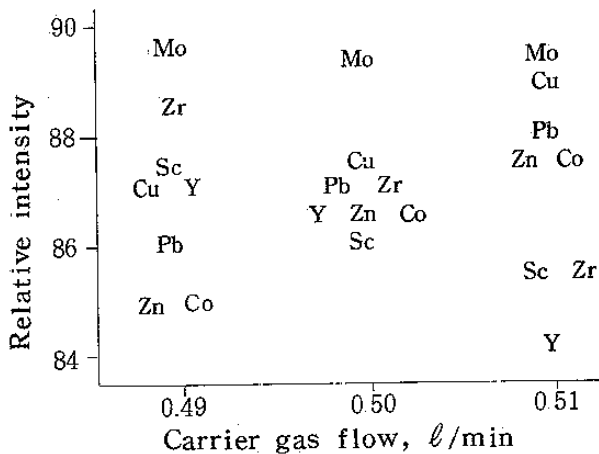


Fig 2 Effect of calcium 3000 ppm on emission intensity as a function of carrier gas flow  
observation height : 7.5 mm

は、目的元素と相対発光強度の値が離れてしまい、内標準元素としては不適當であることがわかった。観測高さ及びカルシウム濃度を変化させたときも同様の結果になったので、内標準元素としてはコバルトを用いることにした。

コバルトの濃度を 5 ppm から 50 ppm まで変化させても、測定精度は同じであったが、鉱山排水の中にはコバルトを 0.2 ppm 程度含むものがあったので、その添加量を 50 ppm とした。

#### 4-3 内標準法を用いた測定

Table 3 にカルシウムを 100~3000 ppm 共存させた溶液の、内標準法による測定結果を示した。測定誤差は最大 2 % だった。

Table 3 Relative intensity ratio using cobalt as internal standard

Calcium concentration (ppm)	Pb	Cu	Zn
100	1.01	1.02	1.00
300	1.00	1.01	0.99
500	0.99	1.01	0.98
1000	0.99	1.00	0.99
2000	1.00	1.02	0.99
3000	1.00	1.02	0.98

Co : 50 ppm ;    Pb, Cu, Zn : 5 ppm  
R. S. D. : 0.2 - 1.1 %

次に、実際の鉱山排水に鉛、銅、亜鉛を 0.5 ppm と 1 ppm 添加し、内標準法と検量線法の両方で測定した (Table 4)。この排水にはカルシウムが 430 ppm 共存していたが銅および鉛の定量下限の関係で、測定時には 3 倍に濃縮したので、カルシウムは 1300 ppm、鉛、銅、亜鉛は 15 と 3 ppm になった。ただしコバルトは測定時に 50 ppm になるようにした。その結果、検量線法の回収率は 86~89 % だったが、内標準法の回収率は 97~98 % と非常に良好だった。

Table 4 Analytical results for heavy metals in spiked samples

ppm Metals added to sample	Pb		Cu		Zn	
	IS*	WC**	IS	WC	IS	WC
0	—	—	—	—	0.56	0.50
0.5	0.50	0.43	0.51	0.44	1.04	0.93
1.0	0.99	0.87	0.99	0.86	1.54	1.36

\* Internal standard method

\*\* working curve method

#### 4-4 ナトリウム、カリウム、マグネシウムの影響

Table 5 と Table 6 にそれぞれ、ナトリウムとカリウムを 100 ~ 3000ppm 共存させた溶液の、内標準法による測定結果を示した。ナトリウムの妨害による測定誤差は最大 3% だったが、カリウムのそれは若干大きく最大 5% だった。これはナ

Table 5 Relative intensity ratio using cobalt as internal standard

Sodium concentration (ppm)	Pb	Cu	Zn
100	0.98	0.97	1.00
300	0.99	0.97	0.99
1000	1.00	0.97	1.01
3000	1.02	0.98	1.02

Co : 50 ppm ; Pb, Cu, Zn : 5 ppm  
R.S.D. : 0.2-19%

Table 6 Relative intensity ratio using cobalt as internal standard

Potassium concentration (ppm)	Pb	Cu	Zn
100	0.99	1.00	1.01
300	1.00	0.99	1.01
1000	0.99	0.97	1.03
3000	1.00	0.97	1.05

Co : 50 ppm ; Pb, Cu, Zn : 5 ppm  
R.S.D. : 0.5-12%

トリウムよりもカリウムのイオン化ポテンシャルの方が低いためだと思われる。

マグネシウムに関しては、亜鉛に対する分光干渉が認められた。マグネシウムを多量に含む試料を分析する場合は、亜鉛の測定条件の検討が必要である。

## 5 結 語

カルシウムが多量に共存する排水中の鉛、銅、亜鉛を、溶媒抽出などの前処理なしで測定するため、内標準法の検討を行なった。その結果、測定条件としてはキャリアーガス流量 0.50 l / min, 観測高さ 75 mm, 内標準元素としてはコバルトが最適だった。本法を用いて、カルシウム 1300ppm が共存する実際試料を測定したところ、回収率 97 ~ 98% と非常に良好だった。また、本法はナトリウム・カリウムの妨害も補正できることがわかった。今後、亜鉛に対するマグネシウムの分光干渉の補正及びカドミウムの同時分析等の検討を行ない、各種の排水に応用できる分析法に改良していきたい。

## 6 文 献

- 1) 不破敬一郎, 原口紘丞編: “化学の領域増刊 127号 ICP発光分析” p. 170 ~ 171 (1980) 南江堂
- 2) 高橋 務, 村山精一編: “日本分光学会測定法シリーズ 5 液体試料の発光分光分析-I CPを中心として” p. 123 (1983) 学会出版センター
- 3) 同 上 p. 110 ~ 112
- 4) 同 上 p. 123 ~ 124
- 5) 同 上 p. 41 ~ 42
- 6) W. B. Barnett, V. A. Fassel, and R. N. Kniseley : Spectrochimica Acta, 23B, 643~664 (1968)
- 7) 文献 1) p. 23~24