

ICP-OESおよびICP-MS 使用の概要について

早稲田大学環境保全センター

鹿島槍ヶ岳北峰から見た鹿島槍ヶ岳南峰と剣岳



1. はじめに



目黒川沿いに咲く八重桜

JIS K 0050:2019化学分析方法通則

6.3 定量分析

6.3.1 重量分析

→純物質として分離、質量を測定

6.3.2 容量分析

→滴定

6.3.3 光分析

→光の放射, 吸収, 散乱などを利用して行う方法

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)

6.3.4 電磁気分析

→X線, 電子線, 電場, 磁場などの電磁気的特性を分析種に作用させて, 分子, 原子などに関する情報を得る方法

高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)

6.3.5 電気化学分析

6.3.6 クロマトグラフィー

6.3.7 熱分析

6.3.8 流れ分析

6.3.9 電気泳動

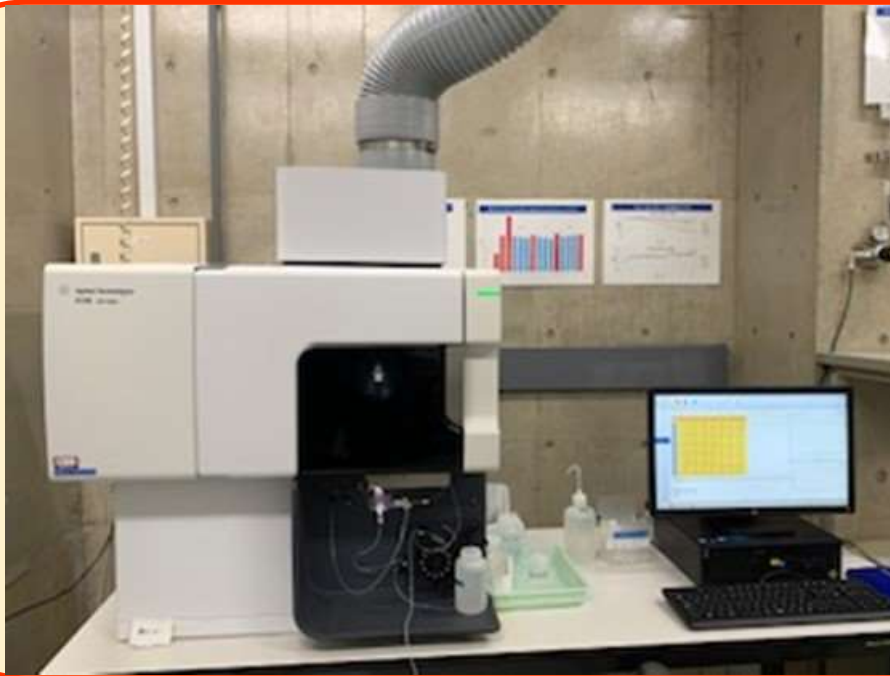
原子スペクトル分析法

⇒元素にエネルギーを与え原子化し、原子に固有なスペクトルを観測することにより元素分析を行う。

ICP-OES、ICP-MS、原子吸光光度法が分類される。

	ICP-OES	ICP-MS
適用濃度範囲	ng/g(ppb)~μg/g(ppm)~%	pg/g(ppt)~ng/g(ppb)~μg/g(ppm)
主な干渉	分光干渉、イオン化干渉	質量干渉
主な特長	主要構成元素の評価	微量不純物の評価、同位体分析

環境保全センターの分析装置： ICP-OES & ICP-MS



高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置

ICP-OES

Inductivity **C**oupled **P**lasma
Optical **E**mission **S**pectrometer

アジレントテクノロジー株式会社
Agilent5100

高周波誘導結合プラズマ質量分析装置

ICP-MS

Inductivity **C**oupled **P**lasma
Mass **S**pectrometer

アジレントテクノロジー株式会社
Agilent7700



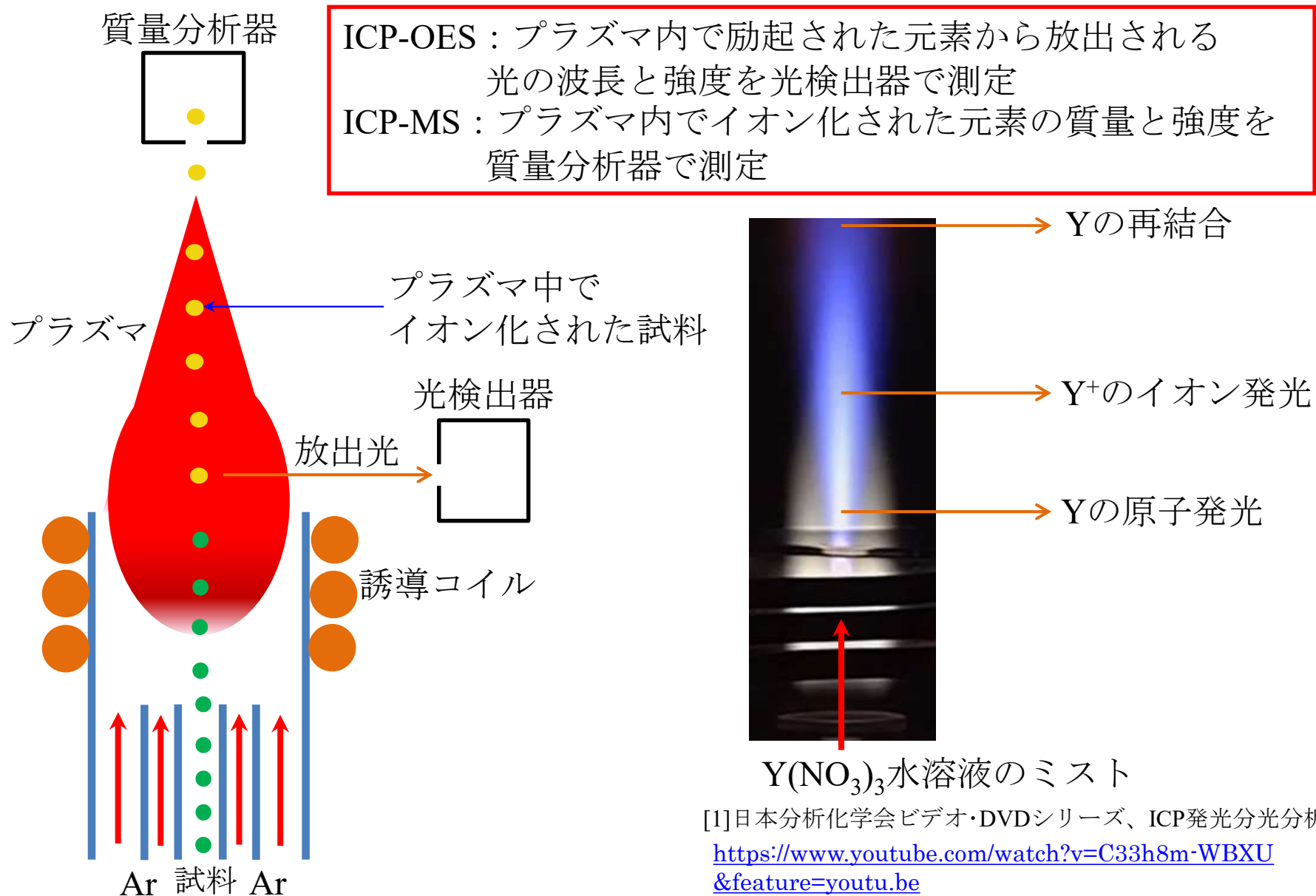


2. 原理・装置



上野公園に咲く雪割草

誘導結合プラズマ(ICP)による元素分析の原理

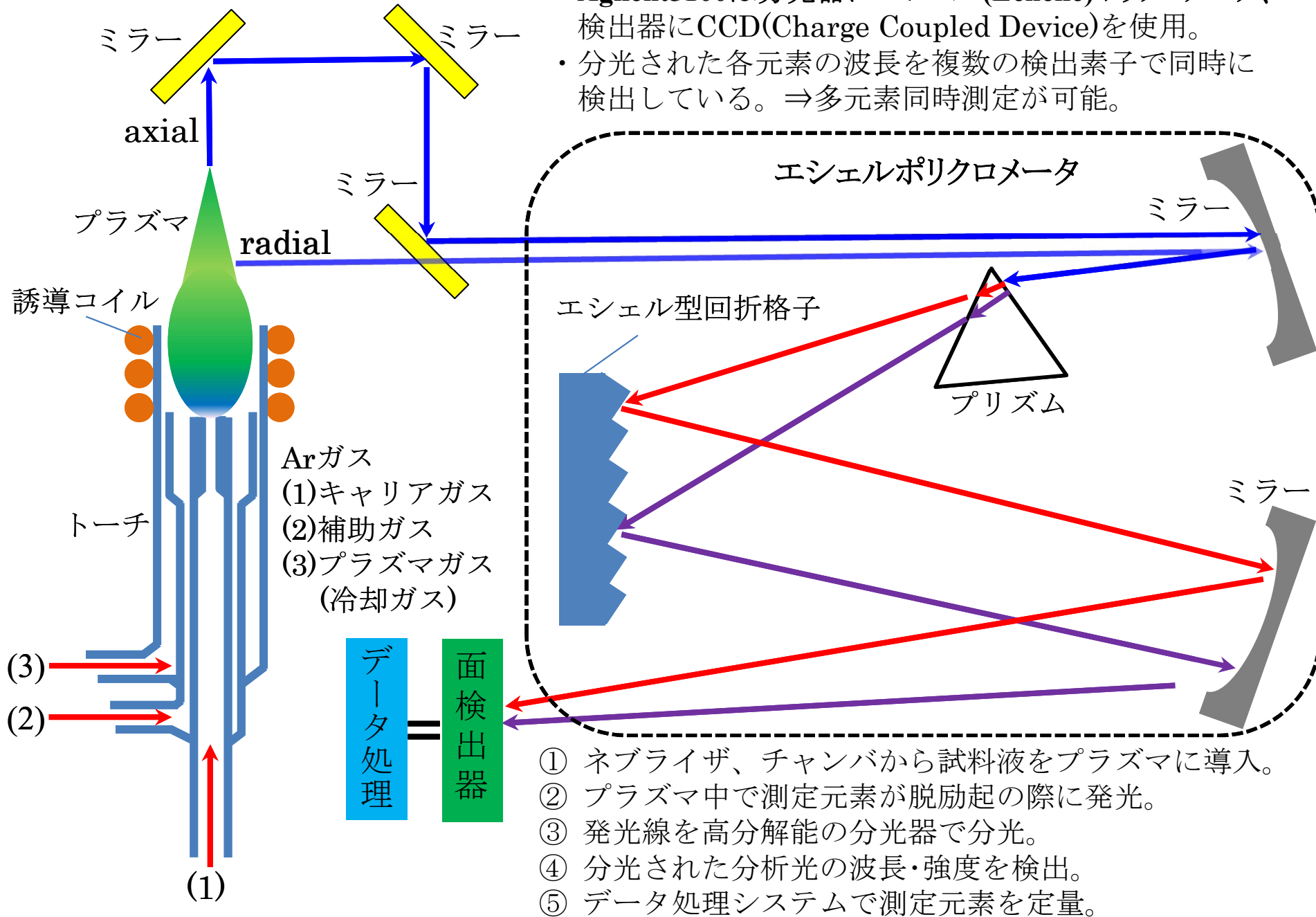


[1]日本分析化学会ビデオ・DVDシリーズ、ICP発光分光分析法

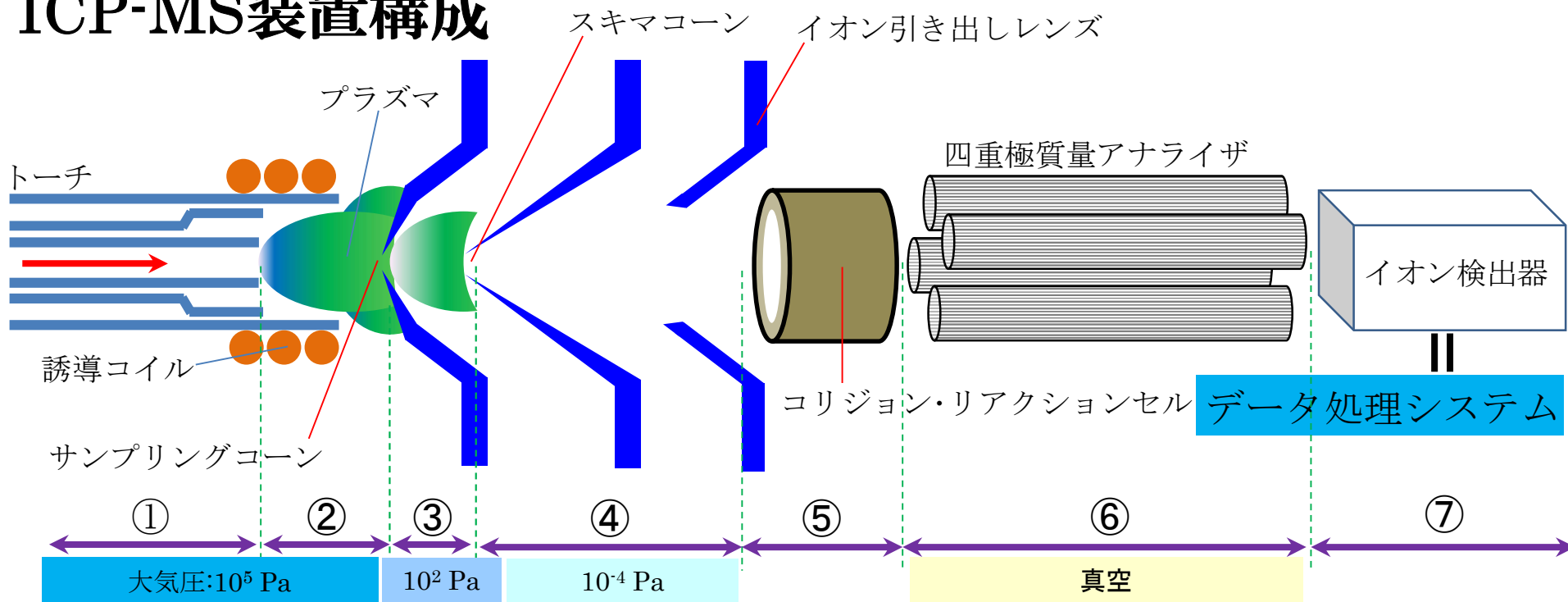
<https://www.youtube.com/watch?v=C33h8m-WBXU&feature=youtu.be>

ICP-OES装置構成

- Agilent5100は分光器にエシエル(Echelle)ポリクロメータ、検出器にCCD(Charge Coupled Device)を使用。
- 分光された各元素の波長を複数の検出素子で同時に検出している。⇒多元素同時測定が可能。



ICP-MS装置構成



①	試料導入部	ネブライザ、スプレーチャンバからArガスにより試料ミストを供給(ICP-OESと共通)。
②	イオン化部	プラズマにより測定元素をイオン化する(ICP-OESと共通)。
③	インターフェース 1	サンプリングコーン、スキマコーンで仕切られ、大気圧下のプラズマでイオン化した元素をプラズマの中から引き込む。
④	インターフェース 2	スキマコーンカライオン引き出し電極までは電子とイオンが共存するため、-100 Vに印加したイオン引き出し電極でイオンだけを抽出する。
⑤	コリジョン・リアクションセル	スペクトル干渉をHeおよびH ₂ で除去する。
⑥	四重極質量アナライザ	2組の電極に逆の電圧を高周波でかけることによりイオンに斥力と引力がかかり軸方向にイオンを透過させることができる。斥力と引力はイオンの質量数に依存するため、周波数と印加電圧の組み合わせにより特定のm/zのイオンだけを四重極の末端まで搬送できる。
⑦	イオン検出部	イオン検出部まで搬送された特定のイオンは二次電子増倍管で測定され、質量数ごとの信号として検出され、データ処理システムで定量される。

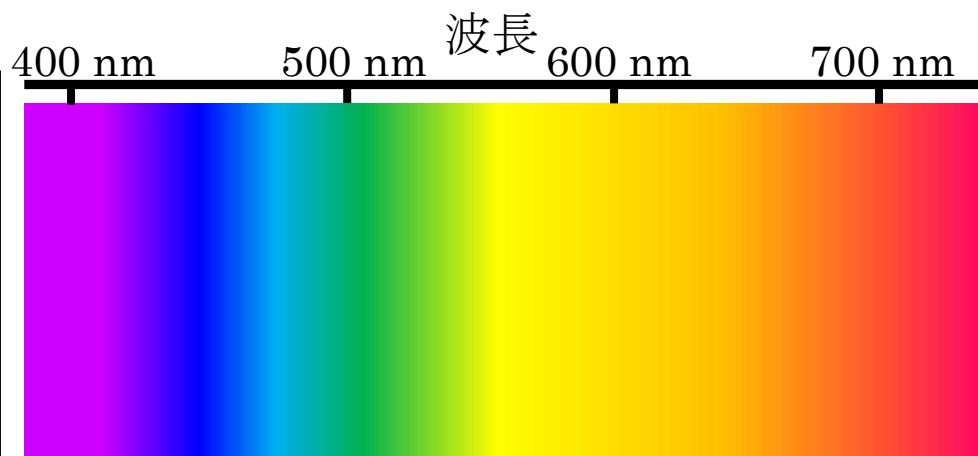


3. プラズマ内での挙動



2019年1月6日東京での部分日食

目に見える光と色



	波長/nm		波長/nm
紫	380-435	黄緑	560-580
青	435-480	黄	580-595
緑青	480-490	橙	595-605
青緑	490-500	赤	605-750
緑	500-560	紫赤	750-780

[2] 中原勝儼、化学の話シリーズ9 色の化学、倍風館 (1985)、p. 9.

太陽光(白色光)をプリズムで各波長ごとに分けて得られた光の分布をスペクトル(spectrum)と呼んだ(1666年、アイザック・ニュートン)。



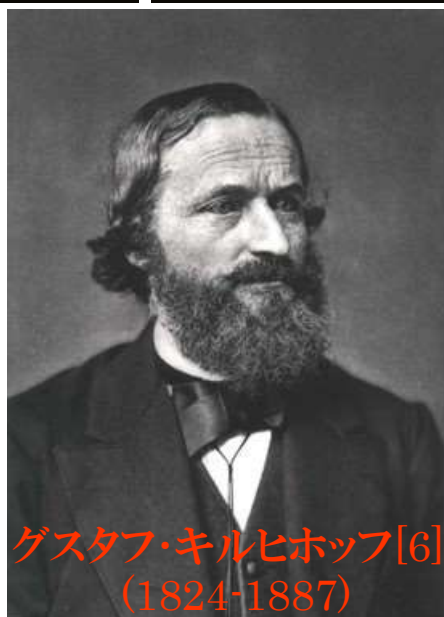
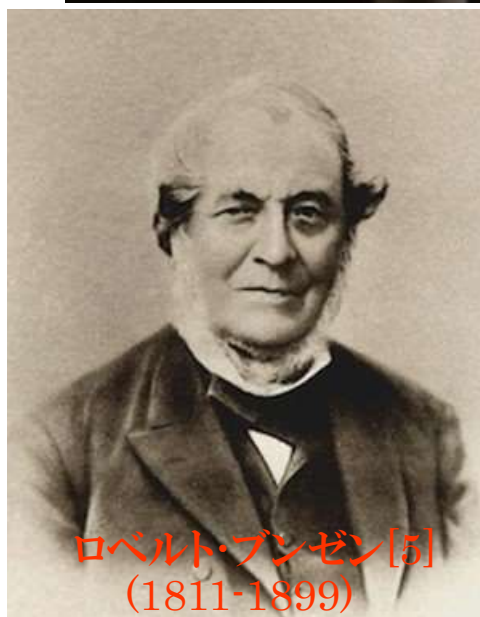
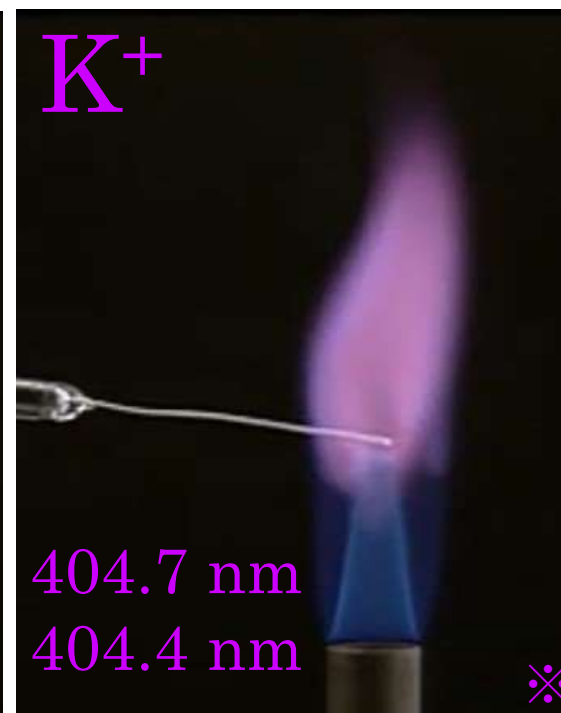
大洗磯前神社神磯の鳥居から見た太平洋のご来光(2016.4.1.)



アイザック・ニュートン [3]
(1642-1727)

[3] <https://ja.wikipedia.org/アイザック・ニュートン>

炎色反応と分光学のはじまり



[4] 日本分析化学会ビデオ・DVDシリーズ、ICP発光分光分析法
<https://www.youtube.com/watch?v=C33h8m-WBXU&feature=youtu.be>

ブンゼンとキルヒホッフの主な功績

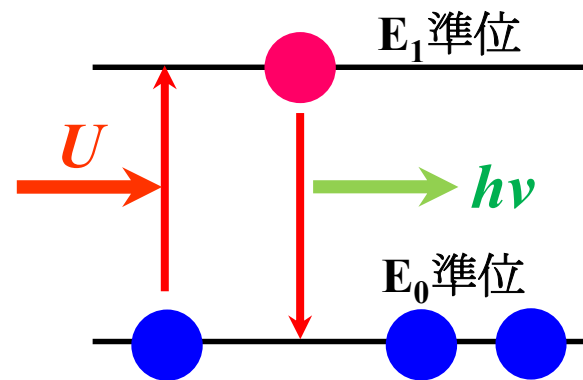
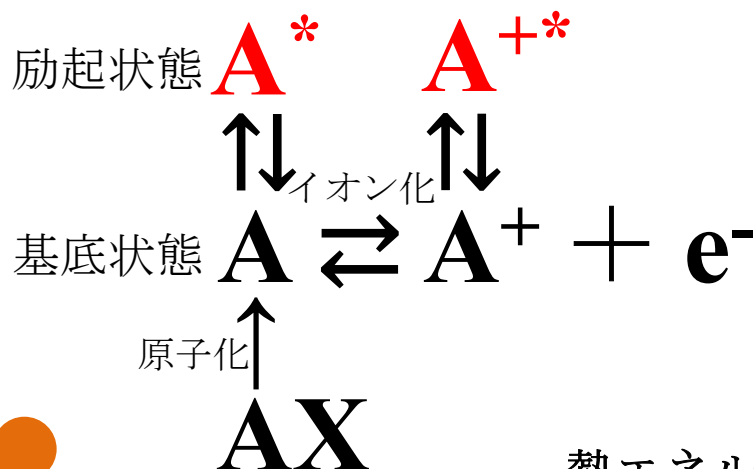
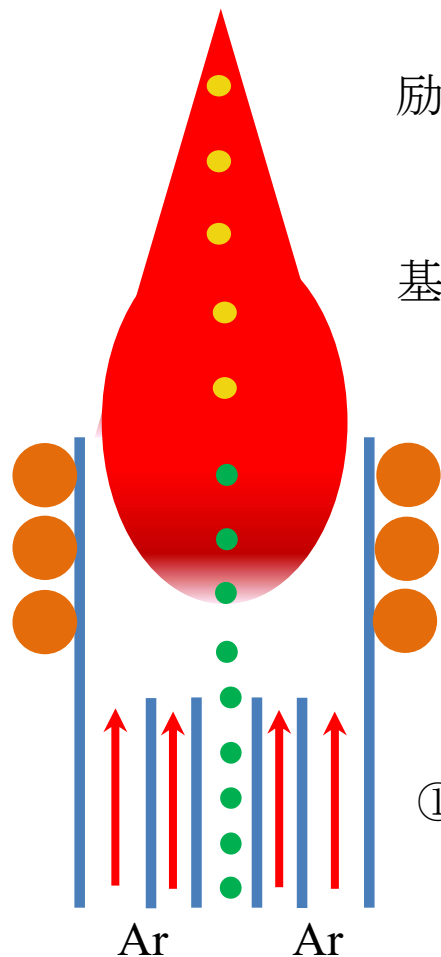
- 高温物体は連続スペクトルを放出する。
- 特定の元素は特定のスペクトルを放出する。
- Csの発見(1860年)
- Rbの発見(1861年)

※ Kの分析光として、766.898 nm、766.491 nm
がよく使用される。

[5] <https://kagakushi.org/archives/1720>

[6] <https://ja.wikipedia.org/wiki/グスタフ・キルヒホッフ>

プラズマ中での元素・イオンの挙動



熱エネルギー U を吸収して励起し、基底状態に戻るときに $h\nu$ の光を放出、 U の熱源が ICP (高周波誘導結合プラズマ) である。

- ① プラズマ中で励起された元素が基底状態に戻るときに放出する電磁波を分析光として、**波長と強度**を測定する。⇒ ICP-OES
 - 原子の基底と励起の差の分析光 ⇒ 原子線 (I)
 - イオンの基底と励起の差の分析光 ⇒ イオン線 (II)
 - ⇒ イオン化干渉の影響を受けやすい。
 - アルカリ金属およびアルカリ金属が 10 ppm 以上共存する場合はラディアルで測定する。
- ② プラズマ中でイオン化された**元素の質量数とイオン数**を測定する。⇒ ICP-MS



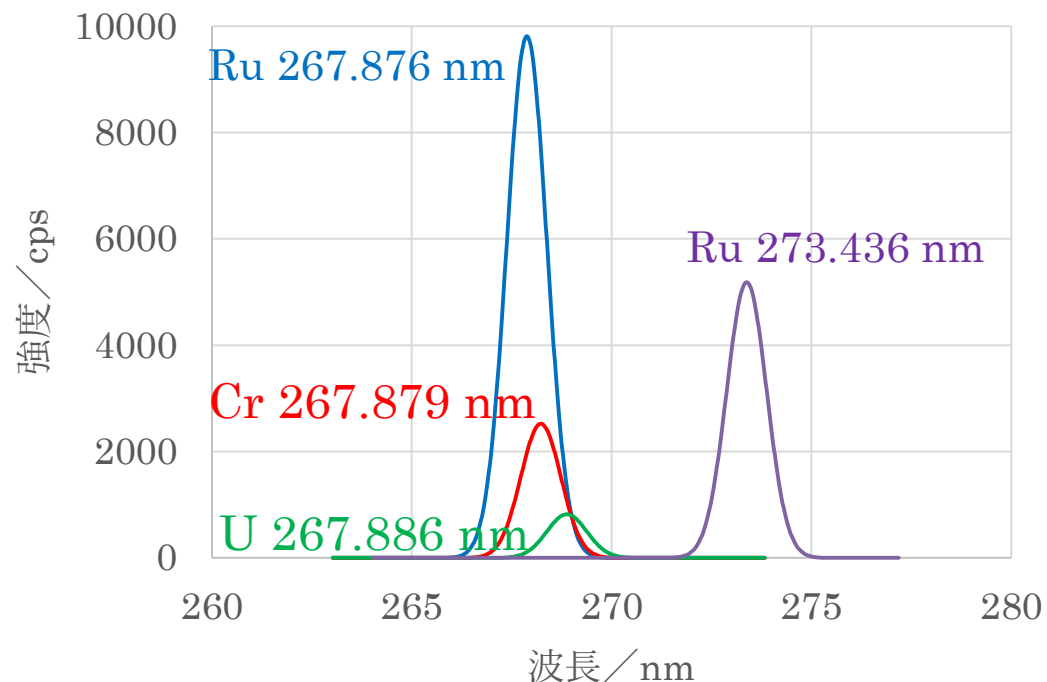
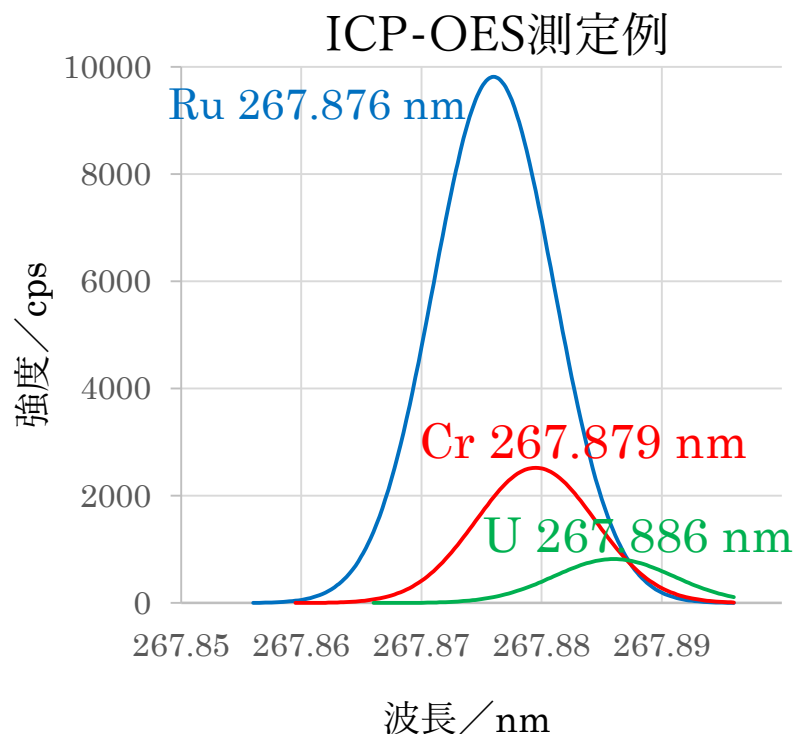
4. 干涉



縦沢岳に咲くコバイケイソウ

干渉挙動(1):スペクトル干渉 ICP-OES

本来測定されるべき強度が減感するなど不確かさが生じる要因を干渉という。
スペクトルの重なりによる干渉をスペクトル干渉という(ICP-MSも同様)。



RuのICP-OES測定において、測定試料にCrまたはUが共存していた場合、Ruの分析光267.876 nmはスペクトルの重なりがあるため、重ならない波長273.436 nmを選択してスペクトル干渉を回避する。

干渉挙動(2):スペクトル干渉 ICP-MS

スペクトル干渉：測定元素と同じ質量数／電荷(m/z)により生じるスペクトルの重なり

- ① **同重体**：質量数がまったく等しい元素イオン
例) $^{40}\text{Ca}^+$ と $^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{54}\text{Cr}^+$ と $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{58}\text{Fe}^+$ と $^{68}\text{Ni}^+$ など
- ② **多原子イオン**：プラズマを形成するAr、大気、溶媒の水、酸などの共存元素から生じるイオンがインターフェース部で再結合した多原子イオン
例) $^{54}\text{Fe}^+$ に対する $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ に対する $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ など
- ③ **2価イオン**：第2イオン化エネルギーがArの第1イオン化エネルギー(1520 kJ mol⁻¹)より低い元素で生じやすい。
例) $^{59}\text{Co}^+$ に対する $^{118}\text{Sn}^{2+}$ (m/z=59)など

ICP-MSのスペクトル干渉例[7]

元素	m/z	存在度	同重体	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	その他	2価イオン
Fe	54	5.82%	^{54}Cr	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$		$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$		
	56	91.66%		$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$				
	57	2.19%		$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$				
	58	0.33%	^{58}Ni	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$			$^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{44}\text{Ca}^{14}\text{N}$, $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$, $^{24}\text{Mg}^{34}\text{S}$	
Co	59	100%		$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}$			$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	$^{118}\text{Sn}^{2+}$
Ni	58	67.77%	^{58}Fe	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$			$^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{44}\text{Ca}^{14}\text{N}$, $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$, $^{24}\text{Mg}^{34}\text{S}$	
	60	26.16%					$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$, $^{25}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$	
	61	1.25%						
	62	3.66%						
	64	1.16%	^{64}Zn		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$		$^{27}\text{Al}^{37}\text{Cl}$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$	

[7]田尾博明、飯田豊、稲垣和三、高橋純一、中里哲也著：“分析化学実技シリーズ機器分析編17 誘導結合プラズマ質量分析”、(公)日本分析化学会編、p.68~71 (2015) (共立出版)。

- ◎同重体イオンが存在する場合：同重体イオンと重ならない質量数を選ぶ。
 - ◎多原子イオンが存在する場合：コリジョン・リアクションセルモードでの測定値を使用する。
 - ◎2価イオンが存在する場合：2価イオンと重ならない質量数を選ぶ。
- (注)①③の場合、干渉する共存元素を化学分離しなければならない場合もある。

干渉挙動(3):非スペクトル干渉ー物理干渉ー

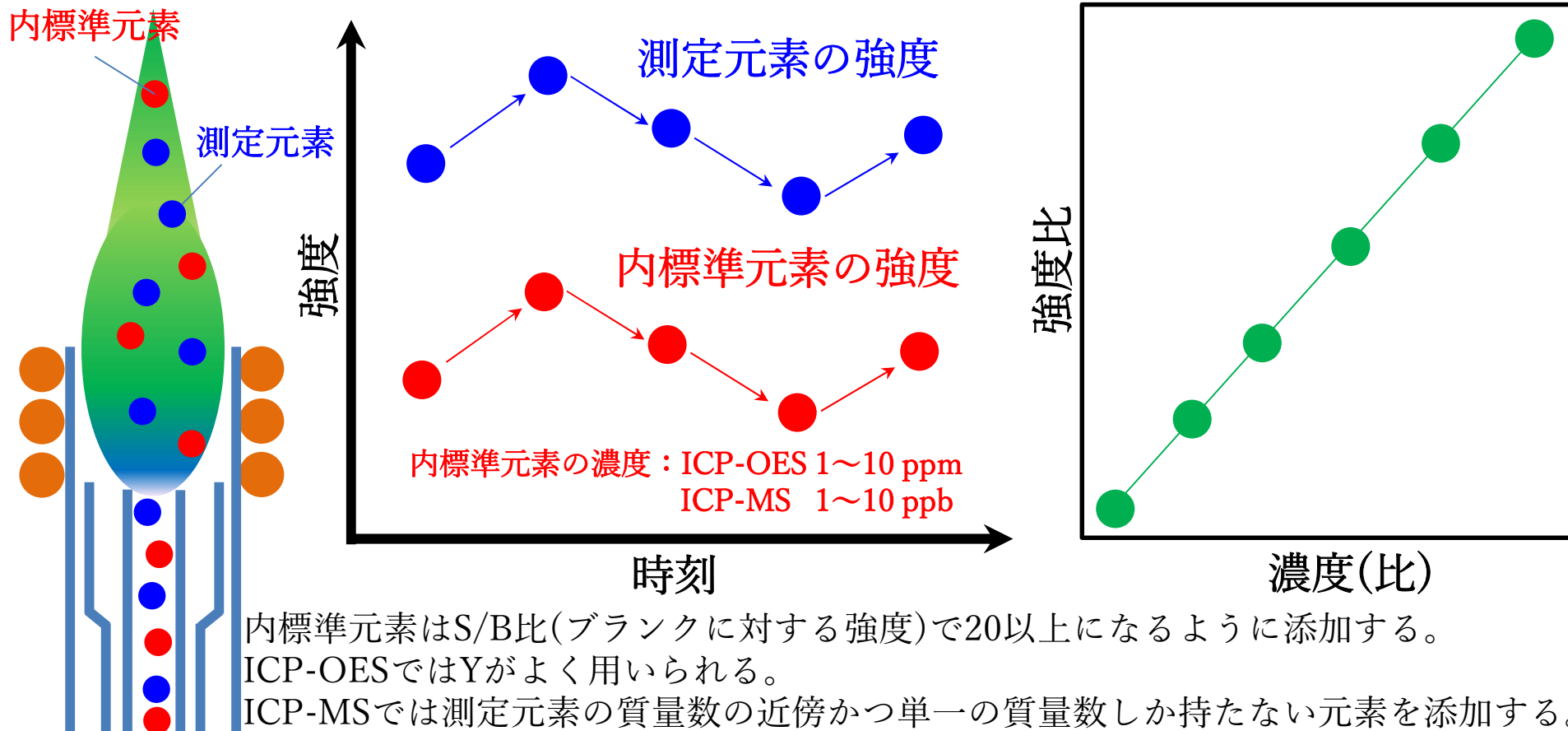
非スペクトル干渉：スペクトル干渉以外の干渉をいい、測定試料のマトリックスや共存元素による干渉である。物理干渉、イオン化干渉、マトリックス干渉がある。

① **物理干渉**：プラズマ自体のゆらぎ、測定試料の酸濃度、共存元素濃度のちがいにより、プラズマへの試料導入が測定試料の液性で変化するために誤差が生じる干渉。

マトリックス干渉ともいう。

⇒測定試料に含まれない元素を添加し、測定元素と添加元素の強度比と濃度の関係を一定にすることにより物理干渉を小さくする(内標準補正法)。

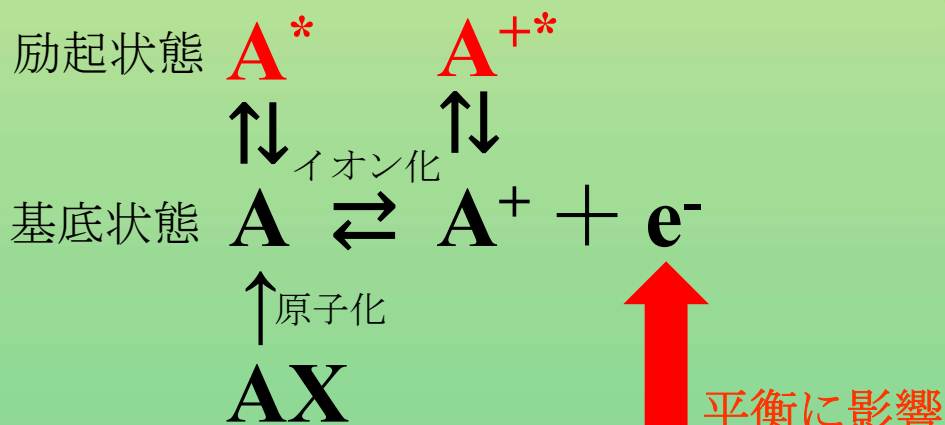
⇒検量線試料と測定試料の液性は出来るだけ一致させる(マトリックスマッチング法)。



干渉挙動(4):非スペクトル干渉ーイオン化干渉ー

- ② **イオン化干渉**: 共存元素濃度が大きくなると共存元素のイオン化によりプラズマ中の電子密度が増大して電離率が変化することで起こる干渉。
 ⇒ 検量線試料と測定試料の液性は出来るだけ一致させる(マトリックスマッチング法)。
 イオン化干渉の影響の少ないradialで測定する(ICP-OES)。

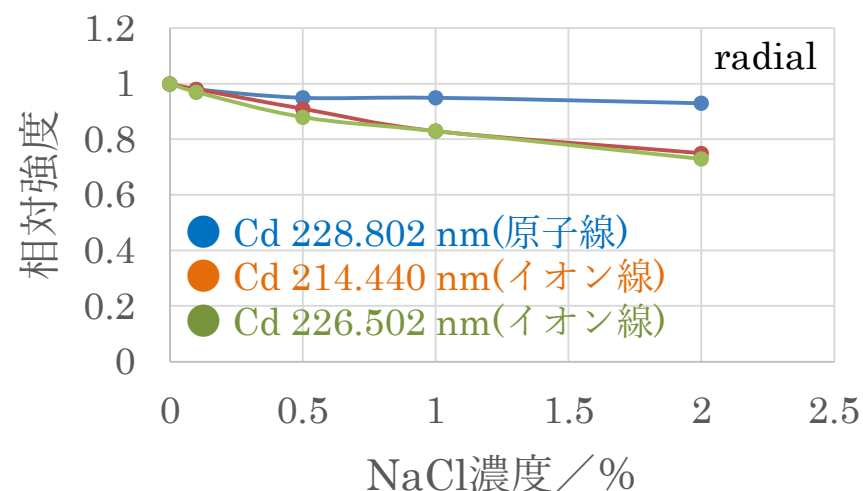
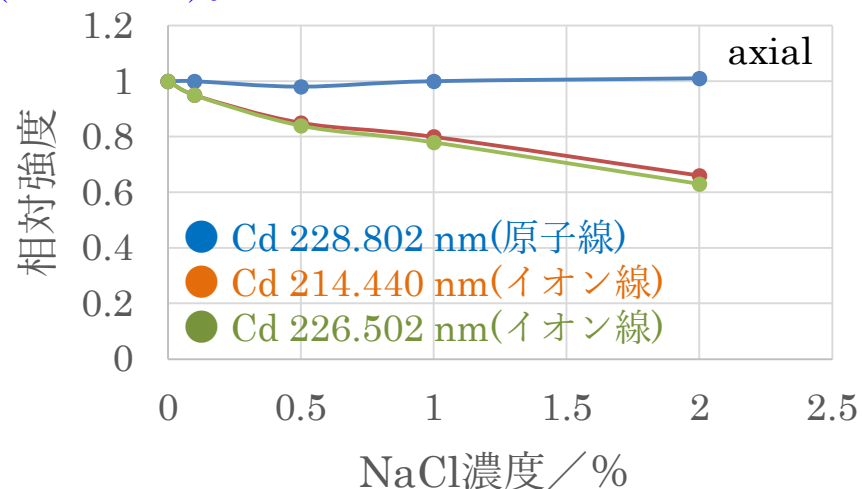
測定元素のプラズマ内の反応



アルカリ金属の挙動



アルカリ金属・土類金属はプラズマ内でほとんどが電離し大量の電子を放出する。
 ⇒ 測定元素のイオン化、励起・脱励起の平衡に影響を及ぼす(イオン化干渉)。



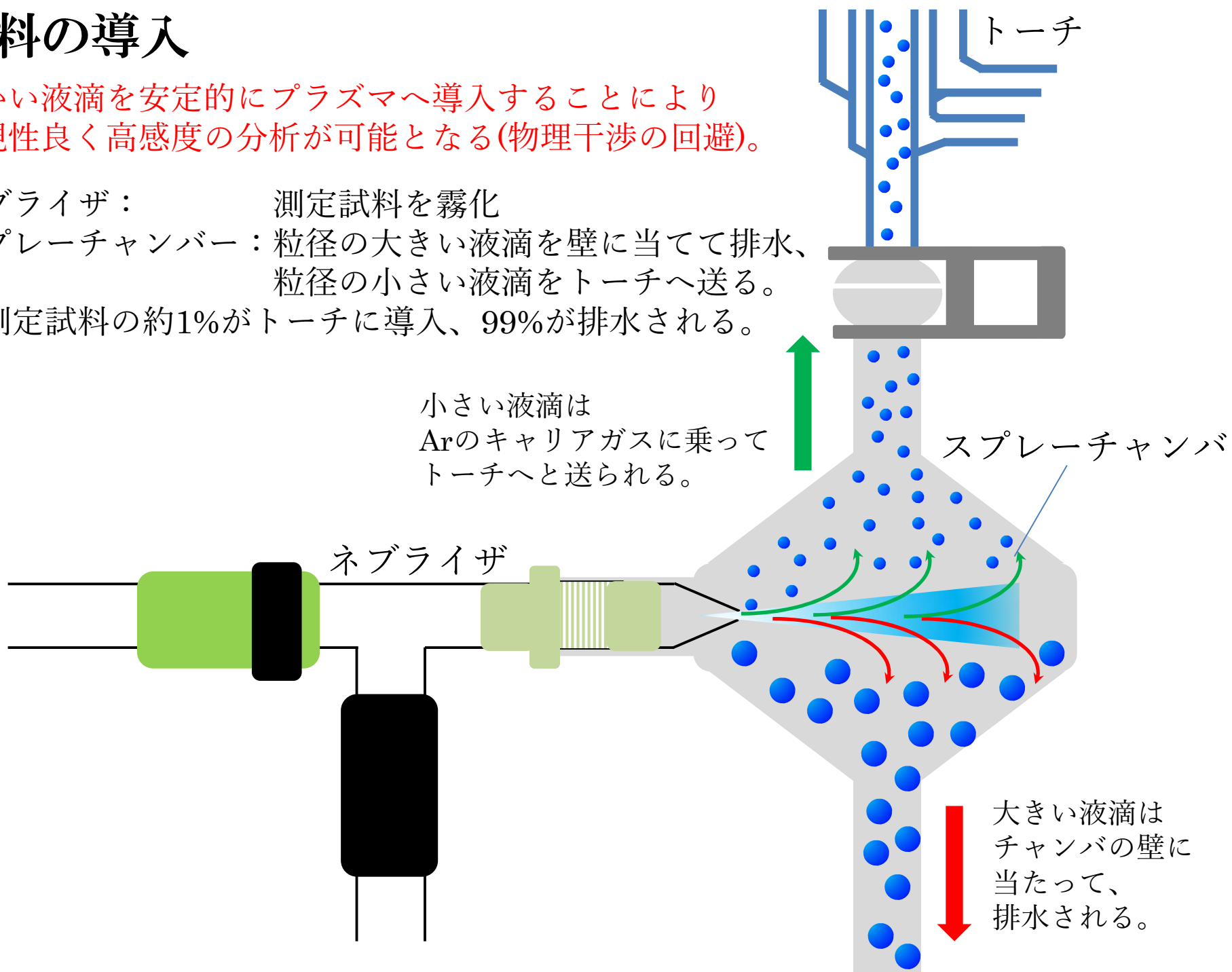
[8] 千葉光一、沖野晃俊、宮原秀一、大橋和夫、成川知弘、藤森英治、野呂純二著：
 “分析化学実技シリーズ機器分析編4 ICP発光分析”、(公)日本分析化学会編、
 p.68 (2013) (共立出版)。

測定試料中のNaCl濃度に対するCdの発光強度の変化[8]

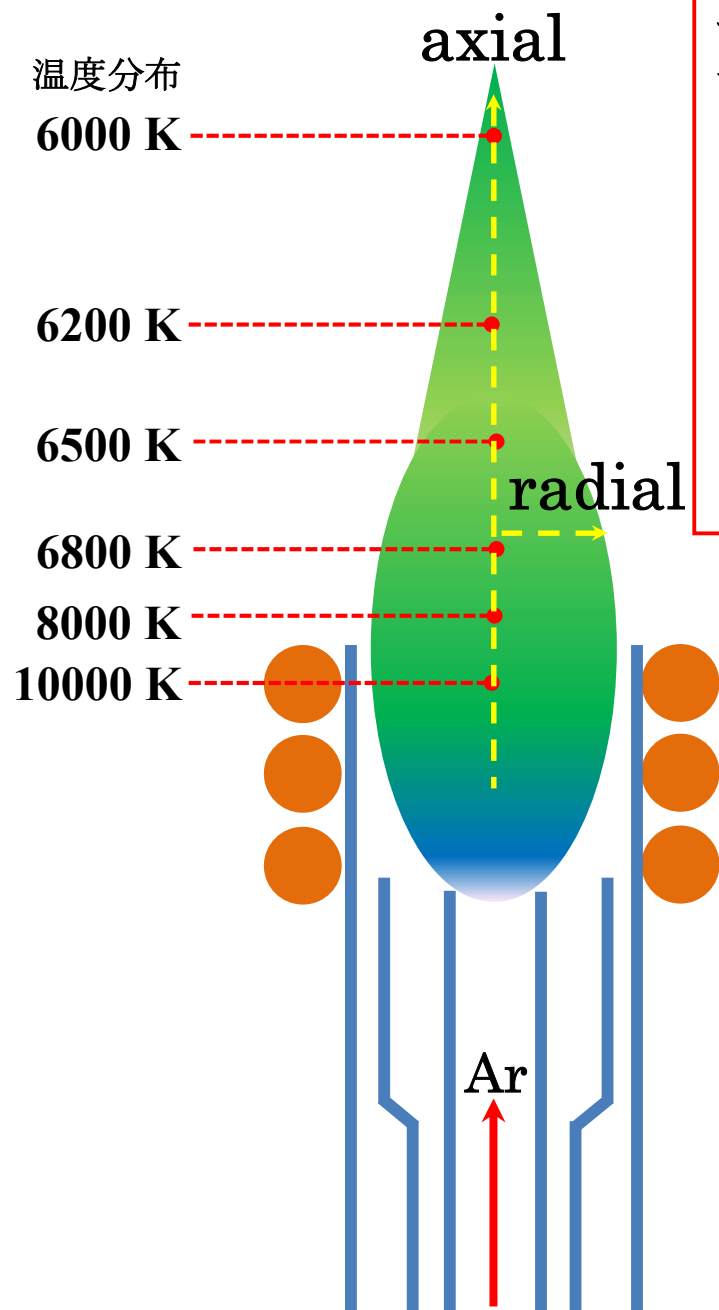
試料の導入

細かい液滴を安定的にプラズマへ導入することにより
再現性良く高感度の分析が可能となる(物理干渉の回避)。

ネブライザ： 測定試料を霧化
スプレーチャンバー： 粒径の大きい液滴を壁に当てて排水、
粒径の小さい液滴をトーチへ送る。
⇒測定試料の約1%がトーチに導入、99%が排水される。



ICP-OESの測光方向:axial(軸方向)とradial(径方向)



プラズマは6000 K(先端)~10000 K(誘導コイルの内側)まで幅広い温度分布がある。

- 温度が高いほどイオン化率が大きく、イオン化エネルギーの小さい元素(アルカリ金属など)は99.9%以上が電離している(添付資料参照)。
- イオン化平衡が保たれて、原子線とイオン線の相対強度はプラズマの温度と電子密度に依存している。
- 各元素は特定の励起エネルギーを持つため、プラズマ内での最適な発光位置が異なる。⇒最適な測定位置が異なる。

axialでの測定：

- 広い温度域で測定するため感度は大きい。
- 低温域での自己吸収が起こることがある。
- 低温部でのプラズマ密度の低下でイオン化干渉の影響を受けやすい。

radialでの測定：

- 狭い温度域で測定するため感度が小さい。
- 高温域であるため自己吸収が少ない。
- 高温でプラズマ密度が高く一定であるためイオン化干渉の影響が少ない。

⇒アルカリ金属およびアルカリ土類金属が10 ppm以上共存する場合はradialで測定する。



5. 前処理



大洗磯前神社神磯の鳥居から見たご来光

測定へのステップ

試料の準備：作製・調整した原試料の用意(各研究室)



試料の前処理：

- ① 原試料の把握(構成成分、含有元素)。
- ② 前処理方法の調査・選択(目的元素に最も適切な方法を選ぶ)。
- ③ 前処理の実行(原試料を溶液化し測定試料とする)。



測定準備：検量線試料の調整



ICP-OESまたはICP-MSで測定



前処理:ICP-OES、ICP-MSで測るために溶液にする

液体試料

- ① 0.45 μm フィルタで固相を除去する。⇒固相が混入しているとネブライザ等閉塞の原因となる。
- ② 液性を基本的に酸性に調整する。
 - ・適切な酸を試料に添加する。⇒加水分解している化学種を溶解する。
 - ・蒸発乾固後、適切な酸を添加し、酸性水溶液とする。基本的に1~2%硝酸に調整する。
⇒硝酸中の窒素はイオン化しにくく、干渉の要因になりにくい。
- ③ ICP装置に不都合な物質(有機物等)を酸化性の酸(硝酸、王水等)で分解する。

固体試料

- ① 固体試料を溶解できる適切な酸で溶解する。
 - 例) 塩酸、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸、王水等
 - 注) 硫酸、リン酸は粘性が高く、装置導入後干渉の要因になりやすいため、なるべく使わない。
- ② 固体試料を融解できる適切な融剤で加熱分解後、融解物を酸溶解する。
 - 例) 炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、四ホウ酸リチウム等
 - 注) 選択した融剤に適切な材質のるつぼを使用する。
 - ・過酸化ナトリウムは貴金属を溶解してしまうため白金るつぼは使用できない。
 - ・融剤に含まれるアルカリ金属はイオン化干渉を起こすため、ブランク、標準液にも測定試料液と同濃度になるように融剤を添加する。⇒マトリックスマッチング法

※ICP-OESではpH 10までのアルカリ溶液、1%までの有機物を含む液は測定可、
フッ化水素酸を含む液体試料はフッ化水素酸用の測定キットを使用して測定する。

※ICP-MSでアルカリ性溶液、フッ化水素酸、有機物を含む溶液は測定不可。
測定元素以外の共存元素はトータルで200 ppm以下になるように希釈する。

※前処理する試料の前処理方法は文献等で事前に調査しておく。

前処理に使用する主要な酸の性質

酸	化学式	濃度	性質	おもな適用試料
希塩酸	HCl	10%[9]		Be、Co、Cr、Fe、Mn、Niなど金属、酸化物
濃塩酸	HCl	38%		Cr ₂ N、ZrN、MnO ₂ 、PbO ₂ 、Sb合金、Sn合金
希硝酸	HNO ₃	20%程度	金属と反応してNO発生	ほとんどの金属、Ag、Cd、Pbなどの合金
濃硝酸	HNO ₃	60～70%	金属と反応してNO ₂ 発生	Ag、Hg、Seなどの金属、合金、酸化物
希硫酸	H ₂ SO ₄	10%[9]	金属と反応してSO ₂ 発生	Al、Mg、Znなどの非鉄合金
濃硫酸	H ₂ SO ₄	97%	金属と反応してSO ₃ 発生	As、Mo、Nb、Re、Sbの金属、希土類を含む鉱石
フッ酸	HF	50%		Nb、Ta、Ti、Zrの金属、Zr合金、ZrO ₂
過塩素酸	HClO ₄	60%		Fe合金、ステンレス鋼、硫化物など

[9]日本薬局法

酸	揮発元素	沈殿元素	その他
塩酸	As、Sn、Se	Ag、Pb	
硝酸		Sb、Sn、Nb、W、Mo、Zr、Ti	Be、Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wは不動態皮膜生成
硫酸		Ba、Pb、Sr、Cr	高粘性、難燃性のためICP試料に不向き
フッ酸	Ge、Si	Al、Ca、Mg、希土類	
過塩素酸			爆発性あり

前処理に使用する主要な融剤

融剤	化学式	試料に対する比	分解温度/°C	るつぼ	適用試料
炭酸ナトリウム	Na_2CO_3	5~8	900~1200	Pt、Fe、Ni	Al、Nb、Ta、Ti、Zr酸化物 難溶解性硫酸塩、ケイ酸塩
水酸化ナトリウム	NaOH	10~20	500	Ni、Fe、Au、Zr	Al、Be、Cr、Si、Sn、Ti酸化物 ケイ酸塩、ガラス、磁器 セメント
過酸化ナトリウム	Na_2O_2	10	600~700	Au、Fe、Ni、Ag、Zr	Al、Cr、Sn、Ti、Zr酸化物 Mo、Ni、Sb、Sn、V、U、Ru、Ir
四ホウ酸リチウム	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	5~10	1000~1100	Pt	鉄鋼、Al、Zr酸化物、鉍物 ケイ酸塩鉍物

- 融解後、水または希酸に溶解し、溶液試料とする。
- 酸溶解による不溶解物：鉍物、セラミック→融解法により分解



電気炉で溶融



バーナーで直接溶融



融解物(Na_2CO_3)



融解物の溶解

試料の前処理例(1)

$\text{Pd}_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ を前処理し、Pd、Ce、AlをICP-OESで測定、組成を決定する。

(1) 酸溶解

$\text{Pd}_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ 20 mgを電子天秤で精秤し、100 cm³ コニカルビーカーに移す。

硝酸で溶解

超純水50 cm³、HNO₃ 5 cm³を
 $\text{Pd}_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ の入った100 cm³ ビーカーに添加する。

- ① ホットプレートで100 °Cに加温する。
- ② 一定時間ごとにHNO₃ 5 cm³を $\text{Pd}_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ が溶解するまで添加する。
- ③ 不溶解成分が消失した後、0.45 μm PTFEでろ過する。

固相

- ① ろ別した固相試料をペトリディッシュに採取しデシケータで12時間以上乾燥する。
- ② 十分乾燥したPTFEフィルタを電子天秤で精秤し、溶解量を評価する。
 - ・ろ過前後でPTFEフィルタの質量が変化しないとき残渣はなかったと評価する。
 - ・ろ過後のPTFEフィルタをアルカリ融解した試料についてICP-OES測定を行い、測定元素の有無を確認する。
 - ・その他フィルタを蛍光X線等で分析し、測定元素の有無を確認する。

液相



$\text{Pd}_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ の硝酸溶解液

ICP-OESで測定

- ① すべての標準液は1% HNO₃で調整する。
- ② Al、Ce、Pd検量線は0~10 ppmの範囲で測定する。

試料の前処理例(2)

$\text{Pd}_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ を前処理し、Pd、Ce、AlをICP-OESで測定、組成を決定する。

(2) アルカリ融解

$\text{Pd}_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ 20 mg →白金るつぼ(るつぼを秤量ビン替わりに電子天秤で精秤する)。

- ① 四ホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 1.0 gとよく混ぜ合わせる。
- ② 四ホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 0.5 gで①の上を覆う。

電気炉で融解

90分かけて昇温し1000 °C 15分(プログラム8)

- ① 600 °C以下に放冷(30分)
- ② 電気炉から取り出し、100 cm³ビーカーに移す。

硝酸で溶解

超純水50 cm³、 HNO_3 15 cm³を
白金るつぼの入った100 cm³ビーカーに添加する。

2時間超音波照射し、融解塩を完全に溶解する。

液相

試料液を100 cm³メスフラスコに移し、超純水で
100 cm³に定容後、電子天秤で精秤する。



$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ によるアルカリ融解後の融解塩、
残差等溶け残りは観察されなかった。

ICP-OESで測定

- ① $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含むためラディアルとアキシシャルの両方で測定する。
(Liによるイオン化干渉の影響を少なくするためラディアルでも測定する)。
- ② すべての標準液は1% HNO_3 で希釈する。
- ③ Al、Ce、Pd検量線は0~10 ppmの範囲で測定する。



6. 測定

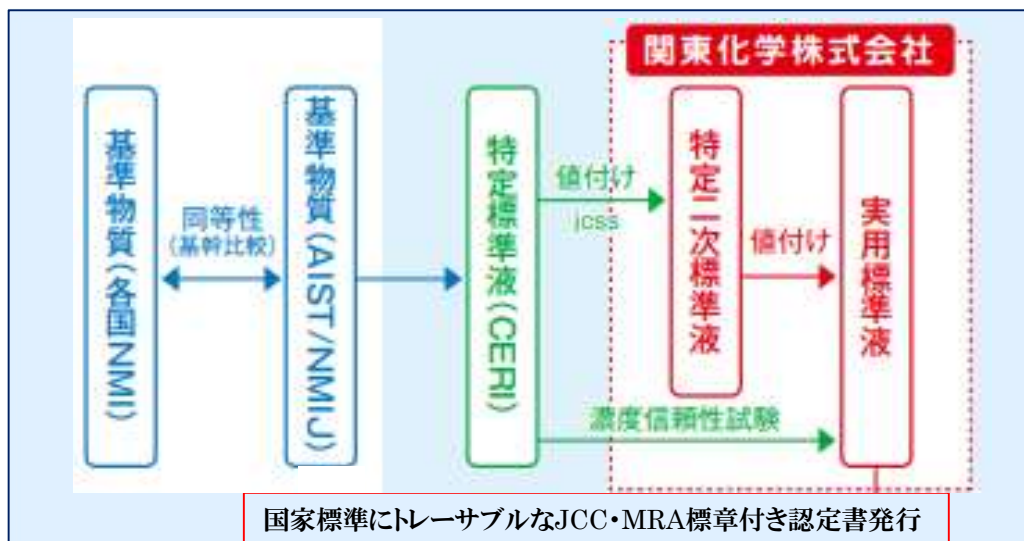


釧路幣舞橋冬の像

標準液の濃度(トレーサビリティ)



値付け結果：トレーサビリティ(traceability)が確保された標準液の濃度



NMI：国際計量標準供給機関、NMIJ：計量標準総合センター
 AIST：(独)産業技術総合研究所、CERI：(財)化学物質評価研究機構
 ASNITE：製品評価技術基盤機構認定制度

([10]MRA対応製品カタログ、関東化学から引用)

(現在JCSS証明書の無い元素もある。⇒AISTに基準物質がない。)

2022年度(令和4年度)までに供給計画：JCSS証明書発行予定

Ag, Y, Pd, Ge, Ce, Pt, Ru, Rh, Ta, Re, Nd, Dy,
 Sm, Yb, Tb, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Tm, La, Pr, Nb, W

([11]経産省HP、標準物質に関する整備計画および改定案)

総数1頁の1頁
発行番号: KS-8029

証明書

標準物質	名称：アルミニウム標準液 (Al 1000) Cat.No.01783-1B, 2B
	製造者：関東化学株式会社 草加工場 ロット番号：003H9539
用途	化学分析用 (主に原子吸光分析、ICP分析など)
使用方法	開栓前に容器を穏やかに転倒混和後、使用して下さい。また、開栓した容器は速やかに密栓して下さい。
保存条件	直射日光を避け、常温 (5℃~35℃) 保管
値付け方法	特定二次標準液を基準として滴定法により濃度を測定
値付け結果	1005 mg/L 値付け結果は、20℃における濃度である。また、値付け結果の拡張不確かさ (k=2、信頼水準約95%) は、値付け結果に対して0.4% (相対値) である。
値付け年月日	2018年3月21日
保証期限	2020年3月末
	値付けの結果は、上記のとおりであることを証明します。

発行日 2018年3月30日

埼玉県草加市桐原1丁目7番1号
 関東化学株式会社 草加工場
 検査部 部長 名尾 昌司

・この証明書は、計量法第144条第一項に基づくものであり、特定標準物質 (国家標準) にトレーサブルな標準物質により値付けした結果を示すもので、認定シンボルは値付けした結果の国家標準へのトレーサビリティの証拠です。発行機関の書面による承認なしにこの証明書の一部分のみを複製して用いることは禁じられています。

・この証明書を発行した事業者は、JIS Q 17025 (ISO/IEC 17025:2005) 及び JIS Q 0034 (ISO Guide 34:2009) に適合しています。

・この証明書は、ILAC (国際試験所認定協力機構) 及び APLAC (アジア太平洋試験所認定協力機構) の MRA (相互承認) に加盟している IAJapan に認定された校正機関及び標準物質生産者によって発行されていますので、この値付け結果は ILAC/APLAC の MRA を通じて、国際的に受入可能です。(ISO Guide 34 は、ILAC の MRA 対象外です。)

・用途、使用方法、保存条件及び保証期限については、JIS Q 0031 (ISO Guide 31:2000) に適合するように記載された事項であり、計量法第144条第一項に規定された事項ではありません。

KANTO CHEMICAL CO.,INC. 関東化学株式会社 017831B-b

検量線試料の作製例

＜検量線および試料の希釈調整＞

		①	②	③	④	⑤
		風袋	標準液	1% HNO ₃	全溶液	濃度
(1)	全質量	59.3620 g	60.3701 g	159.4502 g	—	1002 mg dm ⁻³
	正味の質量	—	1.0081 g	99.0801 g	100.0882 g	10.09 mg dm ⁻³
(2)	全質量	64.7265 g	65.7221 g	164.8363 g	—	—
	正味の質量	—	0.9956 g	99.1409 g	100.1098 g	0.1003 mg dm ⁻³

標準液原液の濃度: 1002 mg dm⁻³

(1) 10 mg dm⁻³の検量線試料の調整

- ① 空の100 cm³メスフラスコの質量を電子天秤で精秤する。
- ② 標準液原液を100 cm³メスフラスコにマイクロピペットで1 cm³採取し、電子天秤で精秤する。
- ③ ②に予め調整しておいた1% HNO₃を添加し、標線で定容し、電子天秤で精秤する。

$$[\text{検量線試料の濃度}] = 1002 \text{ mg dm}^{-3} \times 1.0081 \text{ g} / 100.0882 \text{ g} = 10.09 \text{ mg dm}^{-3}$$

(2) 0.10 mg dm⁻³の検量線試料の調整

- ① 空の100 cm³メスフラスコの質量を電子天秤で精秤する。
- ② 10 mg dm⁻³検量線試料を100 cm³メスフラスコにマイクロピペットで1 cm³採取し、電子天秤で精秤する。
- ③ ②に予め調整しておいた1% HNO₃を添加し、標線で定容し、電子天秤で精秤する。

$$[\text{検量線試料の濃度}] = 10.09 \text{ mg dm}^{-3} \times 0.9956 \text{ g} / 100.1098 \text{ g} = 0.1003 \text{ mg dm}^{-3}$$

定容による希釈の場合、100 μL添加したつもりでも100 μL添加されている保証はないため、添加した溶液の質量を電子天秤で秤量しながら調整することにより再現よく調整できる。

直線検量線の最小二乗計算

x_i と y_i が直線 $y = Ax + B$ で近似できる場合
残差平方和 S は①式で記述できる。

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - B - Ax_i)^2 \quad \text{①}$$

①式を最小にする切片 B 、傾き A を
②、③の連立方程式から求めることができる。

$$\frac{\partial S}{\partial B} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - B - Ax_i) = 0 \quad \text{②}$$

$$\frac{\partial S}{\partial A} = -2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - B - Ax_i) = 0 \quad \text{③}$$

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i - n x_{av} y_{av})}{\sum_{i=1}^n (x_i^2 - n x_{av}^2)} \quad \text{④}$$

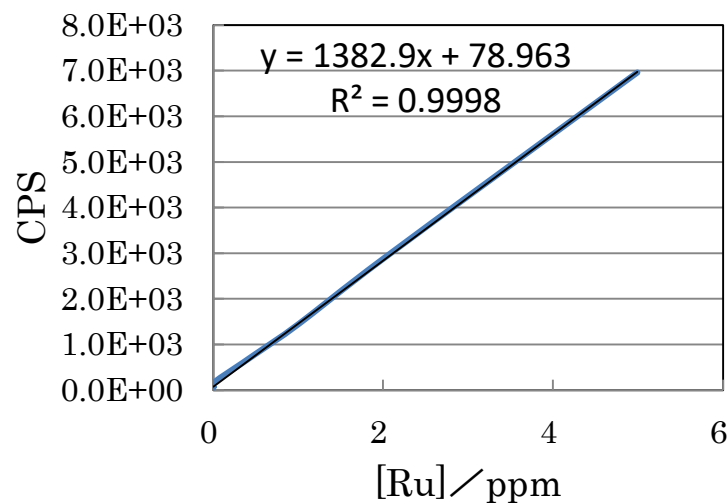
$$B = y_{av} - A x_{av} \quad \text{⑤}$$

x_{av} は x の平均値、 y_{av} は y の平均値である。

$$x_{av} = \sum_{i=1}^n (x_i/n) \quad y_{av} = \sum_{i=1}^n (y_i/n)$$

Ru267.876 nm(radial)の測定データと検量線パラメータ

試料名	x_i	y_i	傾き	1383
	[Ru]/ppm	CPS	切片	79
Blank	0	76	R^2	0.9998
Blank	0	65	検出下限※	0.009 ppm
Blank	0	65		
Blank	0	63		
Blank	0	67		
Blank	0	68		
Blank	0	68		
Blank	0	64		
Blank	0	63		
Blank	0	67		
標準液1	0	163		
標準液2	0.48	772		
標準液3	1.01	1461		
標準液4	2.00	2885		
標準液5	4.99	6964		

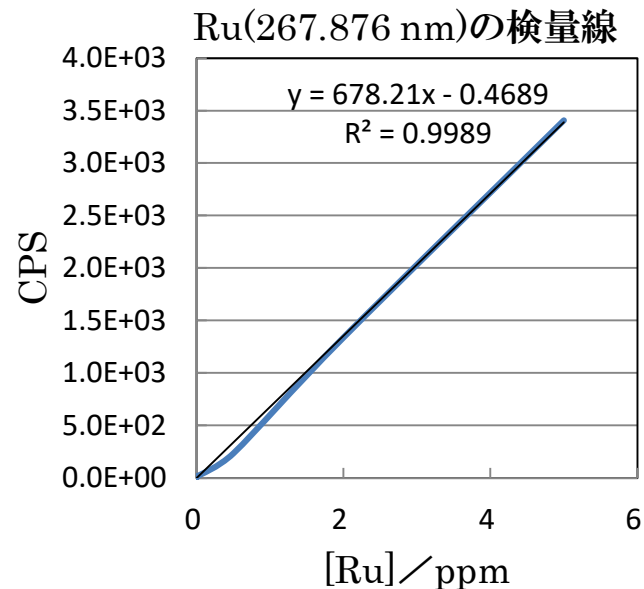
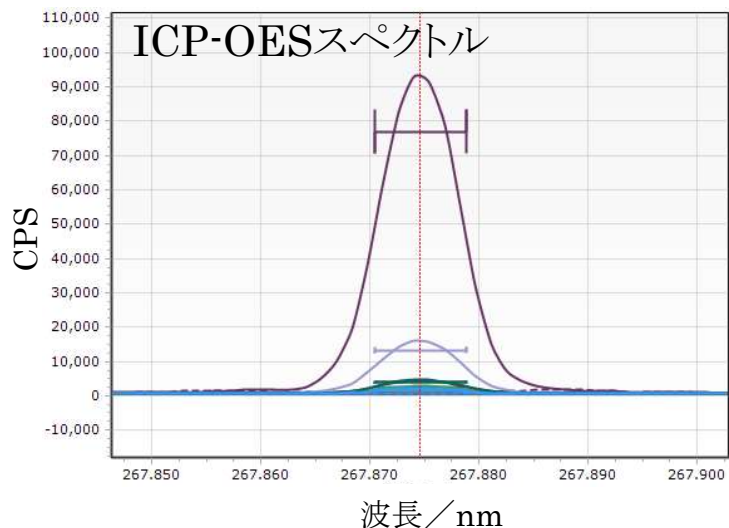


※[検出下限濃度]=3.3×[ブランク試料計数値の標準偏差]/[検量線の傾き]

スペクトルと検量線法(1):ICP-OES

Ruの分析光の優先順位

優先順位	波長/nm	強度/cps
1	267.876	9817.8
2	245.657	7180.6
3	240.272	4490.4
4	245.554	3458.1
5	187.495	336.8
6	269.213	3073.6
7	266.162	1705.8
8	273.436	3474.1
9	188.743	365.1
10	184.353	284.4
11	190.262	194.3
12	349.894	5696.8
13	271.241	1120.5
14	210.734	606.3
15	250.701	1385.6
16	235.792	696.1
17	247.893	709.4



- ① 測定波長は順位が上位のものを複数選ぶ。
- ② 選択する測定波長は共存元素の干渉を受けないものを選ぶ。
 - 試料中の共存元素を把握しておく。
 - 共存元素の分析光波長は測定元素の分析光波長と比較して0.1 nm以上離れていることが望ましい。
 - 上記条件を満たさない場合、共存元素の分析光強度は測定元素の分析光強度の2桁小さいことが望ましい。
- ③ アルカリ金属はradialで測定する。
 - アルカリ金属が10 ppm以上共存する場合もRadialで測定する。
⇒ axialよりradialのほうがイオン化干渉の影響が少ない。
- ④ 測定中の減感を補正するため、内標準元素を添加して内標準元素に対する測定元素の強度比と濃度または濃度比との検量線から、測定元素の濃度を求める。

スペクトルと検量線法(2):ICP-OES

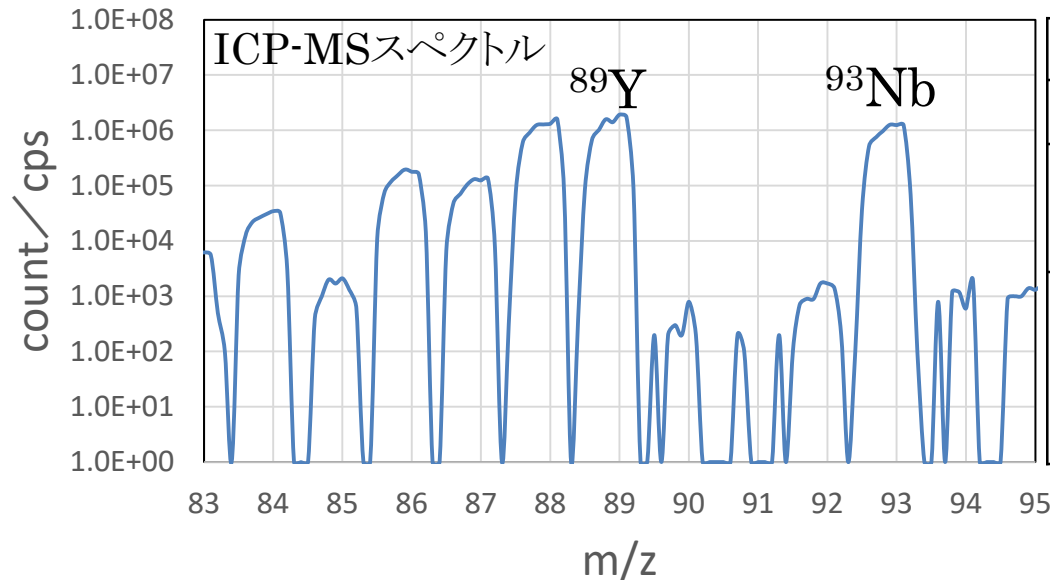
測定試料におけるRuの強度およびRu濃度

元素		Ru	Ru	Ru	Ru	Ru	Ru
測定波長		240.272 nm	240.272 nm	245.657 nm	245.657 nm	267.876 nm	267.876 nm
測光モード		radial	axial	radial	axial	radial	axial
強度/CPS	試料1	1972	4658	1590	3737	1958	4660
	試料2	2201	5035	1769	4043	2183	5059
	試料3	236	740	189	601	241	761
濃度/ppm	試料1	1.3580	1.2054	1.3510	1.2009	1.3671	1.2077
	試料2	1.4812	1.2726	1.4698	1.2687	1.4914	1.2792
	試料3	0.4206	0.5058	0.4188	0.5061	0.4200	0.5081

- ① 測定波長は順位が上位のものから、共存元素の干渉を受けないものを複数選んだ。
- ② Naが7700 ppm共存している溶液系であったので、radialを選択した。
強度はradialよりもaxialのほうが大きい。
- ③ 複数の波長で濃度の算出結果がほぼ同じである場合、平均化せずに優先順位の高い267.876 nmの測定結果から算出した濃度を結論とした。
(優先順位以外では、検量線試料の強度の大きい波長を選ぶ)。
- ④ 検出下限値も③と同じ波長の結果を選び、結論に測定波長を併記しておく。

スペクトルと検量線法(3):ICP-MS

元素の同位体存在比、NA




	質量数	NA/%		質量数	NA/%
Kr	84	57.0	Sr	88	82.6
	85	72.2		Y	89
Rb	87	27.8	Zr	90	51.5
	84	0.6		91	11.2
	86	9.7		92	17.2
Sr	87	7.0	Nb	93	100


- ① 測定元素の質量は、同位体存在比が大きく、共存元素と質量干渉がないものを選ぶ。
 例)・RbとSrが共存する試料でSrを測定する場合、 ^{87}Sr は選択せず、同位体存在比が大きい ^{88}Sr を選択する(共存する多原子イオンがなければ ^{86}Sr を同時に測定してもよい)。
- ② 共存元素と質量干渉がない場合でも、多原子イオンと質量干渉する場合があります、質量干渉のない質量数を選択する。あるいはコリジョンセルを使用し、多原子イオンを解離させて、干渉を防ぐ。
 例)・ ^{56}Fe 以外に質量数56の元素は存在しないが以下の質量数56になる多原子イオンが多く生成し、 ^{56}Fe に干渉する。
 質量数56： $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+ + ^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+ + ^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+ + ^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+ + ^{18}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+ + ^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$
- ③ 測定中の減感を補正するため、内標準元素を添加して内標準元素に対する測定元素の強度比と濃度または濃度比との検量線から、測定元素の濃度を求める(ICP-OESと同様)。
 内標準元素は測定試料に含まれず、測定元素と質量数が近いものを選ぶ。
 例)・ ^7Be 、 ^{89}Y 、 ^{69}Ga 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{205}Tl 、 ^{209}Bi

ICP-OESまたはICP-MSで測定可能な元素

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Lanthanide	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinide	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 ICP-OESおよびICP-MSで測定可能

 ICP-MSのみで測定可能:IとCsはICP-OESでは測定不可

 ICP-OESおよびICP-MSで測定不可、あるいは未確認



7. 未知の微量成分 の定性分析



富士山頂に沈む夕日(2021.2.19千葉県幕張海浜公園)

Pd、Zr、Niの混合酸化物に含まれる微量成分の定性分析

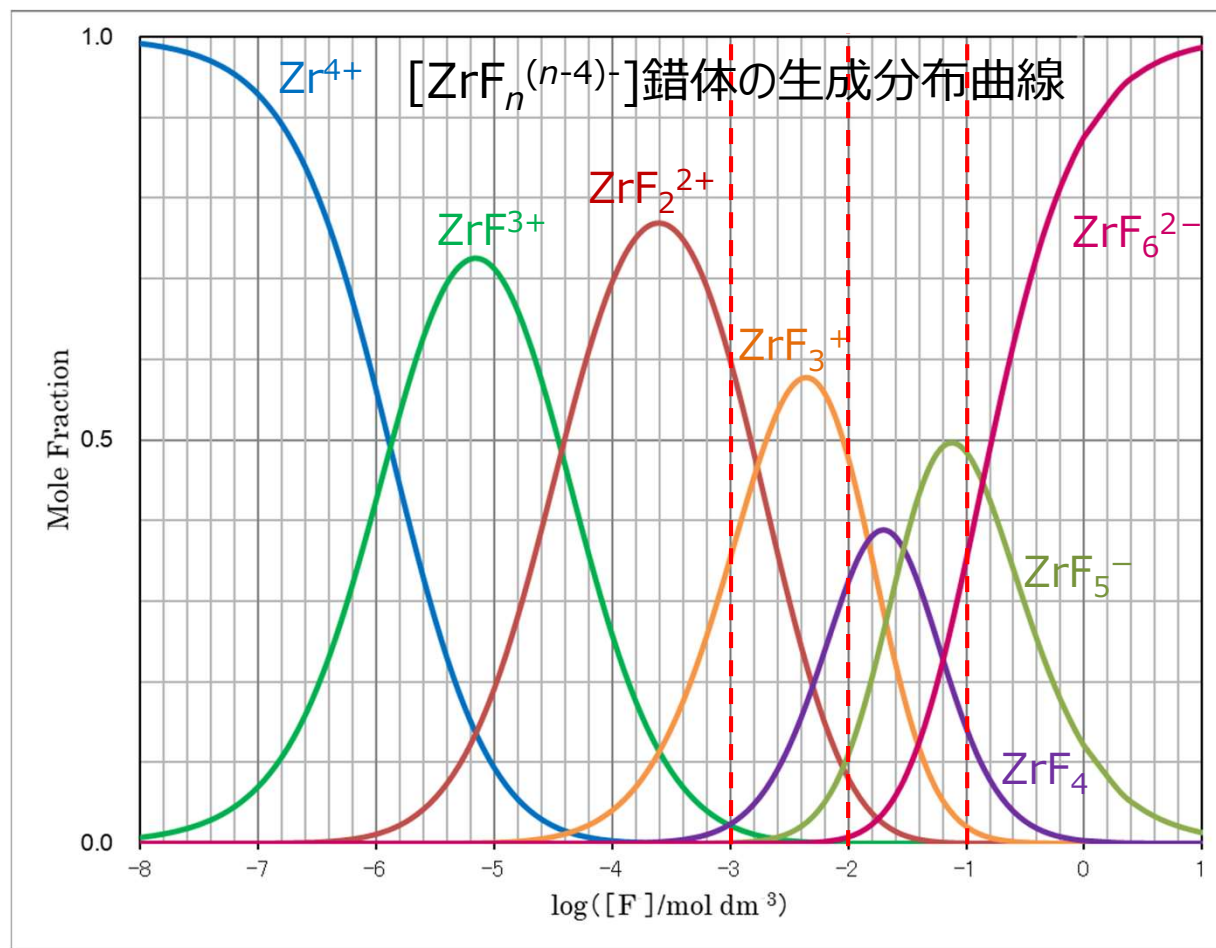
前処理方法

- ① 未知試料に硝酸を添加し加熱しながら溶解した。
→PdおよびNiの酸化物は30分以内に溶解した。Zrの酸化物は溶解しなかった。
- ② 試料全量にフッ化水素酸(HF)1 cm³添加した。
→直ちに溶解し、均一な溶液になった。念のため0.45 μmPTFEフィルタでろ過した。
- ③②で得た液相にはHFを含むためICP-MSには導入できない。
ホットプレート上で加熱乾固して液相の遊離のHFを揮発除去した。
このときZrはフッ化物イオンと結合したフッ化物塩として残る。
- ④③の液相を乾固した試料に1%HNO₃を添加し、メスフラスコで定容後、
電子天秤で精秤した。このとき硝酸に溶解しないZrはフルオロ錯体として
試料中に溶存する。
試料中のフッ化物イオン濃度はppbオーダーでZrにほとんど配位しているため
ICP-MSのネブライザなどのガラス機器に損傷を与えない。

◎酸溶解の場合は基本的に硝酸で溶解する。

硝酸で溶解しない場合はフッ化水素酸、塩酸、あるいは王水を考える。
硝酸以外の酸で溶解した溶液は一度加熱乾固して遊離の酸を除去後、
1%HNO₃などで調整する。

◎アルカル融解した試料については全共存元素の濃度を200 ppm以下とし、
1%HNO₃などで調整する。

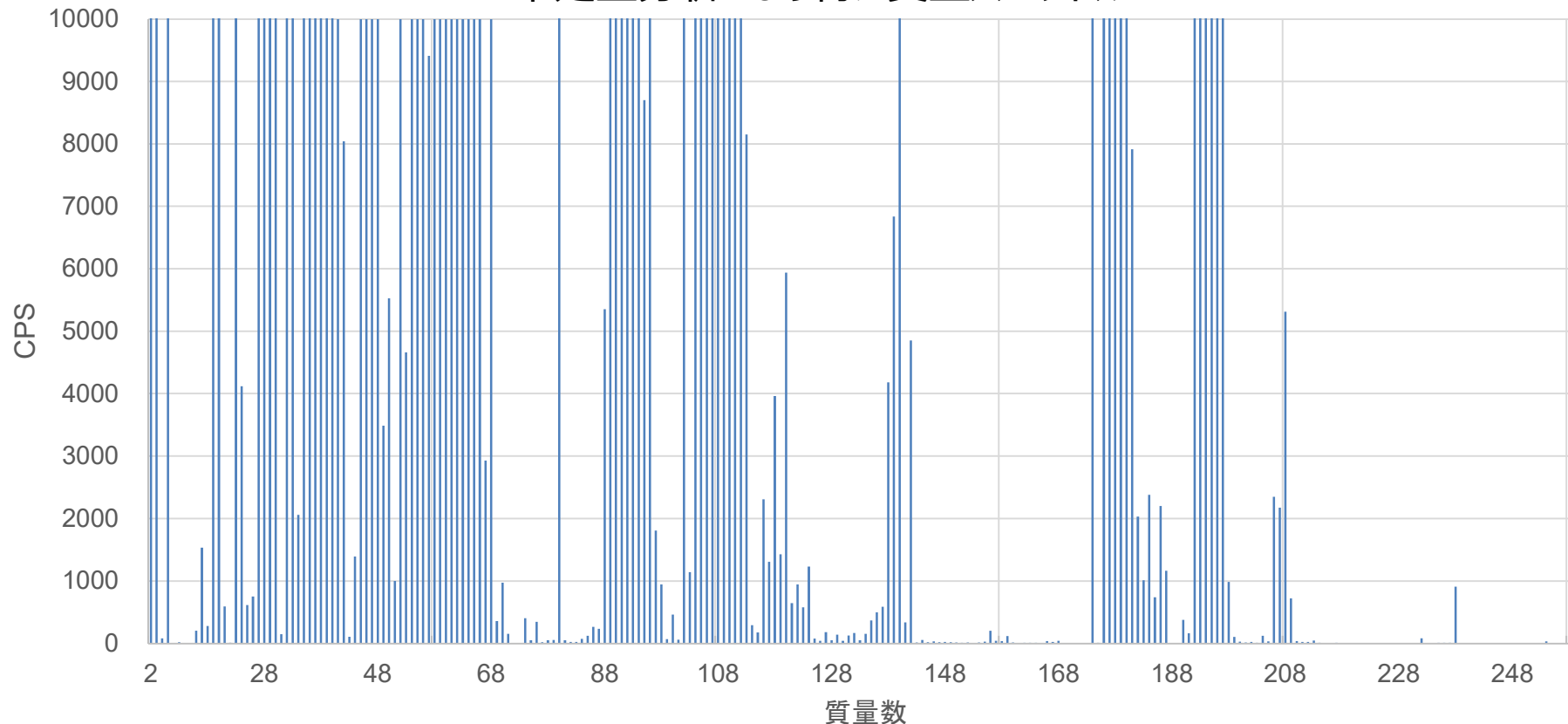


$[\text{ZrF}_n^{(n-4)-}]$ 錯体の生成分布曲線は遊離のフッ化物イオン濃度における各錯体のモル分率を示す。

$[\text{F}^-]$ /mol dm ⁻³	Zr ⁴⁺	$[\text{ZrF}]^{3+}$	$[\text{ZrF}_2]^{2+}$	$[\text{ZrF}_3]^+$	$[\text{ZrF}_4]$	$[\text{ZrF}_5]^-$	$[\text{ZrF}_6]^{2-}$
0.001	2.9×10^{-4}	2.2×10^{-2}	6.0×10^{-1}	3.5×10^{-1}	2.4×10^{-2}	8.1×10^{-4}	5.9×10^{-6}
0.010	4.0×10^{-8}	3.0×10^{-4}	8.1×10^{-2}	4.8×10^{-1}	3.2×10^{-1}	1.1×10^{-1}	7.9×10^{-3}
0.100	1.8×10^{-12}	1.3×10^{-7}	3.6×10^{-4}	2.1×10^{-1}	1.4×10^{-1}	4.9×10^{-1}	3.5×10^{-1}

ICP-MSによる定性分析

半定量分析により得た質量スペクトル



半定量分析により得た各質量のCPS比と各元素の同位体比(天然同位体比)を比較して一致する元素が試料中に存在する。

- ①質量数およびCPSデータをEXCELシートに貼り付ける。
- ②天然同位体比と測定で得たCPS比を比較する。
- ③数%以内で一致していた場合、存在すると判定する。
- ④単一の質量数しか存在しない元素はCPSが 10^3 以上観察された場合に存在すると判定する。この場合既知試料と比較することも有効である。

測定で得たCPSから計算した同位体比と天然同位体比の比較(1)

定性分析した未知試料

	89	90	91	92	93	94	95	96	
Y	100								Y
	100	赤文字：天然同位体比		緑文字：CPSで計算した同位体比			青文字：CPS		
	17701								
Zr		51.45	11.22	17.17		17.38		2.8	Zr
		48.03	10.94	17.97		19.62		3.44	
		724957453	165183580	271180328		296213210		51902856	
Nb					100				Nb
					100				
					19278				
Mo				14.77		9.23	15.9	16.68	Mo
				43.79		47.83	0.00	8.38	
				271180328		296213210	8702	51902856	

100 ppb Zr 標準液

	89	90	91	92	93	94	95	96	
Zr		51.45	11.22	17.17		17.38		2.8	Zr
		48.18	10.85	17.89		19.59		3.48	
		480045	108069	178259		195184		34719	

- ① Zrについて計算値と天然同位体比が数%以内で一致しており試料中に存在する。
- ② YおよびNbについてCPSが 10^3 以上観察されており存在する。
- ③ MoはZrの影響を受けており、同位体比が一致しないことから存在しない。

測定で得たCPSから計算した同位体比と天然同位体比の比較(2)

	168	169	170	171	172	173	174	175	176	
Yb	0.13		3.04	14.28	21.83	16.13	31.83		12.76	Yb
	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	3.15		96.85	
	40		7	3	1	7	102228		3143187	
Lu	赤文字：天然同位体比 緑文字：CPSで計算した同位体比 青文字：CPS							97.41	2.59	Lu
								0.00	100.00	
								9	3143187	
Hf								0.16	5.26	Hf
								0.17	5.17	
								102228	3143187	
	177	178	179	180	181	182	183	184	185	
Hf	18.6	27.28	13.62	35.08						Hf
	18.43	27.32	13.69	35.23						
	11198614	16601330	8318621	21412420						
Ta					0.01	99.99				Ta
					99.96	0.04				
					21412420	7911				
	193	194	195	196	197	198	199	200	201	
Ir	62.7									Ir
	99.68					IrとPtについては一部の質量数を省略しています。				
	50510									
Pt			32.97	33.83	25.24		7.163			Pt
			32.67	21.66	40.07		0.38			
			85444	56660	104812		985			

- ④ HfとPtについて計算値と天然同位体比が数%以内で一致しており試料中に存在する。
- ⑤ Yb、LuはHfの影響を受けており、同位体比が一致しないことから存在しない。
- ⑥ Taについては同位体比は一致していないが、質量数181のTaは7911のCPSが観察されており存在している。
- ⑦ 上段の質量数に酸素が化合したものが下段の質量数のCPSとして観察されることがある。
- 例) Irの質量数193に大きなCPS値が観察されているが天然同位体比と一致していない場合は質量数177のHfに酸素が化合したHfO(177+16=193)が出現していることがある。



8. まとめ



まとめ：ICP-OES、ICP-MS使用の主な注意事項

- ① はじめて測定する試料の**前処理方法は事前に調査**しておく。
(環境保全センターに**相談**してください)。
- ② 測定試料中の**共存元素を理解**しておく。
- ③ 測定試料は**均一な溶液に調整**しておく。
- ④ 測定試料のマトリックスは基本的に**1~2% HNO_3 溶液**とする。
 - ICP-OESでフッ酸溶液を使用するときは専用キットを使用。
 - ICP-OESで試料中の有機物は1%までとする。
 - ICP-OESでアルカリ溶液はpH 10までとする。
 - ICP-MSでアルカリ溶液、フッ酸溶液、有機溶媒は使用不可。
 - ICP-MSで測定元素以外のマトリックス元素はトータルで200 ppmまでとする。
- ⑤ 試料は電子天秤を用いて**質量で調整**することが望ましい。
(体積による定容を過度に信用しない)。
- ⑥ 備え付けの**測定マニュアルに沿って使用**してください。



添付資料



元素のイオン化エネルギー／kJ mol⁻¹[12]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1312																	He 2372
2	Li 520	Be 899											B 801	C 1086	N 1402	O 1410	F 1681	Ne 2080
3	Na 496	Mg 738											Al 577	Si 786	P 1012	S 999	Cl 1251	Ar 1520
4	K 419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 653	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 946	Se 941	Br 1140	Kr 1351
5	Rb 403	Sr 549	Y 615	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 708	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 503	Ln	Hf 675	Ta 761	W 770	Re 760	Os 839	Ir 878	Pt 868	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 715	Bi 703	Po 812	At 890	Rn 1037
7	Fr 380	Ra 509	An	Rf 580	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Ln	Lanthanide	La 538	Ce 528	Pr 523	Nd 530	Pm 535	Sm 543	Eu 547	Gd 592	Tb 564	Dy 572	Ho 581	Er 588	Tm 596	Yb 603	Lu 523
An	Actinide	Ac 666	Th 587	Pa 568	U 598	Np 605	Pu 560	Am 579	Cm 581	Bk 601	Cf 608	Es 619	Fm 627	Md 635	No 642	Lr 470

イオン化エネルギーが大きいほどイオン化しにくい。



イオン化エネルギー／kJ mol⁻¹[1] 1402 1251 999

HNO₃のNはHClのCl、H₂SO₄のSに比較してイオン化しにくく、
HNO₃は酸溶液としてHCl、H₂SO₄よりもICP測定に適している。

[12]改定第3版 化学便覧 基礎編Ⅱ-576～578、1 eV = 1.602 × 10⁻¹⁹ J、N_A = 6.022 × 10²³ mol⁻¹として、eVをkJ mol⁻¹に換算。

ただしAt、Fr、Th、Pa、U、Np、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、LrはWikipediaのイオン化エネルギーを参照した。

<https://ja.wikipedia.org/wiki/イオン化エネルギー>

元素の電離率

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 0.024																	He 0.000
2	Li 0.999	Be 0.608											B 0.864	C 0.167	N 0.011	O 0.010	F 0.001	Ne 0.000
3	Na 0.999	Mg 0.947											Al 0.997	Si 0.889	P 0.298	S 0.326	Cl 0.041	Ar 0.004
4	K 1.000	Ca 0.996	Sc 0.991	Ti 0.986	V 0.988	Cr 0.987	Mn 0.962	Fe 0.926	Co 0.927	Ni 0.948	Cu 0.940	Zn 0.587	Ga 0.997	Ge 0.922	As 0.466	Se 0.482	Br 0.107	Kr 0.017
5	Rb 1.000	Sr 0.998	Y 0.993	Zr 0.986	Nb 0.985	Mo 0.978	Tc 0.970	Ru 0.966	Rh 0.961	Pd 0.857	Ag 0.953	Cd 0.703	In 0.998	Sn 0.967	Sb 0.794	Te 0.698	I 0.306	Xe 0.083
6	Cs 1.000	Ba 0.999	Ln	Hf 0.981	Ta 0.923	W 0.913	Re 0.925	Os 0.779	Ir 0.673	Pt 0.701	Au 0.636	Hg 0.309	Tl 0.996	Pb 0.963	Bi 0.970	Po 0.841	At 0.636	Rn 0.246
7	Fr 1.000	Ra 0.999	An	Rf 0.997	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Ln	Lanthanide	La 0.998	Ce 0.999	Pr 0.999	Nd 0.999	Pm 0.998	Sm 0.998	Eu 0.998	Gd 0.996	Tb 0.997	Dy 0.997	Ho 0.996	Er 0.996	Tm 0.995	Yb 0.995	Lu 0.999
An	Actinide	Ac 0.984	Th 0.996	Pa 0.997	U 0.995	Np 0.995	Pu 0.998	Am 0.997	Cm 0.996	Bk 0.995	Cf 0.994	Es 0.993	Fm 0.992	Md 0.991	No 0.990	Lr 1.000

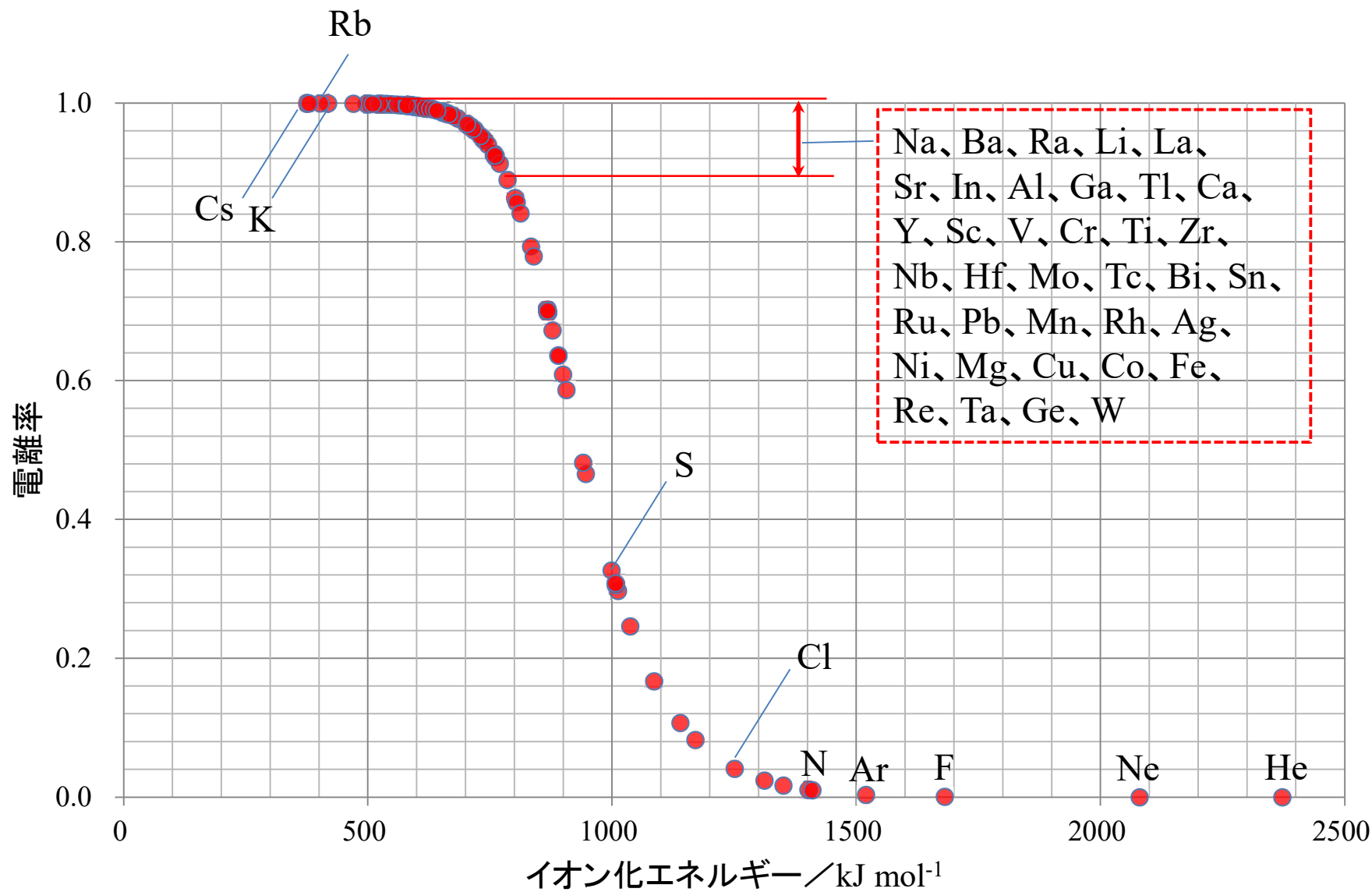
電離率をXとするとイオン化エネルギーIとは以下の関係で表すことができる(サハの電離式)。

$$X^2/(1-X) = (1/n_e h^3) \times (2\pi m_e k_B T)^{3/2} \times \exp(-I/k_B T)$$

上表の各元素の電離率はサハの電離式をXについて解き、電子の数密度 $n_e = 1.47 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 、 $T = 6680 \text{ K}$ としたときの数値である。

電子の質量: $m_e = 9.09 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、プランク定数: $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

ボルツマン定数: $k_B = 1.39 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、アボガドロ数: $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



電子の数密度 $n_e = 1.47 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 、 $T = 6680 \text{ K}$ としたときの電離率 [13]

[13] G. Horlick, S.H. Tan, M.A. Vaughan, V. Shao, "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectroscopy", ed. A. Montaser and D. W. Golightly, VCH Pub. Inc., New York (1975)

マスクード(1)(H-Kr)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
H	99.99	0.01															H
He				100													He
Li						7.59	92.41										Li
Be									100								Be
B										19.9	80.1						B
C												98.93	1.07				C
N														99.64	0.36		N
O																99.76	O
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
O	0.04	0.2						48Ti ²⁺				54Fe ²⁺		58Ni ²⁺			O
F			100					23Na1H			12C14N1H		13C16O		62Ni2+		F
Ne				90.48	0.27	9.25		12C212			12C15N		14N15N		14N16O1H		Ne
Na							100				13C14N	14N14N	14N14N1H		15N16O	16O16O	Na
Mg							46Ti ²⁺	78.99	10	11.01	11B16O	12C16O	12C16O1H		30Si1H		Mg
Al							7Li16O					100					Al
Si											26Mg1H	92.22	4.69	3.09			Si
P															100		P
S																94.99	S
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	
S	0.75	4.25		0.01			78Se ²⁺				86Sr ²⁺		29Si16O		94Mo2;		S
Cl			75.76		24.24		23Na16O				27Al16O	28Si16O	13C16O16O		28Si19F		Cl
Ar				0.34		0.06	38Ar1H	99.6			6Li37Cl	4He40Ar	44Ca1H		30Si16O1H		Ar
K	66Zn ²⁺	68Zn ²⁺	70Zn ²⁺				93.26	0.01	6.73			7Li37Cl	32S12C1H		32S14N1H		K
Ca	16O17O	16O18O	70Ge2+				96.941			0.647	0.135	2.086	32S13C	0.004	31P16O	0.187	Ca
Sc													100		46Ca1H		Sc
Ti							4He35Cl					9Be35Cl	33S12C	8.25	7.44	73.72	Ti
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	
Ti	5.41	5.18	35Cl16O	36Ar15O			110Cd ²⁺	28Si28Si				40Ar18O1H	44Ca16O			40Ar23Na	Ti
V		0.25	99.75	40Ar12C			37Cl18O	55Mn1H				43Ca16O	43Ca16O1H		26Mg37Cl		V
Cr		4.345	37Cl14N	83.79	9.5	2.365	23Na32S	19F37Cl				42Ca16O1H	25Mg35Cl		12C16O35Cl		Cr
Mn			34S16O1H	35Cl16O1H			100	40Ar16O				24Mg35Cl	23Na37Cl		12C14N37Cl		Mn
Fe			36Ar14N1H	37Cl14N1H		5.85	23Na31P1H	91.75	2.12	0.28	118Sr ²⁺	28Si16O16O			28Si16O19F		Fe
Co			25Mg26Mg	36S16O			40Ar14N1H	40Ca16O			100	120Sn ²⁺			31P16O16O		Co
Ni			50Ti1H	34S18O			38Ar16O1H	42Ca14N	68.08	19F40Ar	26.22		1.14	3.63	47Ti16O	0.93	Ni
Cu			50Cr1H	26Mg26Mg			39K16O	112Cd ²⁺			58Ni1H				69.15		Cu
Zn			11B40Ar				54Cr1H								63Ni1H	48.27	Zn
	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	
Cu	30.85	132Ba ²⁺			138Ba ²⁺			144Nd ²⁺			150Nd ²⁺			156Gd ²⁺	158Gd ²⁺		Cu
Zn		27.98	4.1	19.02		0.63		144Sm ²⁺			150Sm ²⁺			38Ar40Ca	158Dy ²⁺		Zn
Ga		34S16O16O			60.11		39.89				40Ar34S1H			39K39K			Ga
Ge		32S34S				20.83		27.31	7.76	36.72	40Ar35Cl	7.83		40Ar38Ar			Ge
As		48Ca18O			34S34S						100			40Ca37Cl1H			As
Se		28Si19F19F			16O16O37Cl			40Ar32S			40Ca35Cl	9.37	7.63	23.77		49.61	Se
Br		31P35Cl						35Cl37Cl			59Co16O			77Se1H	50.69		Br
Kr		54Fe12C						40Ar16O16O						0.35		2.29	Kr

マスクード(2)(Se-Dy)

	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	
Se		8.73							178Hf ²⁺						190Os ²⁺		Se
Br	49.31								73Ge16O						79Br16O		Br
Kr		11.59	11.5	56.99		17.28			72Ge16O1H						47Ti48Ti		Kr
Rb					71.17		27.83		88Sr1H	180Hf ²⁺			186W ²⁺		94Mo1H		Rb
Sr			0.56			9.86	7	82.58	49Ti40Ar						55Mn40Ar		Sr
Y								72Ge16O		100					58Ni37Cl		Y
Zr				69Ga16O				48Ti40Ar			51.45	11.22	17.17		17.38		Zr
Nb								53Cr35Cl	52Cr37Cl					100			Nb
Mo								87Sr1H	54Fe35Cl				14.77		9.23	15.9	16.68
Ru																5.54	Ru
	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	
Mo	9.56	24.19		9.67							91Zr16O				95Mo16O		Mo
Ru		1.87	12.76	12.6	17.06	31.55		18.62			106Cd1H				94Mo16O1H		Ru
Rh							100				67Zn40Ar				76Se35Cl		Rh
Pd						1.02		11.14	22.33	27.33		26.46		11.72	94Zr16O1H		Pd
Ag											51.85		48.16				Ag
Cd										1.25		0.89		12.49	12.8	24.13	Cd
Sn																0.97	Sn
	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	
Cd	12.22	28.73		7.49		102Rh16O			105Pd16O								Cd
In	4.29		95.71			102Pt16O			120Sn1H				109Ag16O				In
Sn		0.66	0.34	14.54	7.68	24.22	8.59	32.58	120122Te16O	4.63		5.79	124Sn1He		116Cd16O		Sn
Sb						59Co59Co			57.21		42.79						Sb
Te			114Cd1H			Ni5860Ni		0.09		2.55	0.89	4.74	7.07	18.84		31.74	Te
I			75As40Ar			78Se40Ar									100		I
Xe			80Se35Cl			81Br37Cl								0.09		1.91	Xe
	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	
Te		34.08								122Sn16O	123Sb16O	124Sn16O					Te
Xe	26.4	4.07	21.23	26.91		10.44		8.86		98Mo40Ar	123Te16O	124Te16O	125Te16O				Xe
Cs					100					122Te16O	122Te16O1H	123Te16O1H	124Te16O1H				Cs
Ba		0.11		0.1		2.42	6.59	7.85	11.23	71.7		123Sn16O1H	124Sn16O1H				Ba
La									121Sb16O	0.09	99.91	139La1H	140Ce1H				La
Ce					117Sn16O			0.19	136Ce1H	0.25		88.45		11.1			Ce
Pr									97Mo40Ar		122Sn16O1H		100				Pr
Nd									100Mo37Cl					27.2	12.2	23.8	Nd
Sm																3.07	Sm
	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	
Nd	8.3	17.2		5.7		5.6	135Ba16O		137Ba16O				141Pr16O		143Nd16O		Nd
Sm			14.99	11.24	13.82	7.38	136Ba16O1H	26.75	136Ba16O1H	22.75			140Ce16O1H		142Nd16O1H		Sm
Eu		130Te16O					47.81		52.19				156Dy1H		142Ce16O1H		Eu
Gd		130Ba16O	130Te16O1H				150Nd1H	0.2	152Gd1H	2.18	14.8	20.47	15.65	24.84	158Dy1H	21.86	Gd
Tb			130Ba16O1H				150Sm1H		152Sm1H						100		Tb
Dy												0.06		0.09		2.33	Dy

マスクード(3)(Dy-U)

	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	
Dy	18.89	25.47	24.9	28.26					153Eu16O			156Dy16O			159Tb16O		Dy
Ho					100				152Sm16O1H			156Gd16O			158Dy16O1H		Ho
Er		0.14		1.6	149Sm16O	33.5	22.87	26.98	152Gd16O1H	14.91		155Gd16O1H			158Gd16O1H		Er
Tm			147Sm16O		148Sm16O1H						100				174Hf1H		Tm
Yb			162Er1H		148Nd16O1H	150Nd16O		0.13		3.04	14.28	21.83	16.13	31.83		12.76	Yb
Lu					164Dy1H	150Sm16O			168Er1H						97.41	2.59	Lu
Hf					164Er1H	149Sm16O1H			168Yb1H					0.16		5.26	Hf
	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	
Hf	18.6	27.28	13.62	35.08													Hf
Ta				0.01	99.99				169Tm16O				173Yb16O				Ta
W		162Dy16O		0.12		26.5	14.31	30.64		28.43							W
Re		152Er16O							37.4		62.6						Re
Os					165Ho16O	166Er16O		0.02		1.59	1.96	13.24	16.15	26.26		40.78	Os
Ir															37.3		Ir
Pt														0.014		0.782	Pt
	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	
Ir	62.7																Ir
Pt		32.97	33.83	25.24		7.163			185Re16O	186W16O			189Os16O			192Pt16O	Pt
Au					100					186Os16O						192Os16O	Au
Hg			179Hf16O	0.15		9.97	16.87	23.1	13.18	29.86		6.87					Hg
Tl					181Ta16O						29.52		70.48				Tl
Pb												1.4		24.1	22.1	52.4	Pb
	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	
Bi	100																Bi
	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	
Th								100									Th
U										0.005	0.72			99.274			U
														198Hg40Ar			
														201Hg37Cl			
														203Tl35Cl			
														119Sn119Sn			



ご静聴ありがとうございました。

大洗磯前神社の八重桜(2018.4.10.)