

【実験1(B)]微量金属元素の定性・定量分析

1(B).1: 微量分析とは

本実験で学ぶ微量分析では、溶液中に存在する ppm レベルの金属元素の定量を行うものであり、高感度分析法として知られる原子吸光法と誘導結合プラズマ発光分光法を定性・定量分析に用いる。現在、市販の分析機器はその中身がブラックボックス化しており、実際に装置の中で何が起きているのか、データ処理でどのようなことがされているのか、利用者が意識しなくても分析値としての結果を手に行うことができる。一旦数値を手に行くと、その数値が導出された過程を考慮せずにその数値のみが一人歩きしてしまう危険性がある。手法自体の原理(精度、定量下限、検出限界など)や測定誤差などももちろんのこと、さまざまな共存元素の影響、干渉などを考慮しなければ、数値のもつ意味を知ることができない。

また、それと同等に重要であることは、試料の前処理である。例えば、高純度鉄中の微量の銅の定量分析を行う場合、固体の鉄を溶解するための酸や水に含有されている鉄や使用する器具類に付着している鉄、測定中に混入するごみ粒子からの鉄などすべてを考慮して測定する必要がある。そのようなバックグラウンドをいかに減少させるかが、微量分析を行うポイントであり、器具の洗浄や溶液の選択・取扱など細心の注意を払うことによってはじめて信頼できる値を得ることができるのである。

以上、微量分析においては、分析装置が出力した分析値をそのまま信ずることなく、その導出過程を正確に認識し、その数値がもつ意味を知ることが重要である。

1(B).2: 分光分析化学

溶液中の金属元素の微量分析法として、原子スペクトル分析法は広く利用されている。分光学または分光化学分析の発展は、1666年 I. Newton の有名な実験、プリズムによるスペクトルの発見から始まった。その後、多くの分光学的な発見を重ねてきたが、1859年に至り J.W. Kirchhoff が発光吸光スペクトルの理論づけを行なって、この分野は飛躍的に発展した。その最初が発光分光分析であった。すなわち化学者であった R. Bunsen が物理学者であった J.W. Kirchhoff とともに、発光スペクトルが元素に特有のものであることを用いて、セシウム、ルビジウム、タリウムなどの発光スペクトルにより、これらの新元素の発見を行なった。Bunsen が用いた光源は火炎であった。その後、スパーク放電などで発光分析を試みる研究が進められたが、最初に化学分析に実用化されたものは炎光光度法(フレイム発光法)であった。炎光光度法は、図1に示すように目的原子を化学フレイム中で直接励起し、励起状態から基底状態に戻るときに発する発光スペクトルの強度により定量を行う方法である。その後、炎光光度法は、特にアルカリ金属、アルカリ土類金属の高感度定量法として確固たる地位を占めた。さらにその他の元素についても広く採用される方法に発展していた。しかし、検量線の直線性の悪さ、共存元素の影響が大きいことなどの問題があり、その原因の大部分がフレイム中の励起状態にある目的原子からの発光を測定していることに起因するため本質的に解決しにくい問題であった。フレイム温度の変動による感度変化、共存元素による分光学的干渉、自己吸収などがあるためである。

1955年に至り、A. Walsh と C.T.J. Alkemade によって、原子吸光分析法(Atomic absorption spectroscopy, AAS)が実用化された。この方法は、図1の吸光法に示すような原理で、ホロカソードランプにより目的元素の吸収線を化学フレイム中に照射し、目的元素を励起しその励起光の吸光度を測定する方法である。その後、現在に至るまで、微量金属分析は、主に原子吸光法によって行われている。一方で、原子吸光分析法は一度の測定で種類の元素しか測定できない短所がある。1960年代に、誘導結合プラズマによる発光分析装置(Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)

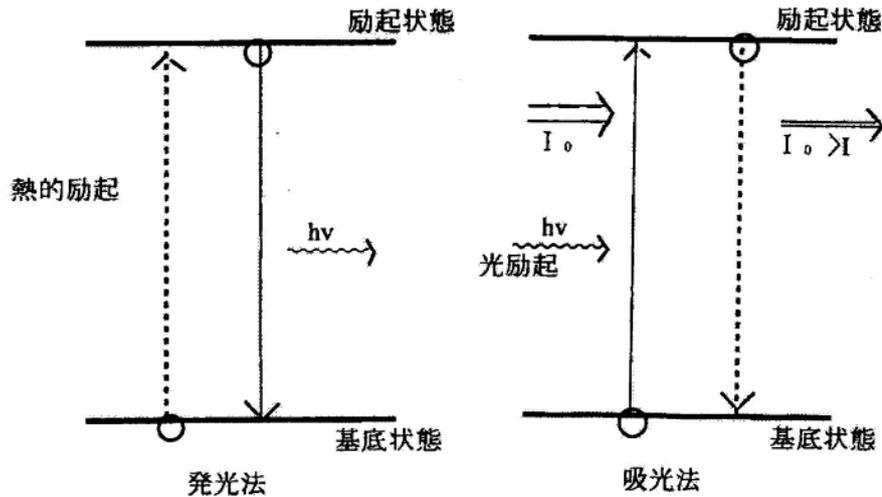


図1 発光および吸光法の原理

が、多元素同時微量分析法として開発され、現在に至っている。ICP は励起源として優れた特徴があるためそれを利用した分析法として、ICP 質量分析法がある。これはプラズマ中のイオンの質量を弁別して検出するものであり、感度の点から、また同位体分析の点から極微量分析法として注目すべき手法となっている。

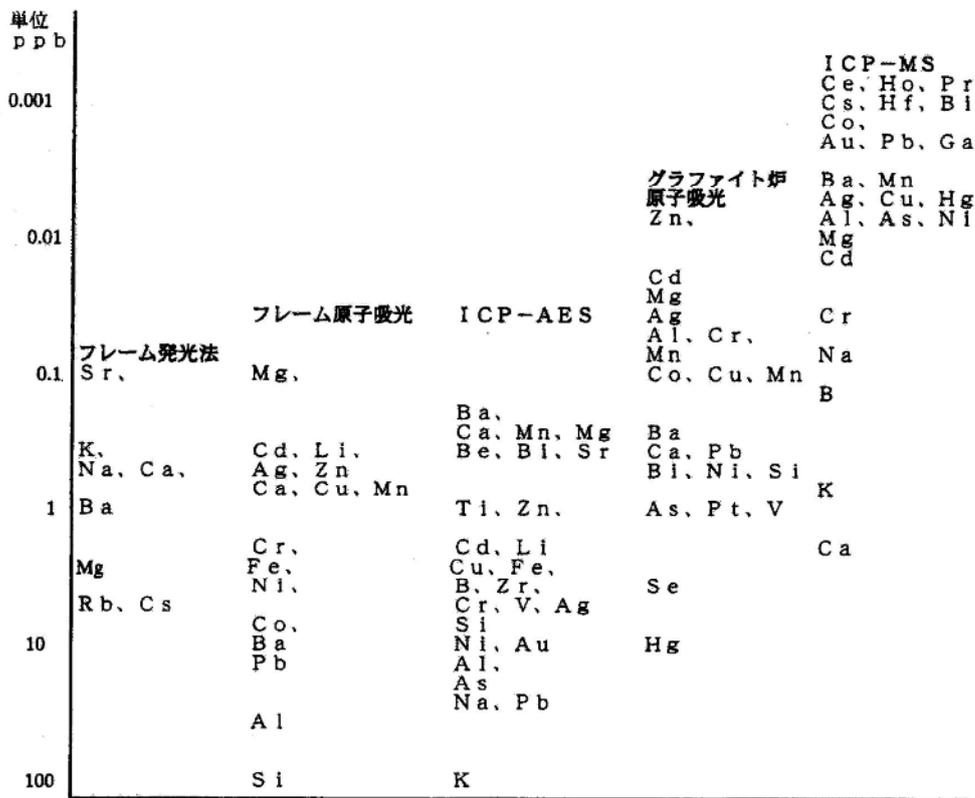


図2 各微量元素分析装置の元素別定量限界

上記の各種機器の元素別の定量下限を図2に示す。測定元素種と各分析機器の特徴・欠点を十分吟

味して分析計画を立てることが重要である。

1(B).3: 原子吸光分析法(AAS)

(1)原理

基底状態にある原子に光を照射すると、そのエネルギー準位に等しいエネルギーの光を吸収して高いエネルギー準位に遷移し励起状態となる。原子吸光法では、高温フレイムにより試料中の目的元素を原子蒸気化し、この原子蒸気に特有波長の光を照射し、基底状態の原子が、その光を吸収する現象を利用して分析を行う。その遷移エネルギーは元素によって固有の値となり、かつ原子スペクトルの線幅は非常に狭いため、光源は測定元素によって変更する必要がある。従って、本法は単元素分析となる。あらかじめ存在を確認している目的元素について吸光度を測定し、定量分析を行うのが AAS の典型的な使い方である。光源からの振動数 ν の光 I_0 () は、原子蒸気層(長さ)を通過し、吸収を受ける。吸収後の光の強度 I () は次式で与えられる。

$$\log(I_0(\nu) / I(\nu)) = A \quad (1)$$

ただし $A = EAA \cdot C \quad (2)$

$$= k \cdot C' \quad (3)$$

A : 吸光度

C : フレイム中で基底状態にある目的元素の濃度

C' : 試料溶液中の目的元素の濃度

EAA: 原子吸光率(目的原子の種類と分析線によって決定する固有の定数)

実際には(2)式(さらに原子振動子強度などの基礎的値との関連は JIS K0121-1970 を参照のこと)中の EAA, C を求めることは困難である。装置の光源, 分光器の分解能, フレイムの安定性と温度分布, 試料から原子蒸気への変換効率などが複雑に関係してくるからである。したがって(3)式のようにこれらの要素を実験的に一つの定数であらわすのが一般的である。この場合、濃度既知の標準溶液を用い、検量線を作成し、その濃度と吸光度の関係を求め分析を行う。

(2)装置

原子吸光装置の概略図を図3に示した。光源部, 試料を原子化して注入する原子化部, 目的の波長だけを単離するモノクロメーター, そして検出及び信号の増幅を行う検出部によって構成されている。

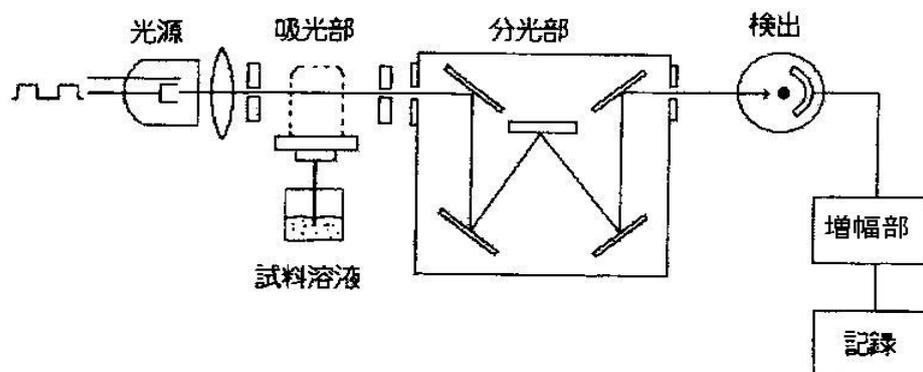


図3 原子吸光装置の概略図

(光源部)

光源は、原子吸光法で最も特徴ある部分である。連続光源(Xeランプなど)を用いることも不可能ではないが、一般的には、目的元素の共鳴線を発生する放電管を用いる。最も多用されるのが図4に示した中空陰極ランプ(ホロカソードランプ)である。

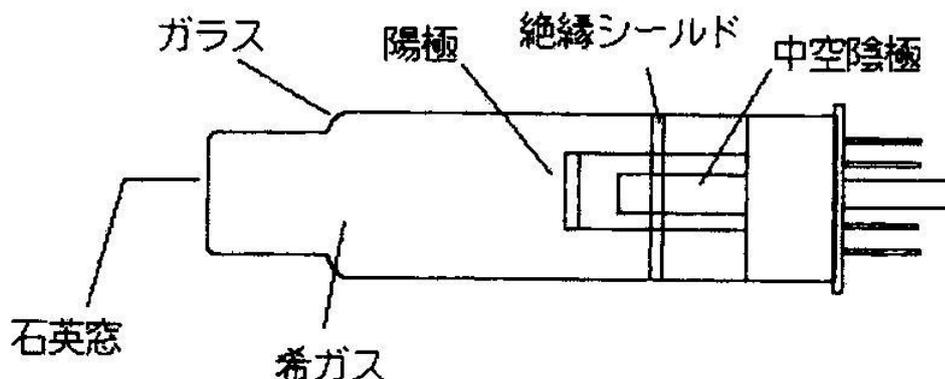


図4 中空陰極ランプ

中空陰極ランプ中には微量の不活性ガス(アルゴンやネオン)が封入され、目的元素と同じ元素からなる中空陰極、及び陽極からなる。この陽陰極に 300 ~ 500V の直流電圧を印加すると不活性ガスがイオン化し、5 ~ 30mA の電流が流れる。この時、封入ガスイオンが中空陰極ランプの元素の一部を剥離し、この金属原子と封入ガスイオンがさらに衝突し、励起金属原子となり、発光スペクトルを生じる。中空陰極ランプはこの発光スペクトルを利用しており、低温で動作するためスペクトル線のドップラー幅が狭くなり、優れた単色光源となる。このほか、ナトリウムや水銀などは別の形式の放電管が光源として使われる。

(原子化部)

試料溶液を直接光路に入れても他の元素と結合していたり、溶液が光を吸収したりして満足な結果が得られない。このため試料溶液中の元素を化学フレイムもしくは高温炉中で熱分解と還元反応の両方によって原子蒸気を生成させることにより、原子吸光分析を可能とする。原子化部は原子吸光法とフレイム発光法では原理的に同じものである。気化しやすい元素(水銀)は特に加熱せず、気体をそのまま光路に導入する。その他の試料は原子化のプロセスが必要となる。

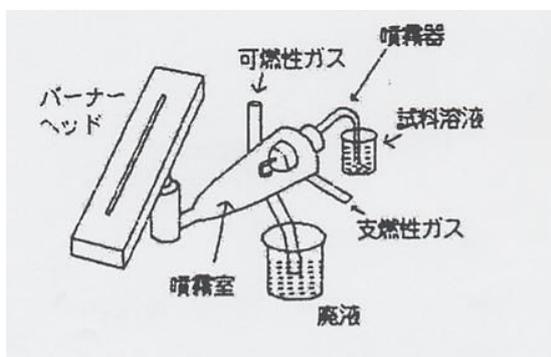


図5 原子吸光用バーナー模式図

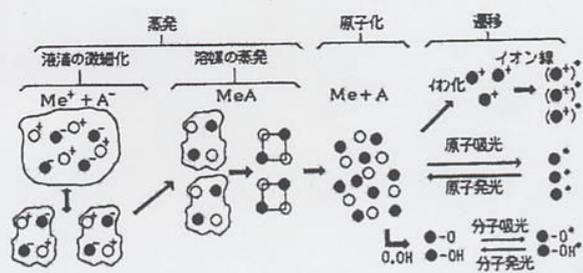


図6 フレイム中での原子化過程

最も多く用いられるのはフレーム中に霧化した試料を送入する方法であり、その一例を図5に示す。また目的元素がフレーム中で原子化する様子の概略を図6に示す。原子吸光法の場合、フレームは原子化のためであり、必ずしも高温である必要はないが、実際には酸化物などの生成を抑えて原子化を進めるため、高温でまた還元的状態でフレームを用いることが多い。

原子吸光分析に用いられるフレームを作るための可燃性、及び助燃性ガスとの組合せを表1に示す。

表1 主な化学フレーム

可燃ガス	助燃ガス	最高温度()
水素	空気	2500
水素	酸素	2900
アセチレン	空気	2300
アセチレン	酸素	3100
アセチレン	亜酸化窒素	2800
プロパン	空気	1900

これらのうち、水素 - 空気、アセチレン - 空気、アセチレン - 亜酸化窒素ならびにプロパン - 空気が最も広く用いられている。中でも、水素 - 空気とアセチレン - 空気は、ほとんどの元素の分析に有効であり、特に、水素 - 空気は遠紫外領域でのフレーム自体による吸収が少ないので、この波長領域に分析線を有する元素の分析に適している。アセチレン - 亜酸化窒素フレームは、フレーム温度が高いので、フレーム中で解離しにくい耐火性酸化物(refractory oxide)を形成しやすい元素の分析に適している。プロパン - 空気フレームは、フレーム温度が低く一部の元素に対して高感度を示す。いずれの種類のフレームにおいても、可燃性ガスと助燃性ガスとの混合比は、感度に大きな影響を与え、最適の混合比は元素によって異なる。また、フレーム中での原子蒸気の密度分布も元素の種類やフレームの性質によって異なる。従って、光源からの光をフレームのどの部分に通すかによって感度が変わるので、分析元素や分析条件に応じてフレーム中の最適位置に光を透過させるように、バーナーの位置を調節することが望ましい。

このほか、細い黒鉛製のチューブ中に試料を滴下し、大電流を流して高温に加熱し原子を蒸気化する方式も広く用いられている。この黒鉛製の炉を用いた方法は、少量の試料溶液で測定でき、きわめて高感度であることから、現在不純物の測定等に広く用いられている。

(分光器・検出器)

光源からの不要な光とフレームから発生する光を除去し、光電子増倍管で検出増幅し、記録計に信号を記録する。

(3)原子吸光法の検出限界

原子吸光法による元素の測定感度は、最適実験条件のもとで1%吸光信号を生じる元素濃度と定義されている。この値は実験条件や装置間によってばらつきが生じる。また、1%の吸光感度では、到達できる精度もしくは定量下限に関する情報が得られない欠点がある。これを補うため試料溶液中の元素が検出できる濃度を定義するために検出限界という用語が用いられている。検出限界値はバックグラウンドのノイズ変動の標準偏差の2倍(もしくは3倍)に等しい吸光信号(S/N比)を生じる濃度と規定されている。表2にフレーム原子吸光法の感度と検出限界を示す。通常測定時には検量線の最低濃度を、感度の10倍程度に設定し、検量線を作成することが望ましい。

表2 フレーム原子吸光分析の感度と検出限界

元素	波長 (nm)	感度 μg/mL 1%	検出限界 μg/mL	元素	波長 (nm)	感度 μg/mL 1%	検出限界 μg/mL
Ag	328.1	0.08	0.005	Mo	313.2	1	0.1
Al	309.3	1.1	0.1	Na	589.0	0.04	0.005
Au	242.8	0.5	0.02	Ni	232.0	0.1	0.005
B	249.8	35	6	Pb	283.3	0.5	0.01
Ba	553.6	0.4	0.05	Pt	265.9	2	0.1
Ca	422.7	0.03	0.02	Sb	217.5	1	0.2
Cd	228.8	0.03	0.005	Si	251.6	1.2	0.1
Co	240.7	0.1	0.005	Sn	224.6	1.2	0.06
Cr	357.9	0.15	0.005	Sr	460.7	0.2	0.01
Cu	324.7	0.1	0.005	Ta	271.5	30	6
Fe	248.3	0.15	0.005	Ti	364.3	1.4	0.2
Hg	253.7	15	0.5	V	318.4	1.3	0.04
K	766.5	0.1	0.005	W	400.9	35	3
Li	670.8	0.07	0.005	Y	407.7	1.1	0.3
Mg	285.2	0.008	0.0005	Zn	213.6	0.04	0.002
Mn	279.5	0.08	0.003	Zr	360.1	20	5

(4)原子吸光分析法の干渉

原子吸光分析法で実際に元素を測定するときには、様々な干渉現象が起こり真の値とは異なる値を示すことがある。そのため、実際に定量を行うときにはそれらの干渉現象を考慮して試料調製を行う必要がある。以下に主な干渉現象とその対策を示す。

(分光学的干渉)

共存元素の吸光線もしくは発光線と測定元素の吸光線とが一致した場合、測定結果は不正確になる。この干渉の大きさは波長の重なりがどの程度あるかによって決まる。干渉する共存元素が予想されるならば、その共存元素を分離するか、別の吸光線を選択して防ぐことができる。また、励起状態の原子から発する光が光路中に存在する同種の基底状態原子によって吸収される現象を自己吸収とよぶ。試料濃度が非常に濃いときに起こり、検量線が直線からはずれるという傾向を示す。

(化学的干渉)

原子化されるはずの測定元素がフレーム中で他の元素と反応して原子化しにくい化合物を生成するなどの化学的な影響がある場合、測定結果が不正確となる。特に酸化物の生成には注意が必要である。この干渉は、フレームの位置、可燃ガスと助燃ガスの選択、混合比の変化によるフレームの雰囲気(酸化性あるいは還元性)、フレーム温度の変化によって除去できる。また、目的元素に優先して干渉化学種と結合する陽イオン等を添加し除去する方法もある。目的元素が有機物と錯体を形成している溶液や目的元素を有機溶媒に抽出した溶液を直接噴霧する場合にも、錯体や溶媒による化学的干渉の有無を調査することが重要である。

(物理的干渉)

噴霧溶液の物理的性質(粘性、密度等)の違いによる影響や溶液中の溶解塩類による入射光の散乱等

を物理的干渉と呼ぶ。この干渉除去のために、検量線を試料溶液と同じ物理的性質に調製することが必要である。

(参考書)

- 1) 鈴木正巳, “原子吸光分析法” 共立出版 (1984)
- 2) 武内他編, “原子吸光の実際” 化学の領域増刊号 (No.100) 南江堂 (1973)
- 3) JIS K 0121-1970
- 4) 保田和雄, 吉川吉之助, “高感度原子吸光・発光分析” 講談社 (1976)

1(B).4.誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-AES)

(1)原理

フレイム発光法のような従来の発光分析では原子を励起するための温度が 2000 ~ 3000K 程度であり、励起できる原子はアルカリ金属やアルカリ土類金属が中心であった。より多種の原子を励起する励起源として、プラズマ光源が 1960 年代初頭より開発されてきた。プラズマとは、電離した陽イオン、陰イオンおよび電子が高温状態において限定された空間内で再結合することなく存在している状態をよぶ。ここで利用されるプラズマはアルゴンガスの気流中に高周波をかけて電磁的に励起状態を形成させるもので、誘導結合プラズマ (Inductively coupled plasma, ICP) と呼ばれる。ICP-AES の原理は、その 6000-10000K の状態にあるプラズマ中に霧状の溶液試料を導入し、気化および原子化させた後励起し、励起原子・励起イオンからの発光線の波長から定性分析、その波長の強度から定量分析を行うものである。励起源が 6000-10000K といった高温状態にあるため、測定対象元素が拡大され、AAS で述べた干渉が低減されるなどの利点から、ICP-AES は高感度多元素同時分析法として非常に広く利用されている。

特徴としては次のような項目をあげることができる。

- (i) ほとんどの元素について ppb(ng/mL)レベルの高感度分析ができる
- (ii) プラズマの安定性から分析精度が高い
- (iii) 検量線の直線範囲(ダイナミックレンジ)が4 ~ 5桁と広い



図7 ICPのトーチ部

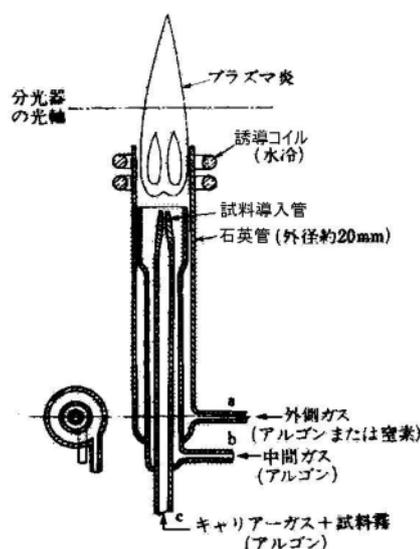


図8 ICP トーチの概略図

(iv) 多元素同時または多元素迅速分析が可能である

(v) 化学干渉やイオン化干渉などの元素間の妨害がほとんどない(マトリックス効果が少ない)

ここであげた(i)~(v)の特徴をもたらした理由としては、励起源がプラズマという高温かつ安定したものであることのほかに、ICP-AESの構造的特徴がある。図7にICPの点灯状態を示したが、石英製三重管トーチにおいて誘導コイルからの高周波による交流磁場の作用で過電流が生じてArガスの放電(電離)が起こり、プラズマが点灯・維持される。図8で、コイルより上部にかけていくつかの環が描かれている。この環はプラズマの“ドーナツ構造”を表している。ドーナツ構造とは、この環の内部では周囲に比べてプラズマの温度が低く、かつ電子密度が低くなっていることを示す。すなわち、ICPの中心部に低温のトンネルができていたのである。その結果、トーチの中心からキャリアーガスとともに運ばれる冷たい試料ミストがプラズマ中心部に効率よく導入され、感度を向上させることになる。

表3 ICP発光分析における分析線(nm)と検出限界(ng/mL)

Ag	I	328.068	2	Hf	II	339.980	10	Rh	I	343.49	3
Al	I	396.152	1	Hg	II	184.96	1	Ru	I	379.81	60
	I	308.215	7	Ho	II	345.60	3	S	I	182.03	30
As	I	193.696	25	I	II	206.160	10	Sb	I	217.59	15
Au	I	2675.9	0.9	In	I	451.13	30	Sc	II	361.384	0.4
B	I	249.773	0.2	Ir	I	322.08	70	Se	I	196.026	15
Ba	II	455.403	0.06	K	I	764.49	30		I	203.985	23
Be	I	234.86	0.03	La	II	408.672	0.4	Si	I	251.611	2
Bi	II	289.80	50	Li	I	670.784	0.3	Sm	II	359.260	0.5
C	II	193.04	100	Lu	I	451.86	8	Sn	I	189.980	6
	I	247.856	40	Mg	II	279.553	0.01		I	283.999	10
Ca	II	393.3660	0.0005	Mn	II	257.610	0.06	Sr	II	407.771	0.02
Cd	I	228.802	0.3	Mo	I	386.41	0.5	Ta	II	296.51	70
	II	226.502	0.4	Na	I	588.995	0.1	Tb	II	350.917	0.5
Ce	II	418.660	2	Nb	II	309.418	1	Te	I	238.58	15
Co	II	238.89	0.4	Nb	II	401.22	1.5	Th	II	401.91	3
Cr	I	357.87	1	Ni	I	352.45	2	Ti	II	334.941	0.2
	II	267.716	0.5		I	341.48	1	Tl	I	377.57	75
Cu	I	327.40	0.3	Os	I	290.91	6	Tm	II	346.220	0.15
Dy	II	353.170	4	P	I	253.56	30	U	I	385.958	8
Er	I	400.80	1	Pb	I	360.95	6	V	II	309.311	0.2
Eu	II	381.967	0.06	Pb	II	248.89	6	W	II	276.43	5
Fe	II	259.940	0.2	Pd	I	283.31	10	Y	II	371.030	0.08
Ga	I	417.21	3	Pr	II	422.53	10	Yb	II	369.42	0.1
Gd	II	342.247	2	Pt	I	265.95	2	Zn	I	213.856	0.3
Ge	I	265.12	2	Re	II	209.24	25	Zr	II	343.82	0.3

左より 元素名, 分析線, 検出限界 I, II はそれぞれ原子線とイオン線を表す。

ICP-AESの検出限界値を表3にまとめた。Ar気流を用いたICP-AES発光法ではN、O、F、Cl、Brなどの非金属元素を除く多くの元素の分析ができる。分析精度がよいのは、ICPの点灯状態はきわめて安定であり、適切な条件および環境で運転すれば、4～5時間の連続点灯でも1～2%の安定性が得られる。ダイナミックレンジが広いのは、試料ミストとそれから生成する原子やイオンはプラズマ中心部のドーナツの穴(径5～6mm)の部分を通り、周囲の温度が高いため横拡散がないためである。その結果、他の励起源で見られる自己吸収がないので、スペクトル線の広がりや強度がそれほど起こらず、発光強度と試料濃度の直線性がよくなる。このダイナミックレンジが広い結果、高濃度の主成分から低濃度の微量成分までをそれほど希釈せずに、同時に測定できるというメリットを与える。多元素同時または迅速分析が可能なのは、ダイナミックレンジが広いことのほか、ロードコイル上の15～20mmの観測高さでほとんどの元素が最高感度を与えるためである。このことは、フレームや高温グラファイト炉を用いるAASでは元素ごとの最適分析条件が異なることに対して大きな違いである。化学干渉やイオン化干渉がほとんどないのは、ICPの温度が高く、かつ電子密度が高いためである。ただし、元素間の直接的相互作用はないが、共存元素による分光干渉がある場合には定量に注意が必要である。

(2)装置の構成

(プラズマトーチ)

図8のように、トーチには3系統のガス流路がある。プラズマガス(Ar)はICPにおいてプラズマ形成の主役となるガスである。10～20 L/minの流量で導入され、またトーチの冷却を兼ねているので、冷却ガス(coolant gas)あるいは最も外側の管を流れるので外側ガス(outer gas)とも呼ばれる。補助ガス(outer gas)は試料導入管などにプラズマが接触して管を溶かすことのないようにプラズマを少し浮かせるために用いられる。中間の管を流れるので中間ガス(intermediate gas)ともいう。流量は1～2 L/min程度でトーチや試料によっては流さない場合もある。キャリアーガス(carrier gas)は試料をプラズマ中に送入するためのガスで、1～2 L/minの流量で使用する。

ガスの種類はどの系統にも通常はArを用いるが、プラズマガスに窒素を用いたもの、全系統に窒素を用いたもの、全系統に空気を用いたもの、あるいは全系統にHeを用いたものなども研究されており、すでに実用化されているものもある。とくにHeを用いたものはArプラズマでは困難なハロゲン元素などを真空紫外領域の波長を用いずに測定できるので、ガス流量をより低減できれば今後の発展が期待される。本実験で使用するICPはArガスを用いた装置である。

ICPは旧来は複雑な操作を行ってプラズマを点火していたが、最近ではコンピューターで装置のAr流量やコンデンサー容量を自動的にコントロールする自動マッチング機構を搭載しており、点火の操作をすべて自動的に行う自動点火機構が設置されている。このため、装置のマニュアルに従って非常に簡単に点火できるようになっている。

(分光器)

ICP-AESでは多数の発光線の中から目的とする分析線を正確に選び、他の発光線の影響をできるだけ少なくして分析線の強度を測定しなければならないので、分光器はきわめて重要な役割を担っている。これまでの研究によると、ICPからの発光線の線幅(半値幅:発光線の最大強度の半分の強度に相当する線幅)は0.001nmのオーダーであるが、共存する成分による発光線は多くの近接線を与える可能性があるため、高分解能の分光器が要求される。

市販の装置では、各種の分光器が用いられているが、本実験ではモノクロメーター平面回折格子を用いるツェルニ・ターナー(Czerny-Turner Mounting)型の装置を用いるので、それについて解説する。ツェ

ルニ・ターナー型分光器の原理図を図9示す。ツェルニ・ターナー型分光器では2枚の凹面鏡を用い集光する光学系となっており、回折格子を回転させて角度を変えることによって波長掃引を行う。旧来の分光器では、定速波長掃引を行うようになっているが、時間がかかり、Ar ガスの消費が多くなり不経済なため、現在では多重速度波長掃引が採用されている。多重速度掃引方式とは、回折格子の回転軸にステッピングモーターを連結し、その回転速度をステッピングモーターのステップ数とステップ速度をコンピューター制御できるようにしたものである。その結果、波長掃引の高速制御が可能になり、測定元素の分析線の波長位置、発光強度、発光線プロファイルの測定を含めて、1分間で5～10元素の迅速な分析ができるようになっている。

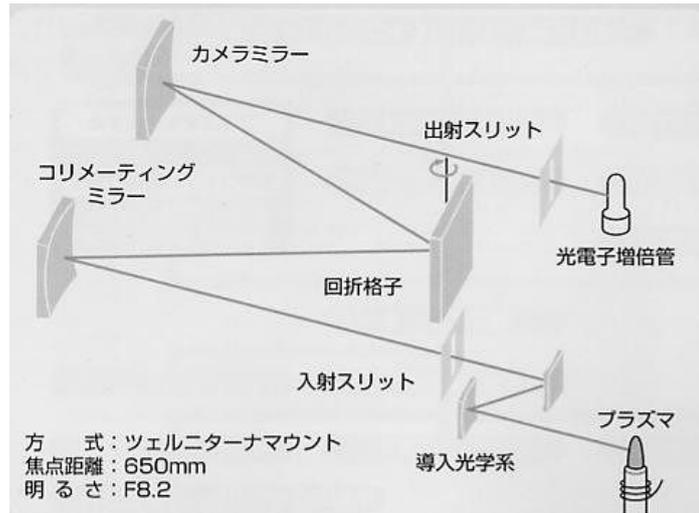


図9 ツェルニ・ターナー型分光器の構成

その結果、波長掃引の高速制御が可能になり、測定元素の分析線の波長位置、発光強度、発光線プロファイルの測定を含めて、1分間で5～10元素の迅速な分析ができるようになっている。

(検出器)

発光分析の検出法としては、写真測光法、光電測光法、固体素子測光法がある。写真測光法は写真乾板上に発光スペクトルを露光させ、スペクトル線の波長位置から元素の同定、黒化度から定量を行う方法である。写真測光法による波長測定は極めて正確であるが、感度および操作の簡便性の点で難点があるため、現在の装置には採用されていない。図9に示したように一般的な装置には分光器の出口スリットの後に光電子増倍管を配置した光電測光法が採用されている。さらに現在では光電子増倍管をCCDに変えた機種が販売されており、64元素の3波長以上を数分でスキャンできる機種も現れている。

(データ処理)

発光分析で重要なことは測定対象元素の分析線位置での発光強度を正確に測定することである。最近の装置ではコンピューターを内蔵して、装置の操作から発光信号の検出、データ処理までを自動化したものがほとんどである。データ処理のプログラムは機器メーカーごとに違っているので、ここでは一般的な構成と本実験で使用するデータ処理の基本原則とそれに付随した問題点について述べておく。

(a) 発光強度の測定

分析線波長位置での発光強度は、発光線位置ではバックグラウンド発光(検出器である光電子増倍管の暗電流、Arプラズマの再結合放射による連続発光、OH基などによる分子発光など)があり、測定元素による発光はそれらが重なったものとして測定される。バックグラウンド発光および試料による発光は検出器で光電変換された後、増幅・演算される。その信号はA/D(Analog to Digital)変換されてカウント数として出力される。さらに、一定時間(5～30秒程度)信号を積算した定時間積分を行ない、S/N比(信号対雑音比)を改善させることが可能である。

(b) 検量線の作成

定量分析を行う場合、まず標準溶液を用いて検量線を作成しなければならない。ICP-AESでは検量線

の直線範囲が広いことを利用して、2点(または3点)検量線法によって検量線を作成する。2点検量線法では、ブランク溶液と一定濃度の標準溶液の二つの溶液のみで検量線を作成する。3点検量線法ではブランク溶液と二種類の標準溶液を用いる。いずれの場合もブランク溶液はバックグラウンド発光の測定に用い、標準溶液の発光強度からその分を差し引いて、ネットの発光強度を求める。

コンピュータ制御の装置では、多元素同時法および逐次波長掃引法のいずれの場合にも上記の方法によって求めた検量線をコンピューターに記憶させることができる。本実験で使用する装置では、測定可能な元素の0ppmと1ppmの2点の測定強度を記憶しておくことが可能で、試料溶液の発光強度を測定した後、自動的に濃度を読みとることができる。しかし、プラズマの観測位置の微妙な差や、溶液の組成が異なるなどの理由によりこの値は半定量値(目安)として扱うことが妥当である。

(c) 発光線プロファイルの測定

ICP-AESでは分光干渉が問題になることがあるので、測定元素の分析線およびその波長近傍のスペクトルプロファイルを観測することが大切である。このようなスペクトルプロファイルの測定は、入口スリットを水平に移動させる、光軸上(一般的には入口スリットの直後)に石英板を配置して回転させる、回折格子を微小角回転させる、のいずれかの方法による。いずれの方法でもステッピングモーターを機械的に連結して、コンピュータ制御によりプロファイルを測定してCRT上またはプリンターに出力できるようになっている。このようにして測定したプロファイルから、スペクトル線の重なりの有無やバックグラウンド補正の必要性を検討して最適な分析線を選択する。

(d) 分光干渉の補正

分光干渉の補正については次章で詳しく説明する。

(e) バックグラウンド補正

分析線近傍のスペクトルプロファイルを測定すると、測定元素の発光線が分子バンドや共存する主成分元素(幅広い発光スペクトルを与える)のすそに重なっていることがある。本実験で使用する装置では、このような場合に、

1. 測定可能な3強線の中の他の分析線を選択する。
2. 分析線の中心波長位置とバックグラウンドに影響を与えない波長1点または2点でバックグラウンド発光を測定する。

のどちらかを選択するようになっている。

(f) 定性分析プログラム

ほとんどの装置では、元素ごとの波長表をコンピューターに記憶させておき、測定波長による元素の検索を行うことができるプログラムを内蔵している。この機能を利用すれば元素の定性分析が可能となるが、実際試料中の元素を多数の発光線と照合して同定するのはプログラムとして相当複雑になる。そこで、一元素につき相対発光強度の大きい3~5本の発光線を指定して、それらの波長位置、発光線プロファイル、相対発光強度比などを測定して、元素の存在を確認(定性分析)できるようになっている。本実験で使用する装置は、最強線3本を選択し、可能性のある元素についてA~Cのランクを付けて表示している。

上記は主なデータ処理および機能であるが、当然標準偏差、検出限界など基本的なデータを求める演算機能や検量線の作成やそれを使った定量操作も可能となっている。

本実験の場合、担当者がこの操作は行っているが、測定したプロファイルを測定者が解析することが極めて重要であるので、測定データをフロッピーディスク等に保存し詳しく解析する。

(4) ICP-AES の干渉

ICP-AES での誤差の原因となる妨害を干渉と呼び、物理干渉、化学干渉、分光干渉、イオン化干渉の4種の干渉が問題となる。

(a) 物理干渉

物理干渉とは試料溶液の物理的性質、すなわち粘性、表面張力が異なるために溶液の噴霧効率が変化して発光強度に影響することによる問題である。このような物理干渉は試料溶液の塩濃度や酸濃度が大きい場合、界面活性剤などの有機物が共存する場合、有機溶媒を用いる場合に生じる。塩類では、NaCl でいえばその濃度が 0.1%より大きい場合問題となる。酸の場合には、その種類により粘度が異なるので一概にはいえないが、酸濃度が 0.5M より高くなる場合、注意を要する。

物理干渉の補正法としては、

検量線作製に用いる標準溶液について、試料溶液と同様なマトリクスマッチング(主成分および試料処理に用いた塩類や酸についてそれらの種類と濃度を合わせることを)を行なう

標準溶液と試料溶液の噴霧量(1分間当たりの体積または重量)を測定し、その変化分から補正するといった2つの方法が通常行われる。マトリクスマッチングは後の補正を行う必要がないので便利であるが、試料によって主成分濃度が異なった場合、また主成分調製に用いる試薬からの不純物の混入(コンタミネーション)が起こる場合など難しい問題があることに留意しておかなければならない。

(b) 化学干渉

化学干渉とは、試料の原子化に用いる高温媒体中で難解離性の塩や酸化物が生成するために、標準溶液と試料溶液で原子化効率が一定でないことから、分析値に誤差を生じる問題である。Ar プラズマの温度は 6000 ~ 10000K と高温であるので、導入された試料はほとんど原子またはイオンに分解されてしまう。ゆえに、ICP-AES では共存元素間の問題としての化学干渉は考慮する必要がない。

(c) イオン化干渉

イオン化干渉とは、式のようなイオン化平衡が存在する場合、共存元素の影響のために平衡がずれて、原子またはイオンの存在量が増えるために生ずる分析値の誤差の原因である。ただし、ICP-AES ではイオン化干渉はほとんど起こらないといわれている。



(d) 分光干渉

分光干渉とは分析線位置にほかの元素の発光線や分子バンドが重なるために測定元素の分析に正の誤差を生ずる妨害である。ICP が高温であるために各元素が多数の発光線を与えるので、分光干渉は ICP-AES では最も難しい問題であり、いかに分光干渉を抑制するか、またはいかに正確な補正を行なうかが正しい分析値を得るポイントである。

以上、ICP-AES の特徴、構成、問題点を簡潔に解説した。本実験では、上記の分光干渉やバックグラウンドの影響などについても考慮する必要があるように実験を設計している。

参考書

- 1) 原口紘き、不破敬一郎他、"ICP発光分析法"、共立出版(1988)
- 2) 日本分析化学会編 機器分析(1) 朝倉書店 (1995)

1(B).5.1: 実験

(1) 実験の目的

各自に与えられた試料(主成分は酸化カルシウム(CaO))を酸分解後,含まれている微量の不純物を ICP-AESにより定性分析し, ICP-AESとAASにより定量分析を行う。またその際に問題となるさまざまな干渉の影響やその除去法について学ぶことを目的とする。

(2) 実験装置

ICP-AES 装置(サーモフィッシャー製 iCAP6300)

AAS 装置(日立製 AAS-Z2000)

(3) 実験操作

(操作1) 試料溶液の調製

- 1) CaO を 1g 程度を正確にはかりとり,これに混酸(塩酸1:硝酸1:水2)20mL を加えホットプレート上で 10 分程度加熱分解する。
- 2) これを放冷後を濾紙で不溶解の成分と分離後,水で 100mL にメスアップし試料溶液とする。(試料は完全に解けるが念のため装置内での目詰まりを防ぐためにろ過を行う。)

(操作2) 亜鉛,カドミウム,クロム検量線溶液の調製

- 1) 試薬 バックグラウンド調整用酸化カルシウム溶液:特級酸化カルシウム粉末約 10g を混酸(塩酸 1:硝酸1:水2)20mL で溶解する。ただし,特級酸化カルシウムの保証値は 98%であり,重金属が鉛換算で 0.005%,鉄 0.015%,マグネシウムとアルカリ金属合計で 2.0%となっている。
- 2) 亜鉛,カドミウム,銅,ニッケル,クロム標準溶液:原子吸光用 1mg/mL 溶液(分析実験室貯蔵,作成法は省略)を用意する。
- 3) 亜鉛,カドミウム,クロム標準溶液を以下の表の濃度になるように分取し,これにバックグラウンド調整用酸化カルシウム溶液を加え 100mL にメスアップする。

表4 検量線溶液の濃度(ppm)

	検量線0	検量線1	検量線2	検量線3	検量線4
亜鉛	0	0.3	0.9	1.5	3.0
クロム	0	0.005	0.01	0.025	0.050
カドミウム	0	0.005	0.01	0.025	0.050

- 4) 同様に検量線4にバックグラウンド調整用酸化カルシウム溶液を加え無い溶液,溶解用混酸溶液 20mL のみを加えて 100mL にした溶液も調製する。
- 5) 銅,ニッケル標準溶液を以下の表の濃度になるように分取し,これにバックグラウンド調整用酸化カルシウム溶液を加え 100mL にメスアップする。
- 6) 同様に検量線4にバックグラウンド調整用酸化カルシウム溶液を加え無い溶液,溶解用混酸溶液 20mL のみを加えて 100mL にメスアップした溶液も調製する。

表5 検量線溶液の濃度(ppm)

	検量線0	検量線1	検量線2	検量線3	検量線4
銅	0	0.1	0.3	0.5	1.0
ニッケル	0	0.3	0.9	1.5	3.0
亜鉛	0	0.3	0.9	1.5	3.0

(操作3)測定

- 1) ICP-AESによるCaO溶液の不純物の定性分析
- 2) ICP-AESによる不純物(亜鉛,クロム,カドミウム)の定量分析
- 3) AASによる不純物(亜鉛,銅,ニッケル)の定量分析

上記の事項を実験するが,装置の使用法や実験の詳細は,実験時に担当者が説明する。

1(B)5.2:結果のまとめと考察

CaO中の不純物の定量分析においてその定性法,および定量値に至るまでの手順を簡潔にまとめてレポートを作成しなさい。また下記の設問に答えなさい。

(設問)

- (1) AASにおいて検量線法によって定量分析を行う際の留意点(とりわけ干渉について)を列記せよ。
- (2) 有機溶媒を用いてある特定元素を抽出濃縮してAASで定量したい。この方法の利点と問題点を考察せよ。
- (3) AASでは定量範囲の濃度が限られる原因は何か列記せよ。
- (4) ICP-AESにおいて多数の発光線から定量に使用するための発光線を選択するポイントを述べよ。
- (5) AASとICP-AESの下記比較表を作成しなさい。

	AAS	ICP-AES
原理		
特徴		
物理干渉		
化学干渉		
分光干渉		

- (6) 与えられた未知試料について,本実験を通じて結果が得られない場合は,本実験に用いた方法以外にどのような手段を選べばよいか調べなさい。