

## ICP 発光分光分析装置を使用した高マトリックス溶液最適測定条件の検討

佐藤誠一\*

### 抄 録

ICP 発光分光分析法によるカルシウム中の微量元素の高精度定量分析を目的として、マトリックスが発光強度に与える影響について検討を行った。酸の種類、濃度、測定波長の違い(中性原子線(I)とイオン線(II))による物理干渉の影響は観察されなかったが、カルシウム濃度が増加すると回収率は低下し、イオン線の低下割合が原子線より大きかった。ICP 発光分光分析法でカルシウム中の微量元素を測定する場合、マトリックスの濃度及び測定線種について十分考慮する必要がある。

### 1 はじめに

微量元素を測定するためには多量の試料を前処理する必要がある、試料溶液中のマトリックス(主成分、酸等)濃度が高くなる。そのため、マトリックス干渉、物理干渉、イオン化干渉、化学干渉として知られている非スペクトル性干渉が測定精度に対して問題となる<sup>1)</sup>。

マトリックス干渉とは多量の共存成分による影響の総称である。

物理干渉は試料溶液の粘性等が標準液と異なるときに、試料導入量に変化が生じ、定量値に影響を及ぼすことである。

アルカリ金属等のイオン化しやすい元素が多量に存在する場合、測定対象元素のイオン化平衡がずれて測定値にバイアスがかかることをイオン化干渉という。

また、誘導結合プラズマ中において試料中の測定元素の解離・原子化挙動が標準液と異なる場合に発光強度変化が生じ、定量値に影響が出ることを化学干渉と呼んでいる。

徳島県では石灰石から水酸化カルシウムの生産を行っており、近年、微量元素の定量分析が重要となっている。しかし、カルシウムはイオン化しやすい元素のためイオン化干渉の影響が大きいことが知られている。本研究では ICP 発光分光分析法によってカルシウム中の微量元素を精度良く定量することを目的として、マトリックスが発光強度に与える影響について検討を行った<sup>2)</sup>。

### 2 実験方法

A 社製の水酸化カルシウムを硝酸及び塩酸に溶解し、既知量の測定対象元素(Cd, Cr, Pb 等)を添加した後、50ml に定容した。その後、作成した溶液の回収率(=(測定値/添加量)×100)を、ICP 発光分光分析装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株) iCAP6300Duo)を用いて測定した。Ba, Cd, Cr, Cu, Zn, Y の測定元素は、標準添加法で A 社製の水酸化カルシウム中の含有量を求めた後、溶液中の各元素量を補正した。

表 1 に ICP 発光分光分析装置の測定条件を示す。

表 1 測定条件

方式	マルチ
高周波出力	1.15 kW
プラズマガス流量	12 L/分
補助ガス流量	0.5 L/分
キャリアーガス流量	0.7 L/分
ネブライザーの種類	同軸
測光方向	軸方向

### 3 結果と考察

#### 3・1 酸濃度が回収率に与える影響

水酸化カルシウム中の微量元素の回収率に対する酸濃度の影響を明らかにするために、水酸化カルシウム 2g を酸 75mmol に溶解後、各元素を 10 $\mu$ g 添加し、50ml に定容した溶液を測定した。

検量線溶液の酸濃度を変化させた場合の回収率結果を図 1 に示す。塩酸で水酸化カルシウムを溶解した場合、酸濃度を 0.1mol/l から 2.5mol/l に変化させ

\*材料技術課

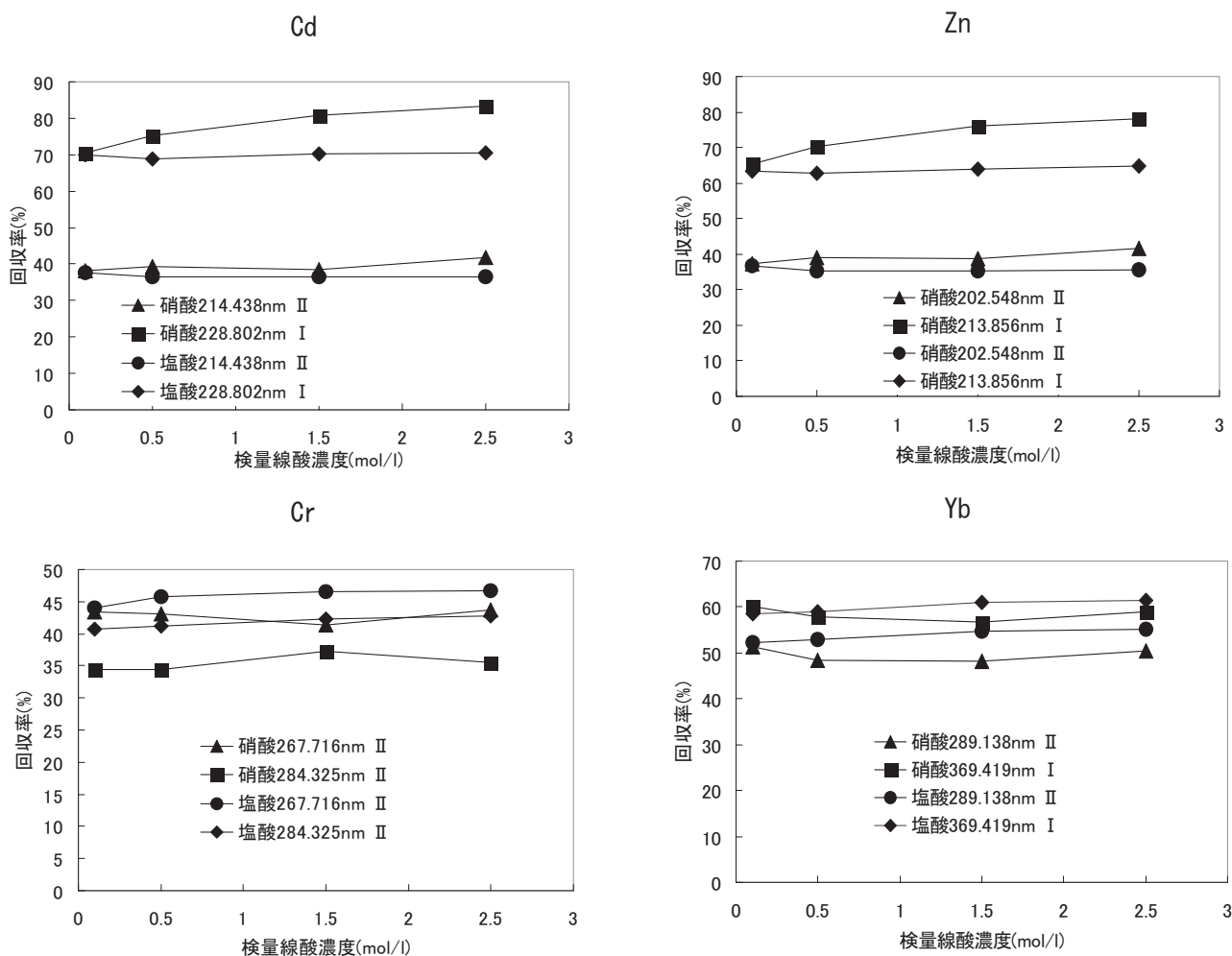


図1 酸濃度による回収率変化

たが、カドミウムの回収率は中性原子線(228.802nm)では約70%、イオン線(214.438nm)では約38%で一定であった。硝酸の場合も同様の傾向が観察された。また、他の元素についても同様の結果が得られ、酸種の違い、酸濃度の差、測定波長の違い(中性原子線(I)とイオン線(II))による回収率の顕著な差は観察されなかった。本装置ではポンプによる送液を行っているため溶液の粘性の影響が少なくなり、物理干渉は確認されなかった。

### 3・2 カルシウム濃度が回収率に与える影響

本装置を用いたカルシウム中の微量元素分析では、物理干渉に対する酸濃度の影響が小さかった。そこで、水酸化カルシウムの溶解量を変化させカルシウムの影響を測定した。検量線用溶液、試料溶液共に酸の量は75mmol、液量50mlとした。ICP発光分光分析装置で測定感度の悪い鉛等においても十分な感

度で測定を可能とするために、50 $\mu$ gの各測定元素を添加した。

#### (1) カドミウム

カルシウム濃度に対するカドミウムの回収率を図

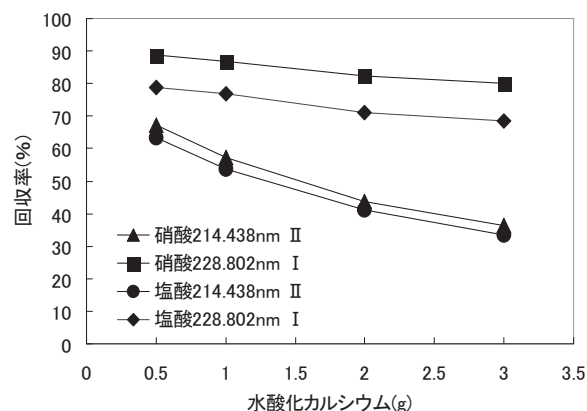


図2 Ca濃度によるカドミウムの回収率変化

2 に示す。塩酸を使用した場合、水酸化カルシウム量が 0.5g から 3g に増加すると回収率が、中性原子線 (228.802nm) では 79% から 69%、イオン線 (214.438nm) では 63% から 34% に低下した。一方、硝酸の場合、中性原子線 (228.802nm) では 89% から 80%、イオン線 (214.438nm) では 67% から 36% に減少した。

## (2) クロム

図 3 はクロムに対する測定結果である。測定波長及び酸の種類による顕著な差は見られなかった。しかし、水酸化カルシウムの量を 0.5g から 3g に増加させると、塩酸を用いた場合、回収率は 70% から 40% に低下した。硝酸の場合も同様の結果が得られ、回収率は 65% から 38% に変化した。

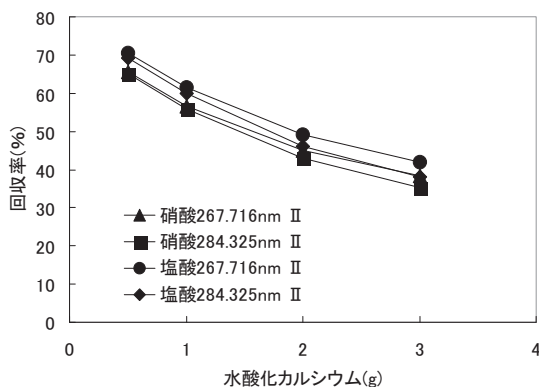


図 3 Ca 濃度によるクロムの回収率変化

## (3) 鉛

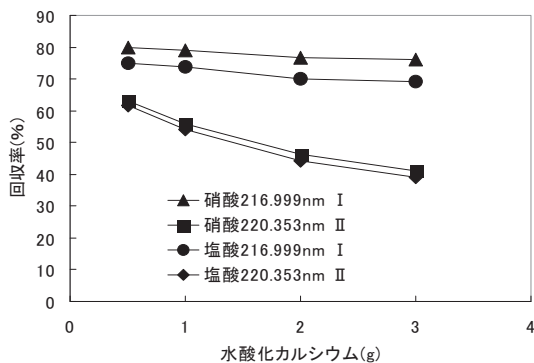


図 4 Ca 濃度による鉛の回収率変化

鉛の回収率変化の測定結果を図 4 に示す。硝酸を使用した場合、0.5g から 3g に水酸化カルシウムの

量を増加させると、回収率は中性原子線 (216.999nm) では 80% から 76%、イオン線 (220.353nm) では 63% から 41% に低下した。塩酸においても同様の結果が得られ、イオン線を用いた測定では回収率が低下した。

## (4) イットリウム

イットリウムの回収率測定結果を示す(図 5)。酸の種類及び測定波長による顕著な差は見られなかった。しかし、0.5g から 3g に水酸化カルシウムの量が増加すると、硝酸の場合、回収率は 74% から 50% に減少した。塩酸を使用した場合、回収率は 77% から 51% に減少した。

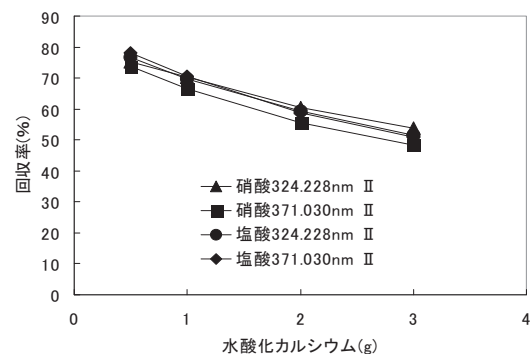


図 5 Ca 濃度によるイットリウムの回収率変化

今回測定した水酸化カルシウム中の微量元素では、酸種による回収率の顕著な差は確認されなかった。

本実験で測定した元素 (Cd, Cu, Pb, Zn, Au, Be, In) の回収率が低下する傾向は、中性原子線よりイオン線のほうが大きく、水酸化カルシウムが多くなると中性原子線とイオン線の回収率は 2 倍程度異なった。イオン線のみでの測定を行った元素 (Ba, Cr, Sc, Y, Yb) では、測定波長による回収率の顕著な差は観察されなかった。

カルシウムはイオン化しやすい元素であり、試料溶液中にカルシウムが多量に存在すると、測定対象元素のイオン化平衡が標準溶液に比べて原子状態側にずれるため、イオン線の回収率が低下したと考えられる。

## 4 まとめ

水酸化カルシウム中の微量元素を測定した結果、

酸の種類，濃度，測定波長の違い(中性原子線(I)とイオン線(II))による物理干渉の影響は観察されなかった。しかし，カルシウム濃度が増加すると回収率は低下し，イオン線の低下割合が原子線より大きかった。

ICP 発光分光分析装置を用いてカルシウム中の微量元素を測定する場合，マトリックスの濃度及び測定線種について十分考慮する必要があった。

#### 参考文献

- 1) 上本道久監修, (社)日本分析化学会関東支部編, (株)オーム社出版, ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際 装置を使いこなすために. (2008)
- 2) 上本道久, 東京都立産業技術研究所研究報告. 第8号, pp.5-10(2005)