

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(Ⅱ)佐藤誠一^{*1}

抄 録

ICP 発光分光分析法によるカルシウム及びマグネ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。酸化マグネシウム中の微量元素を測定した結果、マグネ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。カルシウムとマグネシウム中の微量元素を、原子線を用いて測定した結果、それぞれの回収率に顕著な差は観測されなかった。一方、イオン線では元素によって回収率に差が観測される元素とされない元素が存在した。内標準法を用いて測定を行う場合、測定試料のカルシウム濃度を把握し、マトリックスマッチングを行う必要があった。

1 はじめに

ICP 発光分光分析装置を用いて溶液中の各種元素を分析する場合、マトリックス干渉、物理干渉、イオン化干渉、化学干渉等の非スペクトル性干渉が測定値や測定精度に対して影響を及ぼすことが知られている^{1), 2)}。

微量元素を測定する場合には多量の試料を用いた前処理が必要になるため、試料溶液中のマトリックス(主成分、酸等)濃度が高くなり、非スペクトル性干渉の影響が大きくなると考えられる。そこで、著者はカルシウムマトリックスが、ICP 発光分光分析法の測定精度に及ぼす影響を検討してきた³⁾。その結果、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くなった。本研究では、マグネシウム中の微量元素の高精度定量について検討し、カルシウムと比較検討を行った。更に、カルシウムマトリックスが内標準法に与える影響について検討した。

2 実験方法

B 社製の酸化マグネ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。Cr, Cu, Zn の各濃度

は、標準添加法を用いて B 社製の酸化マグネ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。軸方向測光は、半径方向測光に比べ、1 桁以上の感度向上が得られるが、非スペクトル性干渉等が増大する傾向がある¹⁾。そこで、軸方向測光での干渉の影響について検討を行った。

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 マグネシウム濃度が回収率に与える影響

酸化マグネシウムの溶解量を変化させマグネシウムの影響を測定した。検量線用溶液、試料溶液共に酸量は 125mmol、液量 50ml とした。ICP 発光分光分析装置で測定感度の低い鉛等においても十分な感度で測定を行うために、50 μ g の各測定元素を添加した。

図 1 にマグネシウム濃度に対する各種元素の回収

*1 材料技術担当

率結果を示す。

塩酸を使用して酸化マグネシウム量を 0.007mol から 0.04mol に変化させた場合、カドミウムの回収率は、中性原子線 (I) (228.802nm) では 82% から 73%, イオン線 (II) (214.438nm) では 75% から 52% に低下した。一方、硝酸の場合、中性原子線では 93% から 85%, イオン線では 79% から 54% に減少した。

クロムの回収率は、測定波長及び酸の種類による顕著な差は観察されなかった。しかし、酸化マグネシウムの量が増加すると、塩酸を用いた場合、回収率は 78% から 52% に低下した。硝酸の場合も同様の結果が得られ、回収率は 81% から 56% に変化した。

イットリウムの場合、クロムと同様に、酸の種類及び測定波長による顕著な差は確認されなかった。しかし、0.007mol から 0.04mol に酸化マグネシウム量が増加するに伴い回収率は減少し、その値は硝酸、塩酸酸性ともにクロムと同程度であった。

インジウムの回収率を測定した結果、酸化マグネシウム量が増加すると塩酸酸性の場合、中性原子線 (325.609nm) を用いた回収率は 92% から 82%, イオ

ン線 (230.606nm) では 68% から 46% に低下した。一方、硝酸処理試料では、中性原子線での回収率は酸化マグネシウム量に関わらず、ほぼ 100% であった。しかし、イオン線を用いると 65% から 44% に大きく減少した。

本実験で測定した元素 (Cd, Cu, Pb, Zn, Au, Be, In) において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、酸化マグネシウム量が多くなると中性原子線とイオン線の回収率は 1.5~2 倍程度異なった。

試料溶液中に多量のマグネシウムが存在する場合、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、イオン線を用いた試料の回収率が原子線での回収率より低下したと考えられる。

イオン線のみが測定可能な元素 (Ba, Cr, Sc, Y, Yb) では、酸化マグネシウムの増加に伴って回収率は低下するが、測定波長による顕著な差は観察されなかった。

3・2 マグネシウムとカルシウムの比較

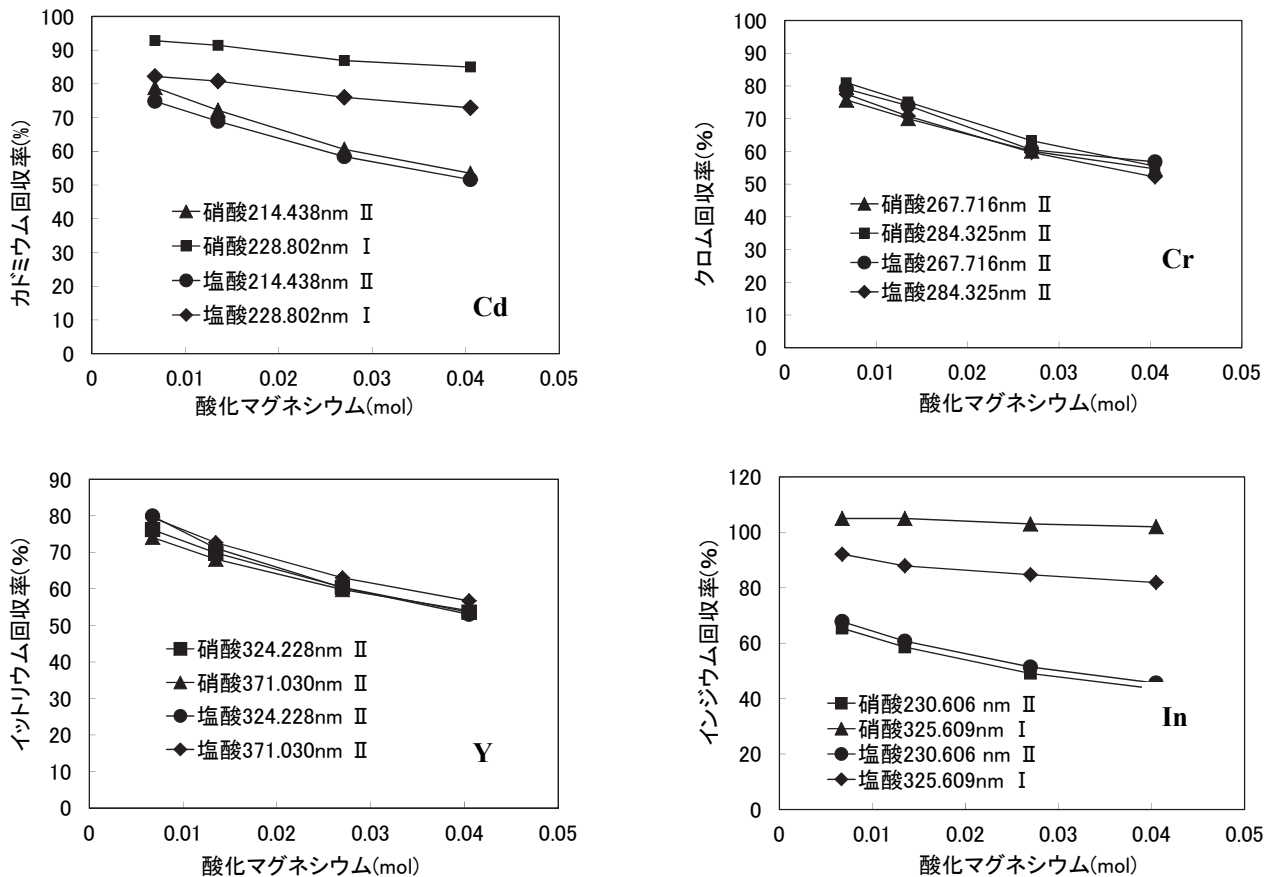


図1 マグネシウム濃度による各種元素の回収率変化

図2に、マグネシウム及びカルシウムマトリックス(硝酸酸性)中における各種元素の回収率を示す。

マグネシウム及びカルシウムマトリックス量が0.04molの場合、溶液中のカドミウムを中性原子線で測定した結果、それぞれの回収率は85%、80%であった。一方、イオン線の回収率はマグネシウム溶液中では54%、カルシウム溶液中では34%に低下した。

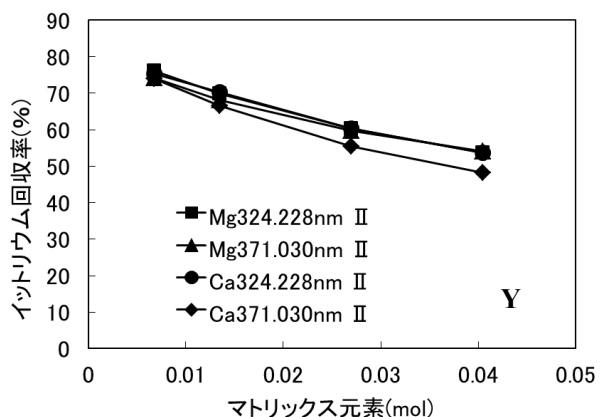
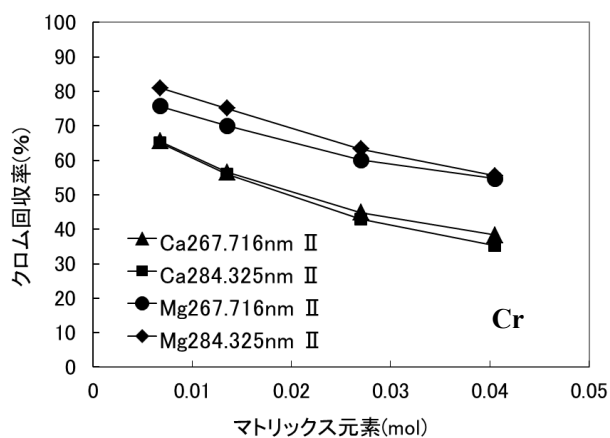
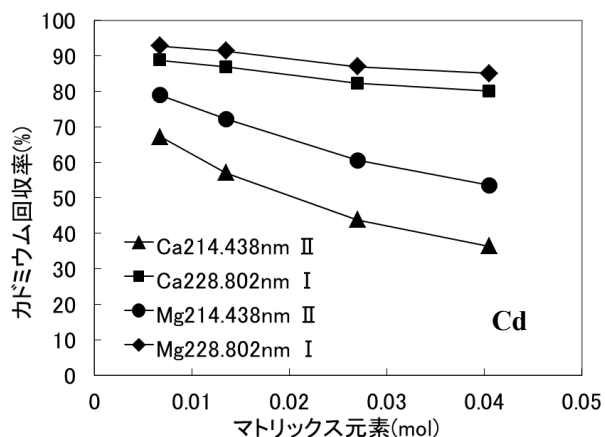


図2 Mg及びCa濃度が各種元素の回収率に与える影響

クロムの場合、同濃度におけるマグネシウムマトリックス中での回収率は、カルシウムマトリックス中での回収率より低かった。しかし、マトリックス量増加に対する回収率の低下割合は、ほぼ同じであった。

イットリウムでは、測定波長及びマトリックスの違いによる顕著な回収率の差は確認されず、0.007molでは76%、0.04molでは54%となった。

原子線を用いて各種元素の回収率を測定した結果、マトリックスの違いによる回収率の顕著な差は観測されなかった。しかし、イオン線での回収率は、マトリックスの違いによらずほぼ同じ値を示す元素(Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Be, In)と、大きく異なる元素(Au, Sc, Y, Yb)が存在した。

3.3 カルシウム濃度が内標準法に与える影響

一般的に内標準法は、物理干渉の補正及び繰り返し性向上のために用いられる。本研究では、カルシウム濃度が内標準法に与える影響を検討した。

測定試料は、水酸化カルシウム2.0gを硝酸75mmolに溶解した後、測定対象元素100 μ gと内標準用元素100 μ gを添加し、50mlに定容した。検量線用溶液として、水酸化カルシウム2.0gを加えマトリックスマッチングを行った溶液と、硝酸75mmolのみを加えマッチングを行っていない溶液を作成した。検量線溶液にも、内標準元素100 μ gを添加した。

有害元素である鉛の回収率を、原子線(216.999nm)及びイオン線(220.353nm)を用いて測定した。

表2にマトリックスマッチングを行って検量線を作成し測定した結果を、表3にマトリックスマッチング無しの検量線溶液を用いて測定した結果を示す。

マトリックスマッチングを行った場合、測定線種、使用した内標準元素に関わらず回収率は、ほぼ100%であった。

内標準元素としてテルルの原子線(214.281nm)、インジウムの原子線(325.609nm)、インジウムのイオン線(220.606nm)を用いて鉛の原子線を測定した結果、それぞれの回収率は、102%、89.7%、197%となった。

また、鉛のイオン線を測定すると、内標準元素としてテルルを用いた場合の回収率は56.6%、インジウムの原子線では50.2%、インジウムのイオン線を使用した時は110%であった。

表2 マトリックスマッチング有り

	内標準元素		
	In 220.606nm II	In 325.609nm I	Te 214.281nm I
Pb 216.999nm I	102%	99.8%	99.2%
Pb 220.353nm II	98.0%	99.3%	99.6%

表3 マトリックスマッチング無し

	内標準元素		
	In 220.606nm II	In 325.609nm I	Te 214.281nm I
Pb 216.999nm I	197%	89.7%	102%
Pb 220.353nm II	110%	50.2%	56.6%

マトリックスマッチングを行わない場合、鉛と内標準元素の測定線種が異なると、回収率が100%から大きく離れた。また、同じ測定線種においても、内標準元素の種類によって回収率が異なった。

内標準法を使用してカルシウムマトリックス中の微量元素測定を行う場合、測定試料のカルシウム量を正確に測定し、マトリックスマッチングを行うことが必要であった。

4 まとめ

酸化マグネシウム中の微量元素を測定した結果、マグネシウム濃度が増加すると各元素の回収率は低下し、イオン線の低下割合が原子線より大きかった。

原子線では、カルシウムとマグネシウムによる回収率の顕著な差は観測されなかったが、イオン線では測定元素によって差が観測される元素とされない元素が存在した。

内標準法を用いて分析を行う場合、測定試料のカルシウム濃度を把握し、マトリックスマッチングを行うことにより、正確な分析値を得ることが出来た。

以上、ICP 発光分光分析装置を用いてカルシウム及びマグネ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: 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, (株)オーム社, 224p.(2008)
- 2)上本道久:「ICP 発光分析法による石灰石中少量および微量成分定量の際の非スペクトル性主成分干渉挙動」, 東京都立産業技術研究所研究報告, Vol.8, pp.5-10(2005)
- 3)佐藤誠一:「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」, 徳島県立工業技術センター研究報告, Vol.21, pp.27-30(2012)