

<報文>ICP 発光分光分析における遷移金属元素の発光スペクトル強度に対する酸濃度の影響

著者	KEKESI Tamas, 三村 耕司, 打越 雅仁, 一色 実
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報
巻	56
号	1/2
ページ	9-16
発行年	2001-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/34333

ICP 発光分光分析における遷移金属元素の 発光スペクトル強度に対する酸濃度の影響

Tamas KEKESI*, 三村耕司**, 打越雅仁***, 一色 実**

The Effect of Acid Concentration on the Emission Intensity of Transition Metal Lines in ICP-AES

By Tamas KEKESI, Kouji MIMURA, Masahito UCHIKOSHI and Minoru ISSHIKI

In order to obtain reliable results by the technique of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), it is imperative to avoid or correct for interferences caused by the matrix of the solution samples. Differences in the acid concentration between the samples and the standards can significantly affect the analytical results. This effect has been investigated by analyzing several series of solution samples. The increase in the acid concentration is obviously accompanied by an increase in the viscosity, resulting in an initial decrease of the analytical signal. Further increasing the acid concentration, however, brings about a positive effect, which is largely enhanced by applying higher HCl concentrations in the washing solution and is efficiently reduced by purging the solution feeding line of the system. The positive effect is presumably related to the enhancement of excitation. This interpretation is suggested by the comparison of results obtained by two different instruments and different kinds of acid in the samples. The obtained relative intensity functions are suitable for the mathematical correction of matrix-induced interferences, provided the conditions of washing are standardized.

(Received October 10, 2000)

Keywords: : ICP-AES, matrix matching, interference, HCl concentration, sample introduction, relative intensity, acid

1. 緒 言

ICP 発光分光分析法(ICP-AES)は、水溶液中の微量元素および多元素分析法として広く使用されている。この分析法は、原子吸光分析法および他の熱源(スパーク、アーク等)による発光分析法などに較べ、多くの特徴を有している。具体的には、高精度で検出限界も低く(多くの元素で $\sim 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$)、検量線の直線領域が広いことから検出限界の $10^4 \sim 10^6$ 倍までと分析濃度範囲も広く、再現性の良い分析値が得られる。また、短時間で多数の試料溶液の多元素分析が可能である^[1,2]。しかし、実際に多数の試料溶液の多元素同時分析を行う場合、迅速かつ精度よく分析値を得るには、以下に記すような問題点がある。

ICP-AES の場合、高温の Ar プラズマ内では化合物の合成や不十分な原子化等による化学的な問題は阻止できるが、試料溶液の化学的・物理的特性の相違やスペクトル干渉などが分析精度に悪影響を及

ぼすことが知られている^[1-3]。この様な影響を取り除く方法として、マトリックスの整合化（試料溶液や標準溶液の主要組成等を同一にし、影響を相殺する）がよく用いられる^[2,4]。またマトリックスの整合が困難な場合、内標準法がしばしば採用される。全ての試料溶液および標準溶液に等濃度添加した内標準元素濃度に対する分析元素濃度の相対値を採用することで、少なくとも溶液間の物理的性質等の相違に起因する影響を取り除くことができる^[5]。しかし、溶媒が複雑な場合、共存元素に影響されない安定したスペクトル線を有する内標準に適した元素を見出すことは難しい。また、内標準法はスペクトル干渉を防ぐ方法にはなりえない。

また実際問題として、試料数が多く、試料溶液に多くの元素が含まれ、さらに試料溶液の酸濃度の幅が広い等の場合（例えば、イオン交換で各関連元素の溶離曲線を求める実験など）、マトリックスの整合化や内標準法の使用は手間がかかるばかりではなく、技術的にも困難さを伴う。そこで、悪影響を及ぼす因子を簡便に取り除く、または補正係数等を導入し数学的に補正する、などの手法が期待される。例えば、スペクトル干渉に対しては、測定元素の多波長分析を行い^[6]、その中から干渉の無い波長の結果を選択する。またはインターエレメント補正法（干渉元素のスペクトル放射成分を差引いて補正）等により、克服することができると考えられる。しかし、幅広い酸濃度変化の影響に関しては、依然として問題が残る。

そこで本研究では、塩酸および硝酸溶液中の遷移金属元素の発光スペクトル強度に対する酸濃度の影響を詳細に検討するとともに、酸濃度をパラメータとしたスペクトル相対強度の変化量を求めた。また、その結果を基に、面倒な試料溶液の酸濃度調整（マトリックスの整合）や内標準法を使用せず、数学的な補正係数を用い、より簡便で迅速な ICP 発光分光分析を行うための指針を示した。

2. 実験方法

各遷移金属元素の塩化物を所定量のイオン交換純水および塩酸（試薬特級）から作成した塩酸水溶液に溶解し、遷移金属元素濃度が約 2000 mg/dm^3 の元溶液を作成した。塩酸濃度は加水分解による析出が生じない程度の最低安全域となるように調整した。この元溶液から正確に $5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ (5 ml) を採取し、種々な塩酸濃度となるよう所定量の塩酸およびイオン交換純水を加え、約 100 mg/dm^3 の分析用試料溶液 0.1 dm^3 (100 ml) を作成した。この手法により、遷移金属元素の濃度が一定で、塩酸濃度範囲が $0 \sim 11.5 \text{ mol/dm}^3$ の試料溶液を多数作成できた。なお、正確な塩酸濃度は試料溶液の中和滴定法により求めた。同様な方法で、硝酸系の試料溶液も作成した。

ICP 発光分光分析には、Perkin Elmer 社製の Optima 3300 XL 型および島津製作所(株)製の ICPS-1000 IV 型の 2 機種を用い、分析装置の相違によるスペクトル強度の変化に対しても検討した。

前者の Optima 3300 XL 型は新しい機構を幾つか取入れている。ネブライザにはクロスフロー型を採用している。また、噴霧室への試料溶液の供給量はペリスタルティック送液ポンプ（チュービング送液ポンプ）により一定量に調整され、試料溶液の粘性等による影響が小さい。プラズマトーチは石英製同軸型で、アルミナ製インジェクターチューブを内蔵している。分光器はプラズマフレーム軸方向の延長線上に取付けられ、いわゆるアキシヤル・ビュー(axial view)方式を採用している。またプラズマフレームに対し横方向からシアガスとして空気を流し、フレームの尾炎をフレームに対し直角に曲げ、温度が低い尾炎からのスペクトルが検出分光器に入り込むのを防いでおり自己吸収が少なく、発光部の直接測定が可能である。分光器にはエシエル格子ポリクロメータが用いられ、発光スペクトルは分割アレー型 CCD 検出器 (SCD: Segmented-array Charge-coupled device Detector) により一度に多波長のスペクトル強度測定ができ、多元素同時分析が可能である。

一方、後者の ICPS-1000IV は従来型の装置であり、試料溶液噴霧室にはガラス製同軸型ネブライザが取り付けられており、試料溶液は小型補助ポンプによりネブライザに吸引供給される。プラズマトーチは石英製で同軸円筒型である。また、測光系はプラズマの側部から出た半径方向の光を測定する、いわゆるラジアル・ビュー(radial view)方式を採用している。入射光はモノクロメーターを経て各スペクトルが photo-multiplying 法により検出される。

分析時の測定条件は何れの場合も一定に保持したが、分析時間の経過に伴い分析値の若干の揺らぎ(装置の安定度の変化)が観察された。この分析値の変動に対しては、試料溶液の測定前後で標準試料溶液の測定を行い、式(1)に示す補正係数 (f_{stab}) を用い、分析値の補正を行った。

$$f_{stab} = \frac{C_{std,o}}{\bar{C}_{std,i} + \bar{C}_{std,f}} \quad (1)$$

$C_{std,o}$ は標準溶液中の実際の濃度、 $\bar{C}_{std,i}$ および $\bar{C}_{std,f}$ は試料溶液の測定前後で求めた各々の標準溶液の平均濃度を示す。標準溶液およびブランク溶液の塩酸濃度は 6 mol/dm^3 一定とした。なお、プラズマへの試料溶液のエロゾル供給が常に一定かどうか確認するため、ブランク溶液に関しても各測定元素のスペクトルを求めた波長領域でスペクトル強度を求めた。

また、析出が生じやすい酸濃度の低い試料溶液の場合、ネプライザのオリフィス細孔およびインジェクターチューブが詰まる危険性がある。そこで、1回の測定終了毎に塩酸溶液を流し、十分な洗浄を行った。この洗浄に用いた塩酸溶液の濃度は $2 \sim 4 \text{ mol/dm}^3$ とし、必要に応じて高濃度塩酸 (9 mol/dm^3) での洗浄も行った。

3. 実験結果および考察

分析データの解析に際し、まず各分析波長で測定された遷移金属元素のスペクトル強度 (I) を式(1)の補正係数 (f_{stab}) により補正した。次に、塩酸濃度がゼロに対応するスペクトル強度 (I_0) を回帰式により外挿して求めた。この両者の比から、式(2)により各スペクトルの相対強度 (I_r) を算出し、塩酸濃度に対してプロットし、スペクトル強度に対する塩酸濃度の影響を求めた。

$$I_r = \frac{I \cdot f_{stab}}{I_0} \quad (2)$$

Fig. 1 には島津製作所製の ICP-AES 装置で得られた、遷移金属 8 元素の発光スペクトル強度に対する塩酸濃度の結果をまとめて示した。この場合、測定間毎の洗浄液には高濃度塩酸 (9 mol/dm^3) を使用している。一方、Figs. 2~5 は Perkin Elmer 社製の ICP-AES 装置を用い測定した、Co, Cr, Cu, Mo の発光スペクトル強度に対する塩酸濃度の影響を示す。分析波長として 4 波長で測定したが、その中からスペクトル干渉の少ない波長のデータを採用した。なお、試料溶液導入系の洗浄液に低濃度塩酸 ($2 \sim 4 \text{ mol/dm}^3$) を用いた場合を ■ 印、高濃度塩酸 (9 mol/dm^3) を用いた場合を □ 印で示した。低濃度塩酸による洗浄の場合には、その後さらに純水を流して試料溶液導入系内をリンスしている。また、硝酸溶液における発光スペクトル強度に対する硝酸濃度の影響 (▲ 印で示す) も併記した。

島津製作所製の ICP-AES の結果 (Fig. 1) では、塩酸濃度の増加に伴いスペクトル相対強度は全般的

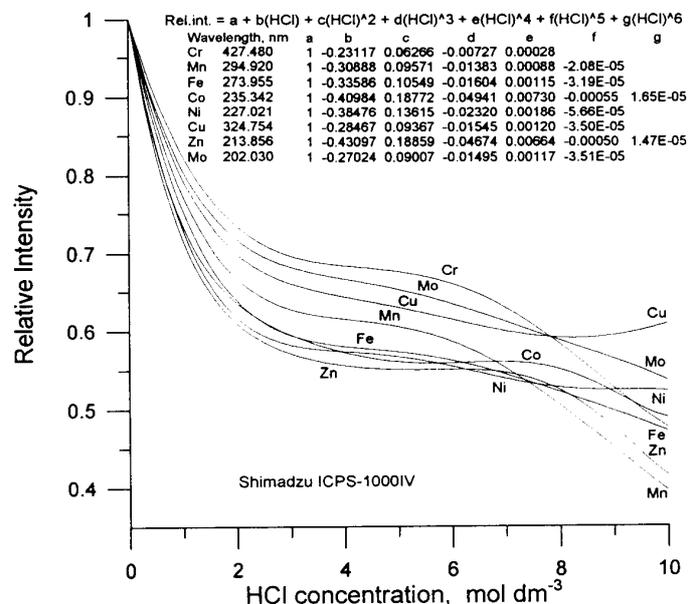


Fig.1 The effect of HCl concentration on the main emission intensities in ICP-AES (Washing with 9M HCl: 1 min, rinsing with sample solution: 1 min)

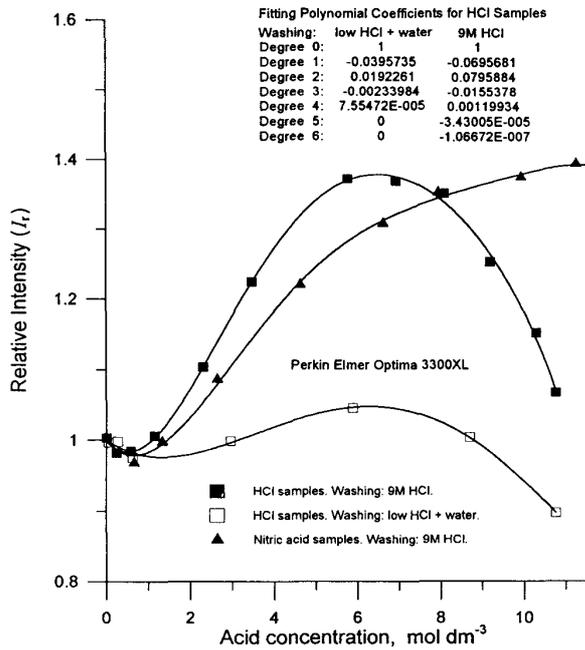


Fig.2 The effect of acid concentration on the intensity of the 238.892 nm Co peak in ICP analysis. (Washing time: 0.5 min - including 10 s flushing at increased flow rate. Rinsing with sample solution: 50 s)

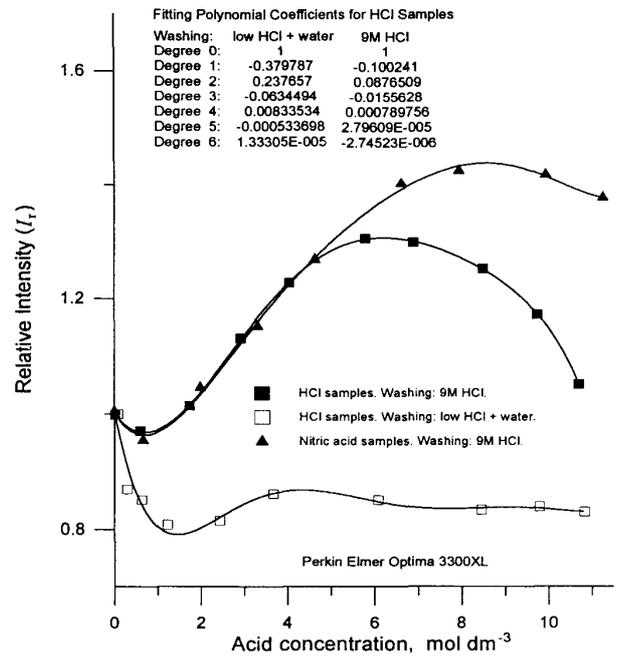


Fig.3 The effect of acid concentration on the intensity of the 284.325 nm Cr peak in ICP analysis. (Washing time: 0.5 min - including 10 s flushing at increased flow rate. Rinsing with sample solution: 50 s)

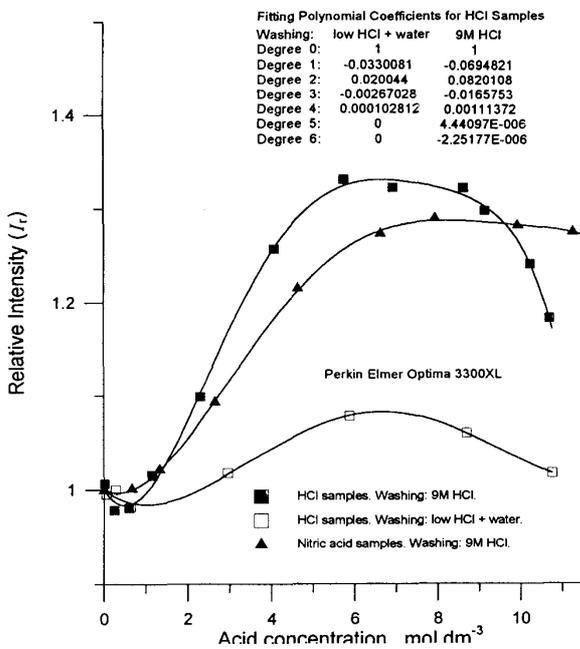


Fig.4 The effect of acid concentration on the intensity of the 224.700 nm Cu peak in ICP analysis (Washing time: 0.5 min - including 10 s flushing at increased flow rate. Rinsing with sample solution: 50 s)

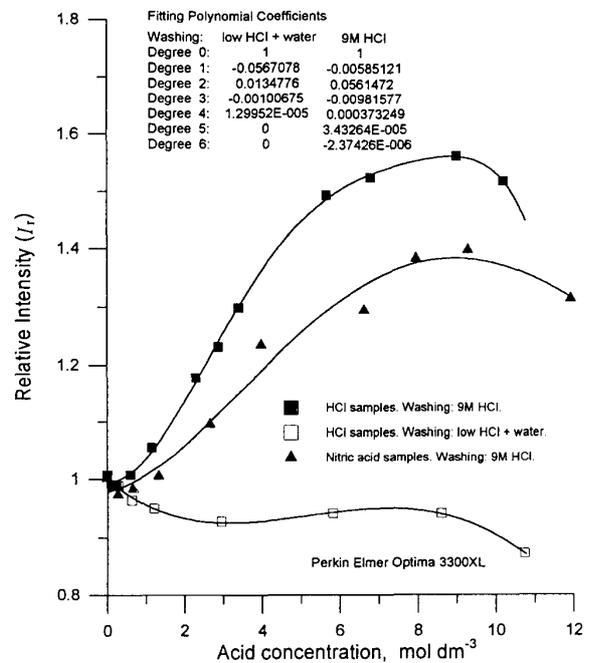


Fig.5 The effect of acid concentration on the intensity of the 202.031 nm Mo peak in ICP analysis. (Washing time: 0.5 min - including 10 s flushing at increased flow rate. Rinsing with sample solution: 50 s)

に低下する傾向が見られた。具体的には、塩酸の低濃度域では塩酸濃度増加に伴うスペクトル相対強度の急激な低下が見られたが、その後 3 ~ 6 mol/dm³ 程度の中濃度域で低下傾向は停滞し、さらに高濃度域になると Cu, Ni のように相対強度が漸増するものも見られたが、多くは再び低下する傾向が認められた。この塩酸濃度増加による相対強度の低下は、試料溶液導入システムに吸入法を採用していることが主因と考えられる。すなわち、塩酸濃度増加に伴う試料溶液の粘性増加により溶液供給量が減少し、その結果試料エーロゾルのプラズマ内への供給速度が低下したと考えられる。ICP 分析における同様な酸濃度等による粘性増加の影響は、すでに幾つか報告されている^[1,2,7]。なお、Fig. 6 に塩酸および硝酸の濃度に伴う粘性変化^[8]を示すが、酸濃度増加に伴う顕著な粘性増加の傾向を見ることができる。

一方、Perkin Elmer 社製 ICP-AES の結果

(Figs. 2~5) では、全く異なる塩酸濃度の影響が観察された。具体的には、塩酸の低濃度域では塩酸濃度増加に伴い相対強度は若干減少する傾向も見られるが、その後増加に転じ、6 mol/dm³ 程度の中濃度域で最大値に達し、さらに塩酸濃度が高くなるとまた低下し始める、という大よその傾向が認められた。特に、測定間毎の洗浄液に高濃度塩酸(9 mol/dm³)を用いた場合、中濃度域でのスペクトル強度は著しく増大し、Mo のように増加率が 50% を超える場合も見られた。これに対し、測定間毎の洗浄に低濃度塩酸を用い、さらに純水でリンスした場合、塩酸濃度に対するスペクトル強度の増減傾向は似通っているが、変化量は小さい(スペクトルの相対強度が 0.8~1.1 に収まる)結果が得られた。

このように相対強度比が 1 前後に落ち着くのは、同装置では試料溶液導入システムに送液ポンプを使用し、試料溶液の粘性変化に係わらず一定量の試料エーロゾルをプラズマ内に供給できるためと考えられる。またこれとは別に、塩酸の中濃度域でスペクトル強度が増し最大値をとる結果に関しては、この領域でスペクトル強度を増加させる効果(例えば、プラズマ内で測定元素の励起を高める効果)の存在が推測された。他方、島津製作所製の ICP-AES の結果(Fig. 1)から、塩酸の中濃度域で相対強度の低下傾向が停滞することを前述したが、これも同様な効果が寄与していると考えられる。そこで、スペクトル強度を押し上げる効果について考えられる可能性を検討してみた。

約 10000 K のプラズマ高温内で、Ar ガスのイオン化率は 1 ~ 3 % 程度である^[9]。したがって、Ar ガス流量が 20 dm³/min の場合、電子の供給量は毎分 10²¹ のオーダーで、基本的にはこれらの電子がプラズマ内での測定元素の励起に係わっている。一方、試料溶液を 1 ml/min で供給した場合、噴霧化率が通常の 1~10% とすれば、プラズマ内に試料溶液中の水和イオンが 10¹⁹~10²⁰/min の割合で供給されると考えられる。その際、塩酸濃度が高ければ、試料溶液中には多くの水素イオン(実際には水和し H₃O⁺として存在すると考えられる)が含まれることから、エーロゾルとしてプラズマ内に導入され脱溶媒-蒸発-原子化(イオン化)を経て、プラズマ内の水素原子(励起した水素原子)濃度が増加すると予測される。当然ながら、水分子がプラズマ内で分解、解離し水素原子となるよりも、はるかに低いエネルギーで水素原子が生成すると考えられる^[10]。その結果、この活性な水素原子が測定元素の励起環境を高め、また基底状態にある元素をも励起することで自己吸収の割合も減少し、総じてスペクトル強度を増したものと推定される。一つの可能性として活性水素の効果に言及したが、類似な現象

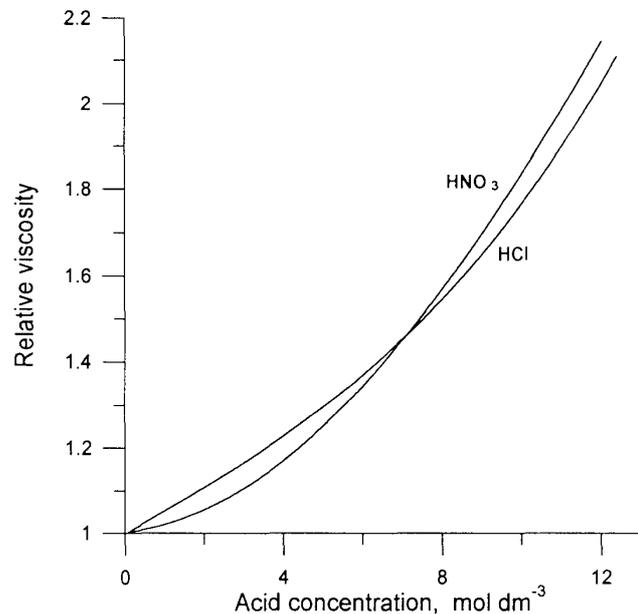


Fig.6 The effect of acid concentration on the viscosity of the solution.

として、プラズマ内に導入された水素が原子状に解離し、この活性な水素原子が種々な精錬反応、特に脱酸など精製反応に優れた効果があることが既に知られている^[11,12]。

一方、測定間毎の洗浄に高濃度塩酸を用いた場合、スペクトル相対強度がさらに増大化する傾向 (Figs. 2-5 : ■印で示す) が認められた。この結果も、プラズマ内の水素原子濃度の増加が一因と思われる。この場合、 9 mol/dm^3 という高濃度の塩酸で試料溶液導入系を洗浄後、純水によるリンスを行っていない。したがって、噴霧室内には高濃度塩酸が少量ながら残留している可能性が高い。その結果、エロゾル中に高濃度塩酸が混入し、プラズマ内の水素原子濃度が急増したものと考えられる。同様な傾向は、試料が硝酸溶液の場合 (Figs. 2-5 : ▲印で示す) にも観察された。この場合も高濃度塩酸で洗浄後、純水によるリンスは行っておらず、やはり噴霧室内に残量した高濃度塩酸の影響と類推される。

次に、試料溶液の酸濃度がさらに高くなった場合、塩酸溶液ではスペクトルの相対強度が低下する傾向が認められた。一方、硝酸溶液では相対強度の低下は顕著に認められなかった。この一因として、酸濃度増加に伴う粘性増大の影響が先ず考えられる。しかし、Fig. 6 から明らかなように、硝酸溶液の場合も塩酸溶液と同様に粘性が増すことから、硝酸溶液の結果を十分に説明できない。そこで Fig. 7 に酸濃度に対する塩酸および硝酸水溶液の蒸気圧変化を示した^[13]。この図から、高濃度域で塩酸溶液の蒸気圧が著しく増加するのに対し、硝酸溶液の蒸気圧が逆に漸減することが分かる。したがって、蒸気圧が高い高濃度の塩酸試料溶液を噴霧した際、急激に噴霧室内の圧力が高まり、それに伴い試料溶液の噴霧率低下が推測される。結果的に試料エロゾルのプラズマ内への供給量が減少し、これがスペクトル強度低下の一因と考えられる。一方硝酸溶液の場合、高濃度でも蒸気圧は低く、顕著な供給量の低下が生じなかったものと考えられる。

なお、Perkin Elmer 社製 Optima 3300 XL 型のスペクトル測光系はアキシアル・ビュー方式を採用し、さらにプラズマフレームの尾炎をシアガスで曲げ、発光部を直接測定している。その結果、プラズマ内での水素原子濃度増加によるスペクトル強度の増加に敏感に対応し、Figs. 2-5 の結果が発現したと考えられる。これに対し、ラジアル・ビュー方式の島津製作所製 ICPS-1000IV型では、プラズマフレーム周辺の低温領域に存在する基底状態の原子による自己吸収もあり、スペクトル強度の増加に敏感に対応しきれず、プラズマ内の水素濃度増加の効果が前者ほど明瞭には発現しなかったものと考えられる。

ところで、Figs. 1-5 の図中には、本実験で求めた各測定遷移元素のスペクトル相対強度の酸濃度依存性を具体的に示すフィッティングカーブ (多項式による関数) の係数を示した。この関数を用いて、標準溶液および試料溶液の酸濃度に対する相対強度 $I_{r, \text{std}}$ および $I_{r, \text{sample}}$ を求め、その比から酸濃度に対する補正係数 (f_{acid}) が得られる。したがって式(3)を用い、ICP-AES で得られた測定値 (見掛けの分析値, C_{app}) から、実際の分析値 (C) を算定することができる。

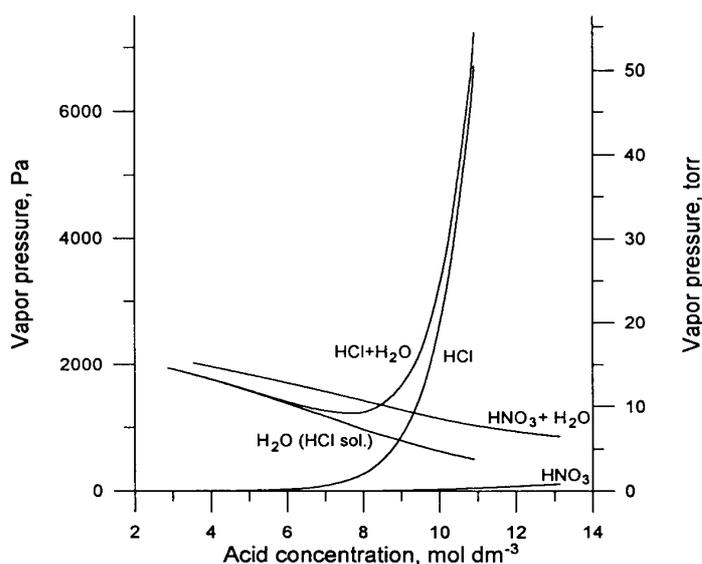


Fig. 7 Vapor pressures of the acid solutions.

$$c = c_{app} \cdot f_{stab} \cdot \frac{I_{r, std}}{I_{r, x}} = c_{app} \cdot f_{stab} \cdot f_{acid} \quad (3)$$

酸濃度に対する補正係数(f_{acid})は各元素および各測定波長により異なるが、多くの場合似通った値が得られた。本研究では、測定元素が Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, W, Zn の場合における相対強度関数および酸濃度に対する補正係数を求め、さらにこれらの値をパラメータとして組込んだ ICP 分析データ用の解析ソフト ANDIS (ANalitical and DIStribution data processing) および ANEL (ANalytical and ELution data processing) を開発した。これらの解析ソフトは、陰イオン交換の分配係数および溶離曲線を求める際に有用であり、事実 ICP-AES 実験での迅速な分析データ処理が達成された^[14]。

4. 結 言

ICP 分析値（測定した遷移金属元素の発光スペクトル強度）に対する分析試料溶液の酸濃度の影響を明らかにした。またその影響の仕方は ICP-AES 装置によっても異なり、例えば試料溶液導入システム（送液ポンプ方式、吸入方式等）や発光スペクトルの測光システム（アキシヤル・ビュー方式、ラジアル・ビュー方式等）などに依存することを示した。

試料溶液導入系に吸入法を採用している ICP-AES 装置の場合、塩酸濃度の増加に伴いスペクトル相対強度は全般に低下した。これは塩酸濃度増に伴う粘性増加によりプラズマへの試料溶液供給量が低下したためと考えられる。一方、送液ポンプを使用し試料溶液供給量を一定に制御している ICP-AES 装置の場合、粘性増加の影響は小さく、逆に酸濃度の増加に伴い酸の中濃度域でスペクトル相対強度が大きくなる傾向が観察された。このスペクトル強度の増加に関しては、塩酸などがプラズマ高温内に供給された際に解離され、プラズマ内に水素原子濃度が増加し、この活性水素が分析元素の励起を促進したことが一因と推測された。

ICP-AES の試料溶液作製時に採用されるマトリックス(溶媒組成)の整合化や内標準元素の添加などに比べ、スペクトル強度に対する補正係数の利用は、塩酸濃度の相違に伴う影響を取除くのにより簡便である。しかし、この方法を活用するには、噴霧室の状況が余り変化せず、相対強度関数を決定した時と同じ分析条件に保つ必要がある。また、ICP-AES 分析時において、一回の測定毎に試料供給系の塩酸洗浄を行う必要がある。

謝辞 ICP 発効分光分析に際し多大な御協力を賜った、当所技術部の伊藤良雅氏、天満元昭氏、坂田和夫氏に御礼申し上げます。

文 献

- [1] Boss, C. B.; Fredeen, K. J. : *Concepts, Instruments and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd ed., Perkin Elmer Corp. Norwalk, CT, USA, (1997).
- [2] 不破敬一郎, 原口紘丞 編 : ICP 発光分析, 南江堂, (1980).
- [3] Hasegawa, T.; Haraguchi, H. : *Fundamental Properties of Inductively Coupled Plasma, Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, ed. by A. Monster and D.W. Golightly, 2nd ed, VCH Publishers, New York, (1992).
- [4] Koirtyoam, S. R.; Jones, J. S.; Jester, C. P.; Yates, D. A. : *Spectrochim. Acta*, **36B** (1981), 49-59.
- [5] Brower, R. F.; Boom, A. W. : *Anal. Chem.* **56A** (1984), 786-798.
- [6] Boumans, P.W.J.M.: *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford, New York, (1984).
- [7] 高田九二雄, 庄子勉, 壇崎祐悦 : 東北大学金研技術研究報告, 13 号(1989), 69-72.

- [8] Weast, R.C.; M.J. Astle, M. J., eds. : *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA, (1982).
- [9] Fauchais, P.; Boulos, M.; Pfender, P.: *Plasma Technology in Metallurgical Processing*, ed by Feinman, J., Iron and Steel Society, Inc., Warrenda, PA, (1987), 11-26.
- [10] 早川保昌, 松本修 : プラズマ化学とその応用, 裳華房, (1971).
- [11] 三村耕司, 斎藤浩一, 一色実 : 日本金属学会誌, **63** (1999), 1181-1190.
- [12] Mimura, K.; Lee, S.W.; Isshiki, M. : *J. Alloys and Compounds*, **221** (1995), 267-273.
- [13] Perry, R. H. : *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., ed. by D.W. Green, McGraw-Hill, New York, Tokyo, (1997), 2-76, 2-84.
- [14] Kekesi, T.; Mimura, K.; Isshiki, M. : submitted to *Metal. Mater. Trans. B*.