

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 半導体計測システム

September 1998 ■ No.17

ICP 発光分析における基本技術 —物理干渉の原因と対応—

Basic Technologies in ICP Atomic Emission
Spectrometry

—Causes of physical and spectro interference
and the measures required to eliminate them—

大道寺 英弘

Hidehiro DAIDOUJI

(Pages 59—64)

株式会社 堀場製作所

ICP 発光分析における基本技術

-- 物理干渉と分光干渉の原因と対応 --

*Basic Technologies in ICP Atomic Emission Spectrometry**– Causes of physical and spectro interference and the measures required to eliminate them –*

大道寺英弘

要旨

ICP 発光分析装置は多くの分野において広く使われている。ICP で測定しようとする、必ず ICP 発光分析に共通の干渉の問題が付きまとう。ここでは、物理干渉、分光干渉について述べると共にこれらの内容と干渉の除去方法について述べ、より正確な ICP 発光分析を行うための指針を提供する。

Abstract

ICP atomic emission spectrometry have been extensively used in a variety of fields. Any attempt to use ICPs for measurement always involves interference problems common to ICP atomic emission spectrometry. This paper details physical and spectro interference and the methods required to eliminate them, thereby providing guidelines for more accurate ICP atomic emission spectrometry.

1. はじめに

誘導結合プラズマ発光分析(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry:ICP-AES)は、広い分野で使われている。電子材料、鉄鋼、ポリマー、石油、非鉄金属、セラミックス、セメントの様な材料から生体、食品、水、など性質の異なる多種多様の試料に対し、それぞれの試料に適した前処理を行い、測定条件を設定しなければならない。ここでは、前処理については割愛させていただき、種々の試料の性状に共通し、装置側でできる事を中心にICP発光分析でおこりうる干渉の問題と精度、正確度を高めるための測定技術について述べる。

2. 干渉

ICP発光法では、物理干渉、イオン化干渉、化学干渉、分光干渉の4種類の干渉影響が生じる可能性がある。これ等の干渉は必ずおこるものではないが、試料分解の時に使う酸の種類や濃度、あるいは微量分析をおこなう時の主成分の濃度やその種類を考えの中に入れて分析法を組み立てなければならない。これを忘れると、起こらなくても良い干渉もおこり大きな誤差をまねくことになる。

図1にICP分析装置システムと、そこでおこる可能

性のある干渉を示した。プラズマ中でおこるイオン化干渉はアルカリ元素間相互でおこるが、他の元素に対しては見られない。また、化学干渉はプラズマ温度が7000～8000Kと高く、その温度下では化学種の再結合はほとんど生じないため、化学干渉を考える必要はない。しかし、最近多くのメーカーで採用し始めているが、プラズマの軸方向の観測を行うようになれば、プラズマの低温部も測定するため、この問題がでてくる可能性がある。

図1にICP装置システムと発生する干渉の種類を示す。

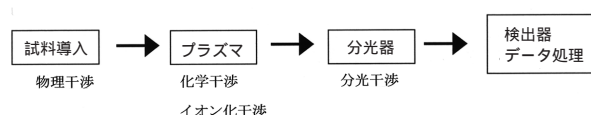


図1 ICP装置システムと発生する干渉の種類
ICP equipment system and the types of interference generated

4つの干渉のうち日常的な測定で問題になるのは物理干渉と分光干渉である。ここでは物理干渉、分光干渉について述べる。

3. 物理干渉

3.1 物理干渉とは

物理干渉とは、物理的因子が原因で発光強度に変動が生じる干渉のことである。

ICP 発光法は水溶液を霧状にしてプラズマへ送って測定するが、霧にする際、ネブライザーの細い管(数 + μm)を通過させ、霧を発生させる。この時に、酸濃度や塩濃度の変化により水溶液の流速や粒子径が変わる。発生した霧粒子の全量がプラズマに入るわけだけでなく、こまかい粒子のみ(約5%)が入るので、粒子径がプラズマへの導入効率を決める一つの因子となる。

粒子径 d_0 (μm) は、次の式で求められる¹⁻⁴⁾。

$$d_0 = 585/(u-v) \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{0.5} + 597 \left\{ \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{0.5} \right\}^{0.45} \left[10^3 Q_l / Q_g \right]^{1.5}$$

ここで u : ガス流速(m/s), v : 溶液の流速(m/s), σ : 溶液の表面張力(dyn/cm), ρ : 溶液密度(g/cm³), η : 溶液粘度(g/cm·s), Q_l, Q_g : 溶液及びガス流量(cm³/min)である。今、ネブライザーガスの流速を一定にすると、粒子径 d_0 は溶液の表面張力, 溶液密度, 溶液粘度, 溶液の流速や流量のパラメータなどに支配される。さらに、溶液の流速や流量も表面張力, 密度, 粘度の関数である。

図 2 (a) に酸濃度の違いによって生じる Fe 238.20nm の発光強度の変化を示す。

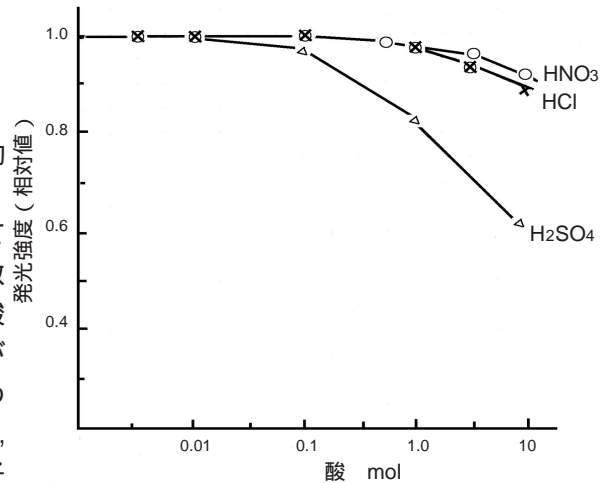
酸の種類や濃度が変わると密度, 粘度, 表面張力が変わり、溶液の流速, 流量が減少するため試料導入量が減少する。

酸濃度の違いにより粒子径が大きくなりプラズマへ到達する試料量が減少する。

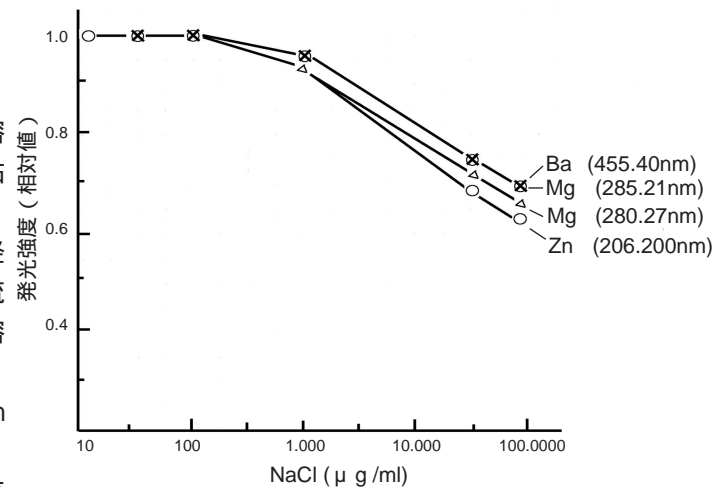
図 2 (b) の NaCl の場合についても同じことが言える。なお、元素や原子種によってその影響の割合が少し異なるが、これは各元素や原子種のそれぞれの励起エネルギーやイオン化エネルギーの違いに起因している。

3.2 干渉の除去

固体試料を分析しようとする時、予測できる物理干渉の原因は二つ考えられる。一つは、試料を溶液化するための薬品によるもの、二つ目は試料中に含まれる主成分元素によるものである。酸の影響を取り除くためには、試料を分解できるもので、できる限り干渉の少ない酸の種類を選ぶとともに、最終的な酸濃度を考えて必要最小限の量(一般的には 0.2 ~ 0.5M の溶液とする)を加える。塩酸, 硝酸では、質量濃度 0.5M



(a) 酸の干渉 (Fe at 238.204nm)
Interference for acids



(b) 酸と NaCl 干渉
Interference for NaCl

図 2 酸と NaCl の干渉 (JY-388 シーケンシャル装置により測定)
Interference with acid and NaCl
(Measured by use of the JY-388 sequential analyzer)

以下では干渉が見られないので希釈したり、蒸発させたりして 0.5M 以下にすることが望ましい。しかしながら、試料によっては、加水分解がおこるのを防ぐために、高い酸濃度にしなければならない事もある。また、試料をアルカリで融解する場合には塩濃度が高くなるため図 2 (b) のように発光強度が低下する。測定元素の濃度が数十 ppm と比較的高い場合には試料を希釈できるので、溶液中マトリックス濃度もあまり高くない場合が多く、この場合には干渉は無視できる。

しかしながら、ICP 発光分析で測定する場合、試料中なるべく多くの元素を、微量からマクロ量までシーケンシャル、あるいは同時に測定することが多く、主成分による干渉を逃れられないことが多い。

そこで、これらの干渉による影響を考慮して、精度の高い分析をおこなうために次の方法が、単独あるいは組合せて使われる。

(1)ペリスタリックポンプによる試料導入

溶液の自然吸込みの場合、吸込み量の減少、粒子径が大きくなるという二つの因子が測定精度に影響する。ペリスタリックポンプを使って強制的に送ると、粘性、密度が少し位変化しても溶液の送り量をほぼ一定に保つことができるので、酸濃度、塩濃度による干渉の程度を小さくすることができる。

(2)マトリックス・マッチング

酸や塩の干渉を標準溶液の方にもあらかじめ与え、その検量線で試料の分析をおこなう。例えばスズを主成分とする試料では、HCl濃度が薄すぎるとスズが加水分解して沈殿を作るので、HCl 2 ~ 3Mにする。但し、この場合、スズによる干渉、HClによる干渉があるので、標準にも同量のスズとHClを加えた標準試料で作成した検量線で測定すると、より正確度の高い分析ができる。

(3)内標準法

試料中に含まれていない元素の一定濃度を標準溶液と試料溶液に加え、目的元素と内標準元素を同時に測定し、得られた目的元素の強度(Is)を内標準元素の強度(Iin)で割り算することにより干渉を補正できる。これは、酸濃度や塩濃度が高くなって発光強度が低下しても、その低下の割合が目的元素、内標準元素いずれもが同じ程度だからである。

この方法は、未知試料でマトリックス元素がわからない場合、マトリックスがわかっても試料ごとにその組成が一定しない場合、加える試薬に不純物が多くマトリックス・マッチングができない場合など広く使われる。また、内標準法はプラズマのゆらぎなどもキャンセルできるので、測定精度は向上する。表1に鉄合金中のリンの安定度テストのデータを示した。内標準元素はY(10ppm)を使用した。通常、内標準元素にYが多く使われるが、Sr, Ba, Biなども使われることがある。

表1 鉄合金中のリンの安定度テスト結果
The results of stability test for phosphorus in iron alloys

経過時間 (m)	1回目 (ppm)	2回目 (ppm)	3回目 (ppm)
0	1.033	1.035	1.027
10	1.035	1.037	1.025
20	1.035	1.037	1.027
30	1.037	1.035	1.023
40	1.036	1.035	1.026
50	1.034	1.336	1.028
60	1.037	1.034	1.025
平均値 (ppm)	1.035	1.035	1.026
相対標準偏差 (%)	0.13	0.10	0.15

使用波長：178.229nm, 内標準元素：10ppm

表1にISA社のICP発光分析装置JY-138シーケンシャル装置を使って鉄合金中のリンの安定度をテストした結果を示す。

(4)標準添加法

マトリックスによる干渉が大きいが、目的元素の濃度が低くあまり希釈できない場合などに使われる。試料溶液を数点とり、それに一定な割合で標準溶液を加えたものを測定し、その検量線の傾きから目的元素の濃度を求める。ICP発光法は検量線の直線領域が10°と広いので比較的正確度の高い分析値が得られるが、試料一つずつの測定なので時間がかかる。さらに、試料ごとにこの操作を繰り返す必要があるため測定時間が長くなる欠点がある。

(5)その他の方法

マトリックス元素や塩を取り除いて測定すれば、その操作に時間がかかるが、正確度の高い分析が可能である。目的元素をマトリックスから分離する方法として共沈、イオン交換、溶媒抽出が使われる。ここでは、文献のみをあげておく^{5,6)}。

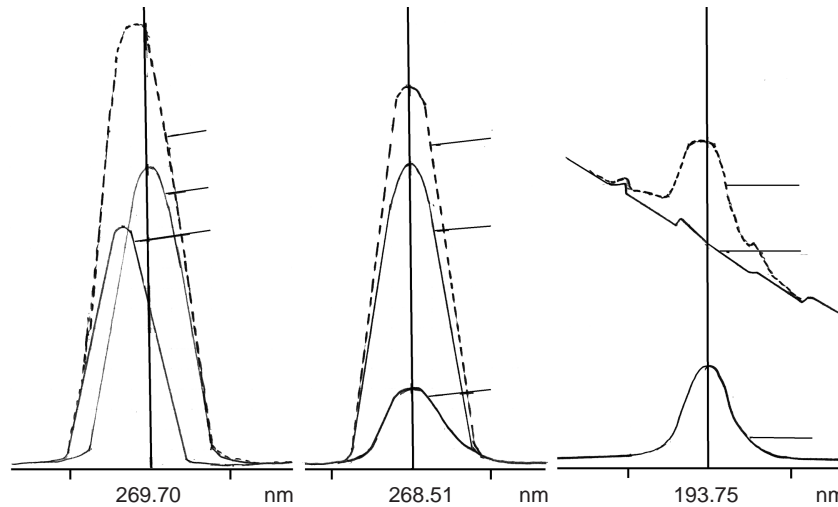
4.分光干渉

4.1 分光干渉とは

目的とする元素のスペクトルを測定しようとするときに、他の成分のスペクトルが重なる現象を言う。ICPで得られる他の成分スペクトルには、試料中に存在する他の元素のスペクトル、あるいはプラズマを形成しているArのスペクトルや水によるOHのバンドスペクトルであったり、大気から入る窒素に起因するNOやNO₂のスペクトルであったりする。また、有機物がICPに入るとC₂やCNのバンドスペクトルがあらわれる。

スペクトル線の数をMITの波長表⁷⁾で調べてみるとFeで6000本、NbやWでそれぞれ4000本、希土類で1元素2000~4000本と多く、その他の元素についても1元素あたり1000本前後存在する。その線数は160~800nmの間に約120000本存在し、そのほとんどが160~450nmの間にひしめいている。そこで当然ながら、測定しようとする目的元素のスペクトル線に近接するスペクトル線が多数存在することになる。試料中の他の元素からでてくるスペクトル線が目的元素のスペクトル線と重なる場合には、干渉となり分析値を真値より高くする。

図3に分光干渉の例を示した。(a),(b)は鉄鋼中のNb,Taの例で、Feのスペクトル線が



(a) Nb 269.706nm に対する Fe の干渉 (b) Ta 268.517nm に対する Fe の干渉 (c) As 193.759nm に対する Al の干渉
 Interference of Fe at 269.706nm of Nb Interference of Fe 268.517nm of Ta Interference of Al at 193.759nm of As

図3 分光干渉 (JY-138 シーケンシャル装置により測定)

Spectroic interference (Measured by use of the JY-138 sequential analyzer)

共存元素, 目的元素, 共存元素を含んだ目的元素

Coexistent elements, Target elements, Target elements containing coexistent elements

Nb, Taのスペクトルに重なりを示している。NbのスペクトルはFeのスペクトルからわずかに離れた位置に存在するが(a), TaとFeのスペクトルは完全に重なり(b)このスペクトルを見ただけではFeのスペクトルとはわからないので注意が必要である。(c)はAlの強いスペクトル線がAsの短波長側にあり, Alのスペクトルのすそと重なった例である。

4.2 干渉スペクトルの分離と補正

(1)分析線の選択

分光干渉を避ける最大の方法は, 高分解能分光器を使ってスペクトルをできる限り分離することである。それぞれの測定スペクトル線において複雑なマトリックスを持った試料の場合でも, 分解能をあげておけば分光干渉のないスペクトル線を選びだすことが可能になる。

図4にJY社の高分解能分光器(分解能0.005nm)で測定したPの213.618nmと0.01nm離れたCuのスペクトル線を示した。0.01nm程度まで近接するスペクトル線をもつ共存元素が存在しても分光干渉を受けないで分析が可能である。このように, 正確度が高く, 高精度なICP発光分析を行うさいには, 波長表を使って感度の良い順に試料のスペクトル線プロファイルを測定し, 干渉のないスペクトル線を選ぶことが必要である。

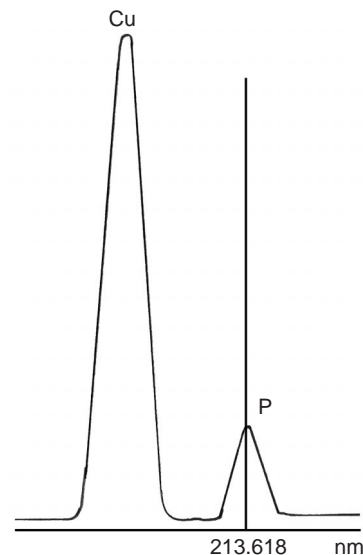


図4 リンの213.618nmに近接する銅の213.608nmの分離 (JY-388 シーケンシャル装置により測定)
 Separation of copper 213,608nm in vicinity of phosphorus 213,618nm (measured by use of the JY-388 sequential analyzer)

(2)バックグラウンド補正

プラズマを蒸成しているArの多価イオンが中性原子にもどる時に放出するスペクトルは、紫外・可視領域に連続したバックグラウンド・スペクトルとなって現れる。試料溶液を入れて得られる各元素の線スペクトルはこの上に乗っている。高濃度のマトリックス塩がプラズマに入ると、このバックグラウンドの強度が変化するため、バックグラウンドの補正をおこなう必要がでてくる。それは通常、目的スペクトルをはずした短波長側あるいは長波長側のいずれかの1点でおこなう。図3(c)の例ではバックグラウンド強度が一定していないが、目的とするスペクトルの中心のバックグラウンド強度を得る必要があるため、中心波長をはさんだ2点で補正するのが一般的である。ただし、どの位置を設定するかで補正が不完全であったり、過補正であったりすることがあるので注意しなければならない。図5に自動バックグラウンド補正の例を示した。この補正は図3(c)の試料について行ったもので、今まで述べてきたような1点または2点のバックグラウンド補正でなく、高次関数による補正であるため実際のバックグラウンドにきわめて近い補正ができる。

(3)干渉の補正

スペクトルの重なりのあるスペクトル線を使って測定しなければならない時にも、干渉の補正を行うことができる。まず、目的とする元素のスペクトル線において一定濃度の干渉元素の強度を測定し干渉元素の検量線を作成しておく。一方次に、通常の方法で試

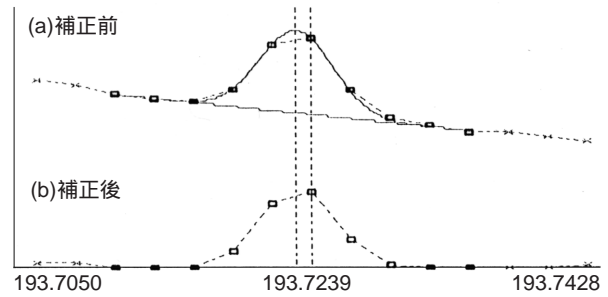


図5 Alマトリックス中のAs 1ppmの分析における自動バックグラウンド補正 (JY-388シーケンシャル装置により測定) Automatic background correction on analysis of 1ppm As in Al matrix (measured by use of the JY-388 sequential analyzer)

料中の干渉元素の濃度を求め、その濃度を先程作成した検量線の式に入れて強度(補正值)をだし、目的とする元素の強度から補正值を差し引いて求める。

(4)干渉元素や塩の分離

スペクトル線の多いNbやW中の微量不純物を測定しようとするとき分光干渉から逃れられず、3.2章(5)に述べたように、目的元素から主成分を分離して測定する必要もでてくる。イオン交換分離法や溶媒抽出法が多く用いられる。特定の元素について言うと、例えば、As, Se, Sb, Snを還元し、試料溶液から水素化物AsH₃, H₂Se, SbH₃, SnH₄として他の塩から分離できるものもある。図6にAs,とSeプロファイルを示した。

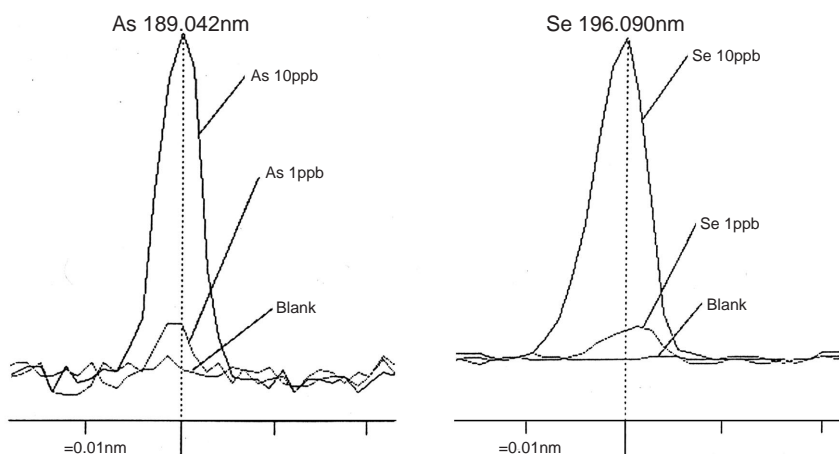


図6 ひ素とセレンの水素化物による分析 Analysis of arsenic and selenium with hydric technic

5 .おわりに

分析するということは、まずはじめに試料があり、それをどのような手法を使って明らかにできるかということである。

定量分析ということだけをとっても単純ではなく、多くの分析技術者は、干渉をおさえながら、どのようにしたら正確と見なされる値を再現よく測定できるかということで頭をなやますのである。測定者は決して試料を選べないのである。たとえ、1点の試料でも試料の顔を見て、その性質を思い描き分析の方法を組み立てる。その楽しさは何とも言えないものがある。分析結果が予想通りになった時のそのうれしさは、分析者でなければ味わえないものがある。本稿が多くの分析技術者に少しでもお役に立てれば望外の幸せである。

文献

- 1) 抜山四郎, 棚沢奏, 日本機械学論文集, 5, 18, 63, 68(1939)
- 2) 久保田正明, プラズマスペクトロスコーピー-2, 1(1982)
- 3) 宮崎 章, 溶液試料の発光分光分析, p68, 学会出版センター
- 4) 原口 紘无, ICP 発光分析, 1989, 講談社
- 5) 赤岩英夫, 抽出分離分析法, 講談社
- 6) 大道寺英弘, ファーネス原子吸光分析, p71 ~ 73, p143, 学会出版センター
- 7) G.EORGE, R.Harrison, Wavelength Tables, John.Wiley and Sons Inc, Newyork



大道寺英弘
Hidehiro DAIDOUJI

国際営業部
シニアマネージャー

