

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

1. はじめに

分光分析の始まりは、1666年にニュートンがプリズムを用いて太陽光を波長ごとに分散したことが最初であると言われている。それから、1860年に入ると、BunsenとKirchhoffにより、炎の中で発光する光は元素固有のスペクトルを持つということが発見された(炎色反応)。つまり、この線スペクトルを観測することにより元素の存在を特定することができるようになった。それにより、1955年には原子吸光分析法、1965年にはICP発光分光分析法が創始され、現在では、これらの分析法が機器分析法の中心的な手法として君臨するようになった。

ICP発光分光分析装置(Inductivity coupled plasma atomic/optical emission spectrometry = ICP-AES/OES)は、7000～10000Kのアルゴンプラズマを発光光源として使用し、霧状にした溶液サンプルをプラズマに導入することで元素固有のスペクトルを発光させ、これらのスペクトル(光の波長)から元素の存在を明らかに(定性)し、光の発光強度から元素の濃度を求める(定量)。また、高性能な回折格子(グレーティング)を用いることにより、光源から得られたスペクトルを高分解能に分離することで、およそ75種類の元素を迅速に測定することができる。

ICP発光分光分析装置は、シーケンシャルタイプとマルチタイプの2種に大別することができる。シーケンシャルタイプは、逐次的に回折格子を駆動(回転)することにより、分光された特定のスペクトルのみを逐次検出器へ導く方式で、一般的に分解能が高く、感度が良いが、測定スピードはマルチタイプと比較するとやや遅る。一方、マルチタイプは、測定対象範囲の波長域のスペクトルを同時に検出することができるので、測定スピードが速い。また、クロマトなどのように測定元素の時間的変化を追跡する時などに有効である。

本稿では、マトリックスを高分解能かつ高感度に測定することができるシーケンシャルICP発光分光分析装置を中心に基本的な原理と構成、各種干渉の影響などについて紹介する。

2. ICP 発光分光分析装置

ICP発光分光分析装置は、サンプルを効率よくプラズマへ導入するための試料導入部、サンプルに含まれる成分を原子化もしくはイオン化し励起するための発光部(プラズマ光源)、プラズマ内で発光した光を分光し検出して電気信号に変換する分光測光部、この電気信号をデータごとに処理するデータ処理システム、そして装置全体を制御する制御システムから構成されている。(図1参照)

2-1. 試料導入部

試料導入部は、溶液サンプルを自然吸引によりまたはポンプを使用し、ネブライザー(霧吹き)によりチャンバ内に噴霧し、霧状になったサンプルの一部をドーナツ構造のプラズマ内部に導入する。

サンプル溶液はおおよそ1ml/minの割合でチャンバ内に噴霧され、その内の5%程度がプラズマ内部へ導かれ、それ以外はドレインとして排出される。ネブライザー、チャンバは、サンプルの性状により適宜、最適なものを使用する必要がある。一般的に環境水、工場排水などマトリックス成分をあまり多く含まないサンプルに対しては、内径の小さな同軸ネブライザーとサイクロンチャンバの組み合わせが使用される。高濃度のマトリックス成分がサンプル中に共存するような場合には、内径の小さな同軸ネブライザーでは、サンプルの粘性などにより噴霧量が落ち込むだけでなくネブライザーのキャピラリー内に目詰まりを起こすケースもある。その場合、キャピラリー内径の大きな同軸ネブライザーやクロスフローネブライザーを使用することで、安定したサンプル導入をおこなうことができる。また、この場合には、スコットチャンバとの組み合わせで使用するケースが多い。

また、サンプル中に数%以上の塩類を含む場合、ネブライザーの先に塩が析出し、噴霧流量が落ちることがある。ネブライザー先端は、高圧かつ高速で乾燥したアルゴンガスが常に流れているため、試料溶液の溶

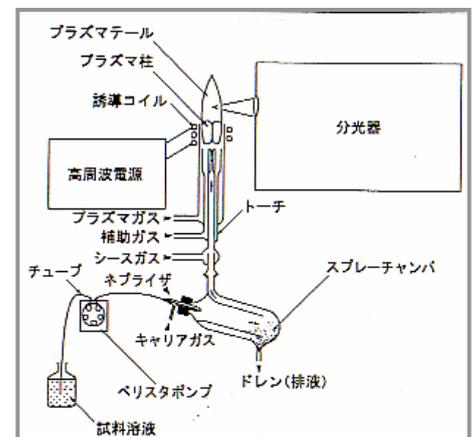


図1 ICP-OES装置構成

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

媒の蒸発が進行する。そのため、溶液中に溶解していた塩が、ネブライザー先端に析出することが多々ある。そのような場合には、アルゴン加湿器を使用すると塩の析出を防ぐことができる。アルゴン加湿器は、アルゴンガスを水中に導き、水でバブリングし加湿する。このガスを噴霧ガスに使用することで、塩の析出を防ぐことができる。

その他のサンプル導入系としては、還元剤を試料溶液に添加して水素化物あるいは金属蒸気を生成させ、チャンバ内で気体と液体の分離をし、プラズマ内にガス成分のみを直接導入する水素化物発生の方法がある。これは、ヒ素、セレン、アンチモン、ビスマス、水銀などの元素などに使用でき 5～10 倍感度を上げることができる。さらに固体試料を直接測定する方法として、スパークアブレーション、レーザーアブレーション法などがある。

2 - 2 . 発光部

2 - 2 - 1 . プラズマの生成

プラズマとは、プラスの原子と電子(マイナス)がバラバラの状態であらゆる狭い空間に同じ密度で存在している状態(電荷が0)のことを言う。ICP 発光分光分析装置は、三重管構造の石英製トーチの外側にあるコイルに高周波を誘導し発生させた電磁場に電子を印加することにより、電子がアルゴンに衝突して、アルゴンがイオン化することでプラズマを形成している。

高周波電源には、27.12MHz または 40.68MHz の高周波が利用され、1～2kW 程度の電力が常にプラズマに供給されている。プラズマ内にサンプルのミストを入れると、プラズマのインピーダンスが変化して不安定な状態となり、安定したプラズマを形成することが困難となる。そのため、高周波の反射波を常にモニターし最適な条件で自動的にマッチングすることで、高周波出力の変動を 1% 以下に抑える機構を備えている。

2 - 2 - 2 . プラズマの構造

ICP プラズマの最大の特徴と言え、プラズマがドーナツ構造をしていることである。このことは、プラズマの中心部分の温度が低く、周りが 6000～10000K の温度であることから容易に理解できる。つまり、プラズマの電流密度は高周波コイルに近い位置ほど高くなる。これは、高周波の表皮効果と呼ばれている。(図 2 参照)

ICP プラズマのドーナツ構造は、サンプルを導入するのに適した構造で、比較的温度の低い部分よりサンプルが導入される。これにより、サンプルの外方向への拡散がほとんどなく、効率よく原子化された粒子が高温度で励起発光するため、原子密度の高い測定が可能となる。また、ドーナツ構造は、プラズマ内部で発光した光が周りの冷たい原子によって吸収を受けると言う自己吸収現象が起こりにくくなる。そのため、ICP 発光分光分析装置は検量線のダイナミックレンジが 10^6 と広く、ppb～%オーダーまでの濃度範囲で精度よく分析することができる。

ICP プラズマを生成しているアルゴンガスは、三重管の石英トーチの各層から供給される。次にそれぞれのガスの役割について整理する。

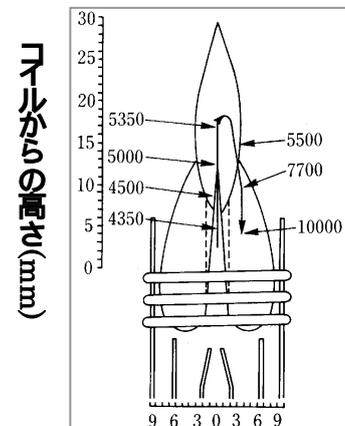
1) プラズマガス

三重管の石英トーチの最も外側を流れるガスで、石英管を冷却する目的があり、クーラントガス(冷却ガス)とも言われる。ガス流量は、10～20L/min と速く、コイル上 20mm 程度の高さまでアルゴンガスのカーテンで覆われるためにプラズマの中心部が空気から遮断されている。

2) 補助ガス

三重管の石英トーチの中間を流れるガスで、プラズマをトーチ上部より浮かせる働きがあり、中間ガスと呼ばれることもある。通常は 0.1～1L/min と少量のガスで使用する。高塩濃度のサンプルや有機溶媒を使用する場合には、トーチ内管上部に塩や煤(炭素)が析出して、目詰まりを起こしプラズマが消灯することもあるため、補助ガスをやや多めに流す方がよい。

3) キャリアガス



中心からの距離(mm)

図2 ICPの概略 温度分布
(温度の単位:K)

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

三重管の石英トーチの最も内側を流れるガスで、ネブライザーにより噴霧されたエアロゾルをプラズマ内へ導くためのガスである。キャリアガス流量(圧力)は、プラズマの安定性に寄与するし、装置感度、繰り返し再現性などの分析精度に大きな影響を与えるため、各元素、波長により最適な流量に設定することが望ましい。

2 - 2 - 3. プラズマの励起機構とその特性
ネブライザーにより噴霧されたエアロゾルがプラズマ内に導入されると、プラズマ内部の熱伝導、滞留、熱放射(熱輻射)によって、サンプルは脱溶媒、解離、原子化、或いはイオン化される。これらの原子またはイオンはアルゴンプラズマからエネルギーを得て、基底状態から励起状態へと励起される。励起状態は高いエネルギー準位の不安定な状態であるために、瞬時にスペクトル発光として余分なエネルギーを放出し基底状態へと戻る。ICP 発光分光分析では、このスペクトルの発光線を検出することで、定性、定量分析をおこなっている。(図3参照)

発光スペクトルは、高いエネルギー順位 n にある原子(励起状態)が低いエネルギー順位 m (基底状態)に遷移する際に放出される光のエネルギーとして観測される。このとき、励起状態 n から基底状態 m へ遷移する原子の数は、遷移確率 A_{nm} に比例する。また、光源が熱平衡にあるとき測定系の単位体積あたりの全原子数(原子密度)はボルツマン分布則に従う。励起状態および基底状態にある原子数をそれぞれ N_n , N_m とすると、その分布はボルツマン分布として以下の式(1)で表される。

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left(-\frac{E_n - E_m}{kT} \right) \quad (1)$$

g_n/g_m : n から m へ落ちる統計的多重率
 E_n : 励起エネルギー (E_1 励起状態 - E_0 基底状態)
 k : ボルツマン定数
 T : 絶対温度

このとき、励起状態 n から基底状態 m への遷移に伴うスペクトル線の発光を考えるとその発光強度 I_{nm} は以下の式(2)で表される。ここで、 N は測定系の全原子数(原子密度)、 c は光の速度、 h はプランク定数を意味する。

$$\begin{aligned} I_{nm} &= A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot N_n \\ &= A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot N \cdot c \frac{g_n}{g_m} \exp \left(-\frac{E_n - E_m}{kT} \right) \quad (2) \end{aligned}$$

また、この式は、原子、イオンそれぞれで成立するため、原子スペクトル(原子線; 原子の励起状態から基底状態への遷移により、発光されるスペクトル)、イオンスペクトル(イオン線; イオンの励起状態から基底状態への遷移により、発光されるスペクトル)が存在する。その存在比率は、Saha の式(3)で表され、イオン化率は光源の温度と電子密度に依存することが分かる。

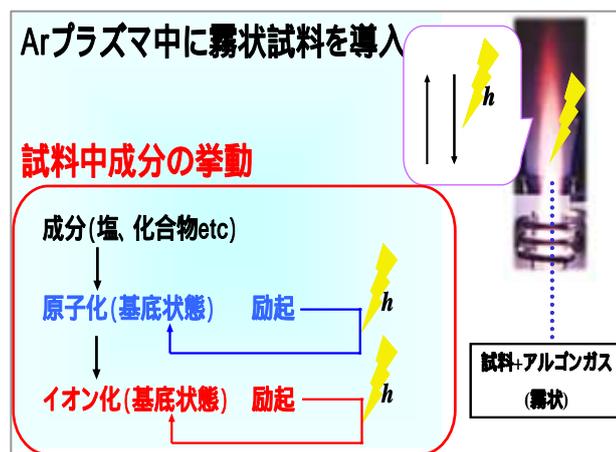


図3 発光原理

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

$$S_j = \frac{n_i \cdot n_e}{n_a} = \frac{(2 \cdot m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2Z_i}{Z_a} \exp^{-V/kT} \quad (3)$$

- S_j : 成分jのイオン化の割合
 n_a, n_i : 成分jの原子密度とイオン密度
 n_e : 電子密度
 Z_a, Z_i : 成分jの原子およびイオンの分配係数
 V : j原子のイオン化エネルギー

アルゴンプラズマを光源とする ICP 中では、多くの元素において中性原子線よりもイオン線の発光強度が大きい。Saha の式からもわかるように原子密度に対するイオン密度、電子密度の割合は、プラズマの絶対温度が高ければ大きく、元素のイオン化エネルギーが小さいほど大きくなる。アルゴンプラズマにおけるアルゴンの励起エネルギーは、11.5eV 程度であるが、その励起エネルギーよりも小さいエネルギーを持つ原子では、そのほとんどが励起される。また、同じようにアルゴンの励起エネルギーよりも小さいイオン化エネルギーを持つ原子は、そのほとんどがイオン化される。特にイオン化エネルギーの小さいアルカリ金属元素の場合、ICP 中では 99.9% 以上がイオン化している。

このように ICP で発光される原子線とイオン線のスペクトル強度は、アルゴンプラズマにおけるアルゴンの励起エネルギーとプラズマに入った元素の励起エネルギーおよびイオン化エネルギーとの関係から、イオン化平衡が保たれ、原子線とイオン線の相対強度は光源の絶対温度と電子密度に依存している。

プラズマ内の温度分布はラジアル(水平)、アキシャル(垂直)方向に広範囲な温度分布をもつ。その結果、異なる励起エネルギーを持つ原子線、イオン線とでは、プラズマ内での最適なスペクトル発光位置が異なってくる。つまりは、測定波長によりプラズマの最適な観測位置が異なるということになる。

プラズマの観測方法としては、ラジアル測光とアキシャル測光の 2 通りがある。ラジアル測光では、プラズマを横方向から観測し高温部分のみを観測する。そのため、自己吸収による検量線の曲がりがない。一方アキシャル測光では、プラズマを上部から観察する方式で、光を取り込むパスの長さが広いいため、原子密度が増え感度の向上が期待できる。しかし、プラズマの低温部から高温部を観測することになるため、低温部(観測位置付近)で自己吸収現象が起きる。共存マトリックスの多いサンプルを測定する場合には、ラジアル測光が優位と言える。

2 - 3 . 分光測光部

発光分光分析において最も重要なのが分光器である。分光器の役割は、発光部から放射された光の束を、回折現象を利用して線スペクトルに分け、特定のスペクトル線のみを選別して検出器に導くことにある。発光分光分析では、元素によっては 1 元素当たり数千本ものスペクトル線があるといわれる多くの元素の中から、1 本のスペクトル線を分離する能力(分解能)が最も重要である。そのため分光器の性能が ICP 発光分光分析装置の性能を決定すると言っても過言ではない。

2 - 3 - 1 . 分光器

分光器の性能は、一般的に分解能で表現される。分解能は、半値幅もしくは逆線分散により評価される。

半値幅とは、プロファイル測定により得られたスペクトルピークの強度が半分になった時の波長幅を言う。半値幅は小さいほどスペクトルがシャープになり他のスペクトル線と分離できるため、分解能が良いと言える。

一方、逆線分散とは、出射スリット上(出口側スリット)で波長がどれくらい分散しているかを示すもので、値が小さい程、分解能が良いことを意味する。以下の式により、逆線分散は求まる。

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta x} = \frac{d \cdot \cos\beta}{m \cdot f}$$

| | | |
|--------------------------|---|------------|
| $\Delta\lambda/\Delta x$ | : | 逆線分散 |
| d | : | 回折格子の溝間隔 |
| β | : | 出射角 |
| m | : | 回折次数 |
| f | : | モノメターの焦点距離 |

例えば、溝数 4800(本/mm) (このとき溝間隔は 1/4800)、焦点距離 1m、回折次数が 1、回折角が 60 度の分光器を使用した時、得られる逆線分散は、

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta x} = \frac{1/4800 \cdot \cos 60^\circ}{1 \cdot 1/1000} = 0.10 \times 10^{-6}$$

従って、0.1nm/mmとなる。これは出射スリット上で 1mm 離れた位置では、波長が 0.1nm 離れたスペクトルで表れることを意味する。

逆線分散の式から分解能の良い分光器は、回折格子の溝数が多く、焦点距離が長い程良いことになる。又、高次線程、分解能が良くなる。しかしながら、分解能が良くなっても感度が悪くなる場合がある。焦点距離が長くなるにつれて分光器が暗くなるので感度は低下する。また、高次光の波長を使用しても感度は悪くなることもある。分解能、感度のバランスで分光器は選択する必要がある。

2 - 3 - 2. 検出器

分光器内で回折格子により分光されたスペクトル線は、検出器へと導かれる。検出器には、光電子増倍管あるいは半導体検出器が利用される。光電子増倍管は、光電効果により、光を電気信号に変換して増幅することで高感度に検出する。そのため半導体検出器よりも感度は良いとされる。

半導体検出器は、分光された光束パターンを2次元像としてリアルタイムに検出することができる。また、多波長のスペクトルを同時に読み取ることが可能である。

一般的にシーケンシャルタイプには光電子増倍管が、マルチタイプには半導体検出器が使用される。

3. ICP 発光分析装置のアプリケーションについて

ICP 発光分析は、広範な濃度領域で多元素分析できることから様々な試料に利用されている。その適用範囲は広く、岩石、鉱石などの地球化学試料、河川水、大気、底質、排ガスなどの環境試料、鉄鋼、非鉄、セラミックス、電子材料などの工業材料分野そして食品や生体試料など多岐の分野にわたる。しかしながら、ICP 発光分析は溶液試料を主とするため、固体または気体試料については何らかの方法で溶液化しなければならない。以下に幾つかのアプリケーション事例を紹介する。

ICP 発光分光分析装置について

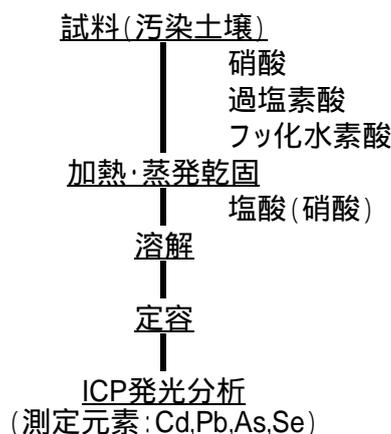
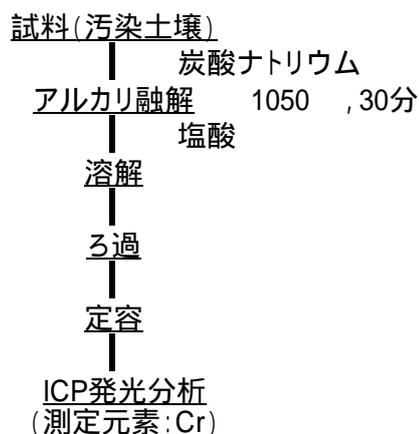
Application Flash

3 - 1 . 土壌 , 底質試料

ケイ酸塩を含む土壌や底質試料の分析には、酸分解や融剤を使用した融解法が使用される。ケイ素はフッ化水素酸で分解され加熱処理をすると揮散することから、土壌や底質試料の主成分であるシリカの定量は、フッ化水素酸処理前後の試料重量差から定量値を求める重量分析法で定量するのが主である。そのため ICP 発光分析法は、その他の含有成分測定に使用する。汚染土壌試料の分析例を以下に示した。

< アルカリ融解 - ICP発光分光分析法 >

< ふっ化水素酸分解 - ICP発光分光分析法 >



| 元素 | 汚染土壌認証標準物質 | |
|----|------------|-------------|
| | JSAC0463 | |
| | 分析値 (μg/g) | 認証値 (μg/g) |
| Cd | 149.2 | 146.8 ± 3.3 |
| Pb | 150.5 | 151.6 ± 5.4 |
| As | 139.0 | 137.6 ± 4.0 |
| Se | 144.5 | 141.5 ± 3.6 |
| Cr | 244.7 | 244 ± 10 |

3 - 2 . 鉄鋼・非鉄試料

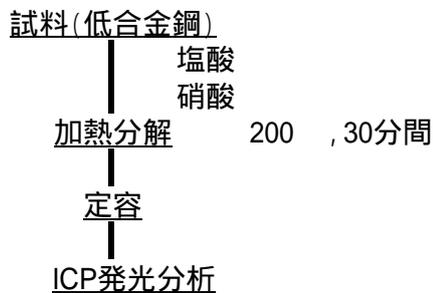
鉄鋼試料の種類には、銑鉄、炭素鋼、合金鋼などがあり、その分解には、塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、ふっ化水素酸、硫酸、リン酸などを単独もしくは混合して用いるのが一般的である。また、それらに過酸化水素を共存させて使用することもある。

非鉄金属試料の種類は非常に多く、試料の主成分元素および測定対象元素の化学的、物理的性質をよく理解し、最適な前処理方法と干渉影響を考慮した定量方法を選択することが重要である。試料の分解では、金属の標準電極電位が水素のそれよりも小さいとき、すなわちイオン化傾向が水素よりも大きい元素については、還元性の酸である塩酸や非酸化性の酸である希硫酸を用いて溶解する。逆にイオン化傾向が水素よりも小さい元素の分解には、酸化性の酸である硝酸、熱硫酸、王水などを使用する。ここでは、低合金鋼の分析例を以下に示した。

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

< 湿式酸分解 - ICP発光分光分析法 >



| 元素 | 低合金鋼認証標準物質 | |
|----|------------|---------|
| | 分析値 (%) | 認証値 (%) |
| Co | 0.061 | 0.063 |
| Cr | 17.7 | 17.6 |
| Mn | 0.83 | 0.81 |
| Mo | 2.46 | 2.43 |
| Ni | 9.89 | 9.48 |
| P | 0.021 | 0.020 |
| Si | 0.51 | 0.51 |

3 - 3 . セラミックス試料

セラミックス試料の分析は、原料の主成分ならびに%オーダーの不純物定量がほとんどであり、試料の分解には酸分解や融解法が使用される。また、ファインセラミックスでは、高純度原料中の ppm オーダーでの不純物定量が求められるため、前処理に使用する試薬や環境影響によるコンタミネーションを避ける方法として加圧分解容器を用いて密閉された加圧下で酸分解することが多い。ここではファインセラミックスの原料として用いられる炭化けい素微粉末中の環境影響成分の分析例を示した。

< 加圧酸分解 - ICP発光分光分析法 >



| 元素 | 分析値 (μg/g) | 炭化けい素試料 標準添加回収結果 | | |
|------|------------|------------------|----------|---------|
| | | 添加量 (μg) | 回収量 (μg) | 回収率 (%) |
| Cd | <0.4 | 50.0 | 48.8 | 97.5 |
| T-Cr | 17.6 | 50.0 | 47.1 | 94.2 |
| Sn | <2.8 | 50.0 | 50.7 | 101 |
| Sb | <5.4 | 50.0 | 51.5 | 103 |
| Be | <0.1 | 50.0 | 47.9 | 95.9 |
| Bi | <4.4 | 50.0 | 47.5 | 94.9 |
| Ni | 16.9 | 50.0 | 46.0 | 91.9 |
| Se | <4.0 | 50.0 | 48.1 | 96.3 |
| Pb | <4.4 | 50.0 | 51.0 | 102 |
| Hg | <1.2 | 50.0 | 44.5 | 88.9 |

4 . 各種干渉について(図 4 参照)

ICP 発光分光分析装置は、原子吸光光度計などの化学炎を使用する分析装置と比較するとかなり干渉の影響を受けにくい。しかしながら、装置性能の向上とともに、高マトリックス濃度のサンプルを導入するケースが多くなり、各種干渉による分析値への影響が生ずる。以下に主な干渉について説明する。

4 - 1 . 物理干渉

物理干渉は、サンプルの粘性、表面張力、密度などの物理的性質によりサンプルのプラズマへの導入効率が変化する現象を言う。物理干渉の影響度合いは、調製したサンプルに共存する酸そしてマトリックス成分の種類、濃度によって大きく異

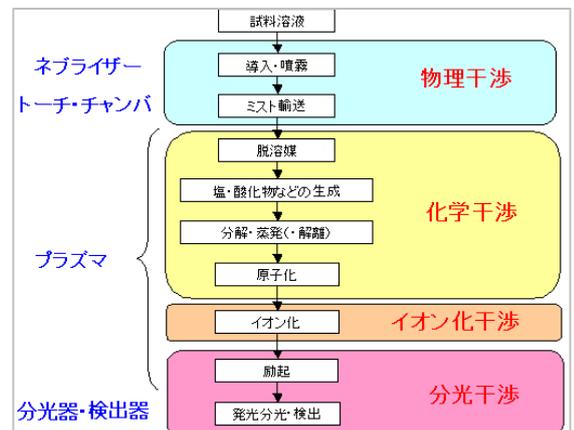


図4 干渉の種類

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

なる。一般的にはサンプル導入量が減少すると、それに伴い発光強度が低下する。

物理干渉を軽減するには、検量線作成用の標準液とサンプルの液性が一致するように、酸の種類、濃度、共存するマトリクス成分濃度を一致させるマトリクスマッチング法が有効である。また、内標準物質を測定元素と同時にモニターすることで、物理干渉の影響を補正することもできる。これを内標準補正法という。この方法はマトリクスマッチング法と比較して容易ではあるものの、測定波長と補正元素の励起エネルギー差が小さいことが前提となる。

4 - 2 . 化学干渉

化学干渉は、プラズマ中に入ったサンプルが脱溶媒から原子化までの過程で、難解離性化合物を形成することで、解離が困難となり、原子化効率が変わるために生じる干渉である。ICP 発光分光分析においてはプラズマ温度が高いために化学干渉の影響は小さい。

4 - 3 . イオン化干渉

イオン化干渉は、サンプル中にアルカリ金属などのイオン化されやすい金属が多く含まれたときに、プラズマ内の原子密度とイオン密度のバランス(イオン化平衡)が崩れる現象を言う。この影響を補正するためには、マトリクスマッチング法で分析を行うのが良い。内標準補正法では、測定波長の励起エネルギーに近い内標準元素を選択することで補正が可能となる。この場合、原子線での測定には原子線の内標準元素を、イオン線での測定の場合にはイオン線の内標準元素を選択すると良い。

イオン化干渉は、プラズマの観測位置によっても影響の割合が異なる。電子密度の高い部分、すなわち観測高さとして 15 ~ 20mm では、その影響が小さくなる。

4 - 4 . 分光干渉

分光干渉とは、共存成分の発光スペクトルと目的とするスペクトル線とが重なる現象をいう。これらの原因としては、以下に挙げられる。

他の元素の原子またはイオンのスペクトルによる発光線の重なり

分子発光スペクトル(分子バンド)による発光線の重なり

バックグラウンドレベルの変動

全ての発光スペクトルにおける迷光

上述のような分光干渉を補正するには、以下の方法がある。

高分解能な分光器を使用する

分光干渉の少ない分析線を選択する。

スリット幅を狭めることで分解能をあげる。

分光干渉の影響を計算式により差し引く

高濃度なマトリクス成分を含むサンプルを分析する場合には、プロファイルを測定し、分光干渉の影響がないことを確認して測定するのが良い。

5 . 定量方法

5 - 1 . 絶対検量線法

絶対検量線法は X 軸に濃度、Y 軸に発光強度をとり、既知濃度の標準液で検量線を作成し、サンプルを測定した時に得られる発光強度から濃度を算出する一般的な定量分析手法である。(図 5 参照)絶対検量線法は、検量線作成用標準液とサンプルとが適正にマトリクスマッチングされていることが前提となる。

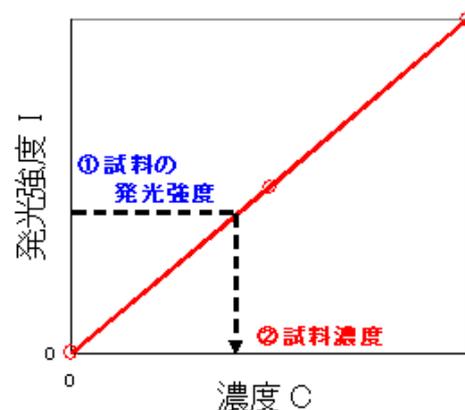


図5 絶対検量線法

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

5 - 2 . 内標準補正法

内標準補正法とは、X 軸に測定元素の濃度、Y 軸に測定元素と内標準元素の発光強度比をとり、検量線を作成し、サンプルを測定した時の測定元素と内標準元素との発光強度比から濃度を算出する手法である。(図 6 参照)内標準補正法は、物理干渉を補正するのに適した分析方法である。しかし、内標準元素の選択を誤ると定量値が大きく異なる可能性がある。以下に内標準元素を選択する際のポイントを挙げる。

- 発光強度が大きい
- ダイナミックレンジが大きい
- サンプル中に含まれない
- 分光干渉がない
- 測定元素と分光特性が似ている

分光特性が似ているというのは、測定元素と内標準元素の励起エネルギーに差が小さいこと、また可能な限り、原子線には原子線のイオン線にはイオン線の内標準元素を選択すること、などを意味する。

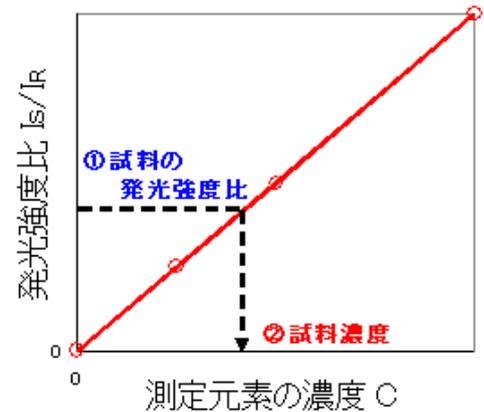


図6 内標準補正法

5 - 3 . 標準添加法

標準添加法は、サンプルを一定量ずつ分取して、これに濃度既知の標準溶液を段階的に添加し、X 軸に添加した標準溶液の濃度、Y 軸に発光強度をとり、検量線を作成する。この時のバックグラウンド等価濃度(BEC)が分取して調製したサンプル中の目的元素濃度となり、希釈倍率を換算することでサンプル中の濃度を算出する。(図 7 参照)この方法は、サンプル中共存マトリックスの組成、及びその影響がわからない場合などに有効な手法である。また、この方法は物理干渉、イオン化干渉の影響を補正できる点で優れている。

以下に標準添加法で分析する際のポイントを挙げる。

- バックグラウンド補正が正確(発光強度として0)に行われている
- 検量線に添加する標準物質の濃度レベルは、サンプルの測定元素濃度と同レベルにて調製する

バックグラウンド補正が適正に処理されていないと分析結果としては、プラス或いはマイナスの誤差を与えるので注意が必要である。

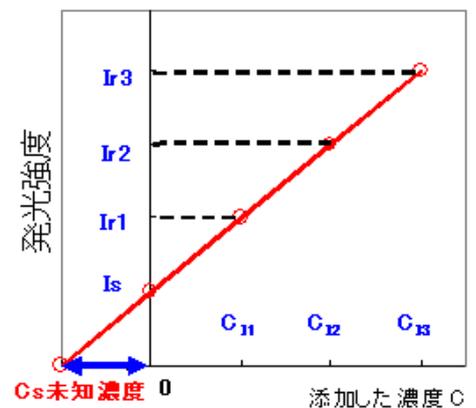


図7 標準添加法

6 . まとめ

ICP 発光分光分析装置は、サンプルごとに最適な分析条件が異なるため、前述したような最適な分析方法を選ぶだけでなく、以下の因子を最適化することで精度の良い分析が可能となる。

- 高周波出力
- 観測高さ(コイル上)
- アルゴンガス流量
- 分光器の分解能
- 試料噴霧量

全ての試料に対してオールマイティな分析条件はない。最適条件は、試料ごとに検討する必要がある。

ICP 発光分光分析装置について

Application Flash

ICP 発光分光分析装置は、世の中で使われるようになって 30 年経つ現在でもなお、社会的ニーズが高く、元素分析装置としての括弧たる地位を保持している。特に高濃度マトリックスを含むサンプルの分析に対して力を発揮する。そのために、めっき、鉄鋼、材料、化学、食品分野などでは、品質管理や工程管理の手法として広く利用されている。EU の RoHS 規制にもあるように、サプライヤーに対する品質要求は今後、一層厳しくなることが予想される。分析装置に対する理解を深めることは、正確な分析結果を得ることになり、製品の品質向上につながる。

7. 参考文献

- 1) 大道寺英弘: HORIBA Technical Reports Readout No27 (2003)
- 2) 原口紘丞: ICP 発光分光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィック (2005)
- 3) 山本学, 村山精一著: プラズマ分光計測, 学会出版センター (2002)
- 4) 大道寺英弘, 中原武利編: 原子スペクトル 測定とその応用, 学会出版センター (1996)
- 5) JIS K 0116-2003: 発光分光分析通則