

ICP 発光分析における試料調製について

Application Flash

ここでは、ICP 発光分析に必要な試料調製の基礎知識について解説をする。本稿で取り上げる内容は、全般的に概要を示したものを多く述べたので実際の現場で行っている内容と異なる点が含まれるかと思われる。しかし、本稿の目的としては基本的な試料調製のノウハウを十分に理解され、その上で正確さや精度を追求する操作を心掛けられることができるよう期待するものである。

1. 使用する器具について

1. 1. 一般器具類

ビーカー、フラスコなど一般的な化学実験に用いられるガラス器具は、1M 程度の硝酸酸性溶液中に1 昼夜以上、漬け込んで置いたものを、純水などで洗浄して乾かした後に使用する。酸、アルカリなどの洗浄液の種類や濃度は適宜、測定対象に応じて最適なものを使用する。

テフロン製の器具は、静電気により埃が付着しやすいため、使用直前まで洗浄液に漬け置きしておくのが良い。また、乾燥後に試料を秤量する時など、電子天秤の値が安定しない事が多々ある。これも静電気の影響であり、静電気を除去してから秤量するようにする。また、一般的にテフロン容器は熱により変形するため、200℃以上での使用においては注意が必要である。

1. 2. 体積計

液体の体積を精密に測定する体積計には、ホールピペット、メスフラスコ、メスピペット、メスシリンダーなどがあるが、それらの精度は、クラス分けされておりクラス A と B とでは、2 倍の体積許容差がある。また、これらの体積計は、20℃を標準温度とし値付けされているため、使用する環境によって精度は異なる。体積計の多くはガラス製のため、熱をかけることができない。また、体積計は常に清潔な状態を保つ必要があり、ホールピペットなどでは、内部壁面に汚れがあると正確に一定量が流れ出ないことがあるので洗浄が重要である。

体積計は、試料の希釈操作に使用されることが多いが、容量の小さい体積計での希釈操作や1 度に大きな倍率での希釈操作は、大きな誤差要因であり極力裂けるべきである。精度の高い分析を行うためには、1mL 以下の体積計による分注、20 倍を超える希釈操作など、できる限り行わない方が良い。

近年では、ディスポーザブルタイプ(使い捨て)の体積計(図 1 参照)やチップを交換するだけで繰り返し使用できるプッシュボタン式液体用微量体積計(以下、ピペッターという)(図 2 参照)などが多く利用されているが、これらの精度はガラス製の体積計と比較して劣るため、使用に当たってはそのことを理解しておく必要がある。とくにピペッターは、粘性の高い試料や比重の大きい試料などでは、設定量よりも少ない量でしか吸い上げることができないことが多く注意が必要である。また、ピペッターの精度は定期的に純水を用いて重量測定し、その分注精度を確認しておく必要がある。



図 1. ディスポーザブルピペット



図 2. マイクロピペッター

ICP 発光分析における試料調製について

Application Flash

1. 3. 保存容器など

保存容器の材質は、酸やアルカリ、試料に含有する元素や成分の性質を良く理解して選択する必要がある。ガラス、テフロン、白金、アルミナ、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂など様々な材質の器具や容器が使用されているが、耐薬品性、耐熱性、容器への吸着、容器からの溶出など定量結果に影響を与えないものを選ぶようにする。

2. 水, 試薬, 標準試薬

2. 1. 水

使用する水に求められる条件としては、分析結果に影響を与える物質が含まれていないこと、そして常に一定の水質が保たれていることである。一般的には、比抵抗値と全有機炭素量(TOC)を常時モニターすることで水質を管理する。求められる精度や測定する濃度域によっても様々であるが、ICP 発光分析では、比抵抗値が $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の水を使用するのが一般的である。 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の比抵抗値を持つ純水であってもマグネシウムやカルシウムなどは、感度の良い装置を使用すると純水中のスペクトルが確認できる。ちなみに超純水といわれる水の比抵抗値は、 $18.248\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ である。

純水、超純水は、使用している環境の影響を受け汚染しやすい。そのため環境からの汚染を極力防ぐため、純水製造装置から採水するときには、初流を排出した後、純水を泡立てずに容器に直接採水する。また、用時採水を基本とし、洗瓶を使用する場合には、水を適宜交換して用いるようにする。

2. 2. 試薬

試薬には、一般用から有害金属物質測定用、精密分析用などの特定用途向けの試薬が市販されている。一般用の試薬や特定用試薬の使用用途を誤ると思わぬ試薬由来の汚染を受けることがある。特に試薬を多量に使用して試料の分解や溶解などの前処理をする場合には、試薬由来の汚染の影響を強く受けることがあるので注意する。このようなときには、必ず試薬ブランクを分析試料と一緒に並行操作し測定することで、分析対象元素への汚染状況を確認し測定値からこの値を差し引く。

一般的に使用する試薬の量は少なければ少ないほど良い。試薬の量が増えると ICP 測定における各種干渉の影響などを考慮する必要がでてくるため、測定が難しくなることが多い。

2. 3. 標準試薬

検量線用に使用する標準溶液は、試薬メーカーから市販されている 1000ppm 程度の JCSS 認証された標準溶液などを購入し、適宜希釈して使用することをお薦めする。また、分析者が自ら標準溶液を調製される場合には、高純度の金属やその酸化物を精秤して硝酸や塩酸などで溶解定容して用いる。その場合、金属の純度としては 99.9% 以上の品を使用することを推奨する。多くの金属は高純度の酸化物として市販されていることが多い。

3. 標準液の調製

ICP 発光分析測定の多くは、複数元素を同時に測定するため、市販品である単元素標準溶液をいくつか混合して標準液を調製する。複数の標準溶液を混合する際に注意しなくてはならないことを以下に列挙する。

- ① 沈殿が生成しないこと
- ② 単元素標準溶液に混合する相手元素が含有されていないこと
- ③ 酸、アルカリの種類ができるだけ一緒であること

上記に列挙した①～③について詳細を記す。

ICP 発光分析における試料調製について

Application Flash

①については、硫酸酸性で調製されている標準溶液とバリウムや鉛を混合して調製したときに不溶性の硫酸塩を生成し沈殿するような現象をいう。このような場合には、予め目的の元素が混合標準液として市販されているものを使用するか、調製されている酸の種類が異なるものを購入するようにする。また、調製溶液にごりや沈殿がなくても目に見えない粒子として浮遊していて測定値が低くなることもあるので注意する。

②については、例えば、ケイ素の標準溶液の多くは、ケイ酸ナトリウムから調製されていることが多く、ナトリウムが多量に含有されている。このケイ素標準溶液とナトリウム標準溶液を混合して調製すると、当然ながらナトリウム濃度が異常に高くなり、標準溶液としては使用できない。このような場合には、あらかじめ混合標準液として市販されているものを使用するか、混合標準溶液にはせず別々に調製する必要がある。

③については、市販されている標準溶液は、ボトルに記載されている酸、アルカリの種類およびその濃度において安定して保存ができる。そのため、種類の異なる酸やアルカリ、そして濃度の違うものを混合すると、安定して保存できなくなることがある。単元素標準溶液を複数混合して調製する際には酸の種類、濃度を確認して同等の内容であることを確認し調製する必要がある。

4. 前処理

ICP 発光分析における定量精度のほとんどは、前処理によって決まると言っても過言ではない。前処理時の汚染や損失が、定量値に大きな影響を及ぼすため、分解や溶解操作に使用する試薬や試料に共存する成分元素などの化学的性質および物理的性質を十分に理解して行う必要がある。また、ICP 測定における各種干渉影響についても、試料調製における問題が多いため十分に注意と理解が必要である。

4. 1. 分解

4. 1. 1. 無機試料(金属, セラミックス, 鉱石, 鉱物など)

無機試料の分解には、塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸などの酸を単独もしくはそれらを混合して使用する。一般的な分解法としては、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(図3参照)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。使用する酸によっては、試料中の成分と反応して沈殿を生成するような場合もあるため注意が必要である。

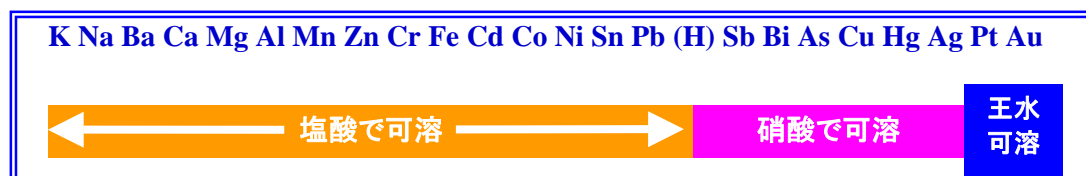


図3. イオン化傾向

ケイ酸塩を含む土壌や底質試料の分解には、酸を使用したり、あるいは融剤を使用して融解する方法(図4参照)が用いられる。土壌や底質試料の主成分であるシリカの定量は、ケイ素がフッ化水素酸で分解され加熱により揮散することから、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のが主である(重量分析法)。このような理由でICP 発光分析法は、その他の含有成分測定に使用する。

ICP 発光分析における試料調製について

Application Flash

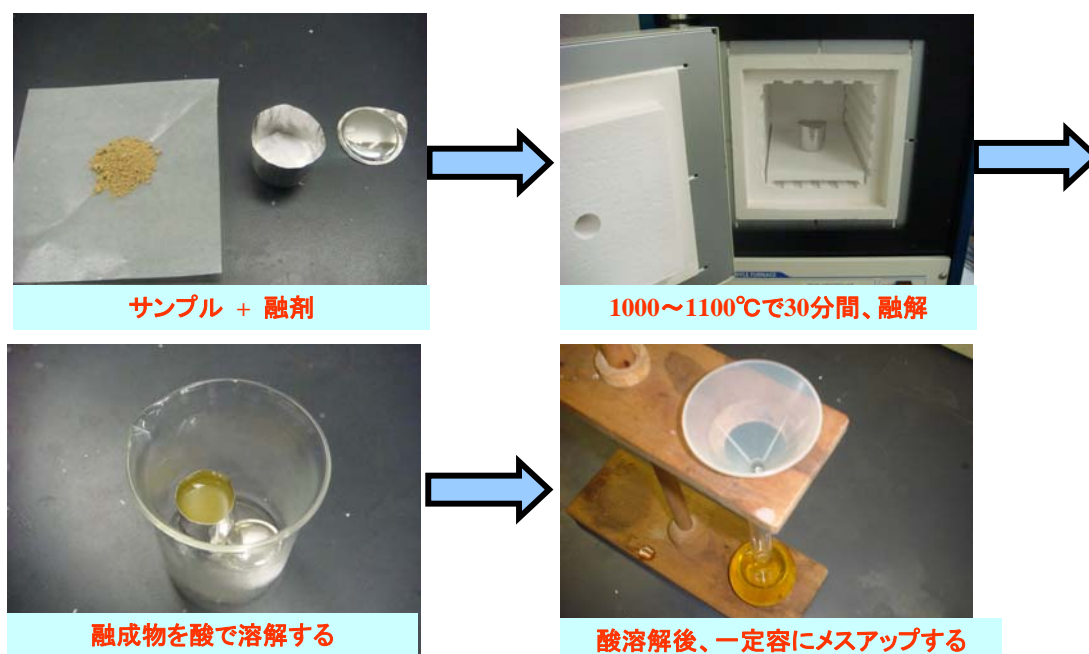


図 4. 土壌試料のアルカリ融解法

セラミックス試料の分解では、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ことが必要となる。その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。加圧分解容器による分解では、200°C程度で内部圧が高まりこの状態が長時間維持できるので分解が進む。(図 5 参照)

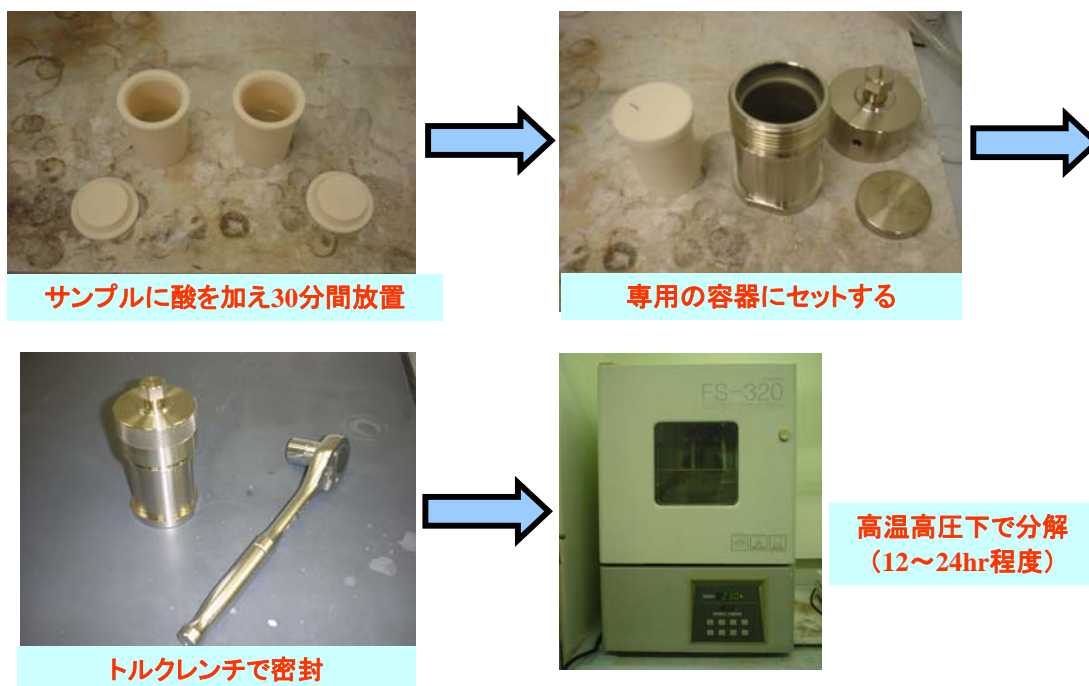


図 5. 加圧分解容器による酸分解

ICP 発光分析における試料調製について

Application Flash

4. 1. 2. 有機試料(樹脂, 食物, オイルなど)

有機試料の前処理としては、有機物を完全に揮発(この場合、有機溶媒)させたり、あるいは完全分解して酸溶解する方法がある。また、有機溶媒に溶解してそれを ICP 測定用の試料溶液とする方法がある。ここでは、樹脂のような固体有機物についての分解法を解説する。固体有機物の最も簡単な分解法は、高温の電気炉で灰化してしまうことである。そして灰化後の残渣を酸分解して溶液化する(乾式灰化法)。ただし、灰化を行う上で注意が必要なのは、高温に加熱したことで測定すべき目的元素を損失してしまうことである。低沸点金属であるカドミウムや水銀を測定するための試料分解には注意が必要である。特に水銀は、還流冷却式の分解容器を用いて試料を分解するのが一般的であり、電気炉を使用して分解するようなことは通常行わない。また、クロムの場合、沸点が 2500°C 以上とかなり高い元素であるにも関わらず、試料中に塩素を多く含むようなケースでは、クロムが低沸点塩素化合物を生成して 350°C 前後で揮発してしまう。この場合には、炭化する前に硫酸を少量添加することで塩素化合物の生成を抑制でき、損失なく灰化処理を行うことができる。このように試料成分中の元素間の反応によっても前処理段階で目的元素を損失することがあるので、試料についての知識も非常に重要である。

さらに有機試料の分解は、湿式酸分解法という方法もある。この方法は、有機物を硫酸のような強酸化力のある酸で炭化しておき、さらに加熱分解する方法である。炭化した有機物は、硝酸を加えることで一酸化炭素あるいは二酸化炭素として追い出すことができるので透明な溶液が得られる。

近年、複数の試料分解が同時かつ迅速におこなえることから、マイクロウェーブ分解装置(図 6 参照)を用いて食物や樹脂を分解するケースも少なくない。一見便利そうに見える装置も使い方を誤ると大きな事故を招くことになるため注意が必要である。密閉容器内で有機試料を分解する時には、危険を伴う。それは、高温下で一度分解が始まると瞬時に容器内の圧力が上がり、分解容器が爆発することがある。そのため有機試料は、無機試料よりも分解に供する試料量を少なくする必要がある。これらの注意事項は、各装置メーカーのマニュアルを熟読されたい。



図 6. マイクロウェーブ分解装置による酸分解

4. 2. ICP 測定溶液の調製

試料の分解を終えると、この溶液を ICP 測定用に定容する。その際、試料溶液中に未分解物がある場合には、ろ過をして取り除く、または再度前処理をし直すことも考えなくてはならない。何れにせよここで定容した溶液が ICP に導入されるため、導入系に詰まりを生じる、著しくプラズマを不安定にするというような溶液調製は避けなくてはならない。また試料中に共存するマトリックス濃度が高くなれば、目的元素に各種の干渉を与えるので感度の低下につながる。ICP 測定における干渉影響を理解して、定量精度が低下するリスクをできるだけ回避するような溶液調製が重要である。

4. 3. 検量線作成用溶液の調製

検量線作成用溶液の調製は、ICP 測定をおこなう試料溶液に見合ったものでなくてはならない。標準液は、試料の定量値を挟み込むような濃度範囲で調製する必要がある。この際、極端に高濃度域まで検量すること

ICP 発光分析における試料調製について

Application Flash

は避けるべきである。検量線は一般的に最小二乗法から算出される一次式で表される。この時、低濃度域で定量された結果は、高濃度域の検量結果に大きく左右されてそのバラツキに応じて大きな誤差が生まれることがある。このようなケースでは、高濃度域の検量結果を採用しない、もしくは重み付けをすることで低濃度域の検量精度を上げるなど工夫が必要である。また、検量線を作成する際には、4点以上の校正点が必要である。一般的にICPはダイナミックレンジが広く検量線の直線範囲が広いので、2点や3点で十分である場合もある。しかし、2点、3点で校正された検量線では、もしどこか1点濃度調製でミスがあった場合にどこが間違っているのか特定することが難しい。そのため、最低4点以上の校正点で検量されることを推奨する。

また標準液は、ICP測定溶液とできるだけ性質に近いものでなければならない。溶液に含まれている酸や共存するマトリックス成分の種類や濃度、特に酸濃度が高くマトリックスを多く含む溶液の場合には、それらがマッチングされていないと干渉の影響を強く受け、全く異なった定量結果が得られることもある。試料に応じた最適な検量線作成用溶液の調製が大事である。

5. まとめ

ICP発光分析における試料調製は、環境、設備、前処理方法、分析者の技術などその他多くの要因により、結果に対して大きな影響を及ぼす。最適な試料調製の方法は、試料の種類、測定する元素、求める精度によって区々であり、一律にオールマイティーな方法など存在しない。個々の試料に最適であろう試料調製の方法は、分析者が自ら見つけ出さなくてはならない。ICP発光分析装置はあくまで、調製された試料に対して定量値を導き出すツールに過ぎない。精度の高い定量結果を導き出すためには、試料調製も装置をオペレーションしているのも分析をする自分自身であるということを忘れてはならない。