

# 原子スペクトル法

井田 巖, 小塚 祥二, 望月 正

## 1 はじめに

原子スペクトル分析法は高感度であることから、微量の金属元素を定量するためには、なくてはならない手法となっている。その適用範囲は無機材料や土壌・鉱石にとどまらず、生化学的試料や環境試料など幅広い。

汎用的な原子スペクトル分析法には、原子蒸気がその原子固有のスペクトル線を吸収することを利用した原子吸光分析法や、熱エネルギー等を受けて励起された原子が低エネルギー状態に遷移するときに放射される光を測定する原子発光分析法がある。そして、光により励起された原子が低エネルギー準位に遷移するときに放射される蛍光を利用した原子蛍光法が加わる。

原子発光の熱エネルギー源として使われる誘導結合プラズマ（以下、ICP）内において、多くの金属元素は90%以上がイオン化される。このイオンを質量数ごとに分け、計測する誘導結合プラズマ質量分析法（以下、ICP-MS）は、原子スペクトル法では得ることが難しい感度を有しており、無機材料の分析・評価に不可欠な手法となっている。

本講座では、現在実用的に汎用されている電気加熱原子吸光法（以下、ET-AAS）と誘導結合プラズマ発光分析法（以下、ICP-AES）、及びICP-MSを取り上げ、主に無機材料に含まれる微量の金属元素を定量するための手法や条件、注意事項などについて解説する。

## 2 ET-AAS

ICP-AESやICP-MSが広範に普及している現在でも、原子吸光分析法は以下のような理由から、金属材料をはじめとする無機材料の分析法として依然有用である<sup>1)</sup>。

- 1) ICP-AESより低濃度領域の測定が可能。
- 2) ICP-MSと異なり、定量元素の十万から一千万倍の

元素が共存しても分析可能。

- 3) 装置メンテナンスが容易。

- 4) 低ランニングコスト。

ここではET-AAS装置の条件設定および測定に際して考慮すべき点を述べる。

### 2-1 ET-AAS装置

ET-AAS装置は、光源部、試料原子化部、測光部、装置制御およびデータ処理部からなる。市販装置において測光部はブラックボックス化されており、分析者が介入する余地はほとんどない。

#### 2-1-1 光源部

光源には中空陰極ランプ（ホローカソードランプ）または無電極放電ランプが用いられる。原子吸光で分析するほとんどの元素に対してホローカソードランプが入手可能であるが、アンチモン、ヒ素、セレンといった低融点金属については高輝度のスペクトル線が得られる無電極放電ランプを用いることが多い。

ランプは長時間使用すると輝度が低下し、分析感度の低下をもたらす。ランプの管理には、(印加電流)×(点灯時間)の積算値を記録しておく和良好的。なお、ランプ位置の調整、分析濃度に応じた測定波長の選択といった初歩的な条件設定を正しく実施することも忘れてはならない。

#### 2-1-2 試料原子化部

市販の装置においては、電気加熱原子化部としてグラファイト製の加熱炉を用いるものが多い。加熱炉は、炉と電極（炉を固定するとともに、電流を印加する部分）からなる。炉の形状は円筒形（Massmann型）が一般的であるが、電極の形状とともにメーカーや装置によりサイズや構造が異なる。炉内外にガス（通常アルゴン）を流し、炉の酸化防止、炉内蒸気の搬送を行う。

グラファイト炉は使用回数の増加に伴い酸化され、消耗（劣化）により抵抗値が変化する。通常、数百回程度

Fundamental Knowledge of Chemical Analysis—Atomic Spectrometry.

の測定まで使用できるが、使用条件（使用温度、試料溶液の性状など）によっては少ない回数でも劣化する場合がある。炉の劣化を判断するためには、分析精度の低下やピークシグナルの形状変化が目安となる。交換直後（新品）の炉を使用する場合、最初の10～20回程度の測定において精度が悪くなることもある。正確かつ精度の良い分析を行う場合、交換直後の炉で得られた測定値は分析値として採用しない。

炉の表面を高密度化したパイロ化処理炉は、処理部を素手でさわると寿命が短くなるので注意が必要である。このほか、使用する酸にも注意すべきである。試料分解には多種類の酸を用いることが多く、分解液の酸濃度が高い場合には、少ない測定回数でも炉が劣化してしまうことがある。

### 2.1.3 装置の汚染

ET-AAS装置の測定部をクリーンな状態に保つことは、微量成分分析を行う上で基本であり、十分注意を払うべきである。しかし、材料分析（特に材料の製造工程を管理する分析）においては、迅速性や簡便性が重視されるので、マトリックスを分離することなく測定に供するが多い。このような測定においては、電気加熱原子化部がマトリックス成分やマトリックスモディファイヤー（2.2.2項参照）として使用される金属で著しく汚染される。特に、試料注入量が多い場合には、クリーニング段階での浄化が不十分になりやすい。

炉が著しく汚染され十分な浄化が困難になってしまった場合には、炉の交換が必要になる。このとき、電極やオートサンプラーなどに汚染が残る場合があるので、これらの清浄化も併せて行う。

### 2.1.4 装置状態の判定・管理

分析装置の性能や日々の状態を把握する意味から、分析頻度が多い元素に対して、装置の状態を判断する目安をあらかじめ実験により把握しておくが良い。JIS G

1257<sup>2)</sup>では装置評価項目として、1%吸収質量、短期間安定性、検出下限が規定されている。JIS K 0121<sup>3)</sup>には装置検出下限、方法検出下限、短時間安定性、長時間安定性といった規定がある。

装置評価項目として、例えば1%吸収質量が基準より大きい場合には装置感度の低下を示唆しており、逆に小さい場合は分析目的元素のコンタミネーションが懸念される。装置管理者が使用実態を考慮して装置評価項目および判定基準を設定し、分析者は定期的にこれを確認することにより、長期的な装置変動（劣化）を把握できる。

## 2.2 測定方法と条件の最適化

### 2.2.1 電気加熱プログラム

電気加熱プログラムは、ET-AASで最も重要な設定パラメーターである。基本的な電気加熱プログラムとその留意点を表1に示す。プログラム中で分析者が設定できるパラメーターには、1) 各段階の開始および終了温度、2) 昇温パターン（rampモードかstepモードかの選択）、3) 各段階の加熱時間、4) 炉内のガス流量がある。

市販の装置では、メーカーの推奨プログラムが初期値として設定されている。しかし、より正確かつ高精度な分析を行うためには、目的元素、共存物の種類や量、試料溶液注入量、炉の種類などを考慮して分析目的元素が効率的に原子化するように、最適なプログラムを設定する必要がある。装置メーカーが準備しているアプリケーション例や推奨条件を参考に、分析者が最適化しなければならない。特に、灰化や原子化段階については灰化（または原子化）温度-吸光度曲線を作成し、次の基準により最適条件を決定する<sup>4)</sup>。

- 1) 吸光度が最大であること
- 2) 単純繰返し精度が良いこと
- 3) 吸光度が一定となる温度範囲を有すること

さらに、原子化段階における原子吸光ピークの形状や

表1 ET-AASの電気加熱プログラム

ステップ	目的	留意すべき点
乾燥	試料溶液の溶媒除去	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 溶媒を完全に除去させる。</li> <li>• 試料溶液の炉内での突沸・飛散に注意する（精度の低下につながる）。溶媒の沸点より低い温度から徐々に昇温させ、沸点よりやや高い温度で充分時間をかけて乾燥させる。</li> </ul>
灰化	共存物の排除と分析目的元素の安定化	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 分析目的元素が蒸発しない程度の温度に設定する。</li> <li>• 複雑なマトリックスの灰化には工夫（多段階の昇温条件の組み合わせ、など）を必要とする。</li> <li>• 不十分な灰化はバックグラウンド吸収の上昇の原因となる。</li> </ul>
原子化	分析目的元素の原子状態化	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 分析目的元素が完全に蒸発（原子化）するような温度に設定する。併せて、炉内ガス流量を低く設定する。</li> <li>• 高過ぎる温度設定は感度低下を招く（原子化蒸気の炉内滞留時間が減少するため）。</li> </ul>
クリーニング	炉内の清浄化	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 原子化完了後、原子化温度よりさらに高い温度に炉温を上昇させる。</li> </ul>

表 2 ET-AAS における干渉とその抑制方法

干渉の種類	干渉の内容	干 渉 の 原 因	抑 制 方 法
分光干渉	バックグラウンド吸収の上昇	分析目的元素のスペクトル線の近傍にスペクトル線を持つ成分や帯スペクトルを持つ分子の共存、灰化時に生成する塩による光散乱。	連続スペクトル光源方式やゼーマン方式による補正を行う <sup>4)</sup> 。
化学干渉	炭化物、酸化物あるいはハロゲン化物の生成による原子化効率の低下	試料の乾燥・灰化段階において、分析目的元素が難解離性の炭化物や酸化物を生成する、あるいは低沸点の酸化物やハロゲン化物を生成する。	マトリックスモディファイヤーを添加する、あるいは標準添加法を用いる。

バックグラウンドシグナルの大きさ、検量線の直線性などもプログラム最適化の判断材料となる。

### 2・2・2 分光干渉・化学干渉の抑制方法

ET-AAS は高感度であるが、それゆえ分光干渉や化学干渉を受けやすい。これらの干渉の発生原因とその抑制法を表 2 にまとめた。

化学干渉を抑制するためにはマトリックスモディファイヤーの添加が有効である。マトリックスモディファイヤーを添加することで、加熱プログラムにおける炉内の反応系を変え、干渉を抑制できる。また、分析目的元素を安定化させ、灰化温度を高くできるといった効果もある。

マトリックスモディファイヤーとしては、硝酸パラジウム(II)、硝酸マグネシウム、アスコルビン酸などが推奨されているが、鉄鋼分析では硝酸（または硫酸）アンモニウム、リン酸なども用いられている<sup>2)</sup>。分析対象元素を不純物として含まないこと、分析波長におけるバックグラウンド吸収が小さいことを確認してから使用する。

主成分の組成が明確でない試料を分析する場合、試料溶液組成と類似組成の検量線溶液を調製することが困難である。このような場合、標準添加法を採用することが多い。特に分光干渉（バックグラウンド吸収）が補正されている原子吸光法において、標準添加法は有効な手法となる。標準添加法では、プロットの直線性が重要である。標準添加プロットの傾きと標準溶液により作成した検量線の傾きが大きく異なる場合、得られた定量値の信頼性は低くなるので注意を要する。

## 3 ICP-AES

ICP-AES は、一般に試料を酸分解して得られた溶液に含まれる微量元素の測定に適用される。ICP-AES は広い測定ダイナミックレンジを持っているので、様々な無機材料に対し、主成分分析から微量成分分析にまで適用することができる。このため、材料分析にとどまらず、幅広い分野で利用されている<sup>5)</sup>。以下、ICP-AES 装置の条件設定や測定に際して考慮すべき点について述べる。

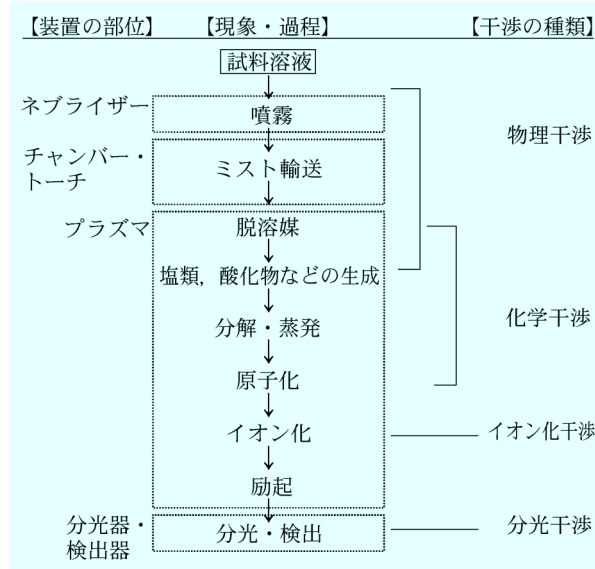


図 1 ICP-AES の各部で発生する現象と干渉の種類

### 3・1 ICP-AES 装置

装置は、励起源である ICP 部とスペクトル測定を行う分光・測光部とで構成され、ICP 部には高周波電源部やアルゴンガス供給部、試料導入部が付随する。

装置の各部位で生じる現象を図 1 にまとめた<sup>6)</sup>。溶液試料はネブライザーで噴霧されミストになり、キャリアガスにより ICP トーチに導入される。導入された元素は、脱溶媒、原子化、イオン化、励起などのプロセスを経て、原子あるいはイオンとして発光する。プラズマで生じる発光から元素固有の発光スペクトルを分光器により選別し、そのスペクトル強度を測定することで定量値を得ることができる。

以下、ICP-AES で重要な ICP 部と分光・測光部について記述する。試料導入方法は ICP-MS と同様な手法が適用可能であることから、ここでは割愛する（4・2・1 項を参照のこと）。

#### 3・1・1 ICP 部とその特徴

励起源である ICP では、最高温度が約 10000 K の高温が達成されている。プラズマ形成には石英製三重管構造のトーチが用いられている（図 2）。このトーチ内に

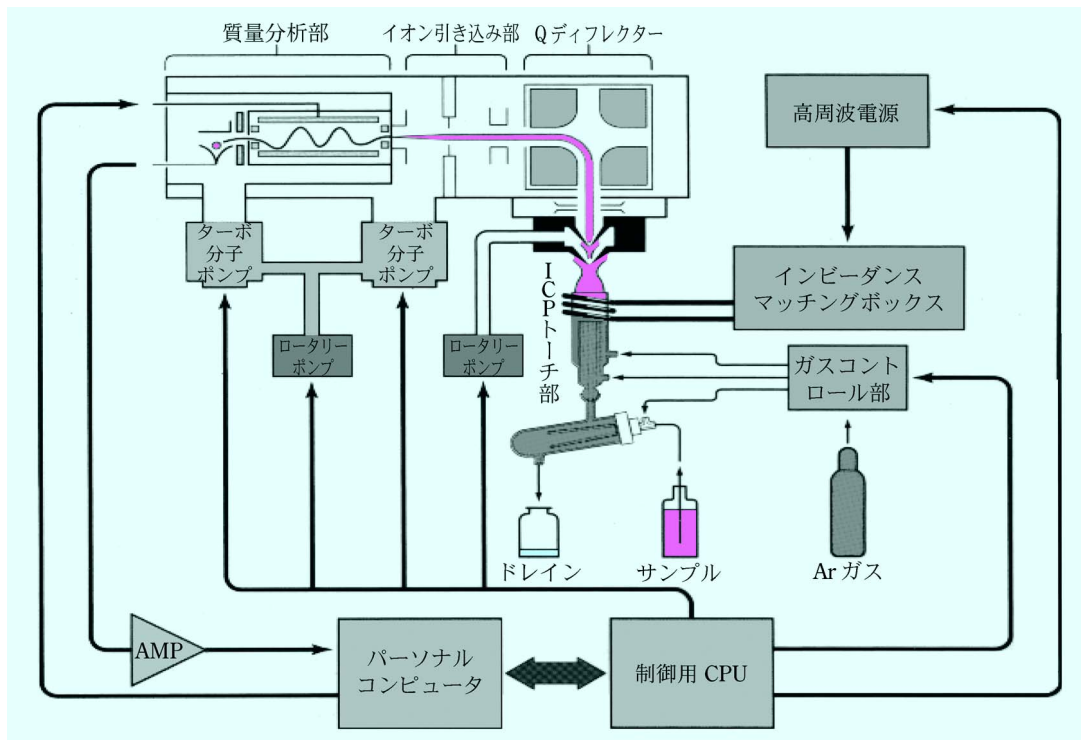


図2 ICP-MS 装置構成図

は働きに応じて3種類のアルゴンガスが流れている。外周部を流れるアルゴンはプラズマの主体をなすとともに、石英トーチを冷却する役割もあることから冷却ガスと呼ばれる。さらに、ICP 内部への空気の混入を避け、空気に起因した分子バンドによる分光干渉を抑制する働きもある。中間の管を流れるアルゴンは補助ガスと呼ばれ、プラズマをトーチから浮かせてトーチの中心管に塩などの付着を防ぐ役割をもつ。試料ミストをICPに導入するキャリアーガスは、トーチの中心管を流れ試料の導入効率やプラズマの安定化に影響し、分析感度や精度に大きな影響を与える。

このようにして生成したICPは、コイル部に接する誘導領域、その内部の放射開始領域、高い励起効率が得られる分析領域、およびプラズマテールの中の領域に分類される。試料ミストは、ドーナツ状となった誘導領域に効率的に導入され、プラズマよりエネルギーを受け取る。次の放射開始領域では脱溶媒され原子化が進み、分析領域に移行するとイオン化が進む。ICP内では、このようにダイナミックな現象が起きている。

ICPはその位置によって温度が異なることから、元素ごとに最適測定条件が異なる。複数の元素に対して正確で精度の高い分析を行うためには、ガス流量やICP出力、測光高さなどの要因について、事前の条件検討が必要である。

ICPはイオン化効率の高いプラズマであり、多くの元素において一価イオンの発光線が強く観察される。例外として、アルカリ金属元素は中性原子の発光線が用いら

れるが、これは一価イオンの励起が難しいためである。励起に高いエネルギーが必要な元素として、ヨウ素を除くハロゲンや希ガスのヘリウム、ネオンなどがあり、これらの測定は難しい。

### 3・1・2 分光・測光部

ICPで発生した原子発光は分光器の入口スリット上に集光され、分光・測光部へと導入される。分光・測光器は、対象波長を逐次測定するシーケンシャルタイプと、多波長（多元素）を同時測定するマルチタイプとに大別される。

シーケンシャルタイプは、ツェルニ・ターナー型等のモノクロメーターに一つの光電子増倍管を取り付けた装置で、ICP-AESの特長である多元素同時測定はできないが、マルチタイプに比べて安価であり測定波長を自由に選択することができる利点がある。

マルチタイプは、パッシュェン・ルンゲ型のポリクロメーターを用いた装置が一般的で、分析対象元素の測定線の数だけ光電子増倍管を並べることで、多元素を同時に定量分析する方式である。測定波長は固定されるが、一度に対象元素をすべて分析できることから、類似した組成の試料を多数分析するような場合に適している。

近年、多くの装置メーカーよりエシエル分光器と二次元マルチチャンネル検出器を組み合わせたマルチタイプの装置が市販されている。この装置では広い波長範囲のスペクトルを一度に測定することができる。しかし、波長分解能や紫外線領域の感度が他の分光・測光器に比べ

表3 ICP-AESにおける干渉とその抑制方法

干渉の種類	干渉の内容	干 渉 の 原 因	抑 制 方 法
物理干渉	発光強度の変化	実試料溶液の粘性や表面張力が標準溶液とは異なるため、噴霧効率やミスト輸送効率に変化する。溶液中の酸・塩類や主成分の濃度が高い場合に起こる。	<ul style="list-style-type: none"> <li>マトリックスマッチング法（実試料と標準溶液の酸・塩等の濃度を合わせる）を用いる。</li> <li>標準添加法を用いる。</li> <li>補正定量法（測定溶液に内標準元素を一定量添加し、内標準との強度比を用いる）を用いる。</li> </ul>
化学干渉	減感効果	難解離性化合物を形成し十分に原子化されない。	(ICP-AESでは、化学干渉による影響は少ない)
イオン化干渉	発光強度への影響	イオン化エネルギーの低い元素が共存することで分析元素のイオン化効率が変化する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>マトリックスマッチング法や標準添加法を採用する。</li> <li>高周波出力や測光高さ等を調整する。</li> </ul>
分光干渉	分析値に正の誤差をもたらす	共存元素やアルゴンなどの発光線が測定元素のスペクトル線と重なる。	<ul style="list-style-type: none"> <li>干渉のないスペクトル線を選択する。</li> <li>波長分解能の高い分光・測光器を用いる。</li> </ul>

て劣ることがあり、無機材料分析へ適用する場合には個別に確認が必要である。

### 3.1.3 装置の設置と保守・管理

高い分析精度を維持しつつ装置を効率良く稼働させるためには、設置条件や保守・管理に十分注意を払う必要がある。JIS K 0116<sup>7)</sup>には、装置の設置条件や取扱い上の注意点が記載されているので参考にされたい。また、装置や測定条件の適用可否を判定する項目に、バックグラウンド等価濃度、短時間安定性や装置検出下限等がある。JIS G 1258<sup>8)</sup>では、これらの項目を用いた数値規制が規定されており、測定条件の検討や装置管理の参考となる。

### 3.2 測定時の干渉とその抑制方法

無機材料の分析では主成分や高濃度の酸・アルカリが共存したまま測定するケースが多く、精度良く分析するためには共存元素による様々な干渉について理解しておく必要がある。発光分光分析における干渉は、1) 物理干渉、2) 化学干渉、3) イオン化干渉、4) 分光干渉、の四つに分類される。ICP-AESの各過程において発生する干渉を図1にまとめた。また、表3にこれらの干渉とその抑制方法をまとめた。以下に表3の補足説明を述べる。

物理干渉を回避する内標準法は優れた補正定量法であるが、用いる内標準元素の選択にあたっては分析元素と励起挙動が近い元素でないと精度の改善効果が低いといった制約がある。

化学干渉はICPでは起こりにくい。これはICPが高温のプラズマでドーナツ状の誘導領域をもつためである。化学干渉の例としては、カルシウムの定量においてリン酸やアルミニウムの共存によるCa<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やCaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などの生成がある。

イオン化干渉はナトリウム、カリウム等で起こりやすい。イオン化エネルギーの低い元素が共存することで分析元素のイオン化効率が変化し、発光強度に影響を及ぼす現象である。この対策には、マトリックスマッチング法や標準添加法を用いることが多いが、高周波出力や測光高さ等の検討により、干渉をある程度抑制することが可能である。

分光干渉を与えるスペクトルには、共存元素の発光線だけでなく、プラズマガスであるアルゴンの発光線や、NO、NH等の分子スペクトル、主成分元素の再結合により生ずるバックグラウンドスペクトルなどがあり、無機材料の分析では常に分光干渉があると考えたほうが良い。分光干渉が回避できない場合には、バックグラウンド補正や元素間のスペクトル重なり補正（干渉元素単独の標準溶液を測定して干渉係数を求め、試料中の干渉元素濃度を乗じて干渉量を補正する）を行うことで、分析値の正確さを高めることができる。

## 4 ICP-MS<sup>9)~11)</sup>

ICP-MSは元素分析法として高感度な方法である。しかしそれがために、測定までの取り扱いに難しい面がある。ここでは試料調製と測定方法の二つに分けて述べる。

### 4.1 試料調製

主に溶液を対象とする分析方法であり、試料の溶液化がポイントとなる。試料調製法の注意点を挙げる。

#### 4.1.1 前処理環境と試薬純度

試料の分解及び調製は、クリーンルーム内のドラフトで行うのが一般的である。ドラフトの材質は非金属が望ましい。簡易フード等、局所クリーン化での前処理も有効であるが、酸蒸気の排出が可能であること、さびなど

微量分析に対する汚染がないことを事前に確認しておくことが必要である。

試料の分解及び調製に用いる試薬は、測定する元素が十分に検出できるように不純物の少ないものを用いることが必須であり、使用量も少ないほうが良い。例えば、10 pg/ml の試薬中の不純物でも、試料調製に 10 ml 使用すると、100 pg の不純物が試料中に共存することになる。

市販の高純度試薬は値段が高いため、自ら精製し用いる場合もある。精製器具や精製済み試薬の保存・取り扱いには十分な注意を払う必要がある。また、自ら精製する場合は、試薬ごとに使用する器具を専用化することが試薬の相互汚染防止の点から望ましい。

#### 4・1・2 試料分解方法

試料分解方法には、ビーカーなど開放系で行う分解と、加圧分解など密閉系で行う分解とがある。

開放系での分解では、PTFE や PFA などフッ素系樹脂製の容器を使用するのが一般的である。樹脂によっては、金属不純物の溶出があるため、使用する前に十分な洗浄と不純物量の確認が必要になる。フッ素系樹脂は静電気を帯びやすく、不純物が付着しやすいため、使用しない場合は希酸に漬けておくことが望ましい。

また、使用する容器は分析の目的ごとに専用化した方が良い。例えば、高純度チタンを分解した容器で、微量チタンの定量を目的にケイ素を分解するようなケースでは、容器の洗浄に相当な時間が必要になる。

密閉系での分解法としては、気相分解と加圧分解がある。気相分解は、試薬から発生する蒸気で試料を分解する方法である。試料と試薬を直接接触させないため汚染が少ないので、半導体などの薄膜の分解に有効である。但し、非常に高度な操作であり、熟練が必要になる。近年は専用装置の購入も可能であるが、高価である。

加圧分解は、試料と試薬を PTFE 製密閉容器に入れ、200℃ 程度の高圧状態で一定時間処理して分解する。ファインセラミックスなどの分解に威力を発揮する。但し、外側をステンレス容器で覆っているものが多く、分解溶液の取り出しには汚染の注意が必要になる。

高周波を用いるマイクロウェーブ分解も、加圧分解に相当する。加圧分解に必要な外側のステンレス容器を必要としないため、試料分解時の汚染の可能性が低い。また、有機物系の分解には硝酸や過塩素酸などを使用する機会が多い。このような酸を用いるときは爆発の危険が伴うので、安全面には十分な注意が必要である。

### 4・2 ICP-MS 装置

装置の構成の一例を図 2 に示す。装置は大きく試料導入部と質量分析部に分けられる。

#### 4・2・1 試料導入部

試料溶液は細いキャピラリーであるネブライザーから導入される。その後スプレーチャンバーを経由し、ICP トーチに導かれる。ネブライザーへの導入量は数十  $\mu\text{l}/\text{min}$  ~ 1 ml/min 程度の範囲で選択できるため、分析試料量、測定元素数及び測定時間との兼ね合いで選択する。また、導入部の材質は、ガラス、石英、フッ素系樹脂など多岐にわたる。測定試料に応じて（測定元素と試料溶液の液性との兼ね合いで、）選択する必要がある。例えば、フッ化水素酸溶液の測定では、ガラスや石英製のネブライザーやチャンバーは酸に侵食されるため、使用はできるだけ避けたほうが良い。

ネブライザー法以外に、加熱気化導入法やレーザーアブレーション法などがあり、それぞれ、極微量分析や固体試料の直接分析に利用されている。また、化学種別の定量を目的に、液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフやキャピラリー電気泳動装置などの分離分析機器と組み合わせる方法も応用されるようになった。

トーチは石英、アルミナなどで構成されているため、微量のケイ素やアルミニウムを測定する場合には注意が必要である。一度洗浄したトーチを再度利用する際、材質成分が溶出しやすくなっている場合があることに留意する。また、器具の交換には、ナトリウムなど人の手からの汚染を防ぐために、手袋を用いて対応する必要がある。

#### 4・2・2 質量分析部

ICP に導入された試料は、サンプリングコーンやスキマーコーンと呼ばれる微細孔を通過し、質量分析計内に導入される。

コーンは、銅、ニッケル、白金等の材質でできている。使用時間が長くなると、微細孔周囲に試料溶液中の主成分が付着する場合がある。通常、純水、希酸等で洗浄することで付着物を取り除くことができる。ただし、洗浄直後のコーンを装置に取り付けると、構成成分が溶出し、分析値に影響を与えることがあるので注意を要する。また、コーンの材質となっている元素を測定する場合は、あらかじめその影響を確認しておく必要がある。

一方、測定した溶液中の主成分元素が、装置内（測定系）にいつまでも残存しブランク値を上昇させることがある。この現象はメモリー効果と呼ばれる。メモリー効果を避けるためには、トーチやコーンなどの器具を分析試料の種類毎に使い分けたり、連続した測定は行わず一旦汚染部を洗浄した後に分析を始める。例えば、高純度チタン中の微量成分を分析した後にケイ素中微量チタンの定量を行う場合、チタンが溶解し易い酸を長時間噴霧することで測定系を洗浄し、チタンのメモリー効果がなくなったことを確認してから分析を開始する。

質量分析部には四重極型と二重収束型の 2 種類の質

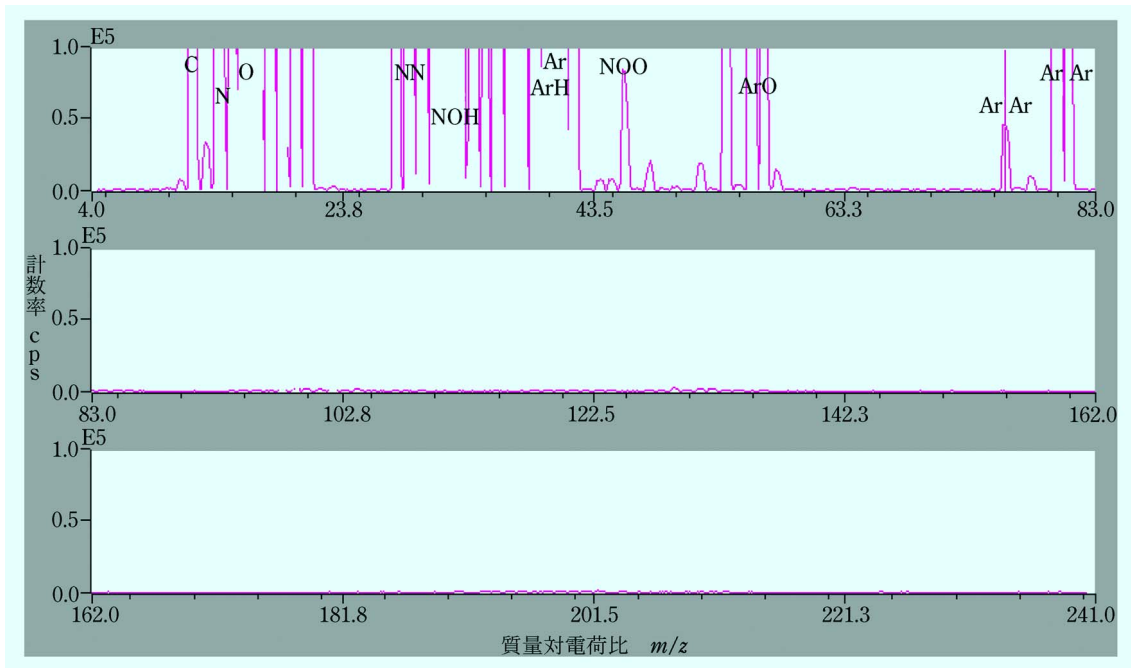


図3 超純水の質量スペクトルプロファイル例

量分析計があり、市販装置の多くは四重極型である。四重極型の場合は、イオンレンズが質量分析部の前段に設けられている。また、機種によってはコリジョンセルなど多原子イオンを解離する装置が取り付けられている。質量分析部は、装置メーカーによりその構成が異なり、その取り扱いについては機器の説明書を熟読することを推奨する。

#### 4.3 測定時の干渉とその抑制方法

ICP-MSでは、質量数から測定元素を決定し、イオンカウント数から測定元素の濃度を求める。検量線は、多元素の混合標準溶液で調製するが多いが、溶液の液性や濃度により、沈殿や加水分解を起こす可能性があるため注意が必要である。

ICP中でのイオンの生成過程は図1に示したとおりである。測定に際しては、スペクトル干渉と非スペクトル干渉（物理干渉やイオン化干渉など）の二つの干渉について注意する必要がある。

##### 4.3.1 スペクトル干渉

ICP-MSで質量数が80以下の元素を測定する場合は、アルゴンや窒素などに由来した多原子イオンによるスペクトル干渉に注意が必要である。一例として、図3に超純水を測定した場合のスペクトルプロファイルを示す。

多原子イオンと測定元素の質量数の重なりを表4に示す。試料分解や前処理に塩酸や硫酸を使用する場合は、特に注意が必要である。硝酸のスペクトルは純水とほとんど同じであるため、測定溶液として使いやすい。ただし、溶液中の金属の安定性を考慮しておく必要がある。

表4 ICP-MSにおける多原子イオンによる干渉例

元素	m/z (存在比, %)	分子イオン		
		水 (硝酸)	塩酸	硫酸
Si	28 (92.23)	$^{14}\text{N}_2^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$		
P	31 (100)	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$		
K	39 (93.25)	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$		
Ca	40 (96.94)	$^{40}\text{Ar}^+$		
Sc	45 (100)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$		
Ti	48 (73.8)			$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$
V	51 (99.75)		$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	
Cr	52 (83.78)	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	
Fe	54 (5.8)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$		
Mn	55 (100)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$		
Fe	56 (91.72)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$		
Zn	64 (48.6)			$^{32}\text{S}_2^+$ $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$
Zn	66 (27.9)			$^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$ $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$
Ga	69 (60.10)		$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$	
As	75 (100)		$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	
Se	78 (23.78)	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$		
Br	79 (50.69)	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$		
Se	80 (49.61)	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$		
Br	81 (49.31)	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$		

4.2.2でも触れたように、最近の装置は多原子イオンを解離する方法が取り入れられている。保有する装置で多原子イオンの影響を抑制できるかを確認しておくとい。影響の抑制が困難な場合、多原子イオンの影響の少

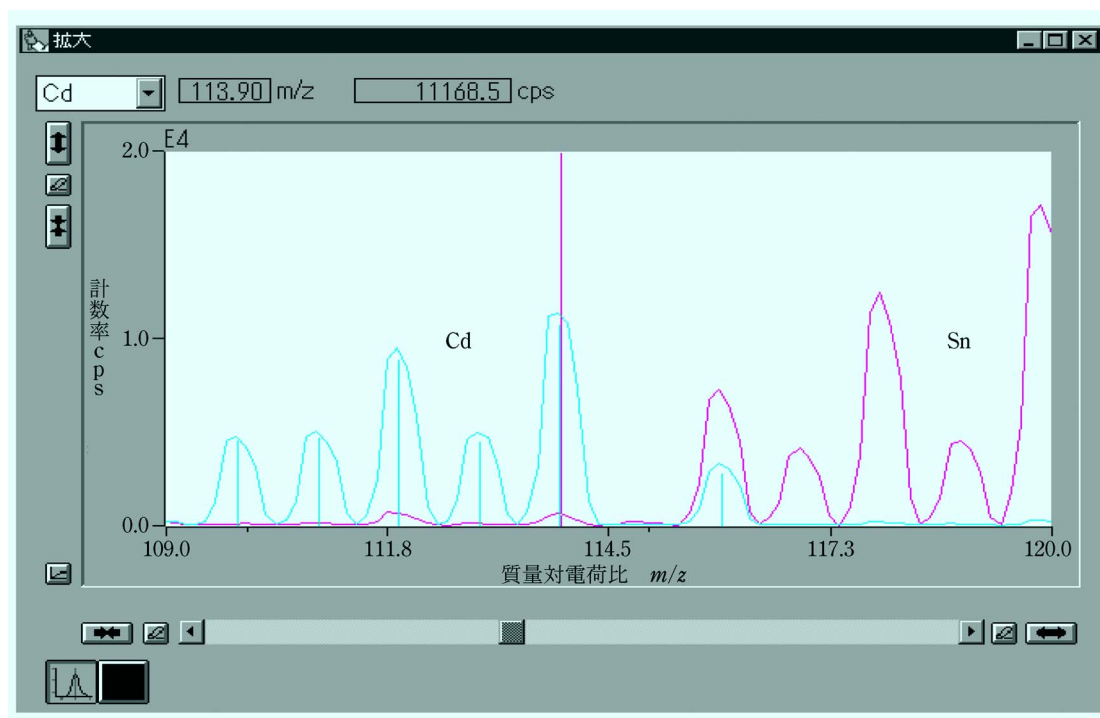


図4 カドミウム及びスズの質量スペクトルプロファイル例

ない質量数で測定する必要がある。

また、質量数が高い元素でも、スペクトル干渉が見られることがある。図4にカドミウムとスズのスペクトルの一例を示す。これらの元素は質量数が一部重なっている同重体元素である。このため、例えば、鉛フリーはんだ中のカドミウムを測定する場合、主成分のスズの影響がない、適切な質量数を選択する必要がある。

分子イオン以外に二価イオンや酸化物イオンの存在にも注意を払う必要がある。タンタル中のジルコニウムを測定する場合、タンタルの二価イオンはジルコニウムとピーク位置が一部重なる。モリブデン中のチタンを測定する場合も同様である。

タンタル中の金を測定する場合、タンタルの酸化物が金の質量数に重なる。測定前に、主成分元素の質量数に酸素の質量数を加算した質量数が、分析元素の質量数に重なるかどうかを判断してみるのがよい。

#### 4.3.2 非スペクトル干渉

溶液中に共存する主成分濃度が高いと、測定元素のイオンカウント数は主成分がない場合と比較し低下する。この影響は、主成分元素の質量数が大きく、その濃度が高いほど、また、測定元素の質量数が小さいほど顕著になる。主成分濃度を低下させるために、試料溶液を希釈し測定する方法もあるが、希釈倍率が高くなると、結果的に試料中の定量下限が高く（悪く）なるため注意が必要である。

主成分を除去するために、イオン交換等の分離前処理方法を用いることも多く行われている。しかし、分離前

処理を用いる場合、前処理による測定元素の汚染（ブランク値の増加）、及び測定元素の回収率は十分に検討しておくことが望ましい。特に微量のアルカリ元素、アルカリ土類元素や遷移金属元素の定量には注意が必要である。可能なら標準試料の並行分析や、測定元素の既知量添加・回収による確認を実施することを勧める。

主成分の影響を緩和するには、内標準法が効果的である。試料溶液に含まれない元素を添加し、測定元素とのピーク強度比から濃度を算出する方法である。内標準に適している元素の条件として、測定対象元素に質量数やイオン化効率が近いなどが挙げられ、ベリリウム、コバルト、イットリウム、ロジウム、インジウム、タリウムなどが一般的に使用されている。最近の装置は、共存する主成分濃度が1000 mass ppm程度でも検量線法で測定できる場合が多い。しかし、機種によっては内標準法で補正する必要もあるため、保有する分析装置の特徴を把握しておくのが望ましい。

## 5 まとめ

ET-AAS, ICP-AES, および ICP-MS について、その使用法など初級者が留意すべき項目について述べてきた。これらにフレイム-AASを加えた方法が元素の分析法として汎用されている。それぞれの測定法には、得意とする元素、試料組成、あるいは濃度レンジがある。これらの分析方法の特徴を良く理解し、対象試料、元素に応じて上手に使い分けことが重要である。それにより、無機材料や土壌・鉱石等の固体試料においても、主成分元素から超微量成分まで精密に定量すること



が可能になる。

謝辞 今回の執筆にあたり、株式会社島津製作所殿、およびエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社殿より資料や図のご提供を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 高田九二雄：“分析信頼性実務者レベル講習会 金属分析技術；セミナーテキスト”，（日本分析化学会）。
- 2) JIS G 1257：鉄及び鋼の原子吸光分析方法，（日本規格協会）。
- 3) JIS K 0121：原子吸光分析通則，（日本規格協会）。
- 4) 社団法人日本鉄鋼協会編：“続 入門鉄鋼分析技術”，（2007），（日本鉄鋼協会）。
- 5) 原口紘丞：“ICP 発光分析の基礎と応用”，（1986），（講談社）。
- 6) 島津製作所編：“ICP 発光分析法の信頼性をあげるには？；セミナーテキスト”，（島津製作所）。
- 7) JIS K 0116：発光分光分析通則，（日本規格協会）。
- 8) JIS G 1258：鉄及び鋼—ICP 発光分光分析方法，（日本規格協会）。
- 9) 河口広司，中原武利編：“プラズマイオン源質量分析”，（1994），（学会出版センター）。
- 10) 社団法人日本分析化学会編：“現場で役立つ化学分析の基礎”，（2006），（オーム社）。
- 11) JIS K 0133：高周波プラズマ質量分析通則，（日本規格協会）。



井田 巖 (Iwao Ida)

JFE テクノリサーチ(株)知多事業所 (〒475-8611 愛知県半田市川崎町 1-1)。千葉大学大学院工学研究科修了。《趣味》ポタリング。

E-mail : i-ida@jfe-tec.co.jp



小塚祥二 (Shoji Kozuka)

東芝アナリシス(株)第一評価分析センター (〒235-8522 横浜市磯子区新杉田町 8)。千葉大学大学院工学研究科修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》工業材料中の微量成分分析法。《趣味》サッカー観戦。

E-mail : shoji.koduka@toshiba.co.jp



望月 正 (Tadashi Mochizuki)

JFE テクノリサーチ(株)千葉事業所 (〒260-0835 千葉市中央区川崎町 1)。千葉大学大学院工学研究科修了。博士 (工学)。《主な著書》“プラズマイオン源質量分析” (分担執筆) (学会出版センター)。《趣味》スポーツ観戦。

E-mail : mochizuki@jfe-tec.co.jp

## 新刊紹介

### 高校で教わりたかった化学

—シリーズ 大人のための科学—

渡辺 正・北條博彦 著

たいへん魅力的なタイトル。ワクワクしながら開いた。現在、流行っている教養バラエティ番組をイメージしたからかもしれない。しかし、中身はそんな浅いものでなく、量子論（を前面には出していないが）から高校レベルの化学を解説したものであった。安定な元素はいくつ？（1章）、周期表とはなんだろう？（2章）、原子はなぜつながり合う？（4章）、熱と温度はどちらがう？（7章）など、14章が「？」形式で並ぶ。「置かれた環境のもと、電子も原子・イオン・分子も、できるだけ居心地をよくしたい（エネルギーを減らしたい）。」という化学の原理から、物質の性質や変化を解説している。いわゆる参考書ではないので、「この項目を調べたい」という方には、必ずしも適さない。しかし、読み物として、高校の化学を一通り学んだ人が読むと、これまでとは異なった視点で、化学の本質を理解できる。その手助けとなる一冊である。

(ISBN 978-4-535-60030-0・A 5判・223 ページ・1,900 円+税・2008 年刊・日本評論社)

### 高分子の化学

北野博巳・功刀 滋 編著

宮本真敏・前田 寧・伊藤研策・福田光完 共著

高分子は、分析化学において古くから重要な役割を果たしている。例えば、沓紙、シリカゲル、イオン交換樹脂など、実験室を見渡しただけでもいくつもの高分子を目にすることができる。また最近では、高温にすると相分離を起こす新しい高分子が発見され、分離への応用も期待されている。しかし、高分子の本質的な化学を理解している人は少ないのではないだろうか。高分子は、出発物質である単量体が同一であっても、結合の様式が異なると異なる性質を示す。また、高分子の分子量は一定ではなく、ある分布を伴っている。これらの例のように、高分子の化学を理解するためには、通常の低分子量の分子とは異なる概念を必要とする。本書は、高分子の歴史から分類、合成法、化学反応、溶液や固体の特性、さらには最新の新素材など、多岐にわたる内容を網羅している。したがって、この一冊を読破すれば、高分子に関する基礎的な知識が得られる。また、脇注もふんだんに盛り込まれており、初学者でも滞りなく読み進めることができる。高分子を利用するばかりでなく、理解して、新しい機能を持つ高分子を生み出してみませんか。

(ISBN 4-7817-0544-5・B 5判・254 ページ・2,800 円+税・2008 年刊・三共出版)