



ICP 発光分光分析におけるイオン化干渉

森 重 陽 介*・木 村 淳

Study of Ionization Interference in Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy — by Yousuke Morishige and Atsushi Kimura — Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) is widely used in various high-sensitive and high-precision elemental analysis such as environmental analysis and material analysis. Although the influence of coexisting elements on ICP-OES is known to be relatively small, in the axially viewed ICP-OES, the measurement error due to ionization interference could be observed depending on the combinations of coexisting elements and analyte elements. The result of the study on elemental combinations clearly shows that the occurrence of ionization interference can be presumed from the magnitude of ionization potentials. After examining the methods for adding low ionization potential elements to both sample solution and standard solution, it was confirmed that ionization interference could be successfully suppressed by adding low ionization potential elements, especially excessive amounts of cesium.

1. 緒 言

ICP 発光分光分析法（ICP-OES：Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy）は、溶液中の微量元素の定量方法の一つであり、高感度、高精度、広いダイナミックレンジ、共存元素の影響が少ないといった優れた特徴を持つことから、環境水の純度分析、めっき液の組成・不純物分析、金属・セラミックス・樹脂等の材料の組成・不純物分析など広い分野で使用されている⁽¹⁾。最近では、環境関連の規制が強化され、RoHS、REACHといった基準適合のための規制元素の微量分析手法としてICP-OESのニーズはますます高まってきている。ICP-OESの測定において、通常は共存元素の影響を最小に抑えるため、測定溶液と検量線溶液の共存元素濃度を合わせる事が一般的であるが、高純度材料や主成分の詳細が不明な場合、それが困難である。共存元素による妨害の有無が測定データから判断できない場合もあるため、事前に妨害の起こる条件、大きさ、回避方法を把握しておくことは分析の信頼性を向上させる上で重要である。今回、共存元素による妨害の内、イオン化干渉に着目し、種々の共存元素、測定元素の組み合わせにおけるイオン化干渉の影響を調査した。また、イオン化干渉の抑制のための方策についても検討し、良好な結果を得たので、ここに報告する。

2. ICP-OESの概要

図1に一般的なICP-OESの装置構成図を示す。装置は、試料導入部、プラズマ光源、分光器、検出器、データ処理系から構成されており、これらは装置により様々な方式が

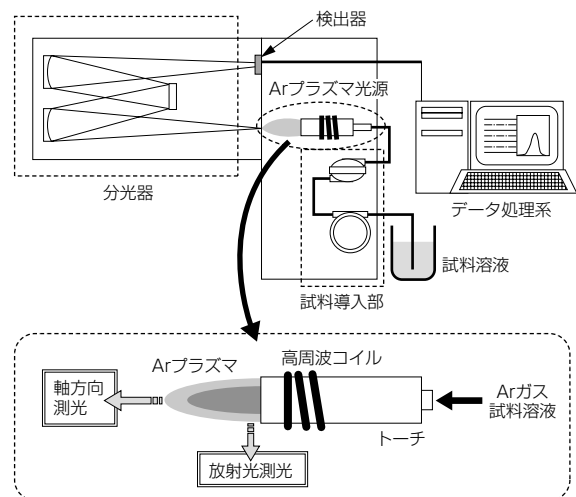


図1 ICP 発光分光分析装置の概略

用いられている。ICP-OESは、Arガスに高周波をかけて生成させた高温のプラズマ中に試料溶液を噴霧し、励起された原子、イオンからの発光の波長、強度から元素の定性、定量を行う。測定に用いる発光スペクトルの内、励起原子からの発光スペクトルを中性原子線、励起イオンからの発光スペクトルをイオン線という。ICP-OESで定量分析を行う場合、一般的には測定元素を既知濃度に調整した検量線溶液を準備し、測定溶液と検量線溶液の発光強度を比較することで定量を行う。

ICP-OESにおける測光方向は図1にあるように、プラズマの向きと平行方向の光を測光する軸方向測光と、プラズマの向きに対して垂直方向の光を測光する放射光測光の2通りがある。放射光測光は共存元素の影響を受けにくいが高感度が低くなり、軸方向測光は共存元素の影響が強くなるが、元素によっては放射光測光に対して10倍以上の高感度での測定が可能である。最近では軸方向測光と放射光測光の同時/切り替え測定が可能で、対象試料、測定レンジにより測光方向の選択ができる装置も市販されている。また、従来は検出器にフォトマルチプライヤーを用い、回折格子を動作させることにより、測定波長を走査するシーケンシャルタイプの装置が主流であったが、最近では検出器に半導体検出器を用い、全波長の同時測光が可能な装置が普及してきており、ますますその利便性は高まってきている。

3. イオン化干渉について

ICP-OESをはじめとする分光化学分析法では、一般的に誤差を生じる原因として、①溶液の粘度変化等によって起こる「物理干渉」、②原子化までに難分解性の化合物が生成することによって起こる「化学干渉」、③発光/吸収線の重なり等によって起こる「分光干渉」、④イオン化平衡の状態変化によって起こる「イオン化干渉」、の4種類の干渉が挙げられる。

イオン化干渉は、Na,K,Rb,Csなどのイオン化しやすい元素が共存する場合に、イオン化平衡がずれて、発光強度が変化する現象であり、一般的には中性原子線では強度が増大し、イオン線では強度が減少する。ICP-OESでは物理干渉と分光干渉の影響が大きく、残りの2つの影響は小さいといわれてきた⁽¹⁾。しかしながら、今回取り上げるイオン化干渉については、アルカリ金属を代表とするイオン化しやすい元素が共存する場合に影響が出ることが知られている。特に軸方向測光では、プラズマ全域での発光スペクトルを得ることから、感度が向上する反面、イオン化干渉の影響が大きくなることが確認されており、測光方向による影響の大きさについて議論された報告も見られる^{(2)~(5)}。今回、当社でも軸方向測光と放射光測光の両方が可能なICP-OESを導入したのを機に、イオン化干渉の影響ならびに抑制方法についての検討を行った。

4. 測定装置、条件

測定装置はサーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製のiCAP 6500DUOを用いた。本装置は、検出器にCID (Charge Injection Device) 検出器、分光器にエシエル光学系を用いており、全波長の測定が一度に可能である。また、装置の組み替え等なしに軸方向と放射光方向の測光を切り替えて測定することが可能である。ICP-OESの測定条件を表1に示す。

表1 ICP-OES測定条件

項目	条件
RFパワー	1150W
補助ガス流量	1.5L/min.
ネブライザガス流量	0.65L/min.
クーラントガス流量	12L/min.

5. イオン化干渉の影響調査

5-1 実験方法 共存元素、測定元素は、第一イオン化ポテンシャルが10eV程度までの元素から適宜選択した。表2にその一覧を示す。なお、測定波長は中性原子線を選択したが、Ba、Yについては、測定可能な中性原子線がないため、イオン線を測定した。測定溶液として、共存元素、測定元素を表2の濃度となる様に添加し、60% HNO₃を5ml加えた後、超純水で100mlに希釈したものを使用した。検量線溶液としては、測定元素濃度が1μg/mlの元素は0, 1, 3μg/mlの3水準(測定元素濃度が3μg/mlの元素は0, 3, 9μg/mlの3水準)の溶液を作製し、測定溶液と同様にHNO₃を加え、100mlに希釈したものを使用した。検量線溶液には共存元素は添加していない。

測定は軸方向測光と放射光測光の両方について行い、測光方向の違いによる検出量の変化を評価することとした。

表2 共存元素、測定元素の一覧

共存元素			測定元素			
元素	第一イオン化ポテンシャル (eV) ⁽¹⁾	濃度 (mol/l)	元素	第一イオン化ポテンシャル (eV) ⁽¹⁾	濃度 (μg/ml)	測定波長 (nm)
Cs	3.894	0.01	K	4.341	3	766.490
K	4.341		Na	5.139	3	588.995
Na	5.139		Ba	5.212	1	455.403
Ba	5.212		Li	5.392	1	670.784
Li	5.392		Al	5.986	1	309.278
In	5.786		Y	6.38	1	371.030
Al	5.986		Mo	7.099	1	317.035
Ga	5.999		Pb	7.416	3	216.999
Cr	6.766		Mn	7.435	1	279.482
Ni	7.635		Ni	7.635	1	232.003
Cu	7.726		Cu	7.726	1	324.754
B	8.298		Ge	7.899	1	265.118
Zn	9.394		B	8.298	1	249.773
P	10.486		Cd	8.993	1	228.802
			Zn	9.394	1	213.856

5-2 実験結果 図2に放射光測光での測定結果を示す。検出量は期待値に対して若干のバラツキはみられるが、通常5%以内と言われる測定誤差の範囲内であり、放射光測光では共存元素の影響がほとんどないことが分かる。次に図3に軸方向測光での測定結果を示す。放射光測光の場合とは明らかに傾向が異なり、元素の組み合わせによって発光強度が大きく増加する現象が起こっている。特に共存元素と測定元素の両方のイオン化ポテンシャルが低い場合でその傾向が強く、今回測定した組み合わせでは、共存元素がNa、測定元素がKの場合が最も顕著であり、約3倍まで増感することが確認された。

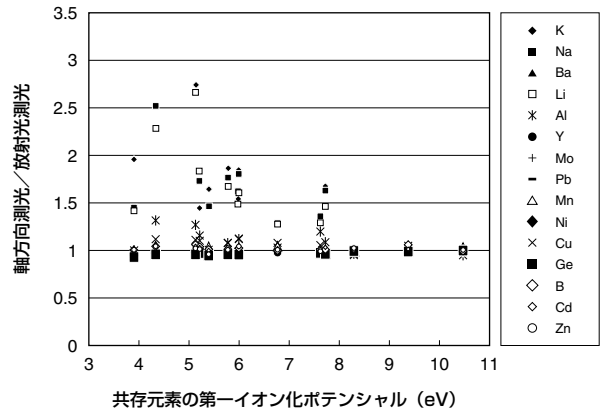


図4 共存元素のイオン化ポテンシャルと検出量変化の関係

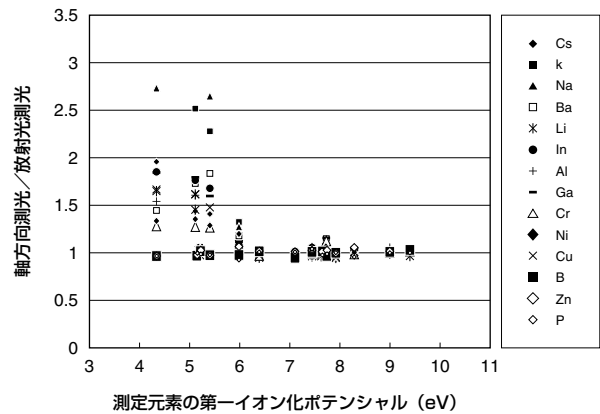


図5 測定元素のイオン化ポテンシャルと検出量変化の関係

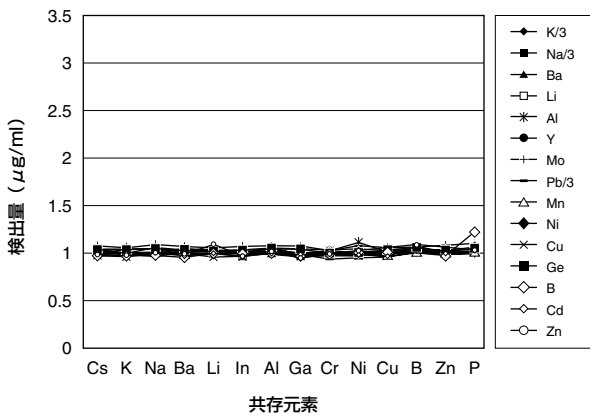


図2 放射光測光における共存元素の影響

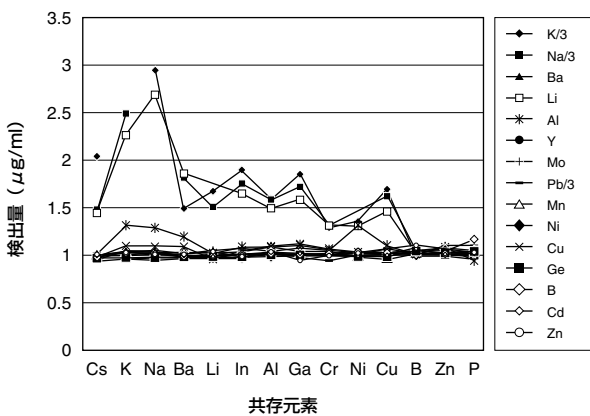


図3 軸方向測光における共存元素の影響

図4に共存元素の第一イオン化ポテンシャルを横軸としてデータを整理した結果を示す。なお、縦軸は放射光測光の検出量に対する軸方向測光の検出量の比率とした。第一イオン化ポテンシャルが8eV以上の場合では軸方向測光で

の増感は見られず、8eV以下の第一イオン化ポテンシャルを持つ元素が共存する場合でのみ、イオン化干渉による増感が起こる可能性があることが分かる。また、図5に測定元素の第一イオン化ポテンシャルを横軸として、共存元素による検出量変化を整理した結果をまとめる。この結果によると、測定元素の第一イオン化ポテンシャルが6eV以下の場合で、増感が起こる傾向が見られている。以上の結果より、共存元素の第一イオン化ポテンシャルが8eV以下であり、かつ測定元素の第一イオン化ポテンシャルが6eV以下の組み合わせでイオン化干渉による増感が起こる可能性があると考えられる。

今回、測定結果として代表的な中性原子線の場合についてまとめたが、中性原子線であれば、他の波長であってもほぼ同等の増感効果を示した。また中性原子線でイオン化干渉の影響がある元素であっても、イオン線ではほとんどイオン化干渉の影響がない傾向が確認された。

6. イオン化干渉抑制方法の検討

6-1 実験方法 前述のイオン化干渉の影響調査で、イオン化干渉の起こりうる条件を把握したが、第一イオン化ポテンシャル 8eV 以下の元素は 50～60 元素、第一イオン化ポテンシャル 6eV 以下の元素は 20～30 元素と、干渉が起こりうる組み合わせは非常に多い。このため、簡便な抑制方法として、干渉抑制剤の適用を検討した。

イオン化干渉の影響が大きな原子吸光分析法では、抑制方法としてイオン化ポテンシャルの低い元素を測定溶液と検量線溶液の両方に添加する方法等が適用される場合があるが、ICP-OES については、共存元素の影響が少ない測定方法とされていることから、こうした方法の報告例は少ない。

今回、イオン化干渉の影響調査の結果を受けて、抑制剤として第一イオン化ポテンシャルの低い元素、すなわちイオン化干渉を起こしやすい元素を過剰に添加し、その増感効果を飽和させる方法を検討した。

抑制剤としては、Cs, Na, Ba を用い、測定元素、共存元素としては、表 3 に示す組み合わせで検討を行った。測定溶液と検量線溶液の双方に等量の抑制剤を添加して、各測定元素の濃度を定量することでその効果を確認した（検量線溶液への共存元素の添加はなし）。なお、抑制剤については、炭酸塩、塩化物等の水溶性の塩を用いた。添加濃度としては、それぞれの元素単体で添加濃度を変化させた場合、図 6～8 のような挙動を示したため、0.005、0.01、0.03、0.05 mol/l の添加濃度について効果を確認した。

表 3 抑制剤効果確認に用いた共存元素、測定元素

共存元素		測定元素		
元素	濃度 (mol/l)	元素	濃度 (μg/ml)	測定波長 (nm)
K	0.01	K	3	766.490
Na		Na	3	588.995
Ba		Li	1	670.784
		Al	1	309.278

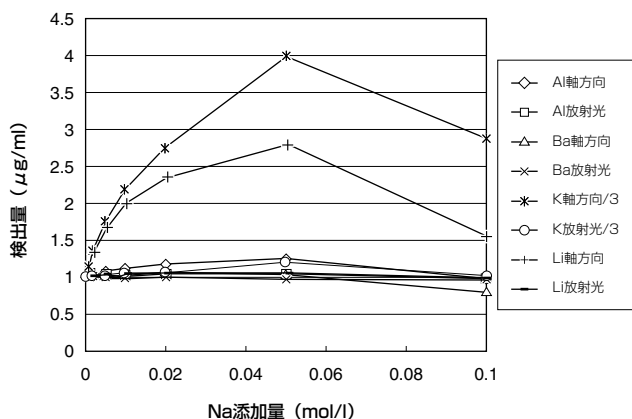


図 6 Na 添加量に対する各元素の検出量の変化

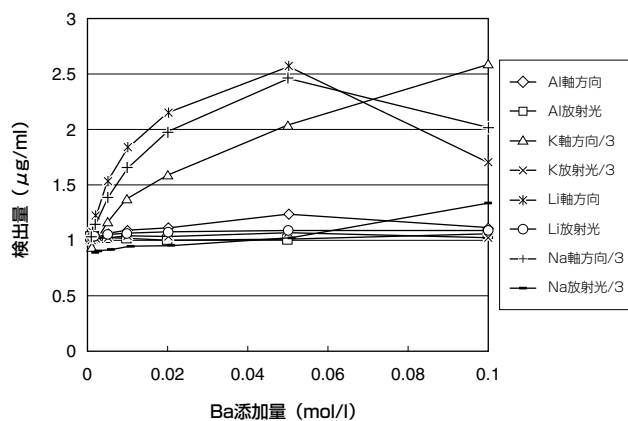


図 7 Ba 添加量に対する各元素の検出量の変化

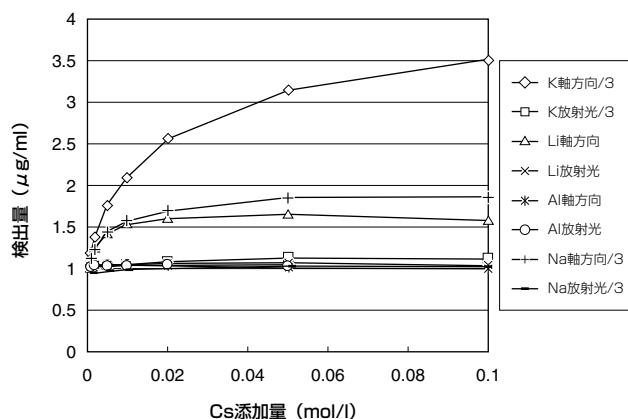


図 8 Cs 添加量に対する各元素の検出量の変化

6-2 実験結果 図 9～11 に軸方向測光での抑制剤添加の効果を示す。

測定元素が Al の場合、いずれの抑制剤と共存元素の組み合わせにおいても、0.005 mol/l と比較的少量の抑制剤添加でほぼイオン化干渉の影響が抑えられていることがわかる。

Na, Li を測定元素とした場合、低濃度の抑制剤添加からイオン化干渉抑制の効果が見られ、共存元素の 5 倍濃度である 0.05 mol/l の添加でほぼ干渉の影響が抑えられている。

K については、抑制剤として Na, Ba を添加した場合、ある程度のイオン化干渉の抑制効果は見られるものの、0.05 mol/l 添加でも 2 割以上の増感が見られ、定量分析可能なレベルまで干渉の影響を抑えることはできていない。これに対し、抑制剤に Cs を用いた場合は、他の抑制剤と比較して、低濃度添加でもイオン化干渉の抑制効果は大きく、K を測定元素とした場合でも、0.05 mol/l 添加でほぼ干渉の影響を抑えることができた。

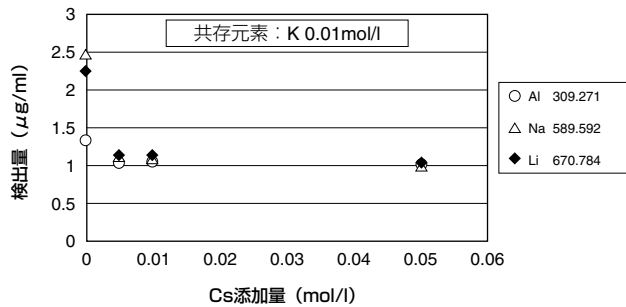
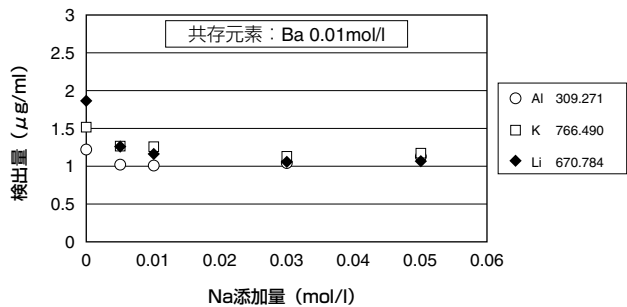
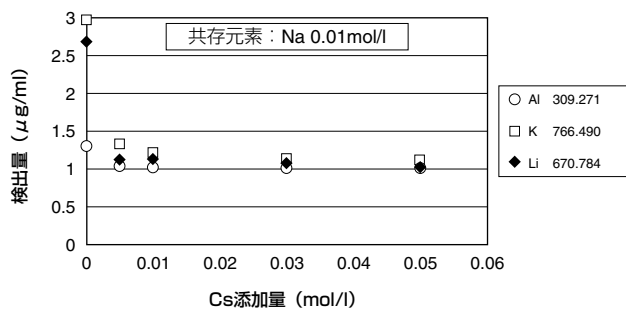
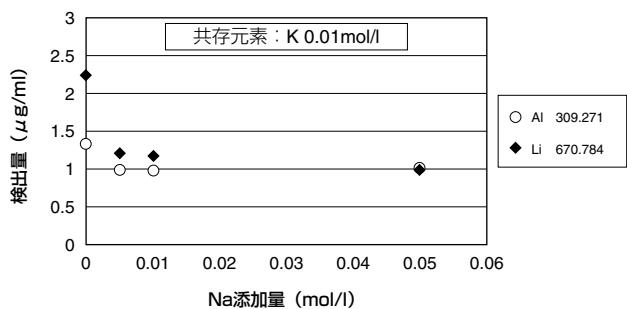


図9 Na抑制剤の効果(軸方向測光)

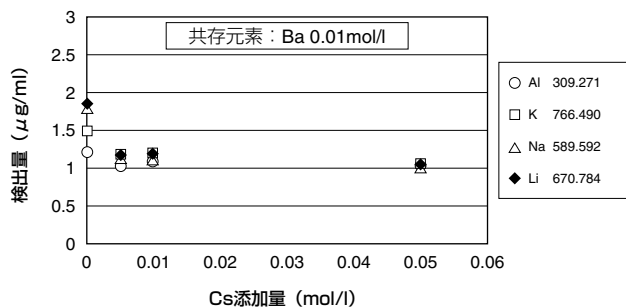
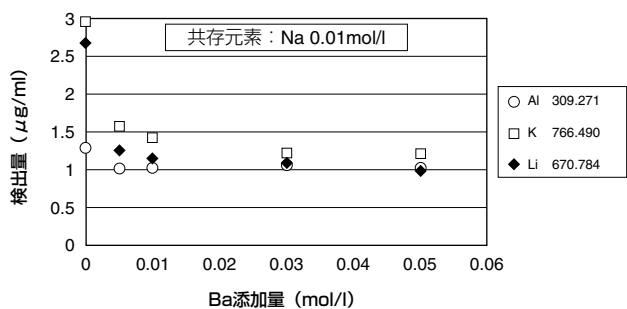


図11 Cs抑制剤の効果(軸方向測光)

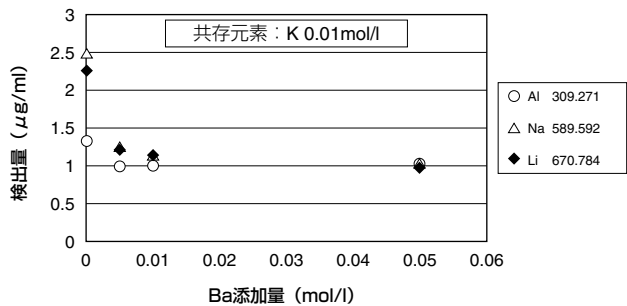


図10 Ba抑制剤の効果(軸方向測光)

これらの結果より、今回検討した抑制剤の中ではCsの抑制効果が最も高く、干渉の影響を抑制するには、共存元素の5倍の濃度を添加する必要があることが確認された。

7. 結 言

軸方向測光と放射光測光の両方の測定が可能なICP-OESを用いて、測光方向によるイオン化干渉の影響についての調査を行った。その結果、放射光測光では共存元素の影響がほとんど見られないのに対して、軸方向測光ではイオン化ポテンシャルの低い元素が共存する場合にイオン化干渉の影響が強く出ることがあり、最大で3倍程度の増感効果が確認された。このイオン化干渉は、共存元素の第一イオン化ポテンシャルが8eV以下で、かつ測定元素の第一イオン化ポテンシャルが6eV以下の場合に起こる可能性があることが確認された。イオン化干渉は、測定データを確認しても干渉の有無の判断が出来ないため、こうした干渉の発生条件を前もって把握しておくことが重要である。本検討により、干渉の起こりうる元素の組み合わせの推測が可能になり、分析の信頼性の向上が期待できる。

イオン化干渉を避けるためには、①放射光測光で測定する、②測定溶液と検量線溶液の共存元素濃度を合わせるといった方策が考えられるが、いずれも困難な場合はその他

の干渉抑制方法が必要となる。今回、イオン化干渉の影響を抑制する方法として、イオン化ポテンシャルの低い元素を測定溶液と検量線溶液の双方に過剰に添加する方法を検討した。Na, Ba, Cs について添加効果を確認したところ、抑制効果が認められ、特に Cs を添加した場合の抑制効果が高く、共存元素の 5 倍の濃度の添加ではほぼ完全にイオン化干渉の影響を抑制することができた。本法は水溶性の塩を添加するという、比較的簡便な方法であり、前述のイオン化干渉の発生条件の判別と合わせて適用することで、イオン化干渉による測定誤差をほぼ排除できると考えられる。

参 考 文 献 -----

- (1) 原口紘丞、「ICP 発光分析の基礎と応用」、講談社 (1986)
- (2) Yuh-chang, Sun ; Son-hsing, Wu ; Chi-cheng, Lee, "Investigation of non-spectroscopic interference and internal standardization method in axially and radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry using cross-flow and ultrasonic nebulization", J. Anal. At. Spectrom., Vol.18, No.9, p.1163-1170 (2003)
- (3) 大橋和夫、敷野修、本多和人、一之瀬達也、上村由紀、恩田宣彦、「ICP 発光分光分析におけるイオン化干渉と測光方式の関係について」、分析化学討論会講演要旨集、Vol.66th, p.167 (2005)
- (4) 仙石昌太郎、我妻和明、「ICP 発光分光法におけるプラズマの観測方向によるプラズマ分光特性の比較」、分析化学討論会講演要旨集 m Vol.65th, p.146 (2004)
- (5) 仙石昌太郎、我妻和明、「ICP 発光分光法におけるプラズマの観測方向によるプラズマ分光特性の比較(II)」、日本分析化学会年会講演要旨集、Vol.53rd, p.11 (2004)

執 筆 者

森重 陽介* : 解析技術研究センター 主査

木村 淳 : 解析技術研究センター グループ長 博士 (工学)

*主執筆者