

高周波誘導結合プラズマ発光分析におけるイオン化干渉の影響の確認

中曽根佑一・須藤忍・徳田敬二

Initial study of ionization interference in ICP-OES
NAKASONE Yuichi, SUTO Shinobu, TOKUDA Keiji

高周波誘導結合プラズマ発光分析ではイオン化干渉の影響がしばしば課題となっているが、その影響の有無等は文献から把握することは困難である。そこで、Li、Na について、共存元素の濃度を変化させて分析し、イオン化干渉の影響の有無等に関する知見を蓄積した。また、イオン化干渉の影響を抑制する手法についても検討した。その結果、アキシアル測光では発光強度が大きく増大しているが、ラジアル測光ではイオン化干渉の影響が小さいことが確認できた。また、Cs を添加することでイオン化干渉の影響を抑制できることが確認できた。

キーワード：高周波誘導結合プラズマ発光分析、イオン化干渉

Ionization interference is often an issue in inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), but it is difficult to comprehend the effects of ionization interference from the literature. Therefore, we analyzed Li and Na by varying the concentrations of coexisting elements, and accumulated knowledge on the effects of ionization interferences. We also studied methods to suppress the effects of ionization interference. As a result, it was confirmed that the luminescence intensity was greatly increased in axial photometry, while the effect of ionization interference was small in radial photometry. The effect of ionization interference was suppressed by the addition of Cs.

Keywords : ICP-OES, Ionization interference

1 まえがき

高周波誘導結合プラズマ発光分析(ICP-OES)は、試料に含まれる測定対象元素を誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma)によって励起し、得られるスペクトル線の発光強度を測定することによって定量分析を行い、波長を同定することにより定性分析を行うこともできる¹⁾分析手法である。多元素の同時測定が可能なこと、測定可能な濃度範囲が g/L から $\mu\text{g/L}$ レベルまでと非常に広いことから、環境試料や鉄鋼材料など様々な試料の分析に活用されている^{2, 3)}。群馬県立産業技術センターでは鉄鋼、銅などの金属材料の化学成分分析、洗浄水や各種製造プロセス水溶液中のイオン濃度の分析、温泉材料解析係

水中の金属元素の分析等に活用している。

試料溶液中に高濃度の共存元素が存在する場合、これらの元素がイオン化する際に発生する電子によって、プラズマ内の電子密度が増加し、イオン化率が変化する現象が生じる。特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属などのイオン化エネルギーの低い元素が多量に存在すると、測定対象元素のイオン化率が大きく変化する⁴⁾。その結果、試料から得られるスペクトル線の発光強度が変化する現象(イオン化干渉)が生じ、定量の正確度を低減させてしまう。

イオン化干渉の影響の有無、大きさは測定対象元素と共存元素の組み合わせや測定条件によって異なる^{5, 6)}。そのため、依頼試験の試料の分析において、文献等からどの程度のイオン化干渉の影響があるかを予測すること

は困難である。また、発光部からの光の観測方式によってもイオン化干渉の影響の大きさは異なる。ICP-OESには、横方向観測方式（ラジアル測光）と軸方向観測方式（アキシアル測光）がある（図1参照）が、アキシアル測光の方がイオン化干渉の影響を受けやすく、ラジアル測光の方が影響を受けにくい。一方で、アキシアル測光では発光強度が強いため微量元素の分析には適している。依頼試験で分析する際には、試料、測定対象元素及び目的とする分析精度により、適切な測定条件を選定する必要があるが、それには長時間を要することが課題となっている。

本研究では、依頼試験で ICP-OES をより効果的、効率的に活用するために、元素の組み合わせ及び各種測定条件におけるイオン化干渉の影響の有無等を確認した。さらに、イオン化干渉の影響を抑制する手法についても併せて検討した。

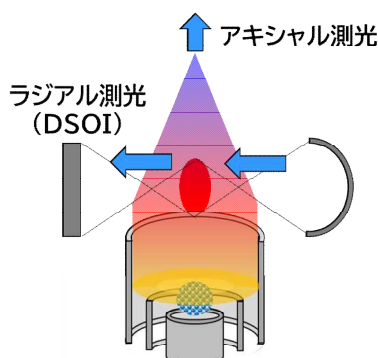


図1 アキシアル測光、ラジアル測光の概略図

2 方法

測定装置は、日立ハイテクサイエンス社製誘導結合プラズマ発光分析装置 SPECTRO ARCOS を使用し、観測方式はラジアル測光とアキシアル測光を切り替えて測定した。プラズマ条件は RF パワー 1200 W、プラズマガス流量 13 L/min、補助ガス流量 1.2 L/min、ネブライザーガス流量 0.8 L/min とした。試料流量は 2 mL/min とした。

関東化学社製リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) の原子吸光分析用標準液を水で希釈し、測定対象元素の濃度を 1

mg/L、共存元素の濃度を 0、1、5、10、50、100 mg/L とし、硝酸を添加したものを測定試料とした。水は、ミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q を通したものを使用した。

測定対象元素を Li、共存元素を Na、K とする組み合わせと、測定対象元素を Na、共存元素を Li、K とする組み合わせについて検討した。

測定試料をアキシアル測光、ラジアル測光のそれぞれで分析し、Li は 670.780 nm、Na は 589.592 nm の発光強度を確認した。この発光線はいずれも中性原子線であり、イオン化干渉の影響を受けると発光強度が強くなる。測定対象元素の濃度が 1 mg/L、共存元素の濃度が 0 mg/L のときの発光強度を 1 とした発光強度比を算出し、イオン化干渉の影響により発光強度がどのように変化するか確認した。

イオン化干渉の影響が大きかった組み合わせにおいて、イオン化干渉抑制剤として Cs 標準液を Cs の濃度が 100 mg/L となるように添加し、発光強度比がどのように変化するかを確認した。

3 結果

3. 1 イオン化干渉の影響の確認

アキシアル測光では、共存元素の濃度とともに発光強度比は増大していき、Li の発光強度は共存元素が K (100 mg/L) のときに発光強度比が 1.6 (図2) であり、Na の発光強度比は共存元素が Li (100 mg/L) のときに 2.5 (図3) で最大となった。アキシアル測光はイオン化干渉の影響を受けやすいとされており、群馬県立産業技術センターの測定条件においてもその状況が確認できた。

これは、イオン化干渉の影響を受けていない標準液を用いて外部標準法で定量分析を行った場合、定量結果が Li では 1.6 倍、Na では 2.5 倍になることを示している。アキシアル測光はラジアル測光と比較して検出感度は高くなるが、イオン化干渉の影響を受けやすい元素の分析を行う際には注意を要することが確認できた。

対して、ラジアル測光では共存元素の濃度の増加に伴う発光強度比の増大は確認できな

かった（図 4、5）。発光強度比の変化は軽微であり、イオン化干渉の影響を回避するための手法として有効であることが確認できた。

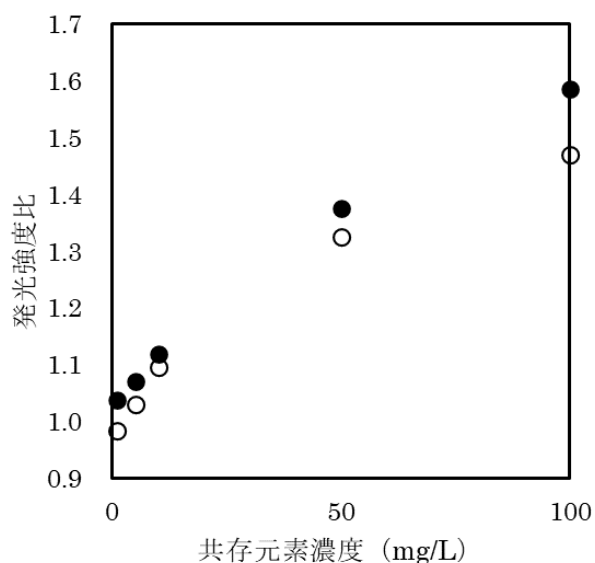


図 2 アキシアル測光での Li の発光強度比の変化（○：共存元素 Na、●：共存元素 K）

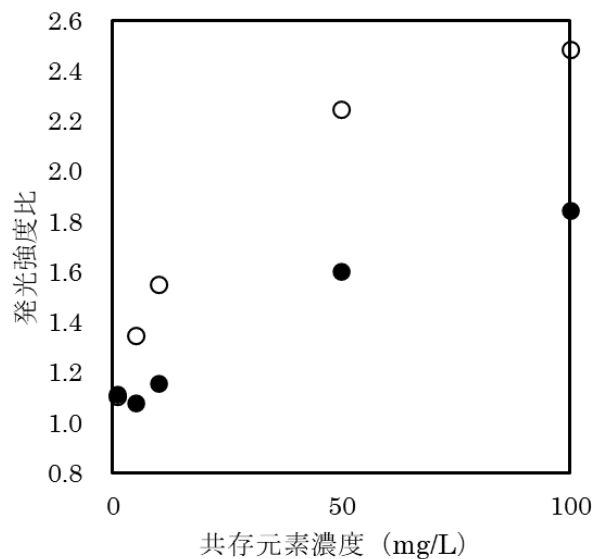


図 3 アキシアル測光での Na の発光強度比の変化（○：共存元素 Li、●：共存元素 K）

3. 2 イオン化干渉抑制剤の添加効果

イオン化干渉の影響の大きかった組み合わせにおいて、Cs を 100 mg/L となるように添加して発光強度比の変化を確認したところ、発光強度比は Cs を添加していない系よりも小

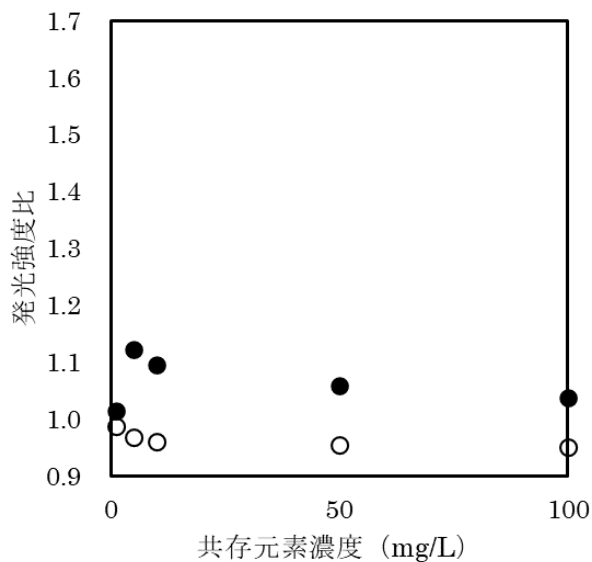


図 4 ラジアル測光での Li の発光強度比の変化（○：共存元素 Na、●：共存元素 K）

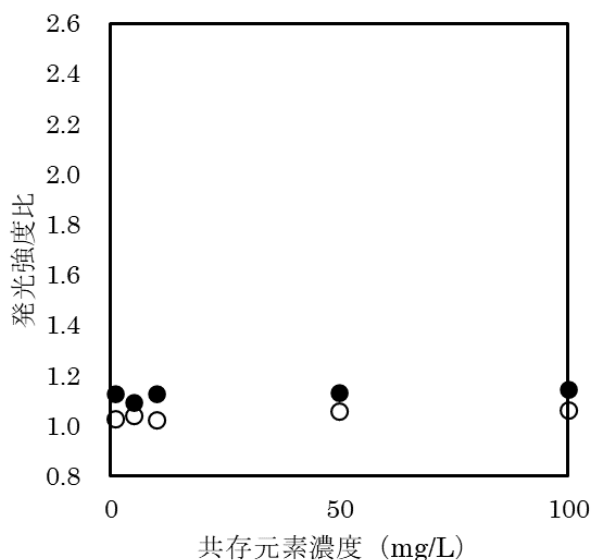


図 5 ラジアル測光での Na の発光強度比の変化（○：共存元素 Li、●：共存元素 K）

さく、発光強度の変化を Li では 51 %、Na では 61 %低減できた（図 6、7）。

イオン化干渉抑制剤の添加量は測定対象元素の 10 倍量程必要とされている⁷⁾が、今回の検討では Cs の物質濃度（7.5 $\mu\text{mol/L}$ ）が測定対象元素の物質濃度（Li : 140 $\mu\text{mol/L}$ 、Na : 43 $\mu\text{mol/L}$ ）より少ない。そのため、イオン化干渉抑制剤の効果が十分には得られていないと考えられる。Cs の添加量を十分に大きくすることで、アキシアル測光で

もラジアル測光と同程度までイオン化干渉の影響を抑制できれば、高感度で、尚且つ、イオン化干渉の影響を受けない分析が可能となるため、引き続き検討していきたい。

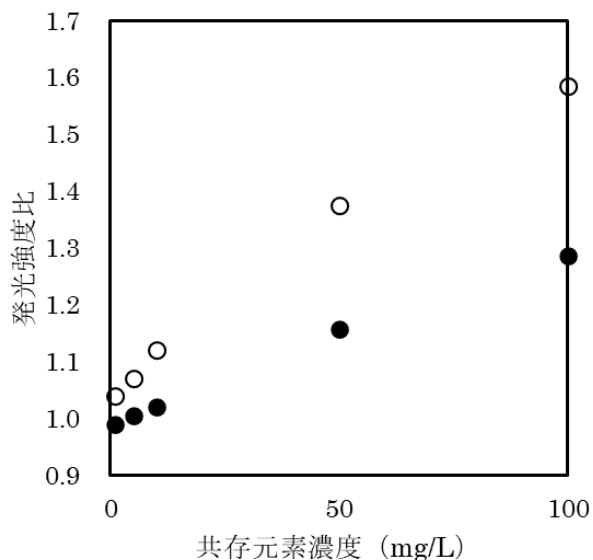


図6 Csを添加した際のLiの発光強度比の変化（共存元素：K、○：Cs添加なし、●：Cs添加あり）

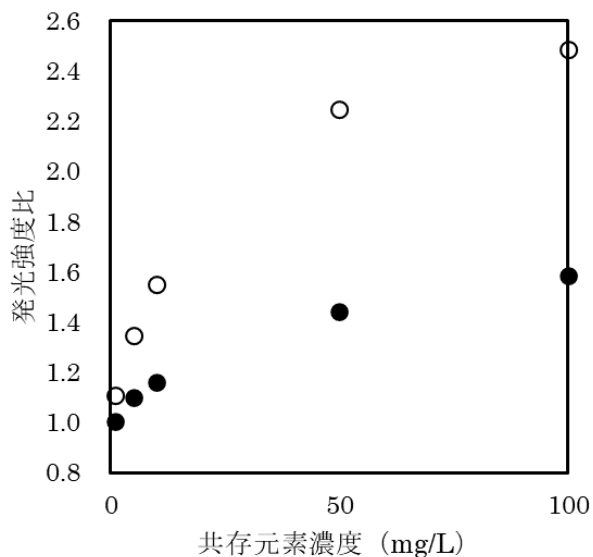


図7 Csを添加した際のNaの発光強度比の変化（共存元素：Li、○：Cs添加なし、●：Cs添加あり）

4 まとめ

・Li、Na、Kにおいて、イオン化干渉の影響の大きさを確認した。

・アキシアル測光はイオン化干渉の影響を受けやすいことが確認できた。

・ラジアル測光とすることでイオン化干渉の影響は大きく低減できることが確認できた。

・Csを添加することで、イオン化干渉の影響を抑制できることが確認できた。

文献

- 1) 早川康弘：ICP 発光分光/質量分析装置の基本特性の評価
- 2) 今井登：誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析
- 3) 大森敬久：ICP 発光分光分析装置の原理と分析事例
- 4) 森重陽介ほか：ICP 発光分光分析におけるイオン化干渉
- 5) 上本道久：ICP 発光分析法による石灰石中少量および微量成分定量の際の非スペクトル性主成分干渉挙動
- 6) 関浩子ほか：ICP 発光分光分析によるアルカリ金属分析に及ぼすイオン化干渉の影響について
- 7) PerkinElmer 社 HP : <https://www.perkinelmer.co.jp/support/labblog/icp/article57/>