



入門講座

分析試験法編-3

ICP発光分析とICP質量分析

千葉光一

Koichi Chiba

名古屋大学 工学部 化学生物工学科
助教授

Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

1 ICP？ープラズマを利用する分析

ICPとは、Inductively Coupled Plasma(誘導結合プラズマ)の略称であり、元素分析分野における励起光源あるいはイオン化源として、現在もっとも広く用いられているプラズマである。

プラズマとは、電離したほぼ同数の陽イオンと電子、さらには原子や中性子から構成され、全体の空間電荷がほぼゼロに等しい「中性の電離気体」として定義される。このようなプラズマ状態は、自然界においてはオーロラ、電離層、太陽などのさまざまな現象として観測することができ、また、人工的なものとしてはアーク放電、スパーク放電、化学炎などの小規模のものから、核融合のように大規模なものまでが作り出され、科学的・工業的に利用されている。

プラズマはどのような気体(分子あるいは原子)を用いても生成することができるが、分光分析的にはヘリウム(He)、アルゴン(Ar)などの希ガス、あるいは窒素(N₂)、酸素(O₂)、空気などのプラズマが利用される。中でも、Arプラズマは分光分析用プラズマとしてもっとも広く用いられている。Arプラズマを維持するためには常に高エネルギー状態の電子を供給し、Arをイオン化する必要がある。そのエネルギー供給源としては、現在では高周波あるいはマイクロ波を利用するのが一般的である。プラズマ中では電子、イオン、原子、分子間は頻繁に衝突を繰り返し、複雑なエネルギー交換と化学反応を起こして、プラズマ中に存在する原子をイオン化し、さらに原子やイオンを高いエネルギー準位にまで励起する。分析的には、そこで生じた励起原子や励起イオンの脱励起に伴う発光あるいは生成したイオンを検出することにより、元素を同定し、定性・定量分析を行うことになる。

2 誘導結合プラズマ(ICP)の特徴

誘導結合プラズマ(ICP)におけるArプラズマ生成の様子を図1に示す。Arガスは石英製三重管構造のプラズマトーチを通して供給され、外側からそれぞれ冷却ガス(Coolant gas; 15-20 l/min)、補助ガス(Auxiliary gas; 0-2 l/min)、キャリアーガス(Carrier gas; 0.5-2 l/min)と呼ばれる。これらのガスに、トーチ外側に取り付けられた2~5巻の高周波コイルを介して高周波(周波数27.12 MHz、出力0.8~2.3 kW)が供給されるとArガスの一部がイオン化してプラズマを形成する。プラズマとしての重要なパラメータはプラズマ温度と電子密度であり、分析に用いられる領域では、おおむね、プラズマ温度は6,000~9,000 K、電子密度は10¹⁵個/cm³である。

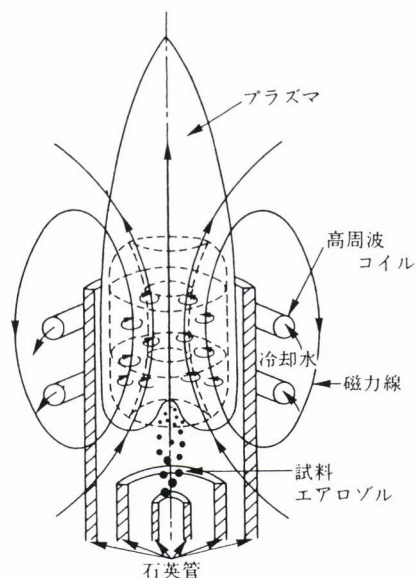


図1 プラズマの生成²⁾

ICPの最大の特徴は「ドーナツ構造」と呼ばれる構造にある。プラズマは空間的に均一ではなく、プラズマ温度と電子密度が中心部分で低く周辺部で高い。このためプラズマの輝度は中心部より周辺部で強く観測され、プラズマを上から観察するとドーナツの輪のように見える。ドーナツ構造は、プラズマ中心部へ冷たい試料ミスト(霧)を効率よく導入し、さらに周辺部への拡散を抑制できる点で重要である。Ar ICPでは試料の導入効率が高く、試料ミストがプラズマの中心部を通るために、プラズマ中で効率よく目的元素を原子化、イオン化、励起することができる。

ICPを発光分析用光源あるいは質量分析用イオン化源として用いるICP-AESおよびICP-MSの分析化学的な特徴を以下に示す。

- (1) 周期表の多くの元素について高感度分析が可能である。
- (2) ダイナミックレンジ(直線領域)が4～6桁と広い。
- (3) 多元素同時分析が可能である。
- (4) 共存元素による化学干渉やイオン化干渉が小さい。
- (5) 分析精度が高い。

上記の特徴に加え、ICP-MSでは同位体比測定、同位体希釈分析が適用できる。これらの特徴は、ICP-AESとICP-MSの一般的な特徴であるが、感度や精度、干渉の受け方などは両分析法で大きく異なる。図2には、ICP-AESおよびICP-MSの検出限界をフレイム原子吸光法(FAAS)および電気的加熱原子化原子吸光法(ETA-AAS)によって得られる検出限界とともに示した。ICP-MSの検出限界は多くの元素でppt(10^{-12} g/ml)レベル、ICP-AESではppb(10^{-9} g/ml)レベルであり、ICP-MSはICP-AESに比べて3～4桁高感度である。実際には、ICP-MSでは1ppt～100ppb、ICP-AESでは1ppb～100ppmの濃度範囲にある元素の定量に適している。

3 ICP発光分析装置およびICP質量分析装置

ICP発光分析装置の概略を図3に示す。装置はICPを光源として、集光部、分光器、検出器、データ処理部から構成される。さらに、光源部にはプラズマにエネルギーを供給するための高周波電源、Arガス供給系および試料導入系が付随する。溶液試料はネブライザーで噴霧されてミストになり、キャリアーガスと共にプラズマに導入される。一般的なネブライザーによる試料の吸い上げ量は0.5～2ml/min、また、吸い上げられた試料の1～3%がミストとしてプラズマに導入される。それ以外の試料導入法としては、導入効率の高い超音波ネブライザー、試料導入量が少ないフローインジェクション法、加熱気化導入法、マイク

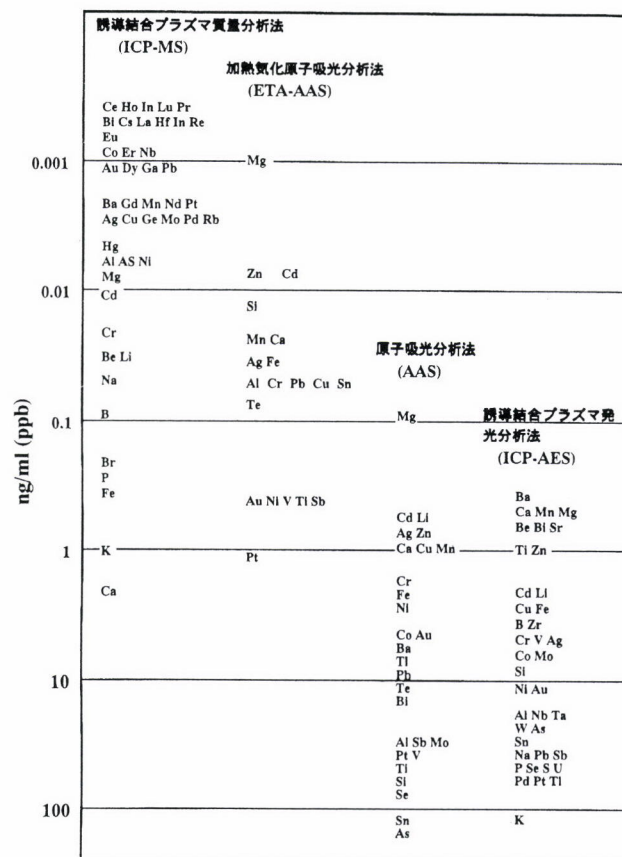


図2 ICP-AESおよびICP-MSの検出限界

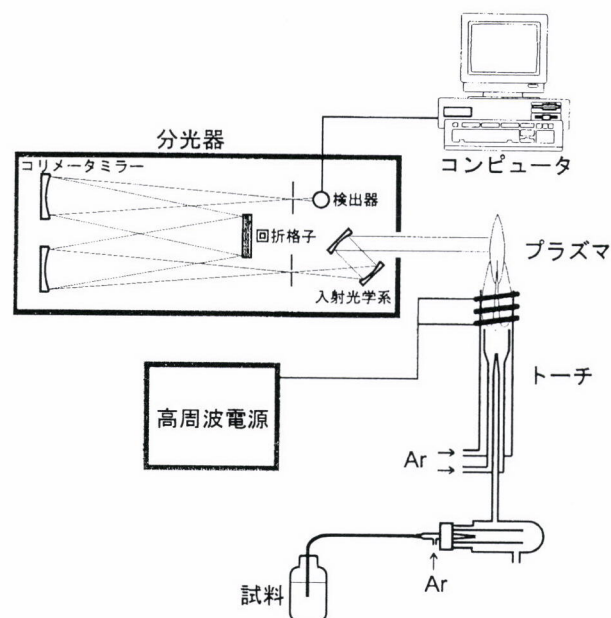


図3 ICP発光分光分析装置

ロネブライザー法なども検討されている。プラズマに導入された元素は、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。この光は集光されて、分光器に導入される。分光器は波長掃引

測光するモノクロメータと多元素同時測光するポリクロメータに大別される。モノクロメータは一度に一波長しか測定できないが、測定波長を掃引することで任意の波長における測定を迅速に行うことができる。一方、ポリクロメータは予め決められた十数波長を同時に測光することができるが、決められた波長以外での測定はできない。前者は様々な元素の測定に対応でき、試料や条件が異なる多種多様な分析を行う場合に適しており、後者は同一条件で大量の試料を分析するような場合に適している。プラズマの発光は分光器において各波長毎に分散され、目的元素の発光を光電子増倍管 (Photomultiplier) で検出する。検出器において電流に変換された信号は増幅され、データ処理部において解析・記録される。

ICP質量分析装置の概略を図4に示す。ICPでは大多数の元素が90%以上イオン化していることから、励起されたイオンからの発光を測定する代わりに、イオン自身を検出することで高感度な測定が期待できる。ICP質量分析装置は、分光器の代わりに質量分析計を配し、プラズマ自体を直接質量分析計に導入するように設計されている。質量分析計は 10^{-6} Torr程度の真空中に保つ必要があるが、ICPは大気圧下で維持されるために、プラズマを質量分析計に取り込むためには2～3段の差動排気を行っている。プラズマと直接に接してプラズマを取り込む孔はサンプリンオリフィスと呼ばれ、さらにその内側には安定なイオンビームを取り込むためのスキマーコーンが置かれている。その後ろにあるイオンレンズ系は入射イオンを効率よく質量分析計に導入する働きをする。質量分析計には小型、簡便、高速走査性に優れ、かつ安価な四重極質量分析計が用いられることが多い。イオンの検出には電子増倍管が用いられ、ターゲットに入射したイオンを電流に変換し、さらに増幅して計測する。

4 分析操作上の注意点

ICPを利用する分析において測定を妨害し、誤差の原因となる代表的な干渉は、図5に示すように①物理干渉、②化学干渉、③イオン化干渉、④分光干渉に大別される。

物理干渉は試料溶液の噴霧、輸送過程において起こる。試料溶液の酸濃度、塩濃度、共存有機物濃度などの違いにより、溶液の密度、粘性、表面張力が変化し、ネブライザーで生成されるミストの粒径に影響を与え、結果としてプラズマに導入される試料量が変化する。この干渉に対しては、主成分元素濃度を揃えるマトリックスマッチング、試料に含まれない非測定元素を既知量添加して補正する内標準補正法、さらにはマトリックスを測定前に分離する方法が有

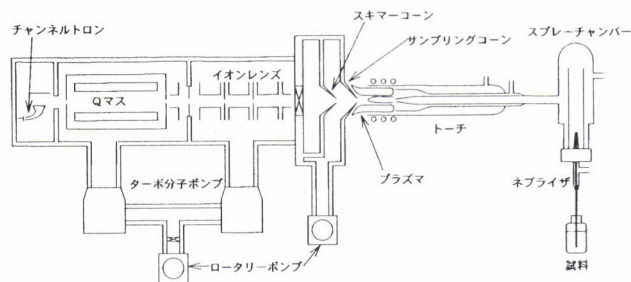


図4 ICP質量分析装置

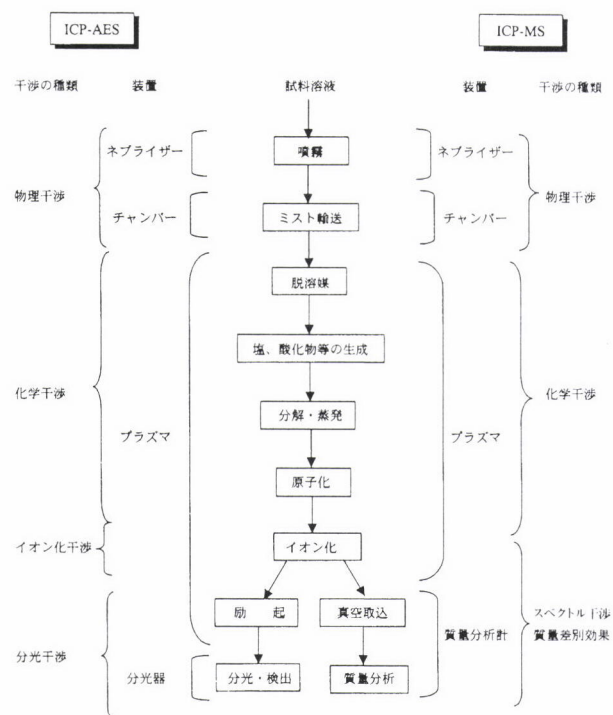


図5 ICPにおける代表的な干渉

効である。化学干渉は、プラズマに導入された元素が難解離性化合物を生成し、十分に原子化あるいはイオン化されないことにより生じる干渉である。ICPの場合には、プラズマ温度が6,000K以上と高温であることから、化学干渉は殆ど受けないと言われている。イオン化干渉はプラズマ中にアルカリ元素のようにイオン化されやすい元素が導入された際に、プラズマ中のイオン平衡がずれ、元素のイオン化効率が変わるために生じる干渉である。ICP-AESの測光位置では、イオン化効率が90%以上になっていることから、イオン化干渉はほとんど受けない。

ICPを用いる分析でもっとも問題となるのが分光干渉（あるいはスペクトル干渉）である。分光干渉とは、共存する元素、イオン、分子、多原子イオンのスペクトル線が測定元素の発光スペクトル線や質量スペクトル線に重なることによる干渉、あるいはバックグラウンドスペクトルが変動して測定スペクトル強度を変動させる干渉をいう。ICP

はその温度が高いことから、プラズマ中の原子やイオンは様々な励起状態に励起される。そのために、ICP-AESによる測定では、一つの元素から何十本、何百本の発光線が生じ、観測されるスペクトルは非常に複雑なものになる。このような干渉を除去するためには、第一義的には分解能の高い分光器を用いるべきであるが、通常では、干渉を受けない発光線を選択する、分光干渉の程度を見積もって補正係数で補正する、干渉の原因となる主成分を除去する、などの方法がとられる。一方、ICP中ではプラズマガス、溶液中の酸、マトリックス元素などに起因する種々の多原子イオンが生成するために、ICP-MSの測定では多原子イオンスペクトルの重なりによるスペクトル干渉を受ける。一般的に、質量数80以上のスペクトル領域では干渉は少ないが、80以下では厳しい干渉を受けることが多い。

5 分析感度、検出限界、定量限界

実際の分析を行う際にしばしば議論になる感度 (Sensitivity)、検出限界 (Detection Limit)、定量限界 (Determination Limit) について簡単に述べる。感度は検量線の傾きを表し、単位濃度あたりの信号強度の大きさとして定義される。検出限界は検出可能な最小濃度を表し、バックグラウンドまたはブランク値の変動の標準偏差 (σ) の3倍に相当する濃度として定義される。この場合、実際には「存在しない」ものを「ある」と誤って検出する確率は0.14%、また本来「存在する」ものを検出できない確率は50%となる。そのため、検出限界近傍での分析は極めて精度の悪いものになる。そこで、便宜的に $S/N=10$ あるいは 10σ に相当する信号を与える濃度をもって定量限界と定義する場合もある。

ついでながら、精度 (Precision) と正確さ (Accuracy) について簡単に述べる。精度は、同じ分析操作を何回か繰り返して得られた分析値のばらつき度合いを示すもので、一般的には標準偏差 (Standard Deviation) あるいは相対標準偏差 (Relative Standard Deviation) で表される。また、正確さは、真の値 (実際には誰にも分からない) からどの程度離れているかを示すものであるが、一般に分析値の正確さを求めることは極めて難しい。実際には、NIST (National Institute of Standard and Technology)、日本鉄鋼連盟、国立環境研究所、地質調査所などから頒布されている標準物質を用いて、分析法の正確さをあらかじめ確かめておくことが一番安全且つ実質的な方法である。さらに検討するためには、試料に既知量を添加してその添加回収量から評価する添加実験を行うか、同一試料を異なる原理の分析方法で分析して定量値を比較する必要がある。

6 実際の分析

6.1 サンプルング

試料のサンプルングは分析の第一歩である。分析の目的を十分に理解し、試料の代表性が確保できるようにサンプルングすることがもっとも重要である。例えば、一見均一に思える金属試料でも、その表面と内部は組成が異なることも多く、特に微量元素の場合にはその形態によっては試料中の位置における存在量が大きく異なることも予想される。全体における平均濃度を求めるのか、あるいは、ある局所や局部における元素濃度を求めるのか、その目的をはっきりさせてサンプルングをしなくてはならない。ここでは、平均濃度を求めることを前提に話を進めたい。

固体試料の場合、まず試料全体から分析に必要な試料片を採取する。例えば、金属試料では旋盤やドリルなどを用いて試料片を切り出し、セラミックス試料ではボールミルや乳鉢を用いて試料を粉砕する。次に、試料採取過程からの汚染を取り除くために、試料片や試料粉末を希塩酸などで洗浄する。しかしながら、試料材質が極めて硬いような場合には、サンプルング用具を削りだす恐れもある。例えば、ボールミルに使われているアルミナのような酸化物が混入した場合には、単純な酸洗浄では除去できないので、十分注意する必要がある。サンプルングに当たっては、試料材質、目的元素および試料採取用具の材質を考慮に入れ、分析目的とその代表性が確保できるように考えて、サンプルング方法を選択しなければならない。

6.2 試料の分解

ICPを用いる分析では、基本的には試料を溶液化する必要がある。もちろん、レーザアブレーションやスパーク放電を利用し、固体試料から直接サンプルングして分析装置に導入する方法もあるが、ICP-AES、ICP-MSの特徴を十分に活かし、高精度・高感度分析を行うためには、試料を溶液化して分析することが望ましい。試料分解法には大別すると酸分解法とアルカリ溶融法がある。金属などの分解には酸分解法が用いられ、酸では溶解しないセラミックスなどの分解にはアルカリ溶融法が用いられる。ここでは、その基本的操作を簡単に紹介するが、実際の試料処理に当たっては成書を参考にされたい。

6.2.1 酸分解法

ICP分析のための酸分解には、硝酸がよく用いられる。硫酸は粘性が高く、試料導入時の物理干渉の原因になる。また、ICP-MSでは、イオウ (S) や塩素 (Cl) を含む多原子イオンの生成がスペクトル干渉の原因になることから、硫酸や

塩酸の使用は避けることが望ましい。しかしながら、ステンレス鋼や貴金属を溶解するような場合には、王水などの混酸を使う必要がある。このような場合には、試料を溶解した後でいったん溶液を蒸発・乾固し、生成塩をあらためて硝酸に溶解し、測定試料を硝酸溶液にする。また、ケイ素(Si)が主成分であるような試料では、フッ化水素酸を用いて加熱することで、試料溶解と同時にケイ素除去も行うことができる。フッ化水素酸分解では、加熱時にホウ素(B)も同時に揮散し、また、多量のカルシウム(Ca)やマグネシウム(Mg)が共存すると冷却時にフッ化物沈殿を生じるので注意しなければならない。

基本的な酸分解操作は、テフロンビーカーに入れた試料0.5 g程度に対して、1:2程度に希釈した硝酸を5~10ml加え、徐々に加熱して溶解させる。できれば、クリーンドラフト内で、乾固させないようにゆっくりと溶解させる。密閉テフロン容器を使用する場合には、試料約0.2 gに対してその10倍量の酸を加えて容器を密閉し、ガラス器具乾燥器内で120℃で数時間加熱して溶解する。テフロン容器は乾燥器から取り出したのち、十分に冷却してから開蓋する。

有機材料は、第一段階として濃硝酸溶液に一昼夜浸した後に、加熱分解操作を行う。加熱溶解では、蒸発・分解して減少する硝酸を順次つぎ足しながら分解を行う。また、この時に、過酸化水素(H_2O_2)あるいは過塩素酸($HClO_4$)を加えて分解を促進させても良いが、試料溶液を乾固させた場合に爆発の危険があるのでこの操作には熟練を要する。どうしても、分解が進まないときには、酸分解を諦めて、乾式灰化を行うことを推奨する。

6.2.2 アルカリ融解法

酸では分解できないようなセラミックス試料やSiを測定する必要がある試料の分解にはアルカリ融解法を用いる。アルカリ融剤としては、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)やメタホウ酸リチウム($LiBO_2$)がよく用いられる。最近では、融解力も強く高純度の試薬も入手しやすい $LiBO_2$ がよく用いられることが多い。基本的な融解操作は、試料を白金るつぽに入れ、試料量の10倍程度の融剤を加え、電気炉あるいはバーナーで1,000~1,200℃に加熱して融解する。冷却後、溶融体を希硝酸や希塩酸で溶解する。

アルカリ融解法を適用する場合の問題点は、まず第一に高純度試薬の入手が難しい点にある。試料に比べ相当量の融剤を使用するため、融剤からの汚染には留意しなければならない。また、融解後の溶液中の塩濃度が高くなり、ICP分析における物理干渉あるいはマトリックス干渉の原因となり易いことも問題である。装置に導入する主成分の濃度は最大でも、ICP-AESでは1%以下、ICP-MSでは0.1%以下に

押さえる必要があり、アルカリ融解試料の測定には十分な注意が必要である。

6.3 マトリックスとブランク

材料中のppbレベルの微量分析を行う場合、目的元素濃度に対して、マトリックスとなる主成分元素(%オーダー)は数億倍存在することになる。さらに、アルカリ融解法を用いた場合には試料よりも一桁近く多い塩が用いられる。このとは、先に述べたICP分析におけるさまざまな干渉の原因となる。これらの影響を取り除くためには、マトリックス除去が最も有効な方法である。マトリックス除去法としては、沈殿分離、抽出分離、イオン交換分離が広く用いられており、同時に超微量元素の濃縮も行うような操作法が多数考案されている。これらの分離・濃縮法は、マトリックス元素と測定元素の関係、試料溶液の液性によって多く影響を受けることから、実施にあたっては専門書あるいは関連論文をよく参考にすることを推奨する。

もう一つ忘れていけないことは、試料の前処理を行う場合には必ず空試験を行うことである。すべての前処理過程から混入するさまざまな汚染、および前処理操作上 unavoidable ブランクを把握しておかなくてはならない。

6.4 定性分析

定性分析とは試料中にどんな元素あるいは化学種が存在するかを識別する目的で行うものである。定量分析に先立ち試料に含まれる元素を把握しておくことは、分析対象元素の決定、試料処理法選択、分析条件の決定、干渉の除去など、実際の定量分析を行う上で重要な情報を提供する。

ICP-AESでは、全部の元素あるいは指定した元素それぞれについて、数本の分析線を選び、その発光強度を測定する。各分析線の強度比があらかじめデータベースに登録されている強度比と比較して、その元素の存在を確認する。

ICP-MSでは、それぞれの元素の各同位体を測定して、その信号強度から同位体比を求め、天然同位体比と比較することによってその元素の存在を確認する。しかしながら、同位体が一つしかない元素(単核種元素; Be, Na, Al, Sc, Mn, Co, As, Nb, Rh, I, Ce, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Th)では、その存在の有無を確認することはできないという問題がある。

6.5 定量分析(検量線法、標準添加法、内標準法、同位体希釈法)

もっとも一般的な定量法は検量線法である。元素量が既知の標準溶液を測定して濃度と信号強度との関係を求め、試料溶液での信号強度からその元素の濃度を求める方法で

ある。しかしながら、前述のように、この方法では主成分組成の影響を除去するために、試料溶液と標準溶液で主成分組成を一致させるマトリックスマッチングを行うか、主成分の影響が無視できる程度まで希釈して測定する必要がある。この干渉を補正するために標準添加法あるいは内標準法が用いられる。

標準添加法では、試料溶液を幾つかに分け、それぞれに異なる濃度の既知量の測定対象元素を添加し、試料溶液での検量線を作成する。この検量線を外挿し、X軸との交点から試料溶液中の目的元素の濃度を求めることができる。この方法を適用するためには、測定する分析線あるいは質量スペクトルにおいて、バックグラウンドスペクトルが存在しないかあるいは正しく補正されていることが前提となる。

内標準法では、試料溶液と標準溶液の双方に内標準元素(測定対象外で、試料濃度が無視できる元素)を添加し、目的元素と内標準元素の強度比を用いて定量を行う方法である。この場合には、主成分の干渉がどの元素に対しても同様であることが前提になる。実際には、原子線とイオン線による違い、さらには励起エネルギー、イオン化エネルギー、質量数などが大きく違う場合には主成分による干渉の程度も異なることから、比較的條件の近い元素を内標準元素にする必要がある。

ICP-MSでは、同位体希釈法を適用することができる。天然の同位体比は一般的には元素により固有の値をとることが知られている。同位体希釈法とは、試料にスパイクと呼ばれる同位体比が天然の値とは異なる溶液を添加し、測定される同位体比から試料中元素濃度を求めるものである。同位体比から濃度を求めるためには、あらかじめ試料量(g)、添加スパイク量(g)、天然同位体比、スパイクの同位体比を正確に求め、スパイク溶液を試料溶液に添加し、新たな同位体平衡が成立した後で、その同位体比を測定して定量を行う。同位体希釈法はもっとも正確な基準分析法として評価されている。また、同位体希釈法では、新たな同位体平衡が成立した後では分析操作における試料損失が問題とならないことから、試料の前処理における回収率を考

慮する必要が無く、検量線を使わずに高精度分析ができることから、超微量分析のように試料の濃縮・分離が不可欠な分析では大きな利点となる。

7 おわりに

現在、ICPは原子スペクトル分析におけるもっとも優れた光源・イオン化源として位置付けることができる。ICP-AESおよびICP-MSは、主成分元素から微量、超微量元素にいたる多元素分析に適用することができ、元素間での測定感度のばらつきが少なく、検量線の直線領域も広いなどの数々の利点を有し、さまざまな試料の分析に適用されている。今後、面検出器を搭載した多元素同時測光型ICP-AES、時間飛行型質量分析計(TOF-MS)を搭載した高分解能・高速ICP-MSなどの開発が予想され、ICPによる分析はますます発展、拡大することが期待される。

(次号「ガス形成元素分析」)

参考文献

- 1) 不破敬一郎, 原口紘丞編: ICP発光分析, 南江堂, (1980).
- 2) 原口紘丞: ICP発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンスフィック, (1986).
- 3) 河口広司, 中原武利編: プラズマイオン源質量分析, 学会出版センター, (1994).
- 4) 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之訳: 超微量分析の実際, 丸善, (1995).
C. Vandecasteele and C. B. Block: "Modern Method for Trace Element Determination" John Wiley & Sons, Chichester, (1993).
- 5) 古谷圭一監訳: 分析化学, 丸善, (1998).
F. W. Fifield and D. Kealey: "Principles and Practice of analytical Chemistry 4th Edition", Chapman & Hall, (1995).

(1998年4月2日受付)