



## 同位体希釈—ICP質量分析法による主成分・少量成分の高精度定量

Precise Determination of Major and Minor Components by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

上本道久  
Michihisa Uemoto

東京都立産業技術研究所 生産技術部  
材料技術グループ 材料分析研究室 主任研究員

### はじめに

元素の定量分析を行う際、通常はその存在割合を考慮して分析手法を選択する。中でも主成分・少量成分について高精度な(有効数字の多い)定量値を必要とする場合は、重量法や容量(特に滴定)法、電量分析法などの、基本次元量の精密測定に立脚した手段に拠らなければならない。これらは同種の標準を必要としない、また標準物質を使わない、いわば‘絶対’的な分析法でもあり、精度のみならず確度も優れた分析法として、一次標準測定法あるいは基準分析法と呼ばれていることは周知である<sup>1)</sup>。

しかしながら全ての元素について、上述の高精度定量法が確立しているわけではない。鉄鋼材料から話がそれて恐縮だが、貴金属材料の抱える問題についてここで少し触れてみたい。貴金属材料は、装飾品などの民生用のみならず、電子用、化学工業用や医療用などの広範な産業用合金材料として使用されている。高価なことはもとより多品種化や高純度化に伴って主要成分についてのより厳密な品質管理が必要となっており、有効数字4桁程度の分析値が日常的に要求されるものの、その高精度定量分析は一部の元素を除いて充分とは言えないのが現状である。現在、乾式重量法(灰吹法)や湿式重量法、滴定法などの分析法が主に用いられているが、乾式重量法は、鉛などの環境汚染及び熟練技法の技術伝承の問題がある。また湿式重量法は、金や銀に関しては問題ないが、白金族元素については金属還元ではなく難溶性錯塩として固液分離を行うため溶解度がそれほど低くはなく、高精度定量のためには固液双方の定量という煩雑な操作が避けられない。例えばJIS法によれば、白金についてはヘキサクロロ白金(IV)酸ジアンモニウムとして<sup>2)</sup>、パラジウムではよく知られたジメチルグリオキシムパラジウムとして<sup>3,4)</sup>沈殿させるが、ろ液についての定量による補正等を必要とする。そもそも多くの難溶性無機化合物の水溶液中の溶解度は、数十年前の測

定以来、原子スペクトルなどの今日的手法によってリファインされていない。ルーチンの容量法として有力なキレート滴定法も、白金(白金族元素も同様)については化学量論性に難点があることが指摘されている<sup>5)</sup>。近年、還元力の強い沈殿剤を用いた重量法<sup>6)</sup>や、電量滴定による金<sup>7)</sup>や白金<sup>8)</sup>の高精度定量事例が報告されているが、現在のところまだ研究段階と言えよう。

そこで、残るもう一つの一次標準測定法(「一次比率方法」と呼ばれる<sup>1)</sup>)である、同位体希釈分析法について考えてみる。本法は、高感度分析機器である質量分析計を用いて、スパイク混合による同位体比の変動を計測するため、通常は微量及び極微量成分の定量に限定される。通常の定量分析では使用しない、米国国立オークリッジ研究所などより供給されている濃縮同位体(スパイク)や、米国国立標準技術研究所で市販の認証標準物質(NIST SRM)としての同位体標準を調達する必要もあり、決して簡便な分析法とは言えないものの、究極の‘内標準’法としてその確度への信頼は高い<sup>9)</sup>。

一方、装置の進歩も本分析法には追い風となりつつある。金属元素の同位体希釈分析は、以前は表面電離型質量分析計(TIMMS)を用いて行なわれてきたが、溶解した試料溶液とスパイク用濃縮同位体溶液を混合して、共存主成分を分離の後、フィラメントに塗布して乾燥させる前処理を経て、質量分析計の試料室に装着するという煩雑な操作が必要であった。ところがICP質量分析装置(ICP-MS)の登場により、溶液試料の直接噴霧導入が可能となって分析操作が著しく簡略化された。更に近年のセクタ型ICP-MSの飛躍的な発展に伴い、マルチコレクターを有するICP-MSを同位体希釈分析に用いた場合は、TIMMSよりも小さな不確かさを持つ定量値を得るレベルにまで到達した<sup>10)</sup>。

本稿の主題とした主成分や少量成分の定量を同位体希釈分析で行なう場合、試料を大過剰に希釈するという一見してナンセンスな操作が不可避である。検索しても、同位体希釈分

析による主成分定量に関する文献がなかなか見つからないのは当然かも知れない。しかしながら、白金族元素のように高精度分析のニーズが高く、かつ他の手法が不十分である場合は、将来への展望としても一考の意義はあるのではないか。

以上が、セクタ型ICP-MSを用いた主成分・少量成分の同位体希釈分析を自身で試みるに至った経緯である。

## 2 実験

### 2.1 二重収束型高分解能ICP質量分析装置

ICP-MSを用いた同位体希釈分析の精度は主に同位体比の測定精度に支配され、その測定精度は、四重極型で0.1～0.5%、二重収束型で0.05～0.2%、上述のマルチコレクターを有する磁場セクタ型で0.005～0.02%とされている<sup>11)</sup>。1997年に配備された当研究室のICP-MSは、磁場及び電場セクタを有する二重収束型高分解能型装置 (FinniganMAT社製ELEMENT) で、図1<sup>12)</sup>に示すように、磁場セクタをイオン源に近いほうに配置する、逆Nier-Johnson型配置である。シングルコレクターであるため測定精度はマルチコレクターには及ばないが、加速電圧と電場電圧の変化による高速の質量走査(「電場スキャン」と呼ばれている)が特長であり、迅速な多元素測定に期待が持てる。本装置を用いて相対標準偏差0.1%未満の精度で同位体比を測定すれば、繰返し実験における定量値の有効数字を4桁程度得ることが出来るかも知れない。そう考えて、まずは同位体比測定精度を追究した。

### 2.2 同位体比測定精度の追究

同位体比測定の精度を決定する操作上の条件については、プラズマのゆらぎや試料導入系の変化に起因する信号変動を平滑にするのに十分な速さのスキャン速度が必要とされてい

る。一方、平均値を統計的に安定させるべく時間をかけて計数すれば、上述の変動を拾ってしまう可能性がある。実際には相反する両者の間で最適条件を探していくことになる。本装置に関して報告された条件を整理すると、

- (a) 磁場を固定して電場スキャンを行う。
- (b) マスウインドウ(一つのピークの中で計測に用いる質量範囲の割合)を3～20%程度とし、フラットトップピークの頂上部のみを計測する。
- (c) 測定点毎のサンプリング時間を出来るだけ短くする(多くは1ms)。
- (d) ピーク毎のサンプリング時間は数十ms程度(即ちピーク当りの測定点は数十)。
- (e) セトリング時間(ピークホップ後、計数を始める前の‘安定化’時間)に留意する。
- (f) 一連のスキャン(測定する同位体ピーク全てのスキャン)の計測回数は数百回以上。
- (g) (f)の測定を更に何度か繰返して統計処理を行う。

図2に銀(<sup>107</sup>Agと<sup>109</sup>Ag)のフラットトップピークのプロファイルを示す。(b)のマスウインドウは、図の比較的平らなピーク頂上部に限定するわけである。ここでサンプリング時間をドゥエル(「とどまる」)時間とも言うが、研究者によって(c)を意味したり(d)を指したりするので少々厄介である。(e)のセトリング時間については、いくつかの同位体(例えば鉛の4つの同位体)の逐次計測を低質量側から繰返す場合、一連の計測中は各々最短のセトリング時間(多くは1ms)にするが、元に戻って2回目を計測する際に、最も低い質量数の同位体のセトリング時間を若干長くした方がデータが安定するのではないか、という考えがある。もっとも、著者がマグネシウム(<sup>24</sup>Mg、<sup>25</sup>Mg、<sup>26</sup>Mg)で測定した範囲では、<sup>24</sup>Mgのセトリング時間を長くした方が却って繰返し

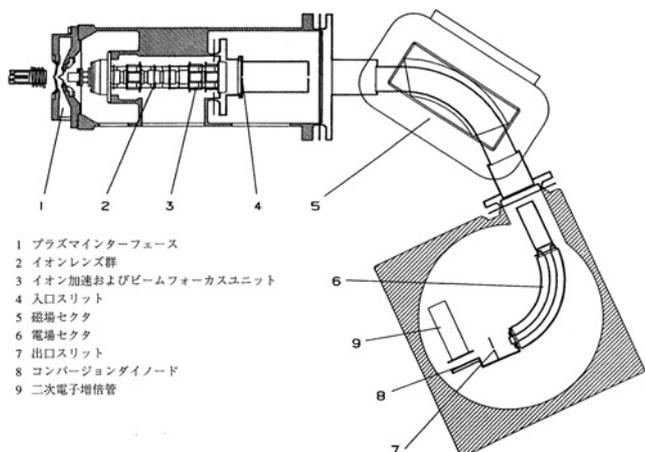


図1 二重収束型高分解能ICP質量分析装置の概観とセクタ配置図<sup>12)</sup>

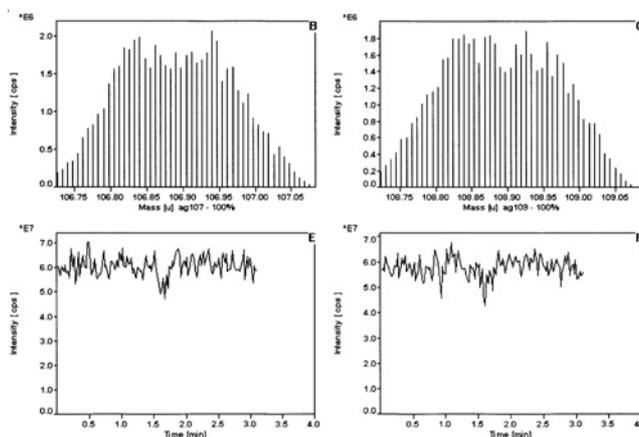


図2 高分解能ICP-MSで得られたフラットトップピーク (Ag 20ngcm<sup>-3</sup>、左; <sup>107</sup>Ag、右; <sup>109</sup>Ag、下段は信号強度の時間変動を示す)

精度は若干悪くなった。他にも試料導入系の洗浄などに関して幾つかのノウハウが報告されている。検討内容の詳細は既報告に譲る<sup>13)</sup>として、最終的に幾つかの元素で、繰り返し測定を相対標準偏差で0.05%前後に抑えることが出来た。表1にその実測例を、図3にマスバイアス及び測定精度の質量数依存性を示す。

### 2.3 同位体希釈分析実験

試料は真空用貴金属ろうの一種の銀-銅合金 (JIS規格: BVAg-8<sup>14)</sup>) で、日本溶接協会貴金属ろう部会分析委員会で微量元素の共同分析用試料として作成した圧延材を用いた。約0.5gを秤量し、硝酸で溶解後質量法にて段階的に100ng g<sup>-1</sup>程度まで希釈した。スパイク用濃縮同位体 (<sup>109</sup>Ag 99.26%、<sup>65</sup>Cu 99.70%) やマスバイアス補正用同位体標準 (米国NIST SRM 978a、976) についても同様に調製したが、前者は高価なため、全量を秤量しても10~20mgと少量であった。濃縮同位体溶液の濃度決定のための金属標準は出来るだけ高

純度の試薬が望ましいが、本実験では99.99%の金属単体を溶解して調製した。試料混合操作や測定シーケンスなどの分析手順は、ICP質量分析装置を用いた無機元素の同位体希釈分析のためのプロトコル<sup>15)</sup>に準拠したが、一部簡素化を図ることとした。例えば測定元素のブランクレベルは、測定濃度に比較して十分に低いことが基礎実験よりわかっているの、ブランク補正を省略した。

## 3 結果

上記試料の主要成分である銀及び銅について測定した結果を表2に示す。また銀の測定に関するシーケンスと実測値を表3に示す。試料のスパイク混合溶液は、溶解後希釈調製した保存溶液から複数のサンプリングを行ない、それぞれスパイク添加を行って調製した。測定試料の種類は、未知試料溶液、同位体標準溶液、高純度金属標準溶液、濃縮同位体溶液の濃度決定用スパイク混合溶液 (逆同位体希釈用)、未知試

表1 同位体比実測値および測定精度

元素	濃度 /ngcm <sup>3</sup>	セトリング 時間 /ms	サンプリング 時間 /ms	1スweep当りの スキャン時間 /ms	同位体比 (平均値)	RSD (%)	同位体比 (実測値) / 同位体比 (承認値)
Ag	40	1	4	82	( <sup>107</sup> Ag/ <sup>109</sup> Ag)	0.091	0.988
	10	1	2	42	1.0630 1.0606	0.048	0.985
Cu	40	1	4	82	( <sup>65</sup> Cu/ <sup>63</sup> Cu)	0.051	1.029
Mg	45	1	4	123	( <sup>26</sup> Mg/ <sup>24</sup> Mg)	0.035	1.090
	35	1	4	123	0.15198 0.15014	0.077	1.077
Mg	45	1	4	123	( <sup>25</sup> Mg/ <sup>24</sup> Mg)	0.055	1.043
	35	1	4	123	0.13206 0.13159	0.055	1.039
Sr	30	1	4	123	( <sup>86</sup> Sr/ <sup>87</sup> Sr)	0.043	1.002
	95	1	4	123	1.4112 1.4016	0.031	0.995
Cd	46	1	4	123	( <sup>111</sup> Cd/ <sup>114</sup> Cd)	0.047	0.975
Cd	46	1	4	123	0.4343 ( <sup>112</sup> Cd/ <sup>114</sup> Cd)	0.066	0.984
					0.8263		

ピーク当りのデータ取得点数 10  
 検出モード カウンティング  
 測定回数 1200回を1セットとして10セット  
 スコットチャンバの温度/℃ 277  
 ネブライザ 同軸型、Micromist Nebulizer (Glass Expansion Co.)

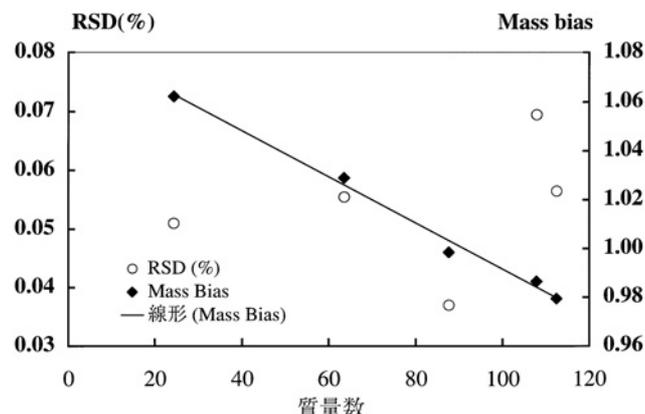


図3 マスバイアスと測定精度の質量数依存性

表2 銀-銅合金 (BVAg-8) 中の銀及び銅の定量値  
 -同位体希釈分析法と重量分析法の比較-

実験番号	Ag			Cu	
	重量法 (1) (AgCl) Ag (%)	重量法 (2) (Ag) Ag (%)	ID-ICPMS (Ag) Ag (%)	重量法 (3) (Cu) Cu (%)	ID-ICPMS (Cu) Cu (%)
1st	72.319	72.203	72.099	27.791	27.772
2nd	72.189	# 72.429	72.108	27.781	27.762
3rd	72.282	72.222	72.062	27.775	-
4th	72.227	72.217	-	27.801	-
5th	72.281	-	-	27.818	-
平均値	72.260	72.214	72.090	27.793	27.767
平均偏差	0.041	0.007	0.018	0.013	0.005
変動係数(%)	0.06	0.01	0.03	0.05	0.02

- (1) HClによる沈殿生成反応による重量法
- (2) アスコルビン酸による還元反応による重量法
- (3) 電解重量法<sup>19)</sup>
- # 繰り返し測定値の中で過大の偏差を有するため、過失による誤差があったものと見なし、本値は棄却した。

表3 銀についての同位体希釈実験のシーケンスと実測値

Seq. No.	試料 ID	Ag濃度 (概算) /ngcm <sup>-3</sup>	同位体比 <sup>107</sup> Ag/ <sup>109</sup> Ag	RSD (%)	F (107)*	Rn(107)**
1	未知試料	93	1.06239	0.043		1.07776
2	同位体標準	146	1.06110	0.055	1.0144	
3	高純度金属標準	54.5	1.06174	0.059		1.07710
4	スパイク混合試料 スパイク濃度決定(逆ID)用	54	0.36700	0.069		0.37231
5	同位体標準	146	1.06087	0.037	1.0146	
6	スパイク混合試料 未知試料用、1st	55.3	0.35901	0.053		0.36420
7	スパイク混合試料 未知試料用、2nd	52.8	0.34690	0.093		0.35192
8	同位体標準	146	1.06113	0.068	1.0144	
9	スパイク混合試料 未知試料用、3rd	54.7	0.36840	0.068		0.37373
	<sup>109</sup> Ag スパイク (NIST発行の保証値)		0.00746	-		0.00746
(同位体標準の平均値)					1.0145	

測定回数; 210回×5セット (全シーケンス共通)

\*F(107) = Rc(107) / Rm(107)

Rc; 同位体比保証値, Rm; 同位体比実測値

\*\*Rn(107) = F(107) / Rm(107)

Rc=1.07638 (RSD: 0.020%)  
Rn; 同位体比規格値

料スパイク混合溶液の5種である。前述のプロトコルに従って、2試料測定する度に外部標準として同位体標準溶液を測定して、実測値の僅かなシフトによる影響の最小化に努めた。銀—銅合金を試料としたのは、両元素とも他の高精度分析法が適用可能なため、本法による定量値の比較検討が容易であると判断したことによる。表2に他の高精度分析法(銀については湿式重量法、銅については電解重量法)による定量値を並記した。本実験はまだその端緒を開いたところではある<sup>16, 17)</sup>が、繰返し精度では有効数字4桁を確保することが可能であった。なお、数回の繰返し実験に対する精度の評価指標として平均偏差を用いた<sup>18)</sup>。また絶対値の比較については、銅についてはほぼ同一( $\Delta C=0.03\%$ )の定量値を、銀についてはわずかな低値( $\Delta C=0.12\sim 0.17\%$ )を与えた。後者の原因は今のところ定かではない。数段に及ぶ希釈操作や高純度標準の選択など、誤差要因を解析すべき点は幾つか残っている。

## 4 今後の展望

本実験は、主成分である白金族元素の高精度定量を目標とした新たな試みである。しかし、新材料・新合金の創出は貴金属材料に限ったことではなく、鉄鋼系材料においても今までにない化学組成の合金が出現する可能性もあろう。もちろん、重量法や容量法を第一選択とすることは賢明である。しかし、セクタ型ICP-MSの登場と進歩によりその意義を大きく広げつつある同位体希釈分析法は、適当な高精度分析手法の開発が容易ではない試料に遭遇した場合は、主成分についてもその適用を検討してもいいのではないか。本分析法の産業界での適用例が今後増加することを期待したい。

最後に、同位体希釈分析法は、①易溶性合金については、前処理は溶解・希釈・混合操作のみである。②同位体標準や濃縮同位体の溶液は、一度保存溶液を調製した後は希釈調製

のみで、分析操作がより簡略化される。③元素によって操作手順に大きな相違はない、などの利点を有しており、産業界分析現場でのルーチン化が期待し得ると著者は考えている。ただ残念なことに、同位体標準や濃縮同位体は全て海外からの調達に頼らなければならない。高純度金属標準も原則として同様の状況である。本法の更なる発展と普及のためにも、我が国における早急な供給体制の整備を願ってやまない。

## 参考文献

- 1) 標準物質—分析・計測の信頼性確保のために—, 久保田正明編, 化学日報社, (1998)
- 2) ジュエリー用白金合金中の白金定量方法, JIS H 6312, 日本規格協会, (1998)
- 3) ジュエリー用パラジウム合金—パラジウム定量方法—ジメチルグリオキシム重量法, JIS H 6313, 日本規格協会, (1998)
- 4) パラジウムろう分析方法, JIS Z 3906, 日本規格協会, (1988)
- 5) W. S. Selig: Microchem. J., 41, (1990), 302.
- 6) M. Wisniewski: Fresenius' J. Anal. Chem., 343 (1992), 360.
- 7) S. A. Dong and X. Y. Yang: Talanta, 43 (1996), 1109.
- 8) D. Shouan: Talanta, 42 (1995), 49.
- 9) J. D. Fassett and P. J. Paulsen: Anal. Chem., 61 (1989), 643A.
- 10) P. Klingbeil, J. Vogl, W. Pritzkow, G. Riebe, and J. Müller: Anal. Chem., 73 (2001), 1881.
- 11) K. G. Heumann, S. M. Gallus, G. Rädlinger, and J. Vogl: J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998), 1001.
- 12) U. Gießmann and U. Greb: Fresenius' J. Anal. Chem., 350 (1994), 186.
- 13) 上本道久: プラズマ分光分析研究会第52回講演会講演要旨集, (2001), 1.
- 14) 真空用貴金属ろう, JIS Z 3268, 日本規格協会, (1998)
- 15) R. L. Watters, Jr., K. R. Eberhardt, E. S. Beary, and J. D. Fassett: Metrologia, 34 (1997), 87.
- 16) 上本道久: 第5回ACTS・2001機器分析東京討論会講演要旨集, (2001), 83.
- 17) 上本道久: 日本分光学会平成13年度光源・環境部会合同シンポジウム, (2001), 11.
- 18) 高木誠司: 定量分析の実験と計算, 改訂版, 第1巻, 共立出版, (1967)
- 19) 石福金属興業(株) 佐々木康文氏, 私信.

(2001年12月3日受付)