

解 説 3

“ここがポイント” 油中元素の ICP 分析

中央技術研究所 ソリューションセンター 試験分析グループ かくらい ようすけ
加倉井 洋祐



1. はじめに

ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) は、高感度かつ多元素を同時に定量できること、さらに油試料も前処理することなく溶媒希釈によって測定できることから、単元素ごとに測定する原子吸光分析に代わり、元素の測定には欠かせないものとなっている。

本報告では、ICP-OES の原理、油試料の測定精度に影響を及ぼす干渉の問題等について解説する。

2. ICP-OES の特徴

ICP-OES は、溶液試料中に含まれる検出可能元素(図 1)の発光強度を測定することによって、溶液試料中に含まれる多元素を同時に定性分析することが可能である。また、定量分析を行う場合も、検量線の直線範囲が 5 ~ 6 桁と広く、主成分 (%) から微量成分 (ppm) までを迅速かつ再現良く測定できる。

3. ICP-OES の原理

液体試料をネブライザーで霧状にしてアルゴンプラズマに導入し、溶液中に存在する元素を励起する。励起された元素が元の状態に戻るときに放出する光を分光器で分光し、波長によって元素の種類を判別することで定性分析ができ、また、光の強さ(発光強度)によって元素の含有量を定量分析することができる(図 2)。

最近の装置のプラズマトーチ部分は、横方向(ラジアル)観測および軸方向(アキシヤル)観測の 2 種類の測光方向がある(図 3)。

横方向(ラジアル)観測は、ICP-OES が世の中に出始めたころから行われている測光方法である。測定濃度範囲が広く、マトリックス(主成分)に含まれる元素が多量に存在する試料も測定可能であり、油や水溶液中等に含まれる元素分測定に用いられる。

| | 1A | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 8 | | | | | | | | 1B | 2B | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 0 |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | | | Ne |
| 3 | Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | | | Ar |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | | | | | | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | | | | | Xe |
| 6 | Cs | Ba | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | | | | | | Rn |
| 7 | Fr | Ra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| La | Ce | Pr | Nb | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | | | | | | | | |

| | | |
|------|---|---|
| 検出感度 | | |
| 高 | 中 | 低 |

図 1 ICP-OES の検出可能元素

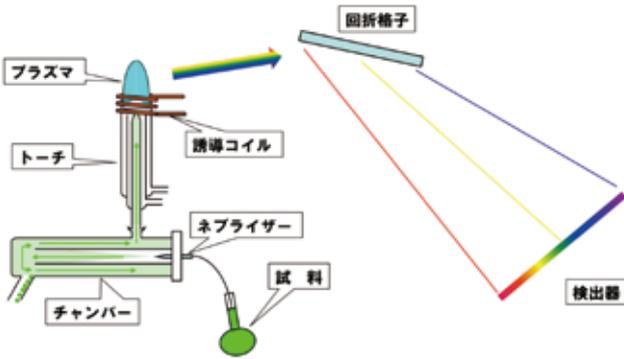


図 2 ICP-OES の原理

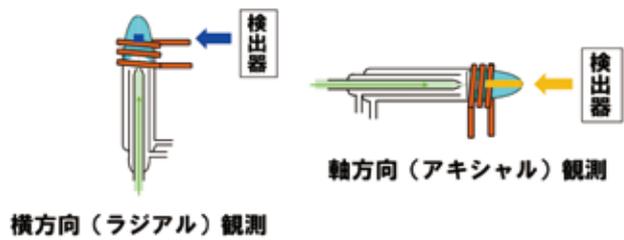


図 3 観測方式

一方、軸方向 (アキシャル) 観測は、観測点が高いため横方向観測対比、約 10 倍高感度な測定ができるが、感度が高すぎるため高濃度試料の測定においては、マトリックス等の共存物質の影響を受け、正しい測定ができないことがある。

分光系については、シーケンシャル方式のツェルニ・ターナー型分光器、マルチ方式のエシェル型分光器、パッシェン・ルンゲ型分光器がある (図 4)。

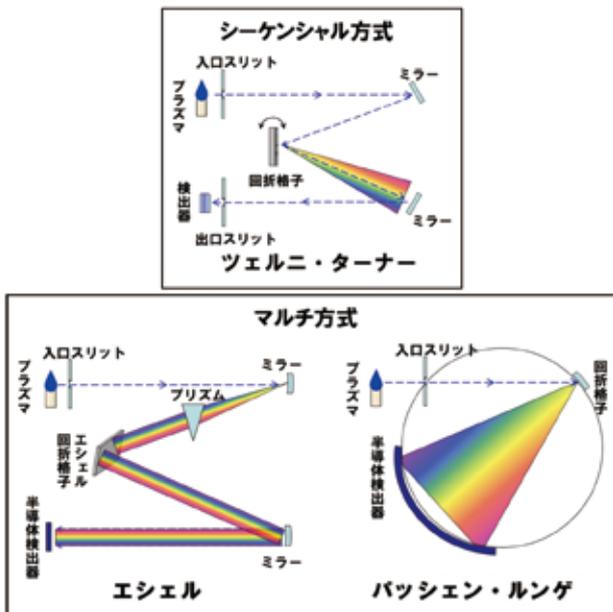


図 4 分光器の種類

シーケンシャル方式のツェルニ・ターナー型分光器は、分解能が高く、マトリックスの多い試料に適している。しかし、本方法は、回折格子の角度を変え目的元素を 1 元素ずつ測定するため、測定に時間が掛かるとともに、比較的多くの試料が必要となる。

一方、マルチ方式であるが、エシェル型分光器は、回折格子とプリズムを使って 2 次元に分光し、半導体検出器で検出する。多元素を同時に検出できるため少量の試料で測定できる。また、次数分離を行うことにより高分解能で測定できるが、感度は低下する。また、パッシェン・ルンゲ型分光器は、ローランド円上に配置した半導体検出器により全波長を測定する構造である。多元素を同時に検出するためエシェル型分光器と同様に少量の試料で測定できる。

4. ICP-OES の検量線

ICP-OES による測定で用いる検量線の作成方法には、発光強度法、内標準法、および標準添加法の 3 種類がある。

発光強度法は、標準溶液で作成した検量線溶液を調製し、発光強度と濃度の検量線を作成して未知試料の濃度を求める方法である (図 5)。マトリックスを多く含む場合は、検量線に試料と同量のマトリックスを添加して測定する。

内標準法は、試料溶液および検量線溶液に同一濃度の内標準元素を添加し、内標準元素の発光強度と測定対象元素との発光強度比と濃度の検量線を作成し、未知試料の濃度を求める方法である (図 6)。この方法によって物理干渉の補正ができる。

標準添加法は、試料溶液を 4 本用意して測定対象元素を含有量と同量、半分量、および 2 倍量を添加し、そのうちの 1 本には添加しない。それぞれ発光強度を測定し、発光強度と添加濃度との検量線を求め、得られた検量線を外挿して X 軸の切片の値から濃度を求める (図 7)。マトリックスによる干渉があり、検量線溶液の液性を調整できない場合に有効な方法である。なお、標準添加法だけは、測定の際にバックグラウンド補正が必要である。

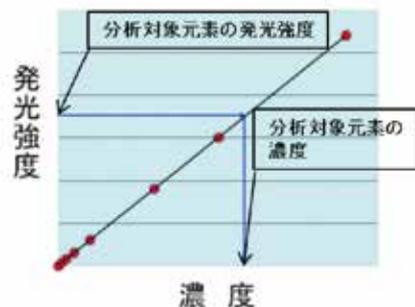


図 5 発光強度法による濃度の求め方

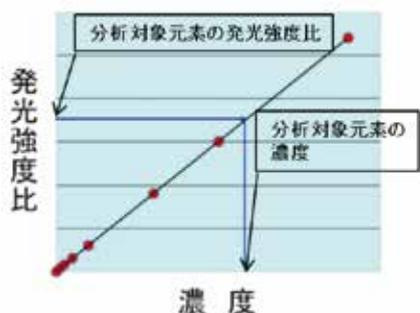


図 6 内標準法による濃度の求め方

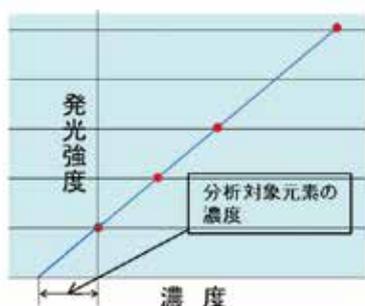


図 7 標準添加法による濃度の求め方

5. ICP-OES の干渉

ICP-OES による測定では、分光干渉、物理干渉およびイオン化干渉による影響が知られている。

分光干渉は、目的元素と共存元素の発光線とが重なる状態であり、対処法としては干渉を示さない波長を探す必要がある。物理干渉は、試料の液性によってネブライザーの噴霧量(プラズマへの試料導入量)が変化することで発生するものであり、対処法としては、測定溶液の液性をできるだけ一致させることや、内標準法・標準添加法による補正が有効である。イオン化干渉は、プラズマ中で目的元素のイオン化率が変動することにより発生するものであり、観測域が長い縦軸方向の観測を行う際注意が必要である。対処法としては、試料の希釈倍率を高くする(試料溶液濃度を低くする)などの処置が有効である。

今回はこれらの3つの干渉のうち、油試料測定において比較的影響が大きい分光干渉、および物理干渉について説明する。

5.1 分光干渉の例

分光干渉の例として Cu (銅) 測定における Mo (モリブデン) の干渉について、Cu を 0、および 4 μg/mL 含む溶液と Mo100 μg/mL 含む溶液を測定した例を示す(図 8)。

Mo100 μg/mL の分光干渉ピークが Cu 測定に用いる 224.7nm 付近に検出されるため、Mo が含まれていると Cu と誤って検出される可能性がある。

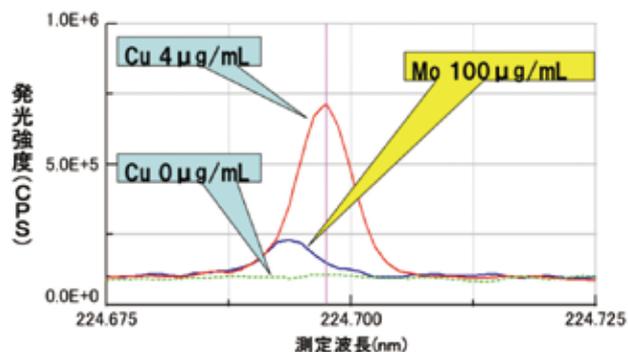


図 8 測定波長 224.700nm における Cu と Mo の分光干渉の例

そのため、Mo を大量に含有する試料の場合は、Mo の影響を受けない波長(327.396nm)を選択する必要がある。Mo 含有量を調整した Cu 未含有試料に対して 2 つの Cu 波長から求めた Cu 含有量の測定結果を表 1 に示す。

表 1 Moを含む場合の Cu 含有量測定結果

| Mo濃度 | Cu 224.700nm | Cu 327.396nm |
|-----------|--------------|--------------|
| 100 μg/mL | 4.8 μg | <0.5 μg |
| 50 μg/mL | 2.2 μg | <0.5 μg |
| 10 μg/mL | <0.5 μg | <0.5 μg |
| 1 μg/mL | <0.5 μg | <0.5 μg |

224.700nm 波長を用いた測定では、溶液中の Mo が 50 μg/mL 以上になると測定結果に影響を与えているが、327.396nm 波長では Mo の影響を受けずに Cu 含有量を測定できる。

5.2 物理干渉の例

潤滑油など高粘度試料は物理干渉の影響を受けることが知られている。物理干渉の補正には内標準法が有効であることから、発光強度法と内標準法を用いて物理干渉の補正の有効性について調べた。

Cu100 μg を含む試料に潤滑油基油(40℃動粘度 20mm²/s)を最大 10g まで添加し、ケロシンで 50mL に定容して発光強度法による測定の結果と、内標準元素として Y (イットリウム) を使用し、同様に粘度を増した試料に対して内標準法による測定の結果を比較した。図 9 は基油無添加の Cu の強度を 1 とした時の強度比を示している。

基油添加量が増すごとに粘度が増加するため送液量が低下し、発光強度は低下するが、内標準元素を用いた場合、発光強度が正しく補正されている。但し、内標準元素を用いた場合でも、試料の粘度がある一定レベルを超えると実際の値より高めの値を示す傾向があり、粘度が高い試料の測定には注意が必要である。

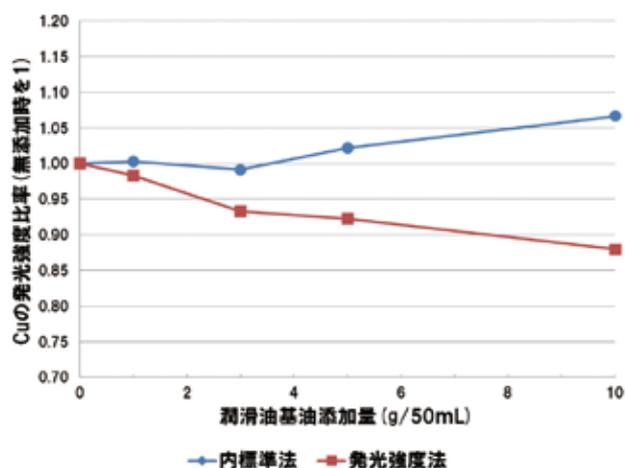


図9 内標準法および発光強度法における試料粘度の影響

6. まとめ

ICP-OES 測定は、油試料を前処理なしに簡単に測定できる装置であるが、分光干渉や物理干渉の影響により、誤った結果となる可能性がある。

分光干渉は、他の元素の波長の干渉を受けるため、常に高めの値になる(正の干渉)。物理干渉は、粘度の上昇により試料の噴霧量が低下するため、内標準法を用いないと常に低めの値になる(負の干渉)。しかしながら、内標準法を用いても粘度が高くなり過ぎると過剰に補正して高めの値になることがある。

従って、正確な試験結果を求めるためには、測定対象元素の組み合わせと試料の性状に応じた装置および測定条件を選定して測定することが重要である。

本報は、(公益社団法人)石油学会 2016 年石油製品討論会で発表した内容を加筆・修正したものである。

— 参考文献 —

- 1) JIS K 0116 : 2003, 発光分光分析通則
- 2) 原口紘亮; ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンスフィク (1986)
- 3) 上本道久; ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際 - 装置を使いこなすために -, 社団法人日本分析化学会 関東支部 (2009)