

材料中に含まれる微量金属の精密定量の定番： マイクロ波分解-誘導結合プラズマ発光分光分析法

キーワード：微量金属、精密定量、マイクロ波分解、誘導結合プラズマ発光分光分析法

はじめに

平成 26 年度地域オープンイノベーション促進事業にて当研究所森之宮センターに設置されたマイクロ波分解-高周波誘導結合プラズマ発光分光分析システムの概要と特長について紹介します。

概要

本システムは、固体試料中に含まれる微量金属元素を定量するためのもので、マイクロ波エネルギーを利用して試料を酸分解・溶体化するマイクロ波試料分解装置と、溶液中の微量元素を精密定量するための誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)から構成されています。

マイクロ波試料分解装置の特徴

このたび導入したマイクロ波試料分解装置(Milestone 製、ETHOS UP 型)の概観を図 1 に示します。この装置は、少量の試料と硝酸などの分解



図 1 マイクロ波試料分解装置の概観

試薬を高密度テフロン容器に入れて密閉し、強力なマイクロ波を照射することによって高温・高圧下での分解反応を促進し、迅速かつ安全に試料を完全分解・溶体化するものです。従来は、熱板や砂浴上のビーカーの中で数時間から数日、難分解性試料では 1 週間以上にわたって突沸や爆発の危険を冒して行った作業を、わずか 1 時間程度で完了できます。しかも、作業中に分析対象物質を損失することも、汚染物質が混入することもほとんどありませんので、極めて信頼性の高い分析値を得ることができます。その有効性が世界でも認められ、各種の国際公定分析法などにも採用されています。

本装置の主な特徴を、表 1 に示します。

表 1 マイクロ波試料分解装置の特徴

機種	ETOS UP
製造元	Milestone
マイクロ波出力	最大 1,900 W
分解容器(高圧用)の耐熱・耐圧性能	250 °C、100 気圧
使用できる薬品	塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸、フッ化水素酸、リン酸、過酸化水素
反応条件の制御因子	・ 容器の外部温度 ・ 容器の内部温度 ・ 容器の内部圧
安全装置(出力制御)	・ 外部温度センサー ・ 内部温度センサー ・ 内部圧力センサー ・ 酸蒸気検出センサー
防爆設備	・ オートドアロック ・ 頑強な筐体
制御部	専用コントローラー
付属装置	自動容器開閉モジュール

本装置を用いることにより、天然有機素材、合成樹脂、金属・合金、ガラス・セラミックスなどの大部分を容易に分解・溶体化でき、定量分析に供することができます。

ICP-AES の特徴

このたび導入した誘導結合プラズマ発光分光分析装置(Thermo Fischer Scientific 製、iCAP 7400 Duo 型)の概観を図 2 に示します。この装置は、



図 2 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)の概観

溶液試料を霧吹きにより微細な液滴にしてプラズマに吹き込んだときに生ずる炎色反応を利用して、試料中に含まれる元素の種類と量を測ることができます。特別に設計されたエシエル型分光器と高性能なCID素子で構成されたフォトアレイ面型検出器を組み合わせることで、70種以上の元素を同時に検出できるマルチチャンネル型ICP-AESです。

本装置の主な特徴を、表2に示します。

表2 マルチチャンネル型ICP-AESの特徴

機種	iCAP 7400 Duo
製造元	Thermo Fischer Scientific
測定波長範囲	166~847 nm
測光方式	径方向(radial)、軸方向(axial) 両用
試料導入系	ペリスタルティックポンプ付き同軸ネブライザー
プラズマ Torch	横置き型
検出特性	CID面型検出器によりフルフレーム(スペクトルプロファイルの概略)を観測できる。
制御部	PC(専用ソフト付)
付属装置	オートサンプラー

本装置を用いることにより、完全に溶液化された試料であれば、そこに含まれる元素の定性および定量分析を手軽に行うことができます。

測定例

最近20年ほどは、EU指令(RoHS、ELV、WEEEなど)という外圧を受けて、あらゆる工業材料から製品、果ては廃棄物に至るまで、カドミウム、鉛、水銀、クロム(正確には六価クロム化合物)の定量ニーズがトレンドでした。多種多様な材質中のこれら有害元素を定量するために、ICP-AESなどの微量精密定量装置が普及したのですが、これらの分析装置のほとんどは溶液、それも希薄水溶液試料に最適化されていますので、測定の前にはまず固体試料を溶液化せねばなりません。化学分析にご堪能な方ならば問題は無いのですが、大半の事業者はそのような技術をお持ちではありません。この苦境を劇的に緩和してくれるのがマイクロ波試料分解装置です。今や、ここでご紹介する、マイクロ波試料分解装置とICP-AESを組み合わせたシステムを用いて有害元素に関するRoHS対策分析を行うのが定番化しています。当センターにも、樹脂中の有害元素の微量定量には豊富な経験があります。

一例として、ポリエチレン中の有害元素の定量結果を示します。これは、信頼できる製造元において調製された標準物質(素性の明らかな材質に分析

対象物質を所定量混ぜて均一に調製したもので、最も信頼できる分析値とそのばらつきを、認証値、および不確かさとして値付けして頒布されている物質)を用い、マイクロ波分解法および従来の常圧加熱酸分解法にて調製した測定溶液をICP-AESで測定しました。ポリエチレン標準物質ERM-680(高レベル)中に含まれる有害5元素の分析結果を表3に示します。

表3 ポリエチレン標準物質 ERM-680 の分析結果

	付与値	加熱酸分解法による分析値	マイクロ波分解法による分析値
	認証値±不確かさ mg/kg	分析値±標準偏差 mg/kg	分析値±標準偏差 mg/kg
Cd	140.8±2.5	139.9±0.5	146.0±0.4
Pb	107.6±2.8	110.2±4.4	115.2±0.7
Cr	114.6±2.6	107.9±4.5	113.8±0.5
Hg	25.3±1.0	13.3±5.5	25.6±0.4
As	30.9±0.7	19.9±8.8	27.1±0.4

カドミウム、鉛、およびクロムの分析値は、分解法によらず認証値と良く一致しましたが、水銀とヒ素については加熱酸分解法による分析値は認証値よりも低い値を得ました。これは、水銀とヒ素が加熱酸分解の過程で気化して揮散したためです。一方、マイクロ波分解法では密閉系で分解反応が進行するために、これらの元素が揮散・損失する恐れはありません。結果として、認証値にほぼ一致する分析値を得ました。このように、沸点の低い、揮散し易い元素の定量には、マイクロ波分解法が有効です。

さらに、同じ操作を数回併行して行った分析値の標準偏差を見ると、鉛、クロム、水銀、およびヒ素については、マイクロ波分解法による結果の方が1桁ばらつきが小さく、精度の高い定量を実現できたことを示しています。さらに低レベル含有率の試料についても、同様の結果を得ました。

このように、マイクロ波分解-誘導結合プラズマ発光分光分析法を用いることによって、樹脂中の数十～数mg/kg(=wt ppm)の微量有害元素を精確に定量することができます。

上記以外の元素についてもほぼ同様の適用性があり、天然高分子や生体試料の乾燥粉末などにも応用しています。

材料化学分野のみならず、医薬・薬学、食品・農林水産関係の試料にも順次適用していますので、多くの分野の業界に分析技術を提供できます。

ここでは紹介しなかった他の試料調製法や定量法も含めて、総合的な技術支援が可能ですので、機器使用、依頼試験、受託研究、技術習得など、お望みのメニューでご利用いただけます。

発行日 2017年12月1日

作成者 環境技術研究部 無機環境材料研究室 河野 宏彰

Phone: 06-6963-8091 E-mail: kawanoh@omtri.or.jp