

## ICP 発光分析法による金属分析における 分光干渉と定量分析の注意点

キーワード：ICP 発光分析法、金属分析、分光干渉、定量法、検量線法、標準添加法

### 1. はじめに

ICP 発光分析の分析精度に悪影響を与える要因としては、物理干渉、化学干渉、イオン化干渉、分光干渉が挙げられます。特に金属分析においては、分析対象元素の分析波長において他の元素の発光による分光干渉が生じる場合が多く、定量分析には細心の注意が必要となります。

定量分析に際して避けなければならないことは、分光干渉の影響の除外が不十分であったり、分光干渉そのものを見逃してしまうことです。ここでは、分光干渉のパターンとそれに対応した定量化の方法について述べ、誤った分析を回避した事例について紹介します。

### 2. 分光干渉

分光干渉の形態には、いくつかのパターンがあります。図 1 に代表的な形態を示します。図 1(a) は、分析ピークと干渉ピークは明らかに分離しているが、バックグラウンドに干渉の影響がある例です。この場合、その干渉を避けてバックグラウンド補正を行うことで容易に定量分析できます。図 1(b) は、分析ピークに干渉ピークが一部重なる例です。この場合には、干渉の影響を除外し難いと判断し、他の波長での定量分析を検討します。最も注意が必要となるのは、図 1(c) のように分析ピ

ークと干渉ピークが完全に重なり、あたかも一つの分析ピークに見える場合です。この場合の定量分析には、分光干渉が生じない分析波長を選択することが不可欠です。

### 3. 定量法

ICP 発光分析の定量法としては、検量線法と標準添加法があり、それらの分析精度は分光干渉の形態と関係します。

検量線法とは、試料を分解して得られる分析対象溶液と検量線を得る標準溶液を別々に調製して定量分析を行う方法です。この場合、標準溶液の調製においては、主成分元素のマトリクスマッチングに加え、分析対象元素以外の共存元素のマッチングを取ることが有用です。両方のマッチングを施すことで、分光干渉の影響をより正確に把握することができるようになります。これによると、図 1(a) の場合は、より適切なバックグラウンド補正が可能となります。また、図 1(b) では速やかに他の波長の検討へ移行できます。図 1(c) の場合では、分析元素の添加がない標準溶液でピークが認められれば、他元素による干渉があると判断し、他の波長の検討へ移行します。

標準添加法とは、試料のみを分解し、それに分析元素の添加する量が異なる溶液を調製して定量分析を行う方法です。分析元素以外は全て同一量で、全ての分光干渉の影響を同

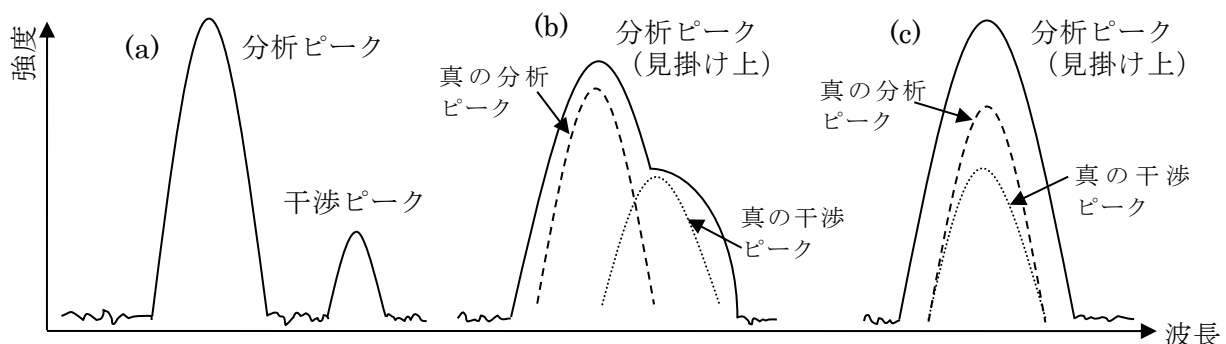


図 1 波長プロファイルに表れる分光干渉パターン (a)分離型、(b)一部重なり型、(c)完全一致型

一に把握できる利点があります。図 1(a)の場合では、検量線法より正確にバックグラウンド補正を行い定量分析をすることができます。また、図 1(b)の場合では、検量線法より容易かつ確実に干渉を見落とすことなく、他の波長の検討へ移行できます。一方、図 1(c)の場合では、干渉の有無が極めて判断し難しくなります。これは、標準添加法では検量線法のように分析元素を含まない溶液を調製しないためです。したがって、複数の波長により比較検討を行い、干渉の有無を判断することが不可欠となります。

### 3. Ni めっき皮膜中の S の定量分析

分光干渉の影響を除外して定量分析を行った事例として、光沢ニッケルめっき皮膜中の S の定量分析を紹介します。めっき皮膜には添加剤由来の種々の元素の混入がありますので、容易にマッチングが取れる標準添加法が定量分析に適しています。光沢ニッケルめっき皮膜中の S は一般的に約 0.01mass%程度であり、必要となる分析感度を得るため分析する皮膜試料を 0.5g に設定しました。これに応じて S 添加量を 0(添加無し)、0.010、0.020、0.030% の 4 水準で溶液を調製しました。図 2

は、分析波長ごとの並列プロファイルと得られた S 定量値を示します。182.034nm と 182.624nm では 0.009% が示されましたが、180.731nm のみ 0.029% となりました。

この差は分光干渉によるものと考えられることから、Ni と S それぞれの発光を調べてみました。図 3 は、99.999% の純 Ni 粉末 0.5g で調製した Ni 溶液およびそれに応じて 0.010% に調製した S 溶液における S の波長プロファイルです。Ni 溶液では 180.731nm のみ大きな発光ピークを示しました。このことから 180.731nm では S のピークに Ni のピークが一致する図 1(c) 型の分光干渉が生じ、それにより 180.731nm のみ高い定量値を示したことがわかります。このように、定量分析で一般的に用いる高感度の波長 (S では 180.731nm) のみに注目すると、分光干渉を見逃す可能性があるため、他の波長による検討が必要となります。

### 4. おわりに

ICP 発光分析では、簡単に定量化できないケースが多々発生します。当所では様々な材種についての金属分析の知見を有し、高精度な分析を行っています。金属材料の分析のご依頼、ご相談をお待ちしています。

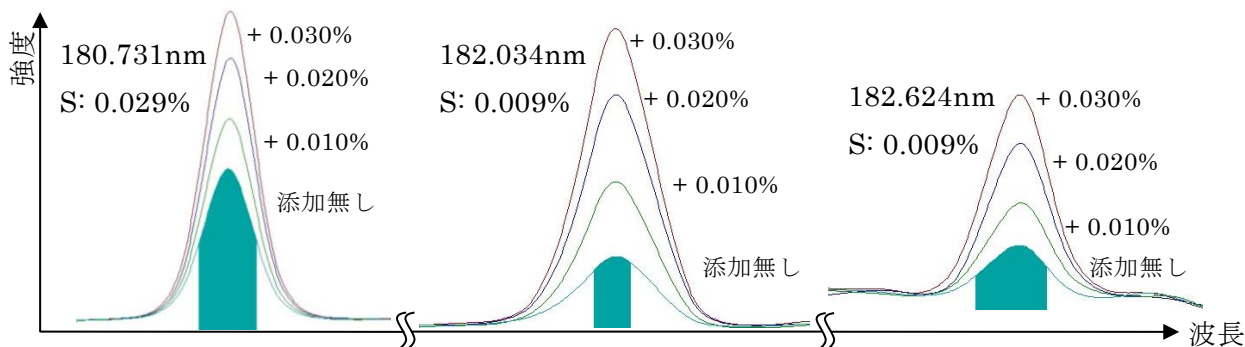


図 2 光沢ニッケルめっき皮膜中の硫黄の標準添加法における波長プロファイルと定量分析値

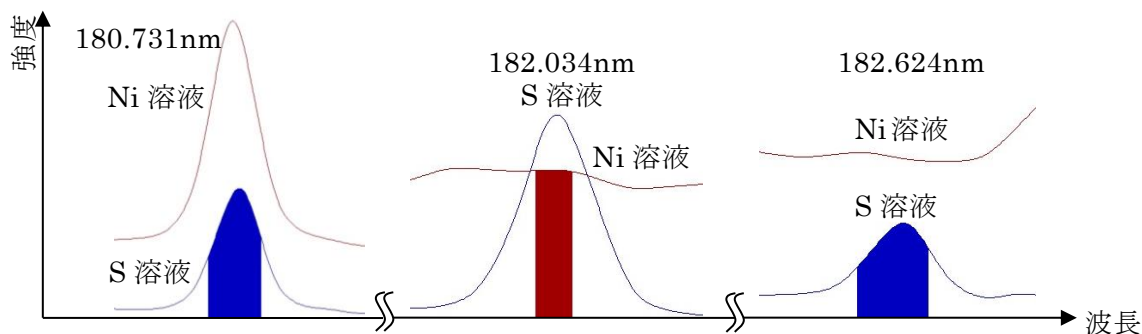


図 3 Ni 溶液と S 溶液における S の波長プロファイル

発行日 2016年1月18日 (改訂日 2018年7月1日)  
 作成者 金属表面処理研究部 金属分析・表面改質 研究室 岡本 明  
 Phone: 0725-51-2737