

ICP発光分光分析によるアルカリ金属分析に及ぼす イオン化干渉の影響について

関 浩 子*¹
渡 部 宏 典*²
笠 木 祥 弘*²

[要 旨]

ICP発光分光分析におけるアルカリ金属相互のイオン化干渉について検討した。どの元素においても、共存元素量の増加とともに発光強度は増大し、共存量 50,000mg/L 付近ではほぼ一定となることがわかった。この現象を利用して、感度の低いセシウムの場合、一定量のナトリウムを共存させることにより従来よりも高感度で分析することが可能となった。併せて、点滴ろ紙法を用いた蛍光X線分析により同様の結果が得られることを確認した。

1 はじめに

ICP-AES (ICP発光分光分析) によりアルカリ金属の分析を行う際に、他のアルカリ金属が共存すると、イオン化干渉によりピーク強度の増減が見られる。アルカリ金属では測定する発光線が中性原子線であるため、ピーク強度は増加するとされている^{1, 2)}。

ICP-AESにおいては標準溶液により作成した検量線から未知試料の濃度を求めるため、標準溶液と未知試料の組成が異なっていると、分析値に誤差が生じる。具体的には、海水中の微量のセシウム (Cs) やリチウム (Li) の分析を行う際、多量に共存するナトリウム (Na) の影響を受ける例がある。

そこで、アルカリ金属の分析を行う際、多量に共存することの多いナトリウム及びカリウム (K) の影響を定量的に調べることを目的とした。

併せて、ICP-AESにおいて感度が低く、低濃度での分析が困難なセシウムについて、感度及び精度の向上を検討した。

2 実験方法

2. 1 ICP発光強度測定

測定元素に対する干渉元素の影響を調べるため、表1に示す試料溶液を調製した。リチウム及びセシウムが多量に共存する状況は通常考えにくいため、干渉元素はナトリウム及びカリウムとした。

測定元素濃度はナトリウム、カリウム及びリチウムについては 10mg/L、セシウムは感度が低いため 100mg/L とした。

表1 測定試料

測定元素	干渉元素	干渉元素濃度
Na	K	0~10,000
K	Na	0~10,000
Li	Na	0~10,000
	K	0~10,000
Cs	Na	0~50,000
	K	0~50,000

(単位: mg/L)

測定元素については、和光純薬工業(株)製の各 1,000mg/L の標準溶液を純水で希釈して調製した。干渉元素についてはそれぞれ特級塩化ナトリウム、特級塩化カリウムを用いて、所定の濃度に調製した。

表2の各測定条件でそれぞれの発光強度を測定した。同一の試料につき3回繰り返して測定し

* 1 基盤技術課 主任研究員

* 2 基盤技術課 技師

た。

表2 ICP発光分光分析条件

装置	メーカー	エスアイアイナテクノロジー			
	型番	SPS3100HV UV			
	方式	シーケンシャル			
測定元素		Li	Na	K	Cs
分析線波長 nm		670.784	588.995	766.490	455.531
プラズマ条件	高周波出力	1.2 kW			
	コイル上観測高さ	12mm			
	プラズマガス流量	16 L/min			
	補助ガス流量	0.44 L/min			
	キャリアーガス流量	0.37 L/min			
	ネブライザの種類	コンセントリックネブライザ			
測光方向		軸方向			

2. 2 ナトリウム共存下でのセシウムの定量分析

セシウムを従来よりも高感度で定量する方法について検討した。

セシウムを 0 から 500mg/L まで段階的に調製した溶液に、いずれもナトリウムを 10,000mg/L 共存させ、これらを標準溶液として検量線を作成した。

次に、検量線作成に使用した溶液を未知試料として、検量線から濃度を読み取った。

2. 3 模擬海水中のセシウムの定量分析

実試料への適用例として、イオン化干渉を引き起こすアルカリ金属の含有量が不明な試料が持ち込まれた場合の定量方法について検討した。検量線溶液及び未知試料にナトリウムを 10,000mg/L 添加することで、発光強度の増加が飽和すると仮定した。

検量線溶液としては、セシウムを 0 から 500mg/L まで段階的に調製したものにナトリウムを 10,000mg/L 共存させたものを用いた。

表3に示す組成の模擬海水を調製し、その中にセシウムを 10、20、50、100、200mg/L となるよう添加したものを未知試料とした。

表3 模擬海水組成

NaCl	28.5 g/L
MgCl ₂ ·6H ₂ O	5.16 g/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	6.82 g/L
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1.47 g/L
KCl	0.725 g/L

模擬海水中にナトリウムはすでに 11,200mg/L 程度存在しているが、組成不明という仮定のため定量時にはさらにナトリウムを 10,000mg/L 添加してICP-AESにより分析を行った。

2. 4 ICP質量分析によるセシウムの定量分析

ICP-MS (ICP質量分析) においては、セシウムは高感度であり、質量数が大きいため妨害イオンの影響も受けにくい。ICP-AESの結果を検証するため、次の実験を行った。装置及び測定条件は表4のとおり。

表4 ICP質量分析条件

装置	サーモフィッシャーサイエンティフィック社 iCAP Q	
	方式	四重極型
分析元素		Cs
測定質量/電荷比 m/z		133
プラズマ条件	高周波出力	1.6kW
	RFパワー	1550W
	サンプリング深さ	5mm
	プラズマガス流量	16L/min
	キャリアーガス流量	25mL/min
	コリジョンガス流量	5.2mL/min
ネブライザの種類		同軸型
積分時間		0.1s
検量線測定点数		7
内部標準元素		Rh(m/z 103)

2. 3で作成した模擬海水試料を未知試料とし、分析時にはナトリウムを 10,000mg/L 添加した。

検量線は、①セシウム標準溶液を純水で希釈して、0 から 500mg/L まで段階的に調製したものと②標準溶液①にそれぞれナトリウムを 10,000mg/L 共存させたもの2系列から作成した。

検量線溶液、未知試料ともに 1,000 倍希釈し

て定量分析を行った。

2. 5 蛍光X線分析（点滴ろ紙法）によるセシウムの定量分析

ICP-AESによるナトリウム共存下でのセシウムの定量分析の感度及び精度と比較するため、表5の分析条件³⁾により分析を行った。専用の点滴ろ紙に溶液試料を100μL滴下し、室温で乾燥した。

表5 蛍光X線分析条件

装置	株式会社 リガク	ZSX Primus II
分析元素		Cs
X線管球	対陰極	Rh
	電圧 kV	50
	電流 mA	60
	フィルター	Al
波長分散条件	分光結晶の種類	LiF
	雰囲気	真空
	分析線の波長 nm	0.289
	波高分析器の使用条件	117-277
	検出器	PC
計数時間(s)		20
測定面積(mmφ)		20

初めに共存するナトリウムの影響について検討した。セシウムを100mg/Lで一定とし、ナトリウムを0、100、500、1,000、5,000、10,000及び50,000mg/L共存させた7種類についてそれぞれ3点ずつX線強度を測定した。

次に、2. 2で調製した検量線溶液を点滴ろ紙に2点ずつサンプリングし、検量線作成及び未知試料としての分析を行った。

さらに2. 3で調製した模擬海水試料にナトリウムを10,000mg/L添加したものを未知試料として、同様に点滴ろ紙法による分析を行った。

3 結果及び考察

3. 1 ICP発光強度への干渉元素の影響

ナトリウム10mg/Lにカリウムを共存させたときのカリウムの共存量を横軸に、ナトリウムの発光強度を縦軸にとると図1のとおりである。

同様にカリウムに対するナトリウムの影響を図2に示す。

いずれも干渉元素濃度が増加すると、測定元素の発光強度は増加した。カリウムが0のときのナトリウムの発光強度は 4.1×10^7 であったが、10,000mg/L共存すると 25.4×10^7 と6.2倍になった(図1)。同様にカリウムの発光強度はナトリウムが0のとき 8.0×10^5 であったが、10,000mg/L共存すると 37.4×10^5 と4.7倍に増加した(図2)。

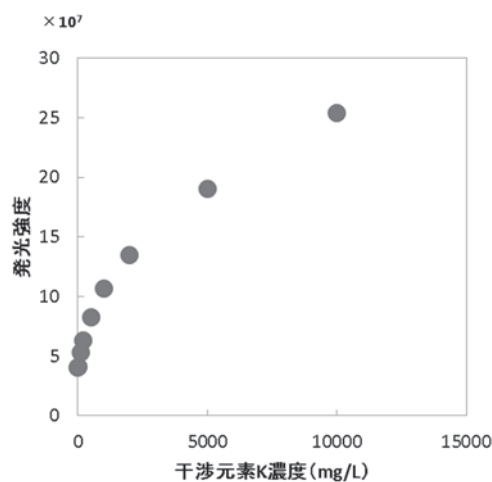


図1 Na測定時のK共存量の影響

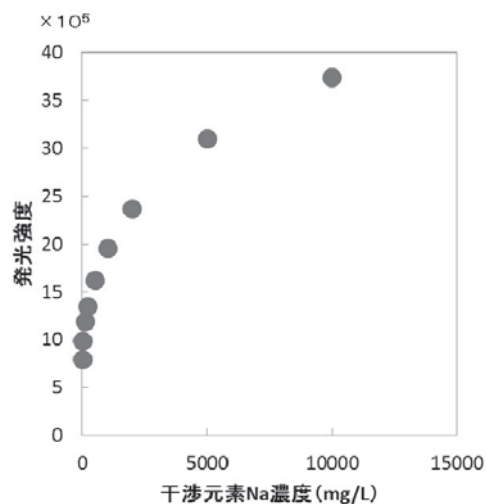


図2 K測定時のNa共存量の影響

この傾向は、リチウムにナトリウムまたはカリウムを共存させた時にも同様に認められた。ナトリウムまたはカリウムの共存量を横軸に、リチウ

ムの発光強度を縦軸にとると図3のようになった。干渉元素が0のとき、リチウムの発光強度は 2.6×10^7 であるが、ナトリウムまたはカリウムが10,000mg/L共存すると、それぞれ 9.5×10^7 (3.7倍)、 11.5×10^7 (4.4倍)となり、カリウムが共存する方が発光強度の増加率は高かった。第1イオン化ポテンシャルはカリウムが4.341eV、ナトリウムが5.139eVであり、カリウムの方が低いことが原因と考えられる。

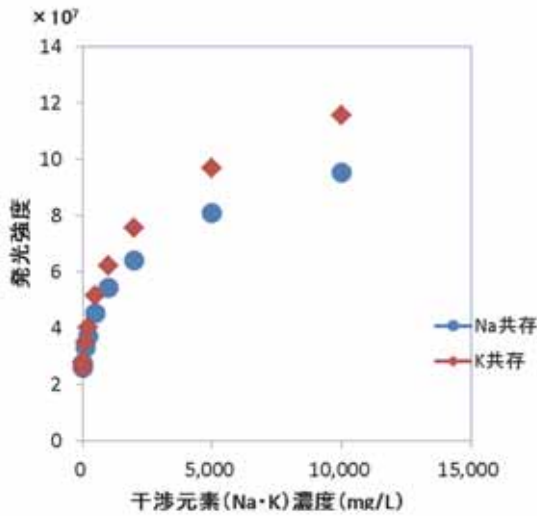


図3 Li 測定時の Na・K 共存量の影響

次に、セシウムに対するナトリウムまたはカリウムの影響を図4に示す。

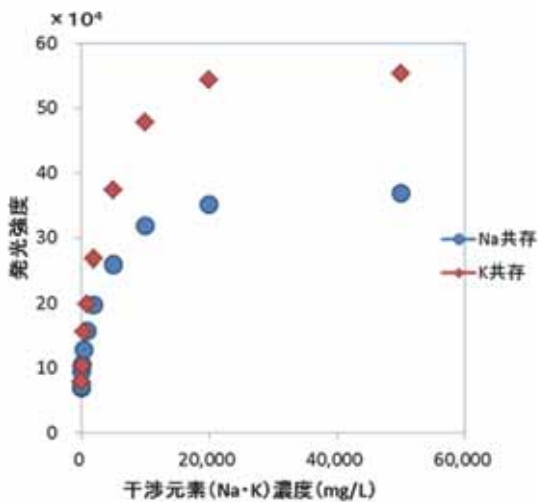


図4 Cs 測定時の Na・K 共存量の影響

干渉元素 10,000mg/L までは急激な発光強度の

増加が見られるが、それ以上では増加は緩やかになった。イオン化干渉は、干渉元素の増加とともにイオン化平衡がずれ、測定元素のイオン化が抑えられることにより起こるが、干渉元素が一定濃度以上ではこの現象が飽和するためと考えられる。干渉元素濃度が増加し、発光強度が増加するにつれて変動係数が小さくなり、発光強度が安定する傾向が認められた。

3. 2 ナトリウム共存下でのセシウムの定量分析

共存元素がないときのセシウムの検量線は図5のようになり、低濃度領域では発光強度の変動も大きいので、200mg/L 以上でないと安定した定量ができない。そこで、干渉による発光強度の増加を定量分析に活用することを検討した。

3. 1の結果より、共存するナトリウム量が10,000mg/L 付近から発光強度の増加が緩やかになることがわかった。

セシウムを0 から 500mg/L まで段階的に調製した溶液に、ナトリウムを 10,000mg/L 共存させ、これらを標準溶液として検量線を作成した。検量線は図6のとおりで、高い直線性を示した。

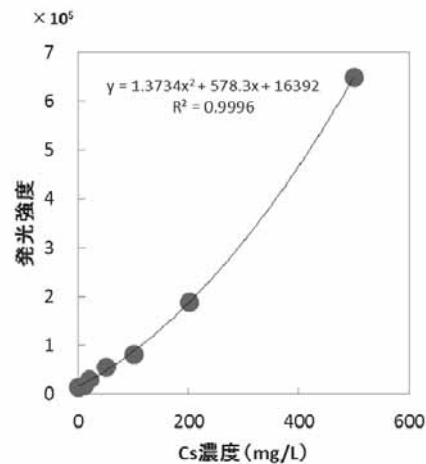


図5 Cs 検量線 (共存元素なし)

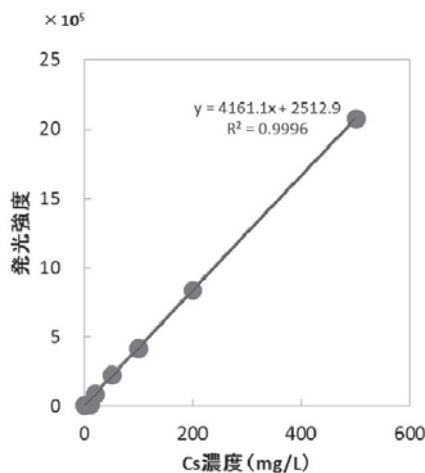


図6 Cs 検量線 (Na10,000mg/L 共存)

この検量線から同じ溶液を未知試料として分析した結果は表6のとおり。測定は3回行い、併せて変動係数も求めた。水質分析の精度管理では無機物質の場合、定量下限値付近で変動係数が10%未満であれば問題なく定量できると判断されている⁴⁾。

表6 Na共存下でのCs分析結果

Run	設定濃度	強度平均	測定濃度	C.V.(%)
1	1	1.41E+04	-1.5	35.2
2	10	2.85E+04	4.1	5.6
3	20	6.81E+04	19.4	7.1
4	50	1.43E+05	48.3	5.1
5	100	2.91E+05	105.7	6.9
6	200	5.72E+05	214.4	0.6
7	500	1.37E+06	523.1	1.6

(濃度:mg/L)

セシウム 10mg/L の変動係数は小さいが、設定濃度との誤差が大きかった。セシウム 20mg/L 以上では設定濃度と測定濃度との相対誤差が 10% 未満となり、再現性のある分析値が得られた。

3. 3 模擬海水中のセシウムの定量分析

実試料への適用例として、イオン化干渉を引き起こすアルカリ金属の含有量が不明な試料の定量方法について検討した。

セシウムを 0 から 500mg/L まで段階的に調製した溶液に、ナトリウムを 10,000mg/L 共存させ、これらを標準溶液として検量線を作成した。

模擬海水試料にナトリウムを 10,000mg/L 添加したものを未知試料としてこの検量線から読み取った結果は表7のとおりで、設定濃度と比較して測定濃度は 10~20%高かった。未知試料では海水成分の他にさらに 10,000mg/L のナトリウムが加わったので、発光強度が増加したためと考えられる。

しかし、この方法はナトリウムの共存量が不明の場合のセシウム濃度の簡易な評価としては有効であると考えられる。

表7 模擬海水中のCs分析結果

Run	設定濃度	強度平均	測定濃度	C.V.(%)
1	10	6.17E+04	14.2	17.5
2	20	9.90E+04	23.2	6.5
3	50	2.44E+05	58.0	2.9
4	100	4.69E+05	112.0	1.3
5	200	9.50E+05	227.8	1.5

(濃度:mg/L)

3. 4 ICP質量分析

ICP-MSにおけるイオン化干渉の影響の有無を調べるため、①セシウム標準溶液を純水で希釈して調製したもの及び②標準溶液①にそれぞれナトリウムを 10,000mg/L 共存させたもの2系列から検量線を作成し、それぞれの検量線から未知試料の濃度を読み取った。

検量線溶液①②、未知試料ともに 1,000 倍希釈して分析を行った。ICP-MSでのイオン化干渉は、ナトリウムが 1,000mg/L 以上で起こるとされているが、今回、希釈により②の溶液中のナトリウム共存量は 10mg/L となったため、検量線はナトリウムが共存してもほとんど変わらなかった。ここでは②の検量線を図7に示す。

模擬海水中のセシウム分析結果は表8のとおり。測定濃度①②はそれぞれ検量線①②から読み取った数値である。ナトリウム 10,000mg/L を添加しているが、希釈により約 20mg/L となっており、イオン化干渉の影響は受けていないと考えられる。

ICP-MSでは、ナトリウムの共存による影

響を受けずに定量できることがわかった。

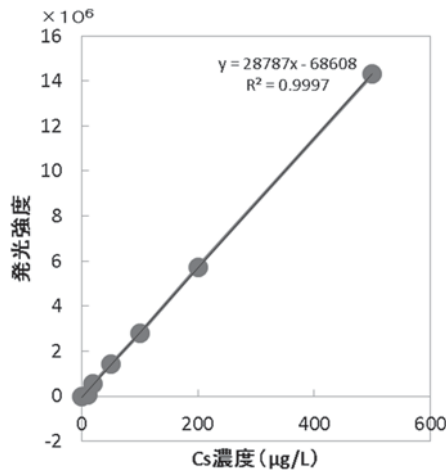


図7 Cs 検量線 (Na10mg/L 共存)

表8 模擬海水のCs分析結果(ICP-MS)

Run	設定濃度	強度	測定濃度①	測定濃度②
1	10	2.81E+05	10.2	12.2
2	20	5.64E+05	16.4	22.0
3	50	1.44E+06	54.0	52.4
4	100	2.81E+06	100.1	100.0
5	200	5.73E+06	207.1	201.5

(濃度:mg/L)

3. 5 蛍光X線分析

3. 5. 1 共存元素の影響

ICP-AESによるナトリウム共存下でのセシウムの定量分析の感度及び精度と比較するため、点滴ろ紙法による蛍光X線分析を行った。

ナトリウムが0~50,000mg/L 共存したときのセシウム100mg/LのX線強度は表9のとおりで、ナトリウムの増加によるセシウムのX線強度の増減は見られず、X線強度の差は試料調製時の誤差に起因するものと考えられた。

表9 蛍光X線分析における共存元素の影響

Run	Cs濃度(mg/L)	Na濃度(mg/L)	X線強度(kcps)	C.V.(%)
1		0	0.24397	2.6
			0.25210	
			0.25663	
2		500	0.21279	1.8
			0.20827	
			0.20522	
3		1000	0.20927	7.2
			0.23722	
			0.21087	
4		5000	0.24407	7.9
			0.21189	
			0.21492	
5		10000	0.22537	4.1
			0.23707	
			0.24445	
6		50000	0.17114	1.7
			0.16556	
			0.16761	

3. 5. 2 ナトリウム共存下でのセシウムの定量分析

2. 2で調製した標準溶液を点滴ろ紙に100µL 滴下、乾燥後X線強度を測定し、検量線を作成した。同一の溶液を2点サンプリングし、検量線作成に使用しなかったものを未知試料として、作成した検量線から定量分析を行った。

検量線は図8のようになり、未知試料分析結果は表10のとおりであった。

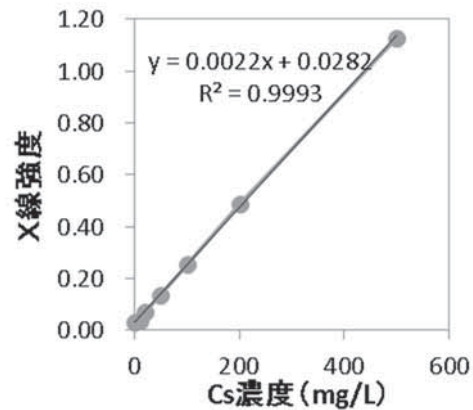


図8 Cs 検量線 (Na10,000mg/L 共存)

表10 Na共存下でのCs分析結果

Run	設定濃度	強度	測定濃度	相対誤差(%)
1	10	0.03522	3.16	-68.4
2	20	0.07114	19.4	-3.2
3	50	0.14041	50.6	1.2
4	100	0.25003	100.1	0.1
5	200	0.48493	206.0	3.0

(濃度:mg/L)

セシウム濃度 20mg/L 以上では相対誤差が 10% 未満となり、定量分析が可能であることがわかった。

4 まとめ

ICP発光分光分析におけるアルカリ金属相互のイオン化干渉について検討した。また、イオン化干渉による発光強度の増加を利用して、セシウムを高感度で定量する方法について検討し、次のような結果を得た。

- 1) アルカリ金属の測定時にナトリウムまたはカリウムが共存すると、測定元素の発光強度が増加した。ナトリウムよりもカリウムの方が測定元素への影響が大きく、いずれも共存量 10,000mg/L を超えると増加の割合が緩やかになった。
- 2) 通常、200mg/L 以上で定量が可能であるセシウムについて、ナトリウムを 10,000mg/L 共存させることで発光強度が増加し、20mg/L 以上で定量分析が可能となり、約 10 倍の感度を得ることができた。
- 3) 模擬海水中にセシウムを添加した試料をナトリウム量不明の未知試料と仮定してナトリウム 10,000mg/L を添加し、ナトリウム 10,000mg/L を含む検量線から読み取ったところ、設定値よりも 10~20%高い値となった。海水成分の他にさらに 10,000mg/L のナトリウムが加わったので、発光強度が増加したためであるが、簡易な評価法としては有効であると考えられた。
- 4) ICP質量分析で模擬海水試料を分析した。高感度であるため 1,000 倍希釈が可能で、共存元

素のイオン化干渉の影響を受けずに定量できた。

- 5) 点滴ろ紙法を用いて蛍光X線分析によりセシウムの定量分析を行ったところ、ICP発光分光分析と同程度の 20mg/L 以上で定量が可能であることがわかった。

セシウムの定量分析においてICP-AESはICP-MSに比べて感度が低く、またイオン化干渉の影響を完全に補正することは難しいので精度も劣ることは否定できない。しかし、ナトリウムを 10,000mg/L 共存させることで、これまでの 10 分の 1 の濃度まで定量が可能となり、共存ナトリウム濃度が未知の試料についても 20%以内の誤差で評価できることがわかった。

(謝辞)

本研究を行うにあたりICP質量分析でお世話になりました保健環境研究所、多田哲子主任研究員に心からお礼を申し上げます。

(参考文献)

- 1) 森重陽介・木村淳「ICP発光分光分析におけるイオン化干渉」住友電工グループ SEI テクニカルレビュー第 172 号 (2008)
- 2) 小杉有希ほか「水道水中のナトリウムの分析に関する外部精度管理」東京都健康安全センター研究年報第 58 号別刷 (2007)
- 3) X線分析の手引 株式会社リガク
- 4) 「平成 25 年度水道水質検査精度管理実施要領」東京都健康安全研究センター