ICP発光分光分析による有機溶媒の直接導入分析

古川真

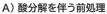
1 はじめに

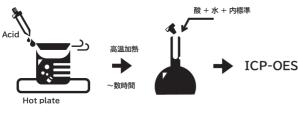
ICP 発光分光分析法(ICP-OES:inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) は多元素同時分析が できることから、環境分析や材料分析、食品の品質管理 など多様な分野で活躍している^{1)~3)}. 近年の ICP-OES 装置は、誰でも簡単に使えるソフトウェアが搭載され、 データの取得が容易となってきた. その一方で、使いこ なすための基礎やノウハウが十分に伝承されず、適切に 活用できていない場合もある. 一般的に、ICP-OESの 測定に用いるサンプルは、水溶液または、固体を酸分解 した酸溶液である4.しかし、作業の迅速化や簡便化な どの観点から、有機溶媒に溶解させた試料をそのまま直 接測定する用途が増えてきている. 例えば、原油や潤滑 油などに含まれる微量元素を分析する際に、乾式灰化や 湿式分解などを行わず、ケロシンで希釈するだけで ICP-OES によって測定が行われている。また、固体材 料の場合であっても有機溶媒に溶かし材料中の微量元素 を測定することもある. 測定対象サンプルが有機溶媒に 溶ける場合, 煩雑で時間と技術を必要とする各種分解作 業を行うよりも、単純に有機溶媒で希釈し測定するほう が, 時間を節約でき, 汚染リスクも少なくできる(図 1). しかし、有機溶媒で溶解させるだけで ICP-OES に 導入できる手軽さはあるものの, 実際に導入してみると

様々な問題に直面することがある. 有機溶媒を直接 ICP-OFS 装置に

有機溶媒を直接 ICP-OES 装置に導入する場合、プラズマを安定的に保持できる設定にする必要があり、水溶液測定時以上に測定条件の最適化の作業が重要である5). プラズマの状態は、水溶液導入時とは異なっており、特有の問題が発生する。有機溶媒は多量の炭素を含むため、水溶液測定時には見られなかった炭素由来の発光線の出現や、バックグラウンドの上昇、プラズマ温度が低下することによる感度低下が起こり得る。そのため、単純にプラズマが保持できていれば良いというわけではない。たとえば、水溶液の標準液で調製した検量線を用い、有機溶媒希釈サンプルを定量すると、上記のようなプラズマ状態の違いから、精確な測定が妨げられる。また、標準液とサンプルとで異なる有機溶媒で調製し測定することも適切ではない。

プラズマを保持するためには、プラズマ内に導入する 有機溶媒量をある程度制限する必要がある。特にスプ レーチャンバー内で大部分が気化してしまうような揮発 性の高いの有機溶媒の場合、プラズマが消灯しやすい傾 向がある。目安として沸点 100 ℃ 以下の有機溶媒は導 入が難しくなる事が多く、スプレーチャンバーを冷却す





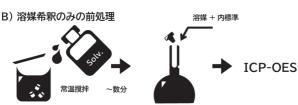


図 1 ICP-OES へ導入するための前処理



図 2 パーキンエルマー ICP-OES Avio 550 Max フラットプレートプラズマ搭載・多元素同時分析型 ICP-OES

表 1 条件設定のポイント

項目	水溶液	有機溶媒	ポイント
プラズマガス流量/ $L \min^{-1}$	8~10	10 ~ 15	デフォルト設定値よりも $2\sim5$ L/分ほど上げるとプラズマが消えにくくなる. フラットプレートプラズマの場合は水系と同等で可.
補助ガス流量/ L min ⁻¹	0.2	$0.2 \sim 1.0$	増やすことでミドルチューブ, インジェクター先端部へのススの発生を抑える. また, トーチ由来の Si のブランク検出を抑えることができる.
キャリヤーガス流量/ L min ⁻¹	0.60	$0.30 \sim 0.45$	インジェクター内径が細いものを使う場合、適正流量にするために低め の設定とする. 低流量でも安定噴霧できる同軸ネブライザーを使用する ことが望ましい.
RF 出力/W	$1300 \sim 1500$	1500	出力が高いほうが望ましい.
インジェクター内径/ mm	2.0	0.8 or 1.2	内径を細くしキャリヤーガスの線速度を上げることでプラズマへ導入し やすくする効果がある.
チャンバー温度	室温	-5 ℃~室温	揮発性の高い溶媒(おおむね沸点 100 ℃ 以下)の場合は冷却をするほうがプラズマは安定しやすい.フラットプレートプラズマの場合は,室温でも測定できる溶媒が多い.
酸素導入	なし	溶媒により必要	ススの発生防止のため、分子骨格に酸素が無い溶媒は必要となる.

ることによって気化を抑える対策などがプラズマ保持に効果がある。プラズマの保持力に関しては、各社装置によって差があるため、装置ごとに対策が異なる。パーキンエルマー社製 ICP-OES Avio シリーズ(図 2)においては、多種多様な有機溶媒の導入に対しても強靭なプラズマを生成し、室温のスプレーチャンバーでプラズマが保持できるため、最小の追加物品の購入コストで有機溶媒で希釈した試料の測定にチャレンジできる。

本稿では、一般的な ICP-OES 装置で有機溶媒中に含まれる微量元素を感度良く精確に測定するためのテクニックと、測定条件設定の考え方について紹介する.

2 有機溶媒の ICP-OES 測定条件

ICP-OES の設定条件について、水溶液試料の分析時と比較し表1にポイントをまとめた。また、プラズマ条件設定に重要な設定箇所について図3に示した。各設定条件(キャリヤーガス流量、補助ガス流量、試料導入量など)は、使用する有機溶媒によって、粘性や沸点が異なるため、一般的な設定の考え方について記載する。

2·1 高周波出力(RF出力)

高周波出力は有機溶媒を分解するためのエネルギーとして利用されるため、可能な範囲で高い設定にするほうが良く、安定性が高くなる傾向にある。ただし、プラズマ温度を低めに設定したい場合などはこれにこだわる必要はない。

2·2 プラズマガス流量

プラズマガスは三重管トーチ内の外周を回るアルゴンガスである.このガスの旋回流を速くすると、プラズマの保持が安定するとともに、プラズマ中心部(ドーナツ構造)へキャリヤーガスの導入がしやすくなる.このた

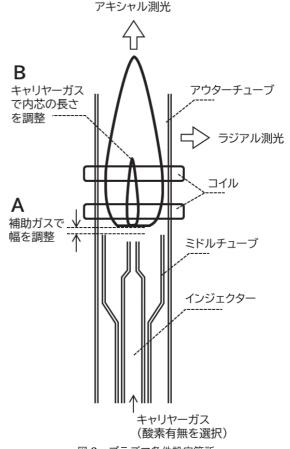


図3 プラズマ条件設定箇所

め、プラズマガス流量を高めに設定するほうが良い.初めて有機溶媒を導入する際には、プラズマガス流量を通常よりも高く設定しておき、プラズマが消えない範囲で低流量化できるかを試し、どの程度のプラズマガス流量であればプラズマが保持できるかを検証する.なお、パーキンエルマー Avio シリーズの場合においては、多くの有機溶媒で10 L/分のプラズマガス流量でプラズマを保持可能だが、さらに1~2 L/分程度増やすとプラズ

ぶんせき 2022 11 471

マは消えにくくなる.

2:3 酸素ガス導入

プラズマでは酸素が不足しているため導入された有機溶媒は完全燃焼していないことが多い. このため有機溶媒によってはススが発生し、トーチや、インジェクター先端部に付着し閉塞を起こす可能性がある. 比較的、分子骨格内に酸素を有する有機溶媒(メタノールやエタノール)や、燃料に用いられるケロシンなどは、ススが発生しにくい傾向にあるが、これらにポリマーなどを溶解測定する場合、不完全燃焼を起こしサンプル由来の炭素によりススが発生することがある.

一方で、芳香族化合物の有機溶媒(キシレンなど) は、それ自体ススの発生が多く、プラズマへ導入直後か らトーチに黒いススの付着が見られてくる. このススの 発生を抑制するために、キャリヤーガスに酸素ガスを混 合導入すると、ススが燃焼し発生・蓄積を抑える効果が 得られる. Avio シリーズの場合は、添加ガス導入ポー トを有するサイクロンスプレーチャンバーを使用し、酸 素流量計を用い酸素ガスを導入することができる.酸素 ガスの導入量は、キャリヤーガスの 1/10 以下程度の 0.01~0.05 L/分と少量で十分であり、この酸素の導入 は, スス発生防止だけではなく, 元素・波長によっては 炭素の発光を抑え S/N 比を改善する効果が得られる波 長もある. また、酸素ガスの導入有無で、プラズマに見 られる緑色の発光の様子も変化する.酸素ガスの導入口 や推奨ガス純度は装置メーカーにより異なり、補助ガス にアルゴン/酸素混合ガスを導入する装置もある.

2・4 補助ガス流量

補助ガス流量は、プラズマとミドルチューブ、インジェクターの間の距離(図 3-A部)を広げる役割を持つ、補助ガス流量を増やすことで、プラズマの下端(インジェクター側)にススを発生しにくくする効果が得られる。この場所では、プラズマの表皮構造の影響により、有機溶媒の一部がはじかれ、トーチに付着しススが発生する。このため、補助ガス流量を高く設定することが望ましいが、高くしすぎるとプラズマが消えやすくなるため注意が必要である。また、ケイ素(Si)のブランクが高い場合は、ミドルチューブとプラズマの下端が近接していることが影響している場合もある。

2.5 キャリヤーガス流量およびインジェクター内径

有機溶媒のプラズマへの導入量の制御は、主にキャリヤーガス流量での調整となる。キャリヤーガス流量が多く有機溶媒が導入されすぎるとプラズマは維持できず消灯する。そのため、キャリヤーガス流量は低めに設定する必要がある。しかし、トーチの最内管であるインジェクター内径が 2.0 mm の場合、キャリヤーガス流量を少

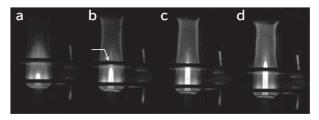


図4 キャリヤーガス流量を変化させたときの内芯長さの様子 プラズマの先端部分はシェアガスシステムによりカットされている(PerkinElmer ICP-OES の場合).

なくすると、プラズマ中心にドーナツ構造のうまく形成することができなくなり、有機溶媒が広がりプラズマを押し消すことがある。そこで、三重管トーチが分離タイプの場合は、内径 0.8~1.2 mm 程度の細いインジェクターと交換し、キャリヤーガスの線速度を上げることにより、低流量のキャリヤーガスであっても効率的にドーナツ構造を形成させ安定点灯し、十分な発光強度を得ることができるようになる。有機溶媒はネブライザー噴霧後にスプレーチャンバーで除去される割合が低く、キャリヤーガス流量自体を抑えても目的元素の感度は水溶液と比べて極端に低下することはない。

キャリヤーガス流量はプラズマの保持に関与するだけ でなく、測定感度に最も直結する設定である. プラズマ に有機溶媒が導入されると、プラズマ全体が白色光から 緑色に変化し、プラズマの中心部には砲弾型の明るい可 視光の発光が見られるようになる(図3-B部). この砲 弾型の発光部の長さは、インジェクター内径とキャリ ヤーガス流量によって異なる. 実際に有機溶媒を導入し てからプラズマを窓(またはプラズマカメラで PC モニ ター上) から目視し、砲弾型の先端がワークコイルの上 端にかかる程度にキャリヤーガス流量を増減させながら 調整すると、多くの元素で発光強度が高い設定になる傾 向にある (図 4-b または c が適切). キャリヤーガス流 量が少なすぎる(図4-a) または、多すぎる(図4-d) の場合は、十分な発光強度が得られないことが多い. キャリヤーガス流量の設定が発光強度に影響する現象 は、水溶液導入測定時よりも顕著に見られる.

2.6 サンプル流速

ペリスタルティックポンプを使った送液の場合は、流速 0.5~1.0 mL/分程度で使用する. その際のポンプチューブは、耐有機溶媒性のあるチューブを選択し、ソルベントフレックスチューブ、Santoprene、シリコン、Viton等を用いる. これらのポンプチューブも溶かしてしまうような有機溶媒の場合は、ポンプチューブを使用せずに、ネブライザーコネクターのテフロンチューブのみで負圧吸引方式で溶液噴霧を行う. 特に負圧吸引方式は、有機溶媒やサンプル溶解量による粘性の影響を受けやすいため、内標準補正等の物理干渉補正を合わせて実

表 2 有機溶媒の沸点,水溶性と必要構成

溶 媒	沸点 ⁶⁾⁷⁾ /℃	그 사람 네.	冷却	mh 主 治 7 *2	サンプル	ドレイン
俗 娱		水溶性	チャンバー*1	酸素導入*2	ポンプチューブ	ポンプチューブ
<i>σ</i> キシレン	144.5	不溶		要	Solvent flex, Viton	Solvent flex, Viton
ケロシン (灯油)	150 ~ 300	不溶			Solvent flex	Solvent flex
ジメチルスルホキシド (DMSO)	189	可溶			負圧 or Santoprene	Santoprene
ジイソブチルケトン (DIBK)	169.4	不溶			負圧	Santoprene
<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド (DMF)	153	可溶			負圧	Santoprene
<i>N,N</i> -ジメチルアセトアミド (DMAC)	165	可溶			負圧	Santoprene
<i>N</i> -メチル-2-ピロリドン (NMP)	202	可溶			負圧	Santoprene
メチルイソブチルケトン (MIBK)	116.5	難溶			負圧	Santoprene
アセトニトリル	82	可溶		要	負圧	Santoprene
シクロヘキサン	81	不溶		要	負圧 or Viton	Viton
<i>n</i> -ヘキサン	69	不溶	要	要	負圧	Santoprene
アセトン	56	可溶	要		負圧	Santoprene
メチルエチルケトン (MEK)	80	可溶	要		負圧	Santoprene
酢酸エチル	77	難溶	要		負圧	Santoprene
テトラヒドロフラン (THF)	65	可溶	要	要	負圧	Santoprene
アセトニトリル	82	可溶	要	要	Solvent flex	Solvent flex
エタノール	78.5	可溶	要		Solvent flex	Solvent flex
メタノール	65	可溶	要		Solvent flex	Solvent flex
イソプロピルアルコール (IPA)	82.3	可溶	要		Solvent flex	Solvent flex
ベンゼン	80	難溶	要	要	Solvent flex	Solvent flex
トルエン	110.6	難溶	要	要	Solvent flex	Solvent flex
ガソリン	30 ~ 220	不溶	要		負圧	Viton

^{*1} フラットプレートプラズマの場合は、冷却チャンバーは不要の溶媒種は多い.

施する必要がある.

2.7 プラズマ測光方向

一般的にアキシャル測光はラジアル測光に比べ発光強度が高く、微量分析に有利である. しかし、元素・波長によって、ラジアル測光の方がバックグランドを低く抑えることができ、シグナルとバックグランドの差が見やすくなることもあるため、初回の測定では両軸方向からの観測データを取得し比較すると良い.

2・8 標準液の準備

水溶性有機溶媒の場合は、水溶液の標準液を使用し、 有機溶媒で多段階希釈し調製を行う.この際、最終溶液 に含まれる水分量により溶液の粘性等が異なるため、ネ ブライザーでの噴霧効率が変化することや、バックグラ ウンドシグナルの出現に違いがでることがある.そのた め、標準液とサンプルの水分量は統一することが望まし い.一方、非水溶性有機溶媒の場合は、オイルベースで 調製された標準液(例えば、パーキンエルマー Metallo-Organic Standards)を用い、有機溶媒で多段階希釈し調 製を行う.オイルベースで調製された標準液原液は粘性 が高いため、容量での採取は難しく、重量で量り取り、 有機溶媒で希釈定容することが望ましい.この際,希釈 倍率の違い (≒調製濃度の違い) により物理干渉等の度 合いが異なってくる.また,いずれの有機溶媒であっても,溶解させるサンプルの希釈倍率(溶解量)によっては,標準液と粘性が異なるため,液性(特に粘性)を合わせるためにベースオイル(流動パラフィンなど)を用い,液性を統一する必要がある.ベースオイル等の使用が難しい場合は,高い元素濃度の標準液原液を購入し,十分希釈した濃度で標準液を調製する工夫や,物理干渉補正として内標準補正法を併用することが重要である.

3 有機溶媒測定の実際

ICP-OESで使用できる有機溶媒は、冷却スプレーチャンバーや、キャリヤーガスへの酸素導入などを行うことによって、対応できる種類が異なる。ICP-OESに使用されることが多い有機溶媒と、それに対応する構成について表2に示した。これらをもとに実際の測定手順と、測定条件例や検出下限値について紹介する。

3・1 有機溶媒の測定手順

ネブライザーにおける噴霧安定性の観点から,水溶液の測定を日頃行っている場合は,有機溶媒測定用と導入

ぶんせき 2022 11 473

^{*2} ススの発生有無にかかわらず、元素・波長によっては酸素導入により感度を改善できる場合もある.

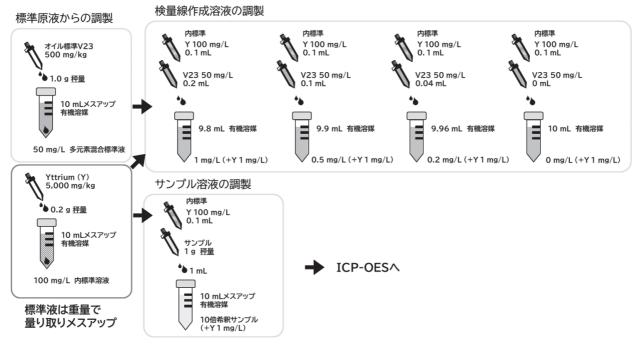


図 5 オイルベース標準液を用いた標準液の調製手順例

オイル標準 V23: パーキンエルマー品番 N9308249, V-23 Wear Metals Standard 500 μg/g (23 元素混合, Hydrocarbon Oil, 100 g)

パーツを別個用意することが望ましい. 測定の手順例を 下記に概説する.

- (1) 導入パーツを有機溶媒用に交換する. 水溶液測定 に利用しているパーツと共有する場合は, 十分乾 燥させてから使うと良い.
- (2) 有機溶媒で希釈した標準液, サンプルを準備する. 物理干渉補正のため, 内標準補正の実施が望ましい. 調製作業の一例を図5に示した. なお, 図5においては,各溶液を定容したあとに内標準元素を追加添加する手順で記載しているが,体積を統一できるのであれば,添加のタイミングは定容前でも良い.
- (3) プラズマ点灯を行う. この際, 有機溶媒未噴霧状態の方が点灯しやすい. 負圧吸引の場合で空気が導入されることでプラズマが消えてしまう場合は, 点灯時のキャリヤーガス流量をオフにしておくと良い.
- (4) 有機溶媒の噴霧導入を開始する. キャリヤーガス 流量は 0.3 L/分程度にしておくと消えにくい.
- (5) プラズマの様子を確認しながらプラズマ条件を調整し、測定メソッドを確定する. この際、特にキャリヤーガス流量が感度およびプラズマ安定性に寄与するため、図 3-b 部に示すようにプラズマ内芯の長さを見ながら、発光強度をモニターし、感度が高くなるようにガス流量を決定する.
- (6) 分析開始.
- (7) 分析終了時は導入パーツから溶媒が抜けたことを 確認してから消灯する.

3・2 各有機溶媒での測定条件と検出下限値

参考として、各溶媒での測定条件(表3)と検出下限値例(表4)を示す。ただし、プラズマガス流量は装置によって推奨条件が異なるため注意が必要である。いずれの溶媒であっても数 μg/L 域までの測定が可能である。

3・3 有機溶媒での安定性試験

連続測定の安定性を確認することで測定条件が実際の運用に利用できるかを検証することは重要である.図6にメタノール(5%塩酸含む)中のCaを2時間に渡り測定したときの測定値変化を示す.実際の分析においては、サンプル間に定期的に校正用標準液を測定しながら、感度変化がないことを確認するようにする.プラズマの見た目においては、トーチにススがないか、プラズマ内芯の長さに変化はないかを確認すると良い.内芯の長さが変わっている場合、インジェクターが閉塞している可能性があり、それに伴ってガス流速が変化し感度も変化している可能性も考えられる.

4 ま と め

ICP-OESで有機溶媒を直接導入するテクニックについて紹介した.有機溶媒測定ができるようになると、サンプル前処理の簡素化ができ、迅速に分析作業を実施できる.しかし、安定し感度良く測定するためには、プラズマ条件等を最適化する必要がある.有機溶媒にも強いプラズマを作り出すフラットプレートプラズマテクノロジーを搭載したパーキンエルマーICP-OES Avio シリーズであれば、多くの有機溶媒に簡単に対応できる.

表 3 装置条件例

項目			
有機溶媒	ケロシン	MIBK	THF
沸点/℃ ⁷	$150 \sim 300$	116.5	65
ICP-OES 装置名*	Avio550	Avio550	Avio550
トーチ	石英トーチ	石英トーチ	石英トーチ
チャンバー温度	室温	室温	-2 ℃
インジェクター内径/mm	1.2	0.8	0.8
ネブライザー商品名	SeaSpray TM	SeaSpray TM	MicroMist TM
プラズマガス流量/ $L \min^{-1}$	10	10	10
補助ガス流量/L min ⁻¹	0.5	0.6	0.5
キャリヤーガス流量/L min ⁻¹	0.35	0.3	0.35
RF 出力/W	1500	1500	1500
酸素ガス流/mL min ⁻¹	0	5	40
サンプル流量/mL min ⁻¹	1	負圧吸引	負圧吸引
積分時間/秒	5	5	5
分解能*2	標準	標準	標準
プラズマ測光方向	アキシャル	アキシャル	アキシャル
標準液ベース*3	オイル	オイル	水溶液

- *1 ICP-OES装置により最適プラズマ条件は異なるため、使用メーカーに要確認.
- *2 測定波長によっては高分解能設定にしたほうが良い場合がある.
- *3 オイルベースの標準液:パーキンエルマー品番 N9308249, V-23 Wear Metals Standard 500 μg/g(23 元素混合,Hydrocarbon Oil, 100 g)およびN9308323, Yttrium 5000 μg/g(Hydrocarbon Oil, 50 g) 水溶液ベースの標準液:パーキンエルマー品番 N9301720, Multi-Element Solution 3(10ppm 29 元素混合,125 mL)およびN9300235, Multi-Element Solution 5(10ppm 12 元素混合,125 mL)およびN9303810, Yttrium(1000ppm, 125 mL).

表 4 検出下限値実測例

二丰冲目/	ケロシン	MIBK	THF			
元素波長/nm	LOD, $\mu g L^{-1}$					
Ag 328.068	0.84	0.7	1.2			
B 249.772	1.2	1.8	1.4			
Cd 228.802	0.79	1.2	1.9			
Cr 267.716	0.57	0.49	1.6			
Mg 285.213	0.38	0.21	0.36			
Ni 221.648	1.6	5.3	11			
Sn 283.998	6.0	2.5	5.7			
Ti 334.940	0.13	0.29	0.13			
V 309.310	0.19	0.34	0.51			

ICP-OES は簡単に無機元素を測定できる利便性の高い 装置であるが、まだまだノウハウの共有ができていない 面がある。本稿を通じ、ICP-OES の活用先が広がるこ

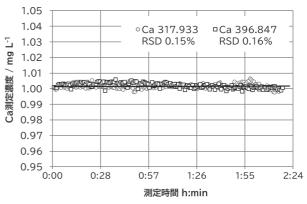


図 6 メタノール (+5% HCl) での Ca 測定安定性試験

とを期待する.

対 献

- 1) 宮崎 章, 藤森英治, 田中 敦, 吉永 淳: "プラズマ分 光法による環境試料の分析: ICP, DCP, MIP 分析の基礎 と実例", (2020), (アグネ技術センター).
- 2) 平井昭司 (監修): "現場で役立つ 環境分析の基礎 第2版: 水と土壌の元素分析", p.90 (2019), (オーム社).
- 3) 上本道久(監修): "ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際一装置を使いこなすために", (2008), (オーム社).
- 4) 社団法人日本分析化学会(編者): "分析化学データブック", p.54-56 (2004), (丸善).
- 5) 千葉光一, 沖野晃俊, 宮原秀一, 大橋和夫, 成川知弘,

ぶんせき 2022 11 475

藤森英治,野呂純二: "ICP 発光分析(分析化学実技シリーズ機器分析編 4)", (2013), (共立出版).

- 6) 志田正二 (編集代表): "化学辞典", (1996), (森北出版)
- 7) 厚生労働省ホームページ, 職場のあんぜんサイト, 〈https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_LST.aspx〉 (2022 年 9 月 1 日, 最終確認).



古川 真 (Makoto Furukawa)

株式会社パーキンエルマージャパン(兼務:福島大学客員准教授)(〒240-0005神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町134横浜ビジネスパークテクニカルセンター4階).東京大学大学院農学生命科学研究科博士後期課程修了.博士(農学).《現在の研究テーマ》新規計測法および理解表現解析法の開発.《趣味》水泳,スノーボード,分析化学.

E-mail: makoto.furukawa@perkinelmer.com

会社ホームページ URL:

https://www.perkinelmer.co.jp/

関連製品ページ URL:

https://www.perkinelmer.co.jp/icp/tabid/625/Default.aspx

⁼ 原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象:以下のような分析機器,分析手法に関する紹介・解説記事

1)分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術、2)分析手法の特徴および手法開発に関わる技術、3)分析機器および分析手法の応用例、4)分析に必要となる試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説、5)前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項、6)その他、分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情

報など

新規性:本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先:

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会 [E-mail: bunseki@jsac.or.jp]