

「ICP 発光分光分析装置」を用いた研究

『ICP 発光分光分析のための微量元素の分離濃縮技術』

富山大学大学院理工学研究部 (工学部物質生命システム工学科)

加賀谷 重浩・遠田 浩司

## 1. はじめに

この物質はどんな元素でできているのか、またその元素はどれくらい含まれているのだろうか.....  
誰もがこのようなことを一度は思ったことがあるのではないだろうか。

身近に存在する様々な物質は、わずか 100 種類程度の元素の中のいくつかで構成されている。それら物質に含まれる元素の種類および量を知ることは、その特性を評価するための基礎となる。最近では、主構成元素のみならず不純物として含まれるような微量元素もが、物質特性を左右する重要な因子となりうる事が明らかになってきている。生体においても微量元素は重要な役割を果たしており、生体必須微量元素としていくつかは認知される一方、ある元素は極微量であっても生体にネガティブな影響をあたえることが知られている。このような微量元素の役割を明らかにするためには、それら微量元素の定性・定量が必要となるのは言うまでもない。

微量元素の数ある定性・定量法の中で、ICP 発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) は有力な方法の 1 つである。ここでは ICP-AES について概説するとともに、機器分析センターに登録されている装置 (Perkin Elmer 製 Optima 3000XL, 図 1)) を用いた我々の研究について紹介する。



図 1 ICP 発光分光分析装置  
Perkin Elmer Optima 3000XL

## 2. ICP 発光分光分析とは？

【原 理】 ICP-AES ではどのような原理で元素を定性・定量するのだろうか。ICP は、誘導結合プラズマと訳される。プラズマガスとしてはアルゴン (Ar) が広く用いられる。この Ar をイオン化し、そこに高周波磁場を誘起することでそのイオン化が促進され、 $Ar^+$  と  $e^-$  とからなる 6000-10000 K のプラズマが形成される。このプラズマの中に試料溶液を霧状にして導入することで、溶液に含まれる元素から電磁波が放射される。この現象は、しばしば「(原子) 発光」と呼ばれ、その原理は炎色反応とほぼ同じであるが、プラズマ温度が高いために可視光から紫外光にわたる広い波長領域で観察される。電磁波の波長は元素固有の値となることから、その波長を精密に見ることで定性分析が、また電磁波の強さはプラズマに導入された原子数 (これは特定条件下において導入した試料溶液の元素濃度に比例) の関数として表すことができることから、その強度を観測することで定量分析が可能となる。

【利用動向】 ICP-AES はどの程度研究に利用されているのだろうか。SciFinder Scholar にて "ICP-AES" をキーワードとし、Journal, Letter に絞り検索したところ、2006 年までに 9223 件がヒットした。これを年別に示したのが図 2 である。1976 年以降、報告件数が着実に増加し、1996 年以降は 500 件前後で推移している。これは、Fassel らにより 1970 年代初めに ICP-AES が開発されて以来、分光学者や分析化学者などが中心となって基礎・応用の両面からの研究が精力的に進められ、機器分析法としての信頼性が高まってきたことや、各メーカーによる機器の高性能化が進み、様々な機種が比較的リーズナブルな価格で購入できるようになったことなどがその背景にあるものと思われる。2006 年における 459 件の報告をさらに解析したところ、"Environmental" というキーワードでは 56 件、"Biological" では 54 件、"Material"

では108件がヒットし、ICP-AESが様々な研究分野において有力なツールとして利用されていることがうかがえる。

**【研究利用】** ICP-AESでは望むとおりに元素の定性・定量ができるのだろうか。ICP-AESでは、プラズマへの試料導入方法を工夫することにより固体試料、気体試料の分析も可能であるが、通常は水溶液中の元素の定性・定量分析に用いられる。また、その原理からはすべての元素が測定できそうであるが、現有するICP-AESでは72元素までの同時定性・定量が可能である。多くの機器分析法と同様にICP-AESもまた相対分析法の1つであり、定性・定量には原則として標準溶液が必要となる。定性・定量可能な濃度範囲は、測定元素、測定波長により大きく異なるが、0.1-100 mg L<sup>-1</sup>の範囲が1つの目安となるだろう（もちろん例外はたくさんある）。より高濃度での直接測定も元素・波長によっては可能であるが、溶液粘度の増加などにより試料溶液のプラズマへの導入効率が変動し、正確かつ精密な定量値が得られないことがあることから、希釈して測定する方が望ましいだろう。有機溶媒や多量の有機化合物を含む試料の導入は、現有ICP-AESではプラズマの状態が不安定になりやすく、好ましくない。このような場合、測定前に有機溶媒の除去、有機化合物の分解などの前処理が必要となる。一方、0.1 mg L<sup>-1</sup>以下の微量元素の定性・定量においてはさらに難しくなる。現有ICP-AESの検出限界（目的元素による発光と判断できる限界）より濃度が低ければ、直接測定は不可能である。検出限界以上であっても、定量下限（定量値を求めることのできる限界：一般に検出限界の3-10倍程度）より低ければ、定量値を得ることは困難である。定量下限値以上であっても、目的とする微量元素以外の成分（マトリックス）の濃度が高い場合、それらによる干渉のため、満足いく定量値を得ることは難しい。このような場合には、試料中の目的微量元素の濃縮やマトリックスからの分離が必要となる。図2には、“ICP-AES”に加え“Concentration”あるいは“Separation”をキーワードとして検索した結果も併せて示している。2006年までのICP-AESに関する報告9223件のうち、濃縮あるいは分離の技術が何らかの形で関係しているものは3割以上（3060件）にのぼると推察される。分離濃縮技術の併用は、微量元素定量には特に重要となる。

**3. 微量元素の定量例**

ICP-AESに利用される微量元素の分離濃縮は、溶媒抽出法、イオン交換法、固相抽出法など、多岐にわたる。それぞれに長所、短所があり、目的に応じて使い分けられている。我々の研究室では、共沈法に着目し、これをICP-AESに利用した微量元素の定量法を開発してきている。共沈法においては、試料中で適当な沈殿を生成させ、その沈殿に溶存する目的元素を捕集する、という極めて単純な操作で高い濃縮率を達成できる点が特徴である。適切な沈殿の選択により有害な有機溶媒などを使用しない点、また共沈の原理は重金属廃液の処理にも応用されていることから本法に伴い発生する廃液の処理が容易である点も、環境管理の面から魅力的である。しかし、本法は、元素捕集に対する選択性が不十分であるためその適用が限定されることなどの問題を有している。当研究室においては、これら共沈法の問題点を克服してICP-AESに適用し、微量元素の定量法を開発してきている。

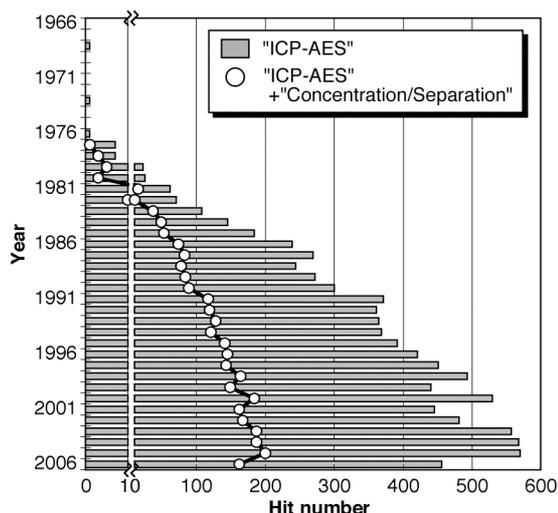


図2 ICP-AESに関する報告件数の推移  
SciFinder Scholarによる検索結果  
(Journal, Letterのみ)

【選択的分離】 高純度化材料へのニーズが高まる昨今、材料中の微量不純物を正確かつ精密に定量することは重要な課題となる。材料分析においては、マトリックスによる影響のため満足いく定量ができず、目的元素の分離濃縮が必要となることが多い。この場合、特定の元素のみを分離捕集できること、すなわち選択性が重要となる。共沈法における元素捕集の選択性は、沈殿（共沈剤）の種類により左右される。我々は、いくつかの金属リン酸塩が水に極めて難溶であることに注目し、これらの共沈剤としての能力を評価したところ、ごく限られた元素に対する優れた捕集選択性を有することを見出した<sup>1-3</sup>。中でも、リン酸イットリウム（YPO<sub>4</sub>）は特に優れた能力を示すことが明らかとなったことから<sup>1</sup>、これを用いる共沈法をICP-AESに応用してみることにした<sup>3</sup>。

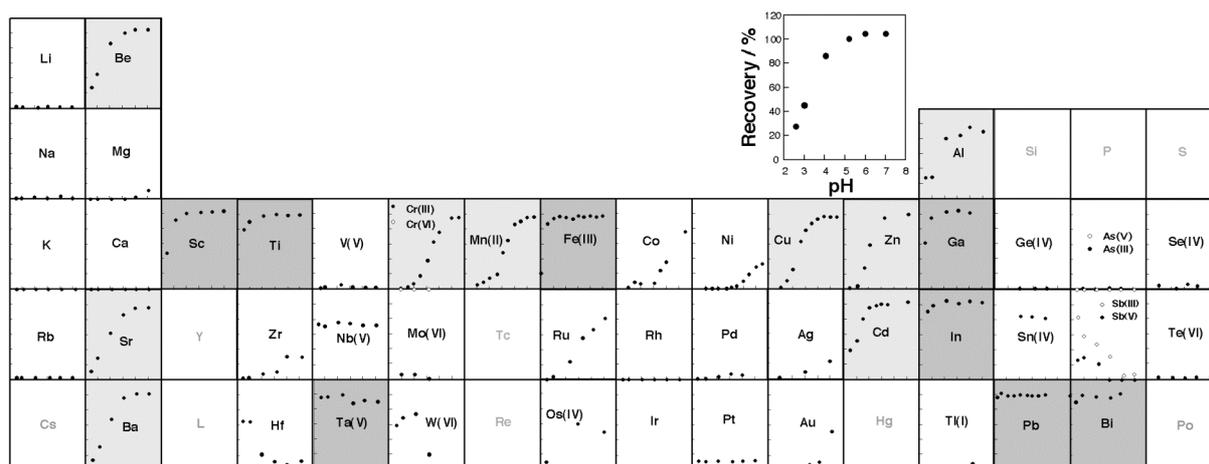


図3 YPO<sub>4</sub>による微量元素の共沈におよぼす pH の影響<sup>3</sup>  
 Sample volume, 100 mL; Y(III), 5 mg; 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3 mL; each metal, 10 µg (Cd, 0.5 µg; Mn and Cu, 5 µg)

表1 Co, Ni, Cu の市販塩, 金属粉末中の Fe, Pb, Bi の定量結果<sup>3</sup>

Sample (grade or purity)	Found <sup>a</sup> / µg g <sup>-1</sup>		
	Fe	Pb	Bi
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (G.R.)	0.52 ± 0.02	4.40 ± 0.15	N.D.
Ni powder (99%)	2.52 ± 0.36	2.06 ± 0.15	N.D.
Cu powder (99.85%)	7.95 ± 0.31	7.34 ± 0.24	0.28 ± 0.04

a. Calibration curve method (mean ± standard deviation, n=3).  
 G.R.: Guaranteed reagent grade. N.D.: Not detected.

YPO<sub>4</sub> は、イットリウムイオンとリン酸イオンを含む水溶液にアンモニア水などを加えて pH を上昇させることにより pH 2 を越えたころから生成し始め、pH 2.5 以上でほぼ完全に沈殿する。この広い pH 範囲で沈殿する特徴は、目的元素を共沈させる pH の選択幅が広がるため、好都合である。各 pH における 44 元素（47 イオン）の YPO<sub>4</sub> への共沈挙動を検討した結果を図 3 に示す。これより、広い pH 範囲でほぼ完全に捕集される元素（Fe, Pb, Bi など）、pH の上昇とともに捕集率が增大する元素（Mn, Zn, Cd など）、まったく捕集されない元素（Li, Na, Mg, Ca など）が明確となり、共沈をより低い pH で行うことで Fe, Pb, Bi などに対する選択的な元素捕集が達成できることが予想された。この結果を受け、Co, Ni および Cu の各種塩および金属粉末（いずれも試薬メーカーから市販されているもの）を HNO<sub>3</sub> に溶解し、YPO<sub>4</sub> 共沈により pH 3 にて Fe, Pb, Bi を捕集した後、沈殿をろ別し、得られた沈殿を HNO<sub>3</sub> で溶解して ICP-AES にて各元素を定量した。その結果の一部を表 1 に示す。本法により、マトリックスである Co, Ni, Cu をほとんど捕集することなく、Fe, Pb, Bi をほぼ完全に捕集できた。なお表 1 に示した試薬は、いずれも純度の比較的高いものであったが、0.3–9 µg g<sup>-1</sup> 程度の Fe, Pb, Bi が含まれていた。このように、市販

試薬には常に微量不純物が含まれていると考えた方がよく、その使用には注意が必要であろう。

【一斉分離】 上述した方法を確立したころ、ある先生に「ICP-AES でたった3 元素を定量するだけではもったいない」という意見を頂戴した。確かに、ICP-AES の最大の特徴は、多元素を同時に定量可能なことである。この特徴を生かすためには、定量を妨害する成分以外は可能な限り一斉に分離濃縮できる方法の併用が好ましい。そこで我々は、塩濃度の高い溶液に含まれる微量元素を極力同時にマトリックス成分から分離し、ICP-AES にて定量する方法を確立した<sup>4</sup>。用いる共沈剤として多元素同時捕集に実績のある金属水酸化物を選択し、種々の沈殿の適用を試みたが、捕集率が不十分であったり、またマトリックス成分の除去効率が悪かったりと、思

いどおりの成果は得られなかった。試行錯誤の結果、水酸化イッテルビウム (Yb(OH)<sub>3</sub>)、水酸化ガリウム (Ga(OH)<sub>3</sub>) および水酸化マグネシウム (Mg(OH)<sub>2</sub>) を同時に試料溶液中で沈殿させ、これらに微量元素を共沈捕集することにより、捕集能力、マトリックス除去効率が飛躍的に向上されることを見出した。このハイブリッド水酸化物共沈法では、個々の共沈剤の元素捕集能力に協働効果も加わり、13 元素 (Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb) の一斉分離が可能であった。本法を ICP-AES と組み合わせることで、市販塩製品中の微量元素の定量が可能であった。いくつかの市販塩製品の分析結果を表 2 に示す。塩製品の微量元素含有量を知ることは、安全・安心の観点から重要である。また、含有元素の傾向から、製品名や産地の特定などができるかもしれない。

#### 4. おわりに

ICP-AES を含め昨今の機器分析法のめざましい発展により、微量元素の定量においても値を出すだけならば誰にでもできるようになってきた。しかし、得られる定量値の正確さ、精密さは、試料採取、溶解、希釈、分離、濃縮など、化学的前処理の「腕」に左右されるのが現実である。「腕」を磨くことの重要性はいうまでもないが、そこそこの「腕」でも満足いく値が得られるような前処理技術を開発することが、我々分析化学者の「腕」の見せ所かもしれない。我々は、共沈法における操作の迅速・簡便化に関する研究も進めているが、その紹介は別の機会にゆだねたい。

最後に、SciFinder Scholar 導入にご尽力いただいた富山大学理事・副学長(附属図書館長) 倉石 泰 先生はじめ関係者の皆様に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1 S. Kagaya, Y. Araki, K. Hasegawa, *Chem. Lett.* **2000**, 208.
- 2 S. Kagaya, M. Saiki, Z. A. Malek, Y. Araki, K. Hasegawa, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 371, 391.
- 3 S. Kagaya, Y. Araki, N. Hirai, K. Hasegawa, *Talanta* **2005**, 67, 90.
- 4 S. Kagaya, T. Sagisaka, S. Miwa, K. Morioka, K. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 717.

表 2 市販塩製品中の微量元素の定量結果<sup>4</sup>

Element	Found <sup>a</sup> / $\mu\text{g g}^{-1}$				
	Salt A	Salt B	Salt C	Salt D	Salt E
Be	–	–	–	–	–
Cr	–	–	0.006	0.01	0.07
Mn	0.04	0.05	–	0.01	0.13
Fe	(0.008) <sup>b</sup>	0.07	0.03	0.03	0.92
Co	–	–	–	–	–
Ni	0.03	–	(0.01) <sup>b</sup>	0.66	0.45
Cu	0.14	(0.01) <sup>b</sup>	(0.006) <sup>b</sup>	–	(0.01) <sup>b</sup>
Zn	–	(0.03) <sup>b</sup>	–	–	(0.04) <sup>b</sup>
As	(0.007) <sup>b</sup>	0.03	–	–	–
Se	–	–	–	–	(0.02) <sup>b</sup>
Cd	–	–	(0.002) <sup>b</sup>	–	–
Sb	–	–	(0.02) <sup>b</sup>	(0.01) <sup>b</sup>	(0.04) <sup>b</sup>
Pb	–	–	–	–	–

a. n=3. b. < Limit of quantification in this method. –: Not detected.