

# CCDマルチ ICP発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS<sup>®</sup>

ICP-OES Analyzers

浅井 剣\*1 添田 直希\*2

## 1. はじめに

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) は試料中に含まれる元素をプラズマ内で励起し、放出される光を測定することで定性、定量分析を行う装置である。

ICP-OES の特長である多元素を同時に分析でき、かつダイナミックレンジも広いことから、研究開発、品質保証、環境など幅広い分野で使用されている。SPECTRO ARCOS は、ハイエンドの多元素同時型 (マルチ型) の ICP-OES として、従来機より感度、精度、耐マトリクスなどの性能を向上させ、さらに独自のユニークなプラズマ測光方式を搭載している。

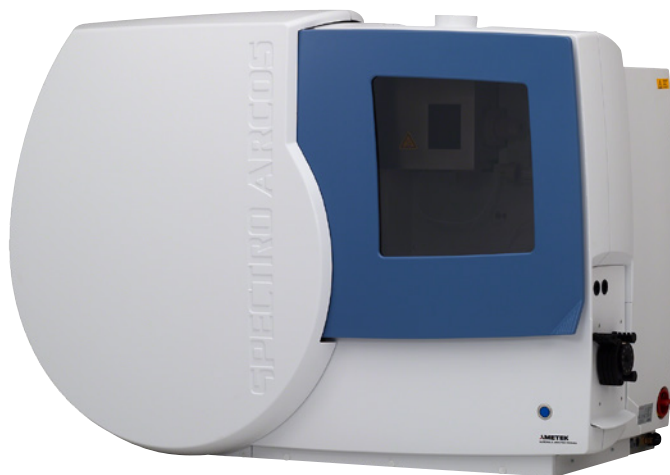


図1 CCD マルチ ICP 発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS の外観図

## 2. ICP発光分光分析装置の役割

ICP 発光分光分析装置は、光源に高周波誘導結合プラズマ (ICP) を用いた発光分光分析法の一つの手法である。分析試料を霧化して ICP に導入し、ICP のエネルギーにより分析試料中の原子を励起、発光させる。放出された発光線は各元素の固有の波長を持つために、波長の値から定性を、発光の強度から定量分析を行うことができる。ICP 発光分光分析装置のプラズマは、一般に温度が 5,000 ~ 8,000 K と高温であるため、ほとんどの元素を励起発光させることが可能である。

ICP 発光分光分析法は以下に示す特長を持つ。

1. 75 元素の測定が可能。
2. 多元素一斉分析が可能。
3. 高感度である (検出下限はほとんどの元素に対して 10 ppb 以下)。
4. 検量線の直線範囲が 5 から 6 桁あり、測定ダイナミックレンジが極めて広い。
5. プラズマの温度が極めて高いことから、共存元素による化学干渉やイオン化干渉が少ない。
6. 安定性が良く、測定値の繰り返し性が良い。

これらの特長から ICP 発光分光分析装置は、有機・無機材料、環境、食品、薬品などの幅広い分野の元素分析ツールとして用いられ、多くの公定法にも採用されている。

ICP 発光分光分析装置は、試料導入部、光源部、分光器、検出器から構成される。分光器、検出器の違いにより、逐次測定の一連型と多元素同時測定のマルチ型に分類される。一連型はマルチ型に比べ 2～3 倍の分解能を有しており、材料分析などの分野に多く用いられている。一方、マルチ型は、測定元素数にかかわらず一定の時間で測定できるため、環境、材料、石油化学などの分野で多く使用されている。

## 3. SPECTRO ARCOSの特長

### 3-1 パッシェンルンゲ分光器

パッシェンルンゲ方式は、多元素同時測定のための分光方式として、最も古くから用いられている分光方式である。この方式は、1 次光のみを利用し、多数のミラーを使用しない単純な構造で、最も明るい分光器の一つとして知られている。従来は、回折格子により分光した波長が結像するローランド円上に光電子増倍管を並べて測定していたが、本装置は CCD を敷き詰めることで全波長領域 (130 nm～770 nm) の同時測定を可能にした (図2)。この方式を用いることで、検出器が横一列に並び、一般的に用いられる面検出の半導体検出器より広い面積を使用することが可能であるため、広範囲のスペクトル情報を得ることができる。また 1 次光のみを使用するため、多くのマルチ型で使用されているエシェル分光器の複雑な次数分離の概念も存在せず、広い波長範囲において高い分解能を得ることができる。

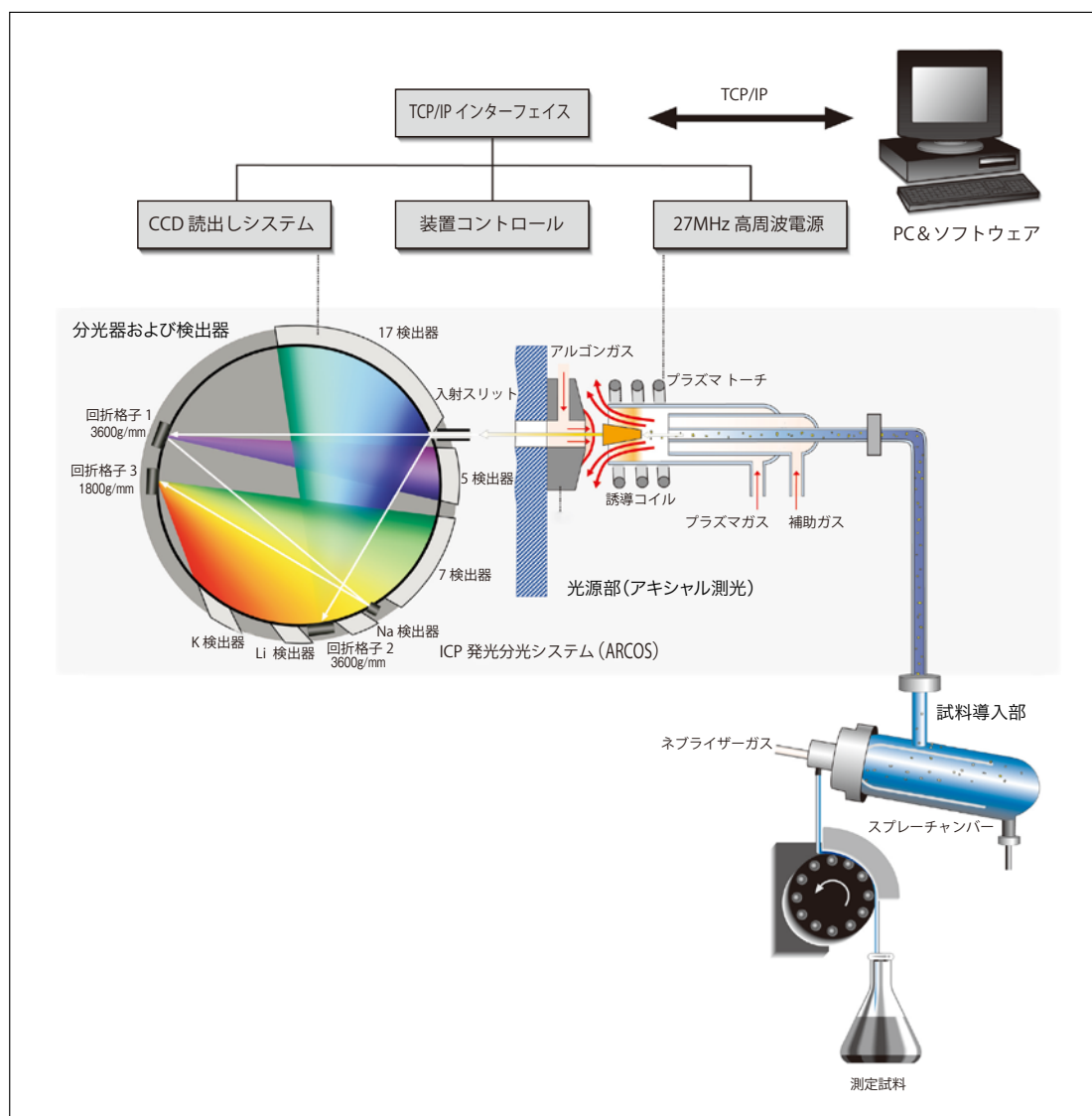


図 2 SPECTRO ARCOS の構成概念図

エシェル分光器は、エシェル回折格子とプリズムなどを組み合わせて 2 次元に光を分散し、面の半導体検出器により検出を行う。次数分離により分解能を向上でき、比較的短い焦点距離で構成されるため、装置の小型化が可能となる。一方、複雑な光学系を介するため、強度が比較的強く暗い分光器となる。そのため、次項で解説するアキシアル測光と組み合わせて使用されることが多い。

### 3-2 マルチ測光方式

ICP-OES の測光方式は一般に、ラジアル測光、アキシアル測光、デュアル測光の 3 種類に分類される。ラジアル測光はプラズマの側面から観測する方法で、ICP-OES の開発当初から使用されている測光方式である。この方式は、プラズマ内の発光現象の一部分を観測するため干渉を受けにくく、耐マトリックス性が高い。一方、プラズマを真上から観測するアキシアル測光は、低濃度化する測定に対応するために 1990 年代に開発された測光方式である。この方式はプラズマの端から端まで観測できることから、得られる強度が高く、ラジアル測光の 5 ～ 10 倍以上の感度向上が期待できる。しかし、干渉を強く受けるなどのデメリットがあり、この欠点を解決する一つの方法としてデュアル測光が開発された。これはアキシアルまたはラジアル測光を主とし、ペリスコープを用いてもう一方に測光方式を可能にしている。ペリスコープを用いるとその測光方式の光の強度は減感するが、主とする測光方式の不得意な部分を補った測光方式といえる。

SPECTRO ARCOS のマルチ測光は、ワークコイルを回転させることでアキシアル専用機とラジアル専用機を切り替え、1 台で両方の完全な測光方式を実現している。これにより、それぞれの測光方式の特長を活かし、高精度分析や有機溶媒の測定はラジアル測光を用いて行い、微量分析が必要な場合はアキシアル測光に切り替えての測定が可能となった。

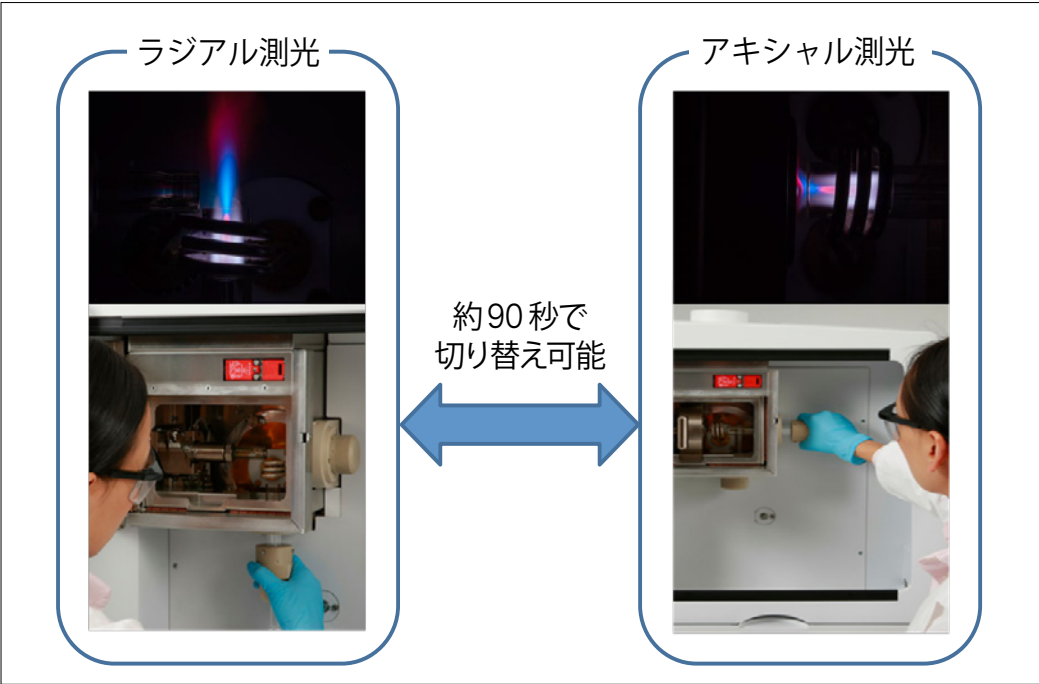


図 3 SPECTRO ARCOS のアキシアル測光とラジアル測光の切り替え

## 4. アプリケーション例 貴金属の主成分および不純物測定

貴金属の分析は主成分の誤差が性能や利益につながるため、より精度の高い分析が求められる。また不純物も性能に関係するため低濃度での管理が求められている。主成分分析に対しては高精度分析に適しているラジアル測光で測定した結果を表 1 に、不純物に対しては感度の高いアキシアル測光で測定したプロファイルを図 4 に示す。

表 1 ラジアル測光による主成分分析結果

濃度単位 : mg/l	
元素	Pt
波長 (nm)	214.423
1 回目	100.87
2 回目	100.88
3 回目	100.73
4 回目	100.89
5 回目	100.76
平均値	100.83
標準偏差	0.0749
%RSD	0.0743

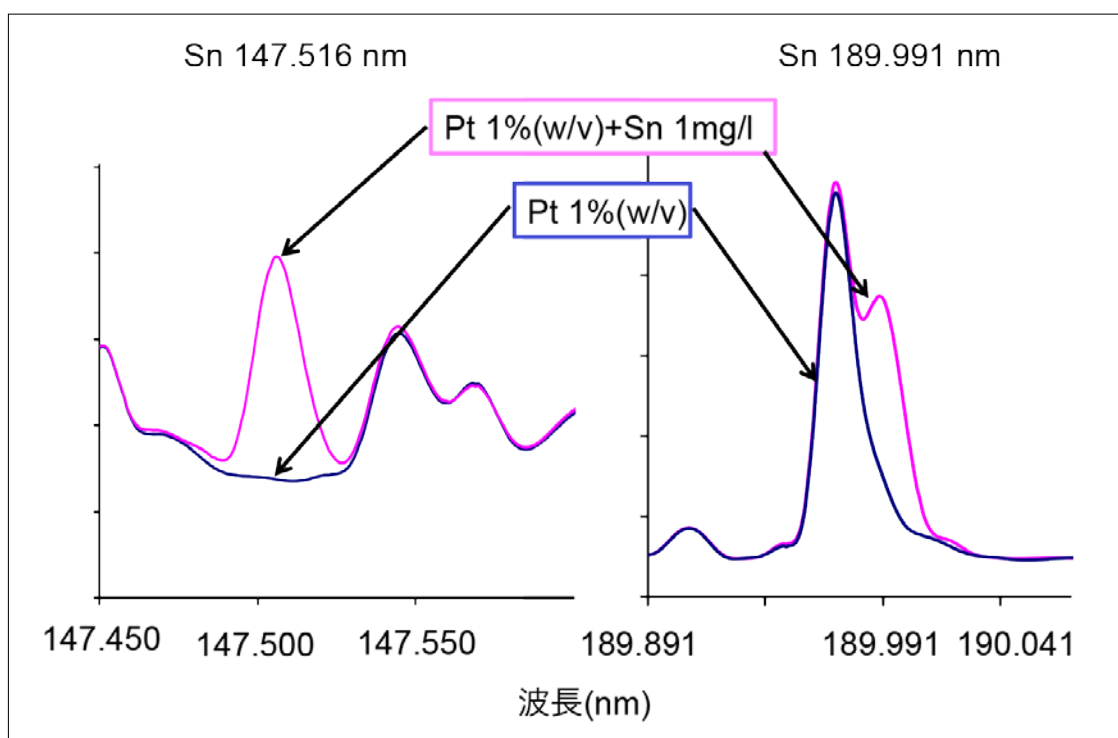


図4 Pt1% (w/v) 溶液中の Sn のプロファイル (左:Sn 147.516 nm, 右:189.991 nm)

ラジアル測光で測定した主成分の Pt は相対標準偏差 (% RSD) が 0.1% 以下と高い繰り返し性であることがわかる。図 4 で示すように Pt 中の Sn を測定するにあたり、147.516 nm を使用して測定した。これは Sn の第一波長 (189.991 nm) が Pt の干渉を受けるためである。SPECTRO ARCOS は 130 nm からの測定が可能な装置である。200 nm 以下の真空紫外 (VUV) 領域の波長を活用することで、他のマルチ ICP-OES では得られない拡張性を有する。塩素、臭素といったハロゲン元素を始め、多くの元素が VUV 領域に高感度な波長を持っている。今回の例のように、従来の波長では、マトリックスの干渉を受けて十分な感度が得られない元素も、VUV 領域の波長を利用することで測定可能になるケースも多く、ICP-OES の適用範囲の拡大に期待されている。

## 5. おわりに

SPECTRO ARCOS は測定したいアプリケーションにあわせて測光方式を切り替えることのできるユニークな装置である。また、マルチ ICP-OES の中でも高い分解能、感度、耐マトリックス性を活かし、これまでの困難な分析を解決できるトップグレードの装置としてさまざまな分野での活躍が期待できる。

\* ARCOS は、SPECTRO Analytical Instruments 社の日本およびその他の国における登録商標です。

### 著者所属

\*<sup>1</sup>浅井 剣  
(株)日立ハイテクサイエンス 営業本部 東日本営業部 分析営業二課

\*<sup>2</sup>添田 直希  
(株)日立ハイテクサイエンス 営業本部 分析応用技術部