

## ICP 発光分析法における 炭素材料／有機物試料分析のための試料処理条件の検討

○坂本 冬樹

東北大学 金属材料研究所 テクニカルセンター

### 1. はじめに

ICP 発光分析法 (ICP-OES) は多元素同時分析が可能であり、高感度かつ広い測定可能濃度範囲を有することから、材料分析における無機元素定量手法として広く利用されている。本手法では試料を水溶液状態として導入する必要があるため、固体試料に対しては前処理として酸分解や融解による完全溶解が不可欠である。

近年、金属材料研究所材料分析研究コアの依頼分析において炭素材料や有機金属化合物の割合が増加している。これらの試料では炭素の存在により分解が困難となるだけでなく、分析対象元素によっては揮散や不溶化、さらには化学形態変化による回収率低下といった問題が生じる。このため、従来の無機材料とは異なる観点から最適な試料処理法を検討する必要がある。

本検討では、炭素系試料の分析においてニーズのある代表的元素 (B、Co、Cu、Fe、Ni、Rh、Ru) を対象とし、それぞれの化学特性に基づいた分類を行い、最適な前処理条件を体系的に整理することを目的とした。

### 2. 実験方法

ICP 発光分析装置として Thermo Fisher Scientific 製 IRIS Advantage DUO および iCAP PRO XP を用い、標準的な条件で軸方向観測により測定を行った。テスト試料は活性炭を基材とし、既知濃度の B および Cu を添加後、加熱乾燥して作製した。均一性は複数箇所からのサンプリングにより確認した。

分解方法として、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、過塩素酸およびそれらの混酸を用いた湿式分解を中心に検討した。また、融解法については、 $\text{KHSO}_4$  融解、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}_2$  融解を行った。各条件について、分解時間、操作安全性、ICP 測定時の物理干渉およびイオン化干渉の観点から比較評価を行った。

### 3. 結果と考察

分析対象元素の挙動に基づき、以下の 4 グループに分類して検討を行った。

#### 3.1 揮散・不溶化の影響が小さい元素 (Co、Cu、Fe、Ni)

これらの元素では妨害要因が少ないので、分解効率および ICP 発光分析における物理干渉の低減に注目した。酸種による影響を比較した結果、硫酸およびリン酸は粘性が高く物理干渉により発光強度の低下が顕著であり不適であった。一方、塩酸、硝酸および過塩素酸は影響が小さかった。また、分解速度の点では、硝酸-過塩素酸系は硝酸-硫酸系や硝酸のみの場合より短時間で分解が可能であった。以上より、硝酸-過塩素酸系の組み合わせが最適と判断した。

#### 3.2 揮散の恐れがある元素 (B)

ホウ素は加熱分解過程で揮散しやすく、硫酸系や、硝酸-過塩素酸系での強熱では回収率が低下した。ホウ素の揮散防止には様々な試薬 (水酸化カルシウム、グリセリン、マンニトール、リン酸等) の添加

が検討されているが、有機物分解のための強酸性・酸化条件で利用できるものとしてリン酸を選択した。ホウ酸を含む溶液へのリン酸添加により揮散が抑制され、定量的に回収されることが確認された。

また、ホウ素の回収率低下の原因は不溶性の形態になるため、という主張もある。そこで、リン酸無添加の条件で処理を行った後の容器に硫酸-リン酸を加えて再加熱し残存ホウ素の回収を確認した。また、容器壁面への吸着・残存の可能性を検討するため石英基板に同一処理を行い表面に残存するホウ素について XPS を用いて分析した。その結果、いずれもホウ素は有意な量は検出されなかった。ホウ素は不溶残渣として残るのではなく、揮散により失われていることが示唆された。

以上より、ホウ素の揮散を防ぎ、比較的物理干渉の小さい硝酸-過塩素酸-リン酸系の組み合わせが最適と判断した。

### 3.3 分解が困難な元素 (Rh)

Rh は酸分解が極めて困難であり、組成によっては王水処理でも完全分解に至らなかった。そこで石英るつぼを用いて硫酸塩(硫酸水素アンモニウム、硫酸水素カリウム等)による融解法を適用したところ、良好な分解および回収が確認された。本法では多量の融剤が共存するため、アルカリ金属元素の分析においてはイオン化干渉や試薬由来汚染への注意が必要である。

### 3.4 揮散の恐れと分解困難性を併せ持つ元素 (Ru)

Ru も酸分解が極めて困難であり、王水処理で Ru の完全分解は困難である。加えて Ru は酸性条件下で強熱酸化されると揮発性の  $\text{RuO}_4$  を生成するため、酸分解では損失が避けられない。これを回避するため、Ni/Zr るつぼを用いた塩基性条件における酸化融解法 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{O}_2$  系) を適用したところ、揮散を抑制しつつ分解が可能であった。まれに分解不十分な場合は残渣を再度同じ処理を行うことにより完全分解が可能であった。また、Ru が分析対象でない場合には、過塩素酸を添加し強熱することにより、逆にこの揮発性を利用して除去できる点も実務上有用である。

## 4. 実試料への適用

本検討で得られた各処理条件を実際の依頼試料に適用したところ、試料特性に応じて適切に選択することで、従来法に比べて分析時間の短縮および再現性の向上が確認された。特に炭素含有試料においても安定した定量が可能となり、実務上の有効性が示された。

## 5. まとめ

本研究では、炭素材料および有機物試料に対する ICP 発光分析において、元素の特性(揮発性、分解困難性)に基づいた試料処理法の選択指針を提示した。硝酸-過塩素酸分解、硝酸-過塩素酸-リン酸分解、酸性および塩基性融解法を適切に組み合わせることで、迅速かつ高精度な定量が可能となる。本成果により、多様な試料に対応する実用的な分析手法選択の方針が確立できた。

## 謝辞

本検討は東北大学金属材料研究所テクニカルセンター令和 6 年度技術開発助成の支援を受けて行った。