

高マトリクス導入アクセサリを搭載した Agilent 7500cx ICP-MS による 高純度金属の分析

アプリケーション

環境分析

著者

片桐啓喜、加納雅宏、山本太一
日本環境株式会社

鹿籠康行、酒井徹志
アジレント・テクノロジー

要旨

高純度金属や電子機器中の微量汚染物質を直接分析するために、高マトリクス導入 (HMI) アクセサリを搭載した Agilent 7500cx による新しいメソッドを開発しました。特定有害物質使用制限指令 (RoHS) や廃車指令 (ELV) などの加工品中の有害物質含有量を規定する環境指令に従い、化学組成と濃度を変えた試薬を用いてサンプルを調製しました。HMI により、高マトリクスサンプルを優れた精度で長期にわたり安定的に直接分析できるため、希釈の必要がなくなります。

緒言

プロセス制御、製品の品質保証、環境規制の順守などの見地から、加工品の金属含有量を正確に測定する必要があります。高純度金属中の不純物分析では、多くの場合、高い感度が必要とされます。また、複雑かつ多様なマトリクスにより、干渉のない分析は困難です。従来、ICP-MS による高マトリクスサンプルの分析では、スペクトル干渉、マトリクス抑制、長期安定性の低下などの問題を避けるためにサンプル希釈が必要でした。この報告では、特定有害物質使用制限指令 (RoHS)、廃車指令 (ELV)、加工品中の危険物質含有量を規定した最新環境指令で規制される、高純度金属や電子/自動車機器の分析における、

高マトリクス導入 (HMI) キットと Agilent 7500cx ICP-MS の利点について紹介します。多くの点でこのアプリケーションは異なりますが、高濃度の酸と 1,000 ppm を超えるマトリクス濃度の両方を含むサンプルを、正確かつ精度よく測定する必要がある点では共通しています。

なお、HMI キットの理論と操作の詳細は、アジレント発行の技術資料「Agilent 7500 ICP-MS 用アクセサリ、高マトリクス導入キットの特長」、5989-7737JAJP で紹介しています。

実験

高純度金属中の微量汚染物質の分析

非常に高濃度のマトリクス存在下では非常に低い検出下限が必要なため、高純度金属中の不純物分析はますます困難になってきています。さらに、強酸混合液を使用することで、ICP-MS インタフェースに損傷を与えている可能性があります。この研究では、HMI キットを搭載した Agilent 7500cx を用いて、3 つの高純度金属認定基準物質 (CRMs) (JSAC 0121¹ アルミニウム、NIST 398² 銅、JSS003-5³ 鉄) を分析しました。機器条件を表 1 に示します。サンプル 1 g を 20% 王水または 10% 硝酸に徐々に溶解することでサンプルを調製し、直接分析しました。20% 王水を分析する際にも、ニッケルサンプリングコーンとスキマーコーンを使用しています。認定値の回収率を表 2 ~ 4 に示します。

1% Cu の 10% 硝酸溶液を繰り返し (n = 150) 分析し、

1 JSAC - 日本分析化学会

2 米国標準技術局

3 日本鉄鋼連盟

内部標準元素のカウント値をモニタリングすることで、長期安定性をテストしました(図1参照)。

表1. 高純度金属分析に使用される ICP-MS と HMI のパラメータ

パラメータ	設定値
サンプリングコーン	Ni
スキマーコーン	Ni
ネブライザ	MicroMist
プラズマ条件	ウルトラロバスト
エアゾルリダクションレベル	高
ヘリウムガス流量	5 (mL/min)
運動エネルギーディスクリミネーション (KED)	3 (V)

表2. JSAC 0121 (高純度アルミニウム) の認定値の回収率

元素	m/z	セル ガス	認定値		結果	
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	回収率 (%)
Mg	24	He	2.82 ± 0.13	2.841	101	
Ti	47	He	1.96 ± 0.07	2.073	106	
Cr	52	He	1.13 ± 0.06	1.098	97	
Mn	55	He	1.73 ± 0.06	1.730	100	
Fe	56	He	9.4 ± 0.3	10.016	107	
Cu	63	He	3.48 ± 0.11	3.738	107	
Zn	68	He	2.03 ± 0.13	2.117	104	
Zr	90	He	2.02 ± 0.13	2.000	99	

表3. NIST 398 (非合金銅) の認定値の回収率

元素	m/z	セル ガス	認定値		結果	
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	回収率 (%)
Fe	56	He	11.4 ± 0.5	11.52	101	
Ni	60	He	7.0 ± 0.1	7.04	101	
Zn	68	He	24 ± 1	24.18	101	
As	75	He	25.0 ± 3	27.62	110	
Se	78	He	17.5 ± 0.8	17.33	99	
Ag	107	He	20.1 ± 0.2	19.75	98	
Sn	118	He	4.8 ± 0.6	5.46	114	
Sb	121	He	7.5 ± 0.1	7.25	97	
Te	125	He	10.1 ± 0.2	10.12	100	
Pb	208	He	9.9 ± 0.6	10.15	103	
Bi	209	He	2.0 ± 0.3	2.09	105	

表4. JSS003-5 (高純度鉄) の認定値の回収率

元素	m/z	セル ガス	認定値		結果	
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	回収率 (%)
Al	27	He	78 ± 6	78.6	101	
Cr	52	He	0.1	0.12	115	
Mn	55	He	27 ± 1	26.6	99	
Co	59	He	2.2 ± 0.2	2.25	102	
Ni	60	He	0.4 ± 0.1	0.35	88	
Cu	63	He	15.4 ± 0.5	15.3	99	
Mo	95	He	0.7 ± 0.1	0.75	107	
Sn	118	He	4.9 ± 0.2	4.92	100	
W	182	He	0.4 ± 0.2	0.36	90	

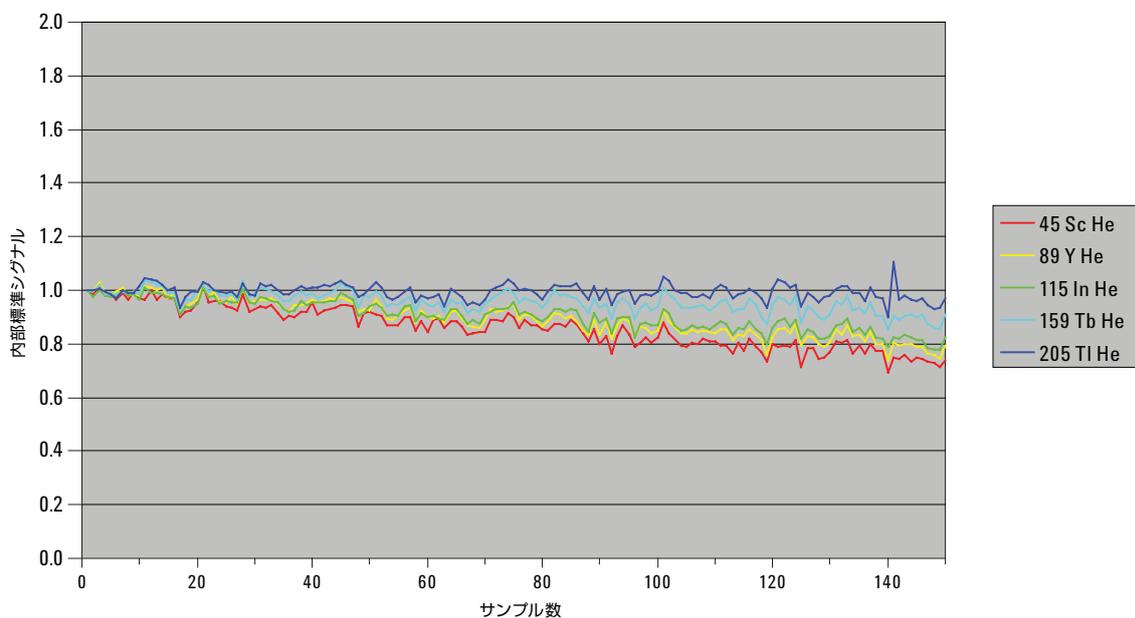


図1. 150 サンプルシーケンスにわたる内部標準シグナルの安定性 - 1% 銅溶液 / 10% 硝酸

考察

Agilent 7500cx に HMI キットを使用することで、事前に希釈せずに、高濃度 TDS や高濃度酸による金属分解液の直接導入が可能です。3 種類の標準基準高純度金属の分析結果は、認定値とよく一致しています。1% Cu 溶液の 150 サンプルのシーケンス分析において、安定した内部標準回収率で示されたように、長期安定性も優れていました。

RoHS と ELV 指令

RoHS 指令 (2002/95/EC) は、欧州委員会により 2006 年 7 月に制定されました。同様の制限が、RoHS 指令の中国版に従って中国と、米国カリフォルニア州でも制定されてきました。日本では、J-Moss が RoHS 指令の日本版です。ELV 指令 (2000/53/EC) は 2003 年 7 月に制定されました。これらの指令では、電子、電気製品 (RoHS) や自動車コンポーネント (ELV) 中の特定危険化学物質の使用を制限し (各対象物質のリミット値は表 5 を参照)、これらのコンポーネントを廃棄する際のユーザーの健康を確保し、環境汚染を防止することを意図しています。国際電気標準会議 (IEC) では、2005 年 6 月から、規格番号 IEC62321 の下で、電子、電気製品中の危険化学物質を測定するための技術を研究してきました。この規格では、スクリーニング技術として X 線蛍光分析、精密分析技術として ICP-MS を提案する予定です。

表 5. RoHS/ELV 指令対象物質とリミット値

対象物質	RoHS 指令 (mg/kg)	ELV 指令 (mg/kg)
Cd	100	100
Pb	1000	1000
Hg	1000	1000
Cr ₆₊	1000	1000
PBBs [*]	1000	—
PBDEs ^{**}	1000	—

* ポリ臭化ビフェニル難燃剤

**ポリ臭化ジフェニルエーテル難燃剤デカ-BDE は現在、RoHS で規制されていません

実験

RoHS と ELV 指令に従った規制金属の分析

RoHS/ELV 指令で規制されている金属の多くは、金属やセラミックを含み、高分子レジンや無機フィルターなどの他の添加剤と組み合わせた無機物から構成されます。その結果として、これらの物質から作られる溶液には、主要物質からのさまざまな元素が高濃度で含まれます。さらに、分解することが難しい電子機器または類似のコンポーネントでは、複雑な組成のサンプル溶液を生じる技術や試薬の使用が必要です。これらのマトリクス成分は、ICP-MS の干渉の一般的原因です。さらに、大量の高マトリクスサンプルを連続して測定する場合に ICP-MS の感度は低下する傾向があり、測定できるサンプル量を制限し、サンプル導入システムと MS インタフェースの頻繁なメンテナンスが必要です。

このアプリケーションノートでは、Agilent 7500cx/HMI キットを用いて RoHS/ELV 指令で対象となっている元素の分析について紹介します。

メソッド

カドミウム、鉛、水銀、全クロムを同時に調製できる米国環境保護庁 (EPA) テストメソッド 3052 に従い、サンプルを調製しました。このメソッドでは、指定量のサンプルを HF または他の酸の混合物とともに密閉可能なテフロンコーティング容器の中に入れます。マイクロ波照射で加熱することで、内容物を分解します。初期サンプル物質の量と最終量を調整し、マトリクス溶液の最大濃度を 1,000 mg/L (または、可能な場合は 100 mg/L) に維持しました。表 6 に対象化合物の質量数と内部標準元素を示し、一方、表 7 に ICP-MS 機器パラメータを示します。

表 6. 測定対象化合物質量と使用された内部標準元素

測定元素	m/z	内部標準元素
Cr	52	⁷¹ Ga
	53	
Cd	106	¹¹⁵ In
	110	
	111	
	114	
	116	
Hg	201	²⁰⁵ Tl
	202	
Pb	206	²⁰⁵ Tl
	208	

表 7. RoHS 分析に設定された HMI 搭載 ICP-MS のパラメータ

パラメータ	値
サンプリングコーン	ニッケル
スキマーコーン	ニッケル
ネブライザ	Mira Mist
プラズマ条件	ウルトラロバスト
エアゾルリダクション	中レベル
ヘリウムガス流量	4 (mL/min)
運動エネルギーディスクリミネーション (KED)	2 V

結果と考察

マトリクスでの感度を評価するため、さまざまな方法で分解した高分子、合金、ガラスサンプルのほか、アルカリ融解サンプルから構成される 100 個の高マトリクスサンプルを連続して測定しました。5 サンプル測定ごとにブランクチェック (CCB) を入れ、感度とバックグラウンドの変動をモニタリングしました。図 2 に、CCB サンプル中の内部標準元素の感度の変動を示します。HMI キットを用いない測定では、内部標準元素の感度は全体的に低下し、変動も大きくなりました。さらに、マトリクス成分からのメモリ効果が高くなって測定の継続が困難になり、サンプル導入システムを洗浄することが必要になります。しかし、HMI キットを用いた場合、内部標準元素の感度は分析開始から終了まで低下しませんでした。使用した内部標準元素は、Ga (3.6%)、In (3.4%)、Tl (2.2%) の %CV で非常に安定していました。

高濃度マトリクスに対する分解試薬の影響

マトリクス干渉は、分解試薬として酸の組み合わせを使用することや、標準溶液と比較して酸の濃度が大幅に異なる場合に生じる可能性があります。一般的によく使用される 3 種類の分解試薬、 HNO_3 、 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 、炭酸ナトリウムを用いたアルカリ融解を評価し、マトリクス干渉の低減に関する HMI キットの有効性を評価しました。アルカリ融解はセラミックなどの不溶性、高融点物質の溶解に必要なため、評価しました。各抽出溶液に対してブランクを測定し、内部標準元素のシグナルを比較しました。内部標準シグナルは、希 HNO_3 だけを用いた抽出溶液を基準にしました。図 3 に、希硝酸と比較したさまざまな抽出溶液の感度比を示します。HMI キットを用いない場合 (図 3 の左)、使用される溶液に応じて大きなマトリクス効果があります。HMI キットを採用した場合 (図 3 の右)、アルカリ融解を使用しても減感がなく、さまざまな溶液のマトリクス効果は最小限に抑えられました。HMI キットはさまざまな複雑な分解試薬からのマトリクス効果を最小限に抑える点で効果的であり、広範囲の分解が困難な物質を測定することができることを意味します。

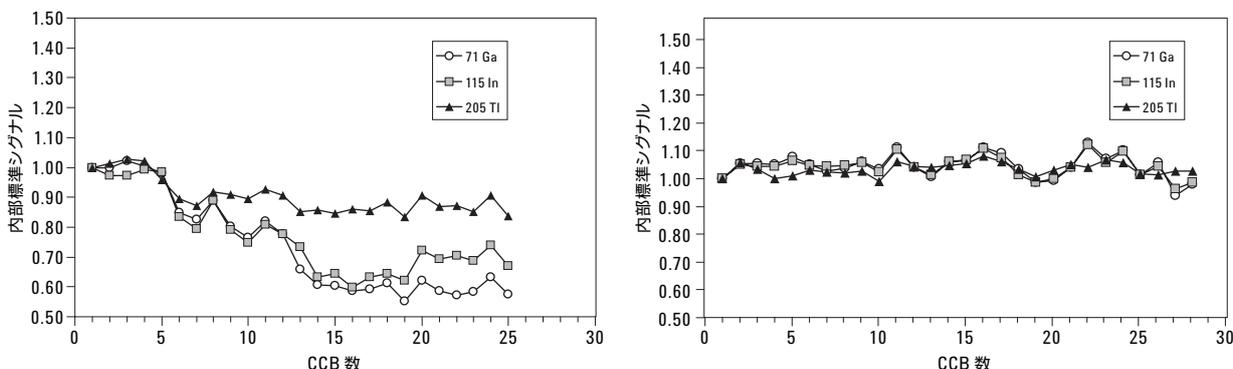


図 2. 100 個のサンプルにわたる内部標準シグナルの安定性、HMI なし (左)、HMI 付き (右)

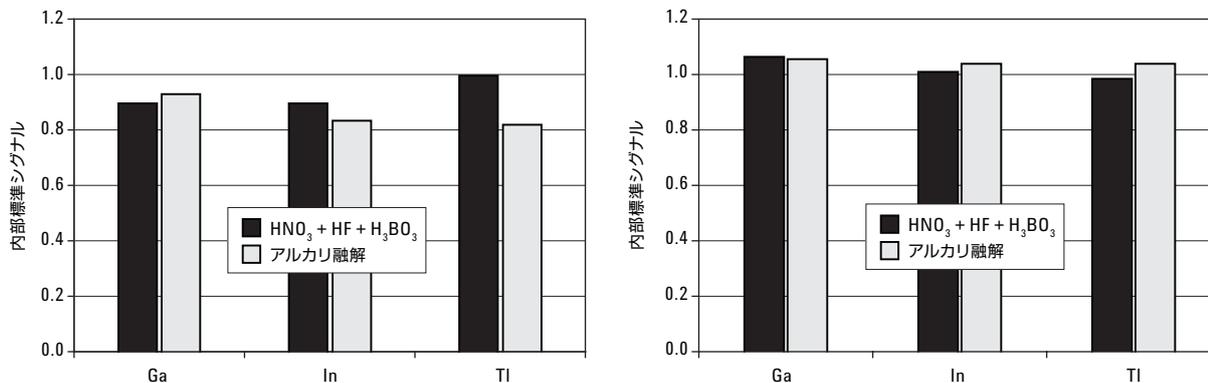


図3. 抽出溶液による内部標準シグナルの感度比、HMI なし (左)、HMI 付き (右)

結論

オクタポールリアクションシステム (ORS) を搭載した 7500 ICP-MS 用の Agilent HMI キットは、高純度金属、電気、電子機器、コンポーネントや高 TDS サンプルを直接測定するためのシンプルで信頼性の高い技術です。優れた精度と長期安定性を持つ標準ニッケルインタフェースコーンを用いて、HMI キットにより高融点固形物サンプルと高酸濃度の両方の測定ができます。RoHS/ELV 指令は、さまざまな分解試薬や手順の使用が必要な多数の物質を対象としています。

この研究では、Agilent 7500cx ICP-MS に HMI キットを用い、長時間にわたり化学組成や濃度を変えた試薬を用いて調製した高マトリクスサンプルを測定することが

可能になりました。HMI キットなしの ICP-MS 分析と比較すると、HMI キットを用いた 7500cx ではサンプル導入システムとインタフェースのメンテナンス頻度は少なく、RoHS/ELV 指令で対象とされる危険物質の分析要件を満たすことが証明されました。さらに、サンプル前処理の必要がなく、希釈による汚染の可能性も低減されます。HMI キットは、分析プロセスを大幅に簡素化/合理化します。

詳細情報

弊社の製品およびサービスに関する詳細情報は、ホームページ www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。また、本文書掲載の装置類は薬事法に基づく登録は行っておりません。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書の複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan
March 18, 2008
5989-8095JAJP