

ICP 発光分析法による金属元素の定量

技術部 関根 正美

はじめに

無機分析装置は、ICP-AES をはじめ ICP-MS ; ICP 質量分析計、XRF ; 蛍光 X 線分析装置、EPMA ; 電子線プローブマイクロアナライザー等があり、多くのメーカーが新製品を開発、提供しており、それらは分析目的に応じて選定される。本報告で使用したのは ICP-AES であるが、この装置は ICP-MS に比べて感度の点で劣るが、広範囲なダイナミックレンジ、分光干渉を受けにくいなどの特徴があり今回の分析には適した装置である。

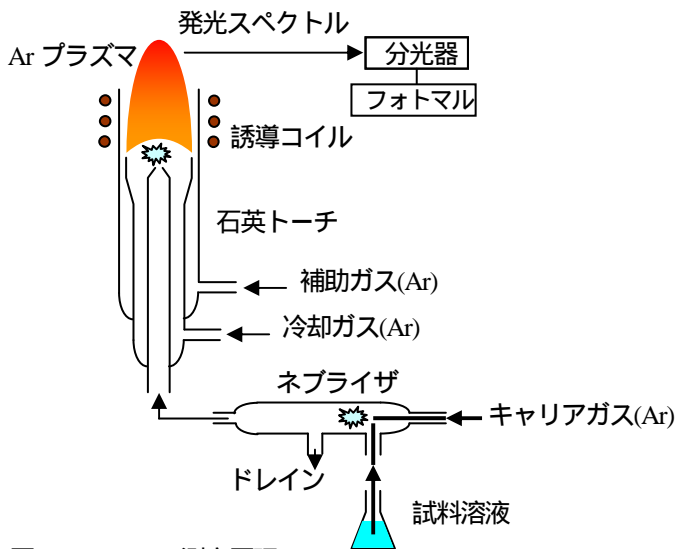


図 1. ICP-AES の測定原理

原理

ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) は、原子スペクトル分析法の一種で図 1 のように、アルゴンガスに高周波を誘導結合方式で加えてプラズマ状態にし、その中にネブライザーで霧状にした溶液をキャリアガスで導入し、それを加熱励起させる。励起された原子は、より低いエネルギー状態に戻るときに元素固有の発光スペクトルを発生する。その波長より試料中に存在する元素を特定することができ(定性分析) さらに、その発光強度は原子数に比例するため定量分析ができる。分析装置は、日本ジャーレル・アッシュ社製の ICAP-575 を使用した。表 1 に概要を示す。この装置では、軽元素を除く 75 種類の元素の測定が可能である。

表 1. ICAP-575 の仕様

発信周波数	27.12MHz
発振方式	水晶制御発振
定格出力	最大 2.5kw
分光器	0.75M ツェルニーターナ型モノクロメーター
回折格子	1800 本 / mm
波長範囲	170 ~ 800nm

分析フローチャート

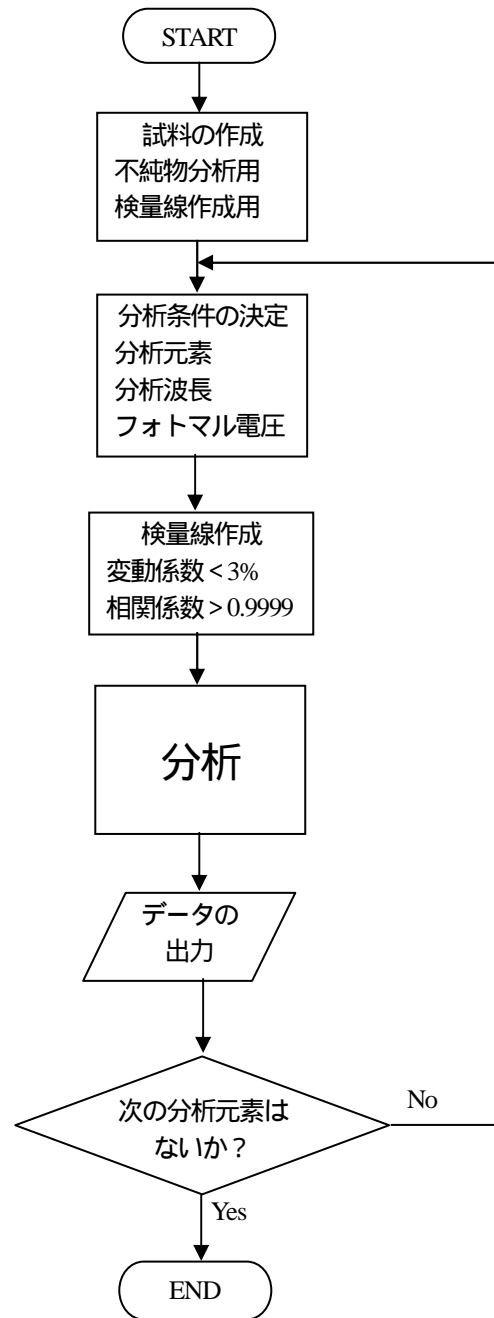


図 2. 分析フローチャート



図 3. ICAP-575 全体図

ZnSe ; 青色 LED の材料
S-1 ~ S-5 ; 異なる条件下で成長させた ZnSe 結晶

表 2 各元素分析条件

分析元素	Al	Cu	Na
分析波長(nm)	309.271	324.754	588.995
フォトマル (R-500)			
印加電圧(V)	700	550	450
積分時間(s)	5	5	5
平均回数	3	3	3

ICP-AES を用いての定量分析は既知濃度の標準液から作成される検量線 (図 4) を利用する。また、噴霧効率やバックグランドの変動を押さえるため、標準溶液と試料溶液の組成はできるだけ同じようにする必要がある。そのため主成分の重量を標準溶液と試料溶液で同量とする。今回は分析試料に合わせ試料重量 0.2 g、濃度 0 ppm、5ppm、10ppm、全容量 50ml、検出不純物 3 元素 (Al、Cu、Na) として準備する。6N-ZnSe 粉末 2.4 g (0.2g x 12 本分) を純水 (2 ~ 3ml) + [HCl+HNO₃(1+1)10ml] を加えて煮沸分解し完全に溶解する。これに純水を加えて 120ml としたものを A 液とする。3 元素の市販標準液 1000ppm/100ml(原子吸光用試薬 ; 関東化学製) を使用し、10 倍に希釈して 100ppm 溶液 100ml を作成し B 液とする。これらを用いて表 3 のように各全容量 50ml の試料を用意する。

表 3 検量線用試料

標準液濃度(ppm)	0	5	10
A 液(ml)	10	10	10
B 液(ml)	0	2.5	5
純水(ml)	40	37.5	35
全容量(ml)	50	50	50

- ・ A 液 10ml には 0.2g の 6N-ZnSe が含まれる。
- ・ B 液の容量は含まれる元素の重量がそれぞれの濃度に相当する。

検量線

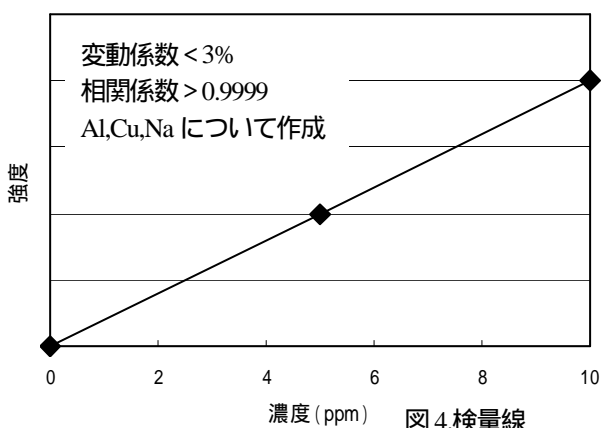


図 4. 検量線

表 7 分析結果

分析試料	濃度 (ppm)		
	Al	Cu	Na
S-1	4.32	0.71	0.00
S-2	2.54	0.52	8.25
S-3	1.29	0.76	8.82
S-4	4.29	0.34	12.61
S-5	5.62	0.85	9.77

考察とまとめ

今回の分析は最も一般的な検量線法を用いた。データの変動係数が 3% 以下、相関係数が 0.9999 以上の条件で描いた検量線を基準に分析データを求めるわけだが、3 元素の分析データ (表 4 ~ 6) を見ると強度 / 濃度 (ppm) がそれぞれの最小値として Al の S-3 データ ; 4395/0.0046、Cu の S-4 データ ; 62.50/0.0012、Na の S-2 データ ; 939.7/0.0220 を示している。濃度に着目すると ppb 単位までは分析可能と考えられる。その結果、原料換算 (x250 ; 0.2g を溶解して 50ml としたため) した分析結果 (表 7) を見ると数百 ppb 以上不純物が含まれていれば十分可能ということになる。これらの結果は、使用する半導体材料の純度が 4N ~ 6N であることを考えると、今回の ICP による分析が不純物を分析する上で有用な方法の一つであることがわかる。しかしながら、最適な前処理方法や分析条件の設定については、十分な熟練と経験が必要と思われる。さらに、分析結果が信頼できるかどうかを判断するためには、他の分析機器での分析データや、信頼と実績のある分析センター等他機関での分析データとの比較検討が必要と思われる。

表 4 Al 分析データ
強度 / 濃度 (ppm)

分析試料	(1)	(2)	(3)	平均	変動係数%
S-1	4665/0.035	4324/-0.004	4480/0.014	4489/0.0152	3.105
S-2	4402/0.005	4495/0.016	4349/-0.001	4415/0.0068	1.366
S-3	4487/0.015	4283/-0.008	4416/0.007	4395/0.0046	1.924
Al-5	48464/4.983	49518/5.102	48957/5.039	48980/5.041	0.880
S-4	4558/0.023	4410/0.006	4505/0.017	4491/0.0153	1.359
S-5	4711/0.040	4429/0.008	4307/-0.005	4482/0.0144	3.776
Al-5	48753/5.016	49159/5.062	48896/5.032	48936/5.036	0.344

表 5 Cu 分析データ
強度 / 濃度 (ppm)

分析試料	(1)	(2)	(3)	平均	変動係数%
S-1	78.00/0.002	79.00/0.002	83.50/0.003	80.17/0.0025	2.984
S-2	66.50/0.001	68.50/0.002	59.50/0.001	64.83/0.0014	5.952
S-3	84.50/0.003	75.00/0.002	91.00/0.003	83.50/0.0027	7.868
Cu-5	72253/5.074	70398/4.944	71819/5.044	71490/5.021	1.108
S-4	61.50/0.001	64.00/0.001	62.00/0.001	62.50/0.0012	1.728
S-5	67.50/0.002	88.50/0.003	75.00/0.002	77.00/0.0022	11.28
Cu-5	72890/5.119	71914/5.051	73207/5.141	72670/5.104	0.757

表 6 Na 分析データ
強度 / 濃度 (ppm)

分析試料	(1)	(2)	(3)	平均	変動係数%
S-1	645.0/-0.001	659.5/0.000	663.5/0.000	656.0/-0.000	1.212
S-2	954.0/0.023	908.0/0.020	957.0/0.023	939.7/0.0220	2.387
S-3	1074/0.032	1070/0.032	1030/0.029	1058/0.00312	1.883
Na-5	61681/4.766	67735/5.239	65102/5.033	64839/5.013	3.823
S-4	1246/0.046	1211/0.043	1235/0.045	1231/0.0447	1.206
S-5	1026/0.029	955.5/0.023	957/0.023	979.3/0.0251	3.334
Na-5	65401/5.057	66289/5.126	64209/4.964	65300/5.049	1.305