

論文

同位体希釈法による貴金属合金の高精度高確度主成分分析

上本道久*

Precise and accurate analyses of major components in precious metal alloy
using the isotope dilution method

Michihisa UEMOTO

Abstract The isotope dilution mass spectrometric method is generally accepted as a primary method of measurement (a primary ratio measurement) with high accuracy. This method has been developed with the double focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometer, which is capable of making high precise isotope ratio measurements. Major components of silver and copper in a precious metal alloy, one of the precious brazing filler metals for vacuum services, have been determined. In spite of the demerit of excess dilution procedures, the analytical results (Ag;72.28±0.07 %, Cu;27.77±0.01 %) coincide well with those obtained from the primary gravimetric methods on precision and accuracy, and satisfy requests from material industries that they must have four significant figures.

Keywords Isotope dilution, ICP-MS, Double focusing sector field, Precious metal alloy, High precision

1. はじめに

貴金属材料は、装飾品などの民生用のみならず、電子用、化学工業用や医療用などの広範な産業用合金材料として使用されている。多品種化や高純度化に伴って主要成分についてのより厳密な品質管理が必要となっており、高価なことも相まって、有効数字4桁程度の分析値が日常的に要求されるものの、その高精度定量分析は一部の元素を除いて充分とは言えない。

現在、乾式重量法（灰吹法）や湿式重量法、滴定法などの、一次標準測定法と呼ばれる高精度絶対分析法が主に用いられているが、乾式重量法は、鉛などの環境汚染が心配であり、かつ熟練技法の技術伝承の問題がある。また湿式重量法は、白金族元素については難溶性錯塩として固液分離を行うが錯塩の溶解度が充分に低くはなく、高精度定量のためには固液双方の定量という煩雑な操作が避けられない。例えばJIS法によれば、白金についてはヘキサクロロ白金(IV)酸ジアンモニウムとして、パラジウムではよく知られたジメチルグリオキシムパラジウムとして沈殿させるが、ろ液についての定量による補正等を必要とする。そもそも多くの難溶性無機化合物の水溶液中の溶解度は、数十年前あるいはそれ以前の測定以来原子スペクトルなどの今日の手法によってリファインされていないため、錯

塩による沈殿分離法の定量性を厳密に論じるための基礎データ自体が充分ではない。容量法として有力なキレート滴定法も、白金（白金族元素も同様）については化学量論性に難点があることがわかっている。また、電量分析法も適用は容易ではない。

そこで、残るもう一つの一次標準測定法（厳密には一次比率方法と呼ばれる）である、同位体希釈分析法について考えてみる。本法は、高感度分析機器である質量分析計を用いて、スパイク混合による同位体比の変動を計測するため、通常は微量及び極微量成分の定量に限定される。また通常の定量分析では使用しない、米国立オークリッジ研究所などより供給されている濃縮同位体（スパイク）や、米国立標準研究所で市販の認証標準物質(NIST SRM)としての同位体標準を調達する必要もあり、決して簡便な分析法とは言えないものの、究極の‘内標準’法としてその確度への信頼は高い。

一方、装置の進歩も本分析法には追い風となりつつある。金属元素の同位体希釈分析は、以前は表面電離型質量分析計(TIMs)を用いて行なわれてきた。この方法では試料溶液の溶解・スパイク混合・共存主成分分離の後、フィラメントに塗布して乾燥させる前処理を経て、質量分析計の試料室に装着するという煩雑な操作が必要であった。ところがICP質量分析装置(ICP-MS)の登場により、溶液試料の直接噴霧導入が可能となって分析操作が著し

* 材料技術グループ

く簡略化された。

二重収束型高分解能 ICP-MS を用いた、同位体希釈法による貴金属合金中の主成分の高精度高確度分析¹⁻⁵⁾ についての最新の成果を報告する。

2. 実験方法

2.1 二重収束型高分解能 ICP 質量分析装置

ICP-MS を用いた同位体希釈分析の精度は、主に同位体比の測定精度に支配され、その測定精度は、四重極型で 0.1 ~ 0.5%、二重収束型で 0.05 ~ 0.2%、マルチコレクターを有する磁場セクタ型で 0.005 ~ 0.02% とされている。1997 年に配備された当研究室の ICP-MS は、磁場及び電場セクタを有する二重収束型高分解能型装置(Finnigan MAT 社製 ELEMENT)で、図 1⁶⁾ に示すように、磁場セクタをイオン源に近いほうに配置する、逆 Nier- Johnson 型配置である。シングルコレクターであるため測定精度はマルチコレクターには及ばないが、加速電圧と電場電圧の変化による高速の質量走査(「電場スキャン」と呼ばれている)が特長である。本装置を用いて相対標準偏差 0.1%未満の精度で同位体比を測定できれば、最終的な定量値の繰返し精度を有効数字 4 桁程度に高められる可能性があると考えて、まずは同位体比測定精度を追究した。

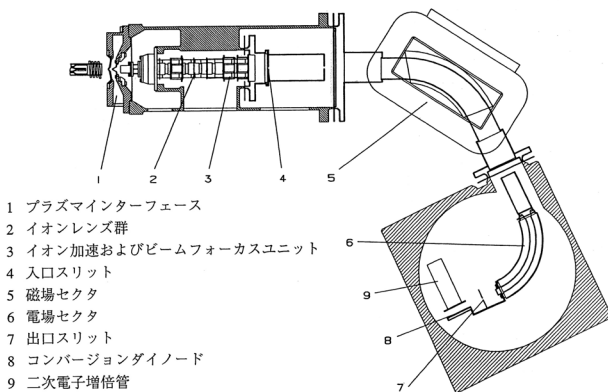


図1 二重収束型高分解能ICP質量分析装置の概観⁶⁾

図1 二重収束型高分解能 ICP 質量分析装置の概観

2.2 同位体比測定精度の追究

同位体比測定の精度を決定する操作上の条件については、プラズマのゆらぎや試料導入系の変化に起因する信号変動を平滑にするに十分な速さのスキャン速度が必要とされている。一方、平均値を統計的に安定させるべく時間をかけて計数すれば、上述の変動を拾ってしまう可能性がある。実際には相反する両者の間で最適条件を探していくことになる。本装置に関して報告された条件を整理すると、

a) 磁場を固定して電場スキャンを行う。

b) マスウインドウ(一つのピークの中で計測に用いる質量範囲の割合)を 3-20%程度とし、フラットトップピークの頂上部のみを計測する。

c) 測定点毎のサンプリング時間を出来るだけ短くする(多くは 1ms)。

d) ピーク毎のサンプリング時間は数十 ms 程度(即ちピーク当りの測定点は数十)とする。

e) セトリング時間(ピークホップ後、計数を始める前の‘安定化’時間)に留意する。

f) 一連のスキャン(測定する同位体ピーク全てのスキャン)の計測回数は数百回以上とする。

g) f)の測定を更に何度か繰返して統計処理を行う。

銀(¹⁰⁷Ag と ¹⁰⁹Ag)のフラットトップピークのプロファイルを図 2 に示す。b)のマスウインドウについては、図の比較的平らなピーク頂上部に限定し、ここでは 5%とした。e)のセトリング時間については、複数の同位体の逐次計測を低質量側から繰返す場合、一連の計測中は各々最短のセトリング時間(多くは 1ms)にするが、元に戻って 2 回目を計測する際に、最も低い質量数の同位体のセトリング時間を若干長くした方がデータが安定するのではないか、という考えがある。しかしながら、マグネシウム(II)の系で ²⁴Mg のセトリング時間を 1, 100, 300ms と変化させて調べた(²⁵Mg と ²⁶Mg は各 1ms に設定)ところ、最短の 1ms に設定したときに最良の結果を得た。他にも試料導入系のアルカリ洗浄によるチャンパー内壁の濡れ性の改善など、幾つかのノウハウが報告されている。検討内容の詳細は既報告に譲る²⁾として、最終的に幾つかの元素で繰返し測定の精度を相対標準偏差で 0.05 %前後に抑えることが出来た。表 1 にその実測例を示す。

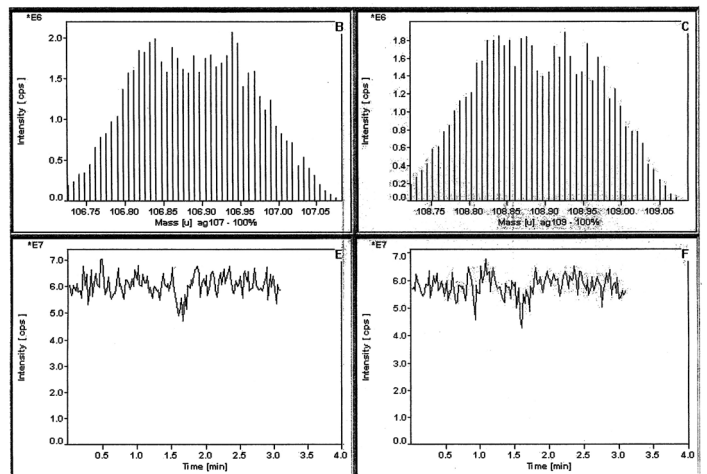


図2 フラットトップピーク(Ag 20ngcm⁻³, 左 ¹⁰⁷Ag ; , 右 ; ¹⁰⁹Ag, 下段は信号強度の時間変動を示す)

表1 同位体比実測値および測定精度

| 元素 | 濃度 /ngcm ⁻³ | セトリング時間 /ms | サンプリング時間 /ms | 1スイープ当りのスキャン時間 /ms | 同位体比 (平均値) | RSD (%) | 同位体比 (実測値) / 同位体比 (承認値) |
|----|------------------------|-------------|--------------|--------------------|--------------------|---------|-------------------------|
| Ag | 40 | 1 | 4 | 82 | (107Ag/109Ag) | 0.091 | 0.988 |
| | 10 | 1 | 2 | 42 | 1.0630 1.0606 | 0.048 | 0.985 |
| Cu | 40 | 1 | 4 | 82 | (65Cu/63Cu) | 0.051 | 1.029 |
| | | 1 | 4 | 82 | 0.4588 | | |
| Mg | 45 | 1 | 4 | 123 | (26Mg/24Mg) | 0.035 | 1.090 |
| | 35 | 1 | 4 | 123 | 0.15198 0.15014 | 0.077 | 1.077 |
| Mg | 45 | 1 | 4 | 123 | (25Mg/24Mg) | 0.055 | 1.043 |
| | 35 | 1 | 4 | 123 | 0.13206 0.13159 | 0.055 | 1.039 |
| Sr | 30 | 1 | 4 | 123 | (86Sr/87Sr) | 0.043 | 1.002 |
| | 95 | 1 | 4 | 123 | 1.4112 1.4016 | 0.031 | 0.995 |
| Cd | 46 | 1 | 4 | 123 | (111Cd/114Cd) | 0.047 | 0.975 |
| | 46 | 1 | 4 | 123 | 0.4343 0.8263 | 0.066 | 0.984 |

ピーク当りのデータ取得点数 10
 検出モード カウンティング
 測定回数 1200回を1セットとして10セット
 統計処理に用いたセット数 8セット
 スコットチャンバの温度 / 277
 ネブライザ 同軸型、Micromist Nebulizer (Glass Expansion Co.)

2.3 同位体希釈分析実験

試料として、真空用貴金属ろうの一種の銀-銅合金(JIS規格: BVAg-8, 日本溶接協会貴金属ろう部会分析委員会で共同分析用試料として作成した圧延材)を用いた。約 0.5g を秤量し、硝酸で溶解後質量法にて段階的に 100 ng g⁻¹ 程度まで希釈した。スパイク用濃縮同位体(¹⁰⁹Ag 99.26%, ⁶⁵Cu 99.70%)やマスバイアス補正用同位体標準(米国 NIST SRM 978a, 976)についても同様に調製した。濃縮同位体溶液の濃度決定のための金属標準は出来るだけ高純度の試薬が望ましい。本実験では 99.99%の金属単体を溶解して調製した。試料混合操作や測定シーケンスなどの分析手順は、ICP 質量分析装置を用いた無機元素の同位体希釈分析のためのプロトコルに準拠したが、一部簡素化を図ることとした。例えば測定元素のブランクレベルは、測定濃度に比較して十分に低いことが基礎実験よりわかっているため、ブランク補正を省略した。

3. 結果と考察

主要成分である銀及び銅について測定した結果を表2に示す。また銀および銅の同位体希釈分析における、ICP 質量分析装置での測定シーケンスと実測値を表3および表4にそれぞれ示す。試料のスパイク混合溶液は、溶解後希釈調製した保存溶液から複数のサンプリングを行ない、それぞれスパイク添加を行って調製した。測定試料の種類は、未知試料溶液、同位体標準溶液、高純度金属標準溶液、濃縮同位体溶液の濃度決定用スパイク混合溶液(逆同位体希釈用)、未知試料スパイク混合溶液の5種である。前述のプロトコルに従って、2 試料測定する度に外部標準として同位体標準溶液を測定して、実測値の僅かなシフトを補正した。

銀 銅合金を試料としたのは、両元素とも他の高精度分析法が適用可能なため、本法による定量値の比較検討が容

易であると判断したことによる。表2に他の高精度分析法(銀については湿式重量法、銅については電解重量法)による定量値を併記した。本実験はまだその端緒を開いたところではあるが、表から明らかなように、繰返し精度では有効数字4桁を確保することが可能であった。なお、数回の繰返し実験に対する精度の評価指標としては標準偏差ではなく平均偏差を用いた。絶対値の比較についても、重量法とほぼ同一(銀については C=0.02~0.06%, 銅については C=0.03%)の定量値を与えた。

試料中主成分に関して 10¹ ppb オーダーでの同位体比計測を行うということは、数段に及ぶ大過剰希釈という、一見してナンセンスな操作を必要とする。また、同位体比計測でも、一部相対標準偏差 0.1%を越える測定となってしまった。今回、それでもなお、重量法と遜色のない高精度高確度定量値を確保できたことは、本法の妥当性と適用性を示唆しているといえる。

表2 銀 - 銅合金中銀及び銅の定量値の比較

| 実験番号 | Ag | | | Cu | |
|---------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | 重量法(1) (AgCl) Ag (%) | 重量法(2) (Ag) Ag (%) | ID-ICPMS (Ag) Ag (%) | 重量法(3) (Cu) Cu (%) | ID-ICPMS (Cu) Cu (%) |
| 1st | 72.319 | 72.203 | 72.339 | 27.791 | 27.772 |
| 2nd | 72.189 | # 72.429 | 72.260 | 27.781 | 27.762 |
| 3rd | 72.282 | 72.222 | 72.355 | 27.775 | - |
| 4th | 72.227 | 72.217 | 72.524 | 27.801 | - |
| 5th | 72.281 | - | 72.153 | 27.818 | - |
| 6th | - | - | 72.055 | - | - |
| 平均値 | 72.260 | 72.214 | 72.277 | 27.793 | 27.767 |
| 平均偏差 | 0.041 | 0.007 | 0.070 | 0.013 | 0.005 |
| 変動係数(%) | 0.06 | 0.01 | 0.10 | 0.05 | 0.02 |

- (1) HClによる沈殿生成反応による重量法
- (2) アスコルビン酸による還元反応による重量法
- (3) 電解重量法(石福金属興業(株)佐々木康文氏、私信)
- # 繰返し測定の中で過大の偏差を有するため、過失による誤差があったものと見なし、本値は棄却した。

なお、希釈の際に、駒込ピペットなどの器具を用いず、PFA ボトルから直接樹脂製メスフラスコやPFA ボトルに溶液を注いで重量サンプリングを行ったことが絶対値向上に寄与したが、言及すべき操作上の工夫の一つであろう。

表3 銀についての同位体希釈実験のシーケンスと実測値

| Seq. No. | 試料 ID | Ag濃度(概算) /ngcm ⁻³ | 同位体比 ¹⁰⁷ Ag/ ¹⁰⁹ Ag (%) | R.S.D (%) | F (107)* | Rn(107)** |
|----------|--|------------------------------|---|-----------|----------|-----------|
| 1 | 未知試料 | 43 | 1.05136 | 0.023 | | 1.08174 |
| 2 | 同位体標準 | 6.1 | 1.05128 | 0.062 | 1.023873 | |
| 3 | 高純度金属標準 | 54.5 | 1.05151 | 0.029 | | 1.08189 |
| 4 | スパイク混合試料 スパイク濃度決定(逆ID)用 | 47.3 | 0.36515 | 0.060 | | 0.37570 |
| 5 | 同位体標準 | 6.1 | 1.04074 | 0.380 | 1.034242 | |
| 6 | スパイク混合試料 未知試料用、1st | 39.6 | 0.33258 | 0.120 | | 0.34219 |
| 7 | スパイク混合試料 未知試料用、2nd | 31.9 | 0.34591 | 0.091 | | 0.35590 |
| 8 | 同位体標準 | 6.1 | 1.04409 | 0.648 | 1.030924 | |
| 9 | スパイク混合試料 未知試料用、3rd | 35.4 | 0.40615 | 0.138 | | 0.41788 |
| 10 | スパイク混合試料 未知試料用、4th | 28.0 | 0.41494 | 0.147 | | 0.42693 |
| 11 | 同位体標準 | 6.1 | 1.04856 | 0.176 | 1.026529 | |
| 12 | スパイク混合試料 未知試料用、5th | 35.8 | 0.43063 | 0.101 | | |
| 13 | スパイク混合試料 未知試料用、6th | 34.3 | 0.38091 | 0.037 | | 0.39192 |
| | ¹⁰⁹ Ag スパイク (NIST発行の保証値) | | 0.00746 | - | | 0.00746 |
| | | | (同位体標準の平均値) | | 1.028892 | |

測定回数；210回×5セット(全シーケンス共通)

統計処理に用いたセット数；3セット

*F(107) = Rc(107) / Rm(107)

Rc; 同位体比保証値, Rm; 同位体比実測値

Rc=1.07638 (R.S.D.; 0.020%)

**Rn(107) = F(107) / Rm(107)

Rn; 同位体比規格値

表4 銅についての同位体希釈実験のシーケンスと実測値

| Seq. No. | 試料 ID | Cu濃度(概算) /ngcm ⁻³ | 同位体比 ⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu (%) | R.S.D (%) | F (65)* | Rn(65)** |
|----------|---------------------------------------|------------------------------|---|-----------|----------|----------|
| 1 | 同位体標準 | 29.3 | 0.46057 | 0.135 | 0.967743 | |
| 2 | 未知試料 | 46 | 0.45976 | 0.008 | | 0.44493 |
| 3 | 高純度金属標準 | 34.2 | 0.45983 | 0.034 | | 0.44500 |
| 4 | 同位体標準 | 29.3 | 0.46160 | 0.102 | 0.965582 | |
| 5 | スパイク混合試料 スパイク濃度決定(逆ID)用 | 35 | 1.15382 | 0.099 | | 1.11411 |
| 6 | スパイク混合試料 未知試料用、1st | 30.9 | 3.11495 | 0.110 | | 3.00774 |
| 7 | 同位体標準 | 29.3 | 0.46237 | 0.087 | 0.963984 | |
| 8 | スパイク混合試料 未知試料用、2nd | 31.9 | 5.00395 | 0.098 | | 4.82460 |
| 9 | スパイク混合試料 未知試料用、3rd | 35.4 | 3.83316 | 0.136 | | 3.69577 |
| 10 | 同位体標準 | 29.3 | 0.46220 | 0.125 | 0.964332 | |
| 11 | スパイク混合試料 未知試料用、4th | 38.9 | 4.53088 | 0.171 | | 4.36849 |
| 12 | スパイク混合試料 未知試料用、4th | 38.0 | 2.72569 | 0.106 | | 2.62800 |
| 13 | 高純度金属標準 | 34.2 | 0.46147 | 0.069 | | 0.44493 |
| | ⁶⁵ Cu スパイク (NIST発行の保証値) | | 0.003009 | | | 0.00301 |
| | | | (同位体標準の平均値) | | 0.965410 | |

測定回数；210回×5セット(全シーケンス共通)

統計処理に用いたセット数；3セット

*F(65) = Rc(65) / Rm(65)

Rc; 同位体比保証値, Rm; 同位体比実測値

Rc=0.445630 (R.S.D.; 0.020%)

**Rn(65) = F(65) / Rm(65)

Rn; 同位体比規格値

4. まとめ

本研究は、主成分である白金族元素の高精度定量を目標とした新たな試みである。勿論、主要成分の定量には重量法や容量法を第一選択とすることは賢明である。しかし、セクタ型(特に二重収束型)ICP-MSの登場と進歩によりその意義を大きく広げつつある同位体希釈分析法は、適当な高精度分析手法の開発が容易ではない試料に遭遇した場合は、主成分についてもその適用を検討してもいいのではないかと。本分析法の適用例が今後増加することを期待したい。

最後に、同位体希釈分析法には以下の特長がある。まず、易溶性合金については、前処理は溶解・希釈・混合操作のみである。また同位体標準や濃縮同位体の溶液は、一度保存溶液を調製した後は、冷蔵した保存溶液からの希釈調製のみで、分析操作がより簡略化される。更に元素によって操作手順に大きな相違はない。これらは全て、産業界分析現場でのルーチン化にとっては好都合である。本法の、分析操作全般にわたる更なる最適化の検討と共に、白金族元素の二元系合金での適用についても実験を推進する予定である。

参考文献

- 1) 上本道久: ふえらむ, 7, 332-335(2002)およびその引用文献.
- 2) 上本道久: プラズマ分光分析研究会第52回講演会講演要旨集, 1-10(2001).
- 3) 上本道久: 第5回 ACTS・2001 機器分析東京討論会講演要旨集, 83(2001).
- 4) 上本道久: 日本分光学会平成13年度光源・環境部会合同シンポジウム, 11-16(2001).
- 5) 上本道久: 第63回分析化学討論会講演要旨集, 39(2002).
- 6) U.Gie mann and U. Greb: Fresenius' J. Anal.Chem., **350**, 186-193(1994).

(原稿受付 平成14年8月1日)