

九州大学中央分析センター

センター ニュース

35

平成 4 年 1 月

目 次

分析機器解説シリーズ(34)	1
誘導結合プラズマ質量分析装置の試料導入系	
トピックス	7
固体高分解能NMRを用いたゼオライトのキャラクタリゼーション	
お知らせ	10

分析機器解説シリーズ(34)

誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の試料導入系

中央分析センター工学分室 渡 辺 美登里

ICP(Inductively Coupled Plasma)分析装置についての原理・特徴等については分析機器解説シリーズ(15)(センターニュース Vol.4, No.3, 1986)等を参照して下さい。ここでは、溶液導入法、加熱気化導入法、レーザー気化導入法について概説する。

1. 溶液導入法(ネブライザ導入法)

この導入法は、最も一般的に行われているものである。溶液試料はペリスタルティックポンプでネブライザに送られ、そこで霧化される。エアロゾルになったサンプルはスプレーチェンバで粒径による選別を受け、小さい粒径のみがトーチに送られる。大半のサンプルはドレンに落ち、サンプルの通過効率は約1~2%である。ペリスタルティックポンプによる送液は、液量を自由に制御できる特徴があり、これは共存元素の干渉がサンプリングコーンに導入される絶対量に依存するICP-MSでは、干渉を軽減する手段となり得る。しかし、ポンプの利用は一方でチューブからの不純物元素の溶出、チューブへの元素の吸着、メモリー効果の増大等の問題を引き起こす可能性もある。スプレーチェンバは冷却するのが一般的であるが、冷却の目的はプラズマに導入される水蒸気の量を減らすこと、すなわち、水に起因する種々の分子イオン(後述)の発生を抑えることである。ネブライザで作られた霧から発生する水蒸気をスプレーチェンバの壁に急速に凝結させ、水分が気体の状態でトーチに行く分を抑える。この方法により ArO^+ 等の発生量を冷却しない場合の約1/5に減少させることが可能である。

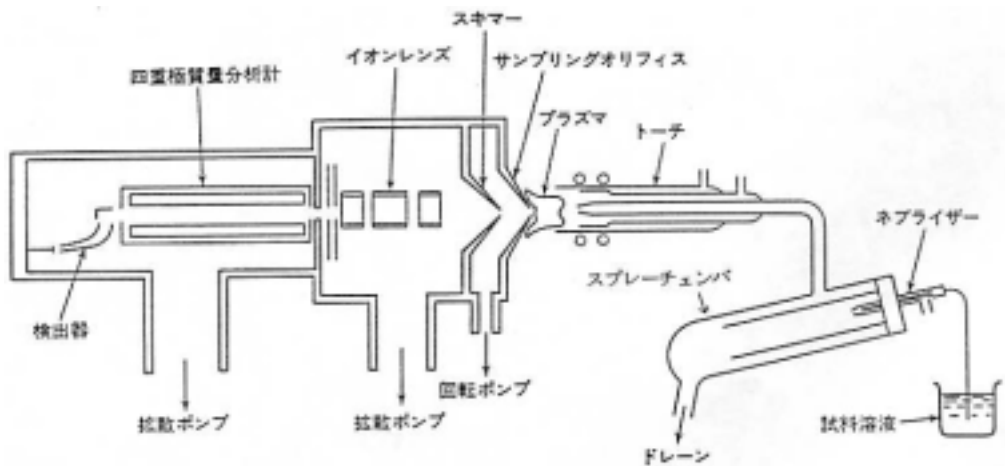


図1 ICP 質量分析装置の概念図

水溶液導入で問題となるのは、水そのものに由来するバックグラウンド、溶液の液性及び濃度が ICP - MS の性能に与える影響、溶質濃度の信号強度に対する影響、いわゆるマトリックス効果等である。次に各々の場合について述べる。

試料を水溶液として導入する場合、水がプラズマで分解し、生成した H^+ 、 O^+ 、またアルゴンガスからの Ar^+ 、及び空気やガス中の不純物である N^+ 、 C^+ 等のイオンと、これらの元素の組み合わせで生ずる 2~3 原子分子イオンが多量に生成する。このため m/z (質量数と電荷の比) が 80 以下の元素の測定ではかなり妨害となる。主なバックグラウンドイオンとしては、 $^{40}Ar^+$ 、 $^{40}Ar_2^+$ 、 $^{16}O_2^+$ でこれらは、Ca、Se、S の測定を妨害する。その他、 ArO^+ ($m/z = 56$)、 ArH^+ ($m/z = 41$)、 MO^+ (M はマトリックスを構成する元素) 等があり、このうち ArO^+ は $^{56}Fe^+$ イオンと重なるため鉄の微量を測定することができない。一方、 m/z が 80 以上には妨害イオンはないので重い元素の測定は容易である。

一般に多価イオンや酸化物イオンの生成は少なく、一価イオンにくらべて 1~2% 程度である。しかし、主成分元素の多価イオンや酸化物イオンのスペクトルが自的要素と重なるような場合には微量元素の定量に大きな妨害となる。また、試料溶液の調整に使用する酸についても注意が必要である。通常 ICP - MS で推奨する液性は、 HNO_3 、濃度 1mol/l 以下である。理由は、硝酸系の場合、比較的固有の干渉スペクトルが少なく、またサンプリングコーンその他を腐食しないからである。逆に言うと、他の酸では特有の干渉スペクトルが現れたり、またサンプリングコーンその他を侵す場合が多い。例えば塩酸や過塩素酸を用いると Cl^+ 、 ClO^+ 、 $ArCl^+$ 等のイオンが生成するし、硫酸を使うと S^+ 、 SO^+ 、 SO_2 等のイオンが測定を妨害する。表 1 に各種の酸による分子イオンのリストを示した。また、フッ化水素酸はネプライザ、スプレーチェンバ、トーチ等ガラス、シリカ製の部品を腐食するので耐フッ化水素酸用の器具 (通常テフロン製) を用いる。リン酸はサンプリングコーン、スキマー、レンズ系を汚染するので、非常に注意が必要である。酸の濃度は溶液が安定に保てる範囲でできるだけ希酸にした方がサンプリングコーン等に悪影響を与えない。

ICP - MS では共存元素の干渉はかなり大きく、一般に共存元素の濃度が数十 ppm 以上あると減感作用が見られる (図 2)。そのため多くの場合、主成分元素の分離を行うなどの化学的前処理や標準溶液も試料溶液となるべく類似の組成になるよう調整することが必要である。

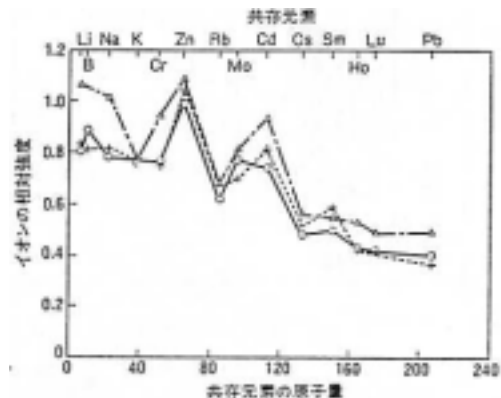


図 2

0.01M の各種共存元素による Al ()、 Co () および Y (+) イオン強度への影響。共存元素のないときの強度を 1 とする。

表 1 酸による主な分子スペクトル

m/z	元 素	純水	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
20	Ne(90.5)	<u>OH2</u>			
21	Ne(0.27)	<u>OH2</u>			
22	Ne(9.2)				
23	Na(100)				
24	Mg(79.0)				
25	Mg(10.0)				
26	Mg(11.0)				
27	Al(100)				
28	Si(92.2)	N2, CO			
29	Si(4.7)	<u>N2H</u> , COH			
30	Si(3.1)	<u>NO</u>			
31	P(100)				
32	S(95.0)	<u>O2</u>			<u>S</u>
33	S(0.75)	<u>O2H</u>			<u>S</u>
34	S(4.2)	<u>O2</u>			<u>S</u>
35	Cl(75.8)	<u>O2H</u>			<u>SH</u>
36	S(0.02), Ar(0.34)	<u>Ar</u>		Cl	<u>SH</u>
37	Cl(24.2)	<u>ArH</u>		<u>ClH</u>	<u>SH</u>
38	Ar(0.06)	<u>Ar</u>		<u>Cl</u>	
39	K(93.2)	<u>ArH</u>		<u>ClH</u>	
40	Ar(99.6), K(0.01), Ca(96.9)	<u>Ar</u>			
41	K(6.7)				
42	Ca(0.65)				
43	Ca(0.14)				
44	Ca(2.1)	CO2			
45	Sc(100)	<u>CO2H</u>			
46	Ti(8.2)		<u>NO2</u>		
47	Ti(7.4)				
48	Ca(0.19), Ti(73.7)				<u>SO</u>
49	Ti(5.4)			ClN	<u>SO</u>
50	Ti(5.2), V(0.25), Cr(4.4)				<u>SO</u>
51	V(99.8)			<u>ClO</u> , <u>ClN</u>	
52	Cr(83.8)	<u>ArC</u> , <u>ArO</u>		<u>ClOH</u>	
53	Cr(9.5)			<u>ClO</u>	
54	Cr(2.4), Fe(5.8)		ArN	<u>ClOH</u>	
55	Mn(100)		<u>ArNH</u>	<u>ClO</u>	
56	Fe(91.8)	<u>ArO</u>		<u>ClOH</u>	
57	Fe(2.2)	<u>ArOH</u>			
58	Fe(0.29), Ni(68.3)	<u>ArO</u>			
59	Co(100)				
60	Ni(26.1)				
61	Ni(1.1)				
62	Ni(3.6)				
63	Cu(69.2)				
64	Ni(0.91), Zn(48.6)				<u>SO2</u>
65	Cu(30.8)				<u>SO2</u>
66	Zn(27.9)				<u>SO2</u>
67	Zn(4.1)			ClO2	
68	Zn(18.8)			<u>ClO2</u>	
69	Ga(60.1)			<u>ClO2</u>	
70	Zn(0.62), Ge(20.5)			<u>Cl2</u>	
71	Ga(39.9)			ArCl	
72	Ge(27.4)			Cl2	
73	Ge(7.8)			ArCl	
74	Ge(36.5), Se(0.87)			Cl2	
75	As(100)			<u>ArCl</u>	
76	Ge(7.8), Se(9.0)	Ar2			
77	Se(7.6)			ArCl	
78	Se(23.5), Kr(0.36)	Ar2			
79	Br(50.7)	<u>Ar2H</u>			
80	Se(49.8), Kr(2.3)	<u>Ar2</u>			<u>SO3</u>
81	Br(49.3)	Ar2H			SO3H

* アンダーラインを引いたものは特にカウントが大きい。(純水の分子イオンはすべての酸に共通)

2. 加熱気化導入法 (Electrothermal Vaporization : ETV)

黒鉛炉や高融点金属の発熱体を試料の蒸発気化源として利用する分析法は、その代表例としてファーンズ原子吸光法がよく知られている。一方、発光分析法のための蒸発気化源あるいは励起源としての利用も試みられ、最近では ICP 質量分析法の試料導入系としてもその特性が注目されるようになってきている。加熱気化導入法は、10~100 μ l の試料をチャンバー内に置かれたグラフィット炉あるいは金属炉に注入し、この試料を電氣的に加熱することにより、試料の脱溶媒、灰化後に蒸発気化し、気化した試料をキャリアガスにより ICP に導入する方法である。この場合の昇温温度は原子吸光分析のように元素に最適の原子化温度を必要とせず蒸発効率の良い温度設定で十分である。試料は脱溶媒され、乾燥エアロゾルの形でプラズマに導入されるので、溶媒と Ar が結合してできる分子イオンピークを著しく減少できることが最大の特徴である。これにより前述した溶液導入法で問題であった分子イオンの干渉が解消され、Fe の定量も可能となる。また、試料導入効率が高い(ネブライザ、スプレーチャンバを経由することなく直接トーチに導入される)ので、溶液導入法と比較すると1桁以上の感度向上が期待できる。その他の利点として試料量が少なくて済む(10~100 μ l)、炉上での濃縮が可能等があげられる。また、次に述べるような本導入法と同様に溶媒による分子イオンピークの影響がないレーザー気化導入法では、定量分析が困難であるのに対し、本導入法では一度は溶液化するため、標準試料が作りやすいという利点がある。不利な点としては、炉材と反応する金属や高融点金属が主成分あるいは分析対象成分の場合は測定が困難、多元素同時定量を行うと感度が低下する、質量分析計設定条件の最適化がしにくい等がある。

実際の測定例を表2、図3、図4に示した。(センターに導入された ICP 質量分析装置 PMS 2000 及び加熱気化導入装置 ETV200 を使用した。)

表2 分析条件及び昇温プログラムの1例

【時間分析メソッド】				
(測定イオン数)	1			
(滞在時間単位)	mSec			
(1) スキャン時間	10.01 [mSec]			
(スキャン回数)	10			
(データ取り込み周期)	0.10 [Sec]			
(分析時間)	200.0 [Sec]			
(測定回数)	1			
(表示開始時間)	0.0 [Sec]			
(表示終了時間)	200.0 [Sec]			
(自動演算)	----			
(レポート出力) (プリンタ) (ファイル)				
定量結果: ----				
(検量線ファイル)				

チャート: ----				

No	温度	時間	パターン	累積
1	350	10	ランブ	10
2	350	90	ステップ	100
3	500	60	ステップ	160
4	800	60	ランブ	220
5	1000	5	ランブ	225
6	1000	10	ステップ	235
7	2000	5	ステップ	240
8	0	20	ステップ	260
9	2700	5	ステップ	265
10	0	0	ステップ	----
11	0	0	ステップ	----
12	0	0	ステップ	----
13	0	0	ステップ	----
14	0	0	ステップ	----
15	0	0	ステップ	----
16	0	0	ステップ	----
17	0	0	ステップ	----
18	0	0	ステップ	----

図3 時間分析チャート例

Fe 10PPb (0.1N HNO3 溶液) 20 μl

横軸：分析開始からの時間 縦軸：カウント数

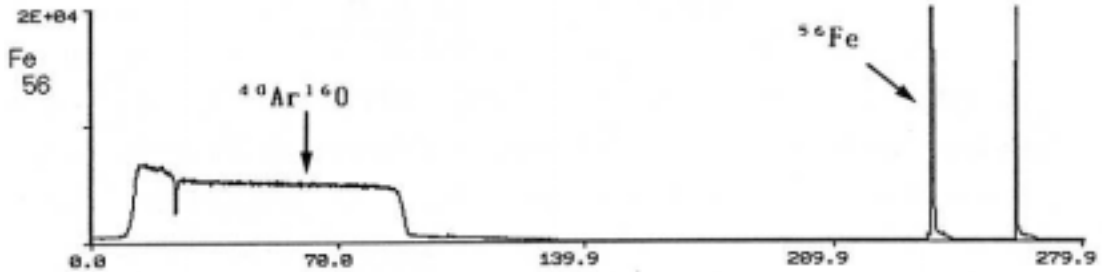
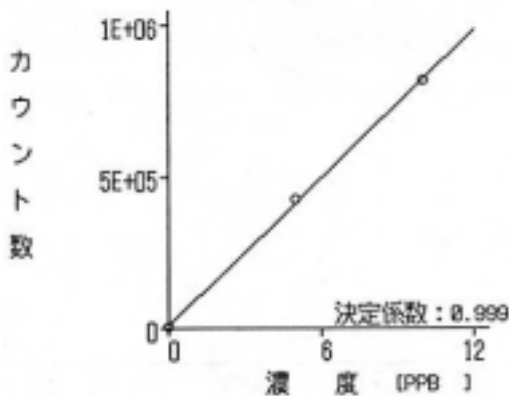


図4 ETVによるFeの検量線

91-11-26 17:52:49

<イオン別検量線>
1/1 ベージ

56 Fe 検量線



1o 式 : $y = ax + b$
a = 81553
b = 6048

内標 : —
再校正係数: 1.000
切片: 0.000
補正係数: 1

NO	濃度	カウント数
1	0.00	529
2	5.00	424950
3	10.00	816060

3. レーザー気化導入法 (Laser Ablation)

レーザー気化法は、固体試料を密閉容器に入れ高出力のレーザー光を試料表面に照射し、試料表面を溶解蒸発させ、その気化した部分をキャリアガスによりプラズマに導入する方法である。

レーザーは、パルスNd:YAGレーザーの基本波を用い、レーザー発振モードはノーマルモードとQスイッチモードが選択できる。Qスイッチモードでは、10ns程度の短時間に高出力レーザーを発振させるので、単位時間当りのエネルギーは高い。一方ノーマルモードでは、パルス幅が120~150 μsと長いので単位時間当りのエネルギーは低い。両モードで試料を照射した際に生じるクレーター形は大いに異なり、ノーマルモードでは深くシャープな穴があき、アブレートされる量は多くなるのに対し、Qスイッチモードでは直径は大きいのが浅いのでアブレートされる量は

少なくなる。どちらのモードを使うかは試料による。金属や岩石等透明度が低いものは、ノーマルモードの方が感度・安定性共に優れている。ガラスのようにレーザー光を透過しやすい試料は、ノーマルモードでは十分試料を蒸発することができないので一般にはQスイッチモードを使用する。レーザー気化法の利点としては、非常に溶液化しにくい試料、例えばセラミックス等を前処理なしで簡単にトーチに導入できる。化学操作がほとんどないのでブランクを低くできる。

ETVと同様に水溶液に起因する干渉スペクトル、特に酸化物のピークが非常に少なくなる等である。一方、不利な点としては 固体の直接導入であるため標準試料を得るのが難しい。従って定量が困難。試料表面の化学的組成の不均一性と、レーザーと試料との相互作用がレーザーの照射ごとに異なるためレーザー気化法によって得られる信号強度の変動が大きい。また、試料表面の物理的特性により蒸発気化される試料量が大きく変化する。従って再現性が悪い。ETVと同様に質量分析計設定条件の最適化がしにくい等である。(注：実際、定性分析は容易にできるようですが、定量分析にトライしたり、再現性等を重視しますと測定の諸条件の決定等多大の時間とエネルギーを要するかもしれません。)

文 献

- ・島村 匡、質量分析、36、273 (1988)
- ・高橋純一、ぶんせき、2、136 (1990)
- ・河口広司、化学と工業、44、66 (1991)
- ・R.S.Houk, Mass Spectrometry Reviews, 7、425 (1988)
- ・ICP 質量分析法セミナー講演要旨集 (1991) 日本分光学会主催
- ・ICP - MS 技術セミナー講演要旨集 (1991) 横河電機株主催

トピックス

固体高分解能 NMR を用いた ゼオライトのキャラクタリゼーション

工学部 長 田 秀 夫

1. はじめに

近年 NMR に関するソフトおよびハード面の進歩から液体ばかりでなく固体、H や C ばかりでなく他の元素に対しても高分解能で NMR の測定ができるようになった。従来、アルミノケイ酸塩であるゼオライトの構造決定においては XRD および IR が用いられてきたが、ゼオライト中の主要構成元素であるケイ素やアルミニウムが NMR に活性であることおよび構成元素の配列に規則性があることから 1980 年代初期に固体高分解能 NMR を用いたゼオライトの分析が始まった。ここでは紙面に限りがあるため固体高分解能 NMR のゼオライトへの適用に関してのみ解説し、NMR の基礎的な解説に関しては文献^{1,2)}を参照されたい。

2. ゼオライトへの適用例

2.1 ²⁹Si - NMR スペクトル

ゼオライトの²⁹Si 共鳴吸収ピークは酸素を介して結合しているアルミニウムの数によって変化し、そのアルミニウムの数が多くなるにつれて低磁場側にほぼ等間隔(約 5ppm)でシフトする。ゼオライトの Si (nAl) 配置形態と²⁹Si 化学シフトの関係を図 1³⁾に示す。図中のシフトに幅があるのは酸素の結合角によっても化学シフトが影響を受けるためである。さらにピークの相対強度比はその存在比に相当するため、²⁹Si - NMR スペクトルから酸素を介して結合しているアルミニウムの数とその分布を知ることができる。これらのデータは直接ゼオライトの構造に結び付く情報となるため、XRD パターンでは区別できない構造の違いを知ることができる。図 2 に ZKU - 2 と ZSM - 34 の²⁹Si - MASNMR スペクトル⁴⁾を示す。両者はともにオフレタイト系の類似した構造を有し XRD パターンでは区別できなかった。しかし、図の NMR スペクトルから明らかのように両者は異なる Si (nAl) 配位数分布を示し異なる構造を持つことが明らかにされた⁴⁾。

2.2 ²⁷Al - NMR スペクトル

ゼオライト中のアルミニウムの量はケイ素のそれに比べ少なくしかもゼオライト骨格中には Loewenstein 則のため、酸素を介してアルミニウムと結合しているのはすべてケイ素である。そのためゼオライト骨格内に存在する 4 面体(4 配位)のアルミニウムのピークは 1 本しか見られない。骨格外に存在するアルミニウムは 8 面体構造(6 配位)をしているため内部標準物質を用いることにより、²⁷Al - NMR スペクトルからゼオライト骨格中に存在するアルミニウムの量を知るこ

とができる。図3にY型ゼオライトのプロトン化過程における ^{27}Al -MASNMR スペクトルの変化⁵⁾を示す。アンモニウム型のY型ゼオライトを空気焼成しプロトン型とすることによりスペクトル中に新たな6配位のアルミニウムに帰属されるピークが見られるようになったことがわかる。

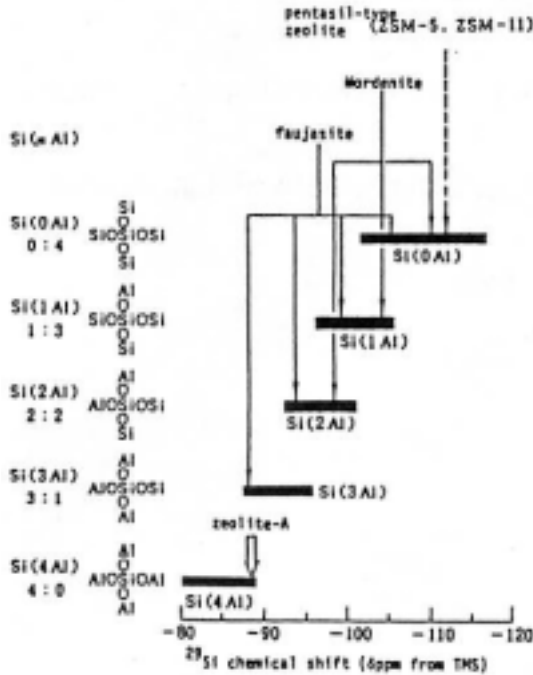


図1 ゼオライトのSi(nAl)配位形態と ^{29}Si 化学シフト³⁾。

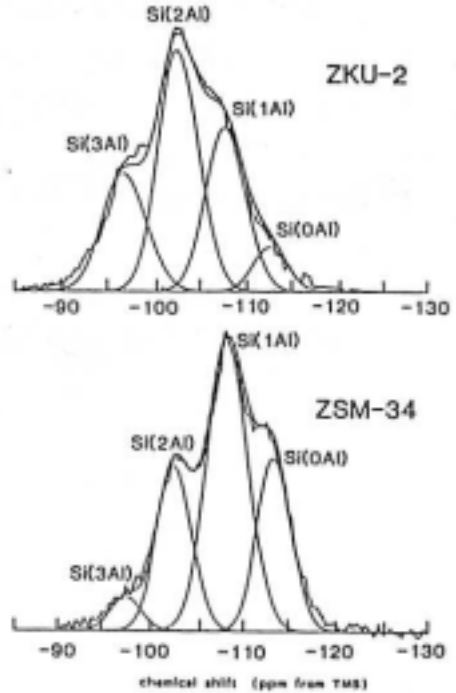


図2 2種類のアフレタント系ゼオライトの ^{29}Si -MASNMR スペクトル⁴⁾。

3. おわりに

以上、団体高分解能NMRを用いたゼオライトのキャラクタリゼーションについて簡単に触れたが、この他にもナトリウムや炭素についてのNMR測定も広く行われている。最近ではゼオライト類縁化合物であるアルミノフォスフェート、シリコアルミノフォスフェート、さらには層間化合物であるリン酸ジルコニウム等の粘土化合物への適用も行われており、それらの適用例の詳しい解説は文献^{3,6,7)}を参照されたい。ゼオライトに代表されるマイクロ多孔性結晶は吸着分離剤、イオン交換体、触媒材料としての期待が大きく、将来新規な物質が数多く合成されるものと思われる。そのため、今後この分野でのNMRの利用はさらに拡大することが期待される。

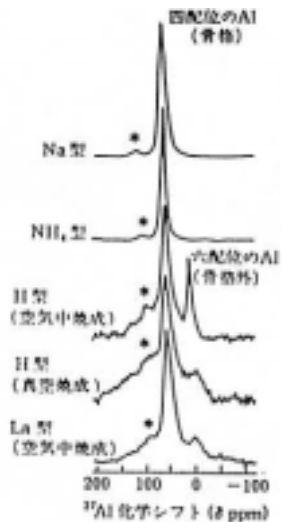


図3 Y型ゼオライトのプロトン化過程における ^{27}Al -MASNMR スペクトルの変化⁵⁾。

文 献

- 1) J . M . Thomas . J . Klinowski , Adv . Catal . , 33 , 199 (1985
- 2) G . Engelhardt , D . Michel , " High - Resolution Solid - State NMR of Silicates and Zeolites " , John Wiley & Sons , New York (1987) .
- 3) 中田真一、化学工業、41(4) , 354 (1990) .
- 4) 中田真一、工藤英彦、浅岡佐知夫、高橋弘光、第 26 回石油学会研究発表会講演要旨集、 p . 37 (1984) .
- 5) 浅岡佐知夫、中田真一、木村裕子、高橋弘光、出口健三、 日本化学会第 50 回春季年会、 p . 710 (1985) .
- 6) 浅岡佐知夫、中田真一、表面、26(3) , 1133 (1988) .
- 7) 中田真一、化学と工業、43(2) , 195 (1990) .

お 知 ら せ

1. 登録装置についての変更

(登録装置とは、センターに登録された共同利用可能な装置であり、所属及び管理は各部署です。)

登録取消装置

・二波長分光光度計

型 式：日立製 356 型

管理講座：工学部応用物質化学科応用分析化学講座

新規登録装置

・超伝導核磁気共鳴吸収装置

型 式：Bruker AMX500 型

管 理 講 座：工学部応用物質化学科人工酵素化学講座

装 置 管 理 者：村上 幸人

装 置 責 任 者：村上 幸人

担当オペレータ：林田 修

利 用 料 金：依頼測定に限定

通常測定 2,000 円 / 件

(1 件は 20 分以内。20 分増す毎に 2,000 円追加)

装 置 の 性 能： ^1H 、 ^{13}C - 1 次元測定 (DEPT 等を含む)

^1H 、 ^{13}C - 2 次元測定 (COSY、NOESY 等)

登録開始時期 : 平成 4 年 4 月 1 日

利用等についての詳細は直接管理講座にお問い合わせ下さい。

2. 新設装置の紹介

次の装置が新たにセンターの所管装置 (箱崎地区) になりました。

コンピュータ計測制御式精密万能試験機

島津オートグラフ AG - 5000D

16 ビットコンピュータを採用した計測制御装置と剛性の高い試験機本体により、すぐれた機能と広い拡張性をもち、金属・ゴム・プラスチック・窯業・鋳業・車輛・電子機器・建築・食品・医薬品などあらゆる材料・部品の強さや力学的挙動の測定・試験に応用できるプログラマブルな精密万能試験機である。

〔構成〕

- | | | |
|----------------|---------------|---------|
| ・試験機本体 | ・クロスヘッドコントローラ | ・標準負荷治具 |
| ・計測制御装置 | ・ロードセル | ・曲げ試験治具 |
| ・CRT カラーディスプレイ | ・ユニバーサルジョイント | ・動歪計 |
| ・コントローラキーボード | ・つかみ具 | |

〔仕様〕

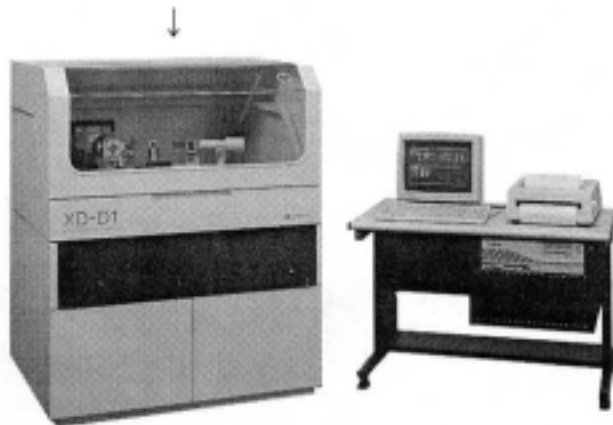
1. 負荷方式：コンピュータコントロールシステムによる高精度定速ひずみ方式、引張・圧縮
両振り負荷フレーム
2. ひょう量：1gf ~ 5000kgf
3. 引張荷重測定精度：1 ~ 50 倍の各レンジにおける指示値の $\pm 1\%$ 以内
4. 有効試験幅：575mm
5. クロスヘッドテーブル間隔：max . 1050mm
6. 引張ストローク：500mm
7. クロスヘッド速度と許容負荷：全速度（0.1 ~ 1000mm / min）5tf
8. クロスヘッド速度精度： $\pm 0.1\%$ 以内
9. クロスヘッド速度設定方式：ダイレクト数値入力及び4段プリセット入力によるクイック
チェンジ方式、無段設定
10. サイクル制御装置：
（サイクルモード）3モード：荷重・ストローサイクル・変位サイクル及びこれらの組み
合せ
（設定位置）MIN 及び MAX 位置の2点設定
11. 荷重計測増幅器：
（測定倍率）1, 2, 5, 10, 20, 50 (100) 倍 7段
（自動レンジ切換）荷重がフルスケールの95%に到達すれば、低レンジに自動的に切換
（電気式荷重校正装置）コンピュータによる自動校正方式
なお、この材料試験機の講習会に参加ご希望の方はなるべく早く右記申込書を中央分析
センター工学分室事務室（箱崎地区：内練 5973）までお送り下さい。追って日時等をお知
らせ致します。

島津 線回折装置 XD-D1

これまで使用してきましたセンター所管装置、X線回折計（東芝製 ADG - 302）の老朽化及び故障に伴い、上記装置を新たに導入することになりました。2月に撤入の予定です。自動検索や粒子径、格子歪の計算等種々の解析ソフトが付属します。装置についての詳細は、次号のセンターニュースでお知らせします。なお、この装置を使用するには放射線同位元素等取扱者の登録が必要です。

導入予定 X線回折装置

導入予定 X線回折装置



材料試験機講習会参加申込

所属 _____

内線番号 _____

氏名 _____

