

誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法測定マニュアル

作成 10/09/28 藤田(萩原研)

修正 10/10/02 本田(木村研)

はじめに

誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法はサンプルの組成比を確かめる測定手段である。一般的にサンプルを合成する際には、反応時の熱により原料が蒸発することがある。このために合成当初の仕込み値と最終的に完成したサンプルの組成比は値が異なる場合がある。そのために、蒸発しやすい試料を使う場合や、ドープ物を合成した際は、正確な組成比や置換濃度を決定するために ICP 測定をすることを推奨する。

測定は基本的に一日目に準備を行い、サンプルが溶ければ二日目に ICP 測定を行うため 2~3 日間かかる。

測定室の鍵は近藤研が所持しているが、測定の際は木村研まで連絡を入れるように。木村研から近藤研の方へ連絡がいくことになっている (木村研が ICP を使用することが多いので)。

より詳しくは ICP 部屋内の専用の説明書を参考にどうぞ。

測定、解析の手順

0. 事前に用意、確認する事項

① サンプル 5 mg

- ・ サンプルは酸に溶かして使う。破壊実験になるので、サンプルは測定後使えない。破棄しても良い 5 mg 程度のサンプルを数個用意するように。

② 標準液

- ・ 調べる元素の標準液が理学部 F222 室の冷蔵庫の中にあるか確かめる。ない場合は、事前に購入しておくように。

③ サンプルの溶解の確認

- ・ 硝酸、塩酸等の強酸性溶液にサンプルが溶けることを確認しておく(通常は硝酸を使う)。ICP はサンプルをイオン化させて行うために、溶解させないと測定できない。

④ 事前計算

- ・ 事前に測定するサンプル 5mg を 100ml の水 (実際は超純水約 90ml と強酸(通常は硝酸)10ml に溶かす) に溶かした時の水溶液(サンプル液)の調べたい各イオン濃度(ppm)を計算しておく。これが測定の目算となり、これより **検量線試料**(測定の比較対象とする水溶液)の濃度を決定する。

(実験結果は ppm で表示されるため ppm になれておくように)

→詳細は付録の表 4-1Excel『サンプル液』を参考に、各自測定ごとに計算するように。

- ・ **検量線試料**の各イオン濃度(ppm)を 4 つ計算しておく。**検量線試料**のイオン濃度はサンプル液のイオン濃度を中心に等間隔となる値と取る。

Ex.) サンプル 5 mg を 100 ml の水に溶かした時の A イオンの濃度が 25.00 ppm の場合

→**検量線試料**の A イオン濃度は 10.00、20.00、30.00、40.00ppm となるようにする

(**検量線試料における濃度はなるべく倍数となるようにしておく**と作る時に楽！)

→詳細は付録の表 4-2 の Excel シート『検量線試料』を参考に、測定ごとに考えておくように。

1. 測定準備 (1日目)

① 装置の真空引き

1. 配電盤のブレーカー2つが上がっているかを確認する。
2. クーラー2つの電源を入れる。
3. ICP 本体裏のブレーカーを上げる。
4. ICP 本体表のブレーカーを上げる。
5. ICP 本体の左端の「PUMP ON」ボタンを押す (真空引きが始まる)。
6. 給水口が刺さっているビーカーの超純水が半分以上残っていることを確認する。水量が十分でなければ、超純水を補充しておく (汚いようであれば取り替える)。

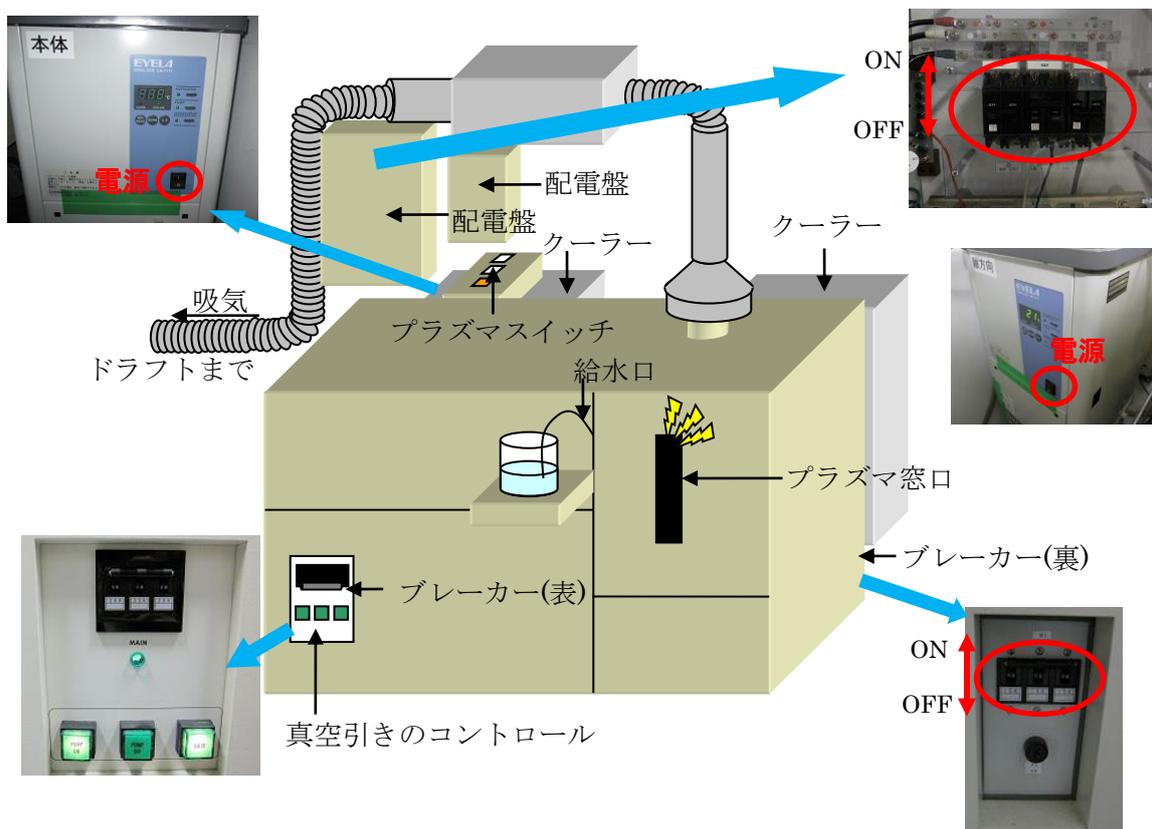


図 1-1 ICP 概略図

②試液の作成

1. メスフラスコの洗浄

メスフラスコは迅速乾燥装置(部屋の奥にある)内にある。

メスフラスコ(容量 100ml)、1 本(Blank)+1 本(サンプル液)+4 本(検量線試料)計 6 本を水道水で洗い、さらに純水で濯ぎ、最後に超純水で洗浄する。メスフラスコの蓋も同様に洗浄する(使用するものは全てこの方法で洗う)。超純水は作業台左端にある装置(図 1-2)から汲むことが可能。装置の操作ボタン(四角のボタン)を押し(待機中から運転中に変わる)、グレーのレバーを手前に回せば出てくる。使用後はレバーを元に戻し再度四角ボタンを押し。(後ろのタンクの中の純水がなくなりそうなら注ぎ足すように)

洗浄したものを乾燥したい場合は、迅速乾燥装置を使うといい。



図 1-2 超純水

2. Blank の作成

超純水 100ml の Blank を用意する。

3. サンプル液の作成

① サンプルの質量を測る。ここで 5mg 程度であることを確認しておく。

② メスフラスコにサンプルと強酸性溶液 10ml を入れサンプルをイオン化させる。酸性溶液はドラフト中で取り扱う。ドラフトのファンは ON ボタン(赤いボタン)を押すと始動される。使用後は緑のボタンを押し吸気を止める。サンプルが完全に溶けたことが確認できれば(溶解に 1 日以上かかる場合もある)試液が 100ml になるよう超純水で希釈する。溶けないようならば翌日まで放置してから超純水で希釈する。



図 1-3 ICP 左横のドラフト (ファンスイッチ)

4. 検量線試料の作成

0 章の事前計算で決定した濃度の異なる検量線試料を 4 本作成する。

それぞれのイオン標準液の濃度の薄い物(または濃い物)から順番に標準液をメスフラスコ no1, no2, no3, no4 にデジタルピペットで入れ、試液が 100ml になるように超純水で希釈する。

(つまり複数のイオン標準液が1つのメスフラスコに入ることになり、濃度順にしておくということ)

※試薬は混同しやすいので、メスフラスコには油性インキで内容を記しておくが良い。

※標準液は必ず乾いたビーカーに移してから、デジタルピペットで量を測り使用する。

余った溶液は水道蛇口下の棚にある廃液入れに入れておく。

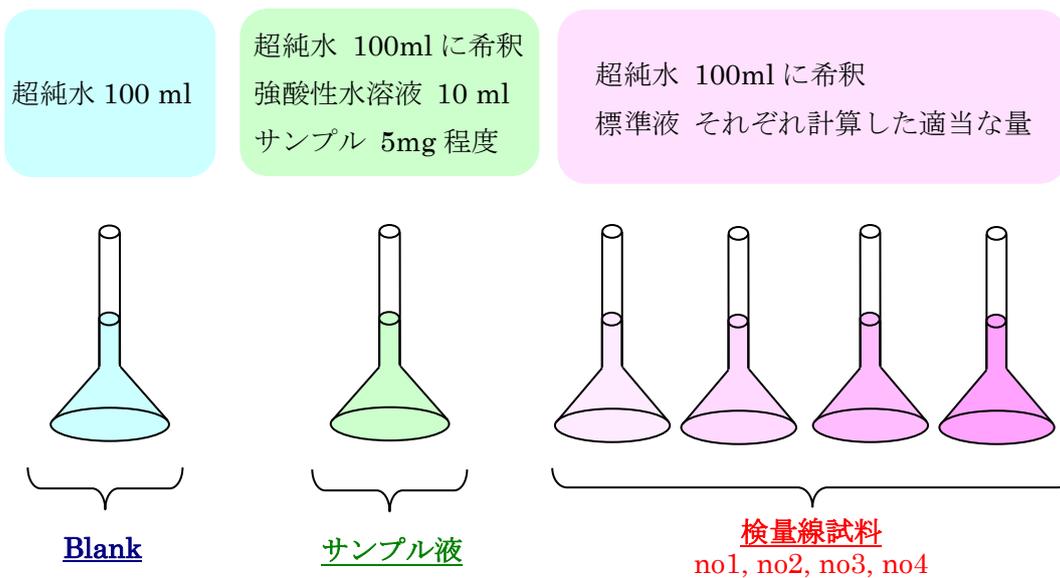


図 1-4 作成する試液の一覧

2. 測定(2日目)

0. サンプルが溶けているところを確認する。溶けていなければ翌日測定。

まったく解けた様子がない場合は強酸性溶液を塩酸等に変更する。

1. プラズマを点灯させる

① ドラフトファンを赤いボタンを押し始動する。

② クーラー上面にあるプラズマスイッチを ON にする。

③ Ar ガスを 0.4 MPa 程度流す(1回の測定でポンベ 1/3 使うので残量をかためておく)。

④ ICP 測定用の PC 上でアプリケーション『ICPS-7500』を開く。

⑤ ICPS-7500 上で、「装置」→「プラズマ点灯」→「標準モード+真空ポンプ ON」にチェック→「スタート」をクリック。

※プラズマが点灯しない場合は Ar ガスフローを少し強くする。

⑥ プラズマが点灯したことが確認できたら(プラズマ窓口が明るくなる)、Ar ガスを **0.35MPa** に下げる。

⑦ 30 分待機 (暖機運転)。

2. 測定用のカードを作成する

① 「分析」→「分析」→「新しいカードを作る」にチェック→「OK」をクリック。

② 新規カード名、分析名称を決める (サンプル名がお勧め)。担当者に測定者の名前を入れる。

③ 分析手順タブ→「検量線法」にチェック(検量線試料を今まで試したことのないイオンで測定する時は「定性分析 2」にもチェック)→「OK」をクリック。

(標準液の波長テーブルがあるかどうかはファイルを必ず CHECK するように)

3. 波長較正を行う

① 「装置」→「波長較正」→「スタート」をクリック。

(空気中の元素で較正する。Ar 雰囲気下なので較正元素に Ar が含まれる。)

② 終了したら「OK」をクリック。

4. 定性分析 2 (定性分析 2 を行わない場合は 5. 検量線法へ)

※ここでは波長テーブルを作成することを目的として書いてあるので注意すること。

4-1. 元素・波長選択を行う

① 「条件」→「元素・波長選択」→元素選択タブで全元素を選択→波長選択タブに移り「全元素 3 波長」をクリック→「OK」をクリック。

4-2. 測定を行う

ウィンドウ中の「測定」をクリック→試料名(例：Ge)を記入する→測定するメスフラスを給水口にセット→「スタート」をクリック(測定が始まる)。

5. 検量線法

検量線法が選択されていない場合は、ウィンドウ中の「検量線法」をクリック、または「手法」→「検量線法」を選択。

5-1. 元素・波長選択を行う

「条件」→「元素・波長選択」→元素選択タブで測定する元素を選択→波長選択タブに移り「全元素 1 波長」をクリック→測定する元素をクリックし、波長を選択する(説明書の波長テーブルを参考に調べる。他の元素の励起が近くにある場合はその波長は避け、なるべく強度が大きい、バックグラウンドが小さいものを選ぶ。)→「OK」をクリック。

5-2. Blank, 検量線試料を登録する

- ① 「条件」→「検量線試料登録」→テーブルに Blank、検量線試料の名前を記入する(例：bank, no1, no2, no3, no4)。
- ② 作成した検量線試料の濃度(事前計算で決定した濃度(ppm))を記入し、「OK」をクリック。

5-3. ICP 測定を行う

- ① ウィンドウ中の「測定」をクリック→「ATT 試料(最も濃度の大きい検量線試料)」、
「検量線試料」を選択→「OK」をクリック。

※ATT 試料は測定における強度の最大値を決めるもので、サンプルの測定でそれ以上の強度が出た場合はサチュレートしてしまうので注意。

- ② 試料名(例：sample)を記入する(測定回数は目安として 3 にする)→「測定」をクリック。
- ③ ATT 試料を選択→測定するメスフラスコを給水口にセット→「スタート」をクリック(測定が始まる)。

※測定は ATT 試料、Blank、検量線試料、サンプル液の順に行う。

- ④ 2 分ほど待機する。
- ⑤ 測定が終了すれば測定対象のそれぞれの元素のシグナル強度が示されたテーブルが印刷される。
- ⑥ Blank、検量線試料 no1, no2, no3, no4、サンプル液についても③～⑤と同様の手順を行う。
- ⑦ サンプル液の濃度は図 2 の原理に従い決定される。サンプル液の測定が終わればサンプルの濃度 (ppm) 示されたテーブルが印刷される。

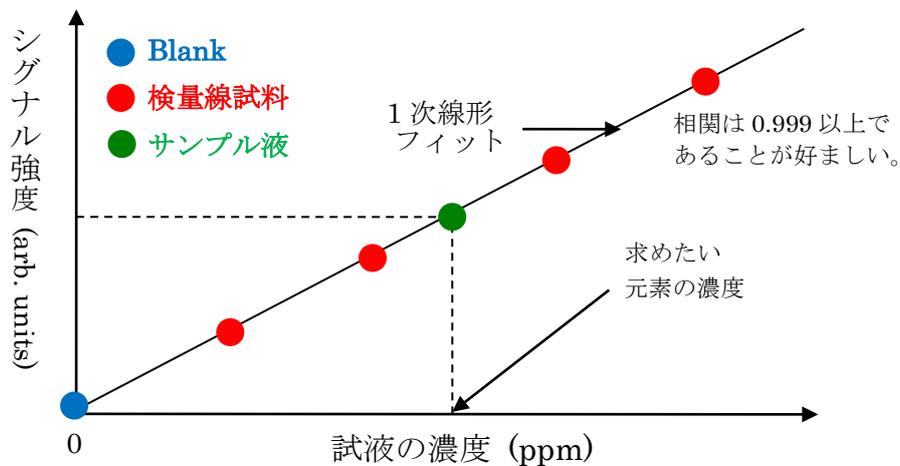


図2 ICP測定による濃度決定法

6. 組成比の決定

- ① 上記の手順⑦で得られた濃度は単位が ppm=mg/kg であるので組成比ではない。最終的な組成比は原子量で割って決定する。
- ② 得られた組成比が適当であることを確認。ドーブ物である場合はそのドーブ濃度を決定する。

例1：AB₂C₄と言った組成の物質を合成した場合

組成比は

$$(A \text{ の mol 濃度}) : (B \text{ の mol 濃度}) : (C \text{ の mol 濃度}) \sim 1 : 2 : 4$$

となるはずである。値が上記のように適当な値であることを確認する。

例2：ドーブ物の場合

AB_{1-x}C_xと言った組成の物質を合成した場合、ドーブ濃度は

$$(B \text{ の mol 濃度}) : (C \text{ の mol 濃度}) = 1-x : x$$

$$(B \text{ の mol 濃度}) / (C \text{ の mol 濃度}) = 1-x / x$$

$$\therefore (\text{ドーブ濃度})_x = (C \text{ の mol 濃度}) / \{(B \text{ の mol 濃度}) + (C \text{ の mol 濃度})\}$$

となる。組成比は

$$(A \text{ の mol 濃度}) : (B \text{ の mol 濃度}) : (C \text{ の mol 濃度}) \sim 1 : 1-x : x$$

となるはずである。値が上記のように適当な値であることを確認する。

又、適当に合成が成された場合は

$$(B \text{ の mol 濃度}) + (C \text{ の mol 濃度}) : (A \text{ の mol 濃度}) \sim 1 : 1$$

となるはずである。値が上記のように適当な値であることを確認する。値が大きく異なる場合は、合成中に元素が蒸発したと考えられる。

4. 測定終了後

1. プラズマを切る
 - ① PC上で「装置」→「プラズマ消灯」→「プラズマ OFF」をチェック→「スタート」をクリック。
 - ② Ar ガスを止める。
 - ③ ICP上のプラズマスイッチを OFF。
 - ④ ドラフトの FAN を OFF。
 - ⑤ クーラー2台をそれぞれ OFF。
 - ⑥ ICP裏のブレーカーを落とす。
 - ⑦ ICP表の「PUMP OFF」を押し、ブレーカーを落とす。

2. アプリケーションを終了(「装置」→「終了」をクリック)。PCをシャットダウン。

3. 使用したメスフラスコを洗浄する(水道水→純水→超純水の順で洗浄する)。廃液は水道蛇口下の棚にある廃液入れに入れる。
洗浄したものは乾燥装置に入れておく。

付録

事前計算の例

ここでは、CuFe_{1-x}Ga_xO₂の計算例を示す。
これよりサンプル液の濃度の目安を決定する

イオン	原子量
Cu	63.546
Fe	55.845
Ga	69.723
O	15.9994

Cu

ドーブ量	分子量	5mg当たりの Cuの物質質量(mol)	5mg当たりの Cuの質量(mg)	5mgを100mlに 希釈した時のppm(mg/l)
0.013	151.5702	3.2988E-05	2.096256195	20.96256195
0.018	151.6396	3.29729E-05	2.095296952	20.95296952
0.023	151.709	3.29578E-05	2.094338586	20.94338586
0.028	151.7784	3.29428E-05	2.093381097	20.93381097

Fe

ドーブ量	分子量	5mg当たりの Cuの物質質量(mol)	5mg当たりの Cuの質量(mg)	5mgを100mlに 希釈した時のppm(mg/l)
0.013	151.5702	3.25592E-05	1.818266714	18.18266714
0.018	151.6396	3.23794E-05	1.808227816	18.08227816
0.023	151.709	3.21998E-05	1.798198102	17.98198102
0.028	151.7784	3.20204E-05	1.788177558	17.88177558

Ga

ドーブ量	分子量	5mg当たりの Cuの物質質量(mol)	5mg当たりの Cuの質量(mg)	5mgを100mlに 希釈した時のppm(mg/l)
0.013	151.5702	4.28844E-07	0.029900301	0.299003009
0.018	151.6396	5.93512E-07	0.041381472	0.413814718
0.023	151.709	7.5803E-07	0.05285214	0.528521401
0.028	151.7784	9.22397E-07	0.06431232	0.6431232

O*2

ドーブ量	分子量	5mg当たりの Cuの物質質量(mol)	5mg当たりの Cuの質量(mg)	5mgを100mlに 希釈した時のppm(mg/l)
0.013	151.5702	6.5976E-05	1.05557679	10.5557679
0.018	151.6396	6.59458E-05	1.05509376	10.5509376
0.023	151.709	6.59157E-05	1.054611172	10.54611172
0.028	151.7784	6.58855E-05	1.054129025	10.54129025

表 1-、Excel シート『サンプル液』

上記の表はダブルクリックすると Excel ファイルとして使える。参考に使うと良い。

ここでは、CuFe_{1-x}Ga_xO₂の計算例を示す。ここでは比較液の濃度を決定している標準液の濃度は製品ごとに異なる。標準液のラベルより参考にするように。

	標準液の濃度(ppm)
Cu	1002
Fe	1003
Ga	1000
O	-

Cu

目標とする比較液の濃度(ppm)	目標とする標準液の量(ml)	実際入れる標準液の量(ml)	実際の検量線試料の濃度(ppm)
10	0.998003992	1	10.02
20	1.996007984	2	20.04
30	2.994011976	3	30.06
40	3.992015968	4	40.08

Fe

目標とする比較液の濃度(ppm)	目標とする標準液の量(ml)	実際入れる標準液の量(ml)	実際の検量線試料の濃度(ppm)
8	0.797607178	0.8	8.024
16	1.595214357	1.6	16.048
24	2.392821535	2.4	24.072
32	3.190428714	3.2	32.096

Ga

目標とする比較液の濃度(ppm)	目標とする標準液の量(ml)	実際入れる標準液の量(ml)	実際の検量線試料の濃度(ppm)
0.05	0.005	0.005	0.05
0.2	0.02	0.02	0.2
0.4	0.04	0.04	0.4
0.6	0.06	0.06	0.6

表 1-2、Excel シート『検量線試料』

上記の表はダブルクリックすると Excel ファイルとして使える。参考に使うと良い