テクニカルレター

誘導結合プラズマ発光分析法によるニッケル-パラジウム-リン合金の定量

檀崎 祐悦^{®1}, 我妻 和明¹

Determination of Ni-Pd-P alloys by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

Yûetsu DANZAKI¹ and Kazuaki WAGATSUMA¹

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

(Received 2 June 2003, Accepted 9 October 2003)

For the precise quantification of Ni-Pd-P alloys by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, non-spectral interferences of K should be corrected because the standard solution for P is usually prepared by using KH_2PO_4 . An analytical method is suggested to correct the influence of K; after dissolution of the sample in $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, a standard solution of K is added to the sample solution so that the amount of K can be controlled to be the same as in the P standard solution with an error of ± 1 mg.

Keywords: Ni-Pd-P alloys; $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ dissolution; influence of K; ICP-OES.

1 緒 言

合金試料を誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) で分析する場合, その構成元素の種類に応じて適切な酸で試料を溶液化してから測定を行う. 例えば, Cu-P や Ni-P 合金を $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ により¹⁾²⁾, Ag-P 合金を HNO_3 により溶解する¹⁾. 合金の組成分析では, 微量分析の場合と異なり比較的高濃度の標準溶液を用いるため, 標準液の調製に用いた試薬に含まれる共存元素に起因する予期せぬ干渉を受けることがある. 例えば, P の標準溶液は, 精度を確保するため, 通常 KH_2PO_4 を 110°C で恒量として蒸留水で溶解して調製するが, 必然的に K が高濃度で共存することとなる³⁾. このため ICP-OES で測定するときは, K のイオン化干渉を受ける可能性がある. それゆえに, Ni-Pd-P 合金を $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ で溶解して試料調製を行う場合, 試料溶液中の共存元素量を考慮して, 単一元素の検量線用溶液, 分光干渉率測定用の溶液, 及び試料溶液の組成に類似した非分光干渉率測定用の混合溶液中の HNO_3 , HCl 及び K の

濃度を試料溶液と同じにして ICP-OES で測定することが必要と考えられる. 本研究の目的は P 標準液に含まれる K のイオン化干渉を明らかにし, これを補正する方法を提示することである.

2 実 験

2.1 装置, 試薬及び溶液

使用した日立 P-5200 ICP 発光分光分析装置, 及びその操作条件を Table 1 に示す. 測定波長は, 実験により求めた各元素の分光干渉率のデータ⁴⁾⁵⁾から干渉が少なく, かつ感度の高いものを選んだ.

試薬は市販の標準試薬 {Ni (99.999%), Pd (99.99%), Y_2O_3 (99.9%), KH_2PO_4 (特級)} 及び分析用試薬 { HNO_3 (1 級), HCl (1 級), KCl (特級), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (特級)} を使用した.

混酸 ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$): HNO_3 500 ml, HCl 500 ml と蒸留水 1000 ml をメスフラスコに入れて混合した.

Ni 標準溶液 (2.40 mg/ml): 金属 Ni 240 mg をビーカーに量り取り HNO_3 (1+1) 20 ml で溶解して, HCl (1+1)

¹ 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Table 1 Instruments and operating conditions

ICP source		Hitachi P-5200 ICP emission analysis system	
Plasma operating power		1.0 kW	
Frequency		27.12 MHz	
Argon flow rates			
Outer gas		12 l/min	
Intermediate gas		0.5 l/min	
Carrier gas		0.5 l/min	
Spectrometer			
Type		Vertical dualmonochromator	
Mounting		Czerny-Turner type	
Focal distance		750 mm	
		Spectrometer 1	Spectrometer 2
Grating		3600 grooves/mm	1200 grooves/mm
Slit width		30 μ m	30 μ m
Slit height		10 mm	10 mm
Reciprocal linear dispersion			
(1-st order)		0.29 nm/mm	1.06 nm/mm
Observation height		15 mm above load coil	
Optical path		in air	
Photomultiplier voltage		350 ~ 750 V	
fixed-wavelength mode		integration time: 3 s $\times$ 3 times	
Spectral line used/nm			
(Spectrometer 1: measured element lines; Spectrometer 2: internal standard line)			
P(I) 213.618	Ni(II) 231.604	Pd(I) 340.458	Y(II) 371.030 (internal standard line)

20 ml を加え、メスフラスコに入れて蒸留水で 100 ml に希釈した。

Pd 標準溶液 (4.00 mg/ml): 金属 Pd 400 mg をビーカーに量り取り混酸 40 ml で溶解し、メスフラスコに入れて蒸留水で 100 ml に希釈した。

P 標準溶液 (0.600 mg/ml): 110℃ で恒量とした KH_2PO_4 264 mg をビーカーに量り取り蒸留水で溶解し、メスフラスコに入れて蒸留水で 100 ml に希釈した。

K 標準溶液 (0.758 mg/ml): KCl 722 mg をビーカーに量り取り蒸留水で溶解し、メスフラスコに入れて蒸留水で 500 ml に希釈した。

Y 内標準溶液 (1.00 mg/ml): Y_2O_3 1.27 g をビーカーに量り取り HNO_3 (1+3) 100 ml で溶解し、メスフラスコに入れて蒸留水で 1000 ml に希釈した。

2.2 Ni-Pd-P 合金の定量

試料 60 mg をビーカーに量り取り混酸 25 ml で溶解し、メスフラスコに入れて K 標準溶液を 10 ml と Y 内標準溶液 10 ml をそれぞれ分取して加え、蒸留水で 100 ml に希釈して、ICP-OES で測定した。ここで K 標準溶液を添加する理由は、試料溶液と標準溶液中の K 濃度を一致させることにより、イオン化干渉を補正するためである。

単一元素の検量線用溶液、分光干渉率測定用の溶液、及び試料溶液の組成に類似した非分光干渉率測定用の混合溶液は、各標準溶液より分取して、Y 内標準溶液 10 ml を加え、混酸及び K の濃度を、試料溶液の濃度と同じにして調製した。

Fig. 1 Variations in the emission intensity of Ni(II) 231.604, Ni(I) 352.454 and Y(II) 371.030 nm (upper) and in the intensity ratio of the Ni lines to the Y line (lower) as a function of the amounts of K added

Fig. 2 Variations in the emission intensity of Pd(II) 248.892, Pd(I) 340.468 and Y(II) 371.030 nm (upper) and in the intensity ratio of the Pd lines to the Y line (lower) as a function of the amounts of K added

Fig. 3 Variations in the emission intensity of P(I) 213.618 and Y(II) 371.030 nm (upper) and in the intensity ratio of the P line to the Y line (lower) as a function of the amounts of K added

3 結果と考察

P 標準溶液は通常 KH_2PO_4 を使用して調製する。これは K が化学量論的に安定なリン酸塩化合物を作り、 110°C の加熱で無水形となるからである。しかし、 KH_2PO_4 には K が含まれているので、ICP-OES で測定するときには、K の他の元素に対するイオン化干渉が分析誤差を与えることが懸念される。K が共存することにより他の元素の発光強度に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 1～3 に示す。P に対する K の影響を調べる場合の P (1 mg/ml) 標準液は、K を含まない $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ から調製した。この P 標準液と 2・1 に記した Ni 及び Pd の各標準液を 10 ml ずつ分取してメスフラスコに入れ、また混酸 25 ml になるようにし、これに K を 0～1000 mg の範囲で変化させるように KCl 試薬を加え、更に Y 内標準溶液 (1 mg/ml) 10 ml を加え、蒸留水で 100 ml に希釈した。これらの溶液を ICP-OES で測定して発光強度と Y(II) 371.030 nm による強度比を測定した。K の量が増えるに従って、Y 内標準線に対する強度比は一般に減少することが分かる。これは K 添加における分析線と内標準線の分光特性が異なるために起こるもので

あり、その原因は非分光干渉によるものと考えられる。非分光干渉は物理干渉 (噴霧効率の変化)・化学干渉 (溶質の蒸発と解離干渉による測定原子濃度の変化)・イオン化干渉及び励起干渉 (励起原子数の変化) に分けられているが⁶⁾、特に K によるイオン化干渉の寄与が最も大きいと考えられる。Y(II) 371.030 nm による強度比をみると、Ni, Pd 及び P はそれぞれ K 0 mg に対して K 10 mg の場合 0.4～1.2%, K 50 mg の場合 2.5～3.6% の非分光干渉の寄与がある。それゆえに、K の非分光干渉を実験的に補正するためには、試料溶液、検量線用溶液、及び分光干渉率と非分光干渉率測定用の溶液に含まれる K 量を ± 1 mg の精度で一致させる必要があることが分かる。

Table 2 に Ni-Pd-P 合金について、逐次補正法^{7,8)}により計算した分析結果を示した。逐次補正法とは、測定値の経時変化、標準試薬中の不純物、分光干渉、非分光干渉及び空試験値の補正を順次行う方法である。3 成分の合計が 99.76～99.86% と、ほぼ 100% に近い値となっており、K 量を ± 1 mg でマッチングさせる本補正法の有効性が確認できた。

Table 2 Analytical results for Ni-Pd-P alloys

Sample	Analytical results (mass%, $n = 3$, average value $\pm$ standard deviation)			
	Ni	Pd	P	total
Ni-Pd-P alloy A	32.58 ± 0.04	59.04 ± 0.07	8.24 ± 0.03	99.86 ± 0.09
Ni-Pd-P alloy B	32.62 ± 0.05	59.15 ± 0.08	8.00 ± 0.08	99.76 ± 0.12
Ni-Pd-P alloy C	32.55 ± 0.02	58.81 ± 0.01	8.46 ± 0.04	99.81 ± 0.05

文 献

- 1) Yu. F. Shkaravskii, K. A. Lynchak, V. B. Chernogorenko: *Zavod. Lab.*, **49** (2), 1 (1983).
- 2) Yu. F. Shkaravskii, K. A. Lynchak, V. B. Chernogorenko, L. I. Boiko, Sh. B. Tasybaeva: *Zavod. Lab.*, **56** (9), 21 (1990).
- 3) T. Tanaka, K. Sakai, A. Mizuike: *Anal. Sci.*, **12**, 149 (1996).
- 4) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 410 (1998).
- 5) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **364**, 549 (1999).
- 6) H. Shao, M. Shou: *Yankuang Ceshi*, **6**, 163 (1987).
- 7) Y. Danzaki, K. Wagatsuma, T. Syoji, K. Yoshimi: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **369**, 184 (2001).
- 8) 檀崎祐悦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 613 (2002).