

ICP 発光分光分析法による臭素の分析

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

プラスチック部材などの含有臭素を定量するため、試料前処理法を含め、ICP発光分析法による臭素分析を検討した。フラスコ燃焼法など酸素気流中での燃焼分解法を用い、生じた亜硝酸や酸素酸イオンを還元した後、真空紫外域発光波長の測定により臭素を良好に定量することができた。また、加圧酸分解法などの適用での課題を明らかにした。

キーワード：臭素分析，ICP 発光分析，試料処理，フラスコ燃焼法，酸分解法

1 はじめに

臭素化合物は、染料、難燃材等工業材料として使用され、最近では EU の特定有害物質使用禁止 (RoHS) 指令などにより、部材中の特定臭素化合物の分析が行われている。

ICP 発光分析法による臭素の分析は、測定波長が真空紫外域であるため、感度、装置仕様などの課題があり、一般的な分析法として汎用されていなかった。そこで、前処理法を含め、真空紫外域での波長測定が容易にできる ICP 発光分析装置を使用した臭素の分析法を検討した。

2 実験方法

2. 1 酸濃度等による影響実験

硝酸、塩酸、硫酸、混酸等及び水酸化ナトリウム水溶液において、臭素の発光強度を測定した。また、高濃度硝酸における塩酸または塩化物イオンの添加による影響とその対応実験を行った。分析装置にはリガク製の発光分析装置 CIROS Mark II を使用した。

2. 2 共存イオン、共存物質による影響実験

主に 0.2mol L⁻¹ 硝酸溶液中において、鉄(III)、銅、アルカリイオンなど 18 元素とクロム酸、ホウ酸、亜硝酸及び酢酸などの共存物質による発光強度の変化を調べた。

2. 3 実際試料の分解前処理と臭素の定量分析

標準試料 BCR などの実試料について、酸素フラスコ燃焼法、マイクロウェーブ(MW) 法、加圧酸分解法による前処理を行い、ICP 発光分析法 (ICP-OES) により臭素を測定した。

フラスコ燃焼法は、試料約 30~60mg を 1 L フラスコ内で燃焼し 1 mol L⁻¹ 硝酸 12ml に吸収して分析した。また、1mol L⁻¹ NaOH 1 滴を添加した水 12ml の吸収液をイオンクロマトグラフ(IC)分析でも分析した。MW 法など酸分解法では、試料約 100~200mg を硝酸 5~8ml で分解処理した。

3 結果および考察

3. 1 酸、アルカリの濃度による影響

本装置による臭素 (以下 Br とする) 分析では、主に推奨波長 154.065nm で測定した。この波長では試料導入なし

や純水のみでも小さなブランクピークが存在し、空試験溶液での酸の種類、濃度により物理干渉等に違いが見られた。

酸濃度による Br 標準液の発光強度変化を図 1 に示す。

0.2mol L⁻¹ 硝酸での臭素の発光強度を 100%とした時、0.2 mol L⁻¹ より希薄な溶液や水希釈液中では、発光強度は相対的に高く、溶液濃度の上昇により各々の発光強度は低下した。

硝酸では 4mol L⁻¹ 溶液で発光強度は約 80%に低下したが、5mol L⁻¹ 硝酸以上になると 100%を越え、経時とともに 140%以上となる現象を示した。

塩酸では図 1 に示すように、濃度上昇に伴う発光強度の低下割合はやや小さかった。また、硝酸と塩酸の混酸の場合、同じ硝酸濃度の場合に比べ低下は小さかった。

一方、硫酸では 0.5mol L⁻¹ 硫酸で 83%、2.5mol L⁻¹ では 56%まで低下し、物理干渉の影響が大きく現れた。

また、硝酸に過塩素酸を 1mol L⁻¹ 添加した混酸では発光強度に影響はなかったが、リン酸 0.5mol L⁻¹ 添加では分光干渉が現れ、定量にはバックグラウンド(BG) 補正が必要であった。

次に、水酸化ナトリウム溶液においては、物理干渉と予想される低下はあるが、0.02mol L⁻¹ 水溶液で 117%、0.1 mol L⁻¹ で 112%、0.5mol L⁻¹ では 101%の高い値を示した。

さらに、3mol L⁻¹ 以上の高濃度硝酸に塩酸または塩化物イオンを添加した場合の発光強度変化と還元剤として包水ヒドラジン溶液を添加した結果を表 1 に示す。

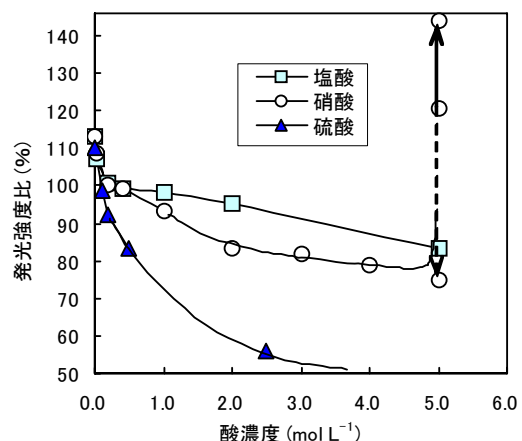


図 1 酸濃度による Br 発光強度の変化 (Br10 μ g/ml)

強度は 100%を越え 5mol L⁻¹ 硝酸では 1.0×10³%以上となった。これは強力な酸化剤となるニトロソニウムイオン、塩化ニトリル (+N=O Cl⁻) の発生により臭素の酸素酸イオンが生じ、試料の噴霧エアロゾル発生とプラズマへの導入時に分子状の臭素が効率よく発生気化すると予想された。

この酸化物質の妨害除去剤として、包水ヒドラジン、シュウ酸、アスコルビン酸の添加を検討した結果、十分な還元効果と定量を妨害しないものとして、包水ヒドラジンが好適で、臭素の回収率はほぼ 100%になることが分かった。そのため、酸素フラスコ燃焼分解法では、その吸収液に包水ヒドラジンを添加することとしている。

3.2 共存イオン、共存物質による影響

表 2、表 3 に示すように、添加した 18 成分・元素やクロム酸、酢酸などの共存による Br 定量への影響はほとんどなかった。Cu, Sn, Sb や高濃度リン酸の共存では測定波長に分光干渉等があり、定量には別波長の選択や BG 補正が必要であった。また、多量の Fe(III)共存はやや高値を示したが、ヒドラジン添加により良好に定量することができた。

一方、亜硝酸塩の共存の影響は 0.2mol L⁻¹ 硝酸への 0.04% の少量添加では Br 定量に影響はなかったが、1mol L⁻¹ 以上の硝酸では高濃度硝酸の場合と同様、非常に高い値を示した。しかし、ヒドラジン添加により妨害を除去することができた。

3.3 実試料の分解前処理と臭素分析の結果

標準試料 BCR をフラスコ燃焼法で前処理した場合の IC 分析と ICP-OES 分析による臭素分析結果を表 4 に示す。

両分析値はほぼ一致するが、認証値に比べやや低い値を示し、ICP-OES 法でのバラツキが大きい傾向を示した。

MW 分解法の場合、さらに大きなバラツキを示し、加圧酸分解法で亜硝酸の揮散処理では、回収率 15~52%となり、臭素発生による妨害と揮散などによる損失があった。

酸分解法による有機物中の Br 分析では、生じた亜硝酸が妨害するため、この還元除去に多量のヒドラジン溶液を添加することになり、Br 定量は可能であるが、硝酸濃度等を変化させ、分析値とそのバラツキに影響を及ぼした。

4 おわりに

有機物中の臭素分析として、一般的には、従来から実施されているフラスコ燃焼法など酸素気流中での燃焼分解法を用い、生じた亜硝酸や酸素酸イオンを還元処理した後、ICP 発光分析法で臭素を良好に定量分析することができた。

また、マイクロウェーブ分解法や加圧酸分解法などの酸分解法を用いる場合は、濃硝酸分解で生じた亜硝酸の除去と酸濃度の調整、及び分解操作に伴う臭素の揮散、損失を極力少なくするなどの検討が必要であることが分かった。

表 1. 高濃度硝酸への塩化物イオン添加による影響と還元剤の効果

硝酸濃度 (mol L ⁻¹)	塩化物イオン濃度 (mol L ⁻¹)	発光強度比 (%)	
		還元剤なし	ヒドラジン添加 ^{*1}
3.0	0.1 / HCl	82	—
3.5	0.1 / HCl	1.4×10 ²	81
4.0	0.1 / HCl	2.7×10 ²	79
4.5	0.02/HCl	3.3×10 ²	—
5.0	0.01/ HCl	>1.0×10 ³	74
5.0	0.02/NaCl	>1.0×10 ³	74
5.0	0.2 / HCl	>1.0×10 ³	80

*1 : 4%包水ヒドラジン溶液 0.3ml 添加/50ml 試験溶液

表 2. 0.2M 硝酸溶液中における共存イオンの影響 (Br 濃度 10µg/ml, 0.2mol L⁻¹ 硝酸中の発光強度との比)

成分・元素	添加濃度 (µg/ml)	発光強度比 (%)	成分・元素	添加濃度 (µg/ml)	発光強度比 (%)	成分・元素	添加濃度 (µg/ml)	発光強度比 (%)
NaCl	1,000	100.5	Fe(III)	40-500	100.7-102.2	Ti	200	83.4 ^{*4}
	4,000	99.5			2,500	108.6	Ba	100
Mg	500	101.1		2,500	98.8 ^{*1}	Pt		100
Ca	500	99.8	Cu	40-500	101.6-103.2 ^{*2}		Sn	100
	2,500	100.5			2,500	98.8 ^{*3}		0.1mol L ⁻¹ HCl
K	631	101.1	Zn	200	98.7	Sb	100	104.3 ^{*3,4}
P	500		Mn	200	99.7		0.3mol L ⁻¹ HCl	
Al	40-500	101.0-101.9	Pb	100	100.4	Sb	100	104.3 ^{*3,4}
Ni	500	99.9	V	100	102.4		0.25mol L ⁻¹ HCl	

*1 : ヒドラジン添加試験溶液 *2 : 測定波長 153.174nm *3 : BG 補正あり *4 : 物理干渉の影響

表 3. クロム酸、リン酸、酢酸等の添加による影響

酸濃度	添加成分	添加濃度	発光強度比(%)
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	Cr (VI)	200µg/ml	101.5
0.8mol L ⁻¹ HNO ₃		10µg/ml	92.2 ^{*4}
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	リン酸	0.5mol L ⁻¹	BL 補正 ^{*5} , 定量可
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	酢酸	0.20mol L ⁻¹	99.5
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	シュウ酸	0.10%	100.6
1.0mol L ⁻¹ HCl	ホウ酸	0.20%	95.8 ^{*4}

*4 : 物理干渉の影響 *5 : 分光干渉有

表 4. 標準試料 BCR の分解前処理法と Br 分析結果

項目	Br 分析値 µg/g		
	前処理法	フラスコ燃焼法	MW 分解法
試料	IC 分析	ICP-OES 法	ICP-OES 法
BCR 680	794±8	805±23	811±50
Br: 808±19µg/g	n=3	n=5	n=3
BCR 681	91±6	91±11	—
Br: 98±5µg/g	n=6	n=4	—