

第 8 章 物性測定法 [解答]

問 72 元素分析法 [解答]

問題 1

炭素：熱分解により生じた二酸化炭素を定量する。

水素：熱分解により生じた水を定量する。

窒素：熱分解により生じた窒素酸化物を窒素へ還元して定量する。

酸素：熱分解により生じた酸素を炭素触媒下、一酸化炭素へ変換し定量する。

硫黄：熱分解により生じた二酸化硫黄を定量する。

酸素以外の 4 つの元素は同時定量が可能である。

問題 2 GFAAS は対象元素を原子化して、原子の光吸収から元素濃度を定量する原子吸光分析に分類される。Joule 熱による電気的な加熱により原子化を行う際、この際黒鉛舟が一般的に用いられる。化学フレームを用いた原子化との違いは、昇温プログラムにより段階的に加熱することができる点にあり、試料の乾燥・灰化の過程で分析に干渉する物質を排除することができる利点がある。

ICP-MS は誘導結合プラズマ（一般にアルゴンプラズマが用いられる）中でイオン化された原子を質量分析装置で分離し、定量する分析法である。多くの無機元素の定量においては最も高感度な分析手法である。例えば、Co の検出限界は GFAAS では 10 ng mL^{-1} であるが、ICP-MS では $0.0005 \text{ ng mL}^{-1}$ に達する。一方で、高感度であるために、他の原子スペクトル分析法では問題にならない濃度の不純物に注意する必要がある。

問題 3 原子発光分析法では、試料を部分的に原子化かつ熱励起を行い、観測される原子発光スペクトルから原子の定量を行う。炎光分析と ICP-AES では、原子化した試料を熱励起する熱力学的温度に大きな差がある。炎光分析に用いられる化学フレームはせいぜい 3000 K であるのに対し、誘導結合プラズマ(ICP)は 6000 K に達する。原子がとるエネルギー状態は Maxwell-Boltzmann 分布に従い、励起された原子の存在確率は高温であるほど高い。スペクトル強度および測定感度は励起された原子の存在確率に比例するため、熱力学的温度の高い ICP-AES の方が幅広い原子の定量に適用可能である。

炎光分析は熱励起されやすいアルカリ金属やアルカリ土類金属の定量に適しているが、試料が原子化に至らず分子発光が見られる場合も多い。一方で、ICP-AES でほとんど全ての元素に適用することができる。

解説

原子発光分析法は発光スペクトルを解析するために、多元素を同時に解析することが可能である。一方、原子吸光分析では、対象とする元素の原子発光を単波長の光源として利用するため、多元素同時解析は不可能である。しかし、スペクトル強度が基底状態の原子の存在確率に比例するため、一般的に原子発光分析と比べて適用可能な原子の幅は広い。