

ファーンネス法におけるマトリックスモディファイア

Matrix Modifier of furnace AA

原子吸光分析ではしばしばマトリックスモディファイアが用いられます。マトリックスモディファイアは干渉抑制剤や化学修飾剤などとも呼ばれており、添加するこ

とによって感度のアップや再現性の向上など、いろいろな効果のある試薬の総称です。今回、ファーンネス法で使用されるモディファイアについて紹介します。

干渉について

Interference

原子吸光分析で留意しなければならない問題の一つに干渉があります。干渉は、測定の際に試料中の共存物によって生じる妨害と言い換えることができます。原子吸光分析は、あらかじめ既知濃度のスタンダードで検量線を作成し、この検量線を用いて濃度未知のサンプルを測定する相対的な分析法と言えます。このことからスタンダードとサンプルとで、その成分に違いがあった場合、実際の濃度とは異なる分析値が得られてしまうことがあります。この現象を広く干渉と呼んでいます。代表的な干渉は以下のとおりです。

物理干渉

スタンダードとサンプルの粘性の違いによる妨害

分光干渉（バックグラウンド）

サンプル中に共存する分子の吸収や散乱による妨害

化学干渉

サンプル中の共存物と測定元素との結合による妨害

イオン化干渉

原子/イオンの平衡状態の違いによる妨害

マトリックスモディファイアについて

Matrix modifier

原子吸光分析では、測定の前に、波長やランプ電流値など設定しなければならない項目がいくつかありますが、これらの項目の中で、實際上、測定結果の良し悪しに直接的に影響するものは限られます。ファーンネス法の場合、使用するグラファイトチューブの種類と加熱条件が、これに該当します。これらを変更しながらできるだけ干渉の小さい条件を見つけていくことが、測定結果の質の向上には欠かせない作業となるわけです。しかし、これらの測定機器側の条件変更だけでは対処しきれないサンプルもあり、そのような場面で有効な手段としてマトリックスモディファイアがあります。以下にマトリックスモディファイアの効果について示します。

妨害成分のマスキング

妨害成分の除去

測定元素の揮散抑制

は主にフレイム法で利用される効果です。フレイム中に存在する共存成分を測定元素に対して妨害しないような形態に変えることで干渉を除去します。

ファーンネス法では、の効果が利用されます。ファーンネス法においてサンプルは乾燥・灰化を経て原子化されます。灰化は、妨害成分を除去するためのステージですので、その意味では高温に設定すればするほど、その目的には合致します。しかし、高温にすることで妨害成分ばかりでなく測定元素自体が揮散する危険性が生じます。これは特にAs, Cd, Pbといった低融点元素で顕著となります。低融点元素は揮散しやすいため、高い灰化温度設定では感度の低下や再現性の悪化を招きます。逆に、測定元素を揮散させないような温度設定では、妨害成分の除去も不十分となるため、結果として原子化時に干渉を引き起こしてしまいます。以上のことからファーンネス法における干渉を抑制するための2つの考え方が生まれました。一つはの、サンプル中の妨害成分をより揮散しやすい状態に変化させれば、灰化温度が低くても除去が容易になるだろうという考え方です。もう一つがの、測定元素自体を揮散しにくい状態に変化させれば、灰化温度を高く設定することができ、結果として妨害成分の除去が容易になるだろうという考え方です。で用いられるモディファイアは昇華剤とも呼ばれています。ファーンネス法において、塩化ナトリウムはバックグラウンドの原因物質であるとともに測定元素と反応し低沸点の塩化物を生成します。妨害物質である塩化ナトリウムを除去するために例えば、硝酸アンモニウムが用いられます。塩化ナトリウムは硝酸アンモニウムと反応して、塩化アンモニウムと硝酸ナトリウムになりますが、これらは低温で揮散するため容易に除去することができます。で用いられるモディファイアは安定剤とも呼ばれています。測定元素を揮散しにくい状態にする方法には合金化が挙げられます。合金化を目的として使用されるモディファイアに白金族があります。パラジウムなどの白金族は触媒として広く用いられていますが、この性質を利用し、ファーンネス法では測定元素を合金化する目的で添加します。

Table 1にファーンズ法で用いられる代表的なマトリックスモディファイアの一覧を示します。また、モディファイア添加の効果の一例としてCdにPdを添加(Cd2ppb+Pd100ppm)

した場合と無添加(Cd2ppbのみ)の場合でのピークプロファイルの比較をFig.1に示します。

Table 1 マトリックスモディファイア一覧
List of matrix modifier

Ag	アスコルビン酸, Cu, Mg + Pd, Pd	Mg	硝酸アンモニウム
Al	硝酸アンモニウム, 硝酸Mg, Mg + Pd, 硫酸	Mn	硝酸アンモニウム, アスコルビン酸, 硝酸Mg, Mg + Pd
As	Cu, 硝酸Mg, Mg + Ni, Mg + Pd, Ni, Pd, Rh	Mo	アスコルビン酸, Ca, 硝酸Mg, Pd
Au	Mg + Pd, Pd	Ni	硝酸アンモニウム, 硝酸Mg, リン酸アンモニウム
B	塩化Ca, Ca + Mg, 硝酸Mg	Pb	硝酸アンモニウム, 硝酸Mg, Mg + Pd, Pd, リン酸アンモニウム
Be	硝酸Mg	Pd	硝酸Mg
Bi	アンモニア, Cu, Mg + Pd, Ni, Pd	Sb	Mg + Pd, Ni, Pd
Cd	硝酸アンモニウム, アスコルビン酸, Pd, リン酸アンモニウム	Se	硝酸Mg, Mg + Ni, Mg + Pd, Ni, Ni + Pd, Pd, Rh
Co	硝酸アンモニウム, アルコルビン酸, 硝酸Mg, Pd	Si	硝酸アンモニウム, Ca, Pd
Cr	アスコルビン酸, 硝酸Mg, Pd	Sn	硝酸アンモニウム, アスコルビン酸, Mg + Pd, Pd
Cs	塩化K, 硝酸K	Te	Mg + Pd, Ni, Ni + Pd, Pd
Cu	硝酸アンモニウム, Mg + Pd, Pd	Tl	Mg + Pd, Ni, Pd
Fe	硝酸アンモニウム, 硝酸Mg, Mg + Pd	V	アスコルビン酸, 硝酸Mg
Li	硝酸アンモニウム, 硫酸	Zn	アスコルビン酸, 硝酸Mg

モディファイアの使用時の留意点

How to use matrix modifier

モディファイアの種類によって、その添加量は異なりますが、ファーンズ法では数10ppm～数100ppmが一般的です。モディファイアを使用するには、以下のような点に留意する必要があります。

モディファイアからの汚染

モディファイアの効果の限界

モディファイアを添加することによる逆効果

はモディファイアの添加量と純度に関連します。モディファイア自体に測定元素が含まれる場合もあるため、モディファイアを使用した際には試薬ブランクを確認する必要があります。 について、モディファイアを添加したことで見えていなかったピークが現れるようになっても、干渉がどの程度除去されたのかは不明です。この時、添加回収実験を行った上で回収率が思わしくない場合には、モディファイアの種類や添加量などの検討また標準添加法との併用が必要になります。 について、モディファイアを添加したことで妨害成分まで揮散しにくくなり、かえってバックグラウンドが増大したり、また、添加量が多すぎるために測定元素の原子化までが阻害されてしまうなどモディファイアの添加がマイナスの効果を生み出すケースもありますので注意が必要です。

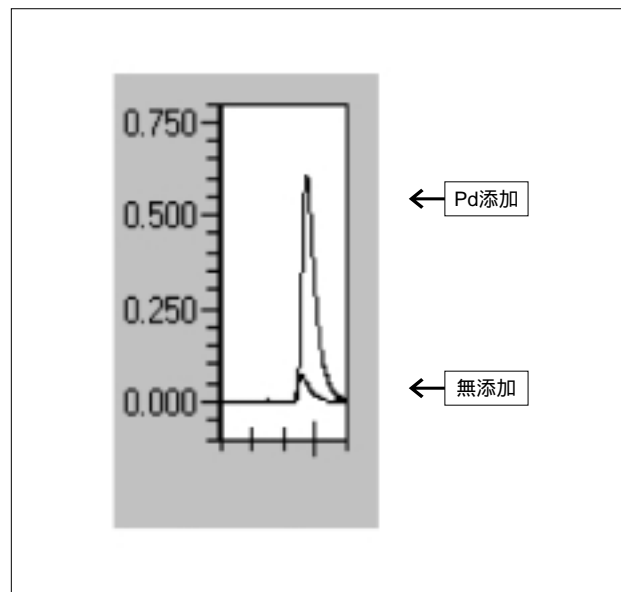


Fig.1 Cdの添加測定例
Measurement of Cd using matrix modifier

 **島津製作所** 分析機器事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO

3100-04101-18A-ADI
2001.4