

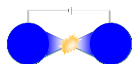
Technical Note

MH-5000 測定条件 設定手引き

T00054J

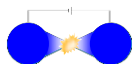
改版履歴

版	日付	改版内容	改版箇所
T00050J	2012/04/20	初版	新規
T00051J	2012/08/23	表紙、改版履歴、目次作成、見出し変更、用語変更(印加条件→測定条件、標準印加条件→標準条件、暫定印加条件→暫定条件、ppm → mg/L、M → mol/L、導電抵抗 → 電極間抵抗)、電極間抵抗の説明を修正、pH(酸濃度)と導電率の対応図に電気伝導率を追加、樹脂製測定容器の測定条件記述を簡略化、字句・表現修正、改ページ位置調整	全ページ
T00052J	2012/12/7	「4. 液性確認」末尾に「濃酸測定」を追加 上記追加に伴い、「4. 液性確認」内の文章を変更	4～9 ページ 目次(ページ番号更新)
T00053J	2015/11/25	セクション番号を付与。 ピーク波長の一覧表を削除し、元素別スペクトル一覧の紹介に変更。これに伴い、7章参照箇所の文章を変更。 字句・表現修正	4～6 章 7 章、7 章参照箇所 全ページ
T00054J	2018/9/21	電話番号変更 参照マニュアル名変更に伴うテキスト変更 『MH-5000 元素別測定濃度帯』	末尾 2 章



目次

1	はじめに.....	2
2	情報収集・仕訳.....	3
3	測定容器の種類を選択.....	3
4	液性確認.....	4
5	ピークの検出可否を確認.....	10
6	測定条件の最適化.....	21
7	付録.....	29



1 はじめに

本編は MH-5000 での測定における事前確認事項と測定条件の調整方法についてまとめたものです。

図 1-1 に示した測定の流れに沿って説明します。

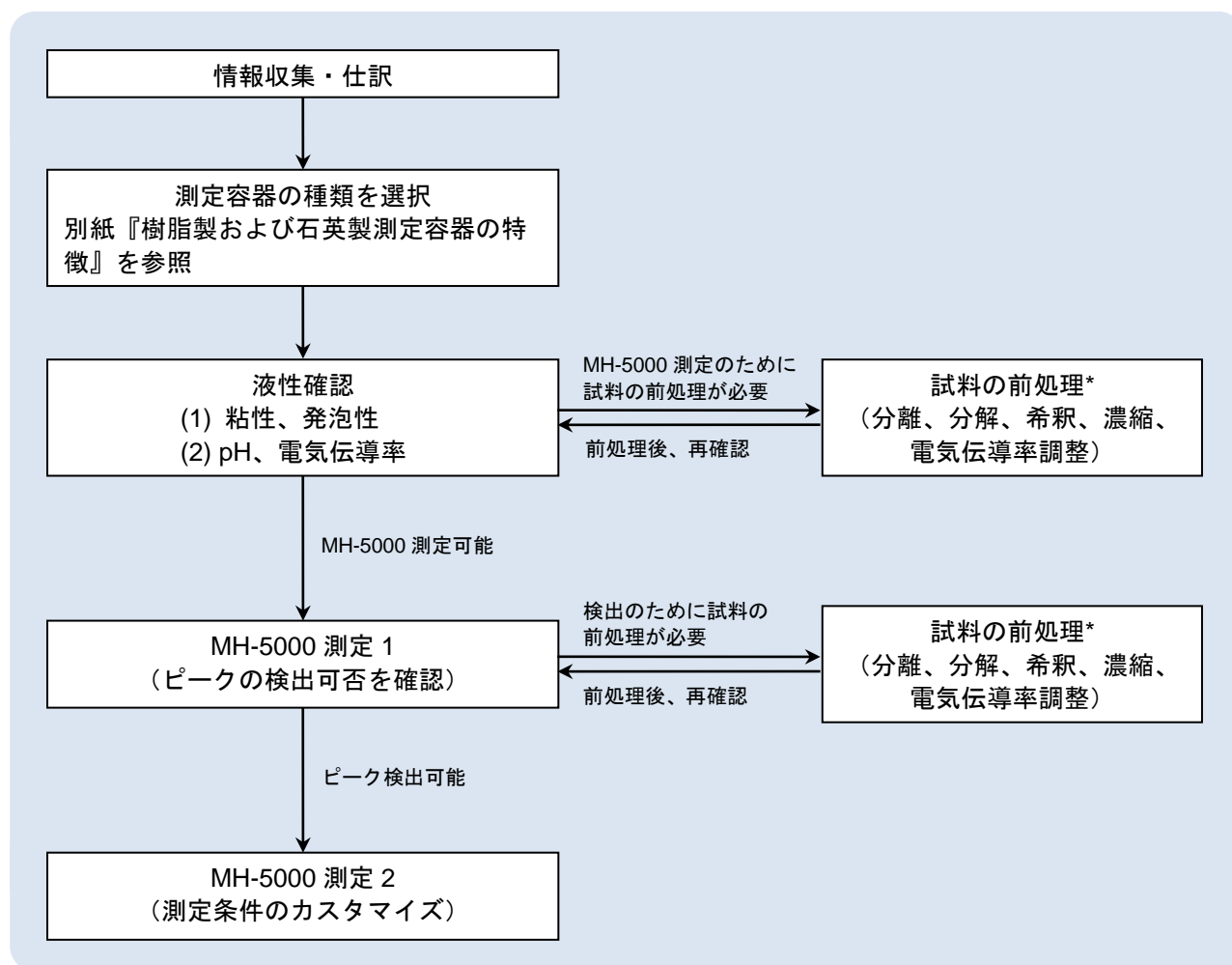
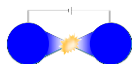


図 1-1 MH-5000 測定の流れ

- * 試料の前処理は、目的元素および目的以外の成分の種類・濃度を考慮に入れて、検出または定量ができるように一括して行っても構いません。●



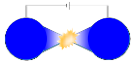
2 情報収集・仕訳

測定可否および測定条件を判断する上で重要な情報を収集・仕訳します。

1. 目的元素の種類、濃度
別紙『MH-5000 元素別測定濃度帯』参照
2. 共存物質の種類、濃度
3. 溶媒の種類、濃度
注意：油分、引火性溶剤は測定できません。
4. 有機物・浮遊物質の存否
注意：有機物・浮遊物質を多く含む場合は、ろ過あるいは分解により除去してください。
5. 前処理の可否（分離、分解、希釈、濃縮、電気伝導率調整してよいか）
注意：MH-5000 は水溶液の試料のみ測定可能です。固形試料は、希酸抽出法、乾式灰化法、湿式分解法などにより、水溶液にしてください。●

3 測定容器の種類を選択

MH-5000 測定に用いる測定容器には、樹脂製（LepiCuve-02）および石英製（LepiCuve-C シリーズ）の 2 種類あります。別紙『樹脂製および石英製測定容器の特徴』を参考に石英製または樹脂製のいずれを使用するか決めます。●



4 液性確認

4.1 目的

MH-5000 は、LEP: Liquid Electrode Plasma (液体電極プラズマ) という原理でプラズマを発生させて、発光分析を行います。測定液に電圧を印加して液中にプラズマを発生させる手法なので、測定液の電気伝導率は重要です。粘性、発泡性の確認結果および pH、電気伝導率の測定結果を元に、MH-5000 での測定に最適な電流が流れるかを判断します。また、必要に応じて、希釈などの前処理をしたり、測定条件を調整したりします。

MH-5000 での測定に適した溶液の状態は、下記の通りです。

粘性、発泡性： 水と同じ程度

pH： pH0～1、最適なのは pH1

注記： 石英製測定容器では pH0 未満でも測定可能です。詳細は「4.4 濃酸測定」をご覧ください。

電気伝導率： pH0～1 の酸と同等の電気伝導率

注記： 電気伝導率は、溶液中の pH、塩濃度に依存します。塩濃度が特に高い液を除くと、通常は pH を調整することで電気伝導率がほぼ確定します。

4.1 粘性、発泡性

4.2.1 方法

試料の入った容器を振って、液体の動きの感触および泡の残り具合で判断します。

4.2.2 対処

液体の動きの感触および泡の残り具合が水と同等であれば、そのまま使用します。

試料の粘性が台所洗剤よりあるとき、あるいはできた泡が数秒たっても残っているときは、水で希釈します。

注記： 希釈する際は、電気伝導率が MH-5000 での測定に適した範囲になるようにしてください。また、希釈後の目的元素の濃度が測定可能かどうかを考慮してください。

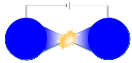
測定液に粘性、発泡性があると、印加時にできた泡が消えずに測定容器の狭小部にたまり、電気が流れなくなります。OFF 時間を長めにすると、泡づまりを軽減できます。

4.3 pH、電気伝導率の測定

4.3.1 方法

pH は pH 試験紙または pH メーターで測定します。

注意： pH0 未満または pH13 を越える液を入れて印加すると測定容器が損傷するおそれがあります。別紙『樹脂製および石英製測定容器の特徴』の「測定液・目的元素による制約」を参照してください。



電気伝導率は MH-5000 測定時に調べられます。MH-5000 で測定を実行すると、パルス印加前に白金電極間の抵抗を測ります。結果は、抵抗として LepiSuite LEP_Analyzer 上に表示されます。抵抗の表示方法は、LepiSuite LEP_Analyzer ヘルプを参照してください。

備考：電気伝導率と抵抗

電気伝導率は、電気伝導度、導電率ともいい、電気の流れやすさを表す指標です。一方、抵抗は、電気伝導率と反比例の関係で、電気の流れにくさの指標です。

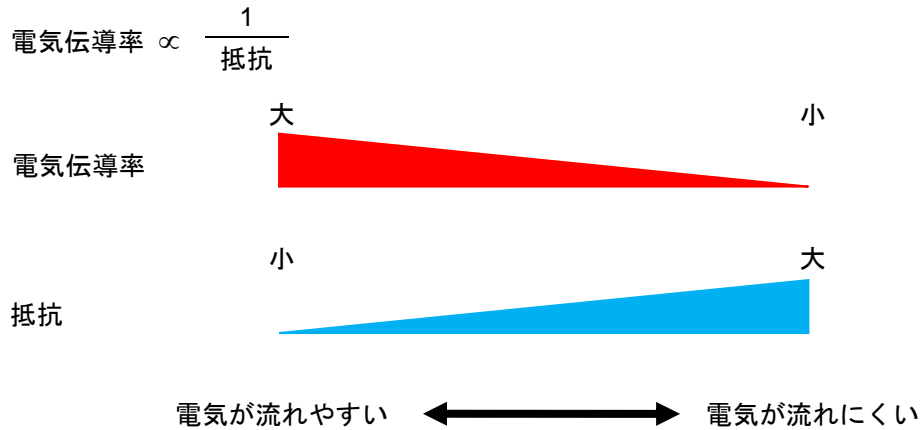


図 4-1 電気伝導率と抵抗

既知の酸濃度の液と試料を測定し、抵抗を比較して評価します。

測定液： (1) 0.1 mol/L の強酸*、(2) 1 mol/L の強酸*、(3) 試料

* 酸は塩酸、硝酸のどちらでも構いません。

測定条件： 200 V, (ON: 2 ms / OFF: 40 ms) × 10 パルス

<例>

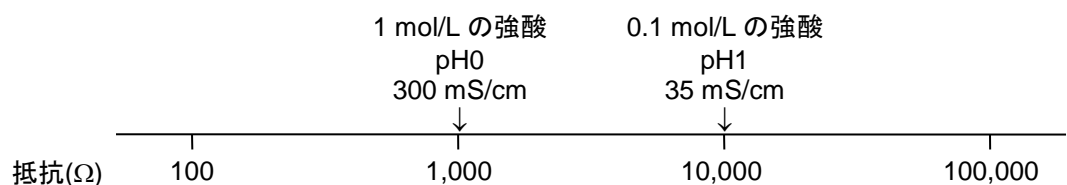
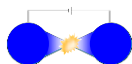


図 4-2 酸濃度、pH、電気伝導率と抵抗との対応例

注記 1：抵抗は測定容器の狭小部形状により異なります。上記の対応は一例です。

注記 2：電流が流れすぎて測定容器が損傷することを防止するため、LepiSuite LEP_Analyzer には抵抗値限界設定の機能があります。抵抗値限界設定の表示・変更方法は、Lepi Suite LEP_Analyzer ヘルプを参照してください。

注記 3：抵抗の値は、有効数字 2 桁です。測定容器内の泡の状態により値が異常に大きくなる場合があります。



4.3.2 対処

pH と抵抗の組み合わせで対処が異なります。

注記：抵抗は測定容器の狭小部形状により異なります。ここでの抵抗の値は一例です。

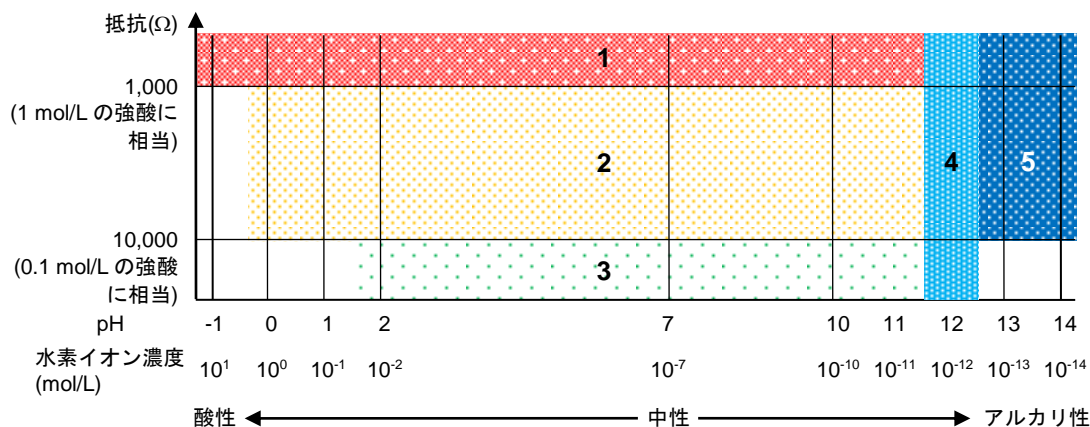
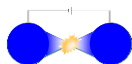


図 4-3 pH と抵抗の組み合わせ

- 1 電気が良く流れます。pH0 未満の場合は、測定容器の種類により対応が異なります。
石英製：濃酸でも測定可能です。詳細は「4.4 濃酸測定」をご覧ください。
樹脂製：pH0 未満の濃い酸では樹脂が溶け、測定値に影響が出ます。水で希釈して pH1 程度にします。
注記：塩（目的元素以外）濃度が高すぎると、目的元素の発光が抑えられます。
 - 2 pH、抵抗が MH-5000 測定に適しています。
 - 3 電気が流れにくいため、測定できないか、測定できる場合でも十分に発光しません。
酸または塩を添加して、電気を流れやすくします。
 - 4 pH12 では測定容器の種類により対応が異なります。
石英製：石英が溶出し、流路が変形するおそれがあります。水で希釈して pH11 以下にします。
樹脂製：測定可能です。
どちらの場合も、抵抗が大きすぎる場合は、酸または塩を添加します。抵抗が小さすぎる場合は、水で希釈します。
 - 5 樹脂製測定容器でも石英製測定容器でも、pH13 を超えると容器素材の溶出が起るため測定できません。
液の組成に応じて水、酸、塩のいずれかを加え、測定に適した pH、抵抗にします。
希釈すると目的元素のピークが見えなくなるときは、目的元素の分離・濃縮をご検討ください。
- 上記調整の結果、測定可能になったら、「5 ピークの検出可否を確認」に進みます。



4.4 濃酸測定

石英製測定容器では濃酸でも測定できます。濃酸を測定する場合は下記にご注意ください。

- 1 酸濃度に応じて抵抗（電気の流れにくさ）が変化するため、測定条件の調整が必要です。詳細は「5 ピークの検出可否を確認」をご覧ください。

酸濃度と抵抗の関係を下記に示します。

注記：下記の抵抗値は参考です。測定装置、容器によって、値が異なります。

HCl（塩酸）

拡大図（2 mol/L 以上）

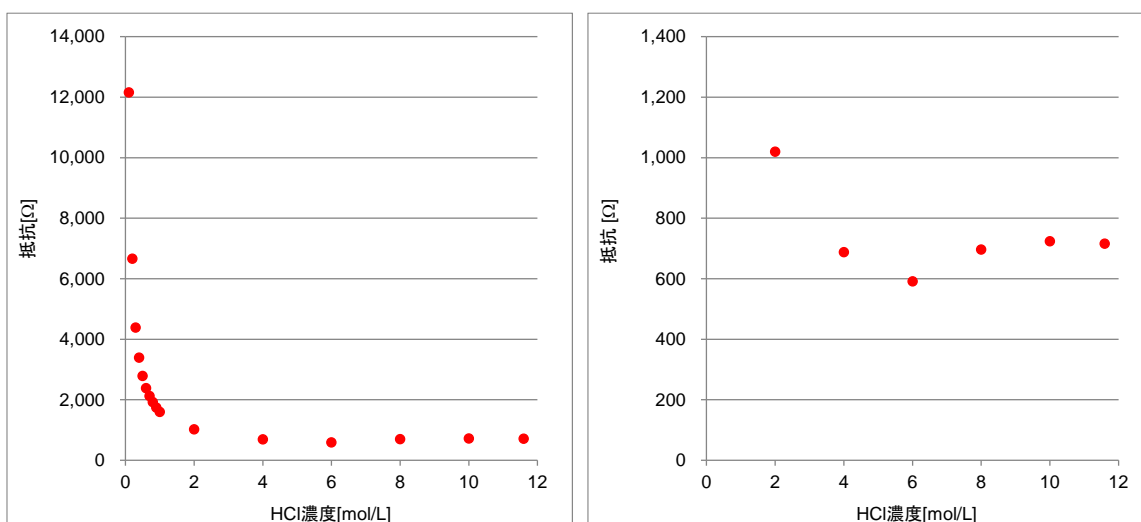


図 4-4 HCl 濃度と抵抗

0.1 mol/L から 6 mol/L までは、酸濃度が高くなるほど抵抗が小さくなります。抵抗の減少率は、酸濃度が低いほど大きく、高いほど小さくなります。6 mol/L で抵抗が最小になり、それ以上では微増します。

酸濃度と抵抗との関係は、硝酸・硫酸でも同様です。

HNO₃（硝酸）

拡大図（1 mol/L 以上）

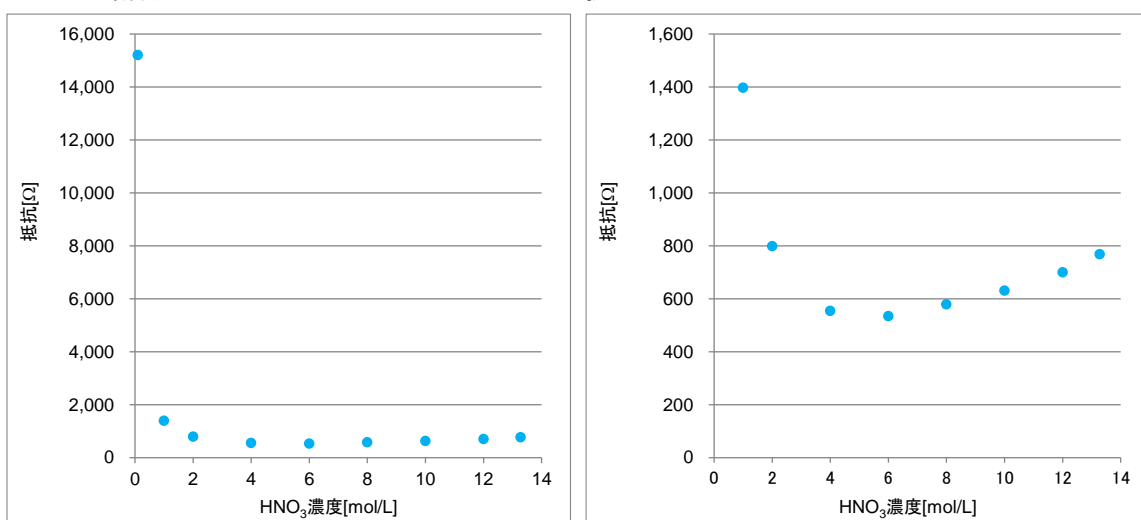
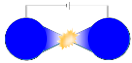
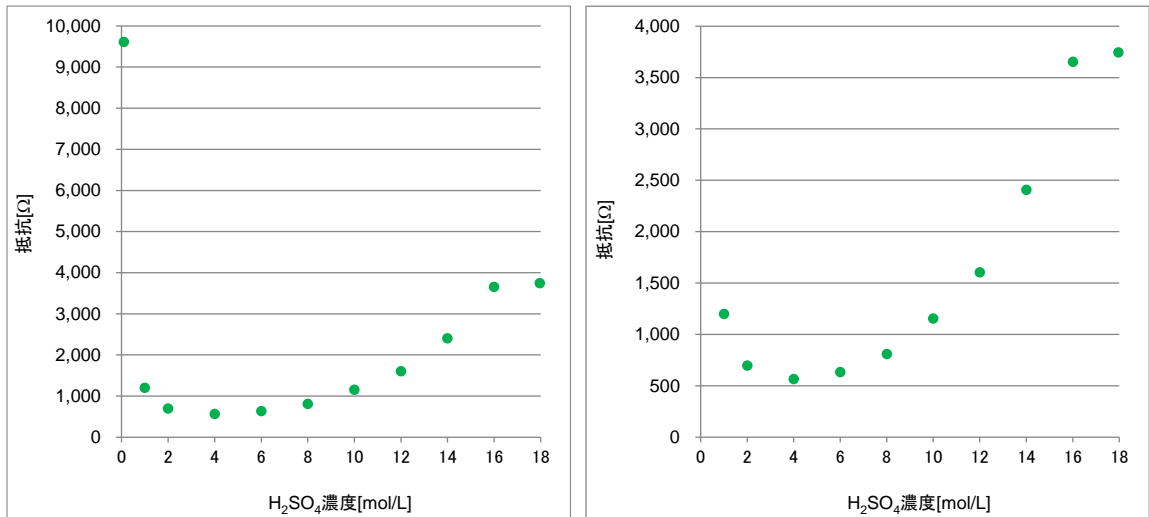


図 4-5 HNO₃ 濃度と抵抗

 H_2SO_4 (硫酸)

拡大図 (1 mol/L 以上)

図 4-6 H_2SO_4 濃度と抵抗

2 酸濃度が高いほど、バックグラウンドピークが大きくなります。

目的元素のピークに対するバックグラウンドの影響を小さくするために、測定条件を調整したり、水で希釈したりします。詳細は「5 ピークの検出可否を確認」をご覧ください。

酸の種類・濃度の違いによるスペクトル例を下記に示します。

注記：このスペクトルは参考です。測定条件、容器によって異なります。

HCl (塩酸)

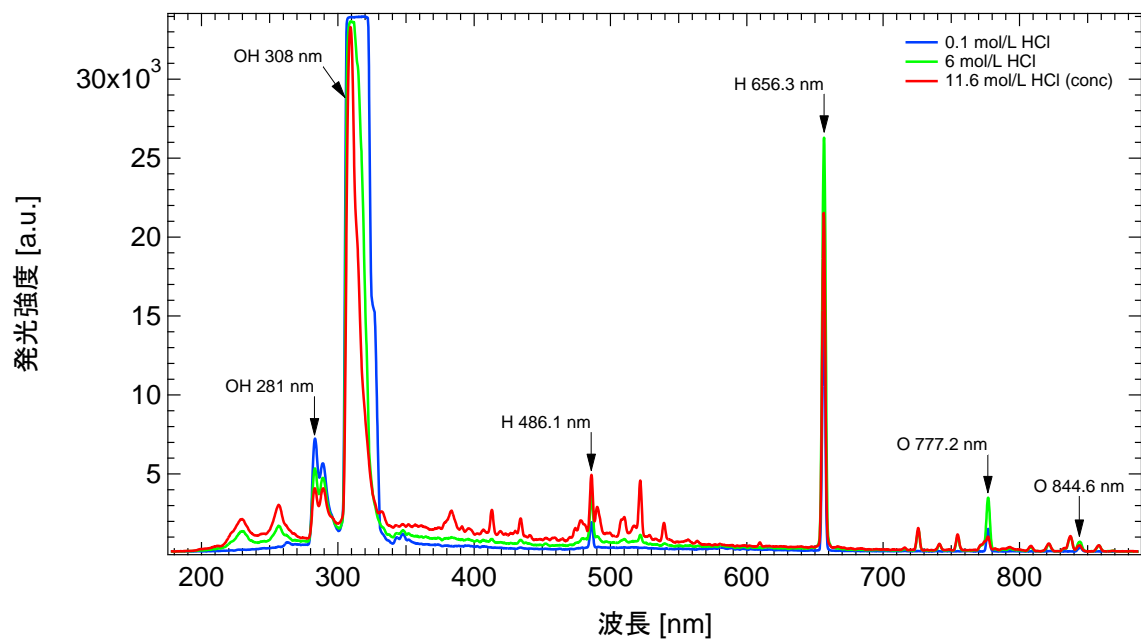
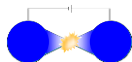
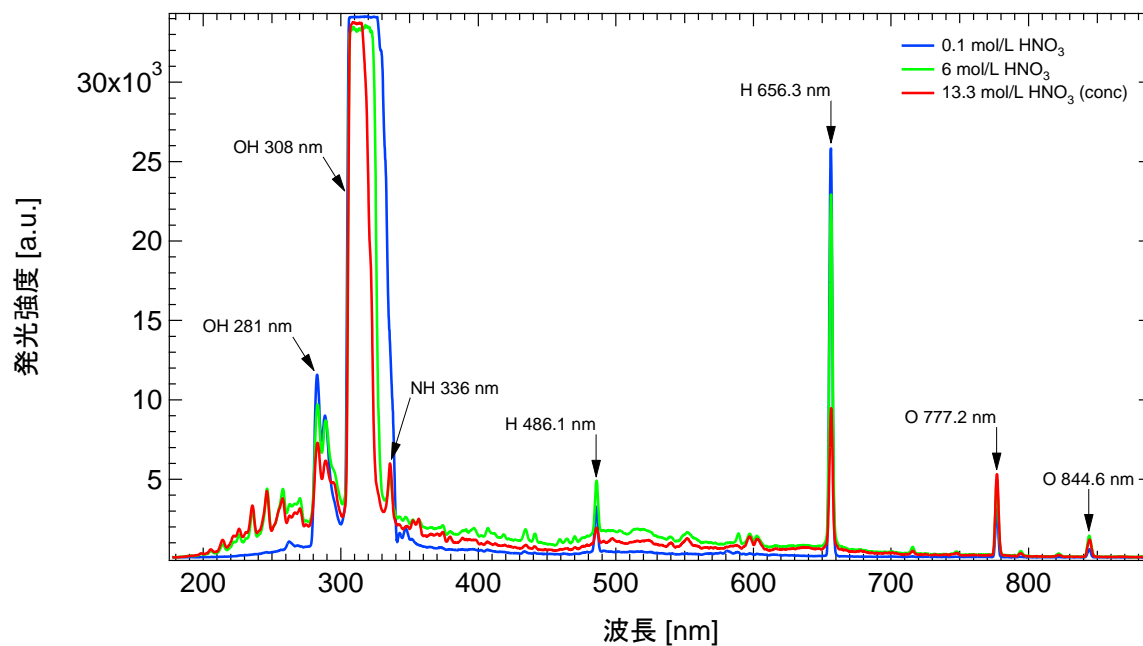
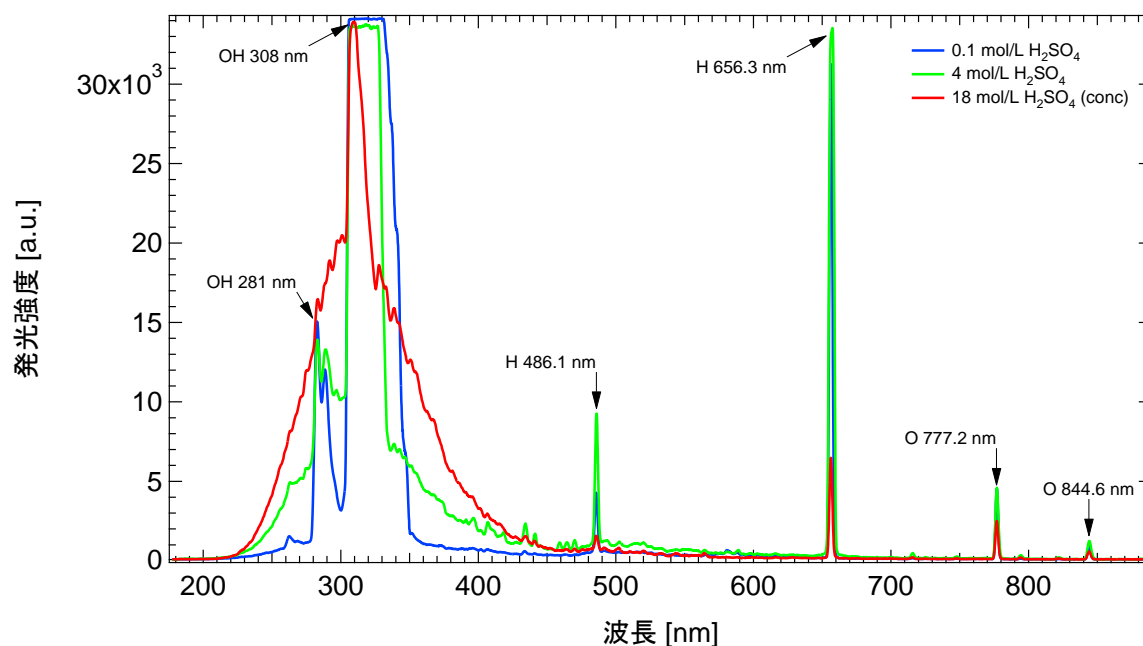


図 4-7 HCl スペクトル

備考：キャプションに示した OH, H, O ピークは水由来です。

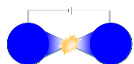
HNO₃ (硝酸)図 4-7 HNO₃ スペクトル

備考：キャプションに示した OH, H, O ピークは水由来です。

H₂SO₄ (硫酸)図 4-8 H₂SO₄ スペクトル

備考：キャプションに示した OH, H, O ピークは水由来です。

- 濃酸を扱う場合は適切な安全対策を施してください。また、使用后速やかに測定装置・容器に付着した濃酸を除去してください。●



5 ピークの検出可否を確認

5.1 目的

試料を MH-5000 にて測定し、下記を確認します。

1. 目的元素のピークが識別できるか
2. 目的元素のピークの近くに、紛らわしいピークがないか

目的元素のピークの大きさは、通常、その元素の濃度に比例しています。濃度を正しく求めるためには、他元素のピークと重ならず、目的元素のピークが明確に示されていることが大切です。

最初に目的元素の最大発光波長 (λ_{\max} , ラムダマックス) を探します。表 5-1 に、いくつかの元素の λ_{\max} を示します。

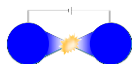
表 5-1 主要元素の λ_{\max}

元素	λ_{\max} (nm)	元素	λ_{\max} (nm)
Li (リチウム)	670.8	Cd (カドミウム)	228.8
Na (ナトリウム)	589.0	In (インジウム)	451.1
Au (金)	242.8	Pb (鉛)	405.8

MH-5000 で観測されるピークは、ICP-AES で観測されるピークとは異なる位置である場合があります。その理由は以下の通りです。

- (1) MH-5000 では原子発光が強く、イオン発光はほとんど観測できません。
- (2) MH-5000 では ICP-AES とは干渉する波長が異なります。

MH-5000 で観測される元素ごとのピーク波長は、LepiSuite LEP_Analyzer 上でご覧いただけます。「7 付録」を参照してください。



5.2 方法

下記の標準条件にて、1回測定します。

表 5-2 標準条件

測定容器の種類	樹脂製	石英製		
		0.1	1	2
溶媒の酸濃度(mol/L)	0.1 - 1	0.1	1	2
電圧(V)	800	750	650	650
1パルスの電圧 ON 時間(ms)	3	2	2	2
1パルスの電圧 OFF 時間(ms)	2	40	60	80
パルス積算回数 (回)	10	40	40	40

備考：MH-5000 測定時にユーザーが設定するパラメータを図 5-1 に模式的に示しました。

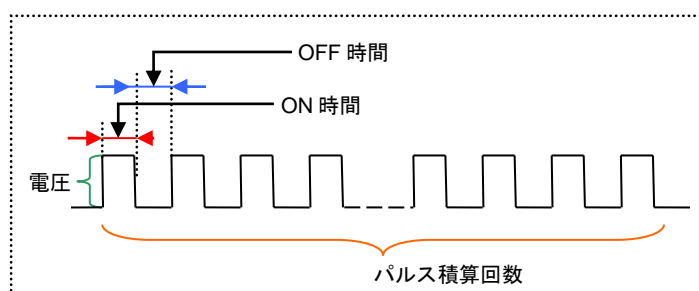


図 5-1 MH-5000 測定時にユーザーが設定するパラメータ

測定液に粘性、発泡性があると、印加時にできた泡が消えずに測定容器の狭小部にたまり、電気が流れなくなります。標準条件より OFF 時間を長めにすると、泡づまりを軽減できます。

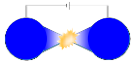
5.3 対処

目的元素のピークがうまく識別できないときの対処法を次ページより Q and A 形式で説明します。

項目

- Q1 目的元素のピークが小さすぎる、あるいは確認できない
- Q2 目的元素のピークが大きすぎる（ピーク高さが 30,000 a.u.を超える）
- Q3 目的元素のピークが 300 nm 付近の太い OH ピークと重なっている
- Q4 目的元素のピークが他元素のピークと重なっている

対処法は容易なものから順に記載しました。



Q1

目的元素のピークが小さすぎる、あるいは確認できない

A1

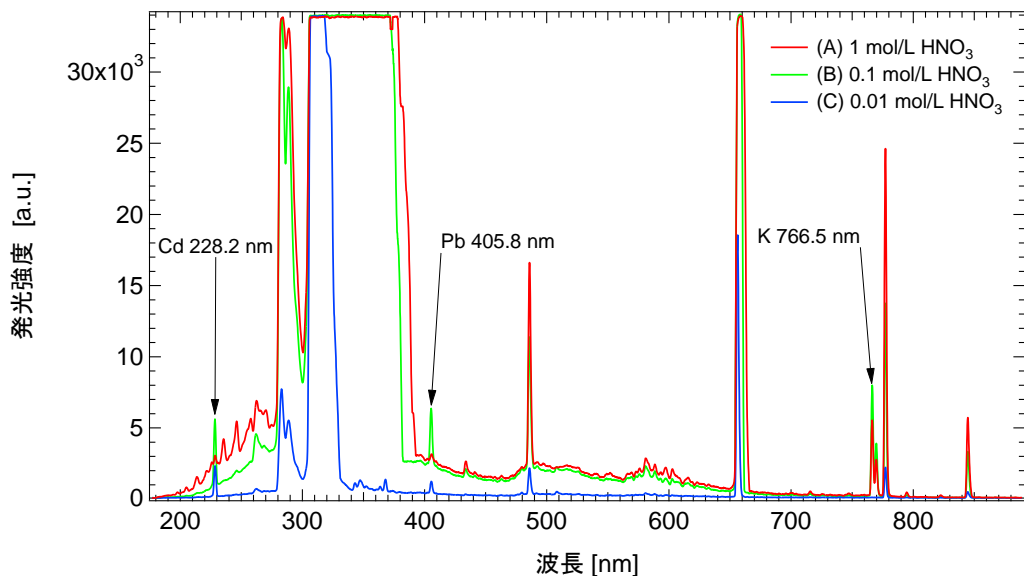
1. 試料に酸を添加します。
2. 測定条件を変更します。
3. 前処理（目的元素の選択的濃縮）をします。

A1-1 試料に酸を添加して、抵抗を小さくすることにより、ピークを大きくします。

この方法は抵抗が大きい（pH2~10程度）試料では特に有効です。pH1程度にします。

注記：元素によっては0.1 mol/L 溶媒(pH1)よりも1 mol/L 溶媒(pH0)での発光強度の方が大きくなる場合があります。一般的には、発光強度、ばらつきの点で0.1 mol/L 溶媒での測定が最も良いです。

例：石英製測定容器で酸濃度の異なる3種類の液を測定



- (A) 670 V, (2/60) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 1 mol/L HNO₃ (pH0)
(B) 750 V, (2/40) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃ (pH1)
(C) 1000 V, (2/40) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.01 mol/L HNO₃ (pH2)

図 5-2 酸濃度(pH)によるスペクトルの変化

注記 1：(C)を(B)と同じ条件で測定すると、ほとんど発光しないため、電圧を1000 Vに上げています。(A)を(B)と同じ条件で測定すると、バックグラウンドピークが大きくなりすぎるため、電圧を670 Vに下げています。

注記 2：1 mol/Lの液では280 nm以下の領域のバックグラウンドピークが大きくなります。そのため、この領域の元素ピークが識別しづらくなります。

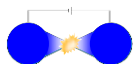
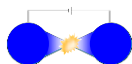


表 5-3 酸濃度(pH)による発光強度の変化

単位 : a.u.

酸濃度(pH)	Cd 228.2 nm	Pb 405.8 nm	K 766.5 nm
(A) 1 mol/L HNO ₃ (pH0)	2774	982	8759
(B) 0.1 mol/L HNO ₃ (pH1)	10074	8844	13121
(C) 0.01 mol/L HNO ₃ (pH2)	4519	1744	25

注記：この表に示した発光強度は目安です。測定装置、測定容器により変動します。



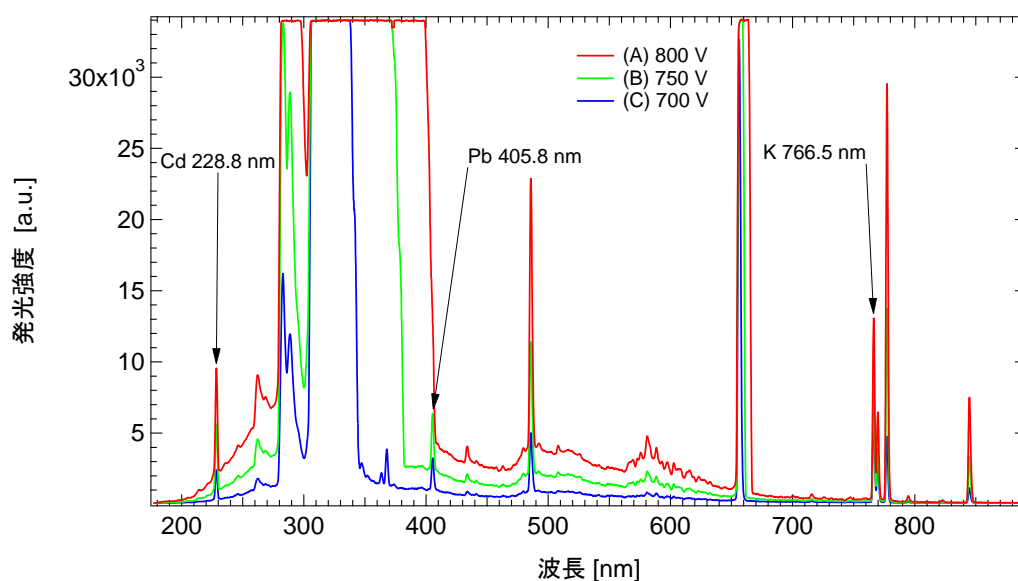
A1-2 測定条件を変更します。下記のいずれかあるいは組み合わせて調整してください。

注記：測定条件の変更は、石英製測定容器を用いた実験結果に基づいて説明しています。樹脂製測定容器では、泡づまりと容器の変形の影響があるため、石英製測定容器と同じ結果が得られないことがあります。

(1) 電圧を上げる

電圧を 50 V ずつ上げます。設定上限は 1200 V です。抵抗が小さい（電気伝導率が大きい）液に高電圧を印加すると、装置および測定容器を損傷するおそれがあります。印加時の音が大きいとき、あるいは液飛びが激しい場合は、電圧を下げてください。

例：石英製測定容器で電圧を変えて測定



- (A) **800 V**, (2/40) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃
 (B) **750 V**, (2/40) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃
 (C) **700 V**, (2/40) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃

図 5-3 電圧によるスペクトルの変化

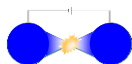
電圧が高いほど発光強度は大きくなりますが、バックグラウンドピークも大きくなります。上の例では、800 V のとき、308 nm 付近にある OH ピークが分光器上サチュレーションを起こした結果、その右側にある Pb 405.8 nm ピークが覆われて識別できなくなりました。

表 5-4 電圧による発光強度の変化

単位：a.u.

電圧	Cd 228.2 nm	Pb 405.8 nm	K 766.5 nm
(A) 800 V	16245	測定不能	21309
(B) 750 V	10074	8844	13121
(C) 700 V	4386	4995	10855

注記：この表に示した発光強度は目安です。測定装置、測定容器により変動します。



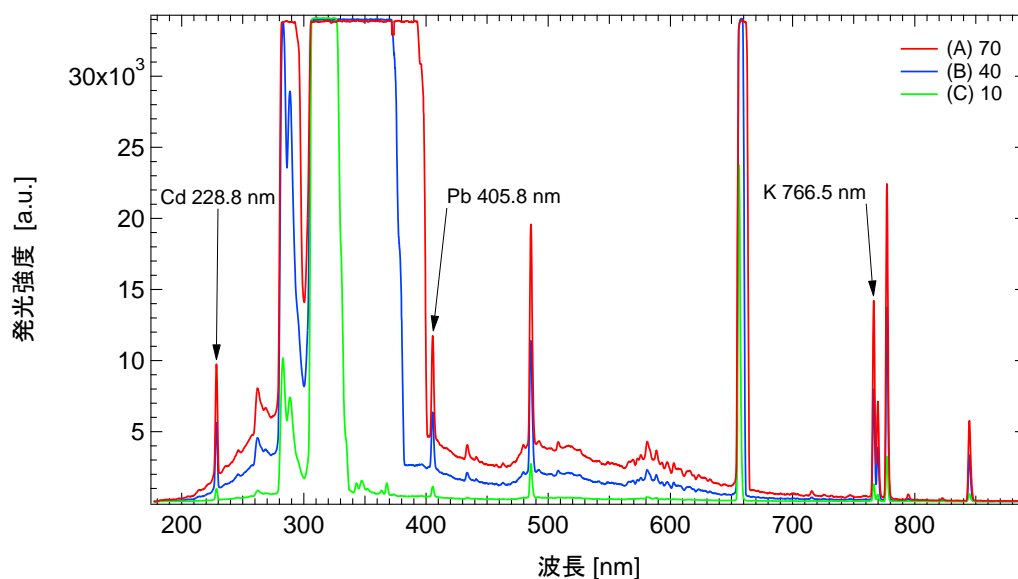
(2) パルス積算回数を増やす

石英製測定容器の場合は 30 ずつ、樹脂製測定容器の場合は 10 ずつパルス積算回数を増やします。設定上限は 999 回です。

パルス積算回数と発光強度は比例しません。元素によってパルス積算回数と発光強度の相関は異なります。

パルス積算回数が多すぎるとバックグラウンドピークが増大するため、むやみに多くしないでください。石英製測定容器では 200 回以下を推奨します。樹脂製測定容器では泡づまりと容器の変形を防ぐため、30 回以下を推奨します。

例：石英製測定容器でパルス積算回数を変えて測定



- (A) 750 V, (2/40) × 70, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃
 (B) 750 V, (2/40) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃
 (C) 750 V, (2/40) × 10, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃

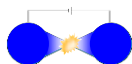
図 5-4 パルス積算回数によるスペクトルの変化

表 5-5 パルス積算回数による発光強度の変化

単位：a.u.

パルス積算回数	Cd 228.2 nm	Pb 405.8 nm	K 766.5 nm
(A) 70	17164	15859	22980
(B) 40	10074	8844	13121
(C) 10	1766	1744	2007

注記：この表に示した発光強度は目安です。測定装置、測定容器により変動します。



(3) ON/OFF 時間を長くする

ON 時間を 1 ms ずつ長くします。ON 時間を変更したら、「表 5-6 ON/OFF 時間対応表」を参照して OFF 時間も変更してください。

表 5-6 ON/OFF 時間対応表

単位 : ms

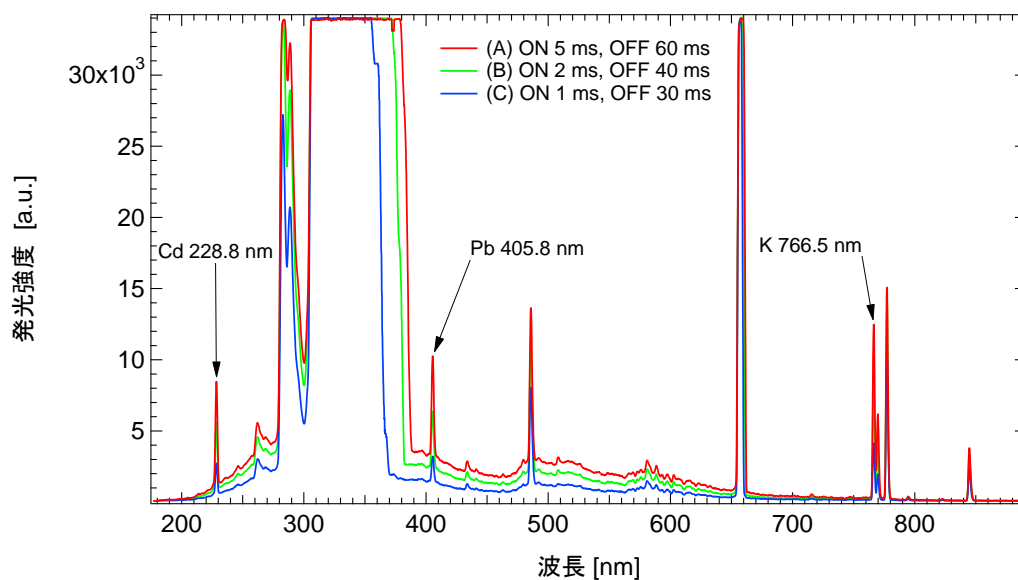
溶媒の酸濃度 0.1 mol/L		溶媒の酸濃度 1 mol/L		溶媒の酸濃度 2 mol/L	
ON 時間	OFF 時間	ON 時間	OFF 時間	ON 時間	OFF 時間
0.5	20	0.5	25	0.5	30
1	30	1	45	1	50
2	40	2	60	2	70
3	50	3	80	3	100
5	60	5	130	5	140
10	100	10	240	10	240

この表にない ON 時間での OFF 時間は前後の値から推定してください。

ON 時間と発光強度は比例しません。元素によって ON 時間と発光強度の相関は異なります。

ON/OFF 時間が長くなるにつれバックグラウンドピークが増大するため、むやみに長くしないでください。10 ms 以下の ON 時間を推奨します。

例：石英製測定容器で ON/OFF 時間を変えて測定



- (A) 750 V, (5/60) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃
 (B) 750 V, (2/40) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃
 (C) 750 V, (1/30) × 40, Cd 5 mg/L, Pb 20 mg/L, K 25 mg/L in 0.1 mol/L HNO₃

図 5-5 ON/OFF 時間によるスペクトルの変化

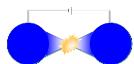


表 5-7 ON/OFF 時間による発光強度の変化

単位 : a.u.

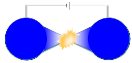
ON/OFF 時間	Cd 228.2 nm	Pb 405.8 nm	K 766.5 nm
(A) 5/60 ms	15632	15424	20375
(B) 2/40 ms	10074	8844	13121
(C) 1/30 ms	4678	3924	6396

注記：この表に示した発光強度は目安です。測定装置、測定容器により変動します。

A1-3 前処理（目的元素の選択的濃縮）をします。

前処理の例は、アプリケーションノート『焼却灰等に含まれる鉛の分析』をご覧ください。

- ・ 焼却灰等を 1 mol/L HCl 溶出した液から微量の Pb を固相抽出により分離・濃縮（5～10 倍）



Q2

目的元素のピークが大きすぎる
(ピーク高さが 30,000 a.u.を超える)

A2

1. 試料を希釈します。
2. 測定条件を変更します。

A2-1 試料を希釈します。このとき、pH1 程度になるように、酸濃度を調整します。

例：溶媒が硝酸 (HNO_3) の場合、濃度を 0.1 mol/L にすると、pH1 程度になります。

A2-2 測定条件を変更します。下記のいずれかあるいは組み合わせて調整してください。

- (1) 電圧を下げる

電圧を 50 V ずつ下げます。下限は 200 V です。

- (2) パルス積算回数を減らす

石英製測定容器の場合のみ、パルス積算回数を 10 ずつ減らします。パルス積算回数が少ないと測定値のばらつきが大きくなる傾向があるため、定量の際は 10 回以上を推奨します。

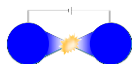
- (3) ON 時間を短くする

- (a) 石英製測定容器の場合

ON 時間を 1 ms ないし 0.5 ms にします。ON 時間を変更したら、「表 5-6 ON/OFF 時間対応表」を参照して OFF 時間も変更してください。

- (b) 樹脂製測定容器の場合

ON 時間を 2 ms、1 ms ないし 0.5 ms にします。OFF 時間は 2 ms のままで構いません。



Q3

目的元素のピークが 300 nm 付近の太い OH ピークと重なっている

A3

1. λ_{\max} 以外に感知できるピークがないか調べます。
2. 測定条件を変更します。
3. 前処理（目的元素の選択的濃縮）をします。
4. 波長分解能がより高い設定の分光器で測定します。

A3-1 λ_{\max} 以外に感知できるピークがないか調べます。

MH-5000 で観測される元素ごとのピーク波長は、LepiSuite LEP_Analyzer 上でご覧いただけます。「7 付録」を参照してください。

A3-2 測定条件を変更します。下記のいずれかあるいは組み合わせて調整してください。

(1) 電圧を下げる

電圧を 50 V ずつ下げます。下限は 200 V です。

(2) パルス積算回数を減らす

石英製測定容器の場合のみ、パルス積算回数を 10 ずつ減らします。パルス積算回数が少ないと測定値のばらつきが大きくなる傾向があるため、定量の際は 10 回以上を推奨します。

(3) ON 時間を短くする

(a) 石英製測定容器の場合

ON 時間を 1 ms ないし 0.5 ms にします。ON 時間を変更したら、「表 5-6 ON/OFF 時間対応表」を参照して OFF 時間も変更してください。

(b) 樹脂製測定容器の場合

ON 時間を 2 ms、1 ms ないし 0.5 ms にします。OFF 時間は 2 ms のままで構いません。

測定条件の変更により OH ピークの幅が狭くなりますが、目的元素のピークも小さくなります。OH ピークと重ならない測定条件では目的元素のピークが小さすぎる場合、以下をご検討ください。

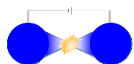
A3-3 前処理（目的元素の選択的濃縮）をします。

前処理の例は、アプリケーションノート『焼却灰等に含まれる鉛の分析』をご覧ください。

- ・ 焼却灰等を 1 mol/L HCl 溶出した液から微量の Pb を固相抽出により分離・濃縮（5～10 倍）

A3-4 波長分解能がより高い設定の分光器で測定します。弊社営業担当にお問い合わせください。

波長分解能がより高い設定の分光器での測定例は、アプリケーションノート『貴金属(Au, Pt, Pd, Rh)の同時分析・同時濃縮』をご覧ください。



Q4

目的元素のピークが他元素のピークと重なっている

A4

1. λ_{\max} 以外に感知できるピークがないか調べます。
2. 前処理（目的元素の選択的濃縮）をします。
3. 波長分解能がより高い設定の分光器で測定します。

A4-1 λ_{\max} 以外に感知できるピークがないか調べます。

MH-5000 で観測される元素ごとのピーク波長は、LepiSuite LEP_Analyzer 上でご覧いただけます。「7 付録」を参照してください。

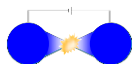
A4-2 前処理（目的元素の選択的濃縮）をします。

前処理の例は、アプリケーションノート『焼却灰等に含まれる鉛の分析』をご覧ください。

- ・ 焼却灰等を 1 mol/L HCl 溶出した液から微量の Pb を固相抽出により分離・濃縮（5～10 倍）

A4-3 波長分解能がより高い設定の分光器で測定します。弊社営業担当にお問い合わせください。

波長分解能がより高い設定の分光器での測定例は、アプリケーションノート『貴金属(Au, Pt, Pd, Rh)の同時分析・同時濃縮』をご覧ください。●



6 測定条件の最適化

6.1 目的

「5 ピークの検出可否を確認」では、標準条件にてテスト測定し、ピークを識別するために大まかな測定条件の調整をしました。

試料に含まれる成分、濃度は多種多様であるため、個別に最適な測定条件を列記することはできません。

精度よく分析するため、測定条件を最適化する方法を説明します。

なお、精度を上げる方法としては、「4 液性確認」および「5 ピークの検出可否を確認」に記載した測定液の前処理（分離、分解、希釈、濃縮、電気伝導率調整）もあります。併せてご検討ください。

6.2 方法

「5 ピークの検出可否を確認」で標準条件をアレンジしてピークが識別できた測定条件（以降、「暫定条件」と呼びます）を元に、下記の順に最適化します。

6.2.1 ピーク高さの調整

6.2.2 最適 ON/OFF 時間の設定

6.2.3 測定値のばらつきを最小にする電圧／パルス積算回数の組合せの検討

6.2.4 測定回数の決定

このうち 6.2.2 と 6.2.3 は、石英製測定容器を用いた実験結果に基づいて説明しています。樹脂製測定容器では、泡づまりと容器の変形の影響があるため、石英製測定容器と同じ結果が得られないことがあります。

6.2.1 ピーク高さの調整

定量する際は、ピーク高さ*が 500～10,000 (a.u.)程度が望ましいです。

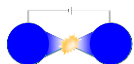
* LepiSuite LEP_Analyzer 上でグラフ表示した際のピークの高さ

ピーク高さが 500 を下回ると、測定値のばらつきが大きくなるおそれがあります。

ピーク高さが 10,000 を大きく超えると、検量線作成時に試料より目的元素が高濃度の液でピーク高さが 30,000 を越えて正確に測れないおそれがあります。

暫定条件でのピーク高さが適切でない場合は、「5 ピークの検出可否を確認」の Q1 または Q2 を参照して、測定条件の調整あるいは測定液の前処理（分離、分解、希釈、濃縮、電気伝導率調整）をします。

暫定条件でのピーク高さが適切であれば、ここをスキップして次の「6.2.2 最適 ON/OFF 時間の設定」に進みます。



6.2.2 最適 ON/OFF 時間の設定

OFF 時間の最適化をします。抵抗が小さい（電気伝導率が高い）液ほど、この調整は重要です。

注記：最適 ON/OFF 時間の設定は、石英製測定容器を用いた実験結果に基づいて説明しています。樹脂製測定容器では、泡づまりと容器の変形の影響があるため、石英製測定容器と同じ結果が得られないことがあります。

最適な OFF 時間とは

ON 時間一定で OFF 時間を変化させて測定すると、一般に発光強度と変動係数（発光強度の標準偏差 / 平均値 × 100）は図 6-1 のように推移します。

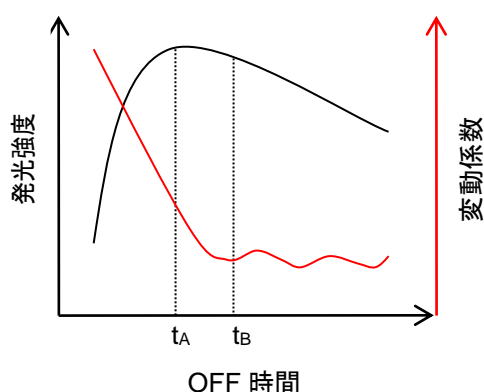
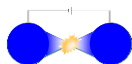


図 6-1 OFF 時間を変化させたときの発光強度の変化

OFF 時間が短いと発光強度は小さく、変動係数は大きいです。OFF 時間が長くなるにつれ、発光強度は増加し、変動係数は減少します。OFF 時間が一定値（図 6-1 の t_A ）に達すると発光強度が最大になります。それ以上に OFF 時間が長くなると、発光強度は横ばいまたは緩やかに減少します。変動係数は、OFF 時間 t_A 以降もしばらく減少し、それ以降はほぼ横ばいになります。

定量の際は、より発光強度が大きく、変動係数が小さい測定条件が良いことから、図 6-1 の t_B が最適な OFF 時間といえます。

「表 5-2 標準条件」および「表 5-6 ON/OFF 時間対応表」には、一定の条件のもとでの最適な OFF 時間を掲載しています。電圧およびパルス積算回数を変更したり、測定液の組成が違ったりすると、最適な OFF 時間は違ってきますので、以下の方法で探します。



最適な OFF 時間の探し方

先に決めた ON/OFF 時間のうち、ON 時間は固定し、OFF 時間を振った条件で測定します。振り方は表 6-1 の通りです。

表 6-1 OFF 時間の振り方

ON 時間	OFF 時間
0.5, 1 ms	暫定値を中心に 5 ms 刻みに 5 通り
2~5 ms	暫定値を中心に 10 ms 刻みに 5 通り
6~10 ms	暫定値を中心に 20 ms 刻みに 5 通り

例： 暫定条件 ON: 2 ms / OFF: 60 ms の場合

下記の 5 通りに OFF 時間を振ります。

OFF: 40, 50, 60, 70, 80 ms

1 条件につき 1 スペクトル測定し、目的元素の発光強度を比較します。測定値のばらつきが気になる場合は、1 条件につき 5 ないし 10 スペクトル測定して、発光強度平均値を比較します。

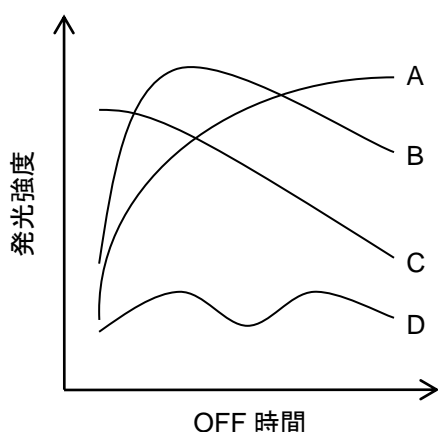
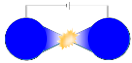


図 6-2 OFF 時間を振ったときの発光強度の変化

OFF 時間と発光強度の関係は、図 6-2 の A から D のいずれかになります。A から D のそれぞれについて、最適な OFF 時間の探し方を以下に説明します。



A. OFF 時間を長くすると、発光強度が増加した場合

この場合、OFF 時間 5 通りのデータは、図 6-3 の $t_1 \sim t_5$ に相当すると考えられます。

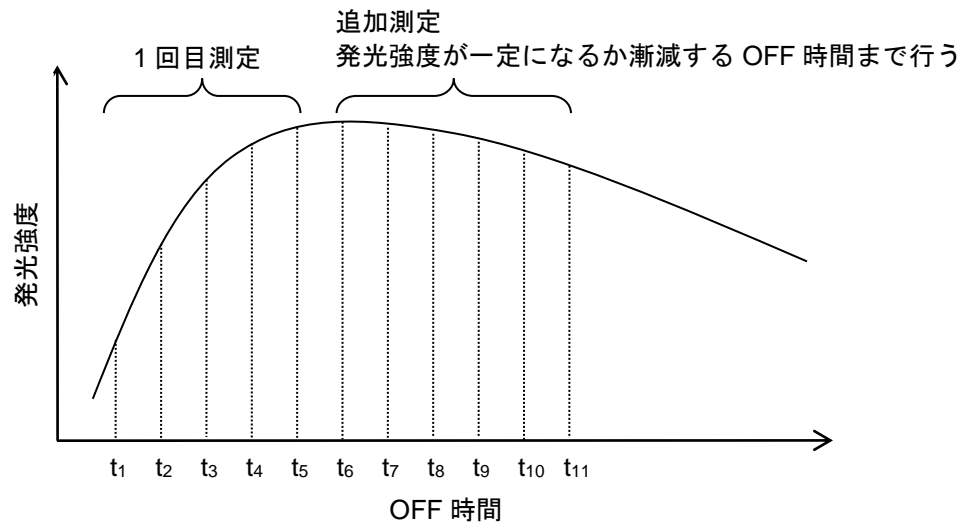


図 6-3 OFF 時間を振ったときの発光強度の変化 : A の場合

OFF 時間を表 6-1 に指定の長さずつ長くして測定してください。OFF 時間を長くすると、発光強度はピークに達した後、一定になるか減少します。発光強度がピークに達した OFF 時間 (図 6-3 の t_6) より表 6-1 に指定の長さ分長い OFF 時間 (図 6-3 の t_7) を最適 OFF 時間とします。

B. OFF 時間を長くすると、最初は発光強度が増加し、その後減少した場合

この場合、OFF 時間 5 通りのデータは、図 6-4 の $t_1 \sim t_5$ に相当すると考えられます。

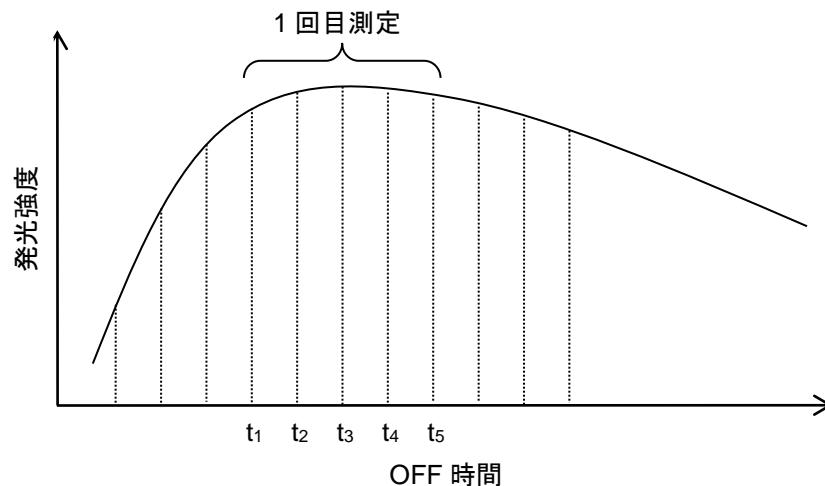
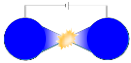


図 6-4 OFF 時間を振ったときの発光強度の変化 : B の場合

発光強度がピークに達した OFF 時間 (図 6-4 の t_3) より表 6-1 に指定の長さ分長い OFF 時間 (図 6-4 の t_4) を最適 OFF 時間とします。



C. OFF 時間を長くすると、発光強度が減少した場合

この場合、OFF 時間 5 通りのデータは、図 6-5 の $t_7 \sim t_{11}$ に相当すると考えられます。

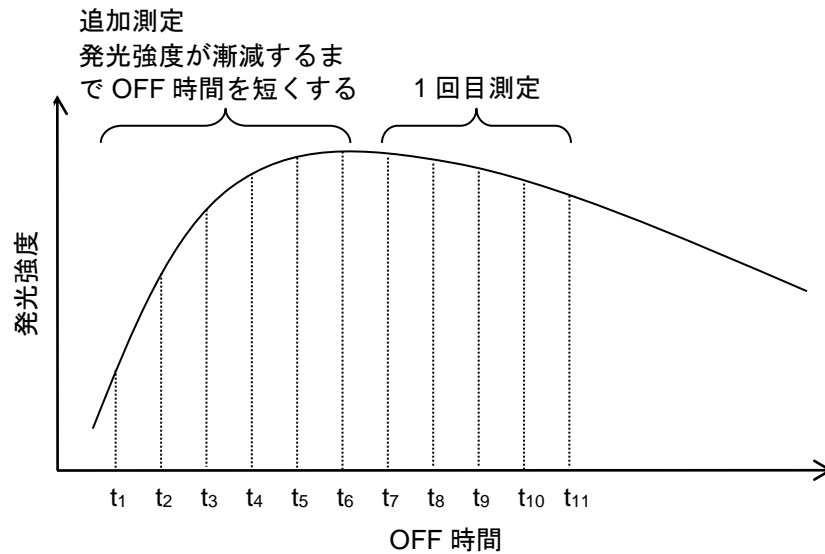


図 6-5 OFF 時間を振ったときの発光強度の変化 : C の場合

OFF 時間を表 6-1 に指定の長さずつ短くして測定してください。OFF 時間を短くすると、発光強度はピークに達した後、減少します。発光強度がピークに達した OFF 時間（図 6-5 の t_6 ）より表 6-1 に指定の長さ分長い OFF 時間（図 6-5 の t_7 ）を最適 OFF 時間とします。

D. OFF 時間にかかわらず、発光強度がほぼ一定の場合

この場合、OFF 時間 5 通りのデータは、図 6-6 の $t_7 \sim t_{11}$ に相当すると考えられます。

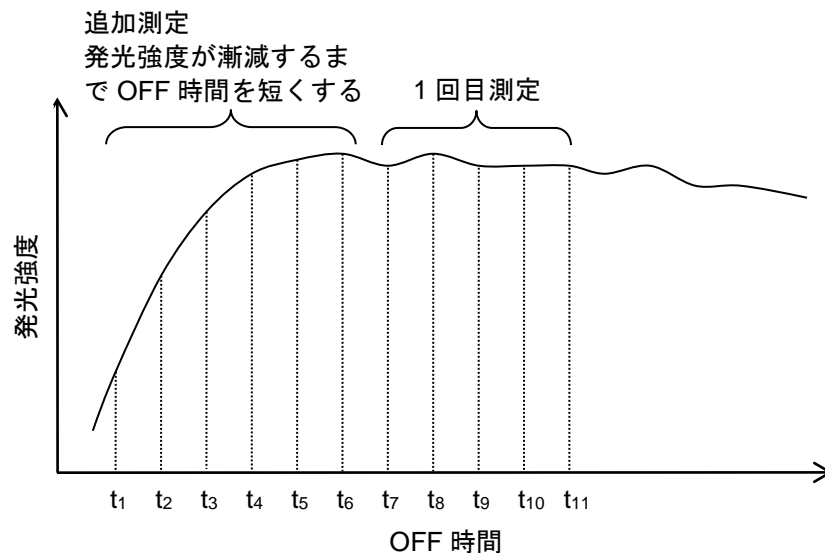
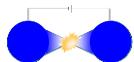


図 6-6 OFF 時間を振ったときの発光強度の変化 : D の場合

OFF 時間を表 6-1 に指定の長さずつ短くして測定してください。OFF 時間を短くすると、発光強度はピークに達した後、減少します。発光強度がピークに達した OFF 時間（図 6-6 の t_6 ）より表 6-1 に指定の長さ分長い OFF 時間（図 6-6 の t_7 ）を最適 OFF 時間とします。



6.2.3 測定値のばらつきを最小にする電圧／パルス積算回数の組合せの検討

最後に電圧とパルス積算回数を何通りかの組合せで振って、測定値のばらつきがより小さくなる条件を探します。

樹脂製測定容器では泡づまりと容器の変形を防ぐため、パルス積算回数 30 回以下を推奨します。したがってこの検討を省略して構いません。

ここまでの検討で見つけた測定条件（以下、「暫定条件」と呼びます）をもとに、以下のように電圧とパルス積算回数を振ります。

- A. 暫定条件よりパルス積算回数を 30 回減らし、その分電圧を上げて、総発光量が暫定条件と同等になる条件（暫定条件でのパルス積算回数が 40 回以下の場合は、この条件は検討しません。）
- B. 暫定条件よりパルス積算回数を 30 回増やし、その分電圧を下げて、総発光量が暫定条件と同等になる条件
- C. 暫定条件よりパルス積算回数を 60 回増やし、その分電圧を下げて、総発光量が暫定条件と同等になる条件（暫定条件でのパルス積算回数が 50 回以上の場合は、この条件は検討しません。）

表 6-2 パルス積算回数の振り方

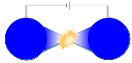
暫定条件のパルス積算回数	A	B	C
10	--	40	70
20	--	50	80
30	--	60	90
40	--	70	100
50	20	80	--
60	30	90	--
70	40	100	--
80	50	110	--
90	60	120	--

暫定条件と上記の方法で決めた 2 つの条件で、それぞれ 30 回ずつ測定します。

$n = 30$ の平均値、標準偏差、変動係数を求め、変動係数が最も小さい条件を採用します。

備考：この検討は、目的元素の発光強度が同等となるような電圧／パルス積算回数の組合せの中でより良い測定条件を見つけることを目的としています。ここでは、目的元素の発光強度の代わりに便宜的に総発光量が同等の電圧／パルス積算回数の組合せで検討します。総発光量の大小は目的元素の発光強度と必ずしも連動しませんが、総発光量を用いた理由は、下記の 3 点です。

- (1) 総発光量は測定しながらすぐに確認できる
- (2) 総発光量が同等な測定条件では、バックグラウンドピークがほぼ同じ形になる
- (3) 総発光量が同等な測定条件では、目的元素の発光強度が大きくは変わらない



6.2.4 測定回数の決定

最初に MH-5000 で測定したデータの標準的な後処理方法を説明します。

1 回の測定で得られた測定値を、1 スペクトルと呼びます。

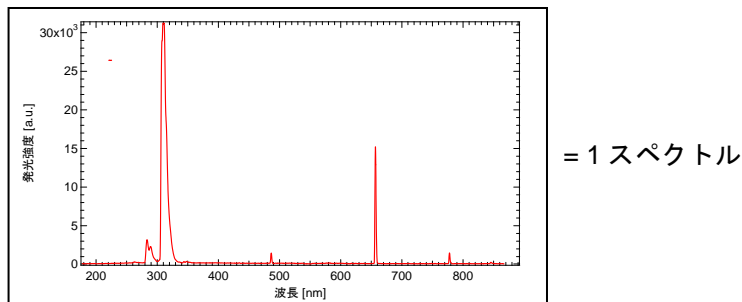


図 6-7 1 スペクトル

LepiSuite LEP_Analyzer 上では、この 1 スペクトルが 1 行で表されます。



図 6-8 LepiSuite LEP_Analyzer 上での 1 スペクトル

同じ試料で任意の数のスペクトルを繰り返し測定して得られたものを、1 グループとします。

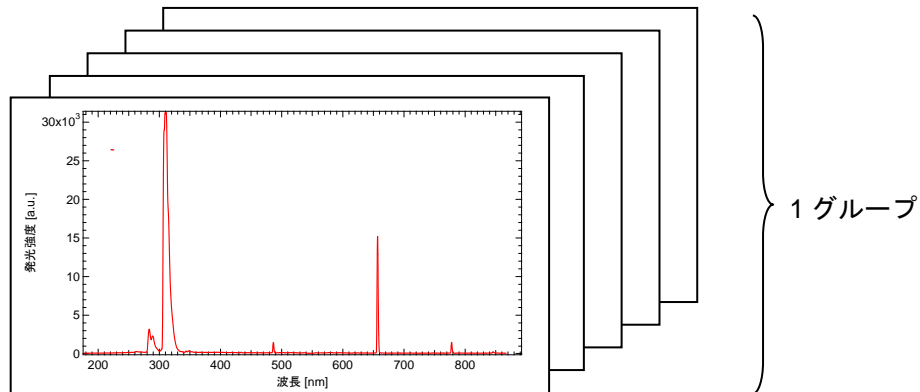


図 6-9 1 グループ

グループ数 n の測定を行って、平均値、標準偏差、変動係数を求めます。

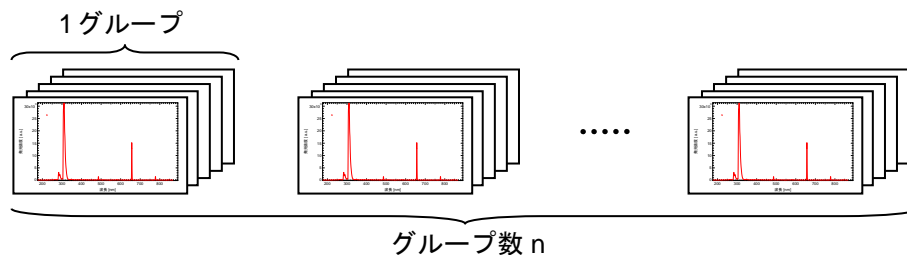
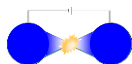


図 6-10 グループ数 n



平均値、標準偏差、変動係数を求めるために必要なスペクトル数は、[1グループあたりのスペクトル数]と[グループ数]の積です。

例：1グループあたり5スペクトル、グループ数 $n = 3$ のとき、 $5 \times 3 = 15$ スペクトル

テスト測定をして、1グループあたりのスペクトルの数とグループ数を決定します。

例：30スペクトルの測定を元に、1グループあたりのスペクトル数とグループ数の組合せによって、標準偏差、変動係数がどのように変わるかを以下に示します。

注記：表中の発光強度は、目的元素のピークの面積値です。

No.	発光強度	5 平均	10 平均
1	1,521	1,700	1,754
2	1,697		
3	1,761		
4	1,738		
5	1,785		
6	1,867	1,808	
7	1,613		
8	1,791		
9	1,995		
10	1,773		
11	1,853	1,756	1,786
12	1,778		
13	1,728		
14	1,742		
15	1,679		
16	1,695	1,817	
17	1,885		
18	1,735		
19	1,859		
20	1,908		
21	1,959	1,778	1,771
22	1,681		
23	1,876		
24	1,634		
25	1,739		
26	1,896	1,764	
27	1,837		
28	1,698		
29	1,686		
30	1,705		

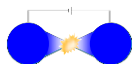
(1) 1 スペクトル/グループ、 $n = 30$ のとき
平均値 1770
標準偏差 107
変動係数 6.0%

(2) 5 スペクトル/グループ、 $n = 6$ のとき
平均値 1770
標準偏差 42
変動係数 2.4%

(3) 10 スペクトル/グループ、 $n = 3$ のとき
平均値 1770
標準偏差 16
変動係数 0.9%

(4) 5 スペクトル/グループ、 $n = 3$ のとき
スペクトル No. 1~15 のみ使用します。
平均値 1755
標準偏差 54
変動係数 3.1%

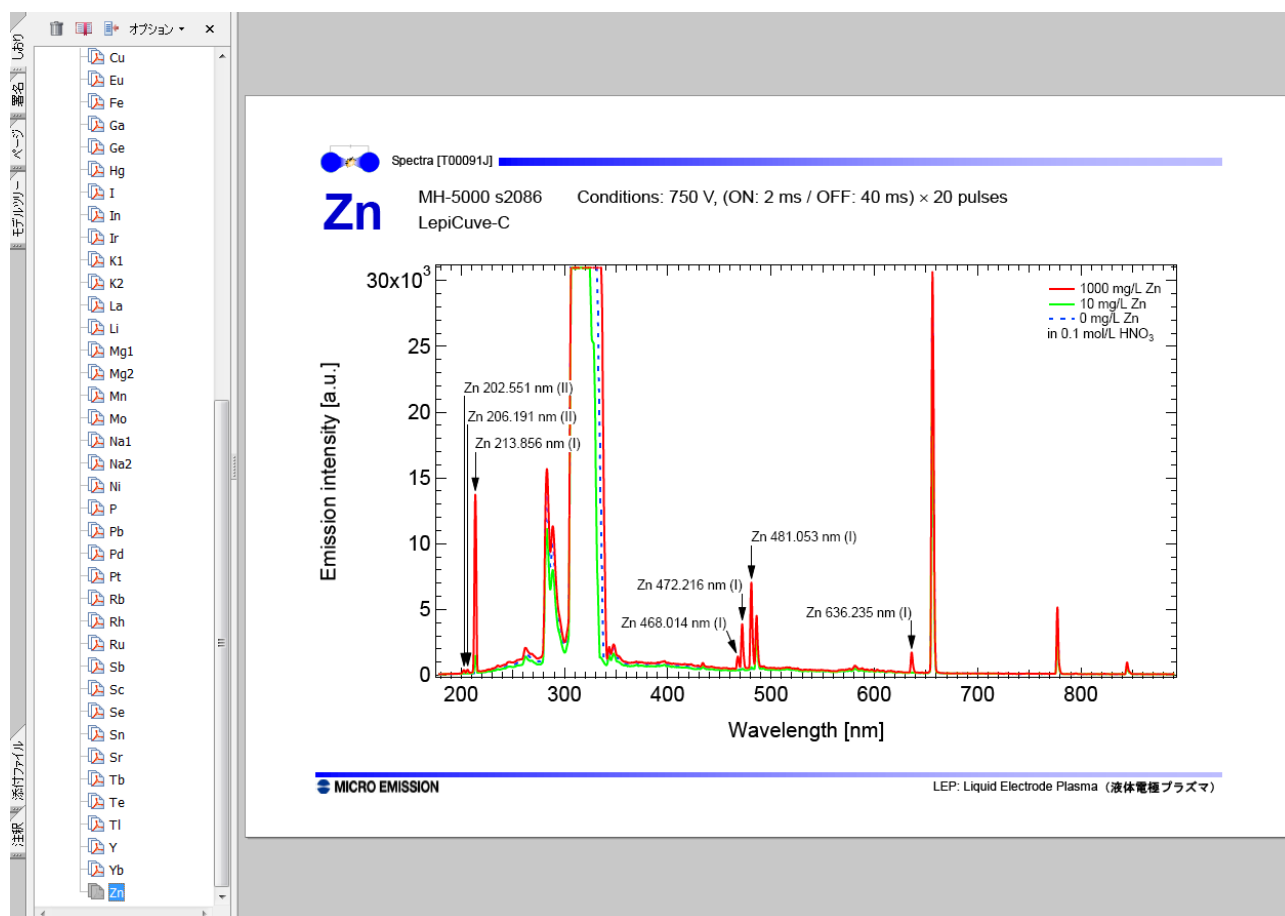




7 付録

MH-5000 で観測される元素ごとのピーク波長は、LepiSuite LEP_Analyzer 上でご覧いただけます。Analyzer 主画面の表示より「ヘルプ」メニュー→「元素別発光スペクトル ヘルプ」で表示されます。

表示例



注記：ここに記載の測定条件は、1000 mg/L の標準液で目的元素のピークが見えやすいように設定したものです。 ●

● MICRO EMISSION

株式会社マイクロエミッション

〒923-1211 石川県能美市旭台 2-13 いしかわクリエイトラボ

TEL 050-5236-1111

Mail support@microem.co.jp

http://www.microem.co.jp/