

ノ ー ト

タングステンフィラメント電熱気化/誘導結合プラズマ
質量分析法による微量試料中のヒ素の定量田中 智一^{®*}, 古橋 健司*, 松雄 大介*, 平出 正孝*Electrothermal vaporization using a tungsten filament followed by
ICP-MS for the determination of arsenic in microsamples

Tomokazu TANAKA, Kenji FURUHASHI, Daisuke MATSUO and Masataka HIRAIDE*

*Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received 2 September 1999, Accepted 8 November 1999)

A combined method of electrothermal vaporization and ICP-MS was studied for microtrace analysis. A 5 μl volume of a sample was placed on a tungsten filament (0.2 mm in diam. \times 45 mm) and desolvated electrothermally. Arsenic in the residue was then vaporized by increasing the temperature of the filament to 2450 $^{\circ}\text{C}$ with the aid of a capacitor (0.22 F) and then carried in an argon stream to an ICP torch. The filament was used repeatedly at least 100 times. The relative standard deviation ($n = 10$) for signal intensities of 15 pg As was *ca.* 10%, with an absolute detection limit (3σ) of 1 pg. The proposed method was applied to the determination of arsenic in a certified reference human hair sample. The analytical results obtained for the sample (decomposed with 14 M nitric acid and hydrogen peroxide) were $0.35 \pm 0.03 \mu\text{g g}^{-1}$, which almost coincided with the certified values ($0.31 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$).

Keywords : ICP-MS; electrothermal vaporization; arsenic; human hair; microtrace analysis.

1 緒 言

誘導結合プラズマを用いる発光分析 (ICP-AES) 及び質量分析 (ICP-MS) では, ニューマティックネブライザーとスプレーチャンバーを組み合わせた溶液噴霧法が試料導入法として最も多用されている. しかしこの方法は, 通常測定に数 ml を要するため, 生体試料・貴重試料などのように微量で分析が望まれる場合に不向きである.

ICP への微量試料の導入法として, グラファイトキューベットやタングステン等の高融点金属ボートを用いた電熱気化法 (ETV) が数多く検討されている^{1)~5)}. しかし, キューベットやボートに載せた試料の加熱・気化に大電流が必要なため, 電源が大型かつ高価になる. また, 金属ボートの場合, ボートの酸化抑制のため水素をキャリアーガスに

添加するが, これによりプラズマの特性が変化し, 感度低下が起きる恐れがある¹⁾²⁾. 一方, タングステンフィラメント (WF) と大容量コンデンサーを組み合わせた方法 (WF-ETV)⁶⁾⁷⁾ は, 小型で安価な低電圧電源を用いてフィラメントを急速に加熱でき, その温度もコンデンサーの充電電圧によって制御可能である. 更に, WF は金属ボートに比べ安価であり, 酸化抑制のための水素の添加も不要となる. しかし, 充電電圧を高くしてフィラメント温度を上げるとタングステンが蒸発し, ICP-AES においては多数のスペクトル線が生ずる⁷⁾ため, As 等の目的元素の定量が困難になる.

本研究では, WF-ETV を ICP-MS と組み合わせることを検討した. これは, ICP-MS ではタングステンのスペクトルが単純で m/z 値も大きいため, ICP-AES と比較して干渉が少なく, フィラメント温度の増大によってさらなる高感度化が期待できたからである. 実際, 充電電圧を 8 V か

* 名古屋大学大学院工学研究科: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

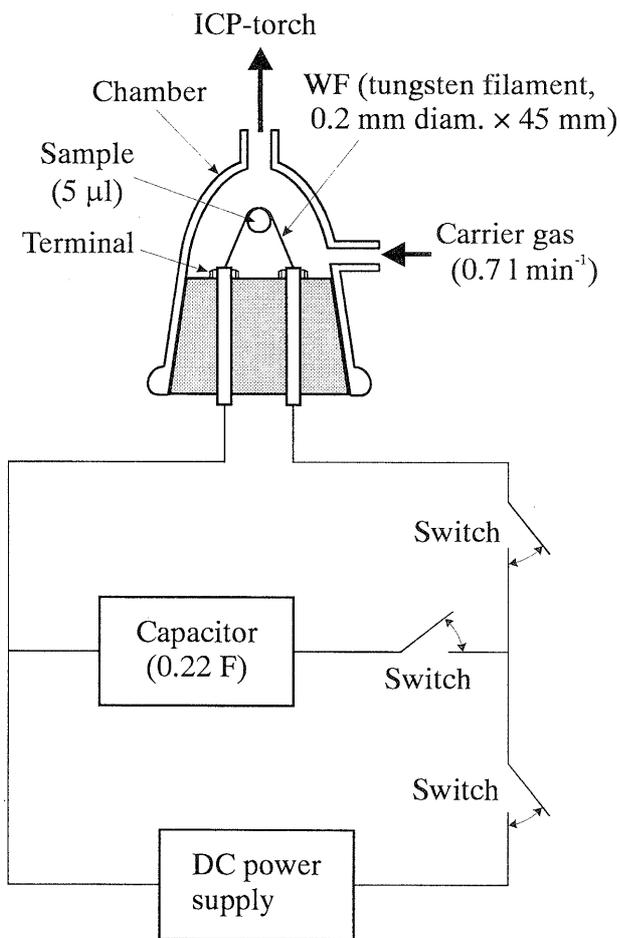


Fig. 1 Schematic diagram of WF-ETV system

ら 14 V にすると、フィラメント温度は 1350°C から 2450°C に上昇し、As の信号強度は約 45 倍増大した。本法を頭髮試料中の ppb レベルの As の定量に適用し、満足すべき結果を得た。

2 実 験

2.1 装 置

本研究で使用した WF-ETV 装置の概略を Fig. 1 に示す。WF は、試料 5 µl を載せるためにタングステン線（直径 0.2 mm × 45 mm）の中央部を 1 回ループさせ、ガラス製電極台に取り付けた。電極台とガラス製蒸発チェンバー（内容積約 2.5 ml）とは、すり合わせにより密着させた。試料蒸気は、キャリアーガス（アルゴン）によりポリ塩化ビニル製チューブ（内径 4 mm × 300 mm）を通してプラズマトーチへ搬送した。コンデンサーは、日本ケミカルコンデンサー製の電解コンデンサー（0.22 F）を使用した。コンデンサーの充電及び試料の脱溶媒には、定電圧定電流電源（高砂製作所 GPD 25-5）を用いた。フィラメント温度は、光高温計（千野製作所 Model IR-U）により測定した。

ICP-MS は、セイコーインスツルメンツ製 SPQ6500 を使用した。測定は装置付属の微量分析用ソフトウェアにより行った。ICP の操作条件は、高周波電力を 1.2 kW、アルゴンガス流量を 16 l min⁻¹（外側）、0.71 min⁻¹（中間）及び 0.71 min⁻¹（キャリアー）とし、サンプリング深さ（サンプリングオリフィスと誘導コイル間の距離）を 12 mm とした。

2.2 試 薬

ヒ素標準溶液（1 mg ml⁻¹）は、As 0.100 g を 14 M HNO₃ 10 ml に加熱溶解後、水で 100 ml に定容して調製した。これを使用の都度、所定の濃度で水で希釈した。なお、特に断らない限り、実験には特級品をそのまま使用した。水は、蒸留-イオン交換の後、ミリポア製 Milli-Q 純水製造装置により精製した。頭髮標準試料は、Community Bureau of Reference (BCR, ヨーロッパ連合) の CRM 397 を用いた。

2.3 頭髮試料の分解

試料（50 mg）をテフロンビーカーに入れ、14 M HNO₃ 0.5 ml を加えて 12 時間放置した。更に 14 M HNO₃ 0.3 ml を添加して 80°C で 3 時間加熱後、室温まで放冷した。H₂O₂ 0.25 ml を加えて 150°C で 10 分間加熱後、室温まで放冷した。H₂O₂ 1 ml を加え、150°C でほぼ蒸発乾固後放冷する操作を 2 回繰り返した。残留物に 14 M HNO₃ 1 ml を添加し、水で 5 ml に希釈した。この溶液を 5 等分したものに既知量の As（0～12 ng）を添加した。

2.4 操 作

調製した試料溶液の 5 µl を WF 先端のループ部分に載せ、電極台を蒸発チェンバーに取り付けた。キャリアーガスを流しながら、WF に 2.6 A の電流を 150 秒間流して脱溶媒を行った。次いで、14 V の電圧で充電したコンデンサーを WF を通して放電して試料を気化させ、キャリアーガスにより ICP に導入した。⁷⁵As⁺ の信号の立ち上がりから 1 秒間積算し、強度を測定した。その後、もう一度コンデンサーを充・放電させ、フィラメントのクリーンナップを行った。信号の測定は 3 回行い、強度の平均値を求めた。

3 結果及び考察

3.1 充電電圧の影響

⁷⁵As⁺ の信号強度に及ぼすコンデンサー充電電圧の影響を Fig. 2 に示す。WF-ETV を ICP-AES と組み合わせた場合⁷⁾、充電電圧を 8 V 前後に設定したが、本実験では 14 V まで上げることができ、信号強度は約 45 倍増大した。充電電圧が低いとフィラメントのクリーンナップの際にも

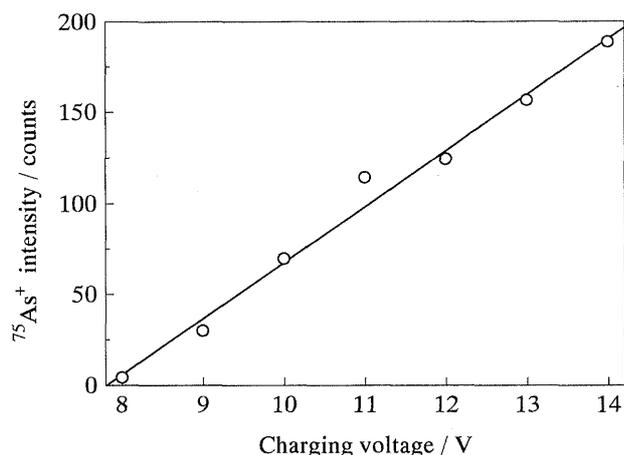


Fig. 2 Effect of charging voltage on $^{75}\text{As}^+$ intensity (3 ng As ml^{-1})

$^{75}\text{As}^+$ の信号が観測されたことから、電圧の増加に伴う強度の増大は、試料の気化が促進したためと考えられる。なお、14 V を超えると WF の消耗が著しくなったが、それ以下では少なくとも 100 回以上使用できた。光高温計を用いて測定したフィラメント温度は、充電電圧が 8, 11 及び 14 V のときにそれぞれ 1350, 2150 及び 2450°C であり、電圧を 14 V にすることによって従来の ETV と同程度 (2500°C)¹⁾²⁾ の温度が得られることが分かった。

3.2 脱溶媒電流の最適化

脱溶媒時間並びに As 3 ng ml^{-1} の信号強度に及ぼす電流値の影響を Table 1 に示す。WF の電流値を大きくすると脱溶媒時間を短縮できるが、フィラメントの温度上昇により As の一部が蒸発して信号強度が減少した。本研究では電流値を 2.6 A とした。

3.3 測定精度及び検出下限

10 回連続測定における As 3 ng ml^{-1} の信号強度の相対標準偏差は約 10% であった。また、As の検出下限 (バックグラウンドの標準偏差の 3 倍) は 0.2 ng ml^{-1} であり、同軸型ネブライザーを用いた通常の導入法による値 (0.5 ng ml^{-1}) とほぼ同程度であった。なお、本法の絶対検出

Table 1 Effect of electric current on desolvation and signal intensity

	Current/A		
	2.0	2.6	3.2
Desolvation time/s	250	150	70
$^{75}\text{As}^+$ intensity/counts	150	190	70

下限 (測定液量 $5 \mu\text{l}$) は 1 pg であった。

3.4 頭髪試料分析への応用

標準添加法により、As を定量した。As 添加量 ($0 \sim 12 \text{ ng}$) と信号強度との関係は、良好な直線性 (相関係数 0.997) を示した。As の定量値は $0.35 \pm 0.03 \mu\text{g g}^{-1}$ であり、参照値 ($0.31 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$) とほぼ一致した。なお、試料の分解に塩素を含む酸を使用していないこともあり、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ による As へのスペクトル干渉は観測されなかった。

本法は、従来の ETV 装置に比べ小型かつ安価であり、生体試料など微量試料の高感度分析に有用なことが分かった。本法によれば、例えば頭髪 1 本を用いて As や Se 等数元素を同時定量できる可能性があり、装置及び試料の前処理の両観点から現在検討中である。

(1999年9月, 日本分析化学会)
第48年会において一部発表

文 献

- 1) Y. Okamoto, H. Murata, M. Yamamoto, T. Kumamaru: *Anal. Chim. Acta*, **239**, 139 (1990).
- 2) R. Tsukahara, M. Kubota: *Spectrochim. Acta*, **45B**, 779 (1990).
- 3) M. M. Lamoureux, D. C. Grégoire, C. L. Chakrabarti, D. M. Goltz: *Anal. Chem.*, **66**, 3208 (1994).
- 4) D. J. Gray, S. Wang, R. Brown: *Appl. Spectrosc.*, **48**, 1316 (1994).
- 5) U. Schäffer, V. Krivan: *Anal. Chem.*, **70**, 482 (1998).
- 6) 坂本武志, 河口広司, 水池 敦: *分光研究*, **25**, 35 (1976).
- 7) 河口広司, 詹 光耀, 水池 敦: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **35**, 972 (1986).