

総合論文

減圧ヘリウム誘導結合プラズマ質量分析法による微量成分分析

林 英男¹, 平出 正孝^{®1}

Low-pressure helium ICP-MS for trace analysis

Hideo HAYASHI¹ and Masataka HIRAIDE¹¹ Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603

(Received 2 March 2004, Accepted 23 April 2004)

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) offers a powerful multielement analytical method. Polyatomic interferences, however, are a major problem for the analysis of some elements. For example, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ and $^{40}\text{Ar}_2^+$ cause overlap interferences when detecting $^{56}\text{Fe}^+$, $^{75}\text{As}^+$ and $^{80}\text{Se}^+$, respectively. To address this issue, we studied low-pressure helium-ICP-MS, where a highly energetic helium plasma was generated with an rf power of 500 W in a water-cooled plasma torch. A sampling orifice was fabricated from an aluminum metal to minimize the background spectra. Different sample-introduction techniques were also developed for extending the scope of the proposed method. A liquid sample, for example, was first converted into tiny droplets with an ultrasonic nebulizer and then desolvated in a heater. The resulting dry aerosol was successfully introduced in the low-pressure helium plasma through a PTFE capillary tube. A small amount of sample was transported to the plasma after electrothermal vaporization on a tungsten filament. Other sampling techniques examined include hydride generation and laser ablation. The detection limits were measured based on 3σ for a large range of elements in the periodic table. Improved lower detection limits were obtained for halogens, C, Cr, Fe, Se, and so on. The diagnosis of helium plasma with a Langmuir probe indicated that the plasma temperature was higher than the conventional argon plasma, which may contribute to an enhancement of the detectability. The analytical capability of the proposed ICP-MS was demonstrated by analyzing different types of certified reference materials.

Keywords : ICP-MS; helium plasma; trace analysis; electrothermal vaporization; laser ablation.

1 緒 言

誘導結合プラズマをイオン源とする質量分析法, すなわち ICP-MS は, 今日最も高感度な分析法の一つとして様々な分野で活用されている^{1)~4)}. しかし, ICP の生成に多量のアルゴンガスを用いるため, アルゴンに起因した分子イオンが大きなバックグラウンドスペクトルを生じ, 定量の際に深刻な問題を引き起こす. 例えば, $^{56}\text{Fe}^+$ には $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ が, $^{75}\text{As}^+$ には $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ が, $^{80}\text{Se}^+$ には $^{40}\text{Ar}_2^+$ のピークが重なり, 高感度測定を極めて困難にしている. 更に, イオン化電圧の高いハロゲンや P, As, Se などに対してはイオン

化効率が低く⁵⁾, 感度不足をまねいている.

バックグラウンドを低下させる方法として, 冷プラズマ (cold plasma) 法⁶⁾⁷⁾がある. これは, プラズマの出力を低下させ, キャリヤーガス流量を増加させる方法で, アルゴン起因のバックグラウンドイオンの生成が抑制できる. しかし, 酸化物イオンの生成や大きなマトリックス効果, 並びに感度が目的元素のイオン化電圧に影響される等の問題がある. また, 反応セル (dynamic reaction cell) を用いて干渉しない他のイオン種に変換する方法^{8)~10)}もあるが, ガスの種類の選択や反応の最適化が複雑である.

アルゴンの代わりにヘリウムをプラズマガスに用いた ICP-MS も検討されてきた¹¹⁾¹²⁾. しかし, インターフェース部とプラズマとの間に著しい 2 次放電が起こり, バッ

¹ 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

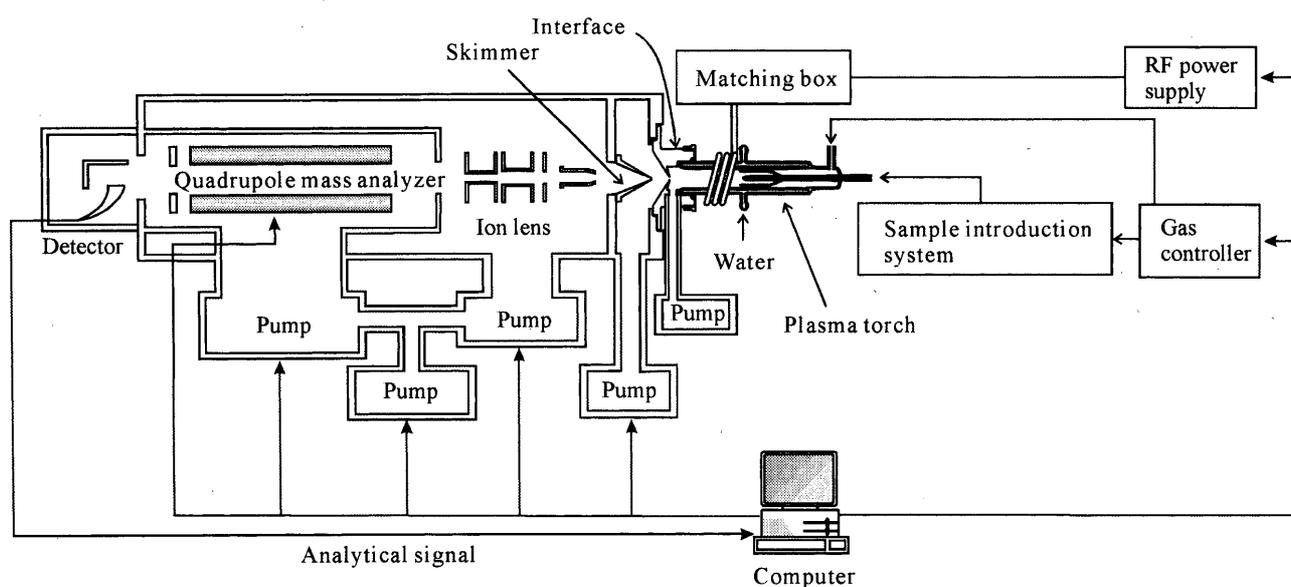


Fig. 1 Schematic of the instrumental configuration

クグラウンドの生成とともにサンプリングオリフィスの腐食も徐々に進行した。一方、減圧下で生成させたヘリウムプラズマをイオン源とするMSは、ガスクロマトグラフィーと組み合わせて有機金属化合物等の検出に用いることができたが^{13)~16)}、減圧ヘリウムプラズマへの溶液試料の導入は容易ではなく、プラズマの安定性や感度の点で改善すべき点が残されていた¹⁷⁾。

そこで本研究では、減圧ヘリウム ICP-MS の持つ潜在的検出能力を開拓し、有力な微量成分分析法として確立すべく、プラズマと質量分析計とのインターフェース部、及び試料導入法について詳細に検討を行い、分析システムの最適化を行った。更に実際試料の分析に応用し、その有用性を検証した。

2 装 置

2.1 全体の構成

減圧ヘリウム ICP-MS は、高周波電源と整合回路、試料導入システム、プラズマトーチ、プラズマと質量分析計とのインターフェース部、イオンレンズ系、質量分析計、及びデータ処理・システム制御用コンピュータから構成される。その概略を Fig. 1 に示す。高周波電源、イオンレンズ、質量分析計、コンピュータは市販の装置 (SPQ6500, セイコーインスツルメンツ製) に付属のものをそのまま用いた。装置各部の配管接続には、真空配管用継ぎ手 (Ultra-Torr®, 日本スウェーヂロック製) を用いた。ヘリウムガス (純度 >99.9999%) の流量は、マスフローコントローラー (FC-260E, 日本アエラ製) を用いて調節した。

2.2 ICP トーチ

本研究では、通常の大気圧アルゴン ICP 用トーチを取り外し、減圧専用の水冷式トーチ (Fig. 2, 冷却水 2.6 l min⁻¹) を取り付けた。トーチは石英製で内径 14 mm, 外径 24 mm である。プラズマの点灯にはヘリウムガスを用い、流量は外側ガスが 0.1 l min⁻¹, キャリヤーガスが 3.0 ~ 5.0 l min⁻¹ である。高周波を印加するための誘導コイルは直径 3.2 mm の銅管で、3 回巻いたものを用いた。なお、市販装置の整合回路はチューニング範囲が限られていたため、500 W の進行波電力に対して 200 W 以上の高い反射電力が観測された。そこで、整合回路内のコンデンサーの可変容量範囲を 325 ~ 475 pF から 225 ~ 525 pF に拡大し、反射波を 5 W 以下に抑えた¹⁸⁾。なお、プラズマ近傍の圧力は約 30 Torr であった。

2.3 質量分析計とのインターフェース部

大気圧 ICP 装置のサンプリングオリフィスを取り外し、試作した減圧 ICP 用のインターフェースを取り付けた (Fig. 2 参照)。インターフェース部は銅、ニッケル及びアルミニウム製のものを試作し、比較を行った¹⁹⁾。インターフェース中央には、プラズマ中のイオンをサンプリングするため、直径 2 mm の穴を開けた。大気圧 ICP-MS の 2 倍の直径にしたのは、1 mm では十分な信号強度が得られなかったためである。

また、トーチ内の気密を保つため、接続には O リングを用いた。トーチ内の排気は、ロータリーポンプ (D-650K, 排気量 640 l min⁻¹, アルバック製) を用いて行った。なお、スキマーは市販の装置に付属のものをそのまま使用した。

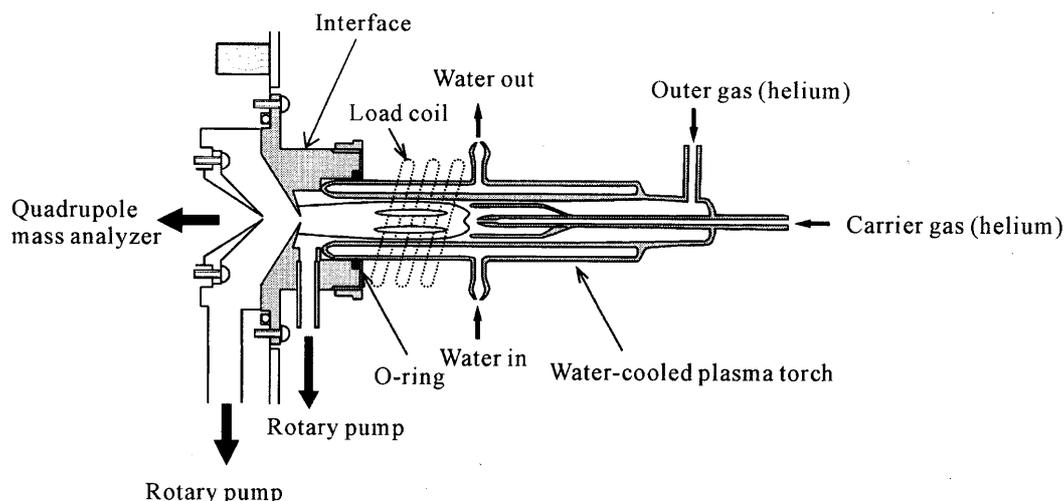


Fig. 2 Schematic diagram of water-cooled plasma torch

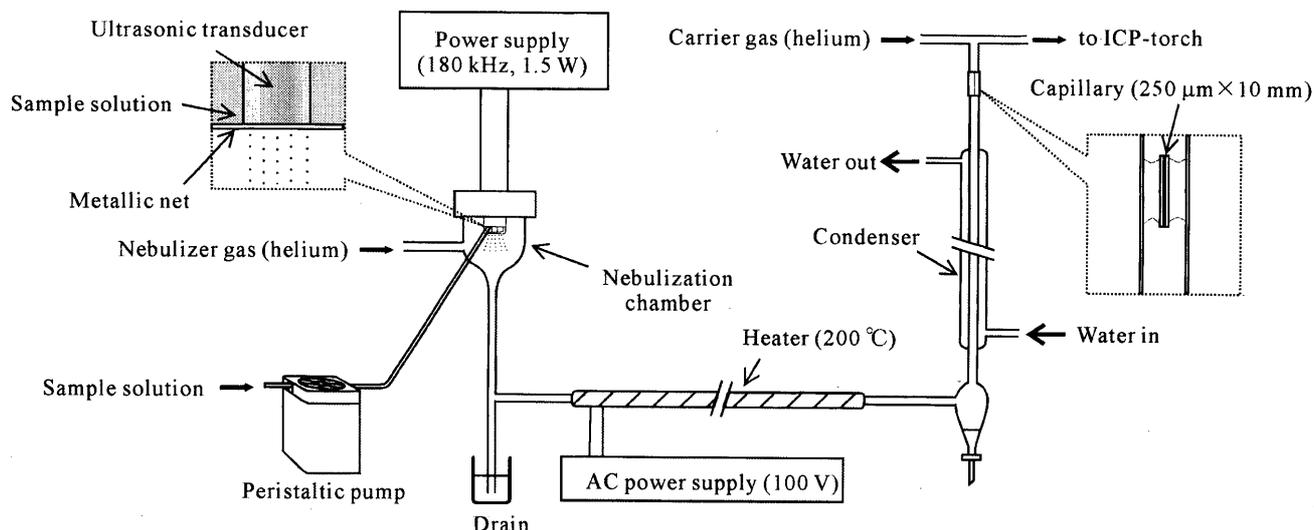


Fig. 3 Sample introduction to an ICP-torch

3 試料導入法

3.1 溶液噴霧法

溶液噴霧法は、通常の大気圧 ICP-MS への試料供給法として最も一般的な方法であり、ニューマティックネブライザーがよく用いられる。しかしながら、減圧条件下では試料の安定した噴霧ができないため、減圧 ICP への適用は困難であった。グラスフリットネブライザーを用いた溶液噴霧法¹⁷⁾もあるが、減圧下で脱溶媒を行っているため溶媒除去の効率は悪く、十分な感度が得られず、ダイナミックレンジも狭かった。

そこで、著者らは大気圧下で溶液試料を霧化・乾燥した後、減圧下のプラズマに導入することを試みた²⁰⁾。大気圧と減圧環境とのインターフェースには、キャピラリー（直

径 250 μm 、長さ 10 mm) を用いた。装置の概略を Fig. 3 に示す。溶液試料は、ペリスタポンプにより超音波ネブライザー (180 kHz, 1.5 W) に 0.3 ml min⁻¹ で送液した。溶液を直径約 5 μm (カスケードインパクターを用いた測定値²¹⁾) のエアロゾルに変換後、ネブライザーガス (0.3 l min⁻¹) により脱溶媒装置 (200°C に加熱したヒーター) に輸送し、凝縮器で水分を除去した。その後、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) キャピラリーを介して減圧ヘリウム ICP に乾燥粒子を導入した。本法によれば、約 90% の溶媒を除去することができ、常に安定したプラズマを得ることができた。

3.2 電熱気化法

電熱気化法 (electrothermal vaporization, ETV) は、

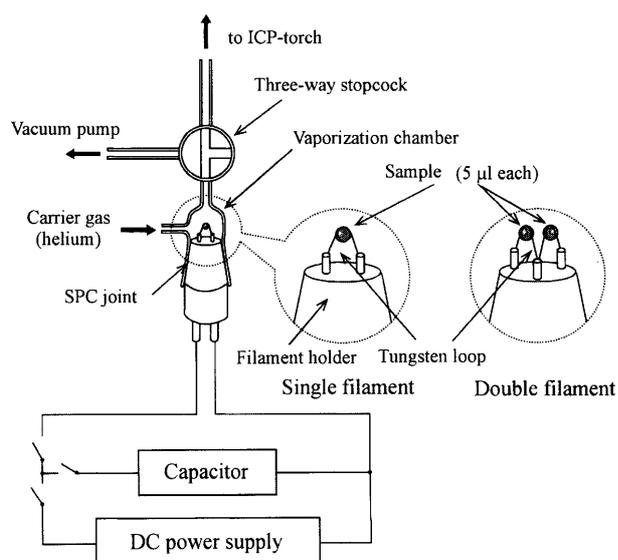


Fig. 4 Electrothermal vaporization of minute samples with a filament

測定試料が極めて少量ですみ、試料導入効率も優れている。更に、黒鉛炉や金属ポート上で溶媒が除去できるため、溶媒に起因した分子イオンの生成を抑制することができる。しかし、通常の ETV では大電流を要するため、高価な大型の電源が必要である。

そこで、安価な小型電源と大容量のコンデンサーを組み合わせたタングステンフィラメント ETV (Fig. 4) を開発した^{18)19)22)~24)}。蒸発チェンバーはガラス製で、電極台との接続には SPC ジョイントを用いた。電極台には、中央部をループさせた 1 本又は 2 本のタングステンフィラメント (直径 0.2 mm, 長さ 45 mm) を取り付け、このループ部に μl 量の試料を載せた。試料は、表面張力により安定に保持された。定電流直流電源により試料を乾燥後、チェンバー内を真空ポンプで排気し、ICP トーチと接続した。次いで、大容量コンデンサーを放電し、フィラメントを急激に加熱して試料を気化した。試料蒸気は、キャリアガスにより ICP トーチに導入し、測定を行った。

3.3 水素化物発生法

テトラヒドロホウ酸ナトリウムなどの還元剤を用いて、Ge, As, Se, Sb, Te, Bi などを揮発性化学種に変換する水素化物発生法によれば、目的微量元素を溶媒やマトリックス元素から分離できるため、スペクトル妨害が軽減できる。装置の概略を Fig. 5 に示す²⁵⁾。ペリスタポンプを用いて送液し、反応コイル内で塩酸と混合した後、テトラヒドロホウ酸ナトリウムを加えて水素化物を発生させた。生じた水素化物は、キャピラリーを介してプラズマに導入した。

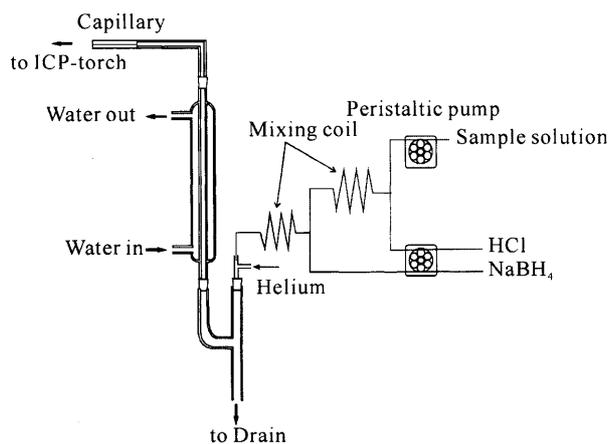


Fig. 5 Generation of volatile hydrides

3.4 レーザーアブレーション法

レーザービームを固体試料表面に照射すると、試料の一部は融解・蒸発し、その後急冷され微粒子になる。このレーザーアブレーション (laser ablation, LA) を試料導入に用いた ICP-MS は固体試料の迅速簡便な分析法であり、岩石、金属、ガラス、セラミックス、生体試料など、広範囲にわたる試料の分析に応用できる²⁶⁾。しかし通常の LA/ICP-MS では、大気成分 (炭素、窒素、酸素など) に起因した各種イオンが $^{12}\text{C}^+$, $^{28}\text{Si}^+$, $^{31}\text{P}^+$ ($^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ による), $^{32}\text{S}^+$ などの定量を妨害する。一方、減圧ヘリウム ICP-MS によれば、プラズマが外気と遮断されているため、これらの問題が解決できる。

LA/減圧ヘリウム ICP-MS の概略を Fig. 6 に示す²⁷⁾²⁸⁾。レーザーは Nd/YAG レーザー (SL402, 波長 1064 nm, Spectron Laser Systems 製) を用いた。アブレーションセルは、真空配管用 NW40 ロングフランジ (内径 40 mm, 高さ 70 mm, ステンレス製, BOC Edwards 製) の上面にガラス板 (厚さ 2 mm) を取り付けて作製し、側面には 2 本の銅パイプ (内径 4 mm) を固定した。セル下部には、NW40 ブランキングフランジ及びセンタリング O リング (BOC Edwards 製) を用い、試料の交換ができるようにした。このセルを X-Y-Z ステージ (UNIDEX11, Aerotech 製) に固定し、PTFE チューブ (内径 5 mm) を用いてプラズマトーチと接続した。試料は研磨して表面を平滑にし、アブレーションセルに入れた。セル内を真空ポンプで減圧にした後プラズマトーチと接続し、モニター画面で観察しながら試料表面にレーザーの焦点を合わせ、レーザーを照射した。生じた試料蒸気はキャリアガスによって減圧ヘリウム ICP-MS に導入し、分析を行った。

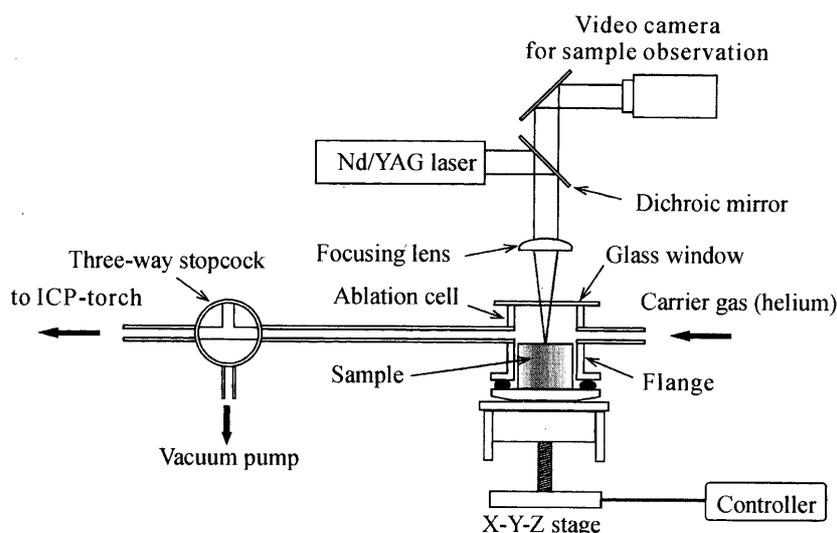


Fig. 6 Block diagram of laser ablation system

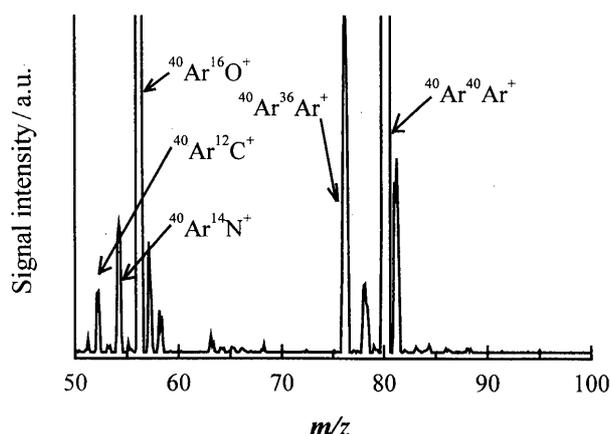


Fig. 7 Background mass spectra for atmospheric-pressure argon-ICP-MS

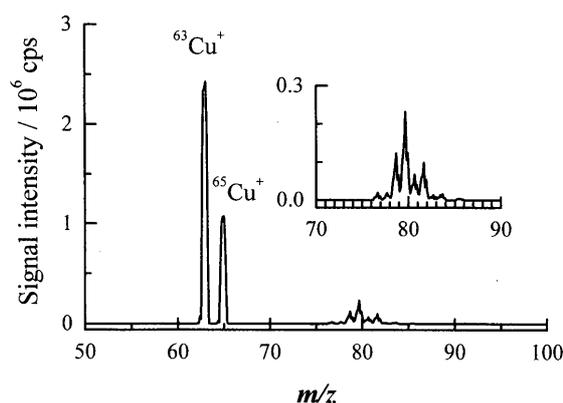


Fig. 8 Background mass spectra for low-pressure helium-ICP-MS

4 分析特性

4.1 バックグラウンドスペクトル

純水を導入した場合の大気圧アルゴン ICP-MS のバックグラウンドスペクトル ($m/z = 50 \sim 100$) を Fig. 7 に示す。プラズマガスのアルゴンに起因した数々の分子イオンが観測され、 $^{52}\text{Cr}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{80}\text{Se}^+$ などの定量を妨害した。一方、減圧ヘリウム ICP-MS では、ヘリウムをプラズマガスに用いるため、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ などの生成が無視できた (Fig. 8)。しかし、インターフェース部材質の銅に起因した $^{63}\text{Cu}^+$ 、 $^{65}\text{Cu}^+$ の大きなピークが観測された¹⁹⁾。ヘリウム ICP では著しい 2 次放電が観測される¹²⁾ ことから、これらのピークはプラズマと銅製インターフェース部との間に生ずる 2 次放電に起因するものと考えられる。また、強度は低い $m/z = 79 \sim 82$ に銅を含む多原子分子

イオン ($^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{63}\text{Cu}^{16}\text{OH}^+$ 、 $^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{65}\text{Cu}^{16}\text{OH}^+$) のピークが存在し、微量の $^{79}\text{Br}^+$ 及び $^{80}\text{Se}^+$ の定量を妨害した。

インターフェース部から生じるこれらのバックグラウンドを抑えるため、材質の最適化を試みた。インターフェース部は水冷によってプラズマの熱から保護しており、熱伝導に優れた材料が望ましい。また、精密な加工を必要とすることから加工性に優れた材質が必要である。そこで、銅に代わるものとして、ニッケル及びアルミニウムを選択し、インターフェース部を試作した。その結果を Fig. 9 に示す¹⁹⁾。ニッケル製を用いた場合、ニッケルに起因する数多くのバックグラウンドスペクトルが観測された。一方、アルミニウムの場合には、 $m/z = 50$ 以上の領域でピークはほとんど観測されず、インターフェース部材質として最も適していた。更に、銅製インターフェースを用いたときは、2 次放電によるスパッタリングにより、オリフィス径が時

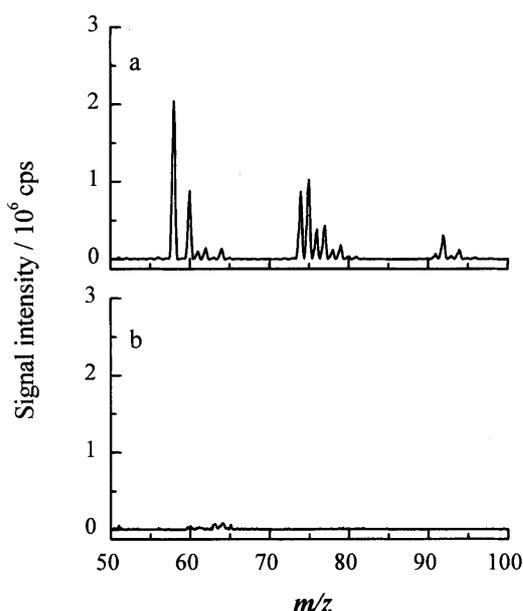


Fig. 9 Background mass spectra for nickel (a) and aluminum (b) interfaces

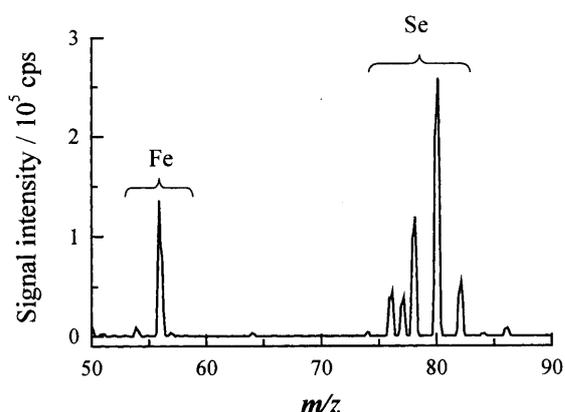


Fig. 10 Mass spectra for iron and selenium

間とともに大きくなったが、アルミニウム製ではそのような現象はほとんど観測されなかった。以上の実験から、減圧ヘリウム ICP-MS のインターフェース部材質として、アルミニウムが最も適していることが分かった。

4・2 検出下限

減圧ヘリウム ICP-MS によれば $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ や $^{40}\text{Ar}_2^+$ などの分子イオンの生成が無視できるため、微量の Fe や Se の定量が可能になる。質量スペクトルの一例を、Fig. 10 に示す²⁹⁾。

検出下限は、元素のイオン化電圧にも大きく影響を受ける。Fig. 11 には比較のため、減圧アルゴン ICP-MS と大気圧アルゴン ICP-MS によって得られた検出下限も併記した²³⁾。試料導入にはいずれの場合もタングステンフィラメ

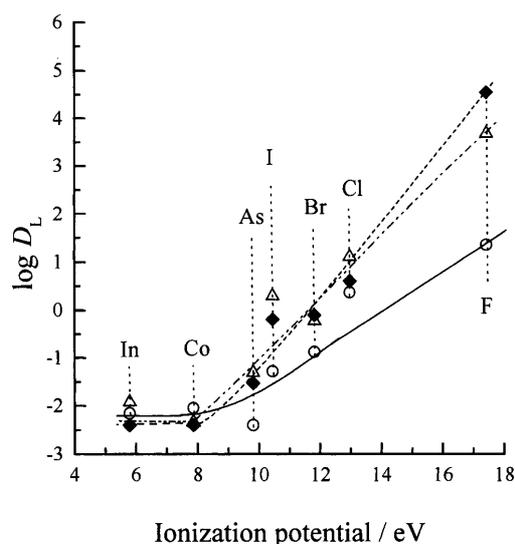


Fig. 11 Relationship between ionization potential and detection limit D_L (ng ml^{-1}) obtained by low-pressure helium-ICP-MS (\circ), low-pressure argon-ICP-MS (\triangle) and atmospheric-pressure argon-ICP-MS (\blacklozenge)

ント ETV 装置を用いた。イオン化電圧が 8 eV 以下の In や Co では、アルゴンとヘリウム ICP-MS の検出下限はほぼ同じであったが、イオン化電圧が高くなるにつれて放電ガスの違いによる大きな差が認められるようになった。イオン化電圧が 10 eV 以上の領域においては、減圧ヘリウム ICP が最も優れた検出下限を与えた。特に F (17.4 eV³⁰⁾) の検出下限は 23 ng ml^{-1} (絶対検出下限 0.12 ng, 試料量 5 μl) であり、アルゴン ICP に比べ、2~3 けた向上した。

この感度向上の要因を探るべく、ラングミュアプローブを用いてそれぞれのプラズマの電子温度を測定した³¹⁾。装置の概略を Fig. 12 に示す。測定結果によれば、減圧ヘリウム ICP、大気圧アルゴン ICP 及び減圧アルゴン ICP の電子温度はそれぞれ 2.5~3.2 eV, 0.5~0.8 eV, 1.0~1.5 eV であり、減圧ヘリウム ICP-MS による感度の向上は、この高い電子温度が一因となっていると考えられる。

溶液噴霧法及び ETV により得られた検出下限 (3σ) を Fig. 13³²⁾ に示す。比較のため、通常の大気圧アルゴン ICP-MS (SPQ8000A, セイコーインスツルメンツ製) により得られた検出下限の報告値³⁾も併記した。減圧ヘリウム ICP-MS によれば、アルゴン起因の分子イオンの生成が抑制されるため、Cr, Fe, Se などの検出下限は通常の ICP-MS に比べ 2~30 倍向上した。一方、Al については、質量分析計とのインターフェース部材質に起因した大きなバックグラウンドにより、検出下限は劣化した。ETV 法では、タングステンフィラメントを用いているため、W の測定は困難であり、また Mo や Ta などの高融点金属の感度も若干劣化したが、その他の元素についてはほぼ同等の検出下限を得ることができた。なお、ETV では測定溶液

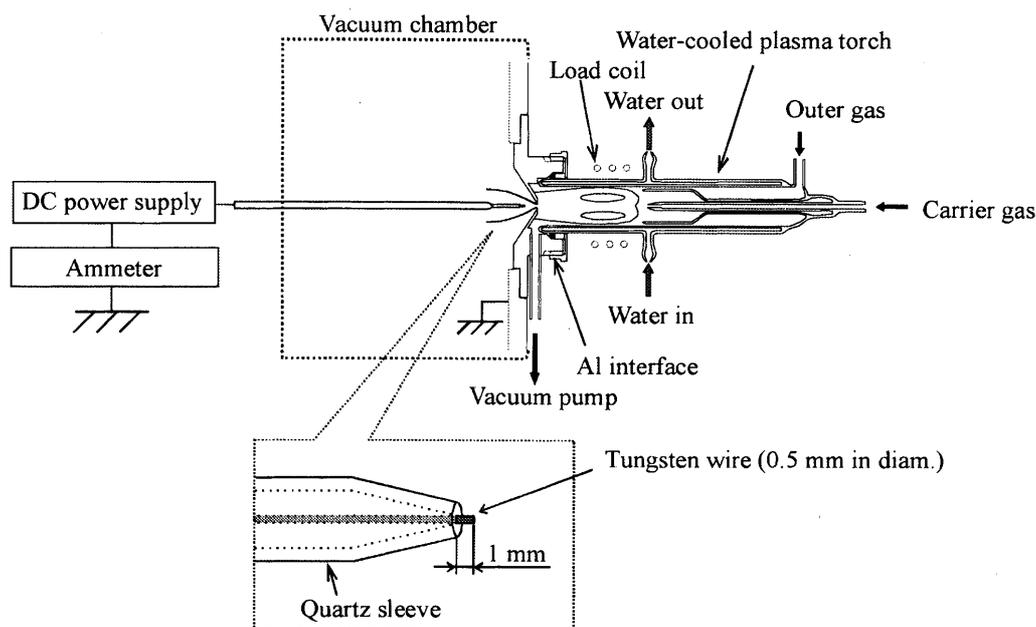


Fig. 12 Langmuir probe for diagnosis of plasma

H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.027	0.05											0.1				—	
0.05	0.05											1				1 × 10 ⁴	
0.05	0.016											1				23	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.03	0.018											0.015	5	5	—	—	
0.05	0.06											67	600	13	4 × 10 ³	50	
0.03	0.07											4 × 10 ³	57	0.6	300	2.4	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
—	0.5	0.015	0.011	0.008	0.04	0.006	0.58	0.005	0.013	0.04	0.035	0.009	0.013	0.031	0.37	—	
0.2	2	0.02	0.16	0.009	0.008	0.004	0.02	0.006	0.03	0.03	0.02	0.005	0.009	0.03	0.17	0.2	
0.1	0.3	0.09	0.08	0.009	0.006	0.007	0.02	0.009	0.02	0.016	0.03	0.007	0.008	0.004	0.09	0.13	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.005	0.003	0.004	0.005	0.002	0.006				0.009	0.005	0.012	0.002	0.01	0.012	0.032	0.8	
0.005	0.003	0.009	0.009	0.006	0.003				0.006	0.009	0.008	0.007	0.02	0.02	0.02	0.09	
0.007	0.002	0.009	0.02	0.04	0.03				0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.02	0.02	0.05	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
0.002	0.006		0.005	0.002	0.007				0.005	0.005	0.018	0.003	0.01	0.004			
0.009	0.007		0.006	0.008	0.009				0.009	0.009	0.03	0.008	0.02	0.005			
0.007	0.008		0.05	0.04	—				0.008	0.005	0.06	0.009	0.01	0.007			

Fig. 13 Detection limits (ng ml⁻¹) obtained by ICP-MS

量が 5 μl であることから、絶対検出下限は多くの元素が低 pg ~ fg に達した。

4.3 測定元素数

溶液噴霧法は、試料を連続的にプラズマに導入することができるため、同時に数十元素について測定することができる。しかし、試料の消費量が 0.3 ml min⁻¹ のため、試

料量が限られる分析には ETV のほうが適している。一方、ETV により得られる信号は、時間幅が極めて狭く過渡的であるため、2 元素以上の測定では、信号の再現性が著しく低下した。これは、四重極質量分析計の m/z の変更設定に数 ms が必要とされるためである。

そこで、フィラメントを 2 本用い、時間差をつけて試料を導入することにより、信号の持続時間を増大させるダ

Table 1 Simultaneous determination of four elements

Group No.	Analyte isotope	RSD (% , n = 5)
1	^{52}Cr	9.8
	^{55}Mn	8.2
	^{56}Fe	8.3
	^{59}Co	10.0
2	^{52}Cr	10.2
	^{55}Mn	10.3
	^{114}Cd	8.6
	^{208}Pb	10.2
3	^{52}Cr	11.1
	^{56}Fe	10.5
	^{59}Co	10.8
	^{208}Pb	9.3
4	^{52}Cr	8.8
	^{75}As	9.0
	^{114}Cd	11.1
	^{208}Pb	8.1
5	^{52}Cr	9.7
	^{56}Fe	9.3
	^{75}As	7.9
	^{208}Pb	10.6
6	^{59}Co	11.2
	^{75}As	10.7
	^{114}Cd	10.5
	^{208}Pb	9.4

ブルフィラメント ETV を開発した²⁴⁾。この方法により、信号の持続時間が長くなり、4 元素までの同時測定が可能となった。なお、測定開始はコンデンサー放電時に同期させた。Cr, Mn, Fe, Co, As, Cd, Pb の 7 元素について、4 元素同時測定を行った結果を Table 1 に示す。質量数が互いに近い場合 (^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe 及び ^{59}Co) から大きく離れている場合 (^{59}Co , ^{75}As , ^{114}Cd 及び ^{208}Pb) までのいずれの組み合わせにおいても、測定精度を損なうことなく定量できた。しかし、元素数を 5 元素にすると、信号の再現性は大きく低下し、相対標準偏差 (RSD) は 30% 以上になった。

5 応用例

5.1 塩化物溶液中の As の定量¹⁸⁾

将来、海水分析に適用することを目的とし、基礎的検討を行った。なお、試料導入に溶液噴霧法を用いると、塩化物によりサンプリングコーンの目詰まりやイオンレンズ系の汚染が起きるため、ETV を用いて測定を行った。

通常の大気圧アルゴン ICP-MS では、塩化物が共存すると $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ が生成し、 $^{75}\text{As}^+$ (同位体存在比 100%) の定量を妨害するが、減圧ヘリウム ICP-MS では、Cl に起因したバックグラウンドが無視できるため (Fig. 14), As の定量が可能になった。As の信号強度に及ぼす共存塩類 (3

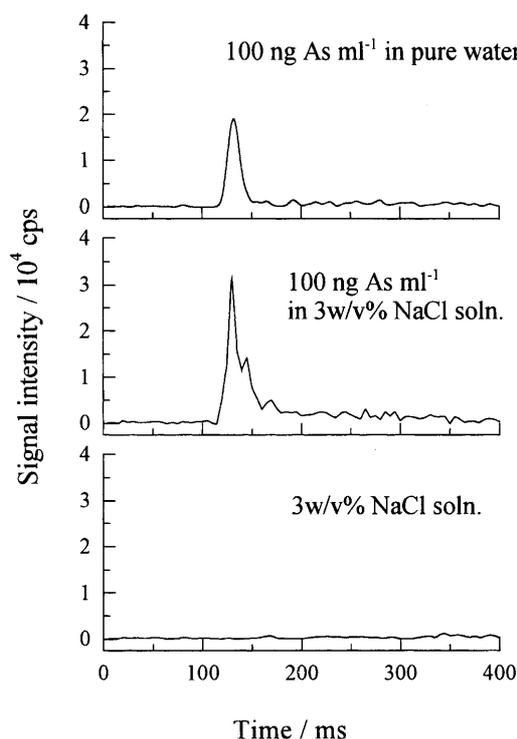


Fig. 14 Profiles of transient arsenic signals

Table 2 Signal intensities of arsenic (100 ng ml^{-1}) in the presence of different chlorides

Chloride (3 w/v%)	Relative intensity of ^{75}As
Pure water	1.00
NaCl	1.60
KCl	0.82
MgCl ₂	0.71
CaCl ₂	0.70
NH ₄ Cl	0.75

w/v%) の影響を調べたところ、Table 2 に示すように、Na は信号強度を増加させ、一方、他の塩化物は減少させた。また、海水では 1.1 倍の信号増加であった。なお、Na による As の増感効果は大気圧ヘリウム ICP-MS³³⁾でも観測されている。

5.2 水道水中の F の定量³⁴⁾

減圧ヘリウム ICP-MS により、F の高感度定量が可能になったことから、ETV を用いて水道水に含まれる F の定量を試みた。まず、 $^{19}\text{F}^+$ の信号強度に及ぼす Na の影響について検討した。信号強度は Na の増加とともに増大するが、 $5 \mu\text{g ml}^{-1}$ 以上では飽和し、一定となった。一方、Mg, K, Ca については各々が $50 \mu\text{g ml}^{-1}$ 共存しても影響はなかった。したがって、検量線作成用の標準溶液は、Na が $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ となるように調製した。また、水道水中に含ま

Table 3 Analytical results for certified reference riverine water

Element ^{a)}	Concentration/ng ml ⁻¹	
	Certified ($\pm 2\sigma$)	Determined ($n = 5, \pm\sigma$)
Cr	0.14 \pm 0.02	0.13 \pm 0.02
Fe	6.9 \pm 0.5	6.2 \pm 0.5
Cu	0.88 \pm 0.03	0.82 \pm 0.07
As	0.28 \pm 0.04	0.32 \pm 0.01
Pb	0.026 \pm 0.003	0.04 \pm 0.02

a) Analyte isotopes: ⁵²Cr, ⁵⁶Fe, ⁶³Cu, ⁷⁵As and ²⁰⁸Pb

れる Na は通常 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 以下であるため, Na を添加し濃度が 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 付近になるように調製した. 分析値は 0.19 \pm 0.01 $\mu\text{g ml}^{-1}$ であり, 微量 F を精度よく簡便に測定できた.

5.3 河川水の分析³⁵⁾

溶液噴霧法を用いて河川水標準試料 (日本分析化学会, JAC 0031) の分析を行った. 直接測定が困難な元素があったため, クリーンベンチ内で 10 倍に蒸発濃縮を行った. まず, 共存する Na や Ca の影響を調べたところ, 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ までの共存は信号に影響を与えなかった. しかし, 本実験で用いた河川水試料は, 蒸発後はこの濃度を大きく超えており, 信号強度は減少した. これは物理干渉によるものと考えられ, 既知量の In を試料溶液に内標準として添加することにより補正できた. 分析結果を保証値とともに, Table 3 に示す.

5.4 頭髮試料の分析²⁴⁾

ダブルフィラメント ETV を用いて, 頭髮標準試料 (10~200 μm , 灰白色, BCR CRM 397) の多元素同時分析を試みた. 試料 10 mg を 14 mol l⁻¹ 硝酸 200 μl と 30% 過酸化水素水 20 μl を用いて加圧分解後, 水を加えて 1 ml とした. この溶液をダブルフィラメントに 5 μl ずつ載せ, まず 4 元素 (Cr, Mn, Fe 及び Pb) を定量した. 同様にして更に 4 元素 (As, Se, Cd 及び Mo) を測定した. 得られた分析結果を Table 4 に示す. 本法は, 1 回の測定に要する試料が微量であり, 更に Cr, Fe, As, Se をスペクトル妨害を受けることなく定量できることから, 試料量の限られた貴重な試料の分析に魅力的な方法となるであろう.

なお, 通常の大気圧アルゴン ICP-MS (ETV を使用) を用いて As 及び Se の定量も行った³⁶⁾. 含有率は As 0.30 $\mu\text{g g}^{-1}$ 及び Se 2.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ となり, 保証値とよく一致したが, 同位体存在比の大きい ⁸⁰Se⁺ はスペクトル妨害を受けるため, ⁸²Se⁺ を測定する必要がある.

Table 4 Analysis of certified reference human hair samples

Element ^{a)}	Concentration in sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Certified ^{b)}	Determined ($n = 6, \pm\sigma$)
Cr	91 \pm 33	94 \pm 6
Mn	11.2 \pm 0.3	9.5 \pm 0.7
Fe	580 \pm 10	580 \pm 30
As	0.31 \pm 0.02	0.27 \pm 0.02
Se	2.00 \pm 0.08	1.9 \pm 0.2
Mo	6.6 \pm 0.2	6.2 \pm 0.8
Cd	0.521 \pm 0.024	0.51 \pm 0.05
Pb	33.0 \pm 1.2	31 \pm 2

a) Analyte isotopes: ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁷⁵As, ⁸⁰Se, ⁹⁸Mo, ¹¹⁴Cd and ²⁰⁸Pb. b) $\pm 2\sigma$ for Se, Cd and Pb; $\pm\sigma$ for Cr, Mn, Fe, As and Mo.

5.5 鉄鋼試料の分析²⁸⁾

LA/ICP-MS を用いて鉄鋼中不純物元素の多元素同時定量を行った. 試料表面を耐水ペーパーで研磨し, エタノール中で超音波洗浄後, アブレーションセルに入れた. セル内を真空ポンプで 30~40 Torr にし, プラズマトーチと接続後, 試料を 0.2 mm s⁻¹ で水平に動かしながらレーザー (15 Hz, 150 mJ) を 30 s 照射した. 生じた試料蒸気は, キャリヤーガスにより ICP トーチに導入した. なお, 試料導入量の補正はマトリックスの Fe を内標準として行った. この際, ⁵⁶Fe⁺ (存在比 91.66%³⁷⁾) の信号強度は極めて大きいため, ⁵⁷Fe⁺ (2.19%) のほうを用いた.

Fig. 15 に C, Si, P 及び S の検量線を示す. 検量線は, 日本鉄鋼連盟の標準化シリーズ A (162-2, 163-2, 164-2) 及び肌焼鋼シリーズ (512-6) を用いて作成した. なお, Si については ²⁸Si⁺ (存在比 92.18%) が ⁵⁶Fe²⁺ により著しい干渉を受けたため, ²⁹Si⁺ (4.71%) を測定した.

比較のために, 大気圧 LA/ICP-MS によって得られた結果を Fig. 16 に示す. C, Si, P 及び S の定量は, 大気成分に由来する ¹²C⁺, ¹⁴N₂⁺, ¹⁴N¹⁶O⁺ 及び ¹⁶O₂⁺ により著しく影響され, 定量が困難または不可能になった. 特に C はバックグラウンドが大きく, イオン化効率も低いため, 濃度と信号強度比との間になら相関がなかった. また, S は大きな ¹⁶O₂⁺ ピークの重なりを避けるため, ³⁴S⁺ を測定したが, それでも検量線が作成できなかった. Si や P についてもそれぞれ 0.15% 及び 0.01% 以下の濃度では定量できなかった.

LA/減圧ヘリウム ICP-MS によって得られた鉄鋼試料 (JSS 512-2 及び 513-2) の分析結果を Table 5 に示す. 本法によれば, 従来の大気圧 LA/ICP-MS で定量が困難な C や S などを再現性よく定量することができ, その分析値は保証値とよく一致した. 本法の検出下限 (3 σ) は, C 20, Si 100, P 0.5, S 2, Cr 0.5, Mn 0.3, Ni 0.8, Cu 0.4

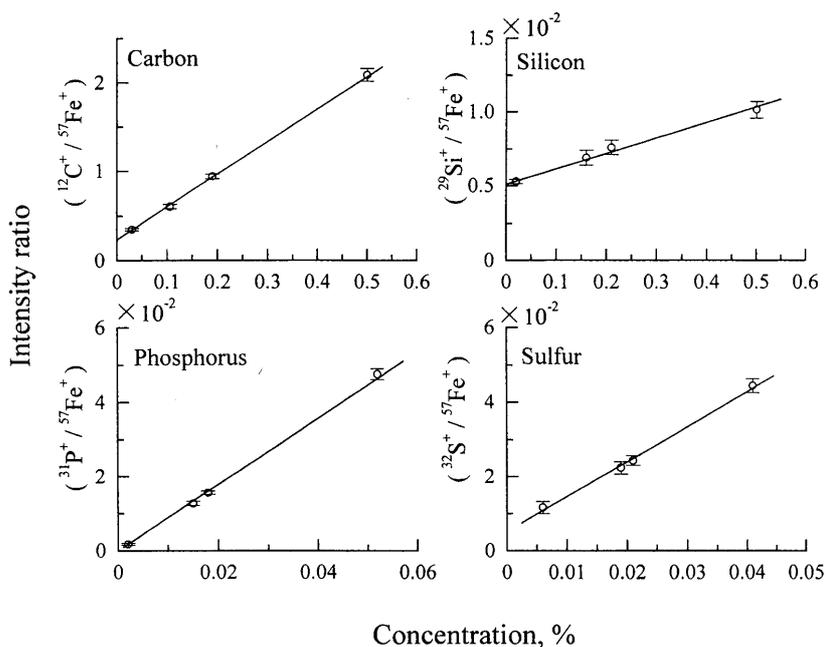


Fig. 15 Calibration graphs obtained by LA/low-pressure helium-ICP-MS

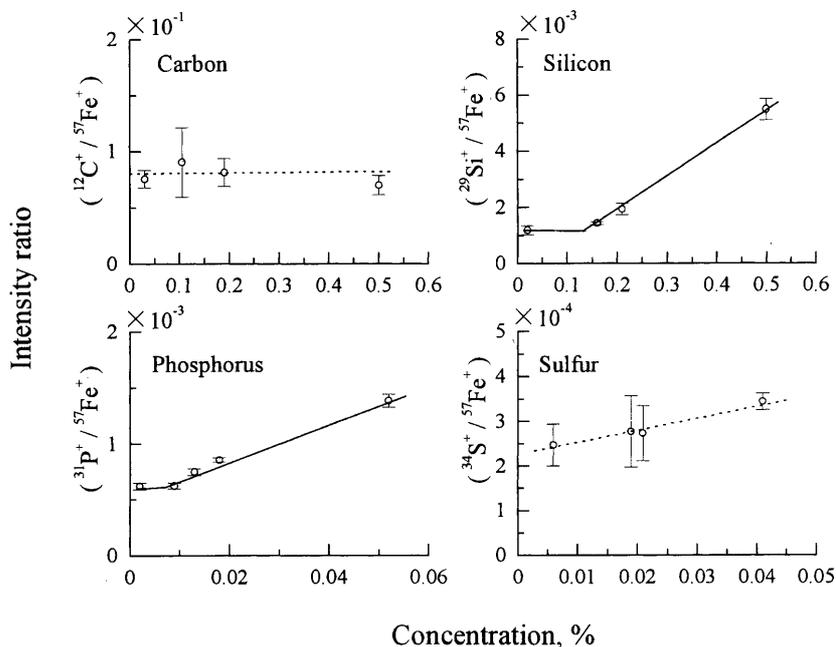


Fig. 16 Intensity ratios obtained by conventional LA/ICP-MS

$\mu\text{g g}^{-1}$ であり、スパーク放電発光分光分析法³⁸⁾に比べてCやSiの検出下限はやや劣るが、その他の元素については優れた感度を得ることができた。今後装置の気密性を高め、妨害分子イオンの生成を抑えることにより更なる感度の向上が期待できる。本分析法は試料の前処理が簡便であり、研磨した試料をセットしてから2分以内に測定結果が得られるため、多数の試料の迅速多元素分析が可能であ

り、製鋼プロセスでの品質管理分析などへの応用が期待できる。

6 結 言

本論文では減圧ヘリウム ICP-MS を用いた微量分析システムの開発と応用について述べた。水冷式プラズマトーチの導入、質量分析計とのインターフェース部材質の最適化

Table 5 Analytical results ($n = 5$) for certified reference steel samples

Element ^{a)}	Concentration, %			
	JSS 512-2		JSS 513-2	
	Certified	Determined ($n = 5, \pm \sigma$)	Certified	Determined ($n = 5, \pm \sigma$)
C	0.086	0.086 \pm 0.006	0.16	0.17 \pm 0.01
Si	0.14	0.16 \pm 0.02	0.25	0.24 \pm 0.04
P	0.011	0.012 \pm 0.001	0.012	0.013 \pm 0.001
S	0.011	0.012 \pm 0.001	0.010	0.010 \pm 0.001
Cr	0.036	0.034 \pm 0.003	1.16	1.14 \pm 0.04
Mn	0.41	0.41 \pm 0.02	0.79	0.77 \pm 0.05
Ni	0.031	0.032 \pm 0.002	0.13	0.014 \pm 0.001
Cu	0.067	0.067 \pm 0.003	0.074	0.071 \pm 0.003

a) Analyte isotopes: ^{12}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{32}S , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{60}Ni and ^{63}Cu

とともに、キャピラリーインターフェースを用いた溶液試料導入法を新たに開発し、環境水分析に適用した。更に、ETVやLAを減圧ヘリウムICP-MSと組み合わせることにより、微量試料や固体試料の分析法としても有用性を発揮した。応用例として頭髮試料や鉄鋼試料の分析を行い、満足すべき結果を得ることができた。

減圧ヘリウムICP-MSによれば、通常の大気圧アルゴンICP-MSで測定困難な各種元素が高感度に測定できるため、環境、材料、生物試料等を対象とした幅広い分野に応用することができ、今後の更なる発展が期待される。

本研究の遂行に当たり、有益なご助言をいただいた福井工業大学助教授田中智一博士に感謝申し上げます。

文 献

- 1) C. Vandecasteele, C. B. Block: "Modern Methods for Trace Element Determination", (1993), (J. Wiley & Sons, New York).
- 2) A. Montaser (Ed.): "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", (1998), (Wiley-VCH Inc., New York).
- 3) H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1163 (1999).
- 4) K. Cottingham: *Anal. Chem.*, **76**, 35A (2004).
- 5) R. S. Houk: *Anal. Chem.*, **58**, 97A (1986).
- 6) S. J. Jiang, R. S. Houk, M. A. Stevens: *Anal. Chem.*, **60**, 1217 (1988).
- 7) S. D. Tanner: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 905 (1995).
- 8) V. I. Baranov, S. D. Tanner: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1133 (1999).
- 9) S. D. Tanner, V. I. Baranov, U. Vollkopf: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1261 (2000).
- 10) S. D. Tanner, V. I. Baranov, D. R. Bandura: *Spectrochim. Acta*, **57B**, 1361 (2002).
- 11) A. Montaser, S. K. Chan, D. W. Koppenaal: *Anal. Chem.*, **59**, 1240 (1987).
- 12) H. Zhang, S. H. Nam, M. Cai, A. Montaser: *Appl. Spectrosc.*, **50**, 427 (1996).
- 13) G. O'Connor, L. Ebdon, E. H. Evans, H. Ding, L. K. Olson, J. A. Caruso: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1151 (1996).
- 14) G. O'Connor, L. Ebdon, E. H. Evans: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1263 (1997).
- 15) J. W. Waggoner, M. Belkin, K. L. Sutton, J. A. Caruso, H. B. Fannin: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 879 (1998).
- 16) B. Rosenkranz, G. O'Connor, E. H. Evans: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 7 (2000).
- 17) T. M. Castilliano, J. J. Giglio, E. H. Evans, J. A. Caruso: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 383 (1997).
- 18) H. Hayashi, T. Tanaka, M. Hiraide: *Anal. Sci.*, **17**, 171 (2001).
- 19) 林 英男, 田中智一, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 299 (2002).
- 20) H. Hayashi, S. Furuzawa, T. Tanaka, M. Hiraide: *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 773 (2004).
- 21) 田中伸哉, 寺田隆雄, 大須賀将志: *Omuron Technics*, **42**, 171 (2002).
- 22) 林 英男, 原 泰久, 田中智一, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 631 (2001).
- 23) 林 英男, 原 泰久, 田中智一, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 275 (2003).
- 24) H. Hayashi, T. Honda, T. Iwata, T. Tanaka, M. Hiraide: *Anal. Sci.*, **19**, 791 (2003).
- 25) 田中智一, 小林 圭, 平出正孝: 日本化学会誌, **1999**, 463.
- 26) S. F. Durrant: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1385 (1999).
- 27) H. Hayashi, I. Ohe, T. Tanaka, M. Hiraide: *Anal. Sci.*, **18**, 1387 (2002).
- 28) 林 英男, 永安健敏, 古澤 茂, 平出正孝: 鉄と鋼, **90**, 17 (2004).
- 29) 林 英男, 古澤 茂, 平出正孝: 未発表.
- 30) D. E. Gray (Ed.): "American Institute of Physics Handbook", 3rd ed., (1972), (McGraw-Hill, New York).
- 31) 田中智一, 林 英男, 永安健敏, 平出正孝: 日本分析化学会第52年会講演要旨集, p. 60 (2003).
- 32) 林 英男, 平出正孝: 未発表.
- 33) S. H. Nam, W. R. L. Masamba, A. Montaser: *Spectrochim. Acta*, **49B**, 1325 (1994).
- 34) 林 英男, 原 泰久, 田中智一, 平出正孝: 未発表.
- 35) 林 英男, 古澤 茂, 平出正孝: 未発表.
- 36) 黒河内博幸, 林英男, 田中智一, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 821 (2002).
- 37) S. Budavari (Ed.): "The Merck Index", 12th ed., (1996), (MERCK & CO., Inc., New Jersey).
- 38) JIS G 1253, 鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析方法 (2002).

要 旨

通常の大気圧アルゴン誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) では、アルゴンや大気成分に起因したバックグラウンドスペクトルによる定量妨害, 及びイオン化電圧の高い元素の感度不足がしばしば問題となる。本研究では、これらの点を解決するため、減圧ヘリウム ICP-MS を基礎及び応用の両方面から研究した。すなわち、通常のプロズマトーチを水冷式に変え、インターフェース部を銅からアルミニウム製に変え、整合回路を調節し、装置を最適化した。また、キャピラリーインターフェースを備えた超音波ネブライザーシステムを開発し、溶液試料を減圧下のプラズマに安定に導入できるようにした。更に、電熱気化法、水素化物発生法及びレーザーアブレーションによる試料導入法も検討した。本法を水、鉄鋼、頭髪試料などの分析に応用し、その有用性を実証した。