

電熱気化法による ICP-MS へのサブマイクロリットル溶液試料の導入

田 中 智 一^{*}・牛 田 陽 平^{**}

Introduction of submicro-liter sample solutions into the plasma of ICP-MS by electrothermal vaporization with a Λ -shaped tungsten-filament

Tomokazu Tanaka and Youhei Ushita

In inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), an electrothermal vaporization technique with a tungsten filament (WF-ETV) was applied in order to analyze submicro-liter samples. A 0.5- μ l volume of sample solution was successfully introduced into the plasma of ICP-MS by using a Λ -shaped WF instead of a loop-shaped one. Measurement conditions such as integration time of signals and charging voltage for a capacitor were optimized to give the maximum signal intensities. Absolute detection limits of several tens of femto-gram (fg) for Co and Pb were obtained, although further examinations in reproducibility and multi-element determination are required for the practical application of the proposed method.

Keywords: ICP-MS, ETV, tungsten filament, microtrace analysis, environmental analysis

1. 緒言

誘導結合プラズマ (ICP) は、約 10,000°Cにも達するアルゴンのプラズマであり、この ICP を用いる発光分光分析法 (ICP-AES) および質量分析法 (ICP-MS) は、ともに様々な分野で有害金属等の分析に日常的に活用されている¹⁾。ICP-AES と ICP-MS とでは同じ ICP が用いられているものの、前者は光、後者はイオンというように検出対象が異なっている。このため、多くの元素において、ICP-MS のほうが ICP-AES よりも 3 桁以上高い検出感度を有するが、ICP-MS には多量のマトリックスを含む試料溶液を導入できないなどの難点があり、両者は用途や状況に応じて使い分けがなされている。一方、プラズマへの試料導入に関しては、ICP-AES および ICP-MS のいずれにおいても、ネブライザーとスプレーチェンバーを用いる溶液噴霧法が最も多用されている。この方法では、ネブライザーによって生成される液滴のうち、吸い上げ量の大部分を占める大きな液滴をドレインに捨て、極めて細かいもののみをプラズマに導入することで、より安定な発光強度やイオン信号強度を得ている。このため、測定には数 ml の試料溶液を必要とし、生体試料などのように微量での分析が望まれる場合には不向きである。このようなこと

* 環境生命化学科 ** 応用理化学専攻院生

から、プラズマに微量試料を導入する手段の一つとして、電熱気化法 (ETV) が検討されている^{2,3)}。一般的に ETV では、黒鉛炉や高融点金属ボートなどの担体上に試料を載せ、抵抗加熱で生成させた試料蒸気をプラズマに導入しているが、当研究室では担体としてタングステンフィラメント (WF) を用いる ETV (WF-ETV) の ICP-AES への適用について検討を行ってきた⁴⁻⁶⁾。WF-ETV / ICP-AES では、黒鉛炉や高融点金属ボートなどに比べて、より小さな WF を用いるため、5 μl の測定液量で多元素同時定量が可能であった⁴⁾。さらに、WF の形状を従来のループ状から Λ 状に変更することにより、0.5 μl という極微量でも多元素を同時に定量することができた⁶⁾。しかしながら、WF の加熱温度を上げて蒸発効率を高めようとする、タングステン自体が蒸発して多数のタングステンの発光スペクトルが生じ、結果的にバックグラウンド強度の増大をもたらすため、高感度化には限界があった。ICP-MS は、ICP-AES よりも高感度で且つスペクトル干渉を受けにくいことから、本研究では ICP-MS と WF-ETV とを組み合わせることによって、0.5 μl の測定液量での高感度分析を試みた。

2. 実験

2.1 装置

本実験で使用した WF-ETV システムは、ICP-AES で用いたもの⁶⁾をほぼそのまま利用し、操作も同様に行った。即ち、 Λ 状の WF (直径 0.3 mm \times 長さ 40 mm) の中央部に測定溶液 0.5 μl を載せたのち、WF に一定の電流を流して約 130°C に加熱し、溶液を脱溶媒した。その後、9~14 V の電圧でアルミニウム電解コンデンサー (0.47 F) を充電した後、WF を通して放電し、試料を気化させた。生成した試料蒸気は、キャリアガスによりプラズマに導入し、目的元素イオンの信号強度を測定した。測定後、溶液を載せずに充放電を行い、WF をクリーンナップした。この操作を 3 回以上繰り返して行い、信号強度の平均値などを求めた。ICP-MS 装置は、SII ナノテクノロジー製 SPQ 9000 を使用した。ICP の操作条件は、高周波電力を 1.4 kW, アルゴンガス流量を 16 (プラズマ), 1.0 (補助) および 1.0 (キャリア) l min^{-1} とし、サンプリング深さを 8 mm とした。

2.2 試薬

測定用の試料溶液の調製には、原子吸光分析用の標準溶液 (和光純薬工業製, 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$) を用いた。各目的元素を 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ の濃度で含む混合溶液を調製し、これを水で適宜希釈して各元素濃度が 1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ の測定溶液を調製した。水は、ミリポア製 Milli-Q 純水製造装置により精製したものをを用いた。

3. 結果および考察

3.1 測定強度に及ぼす積分時間の影響

Λ 状のフィラメントを用いた WF-ETV / ICP-AES で観測される信号は鋭いピーク状を示し、

その時間幅はピークの裾でおよそ 2.5 s であった⁶⁾。このため、必要以上に信号の積分時間を長くしても、単位時間当たりの目的元素イオンの信号強度、いわゆる計数率がむしろ劣化すると考えられたことから、積分時間の最適化について検討した。積分時間を 1~5 s の範囲で変化させて測定した ^{59}Co イオンの計数率の変化を Fig. 1 に示す。計数率は、積分時間が 2 s のときに最大となり、2 s 以降は時間の増大とともに減少した。この結果から、積分時間は 2 s とした。

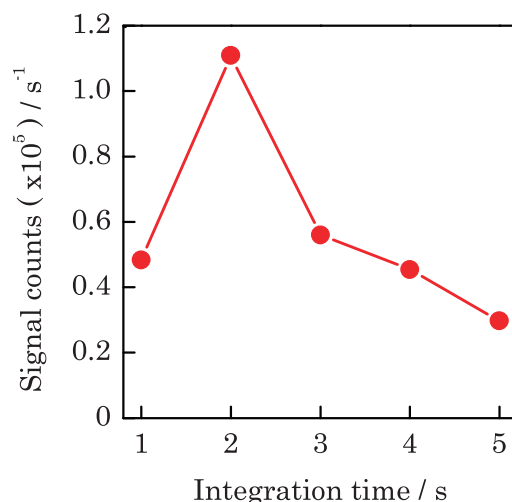


Fig. 1 Optimization of integration time

3.2 コンデンサーの充電電圧の最適化

これまでの検討結果^{4,6,7)}から、WF-ETV ではコンデンサーの充電電圧によってフィラメントの加熱温度が変化し、目的元素の信号強度に大きな影響を及ぼすことが分かっているため、充電電圧の最適化について検討した。電圧を 9~14 V の範囲で変化させて、 ^{59}Co イオンおよびそのバックグラウンドにおける計数率を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。電圧を増加させると、 ^{59}Co イオンの計数率が増大するのに対して、バックグラウンドの計数率はほぼ一定で、ほとんど変化がなかった。これは、電圧の増大、即ちフィラメント温度の上昇によってフィラメントの材質であるタングステンが蒸発しても、

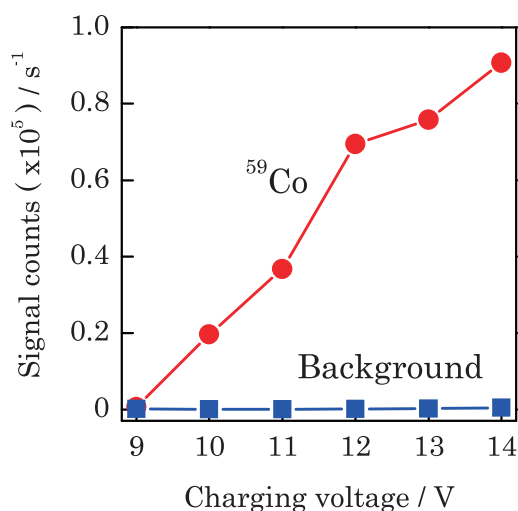


Fig. 2 Effect of charging voltage on signal counts

ICP-MS ではスペクトル干渉が起こりにくいことによると考えられる。なお、電圧を 14 V よりも高くするとフィラメントの消耗が著しくなったことから、コンデンサーの充電電圧は最大の計数率が得られる 14 V を最適とした。

Table 1 Detection limits for ^{59}Co and ^{208}Pb

	Detection limit / ng ml^{-1}	Absolute detection limit / fg
^{59}Co	0.13	65
^{208}Pb	0.03	15

3.3 検出下限および再現性

本法により得られた ^{59}Co および ^{208}Pb の各イオンの検出下限を Table 1 に示す。検出下限は、バックグラウンド強度を 10 回測定し、その標準偏差の 3 倍の信号強度を与える濃度とした。本法では、 $0.5\ \mu\text{l}$ の液量で測定できるため、絶対検出下限として ^{59}Co で 65 fg, ^{208}Pb で 15 fg を得ることができ、従来型 ($5\ \mu\text{l}$ 用) の WF-ETV を ICP-MS に適用したときに得られた値 (^{75}As : 1 pg)⁷⁾ よりも大きく向上した。しかしながら、10 回の繰り返し測定における信号強度の相対標準偏差は、 ^{59}Co で 11.6%, ^{208}Pb で 15.8% であり、再現性の点でまだ十分とは言えないため、改善が必要である。

4. 結言

本研究では、ICP-MS に極微量試料を導入するため、 Λ 状の WF を用いる ETV の適用を検討した。積分時間やコンデンサーの充電電圧等の測定条件を最適化した結果、 $0.5\ \mu\text{l}$ の極微量試料中の目的元素を、数十 fg の絶対検出下限で分析できる可能性が見出された。今後、さらなる実用化に向け、再現性の向上を図るとともに、多元素同時定量についても検討する必要がある。

文献

- 1) 上本道久 : “ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際”, 2008, オーム社.
- 2) M. Resano, F. Vanhaecke and M. T. C. de Loos-Vollebregt : *J. Anal. At. Spectrom.*, **2008**, 23, 1450.
- 3) A. Detcheva, P. Barth and J. Hassler : *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 394, 1485.
- 4) 田中智一, 玉村武嗣 : 福井工業大学研究紀要, **2007**, 37, 225.
- 5) 田中智一 : 福井工業大学研究紀要, **2008**, 38, 241.
- 6) 田中智一, 森安貴信 : 福井工業大学研究紀要, **2009**, 39, 287.
- 7) 田中智一, 古橋健司, 松雄大介, 平出正孝 : 分析化学, **2000**, 49, 125.

(平成 22 年 3 月 31 日受理)