

# 電熱気化／軸方向観測型 ICP-AES における測定精度の向上

田 中 智 一 \*

## Improvement in reproducibility of electrothermal vaporization / axially-viewed ICP-AES

Tomokazu Tanaka

In order to improve the reproducibility of a combined method of axially-viewed ICP-AES and electrothermal vaporization, the application of an internal standard method was investigated. Profiles of emission intensities for various elements were compared. While the signal profiles for some elements such as Be and Co resembled each other, those for some elements such as Sn and Pd were different. In the case of the profiles with similar shapes, relative standard deviations (RSD) of emission intensities were reduced from more than 20 % to ca. 6 % by applying the internal standard method. In the case of the profiles with dissimilar shapes, however, the application of the internal standard method deteriorated the RSDs. When the intensity ratios of analyte and internal standard elements were within 2 to 5 times, the internal standard method was found to be most effective for the improvement in reproducibility.

### 1. 緒言

誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) は、多元素同時定量が大きな特長の一つであり、環境中の有害金属などの高感度分析に日常的に活用されている。ICP-AES で多元素同時定量を行うためには、ポリクロメーターなど複数の発光スペクトルを同時に測定できる分光器を使用する必要があるが、ポリクロメーターは大型・高価であるだけでなく、測定波長が固定されており、元素や波長の選択に自由度がほとんどないという難点がある。それに対して、CCD 等の二次元半導体検出器を備えたエシエル分光器<sup>1,2)</sup> は、小型であることに加え、目的に合わせて様々な元素・波長を同時に測定できる<sup>3)</sup> ことから、近年普及が進んでいる。このように ICP-AES における分光器部分には大きな進展が見られるものの、プラズマへの試料導入に関してはネブライザーとスプレーチャンバーを用いる溶液噴霧法が現在でも多用されている。しかしながら、この方法は測定に数 ml の液量を必要とするため、生体試料などのように少量の試料溶液しか得られない場合には不向きである。このため、ICP に微量試料を導入する方法の一つとして電熱気化法 (ETV) が検討されている<sup>4)</sup>。中でも、大容量コンデンサーの放電を利用してタングステンフィラメント (WF) を瞬間的に 1200~1500°C まで加熱し、WF 上に載せた極少量の試料溶液を気化させて ICP に導入する ETV (WF-ETV) は、低価格・コンパクトといった特長を有している<sup>5)</sup>。著者らは、これまでに軸方向観測型 ICP-AES への WF-ETV の適用について検討し、5  $\mu$ l の測定液量で多元素同時定量が可能なことを報告した<sup>6)</sup>。しかし、測定値の再現性が必ずしも十分ではなく、さらなる実用化に向けて測定精度の改善が急務となっていた。そこで本研究では、

\* 環境・生命未来工学科

CCD 検出器を備えた軸方向観測型 ICP-AES がもつ多元素同時測定の特長を活かし、内標準 (IS) 法による測定精度の向上を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 測定方法

WF-ETV システムは、既報<sup>6)</sup>のものをそのまま使用し、操作も同様に行った。即ち、中央部を1回ループさせた WF (直径 0.3 mm × 長さ 45 mm) の環状部分に試料溶液 5  $\mu\text{l}$  を載せたのち、WF に一定の電流を流して約 130°C に加熱し、試料を脱溶媒した。その後、10.5 V で充電したコンデンサー (0.47 F) の放電を利用して WF を約 1250°C に加熱し、試料を気化させた。生成した試料蒸気をキャリアガスによりプラズマに導入し、目的元素の発光強度を測定した。その後、試料を載せずに充放電を行い、WF をクリーンアップした。この操作を 10 回繰り返して行い、発光強度の平均値、強度比ならびに相対標準偏差 (RSD) を求めた。ICP-AES 装置は SII ナノテクノロジー製 SPS 5100 を使用した。ICP の操作条件は、高周波電力を 1.0 kW、アルゴンガス流量を 18 (外側)、1.5 (中間) 及び 0.7 (キャリア)  $\text{l min}^{-1}$  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所定の濃度 (0.1~10  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) の試料溶液を調製した。いずれの溶液も 1 v/v% 硝酸酸性とした。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 信号プロファイルの比較

IS 法を適用するに当たって、目的元素と同族もしくは両隣の族の元素、つまり目的元素と似た性質を示す元素を内標準に用いて発光強度比をとり、測定精

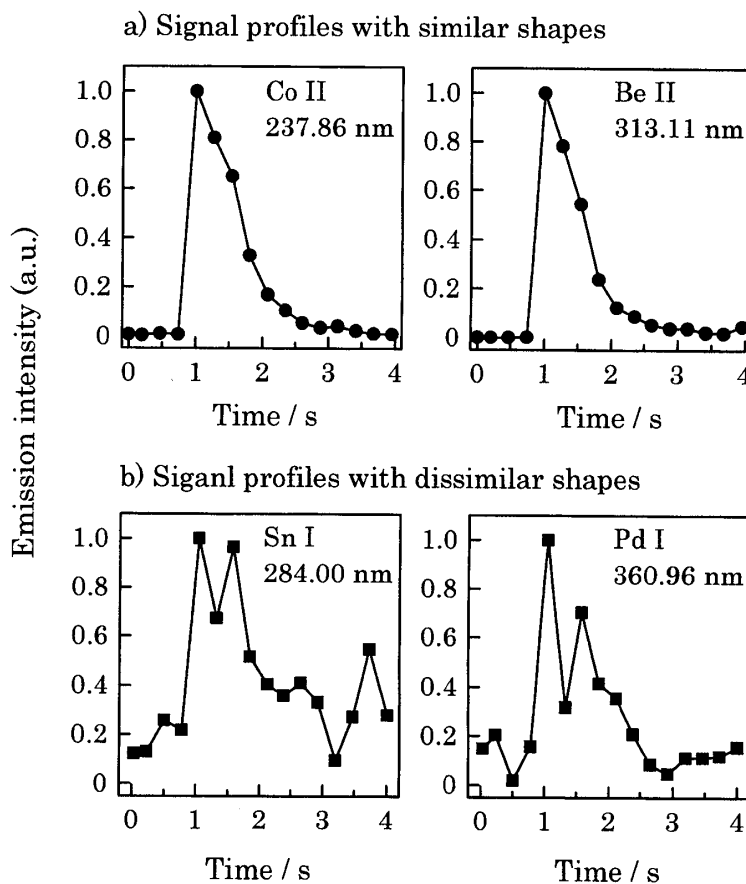


Fig. 1 Comparison of signal profiles

度が向上するか

どうかを調べた。

しかしながら、若

干 RSD が向上す

ることはあつて

も著しい改善に

は至らなかった。

そこで、各目的元

素の信号プロフ

ァイルの形状を

比較検討した。そ

の結果を、いくつ

かの元素を例に

Fig. 1 に示す。Co

と Be のようにプ

ロファイル形状

が類似している

場合と、Sn と Pd

のように異なっ

ている場合があることが分かり、プロファイル

形状によって発光強度比の RSD が影響を受け

る可能性が示唆された。

### 3.2 再現性

混合溶液を用いて測定した各目的元素の発光強度の再現性を Table 1 に示す。IS 法を適用しない場合、いずれの元素も RSD が 15% を超え、再現性が不十分であった。それに対して、IS 法を適用すると、Co と Be のようにプロファイル形状が類似している場合は、測定精度を大きく改善することができた。一方、Sn と Pd のようにプロファイル形状が異なる場合は、測定精度がむしろ劣化した。これらのことから、プロファイル形状が類似している場合には、IS 法を適用することによって測定精度の向上が可能であ

Table 1 Reproducibility of emission intensities

Element	Wavelength / nm	RSD (% , $n=10$ )		IS element
		Without IS	With IS	
Co	II 237.86	23.6	5.7	Be
Be	II 313.11	20.6	5.8	Co
Pb	I 217.00	20.9	5.6	Ag
Ag	II 233.14	24.4	5.6	Pb
Cr	II 283.56	36.2	6.0	Fe
Fe	II 234.35	34.9	5.9	Cr
Sn	I 284.00	15.7	28.1	Pd
Pd	I 360.96	18.9	28.6	Sn
Zr	II 349.62	17.0	31.1	V
V	II 309.31	21.8	29.6	Zr

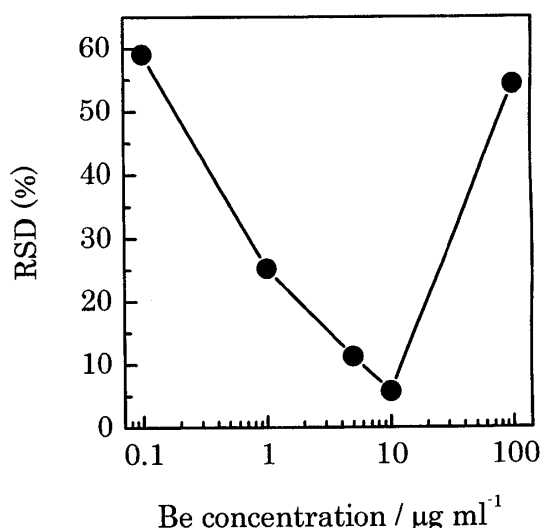


Fig. 2 Relationship between analyte concentration and RSD

ることが分かった。

### 3.3 測定精度と濃度との関係

内標準である Co の濃度を一定 ( $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) とし, Be の濃度を  $0.1 \sim 100 \mu\text{g ml}^{-1}$  の範囲で変化させて内標準元素との強度比の RSD がどのように変化するかを調べた。その結果を Fig. 2 に示す。目的元素である Be と内標準元素である Co の濃度が同じときに RSD が最も良く, 濃度の差が大きくなるにしたがって, IS 法の効果が小さくなった。また, 測定精度が最も良い  $10 \mu\text{g ml}^{-1}$  での強度は, Be が  $2.1 \times 10^6$ , Co が  $4.5 \times 10^5$  であり, 強度比にして 4.6 倍であった。Fe を目的元素として同様な実験を行ったところ, 同じような傾向が見られ, 最も良い RSD が得られるときの強度比は 1.6 倍であった。これらの結果から, より良い IS 法の効果を得るには, 目的元素と内標準元素との強度比が約 2~5 倍の範囲内にあることが望ましいといえる。

## 4. 結言

IS 法を適用することによって, WF-ETV/軸方向観測型 ICP-AES の測定精度を改善し, より実用性を高めることができた。しかし, 全ての元素や波長の組合せを調べてはいないため, 内標準として利用できる元素がどうしても限られることになる。今後, 本分析法のより一層の実用化を図るためには, 元素間でプロファイル形状が異なる原因を系統的に明らかにするとともに, 内標準元素を選択する際の指針を示す必要がある。

## 文献

- 1) T. W. Barnard, M. I. Crockett, J. C. Ivaldi, P. L. Lundberg : *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 1225.
- 2) T. W. Barnard, M. I. Crockett, J. C. Ivaldi, P. L. Lundberg, J. Dennis, A. Yates, P. A. Levine, D. J. Sauer : *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 1231.
- 3) I. B. Brenner, S. Vats, A. T. Zander : *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1231.
- 4) Y. Okamoto, H. Kataoka, S. Tsukahara, T. Fujiwara : *J. Anal. At. Spectrom.*, **2005**, 20, 383.
- 5) 田中智一, 古橋健司, 松雄大介, 平出正孝 : 分析化学, **2000**, 49, 125.
- 6) 田中智一, 玉村武嗣 : 福井工業大学研究紀要, **2007**, 37, 225.

(平成 20 年 3 月 31 日受理)