

## 軸方向観測型 ICP - AES への電熱気化法の適用と 微量試料分析への応用

田 中 智 一\*・玉 村 武 嗣\*\*

### Application of electrothermal vaporization using a tungsten filament to axially-viewed ICP-AES for the analysis of micro-liter samples

Tomokazu Tanaka and Takeshi Tamamura

In the present study, electrothermal vaporization (ETV) with a tungsten filament was applied to axially-viewed ICP-AES for the effective introduction of small amounts of samples into the plasma. Several tungsten filaments with different diameters were examined, and consequently, the filament of 0.3 mm dia. was suitable for the present work in durability and reproducibility. The possibility of the simultaneous multi-element determination with a 5- $\mu$ l volume of sample solutions was found by optimizing measurement conditions such as charging voltage for a capacitor and electric current for the dry of sample solution on the filament. Although the detection limits of some elements were almost similar to those reported for conventional ETV/ICP-AES, further improvement in reproducibility is required.

#### 1. 緒言

今日、科学技術の進展に伴って、微量成分分析がより重要度を増しており、これに応えるべく種々の機器分析法が開発・改良されている。高感度な多元素同時定量法として、環境や材料など様々な分野で日常的に活用されている誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) もその一つである。従来 ICP-AES では、プラズマの側方から発光を観測していたが、石英ガラス製の放電管 (トーチ) を水平に配置し、プラズマの軸方向に沿って測光する、いわゆる軸方向観測のほうが 5~10 倍高感度であることから、最新の装置の多くではこの方式が採用されている<sup>1,2)</sup>。この軸方向観測と電荷結合素子 (CCD) 等の 2 次元半導体検出器を備えたエシヤル分光器との組み合わせは、比較的小型の装置で 70 を超える元素を同時に定量できることから、普及が進んでいる。

一方、ICP への溶液試料の導入に関しては、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現在でも多用されている。しかし、測定に数 ml の液量を必要とするため、生体関連試料のように微量での分析が必要な場合には不向きである。このため、ICP への微量試料の導入法の一つとして、黒鉛炉や高融点金属ボートなどの担体上に試料を載せ、ジュール熱で試料を気化させてキャリアガスでプラズマに導入する、いわゆる電熱気化法 (ETV) が検討されている<sup>3)</sup>。しかしながら、通常の ETV では、担体を覆っている

---

\* 環境・生命未来工学科 \*\* 応用理化学専攻大学院生

蒸発チェンバーの容積が大きいために試料蒸気が希釈され、感度の低下を招く恐れがある。それに対して、タングステンフィラメント (WF) を用いる ETV (WF-ETV) は、WF 自体が小さいため、小容積の蒸発チェンバーが使用可能である。さらに WF の加熱に大容量コンデンサーの放電を利用するため、小型・低価格の電源で十分であり、従来の ETV よりもシステム全体がコンパクトになる<sup>4)</sup>。このようないくつかの特長を有している WF-ETV であるが、CCD 検出器を備えた軸方向観測型 ICP-AES 装置への適用についてはこれまで検討されていない。そこで本研究では、軸方向観測型 ICP-AES に WF-ETV を適用するとともに、5  $\mu\text{l}$  という極微量での多元素同時定量について検討した。さらに、実試料への応用として血液の分析を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 装置

本研究で試作した WF-ETV システムの概略を Fig. 1 に示す。WF には直径 0.2, 0.3, 0.4 mm (長さ 45 mm) のタングステン線を使用した。試料溶液 5  $\mu\text{l}$  を載せるため、タングステン線の中央部を 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 2.3 ml) とはすり合わせにより密着させた。試料蒸気は、キャリアガスによりポリ塩化ビニル製チューブ (内径 4 mm  $\times$  200 mm) を通してプラズマトーチへ搬送した。コンデンサーは、アルミニウム電解コンデンサー (松下電器産業, 0.47 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、直流安定化電源 (山菱電機, MDD 18-15D) を用いた。WF の温度測定は、放射温度計 (チノー, IR-AHS0) により行った。ICP-AES 装置は SII ナノテクノロジー SPS 5100 を使用した。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 18 (外側), 1.0 (中間) 及び 0.9 (キャリア)  $\text{l min}^{-1}$  とした。

### 2.2 試薬

原子吸光分析用の標準溶液 ( $1 \text{ mg ml}^{-1}$ , ナカライテスク製) を用い、各目的元素 (Ca, Cu, Fe, Mg, P, Pb) を  $0.01 \sim 100 \mu\text{g ml}^{-1}$  の濃度で含む測定用の試料溶液を調製した。溶液は 1 v/v% 硝酸酸性とした。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、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。

### 2.3 操作

試料溶液の 5  $\mu\text{l}$  をマイクロピペットで分取し、WF 先端のループ部分に載せた後、電極台を蒸発チェンバ

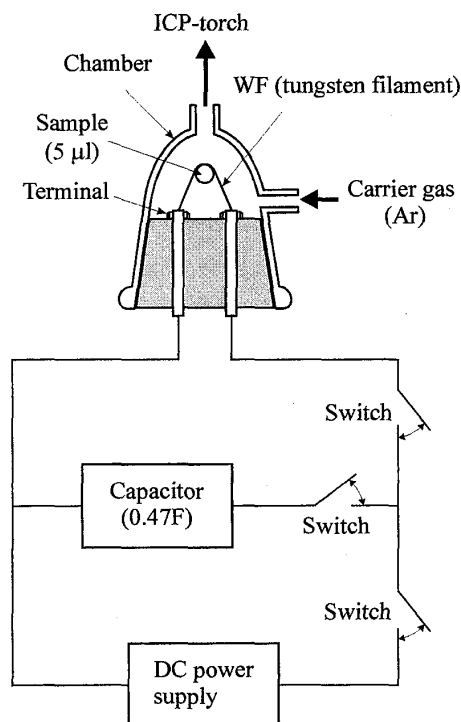


Fig. 1 WF-ETV system

一に取り付けた。キャリアガスを流しながら、WF に 4.6~5.2 A の電流を一定時間流して脱溶媒を行った。7.5~14.5 V の電圧で充電したコンデンサーを WF を通して放電し、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 ICP に導入し、各目的元素の発光強度を測定した。測定後、試料溶液を載せずにコンデンサーを充放電し、WF のクリーンアップを行った。測定は 3 回行い、強度の平均値を求めた。

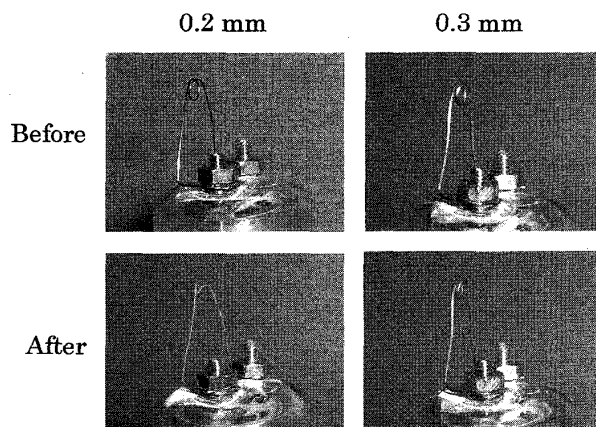


Fig. 2 Shapes of WF before and after discharge

### 3. 結果および考察

#### 3.1 フィラメントの直径

放電の前後における WF の形状を Fig. 2 に示す。直径 0.2 mm の WF が 1 回の放電で大きく変形したのに対し、0.3 mm では放電による形状の変化はほとんど見られなかった。また、0.2 mm のものは消耗が著しく、100 回以下の放電で交換が必要であったが、0.3 mm では 300 回以上放電を繰り返しても使用することができた。なお、0.4 mm のフィラメントは柔軟性に欠け、加工が困難であったため、本実験には適さなかった。WF の変形は、測定値の相対標準偏差 (RSD) の劣化につながることから、本研究では 0.3 mm のものを用いることにした。

#### 3.2 キャリヤーガス流量の影響

ICP の操作条件の中で、特にキャリアガス流量が感度に大きな影響を及ぼすことから、最適化を検討した。流量を 0.6 から  $1.0 \text{ l min}^{-1}$  まで変化させて、目的元素の発光強度とバックグラウンド強度を測定し、信号対バックグラウンドの強度比 (SB 比) と RSD を求めた。その結果を、Cu を例に Fig. 3 に示す。SB 比の点からは  $1.0 \text{ l min}^{-1}$  が最適であるが、測定精度も考慮すると、 $0.9 \text{ l min}^{-1}$  のときに RSD が最小となった。SB 比もある程度の値が得られることから、他の目的元素も同様の挙動を示したことから、キャリアガス流量は  $0.9 \text{ l min}^{-1}$  とした。

#### 3.3 コンデンサー充電電圧の最適化

コンデンサーの充電電圧は、WF の加熱温度に関係し、目的元素の発光強度に大きく影響することから、電圧を 7.5 から 14.5 V まで変化させて、SB 比

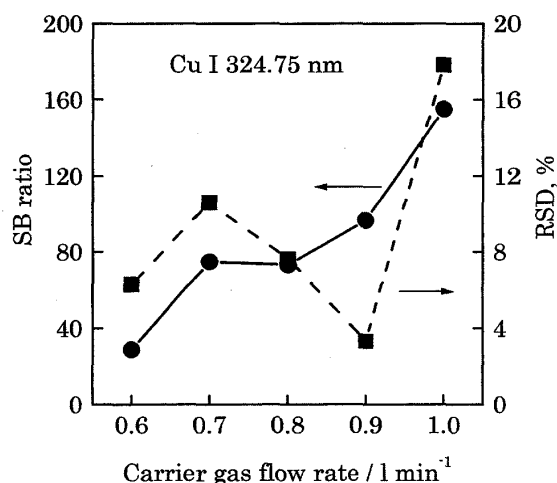


Fig. 3 Effect of carrier gas flow rate on SB ratio and RSD

および RSD への影響を調べた。その結果を、Fe を例に Fig. 4 に示す。Fe を含め、多くの元素で 10.5 V のときに、RSD が小さくなった。一方、SB 比は必ずしも最大とはならなかったが、測定精度を優先し、10.5 V を最適とした。なお、この電圧で放電した場合の WF の温度を放射温度計で測定したところ、1250 °C であった。

### 3.4 脱溶媒電流の最適化

一般に ETV では、試料溶液を気化させる前に、一定の電流を流して脱溶媒を行う必要があるが、電流値が小さいと脱溶媒に時間がかかり、大きすぎると溶液が突沸して損失が起きる。脱溶媒電流を 4.6~5.2 A の範囲で変化させ、目的元素の発光強度を測定した結果、5.0 A のときに多くの元素で RSD が小さくなった。また、脱溶媒時間もおおよそ 30 s であったことから、本実験では 5.0 A を最適とした。なお、この電流値での WF の温度は 130 °C であった。

### 3.5 再現性および検出下限

本法における目的元素の RSD ならびに検出下限を Table 1 に示す。RSD は、目的元素濃度が 0.1 もしくは  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$  の混合溶液を用い、発光強度を 10 回測定して求めた。n=3 までであれば、RSD は一部の元素を除いて数%程度であったのに対し、n=10 ではかなり高い値を示した。これは、数回に 1 回程度の割合で、プロフィールが大きく異なる信号が観測されることによるもので、その原因については現在検討中である。また、検出下限はバックグラウンド強度の標準偏差の 3 倍の強度を与える濃度として定義した。比較のため、表には通常の ETV/ICP-AES による文献値<sup>5)</sup> も示した。Ca, Cu, Mg および Pb については、文献値とほぼ同等もしくは優れた値を得ることができた。しかし、Fe と P についてはさらに感度の向上を図る必要があることがわかった。

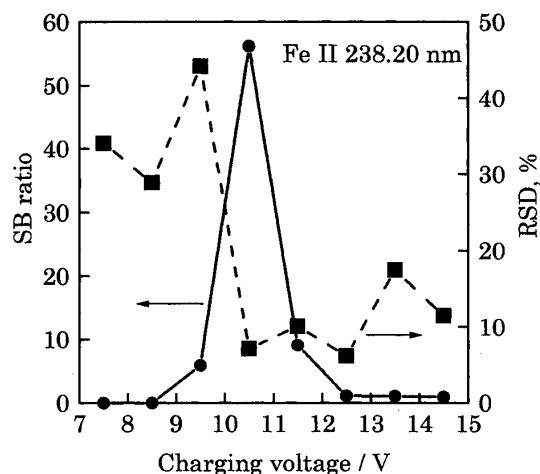


Fig. 4 Effect of discharging voltage on SB ratio and RSD

Table 1 Reproducibility and detection limits

Element	Wavelength / nm	RSD, %		Detection limit / ng ml <sup>-1</sup>	
		n=3	n=10	Present study	Literature <sup>5)</sup>
Ca	(II) 393.37	16.4	25.0	9	6
Cu	(I) 324.75	2.4	11.3	0.8	2
Fe	(II) 238.20	6.4	17.7	24	2
Mg	(II) 279.55	6.1	21.4	0.7	9
P	(I) 213.62	10.9	14.6	785	50
Pb	(II) 220.35	4.5	16.8	18	10

### 3.6 ダイナミックレンジ

ICP は自己吸収が少ないために、検量線の直線範囲、すなわちダイナミックレンジが広いことも特長の一つである。Cu を一例として、ダイナミックレンジの測定結果を Fig. 5 に示す。Cu 以外にも、Ca, Fe, Mg については  $0.01 \sim 100 \mu\text{g ml}^{-1}$  のおよそ 4 桁の範囲で直線性を示したが、P と Pb については良好な直線性を得ることができなかった。これらの結果から、P と Pb を除けば、目的元素の濃度が試料間で大きく異なっているにもかかわらず、一つの検量線で定量が可能であるといえる。

### 3.7 実料分析への応用

生体試料分析への応用として、血液の分析を試みた。ICP-AES により血液を分析する場合、血清を対象とすることが多いが、本研究では試料調製の簡便さも考慮し、全血試料の分析を行った。全血中には多量の共存物が含まれており、その影響が懸念される。そこで、全血中に  $2100 \mu\text{g ml}^{-1}$  程度含有されている Na について、マトリックス効果を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。Na 濃度の増大に伴って、Cu では増感が観測されたのに対し、Ca では発光強度が減少した。これは、Cu が原子線、Ca がイオン線を測光していることによると考えられる<sup>5)</sup>。このように、元素間で共存元素の影響が異なることから、検量線法ではなく、標準添加法で定量することにした。指頭血  $50 \mu\text{l}$  を採取後、マイクロディスペンサーを用いて  $10 \mu\text{l}$  ずつ均分し、濃度が一定の間隔で増加するように目的元素を添加して測定用の試料溶液を調製した。定量の結果、Cu が約  $3 \mu\text{g ml}^{-1}$ 、Ca が約  $59 \mu\text{g ml}^{-1}$  となった。全血中の平均濃度<sup>6)</sup> にかなり近い値を得ることができ、適用の可能性が示唆されたが、元素によっては共存物の影響が大きく、定量が困難なものもあるため、さらなる検討が必要である。

## 4. 結言

軸方向観測型 ICP-AES への微量試料の導入法として、WF-ETV を適用した。測定条件等の最適化により、

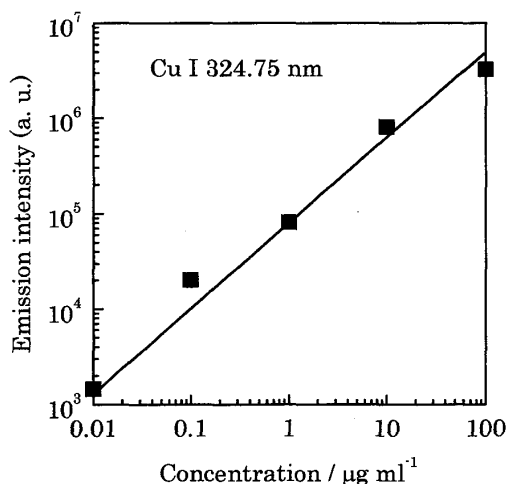


Fig. 5 Calibration curve for Cu

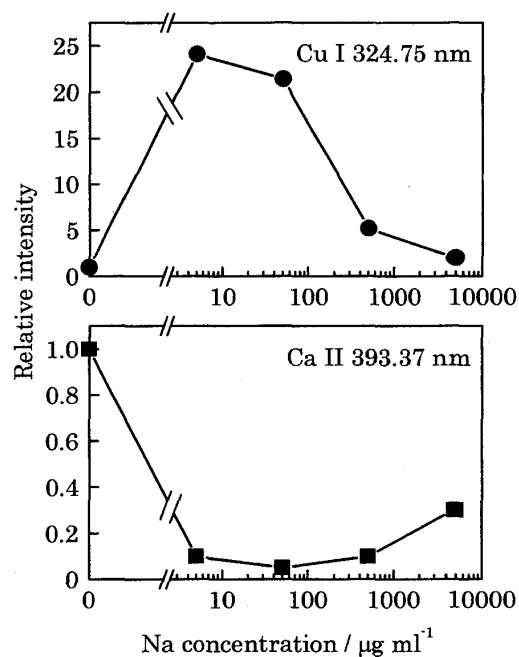


Fig. 6 Effect of sodium concentration on relative intensities of analytes

5  $\mu\text{l}$  という極微量の試料を用いて多元素同時定量の可能性が見出された。さらなる実用化のためには、精度・感度等を高める必要があり、実試料分析への応用も含め、特性の向上について現在検討中である。

文献

- 1) T. T. Nham, A. G. Wiseman : *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 790.
- 2) M. C. Santos, J. A. Nóbrega : *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 93.
- 3) Y. Okamoto, H. Kataoka, S. Tsukahara, T. Fujiwara : *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 383.
- 4) 田中智一, 古橋健司, 松雄大介, 平出正孝, 分析化学, 2000, **49**, 125.
- 5) 原口紘丞 : ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィック, 1994.
- 6) 原口紘丞, 森田昌敏, 不破敬一郎, 久保田正明, 宮崎 章, 古田直紀 : ICP 発光分析法, 共立出版, 1988.

(平成19年 3 月22日受理)