

ICP 発光分光分析法のためのサブマイクロリットル試料導入法の開発

田 中 智 一*・森 安 貴 信**

Development of sub-microliter sample introduction technique for ICP atomic emission spectrometry

Tomokazu Tanaka and Takanobu Moriyasu

Abstract : In the present study, sub-microliter sample introduction technique was developed for ICP atomic emission spectrometry. In order to introduce a 0.5- μ l volume of sample solutions into an ICP, a tungsten-filament (WF) with a Λ shape was made for electrothermal vaporization instead of the WF with a conventional shape. The possibility of the simultaneous multi-element determination with a 0.5- μ 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 further improvement in reproducibility is required, the signal-to-background ratios in many elements were almost similar to those measured with a 5- μ l volume of sample solutions.

1. 緒言

誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) は、高温のアルゴンプラズマを励起・発光源とする代表的な無機元素分析法の一つである^{1,2)}。ICP-AES は、高感度な多元素同時定量や数桁にも及ぶダイナミックレンジ (検量線の直線範囲) など、いくつかの優れた特長を有しており、環境や材料をはじめとする様々な分野で広く普及している。近年、環境への配慮などから、少量の試料や試薬で分析を行うことができる方法が注目されているが、ICP-AES においてプラズマへの試料導入に多用される溶液噴霧法は、測定に数 ml の液量を必要とするため、微量試料の分析には不向きである。それに対して、著者らは、ICP-AES で微量試料を分析するため、タングステンフィラメント (WF) を用いる電熱気化法 (WF-ETV) を軸方向観測型 ICP-AES に適用した。WF-ETV は、大容量コンデンサーの放電を利用して WF を瞬間的に 1200~1500°C まで加熱し、WF 上に載せた試料溶液を気化させてプラズマに導入する方法であり、WF-ETV と軸方向観測型 ICP-AES との組合せによって、溶液噴霧法で必要な量の 1000 分の 1 程度に相当する 5 μ l の測定液量で約 30 元素を同時に定量できることを報告した^{3,4)}。WF-ETV では、5 μ l の測定溶液を安定に載せるために WF の中央部分を 1 回ループさせているが、この WF の形状を工夫すれば、さらに少量の試料でも測定が可能になると考えられた。そこで本研究では、WF の形状ならびに

* 環境・生命未来工学科 ** 応用理化学専攻院生

WF-ETV の操作条件について検討することにより、これまでの 10 分の 1 である $0.5 \mu\text{l}$ の測定液量での多元素同時定量を試みた。

2. 実験

2.1 測定方法

従来の 10 分の 1 の液量である $0.5 \mu\text{l}$ の測定溶液を WF に載せるため、WF はタングステン線中央部のループをなくし、 Λ 状にした。それ以外については、既報^{3,4)} のシステムをほぼそのまま使用し、操作も同様に行った。即ち、 Λ 状の WF (直径 0.3 mm × 長さ 40 mm) の中央部に測定溶液 $0.5 \mu\text{l}$ を載せたのち、WF に一定の電流を流して約 130°C に加熱し、溶液を脱溶媒した。その後、 11.0 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ー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、溶液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 (キャリアー) 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 ($0.1 \sim 10 \mu\text{g ml}^{-1}$) の試料溶液を調製した。いずれの溶液も $1 \text{ v/v}\%$ 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 フィラメントの形状

本研究で使用した WF に実際に測定溶液を載せたときの様子を、Fig. 1 に示す。比較のため、図にはこれまで使用していた $5 \mu\text{l}$ 用の WF も示した。Fig. 1a) に示すように、WF の頂点部分に付着している液滴が $0.5 \mu\text{l}$ の測定溶液であり、従来の WF で採用していたループをなくすことによって、これまでの 10 分の 1 の量の溶液を WF 上に載せることができた。なお、WF 上に測定溶液を載せる際、その位置によって目的元素の発光強度が変化し、測定精度に影響を及ぼす恐れがあるため、測定溶液を載せる位置ができる限り一定になるようフィラメントの形状を Λ 型とした。

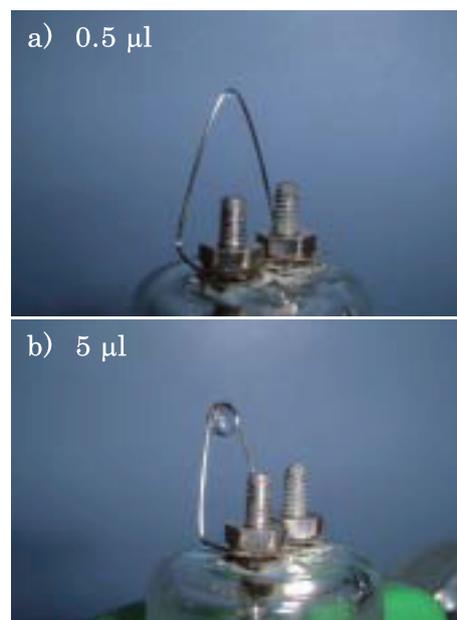


Fig. 1 Shape of filaments

各目的元素の濃度が $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ の混合溶液を用いて測定した信号プロファイルを, Be II 313.11 nm を例に Fig. 2 に示す。比較のため, 図には $5 \mu\text{l}$ のプロファイルも示した。 $0.5 \mu\text{l}$ のときの信号プロファイルは, $5 \mu\text{l}$ のもの比べてピークの幅が若干狭くはなるものの, ほぼ同様な形状であり, 十分な強度を得ることができた。

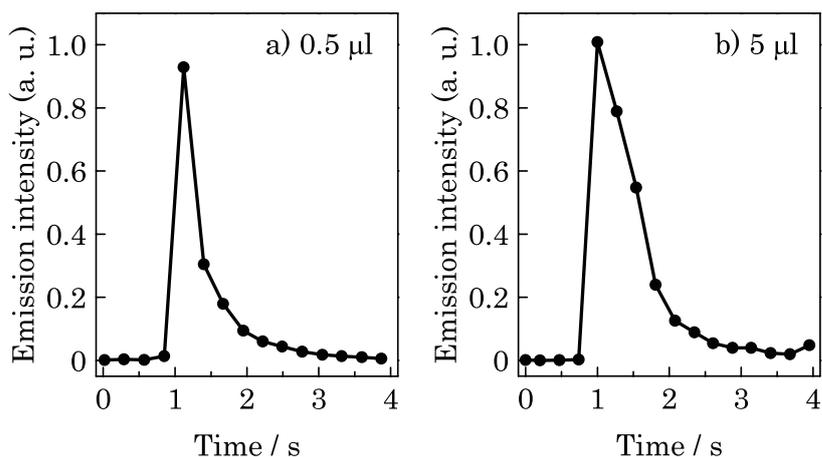


Fig. 2 Comparison of signal profiles

3.2 充電電圧の最適化

WF のループ部分をなくしたことによって, 従来の WF よりも長さが 5 mm 程度短くなった。コンデンサーの充電電圧は, 試料を気化させる際の WF の温度に関係し, 発光強度に影響を及ぼすが, 充電電圧の最適値は WF の抵抗値によっても変わるため, 充電電圧の最適化について検討した。コンデンサーの充電電圧を $7.0 \sim 12.0 \text{ V}$ の範囲で変化させて, 各目的元素 ($1 \mu\text{g ml}^{-1}$) の発光強度とバックグラウンド (BG) 強度を 10 回測定し, 発光強度の RSD ならびに信号対 BG の強度比 (SB

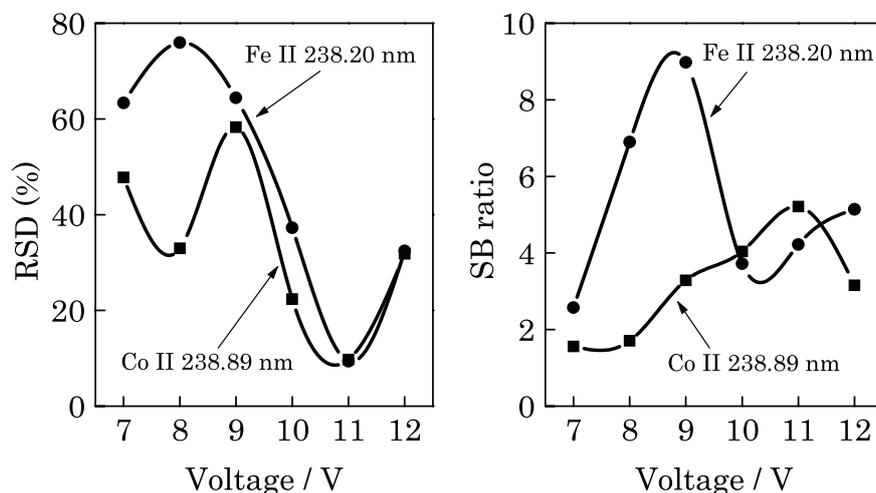


Fig. 3 Effects of charging voltage on RSD and SB ratio

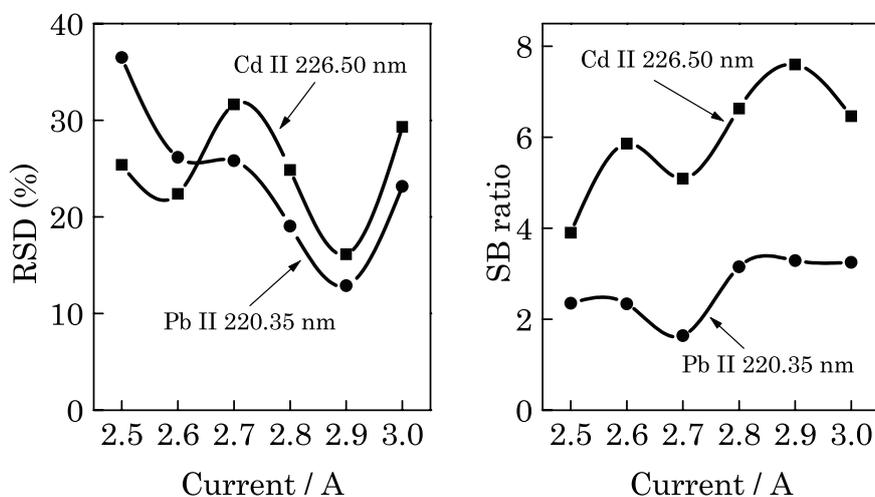


Fig. 4 Effects of electric current on RSD and SB ratio

比)を求めた。その結果を、FeならびにCoを例にFig. 3に示す。充電電圧が11.0 Vのときに、FeおよびCoを含めた多くの元素で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、充電電圧は11.0 Vを最適とした。

3.3 脱溶媒電流の最適化

測定液量が従来量の5 μl から0.5 μl と少なくなったため、脱溶媒電流についても最適化を行った。脱溶媒電流を2.5~3.0 Aの範囲で変化させ、各目的元素のRSDおよびSB比を求めた。その結果を、CdとPbを例にFig. 4に示す。脱溶媒電流が2.9 Aのときに、CdおよびPbを含めた多くの元素で最小のRSD値が得られた。また、SB比もほぼ最大となったため、脱溶媒電流は2.9 Aとした。2.9 Aの電流で脱溶媒を行うと6秒強で溶媒は蒸発するが、溶媒蒸発後、3~4秒間電流を流してから測定するほうがより安定な信号が得られるため、脱溶媒時間は10秒とした。5 μl では脱溶媒に30秒を要することから、脱溶媒時間を3分の1に短縮することができた。

3.4 従来の測定液量との比較

いくつかの目的元素について、0.5 μl の液量で測定した発光強度、RSDおよびSB比を、従来の液量である5 μl の場合と比較してTable 1に示す。試料溶液には、各元素濃度が1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ のものを用いた。元素や波長によって差はあるものの、従来量の10分の1の0.5 μl でも十分な信号強度を得ることができた。

ICPは自己吸収が少ないために、検量線の直線範囲が広く、ダイナミックレンジが数桁に及ぶことが特長の一つである。0.5 μl および5 μl の測定液量におけるダイナミックレンジを比較したところ、5 μl では多くの元素において0.01~100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ の範囲で4~5桁の直線性が得られたのに対し、0.5 μl では3~4桁となった。0.5 μl では、5 μl の場合に比べて検量線の直線の範囲が若干狭くなったが、十分に実用レベルにあると考えられる。

4. 結言

フィラメント形状の工夫と操作条件の最適化により、0.5 μl の微量でも約30元素の同時測定が可能で、且つ十分な信号強度を得ることができた。また、本法は脱溶媒時間を従来の3分の1

Table 1 Comparison of intensities, RSDs and SB ratios

Element	Wavelength (nm)	Volume (μl)	Intensity (a.u.)	RSD ($n = 10$, %)	SB ratio
Pb	I 217.00	0.5	1.81×10^5	3.6	1.5
		5	5.00×10^4	12.8	5.0
Fe	II 234.35	0.5	2.99×10^5	16.8	2.3
		5	2.61×10^6	9.6	2.1

の 10 秒にまで短縮することができ、分析の迅速化にも有用であることが分かった。測定精度の点については、既報⁴⁾で実証したように内標準法を適用すれば、10%を超えるような RSD でも数%程度に抑えることができるものと思われる。以上のことから、本法は環境に配慮した分析や生体試料などの分析にも十分に適用可能であると言える。

文献

- 1) 原口紘丞：“ICP 発光分光分析の基礎と応用”，1986，講談社.
- 2) 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.
- 3) 田中智一，玉村武嗣：福井工業大学研究紀要，2007，37，225.
- 4) 田中智一：福井工業大学研究紀要，2008，38，241.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)