

ICP 分析装置の高度化利用について

北嶋俊朗*・久保崎範行*

*工業化学担当

Study of advanced using by ICP analyzer

Toshiro KITAJIMA*・Noriyuki KUBOSAKI*

*Industrial Chemistry Section

要 旨

微量元素分析の高度化のために ICP-MS を導入し県内企業等の分析ニーズに対応しているが、試料からのメモリーや実験室環境からのコンタミネーションによって測定バックグラウンドが上昇する課題があるため、使用する容器の清浄度評価や高マトリクス中微量元素のロバスト性について評価したところ、オートサンプラー容器の使用にあたっては、測定試料による共洗いが最も効果が見込めることがわかった。その他、特定7元素について当センター実験室における定量下限値を求め、企業利用者の測定目的が当センターでの測定可否資料として活用した。

1. はじめに

当センターでは微量元素分析の高度化のために、2014年度経済産業省「地域オープンイノベーション促進事業」を活用しトリプル四重極 ICP-MS を導入した。

導入後、九州管内だけではなく全国から 2015 年度は 64 件、2016 年度は 43 件の利用があり、一定数の微量元素分析のニーズがあることが確かめられた。

本 ICP-MS はマスフィルターをタンデムに 2 基搭載し、その間にオクタポールトリプル四重極が配置されたコリジョン・リアクションセル(以下 CRC)があり、3 基の四重極マスフィルターが搭載されていることから、通称トリプル四重極マスと呼んでいる。

コリジョンは二つの機構で、バックグラウンドを大きく低下させる。1 つは衝突誘起解離(Collision Induced Dissociation)で、多原子イオンの結合解離エネルギーよりコリジョンガス(He)の重心系衝突エネルギーが大きい場合、多原子イオンが解離する。例えば $\text{ArO}^+(40+16)$ や $\text{ArNa}^+(40+23)$ には有効で、 ^{56}Fe や ^{63}Cu 測定時のバックグラウンドを大きく低下させる。但し、Fe はリアクションセルの H_2 モードの方がより有効である。もう 1 つは運動エネルギー解離(Kinetic Energy Discrimination)で、測定原子イオンと多原子イオンの断面積の違いを利用したものである。断面積の大きい多原子イオンは He の衝突が多く運動エネルギーが低下しやすい。そこで CRC のオクタポールの出口と四重極マスフィルターに電位差を設けることで、多原子イオンを排除する。これらの機能は、従来からのシングル ICP-MS にも掲載されている機能で

ある。

トリプル四重極マスの特徴は、リアクションセルである。四重極の前後で同じ m/z を測定する場合をオンマスモード、異なる m/z を測定する場合をマスシフトモードと呼ぶ。オンマスモードを利用して本研究では、Fe の定量下限を求めた。またマスシフトモードを利用して P, S の定量下限を求めた。

また導入系としてフッ酸対応サファイア・テフロン製トーチを備えているため、半導体洗浄水のような ng/L の定量から、海水やフッ酸を含む研磨水のような%レベルの溶液の分析まで可能である。

ICP-MS はダイナミックレンジが広いことが特徴であるが、当センターでは、依頼者や企業利用者が持ち込む試料は、様々な測定対象元素あり、かつ濃度の幅も広いことから、前回使用者の測定検液中の元素がメモリーされ、必然的にバックグラウンドが上昇する傾向にあった。

メモリーが発生する箇所として、試料導入系ペリスタリックポンプチューブ、ネブライザ、スプレーチャンバー、トーチに加え、ICP-MS 特有構造であるサンプリングコーンやスキマーコーンやイオンレンズもメモリーが生じる箇所である。

これまでの予備的な調査では、オートサンプラー容器へのメモリーや実験室環境からの汚染が疑われていたことから、本研究では、オートサンプラー容器の清浄度について検討することとした。

また、前述のように高マトリクス試料のイオン化干渉回避方法や実験室環境による定量下限値の検証を行うこ

とにした。

2. 実験方法

2.1 使用機器

使用する ICP 分析装置は、質量分析装置はアジレント・テクノロジー株式会社製 Agilent 8800 シリーズトリプル四重極 ICP-MS (以下 ICP-MS) , 発光分光分析装置はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 SPS3520UV-DD (以下 ICP-AES) を用いた。

2.2 容器の取り扱いについて

化学分析ではこれまで、溶液の希釈・定量などに線膨張係数が非常に小さく耐熱衝撃性や耐薬品性にも優れているバイレックスなどのガラス体積計であるホールピペットや全量フラスコを用いてきた。しかし超微量分析においては、これらの主成分である Si・B・Al・Na・K が溶出し分析値に影響を与えるため、ポリプロピレン製の容器やマイクロリットルを正確に分取できるピストン式ピペットで溶液の希釈・定量などを行う。

しかしこれら化成品の容器は、静電気で微粒子が付着しやすく、直前まで液浸状態で保管する場合がある。そこでどの程度容器に水が残留するか、メスアップを行わない 15mL のオートサンプラー容器で試験を行った。10 個の容器を乾燥状態と水を切った状態で質量を測定して、残留水分の平均値と標準偏差を求めた。

2.3 ICP-MS による高マトリクス中の微量元素の測定

海水や燃焼灰などの測定に影響する、主にイオン化干渉のロバスト性を確認するため、Na 溶液中の微量の Fe の測定を行った。Na は H から Pu までの 87 元素中 Cs, Rb, K につぎイオン化エネルギーが低く第 1 イオン化エネルギーは 5. 14eV で、Fe は 7. 90eV である。Fe は 2. 5 でも述べるが従来の ICP-MS では測定が困難と言われているため、今回の測定元素とした。

測定は超純水～833mg/L の Na 溶液中の 5 μg/L の ⁵⁶Fe である。オンライン内標準に ⁸⁹Y を使用した。検液の作成は容量法ではなく電子天秤を使用した重量法で行った。そのほかの設定値は Table1 に示す。

Table 1 ICP-MS の設定

ピークパターン	1 ポイント	
繰り返し	10 回	
スイープ回数/繰り返し	500	
リアクションガス	H ₂	
積分時間	Fe	0. 9 秒
	Y	0. 1 秒

2.4 ICP-MS によるコリジョンセルによる定量下限の測定

当センターで使用している ICP-MS は、トリプル四重極のためカタログ上は低い定量下限を謳っている。しかしこれはクリーンルーム内での性能であって、開放空間での定量下限は不明である。そこで数種類の元素について定量下限の測定を行った。測定元素は Al, Ti, Cr, Ni, Cu, 検量線濃度はブランク, 0. 03, 0. 1, 0. 3, 1, 3 μg/L とした。オンライン内標準は ⁸⁹Y を使用した。

2.5 ICP-MS によるオンマスモードによる検出下限の測定

⁵⁶Fe⁺の測定は、⁴⁰Ar¹⁶O⁺の強大なバックグラウンドの干渉を受けるため、リアクションガスに H₂ を使用して測定を行った。測定元素は Fe で、CRC に H₂ を使用する以外の試験条件は、2. 4 と同じである。

2.6 ICP-MS によるマスシフトモードによる検出下限の測定

食品の分析において P や S の測定は重要である。しかし溶液や大気中に存在する H や N や O の影響を受け、³¹P⁺ は ¹⁴N¹⁶O⁺H⁺, ¹⁵N¹⁶O⁺, ¹⁴N¹⁷O⁺, ³²S⁺ は ¹⁶O₂⁺ などの多原子イオン干渉を受ける。そこでリアクションガスに O₂ を使用して測定を行った。検量線濃度はブランク, 1, 10, 100, 1000ng/L とした。オンライン内標準は ⁸⁹Y を使用した。

2.7 環境測定分析統一精度管理調査

環境測定分析統一精度管理調査は、環境測定分析の信頼性の確保及び精度の向上を図る観点から、分析機関の測定分析能力の資質向上を目指してカドミウムや窒素などの環境汚染物質を対象として昭和 50 年度より実施している調査である。

このうちほう素(¹¹B)の分析で参加した。ICP-AES では標準添加法で、ICP-MS では検量線法と標準添加法で測定した。ICP-MS ではオンライン内標準に ⁸⁹Y と ⁹B を使用した。そのほかの設定値は Table2 に示す。

Table 2 ICP-MS の設定

ピークパターン	1 ポイント	
繰り返し	10 回	
スイープ回数/繰り返し	500	
コリジョンガス	He	
積分時間	Be, B	2 秒
	Y	0. 1 秒

3. 結果及び考察

3.1 容器の取り扱いについて

先ほど述べた、ガラス容器からの Al の溶出例を Fig. 1, 2 に示す。測定例は超純水～1000ng/L で検量線をひいたものである。バックグラウンドが大きく低下している

ことが分かる。

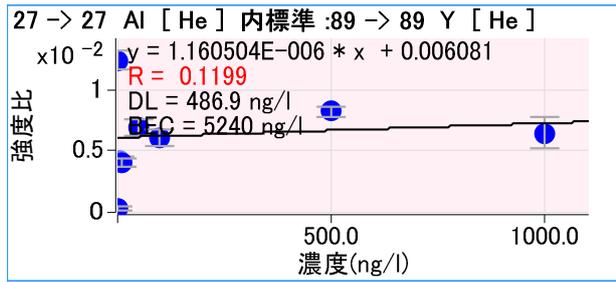


Fig. 1 ガラス容器を使用した場合のAlの検量線

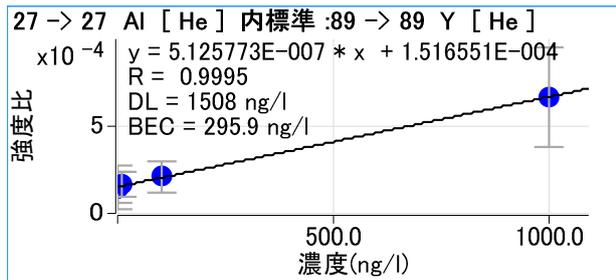


Fig. 2 化成品を使用した場合のAlの検量線

容器に残った残留水分の平均値と標準偏差を求めた。

平均値=0.55% 標準偏差=0.072

実際の測定においては溶液で1度共洗いをを行うため、測定値にほとんど影響がないことが分かった。これまで特にTable 3の色付きセルのようにコンタミによると考えられる大きな異常な測定値があり再度測定を行っていたが、これらの操作を行うことで改善が見られた。

Table 3 測定結果例

4	操作前		操作後
	CPS	RSD	
測定物			CPS RSD
wash	11575	0.75	16280 5.46
0ppb	20956	0.42	8529 4.23
0.03ppb	17929	2.40	10038 4.33
0.1ppb	319596	0.66	12234 1.69
0.3ppb	49982	1.30	18412 2.65
1ppb	47467	3.61	38300 2.08
3ppb	219040	1.47	97193 2.04
wash	14020	4.88	15960 3.29
Sample1	336047	0.44	10114 2.99
Sample2	42194	0.98	19068 3.82

以上の結果から現在の化成品容器の取り扱い、水道水洗浄→アルカリ洗浄→酸洗浄→超純水洗浄→HEPAフィルター内乾燥→密閉ポリエチレン袋保管→超純水洗浄→共洗い、という工程で測定を行っている。

3.2 ICP-MSによる高マトリクス中の微量元素の測定

⁵⁶Feの測定結果をTable 4に示す。すべてのNa濃度で

設定値に対して内標準補正を行うことで設定値の3%以内の測定値を得ることができた。内標準強度変化は60~125%が望ましい⁶⁾といわれている。TDS(総溶解固形分)濃度が高い海水の場合Naイオン濃度は1.05%であるが、1/10に希釈し内標準を使用して測定を行うことで、微量元素を検量線法でも測定が可能であることが分かった。

Table 4 測定結果

Na濃度 (mg/L)	測定値 内標補正無	Fe測定値 内標補正有	内標準リカ バリー率(%)
0	4.9 μg/L	4.9 μg/L	96.4
1	5.0 μg/L	5.0 μg/L	98.2
10	4.8 μg/L	4.9 μg/L	96.6
100	4.7 μg/L	5.1 μg/L	91.7
833	4.2 μg/L	5.1 μg/L	83.5

3.3 ICP-MSによるコリジョンセルによる定量下限の測定

定量下限はブランク溶液を10回測定したときの標準偏差の10倍に相当する濃度とした。結果をTable 5に示す。

Table 5 測定元素別の定量下限

測定元素	Al	Ti	Cr	Ni	Cu
QL(μg/L)	4	0.2	0.4	0.7	0.1

※QL: 定量下限

今回の測定は薄いマトリクスであったが、Heをコリジョンガスとして使用することで、海水中のCuを測定する場合などで⁴⁰Ar²³Na⁺の干渉を大きく下げることができる。

3.4 ICP-MSによるオンマスモードによる定量下限の測定

Feの定量下限は0.1 μg/Lであった。定量下限の定義は3.3と同様である。⁵⁶Fe⁺は質量数が56であるがICP-MSのキャリアガスに使用される⁴⁰Arと大気中や水の¹⁶Oがプラズマ内で質量数56の⁴⁰Ar¹⁶O⁺を生成し、従来のシングルICP-MSではバックグラウンドが大きくなる。しかしリアクションセルでHから電子を⁴⁰Ar¹⁶O⁺に渡すこと(電荷移動反応:Charge Transfer)で⁴⁰Ar¹⁶Oとなり、第2の四重極でm/z=56の⁵⁶Fe⁺だけを通過させ検出器に導くことで大きくバックグラウンドが低下して定量下限が向上した。

3.5 ICP-MSによるマスシフトモードによる検出下限の測定

定量下限はブランク溶液を6回測定したときの標準偏差の3倍に相当する濃度とした。

PはP⁺をセルガスのO₂と反応させ、P⁺をシフトさせて干渉イオンとは異なる質量数にし、³¹P¹⁶O⁺プロダクトイ

オンとして測定した。Table 6 に概念を示す。また Fig. 3 と Fig. 4 にマスシフトを行わなかった場合と、行った場合の検量線情報を示す。

Table 6 P のマスシフトの概念

第1四重極 m/z=31	CRC セルガス O ₂	第2四重極 m/z=47	検出器
³¹ P ⁺	反応	³¹ P ¹⁶ O ⁺	○
¹⁴ N ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺	反応せず	¹⁴ N ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺	×

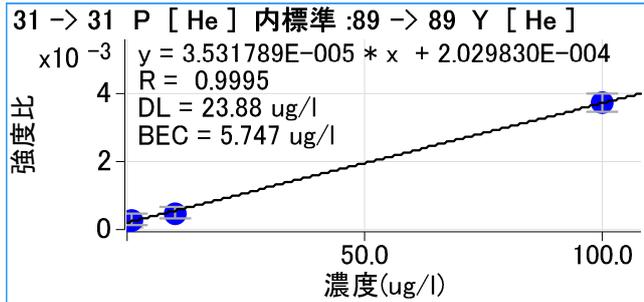


Fig. 3 マスシフトを行わない場合の P の検量線

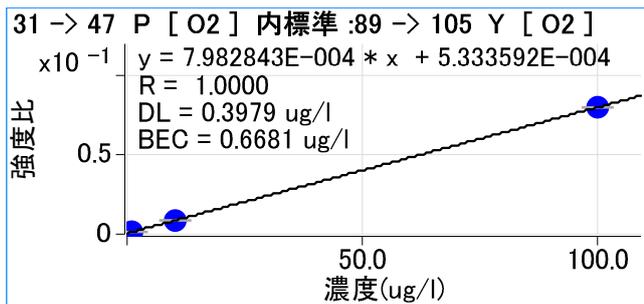


Fig. 4 マスシフトを行なった場合の P の検量線

P の検出下限はマスシフトを行うことで約 60 倍、バックグラウンドは約 8 倍向上した。そして定量下限は 0.4 μg/L であった。

S は S⁺をセルガスの O₂ と反応させ、S⁺ をシフトさせて干渉イオンとは異なる質量数にし、³¹S¹⁶O⁺ プロダクトイオンとして測定した。

Table 7 に概念を示す。また Fig. 5 と Fig. 6 にマスシフトを行わなかった場合と、行った場合の検量線情報を示す。

Table 7 S のマスシフトの概念

第1四重極 m/z=32	CRC セルガス O ₂	第2四重極 m/z=48	検出器
³² S ⁺	反応	³² S ¹⁶ O ⁺	○
¹⁶ O ₂ ⁺	反応せず	¹⁶ O ₂ ⁺	×

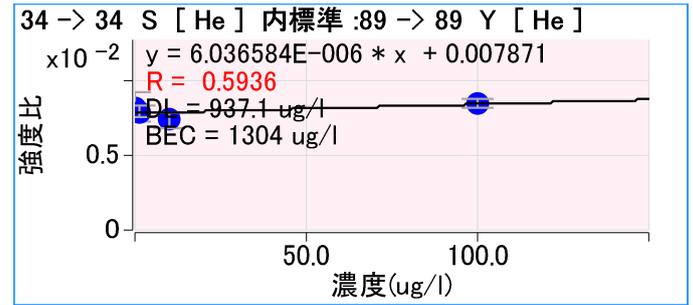


Fig. 5 マスシフトを行わない場合の S の検量線

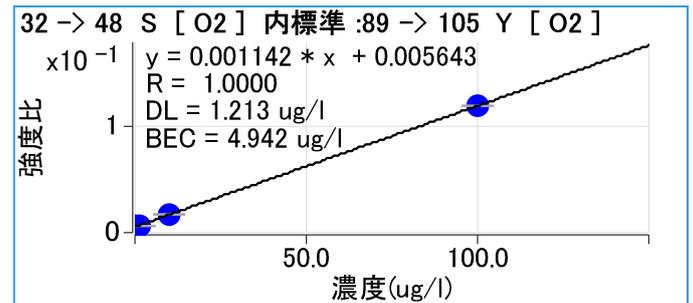


Fig. 6 マスシフトを行なった場合の S の検量線

S の検出下限はマスシフトを行うことで約 700 倍、バックグラウンドは約 200 倍向上した。そして定量下限は 1.2 μg/L であった。

3. 6 環境測定分析統一精度管理調査

¹¹B の測定結果を Table 8 に示す。標準添加法の測定値は ICP-AES・ICP-MS とともに 0.65mg/L と、設定値の 0.644mg/L とほぼ同等の値が得られた。そして ICP-MS の検量線法の測定値は、内標準物質に ⁹Be を使用した場合は設定値より 3.7%低い値が、内標準物質に ⁸⁹Y を使用した場合は設定値より 11.4%低い値が、内標準物質を使用しない場合は、1.2%高い値が得られた。

Table 8 測定結果および設定値

測定方法	測定値	設定値との差
ICP-AES (標準添加法)	0.65mg/L	0.9%
ICP-MS (標準添加法)	0.65mg/L	0.9%
ICP-MS (検量線法) 内標準物質:Be	0.62mg/L	-3.7%
ICP-MS (検量線法) 内標準物質:Y	0.57mg/L	-11.4%
ICP-MS (検量線法) 内標準物質:なし	0.63mg/L	-1.2%
設定値	0.644mg/L	

内標準物質に ⁸⁹Y を使用した場合のみ測定値が大きく離れている。当初、内標準物質は質量数が近くイオン化エネルギーが近いものが適しているため、⁸⁹Y は B の測定には適していないのではないかと考えた。Table 9 に Be, B, Y の質量数とイオン化エネルギーを示す。

Table 9 Be, B, Y の質量数とイオン化エネルギー⁵⁾

元素	質量数	第1	第2
Be	9. 012	9. 32	18. 21
B	10. 81	8. 30	25. 15
Y	88. 91	6. 22	12. 22

しかしデータを詳細に解析していくと、検量線液分の内標準物質の ⁸⁹Y の測定値が大きくドリフトしていることが分かった。この値を Table 10 に示す。

Table 10 内標準物質の ⁸⁹Y のドリフト

測定回数	検量線の Y の変化	検液の Y の変化
1	31747	50808
2	35906	50647
3	37479	48681
4	43395	49814
5	43948	50175
6	47406	50757
7	47588	49733
8	49283	50747
9	51268	49974
10	52484	50798

検量線の Y のカウント数が1回目の測定から徐々に増加し、10回目の値は1回目の約1.6倍の値を示した。オンライン内標準は、添加する酸の濃度や種類が異なる場合値が安定しないことがあるが、今回の酸濃度は硝酸1%で同じ値である。今後追試を行い、原因を追究したい。

4. まとめと今後の計画

今回の研究で、容器由来のコンタミネーションを取り除きCRCを有効に使用することで、定量下限やバックグラウンドを低減させ安定した測定を行えるようになった。

今後はサンプリングコーンやスキマーコーンやイオンレンズに付着するCaなどを固相抽出処理により取り除き、様々な分析に対応していきたい。また今回の研究では7元素のみの定量・検出下限の測定であったが、より多くの元素についても当センターでの定量・検出下限を測定し、迅速な企業対応を行いたい。

5. 微量元素分析技術に関する普及セミナー

平成29年7月18日に「無機分析前処理セミナー～認証標準物質と試料前処理法を使いこなすために～」と題して、固相抽出セミナーを開催した。座学と実習を行い、実習では、参加者全員が実際に器具を用いて固相抽出操作を行い、器具の扱い方や操作上の留意点等について解説した。

参考文献

- (1) 微量金属分析とその前処理技術, 技術情報協会, 2015
- (2) 現場で役立つ化学分析の基礎, オーム社, 2015
- (3) 化学分析における測定値の正しい取り扱い方, 日刊工業新聞社, 2011
- (4) ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, 2008
- (5) 融合結合プラズマ質量分析, 共立出版, 2015
- (6) 現場で役立つ化学分析の基礎, オーム社, 2015
- (7) ICP-MS による微量試料中の微量元素分析の不確かさに関する研究, 大分県産業科学技術センター研究報告, 2016