

リン分析のためのタングステンフィラメント電熱気化／ICP 質量分析法 における測定精度向上の試み*

田中 智一^{*1}, 栗林 由香^{*2}, 谷口 航^{*2}

An Attempt to Improve the Measurement Precision in Tungsten-Filament Electrothermal Vaporization / ICP-Mass Spectrometry for the Determination of Trace Phosphor

Tomokazu TANAKA^{*1}, Yuka KURIBAYASHI and Wataru TANIGUCHI

^{*1} Department of Environmental and Food Sciences

In order to improve the measurement precision in tungsten-filament electrothermal vaporization (WF-ETV) / inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of trace phosphor, we attempted the application of an internal standard method. The delay time between the discharge of a capacitor in the WF-ETV system and the start of measurement in ICP-MS was optimized for the simultaneous measurement of several elements. Operating parameters for WF-ETV were investigated to obtain appropriate intensities of phosphor, and consequently the optimum values of electric current for desolvation and sample volume became 3.3 A and 3.0 μL , respectively. While relative standard deviation (RSD) of intensities of phosphor more than 50% was improved to 17% by correcting with those of cobalt as an internal standard element, the improved RSD was almost the same as the value obtained before. It was found that more detailed studies for selecting suitable internal standard elements were needed to improve the reproducibility of WF-ETV / ICP-MS.

Key Words : ICP-MS, Electrothermal Vaporization, Phosphor, Environmental Water, Inductively Coupled Plasma

1. 緒 言

リン化合物は、窒素化合物と同様に動植物の成長に不可欠であるが、その一方で環境水中における濃度が高くなると富栄養化を招くため、リンの形態別存在量および総量を知ることが環境科学的な観点から重要である⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾. このような環境水中のリンを定量するために、 pg L^{-1} レベルの検出下限を誇る誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を適用しようとしても、シングルマスと呼ばれる旧来型の ICP-MS 装置では、水や空気などに起因する分子イオン ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 等) がリンの唯一の安定同位体である ^{31}P のピークに重なり、深刻なスペクトル干渉を引き起こすことが問題になっている. このスペクトル干渉を抑制するには、プラズマへの水の導入をなくし、分子イオンの生成を抑えることが有効であるが、ICP-MS で多用されている通常の溶液噴霧法では水の導入を皆無にすることは困難である. それに対して、当研究室で検討してきたタングステンフィラメント (WF) 電熱気化法 (ETV) ⁽⁵⁾⁽⁶⁾を ICP-MS によるリンの分析に応用したところ、WF-ETV ではプラズマに試料を導入する前に脱溶媒して水を除去するため、水に起因する分子イオンの生成が抑制され、結果的にリンのバックグラウンド等価濃度を通常の溶液噴霧法に比べて 10 倍向上させることができた⁽⁷⁾. しかしながら、プラズマへの試料導入量の変動に伴って信号強度が変化し、結果的に相対標準偏差 (RSD) が 15%程度と再現性が十分ではないことが問題となっていた. このような場合、測定精度を向上させる方法として目的元素を含む溶液に一定量の内標準と呼ばれる目的元素とは別の元素を加え、両者の信号強度の比をとって試料導入量の変動を補正する、いわゆる内標準法が有

* 原稿受付 2017 年 2 月 27 日

^{*1} 環境情報学部 環境・食品科学科

^{*2} 工学部 環境生命化学科 学生

E-mail: tanaka@fukui-ut.ac.jp

効である⁽⁸⁾ことから、本研究においても内標準法を適用して測定精度の向上を試みた。

2. 実験

2.1 装置および測定方法

本研究で使用した WF-ETV システムは、これまで ICP-MS で用いたもの⁽⁶⁾⁽⁷⁾をそのまま利用し、操作も同様に行った。すなわち、Λ状に加工した WF (直径 0.3 mm × 長さ 40 mm) の中央部に測定溶液 0.5~3.0 μL を載せた後、WF に一定の電流を流して加熱し、フィラメント上の測定溶液を脱溶媒した。13 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、フィラメント上の試料を気化させた。生成した試料蒸気をキャリアーガスによってプラズマに導入し、リンおよび内標準元素の各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 をクリーンアップした。ブランクについても同様に測定を行い、リンおよび内標準元素の各信号強度からブランクの信号強度を差し引いて正味の信号強度 (以下、信号強度と表記) を求めた。この操作を 10 回繰り返し、リンと内標準元素の信号強度の RSD、ならびにリンと内標準元素の信号強度比の RSD を算出した。ICP-MS 装置は、シングルマスタタイプの四重極型質量分析計を備えた SPQ 9000 (SII ナノテクノロジー製) を使用した。操作条件として、高周波電力およびサンプリング深さをそれぞれ 1.0 kW および 10 mm とした。また、プラズマ、補助およびキャリアーの各ガス (いずれもアルゴン、純度 > 99.999%) の流量をそれぞれ 16 L min⁻¹、1.0 L min⁻¹ および 1.0 L min⁻¹ とし、信号の積算時間は 1 測定あたり 1 s とした。

2.2 試薬

リンについては、リン酸一カリウム (和光純薬工業製、pH 測定用) を用いてリン濃度が 100 mg L⁻¹ の溶液を調製した。また、内標準元素であるコバルトとイットリウムについては、それぞれコバルト標準液 (ナカライテスク製、原子吸光分析用) およびイットリウム標準液 (和光純薬工業製、原子吸光分析用) を使用した。これらを超純水で適宜希釈して、測定用の混合溶液 (各元素濃度 : 10 μg L⁻¹) を調製した。超純水は、水道水を純水製造装置 Elix3-UV および超純水製造装置 MilliQ-Academic (いずれも日本ミリポア製) により精製したものを用了。

3. 結果および考察

3.1 遅延時間の最適化と内標準元素の選択

本研究では、内標準元素として ICP-MS でよく用いられるイットリウム⁽⁸⁾を選択した。また、一般的に四重極型質量分析計では質量数の低いほうから高いほうへ走査して測定が行われるため、イットリウムよりもリンの質量数に近いコバルトをもう一つの内標準元素として選択した。これまでの研究から、WF-ETV を ICP-MS⁽⁹⁾や ICP

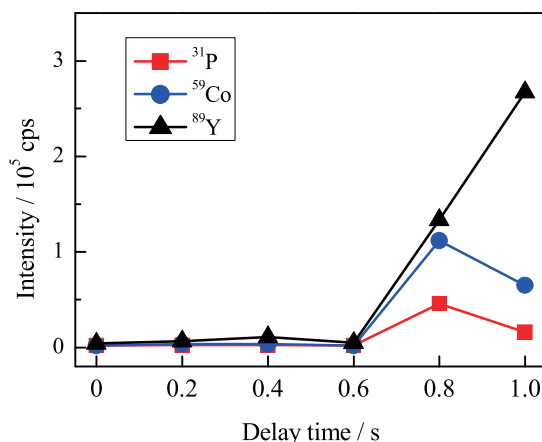


Fig. 1 Effect of delay time on intensities of each element.
Element concentration : 10 μg L⁻¹ each.

発光分光分析法 (ICP-AES) ⁽⁶⁾ に適用した場合の信号の時間的変化 (信号プロファイル) は信号の立ち上がりから立ち下がりまでの時間が約 1 s のピーク状であることが分かっている。さらに、これらの信号プロファイルから、WF-ETV システムのコンデンサーを放電後、実際に信号が観測されるまでに 1 s 程度かかることが本実験においても見込まれる。このような時間条件の中で 3 元素 (^{31}P , ^{59}Co , ^{89}Y) を同時に測定するには、コンデンサーの放電と装置の測定開始のタイミングを合わせる必要があり、その検討を行った。測定開始のコマンド入力からコンデンサーの放電までの時間を、電子制御タイマーによって 0 から 1 s まで 0.2 s 間隔で変化させ、3 元素の信号強度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。3 元素とも遅延時間が 0.6 s までは信号強度が低かったが、0.8 s から増大した。この 0.8 s という時間は、これまでに ICP-MS⁽⁹⁾ や ICP-AES⁽⁶⁾ で得られた信号プロファイルにおいて信号が立ち上がるまでの時間とほぼ同程度であった。その一方で、最大の信号強度が得られる時間がリンとコバルトでは 0.8 s であったのに対し、イットリウムは 1.0 s でも増加傾向にあるなど、元素によって挙動に差が認められた。これは四重極型質量分析計が質量数の低い元素から測定していることに起因すると考えられる。Fig. 1 から分かるように、遅延時間に対する信号強度の変化の様子がリンとコバルトとで類似しているのに対し、イットリウムは異なっていることから、本研究ではリンと挙動の近いコバルトを内標準元素に選択した。また、リンとコバルトで最大の信号強度が得られる 0.8 s を最適な遅延時間とした。

3.2 測定液量、脱溶媒電流および再現性に関する検討

先行研究⁽⁷⁾ では 0.5 μL の液量で測定を行っていたが、この液量で 2 元素を同時に測定すると信号が安定しなかったため、液量を 1.0 μL から WF 上に載せられる最大量の 3.0 μL まで 0.5 μL ずつ変化させた。さらに、WF-ETV による試料導入では、試料溶液を気化させる前に一定の電流を流して WF を加熱し、脱溶媒を行う必要があることから、脱溶媒電流も先行研究の 4.0 A に加えて 3.6 A でも検討を行った。それぞれの結果を Fig. 2 (a) および (b) に示す。脱溶媒電流が 4.0 A の場合、液量が 2.0 μL 以上になるとリンの信号強度が低下した。これは液量が増えることによって脱溶媒時間が長くなり、リンが揮散してしまったためと考えられる。一方、3.6 A では 2.0 μL のときにリンの信号強度が最大となり、コバルトも内標準元素として十分な信号強度が得られたことから、3.6 A お

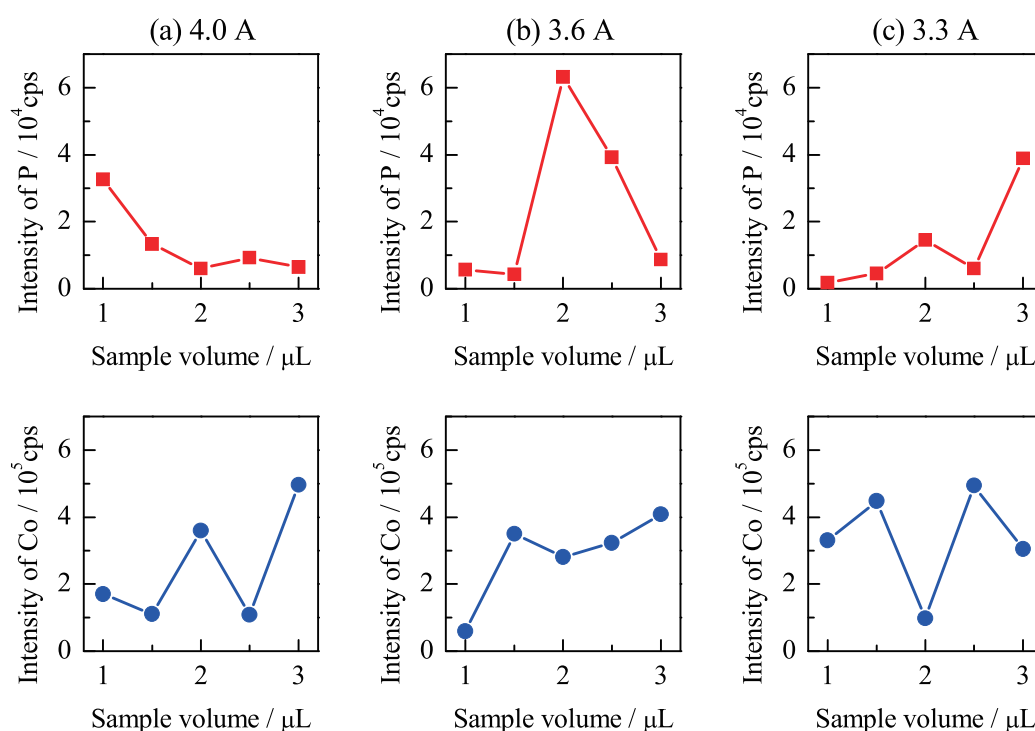


Fig. 2 Effects of electric current for desolvation and sample volume on intensities of P (red line) and Co (blue line).
Electric current for desolvation : (a) 4.0 A, (b) 3.6 A, (c) 3.3 A.

Table 1 RSDs of intensities of P and Co as well as those of intensity ratios of P to Co.

	Electric current for desolvation (A)	Sample volume (μL)	RSD (% , $n = 10$)		
			Intensity of P	Intensity of Co	Intensity ratio of P to Co
(a)	3.6	2.0	57.2	31.6	26.3
(b)	3.3	3.0	67.9	50.1	17.0

よび 2.0 μL の条件で再現性を確認した。その結果を Table 1 (a) に示す。リンおよびコバルトの信号強度の RSD はそれぞれ 57.2% および 31.6% であった。測定回ごとにリンの信号強度を内標準元素であるコバルトの信号強度で除する、すなわち両者の信号強度の比をとってリンの信号強度の変動を補正してみたが、RSD が 26.3% までは改善されなかったことから、3.6 A の脱溶媒電流でもリンが揮散している可能性が考えられた。

そこで、脱溶媒電流を 3.3 A に下げて測定した結果を Fig. 2 (c) に示す。WF に載る最大の液量である 3.0 μL のときにリンの信号強度が最も高くなったが、これは脱溶媒電流を 3.3 A まで下げたことでリンの揮散が抑えられ、液量の増加に伴って信号が増大したものと考えられる。この 3.3 A および 3.0 μL の条件で再現性を確認した結果を Table 1 (b) に示す。リンおよびコバルトの信号強度の RSD はそれぞれ 67.9% および 50.1% であり、Table 1 (a) の 3.6 A および 2.0 μL の条件で測定したものよりもむしろ劣化した。それに対して、リンと内標準元素であるコバルトとの信号強度比をとってリンの信号強度を補正すると RSD が 17.0% となり、再現性を向上させることができたものの、先行研究⁷⁾で得られた 15% とほぼ同程度までしか改善されなかった。

当研究室では、WF-ETV を多元素同時定量が可能な ICP-AES 装置に適用し、内標準法による測定精度の向上を試みた結果、信号プロファイルの形状が類似している元素同士では内標準法で信号強度を補正すると測定精度が向上するのに対して、形状が異なる場合には測定精度がむしろ劣化することを報告している⁽¹⁰⁾。本研究で使用した ICP-MS 装置は、検出対象が光ではなくイオンであることに加え、多元素の信号プロファイルを同時に測定することが困難なことから推論の域を出ないが、リンとコバルトとでは信号プロファイルの形状が異なるために、コバルトを内標準元素としてリンの信号強度を補正しても再現性が向上しなかったと考えられる。本研究では、リンと質量数が近く、遅延時間に対する挙動が類似していたことから内標準元素としてコバルトを選択したが、測定精度を向上させるには内標準元素の選択の範囲を広げ、より適切なものを選ぶ必要があると言える。

4. 結 言

本研究では、WF-ETV / ICP-MS による環境水中のリンの定量において、これまで問題となっていた測定精度の改善を目的として内標準法の適用を試みた。WF-ETV システムにおけるコンデンサーの放電と測定開始の遅延時間に関する検討から、リンと挙動の近いコバルトを内標準元素に選択した。また、リンの信号強度が大きくなるように測定液量と脱溶媒電流についても検討した。その結果、3.3 A および 3.0 μL の条件下において、リンと内標準元素であるコバルトとの信号強度比をとってリンの信号強度を補正すると RSD を 67.9% から 17.0% にすることができたものの、先行研究の 15% とほぼ同程度までしか改善されなかった。この理由として、リンとコバルトとで信号プロファイルの形状が異なることが考えられた。測定精度を向上させるには、内標準元素としてより適切なものを選ぶ必要があることが分かった。

謝 辞

本研究の一部は、福井工業大学の平成 28 年度学内特別研究費の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

文 献

- (1) 日色和夫, “共同実験による環境水中のリン分析法の検討”, 分析化学, Vol. 30, No. 5 (1981), pp. T45-T47.
- (2) 松本嘉孝, 高木 翼, 江端一徳, “豊田市内における都市河川の降雨時リン流出特性の把握”, 矢作川研究, No. 16 (2012), pp. 5-10.
- (3) 堀岡祐太, 蔵田将一, 伊藤一明, “イオンクロマトグラフィーによる海水中の亜硝酸イオン, 硝酸イオン及びリン酸イオンの選択的同時定量”, 分析化学, Vol. 63, No.8 (2014), pp.657-663.
- (4) 杉山雅人, 望月陽人, “湖におけるリンの分布と循環”, 地球環境, Vol. 20, No. 1 (2015), pp.35-46.
- (5) 田中智一, 森安貴信, “ICP 発光分光分析法のためのサブマイクロ試料導入法の開発”, 福井工業大学研究紀要, No. 39 (2009), pp. 287-291.
- (6) 田中智一, 牛田陽平, “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”, 福井工業大学研究紀要, No. 40 (2010), pp. 299-302.
- (7) 田中智一, 天池智恵, “ICP 質量分析法によるリン分析のためのタンゲステンフィラメント電熱気化法の適用”, 福井工業大学研究紀要, No. 44 (2014), pp. 190-194.
- (8) 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.
- (9) 田中智一, 古橋健司, 弘岡義男, 平出正孝, “トーチ内電熱気化／誘導結合プラズマ質量分析法による超微量ヒ素及びセレンの定量”, 分析化学, Vol. 50, No. 6 (2001), pp. 427-431.
- (10) 田中智一, “電熱気化／軸方向観測型 ICP-AES における測定精度の向上”, 福井工業大学研究紀要, No. 38 (2008), pp. 241-244.

(平成 29 年 3 月 31 日受理)