

# 有害金属の微量分析法の開発

応用理化学専攻 田中智一

## 1) 本研究の背景と意義

近年、環境モニタリングの進展に伴い、低レベルの汚染物質でも問題視されるようになってきており、化学分析法の高感度化が求められている。一方、環境への配慮などから、廃液が少なく済むように少量の試料でも分析できる方法が注目されている。環境中の微量有害金属の分析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) は、高感度かつ高精度な多元素同時定量を特長の一つとしているが、微量の試料溶液の分析には不向きである。このため、ICP-AES において微量試料の測定を可能にすることは、本分析法の特性を向上させるだけでなく、環境面からも望ましいと言える。また、ICP-AES は開発から約 50 年が経過し、既に円熟期に入っているため、本分析法の感度を新たに向上させることができれば極めて画期的であり、関連する科学および産業分野への波及効果は相当に大きいと考えられる。

## 2) 本研究の目的

ICP への試料導入に多用される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は、測定に数 ml の液量を必要とするため、微量の試料溶液の測定には不向きである。本研究では、低価格・コンパクトといった特長を備えたタングステンフィラメント (WF) を用いる電熱気化法 (ETV) を軸方向観測型 ICP-AES に適用し、微量の試料で多元素を高感度かつ同時に定量できる方法の確立を目指した。また、ICP-AES 装置は、国内だけでも 2000 台以上稼働していることから、既存の装置にもそのまま適用できるような方法によって ICP-AES を高感度化することを試みた。本研究は、ICP-AES への微量試料の導入ならびに ICP-AES の高感度化を通して、分析特性の向上と環境への配慮を両立させたシステムの構築に取り組むものであり、環境分野をはじめとする諸分野の発展に貢献することを目的とした。

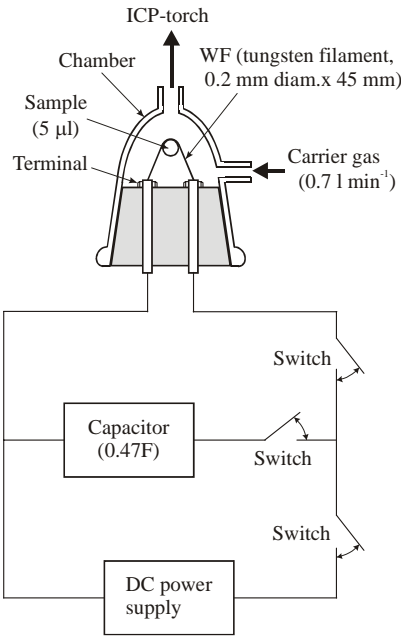
## 3) 結果 (実験手法を含む) と考察

### ICP-AES への微量試料の導入

試作した WF-ETV システムの概略を図 1 に示す。WF には直径 0.2 mm × 45 mm のタングステン線を使用した。試料溶液 5 μl 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 (内容積約 6 ml) とはすり合わせにより密着させた。試料溶液 5 μl 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ーに取り付けた。キャリアガスを流しながら、WF に 2.0 A の電流を 90 秒流して脱溶媒を行った。4~10 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。ICP-AES 装置は ORC で購入した SII ナノテクノロジー製 SPS 5100 を使用した。

コンデンサーの充電電圧によって WF の加熱温度が変化するため、充電電圧の最適化を検討した。5 V 近辺で信号対バックグラウンドの強度比 (SB 比) が最大となったため、コンデンサーの充電電圧は 5 V を最適とした。生成した試料蒸気をプラズマに運ぶためのキャリアガスは目的元素の発光強度に大きな影響を及ぼすため、最適化を図った。流量を増大させると  $0.7 \text{ l min}^{-1}$  で発光強度が最大になり、それ以上の流量では強度が減少したことから、キャリアガス流量は  $0.7 \text{ l min}^{-1}$  に設定した。  $0.01 \sim 100 \mu\text{g ml}^{-1}$  の試料溶液を用いて調べたダイナミックレンジ(検量線の直線範囲)は、多くの元素で 3.5~4 桁となり、試料溶液中に低濃度と高濃度の成分が共存していても同時に定量できる可能性が見出された。また、検出下限も通常のタングステンポートを用いる ICP-AES の場合とほぼ同程度であった。しかし、発光強度の相対標準偏差 (RSD,  $n = 10$ ) が 15~20% と高いため、内標準法を適用して測定精度の改善を試みた。

内標準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っても著しい改善には至らなかった。そこで、各目的元素の発光強度の時間的変化、すなわち信号プロファイルの形状を比較検討した。その結果、プロファイル形状が類似している場合と、大きく異なる場合があることが分かった。プロファイル形状が類似している場合に内標準法を適用すると、測定精度を大きく改善できるのに対し、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、内標準法を適用する場合には、プロファイル形状が類似している元素を内標準として選択する必要があることが分かった。また、内標準元素の濃度を一定 ( $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) にして、目的元素の濃度を  $0.1 \sim 100 \mu\text{g ml}^{-1}$  の範囲で変化させていくと、目的元素と内標準元素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内標準の効果小さくなった。さらに、目的元素と内標準元素との強度比が約 2~5 倍の範囲内にあるときに、より優れた効果が得られることが分かった。今後は、内標準元素を選択する際の指針を得るためにも、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していく必要があると言える。

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ことから、WF の形状ならびに WF-ETV の操作条件について検討した。従来の 10 分の 1 の液量である  $0.5 \mu\text{l}$  の試料溶液を WF に載せるため、WF は中央部のループをなくし、 状にした。本実験で試作した WF に、実際に試料溶液を載せたときの様子を図 2 に示す。比較のため、

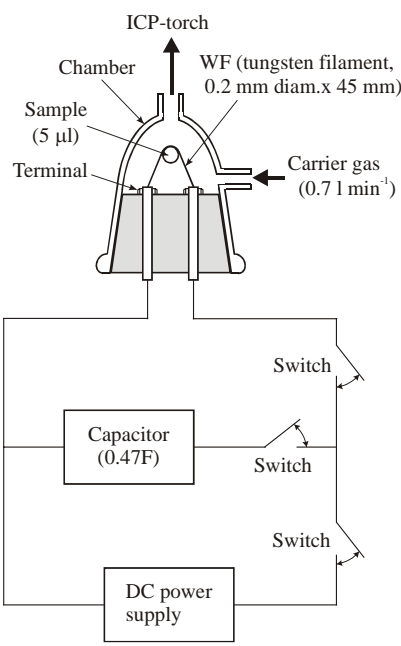


図 1 WF-ETV システム

図にはこれまで使用していた 5  $\mu\text{l}$  用の WF も示した。図 2 a) に示すように、WF の頂点部分に付着している液滴が 0.5  $\mu\text{l}$  の試料溶液であり、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 上に試料溶液を載せる際、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、フィラメントを 状にして試料溶液ができる限り一定の位置に載るようにした。各目的元素の濃度が 1  $\mu\text{g ml}^{-1}$  の混合溶液を用いて信号プロファイルを測定したところ、5  $\mu\text{l}$  のものに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。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

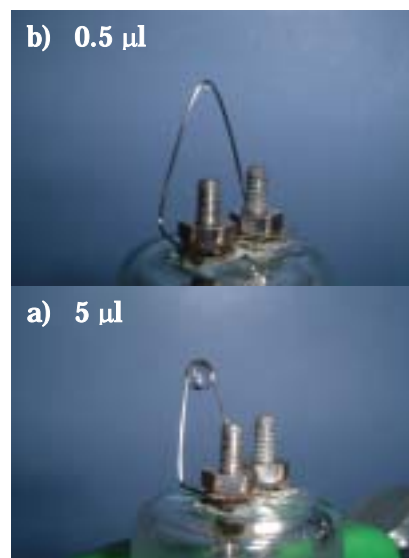


図 2 フィラメントの形状

5 mm 程度短くなったため、コンデンサーの充電電圧の最適化について検討した。充電電圧が 11.0 V のときに、SB 比は必ずしも最大とはならなかったが、多くの元素で RSD が小さくなったため、測定精度を優先して 11.0 V を最適とした。測定液量が従来量の 5  $\mu\text{l}$  から 0.5  $\mu\text{l}$  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。脱溶媒電流が 2.9 A のときに、多くの元素で最小の RSD 値が得られ、SB 比もほぼ最大となった。2.9 A の電流で脱溶媒を行うと 6 秒強で溶媒が蒸発したが、より安定な信号を得るため、脱溶媒時間は 10 秒とした。5  $\mu\text{l}$  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。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  $\mu\text{l}$  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 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。元素によっては RSD が 10% を超えているが、上述の内標準法を適用すれば数%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。

#### ICP-AES の高感度化

ICP-AES の放電管と誘導コイルとの間に、スリットの入った薄い円筒状の金属板(以下、シールド)を装着するという極めてシンプルな方法により、ICP-AES の高感度化を試みた。ICP-AES の放電管にシールドを装着した様子を図 3 に示す。シールドには、ステンレス鋼 (SUS304)、インコネル (600 および X-750) ならびにニッケルの 4 種の金属板 (厚さ 0.1 mm) を用いた。いずれの素材も、すべて同じ大きさ (高さ 13.5 mm  $\times$  幅 64 mm) に加工し、3 本のスリット (幅 3 mm  $\times$  切れ込み深さ 11 mm) を入れた。ステンレス鋼のみ、0.05 ~ 3 mm の範囲でスリット幅を変化させたものを試作した。これらのシールドを、両端が接触しないように約 2 mm の隙間をあけて

円筒状にし、放電管に装着した。シールドは、石英ガラス管（内径 21.7 mm × 外径 22.0 mm）で被い、誘導コイルに触れないようにした。

シールドを装着した場合の目的元素の発光強度、RSD および検出下限（DL）を求め、シールドを装着していない場合と比較した。スリットの入っていないシールドでは、発光強度・DLともに劣化する結果となった。これは、高周波の一部がシールドで遮蔽され、プラズマへの電力供給が減少したためと考えられた。そこで、シールドにスリットを入れることを試みた。幅



図3 シールドの装着

3 mm のスリットを 3~5 本に入れたものを用いて測定したところ、シールドを装着しない場合に比べて発光強度が 1.3~1.5 倍増大し、DL は 2~3 倍向上した。さらに、スリットの幅についても 0.05~6 mm の範囲で変化させて測定を行った結果、3 mm のときに最も良い DL を得ることができた。なお、RSD はシールドの有無に関係なく、ほぼ同程度であった。シールドの素材については、ニッケルが適していた。他の素材に比べて、ニッケルの磁性が高いことから、スリットシールドの装着による感度向上には、プラズマ内における磁力線の分布の変化が関係しているのではないかと考えられる。

ICP-AES において、スリットの入ったシールドを放電管に装着することにより、目的元素の DL を約 3 倍向上させることができた。今後は、スリットシールドの装着による感度増大のメカニズムを明らかにするとともに、より一層の向上を目指す必要がある。

#### 4) 国内外の研究のなかで占める本研究の位置づけ

ETV については、国内外で装置や特性に関する研究がなされている。しかしながら、多元素同時定量が可能な軸方向観測型 ICP-AES に WF-ETV を適用した研究はこれまでにない。本研究で達成したサブマイクロリットルの試料溶液での 30 元素同時定量は、環境試料や生体試料の分析をはじめ、様々な分野での活用が期待される。一方、スリットシールドの装着による ICP-AES の感度向上に関しては、これまでまったく検討されておらず、本研究が国内外を通して初めてである。

#### 5) 新規性、独創的な点

WF-ETV を軸方向観測型 ICP-AES に適用し、サブマイクロリットルの試料溶液で多元素同時定量を可能にした点。スリットシールドを放電管に装着するのみという極めてシンプルで且つ汎用性に富んだ方法により、ICP-AES の感度を向上させた点。