

ICP-MSによる環境試料中の痕跡元素の測定

(2) ICP-MSによる環境標準試料(NIES茶葉) 中の痕跡元素の測定

猶原 順・佐藤 昭彦・川崎 尚芳・大西 諭
山下 栄次・石井 猛・繁 吉次

岡山理科大学環境資源研究センター

(平成5年9月30日 受理)

緒 言

誘導結合プラズマ質量分析装置 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 以下ICP-MSと略す)は、自然界に存在している多くの元素をppt～ppqレベルで測定ができる分析方法であり、その特徴は、1)きわめて高感度、2)多くの元素についてppt～ppqレベルの分析が可能、3)ダイナミックレンジが広い、4)多元素同時測定ができ、迅速に定量分析が可能、5)同位体比の分析が可能、6)溶液分析のため定量分析したときの精度が高い、7)質量スペクトルがシンプルで定性分析が可能等があげられる^{1,2,3,4)}。しかしながら、ICP-MSで痕跡元素を測定する際の問題点は、1)固体の試料については酸による前処理が必要⁵⁾、2)分子イオンの生成によるスペクトル干渉、3)マトリックス元素の影響等がある^{3,5,6)}。

固体または液体試料の前処理として酸で分解するとき、外部加熱法は揮発性元素の損失や外部汚染を受けやすい等の問題がある。近年、前処理法の1つとして電子レンジによる酸分解法^{7,8,9,10,11)}が用いられるようになった。電子レンジによる酸分解法の特徴は、1)非常に熱効率が良い、2)電磁波により溶液全体が混合され、試料の分解が促進、3)密閉系で外部からの汚染を受けず、しかも目的元素の揮散損失もない、4)短時間の分解が可能等である。

本実験は、粉末状の環境標準試料(NIES茶葉)を電子レンジにより前処理を行った後、ICP-MSで定量分析を行い保証値との比較検討を行った。その際、電子レンジによる酸分解法の最適条件を明らかにした。

実験方法

1) 試薬、試料

水はイオン交換後、蒸留し、MILLI-Q Labo(MILLIPORE)でろ過精製したものを使用

Table 1 Analytical masses and standard concentrations (ng/ml) A~G for NIES No.7 tea leaves

Element	Mass (amu)	Standard	Solution concentration
Na	23	A	10
Mg	25	B	1000
Al	27	C	500
Ca	43	D	2000
Cr	53	E	0.1
Mn	55	E	500
Co	59	F	0.1
Ni	61	F	5
Cu	63	F	5
Zn	66	F	20
Sr	88	F	3
Cd	111	F	0.02
Sb	121	F	0.01
Cs	133	F	0.02
Ba	137	G	5
Pb	208	G	0.5

した。標準溶液は原子吸光分析用1,000 ppm標準溶液(関東化学)を希釈して調整した(Table 1)。その際、元素を完全に溶解し、希釈した標準溶液を酸で安定させるために有害金属測定用硝酸(関東化学)を0.1 Nとなるように添加した。環境標準試料^{12,13,14)}は、NIES(国立環境研究所)No.7茶葉を使用した。茶葉は85°C、4時間乾燥し、その後シリカゲルデシケータ中で30分間放冷させたものを試料として用いた。

2) 前 処 理

前処理^{8,15,16)}は、電子レンジ用分解容器(三愛科学)(Fig. 1)を用いた酸分解法で行った。試料と有害金属測定用硝酸2 mlをテフロンPFA容器(7 ml)に入れ、試料を硝酸で湿らした後、テフロンPFA容器を密閉した。このテフロンPFA容器を水1 mlを添加したテフロン容器へ入れ、締め付け用レンチを用いて外筒の栓を密閉した。電子レンジを保護するため、分解容器をチャック付きポリ袋に入れ、家庭用電子レンジ(National 電子レンジNE-A40 出力:600W)で分解した。試料の電子レンジによる酸分解の際、試料量(0.05~0.1 g)と分解時間(10~20秒)を変えて分解した。電子レンジによる酸分解後、-20°Cで30分間冷却し、全量50 mlにメスアップした。その後ろ紙(東洋ろ紙 No.5A)でろ過を行った。

3) 装置及び分析条件

前処理を行った試料溶液中の痕跡元素は、Table 2に示す条件でICP-MS(セイコー電子工業SPQ-6500)を用い、前報¹⁷⁾に従い水と標準溶液の2点検量線法により測定した。

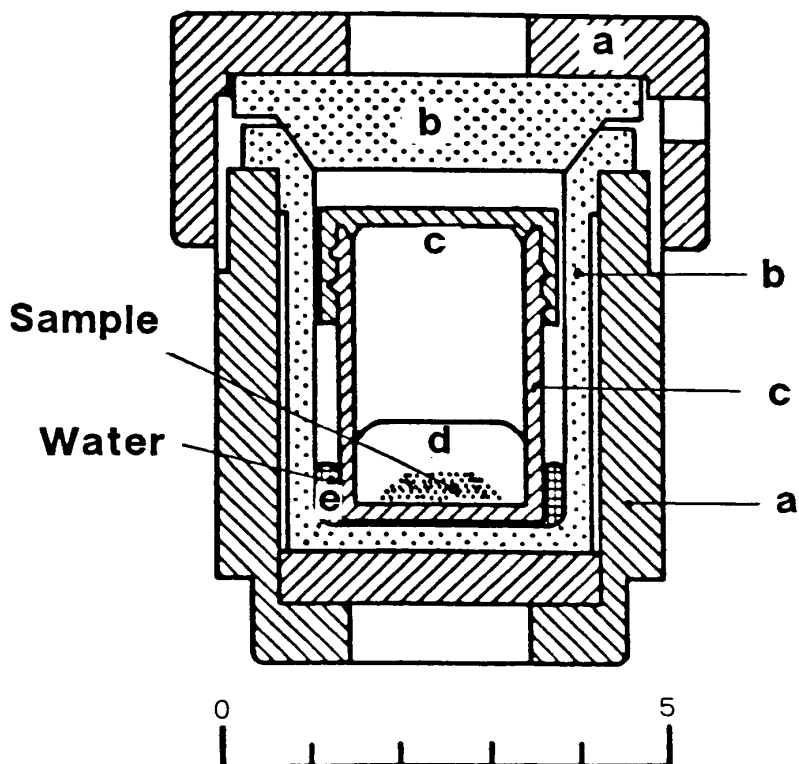


Fig. 1 Vessel for microwave digestion a: polypropylene outer vessel, b: teflon vessel (23ml), c: teflon PFA vessel, d: sample and nitric acid, e: pure water

Table 2 ICP-MS operating conditions

Inductively coupled plasma RF-power	: 1.2 Kw
Plasma gas flow-rate	: 15.3 l/min
Aux gas flow-rate	: 16.2 l/min
Carrier gas flow-rate	: 0.38 l/min
Sampling depth	: 12 mm
Mass spectrometer pressure	: 4×10^{-6} torr
Accumulation	: 50 times
Channel width	: 3 channel
Repetition	: 1 time
Dwell time	: 50 ms

結果及び考察

Table 3は、同位体のあるMg, Cr, Ni, Zn, Baについて分析質量の選定を行った結果を示した。Mgは分析質量24より25, Crは分析質量52より53, Niは分析質量58より61, Znは分析質量64より66, Baは分析質量138より137の方がそれぞれ保証値に近かったため、以後これらの分析質量で分析を行った。

1) 分解試料量の影響

Table 4は、標準試料中の痕跡元素濃度に及ぼす電子レンジ分解試料量の影響を示した。

Table 3 Effect of analytical mass of isotope on determined concentrations ($\mu\text{g/g}$)

Element	Mass (amu)	Determined concentration	Certified concentration
Mg*	24	0.225	0.153 \pm 0.006
	25	0.154	
Cr	52	0.26	0.15**
	53	0.13	
Ni	58	7.5	6.5 \pm 0.3
	61	6.9	
Zn	64	28	33 \pm 3
	66	33	
Ba	138	5.2	5.7**
	137	5.7	

*Percent, **Noncertified-concentration

Table 4 Effect of digested weight on trace element concentration ($\mu\text{g/g}$) in NIES No.7 tea leaves

Element	Mass (amu)	Digested weight (g)				Certified Concentration
		0.05	0.1	0.2	0.3	
Na	23	16.7	18.0	6.1	4.0	15.5 \pm 1.5
Mg*	25	0.156	0.154	0.154	0.134	0.153 \pm 0.006
Al	27	1028	869	787	659	775 \pm 20
Ca*	43	0.173	0.155	0.149	0.144	0.320 \pm 0.012
Cr	53	0.46	0.18	0.18	0.12	0.15**
Mn	55	968	889	787	685	700 \pm 25
Co	59	0.14	0.12	0.10	0.09	0.12**
Ni	61	8.6	6.9	6.4	6.0	6.5 \pm 0.3
Cu	63	4.	3.8	3.1	3.0	7.0 \pm 0.3
Zn	66	30	33	25	26	33 \pm 3
Sr	88	3.4	3.6	3.3	3.1	3.7**
Cd	111	0.034	0.022	0.022	0.022	0.030 \pm 0.003
Sb	121	0.014	0.015	0.007	0.006	0.014**
Cs	133	0.027	0.023	0.020	0.020	0.022**
Ba	137	5.3	5.7	4.0	3.6	5.7**
Pb	208	0.80	0.81	0.40	0.38	0.80 \pm 0.03

*Concentration in percent, *Reference concentrations, Samples (0.05~0.3 g) in Teflon PFA vessel (7 ml) were digested by microwave acid digestion (20 s)

試料0.05~0.3 gを電子レンジで20秒間前処理を行い、ICP-MSで測定した。標準試料中、最も高濃度であるCaの保証値は0.320 \pm 0.012%であり、試料量が0.05 gの場合、測定値は0.173%となった。試料量が0.1, 0.2, 0.3 gの場合、測定値はそれぞれ0.155, 0.149, 0.144%となった。高濃度で存在する元素の定量はICP-MSでは難しく、他の分析法(ICP-AES, イオンクロマトグラフィーなど)で測定する方が良いと思われる。標準試料中、保証値、参考値が示された元素の内、最も低濃度であるSbの参考値は0.014 $\mu\text{g/g}$ であり、試料量が0.05

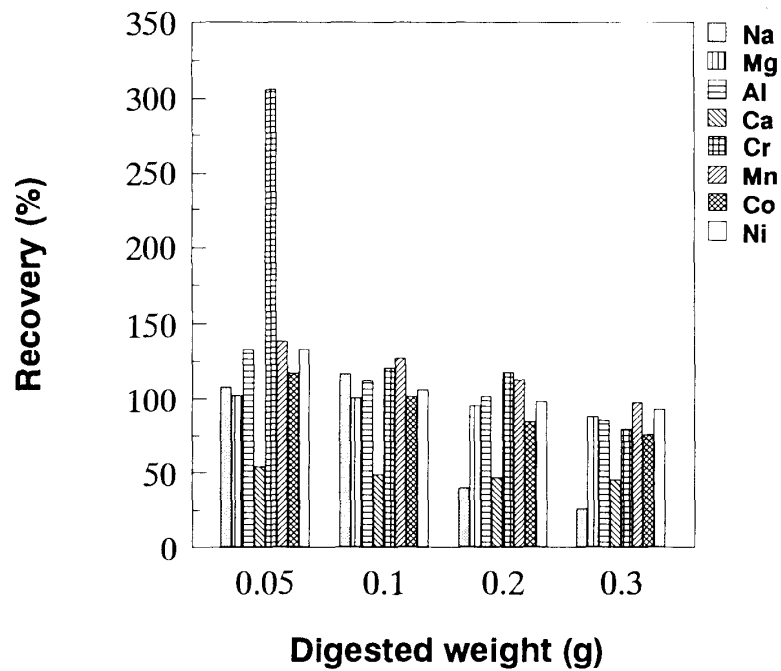


Fig. 2 Effect of digested weight on recovery

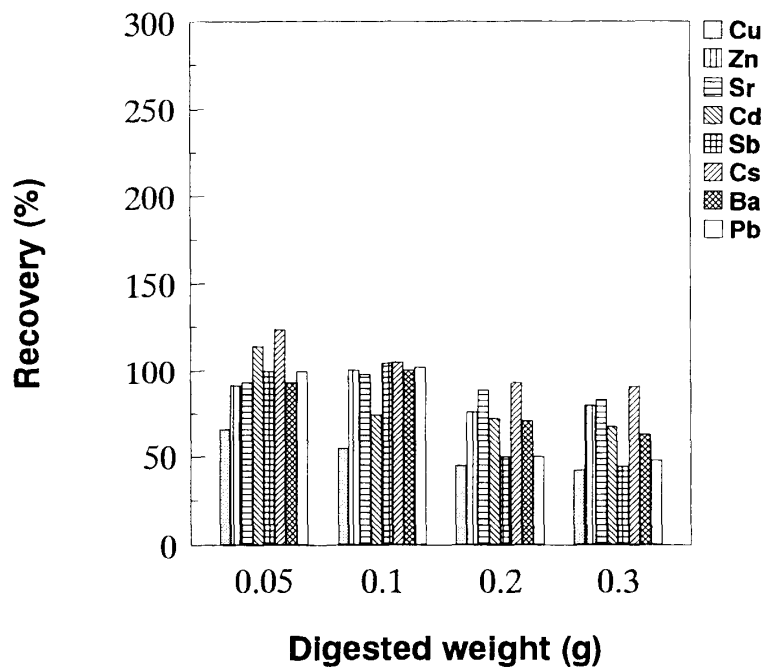


Fig. 3 Effect of digested weight on recovery

gの場合、測定値は $0.014 \mu\text{g/g}$ となった。試料量0.1, 0.2, 0.3 gの場合、測定値は、それぞれ 0.015 , 0.007 , $0.006 \mu\text{g/g}$ となった。

保証値及び参考値を100%としたときの ICP-MSの測定値を回収率として Fig. 2, Fig. 3に示した。Ca, Cu, Cdを除くほとんどの元素は、試料量0.1 gの場合、回収率は100%前後となった。試料量0.05 gの場合、多くの元素の回収率はばらついた。この理由は、試料量

Table 5 Isotope abundance of Ca and interfering ions

Mass	Abundance (%)	Interfering ions
39.963	97.0	Ar K MgO
41.959	0.6	Sr ⁺⁺ MgO ArH ₂
42.959	0.1	Sr ⁺⁺ AlO
43.955	2.1	Sr ⁺⁺ Y ⁺⁺ SiO CO ₂
45.954	0.0	Ti Zi ⁺⁺ Nb ⁺⁺ SiO NO ₂ SN
47.952	0.2	Ti Zr ⁺⁺ SO SN

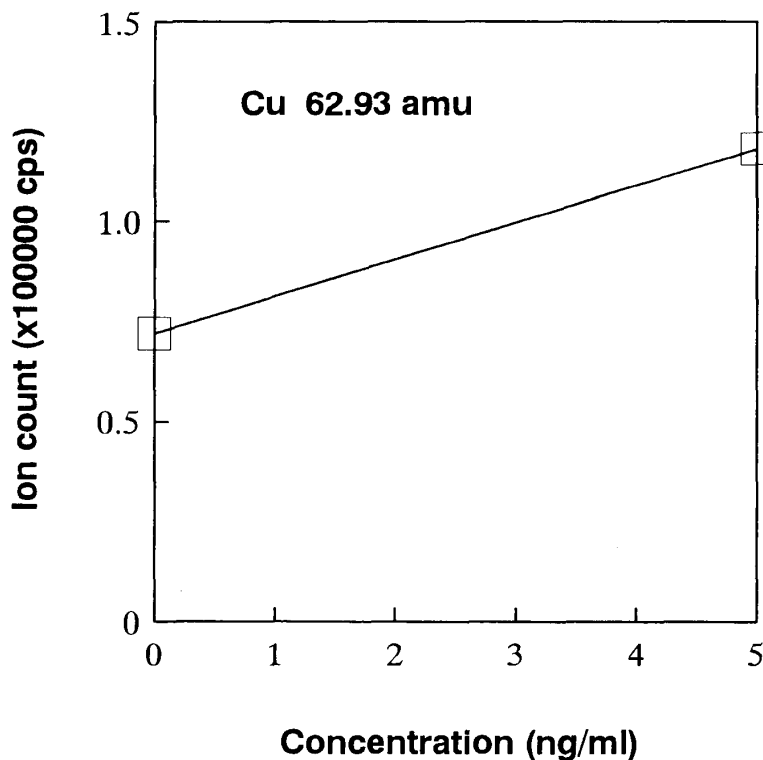


Fig. 4 Calibration curve of Cu

が少なく、測定した溶液の濃度が低かったためと考えられる。試料量0.2 g以上では、ほとんどの元素で回収率は100%以下となった。これはテフロン PFA容器の容量が7 mlと少量で、電子レンジによる酸分解中に分解容器から内容物が噴出したためと考えられ、その傾向は試料量0.3 gで顕著であった。どの試料量区ともCaとCuのみが保証値と大きく離れた値を示した。Table 5はCaの同位体比率と干渉イオンを示した。本実験で測定したCaの分析質量は43であり、この質量は、AlOとSr²⁺と一致し、これらの干渉も考えられる。しかし、質量数43の天然のCaの同位体比率は0.1%であるため、ICP-MSによる測定誤差が大きくなったと考えられる。また、Cuについては、ICP-MS装置のサンプリングコーンとスキマーコーンの主成分がCuできていたため¹⁸⁾、バックグラウンドが高くなり (Fig. 4)、純水のCuのイオン強度は70,000 (cps) となった。このため、本実験装置ではCuの精度のよい測定は不可

Table 6 Effect of digestion time on trace element concentrations ($\mu\text{g/g}$) in NIES No.7 tea leaves

Element	Mass (amu)	Digestion time (s)					Certified concentrations
		10	20	30	60	120	
Na	23	9.8	18.0	14.3	12.3	10.9	15.5 \pm 1.5
Mg*	25	0.154	0.154	0.155	0.157	0.152	0.153 \pm 0.006
Al	27	893	869	871	903	900	775 \pm 20
Ca*	43	0.161	0.155	0.153	0.156	0.153	0.320 \pm 0.012
Cr	53	0.18	0.18	0.30	0.20	0.15	0.15**
Mn	55	883	889	885	890	887	700 \pm 25
Co	59	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12**
Ni	61	6.7	6.9	6.4	6.5	5.8	6.5 \pm 0.3
Cu	63	3.5	3.8	3.3	5.4	2.8	7.0 \pm 0.3
Zn	66	26	33	34	39	35	33 \pm 3
Sr	88	3.3	3.6	3.3	3.2	3.0	3.7**
Cd	111	0.025	0.022	0.031	0.024	0.025	0.030 \pm 0.003
Sb	121	0.042	0.015	0.016	0.014	0.012	0.014**
Cs	133	0.023	0.022	0.021	0.020	0.017	0.022**
Ba	137	5.3	5.7	5.5	4.7	4.7	5.7**
Pb	208	0.78	0.81	0.76	0.61	0.54	0.80 \pm 0.03

*Concentration in percent, **Reference concentrations, Samples (0.1g) in Teflon PFA vessel (7ml) were digested by microwave acid digestion (10~120s)

能であるが、NiまたはPtのサンプリングコーンとスキマーコーンを用いれば、Cuの測定は可能であると考えられる

2) 電子レンジ分解時間の影響

Table 6は、標準試料中の痕跡元素濃度に及ぼす電子レンジによる分解時間の影響を示した。試料0.1 gを電子レンジ10~120秒間前処理を行い、ICP-MSで測定した。標準試料中、最も高濃度であるCaの保証値は0.320 \pm 0.012%であり、分解時間10秒の場合、測定値は0.161%となった。分解時間20, 30, 60, 120秒の場合、測定値はそれぞれ0.155, 0.153, 0.156, 0.153%となった。標準試料中、保証値、参考値の示された元素の内、最も低濃度であるSbの参考値は0.014 $\mu\text{g/g}$ であり、分解時間10秒の場合、測定値は0.042 $\mu\text{g/g}$ となった。分解時間20, 30, 60, 120秒の場合、測定値はそれぞれ0.015, 0.016, 0.014, 0.012 $\mu\text{g/g}$ となった。

保証値及び参考値の値を100%としたときのICP-MSの測定値を回収率として Fig. 5, Fig. 6に示した。Na, Ca, Cr, Cuを除く元素は、分解時間10~60秒で前処理した場合、回収率は100%前後となった。しかしながら、分解時間10秒では容器中に固形物が残存し完全には分解できていなかった。また、分解時間60秒以上では電子レンジによる酸分解中に分解容器より内容物が噴出した。このため電子レンジによる酸分解時間は、20~30秒が最適であると考えられる。

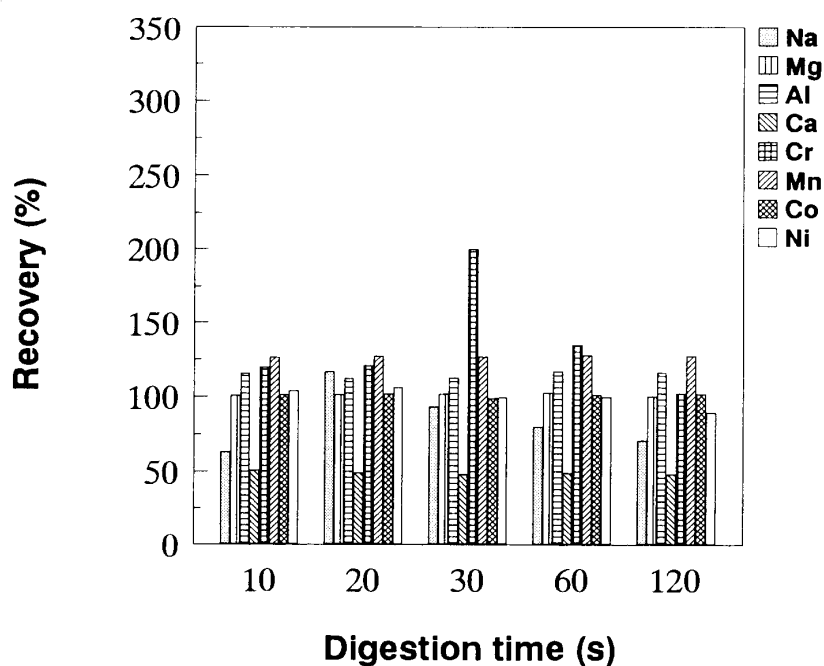


Fig. 5 Effect of digestion time on recovery

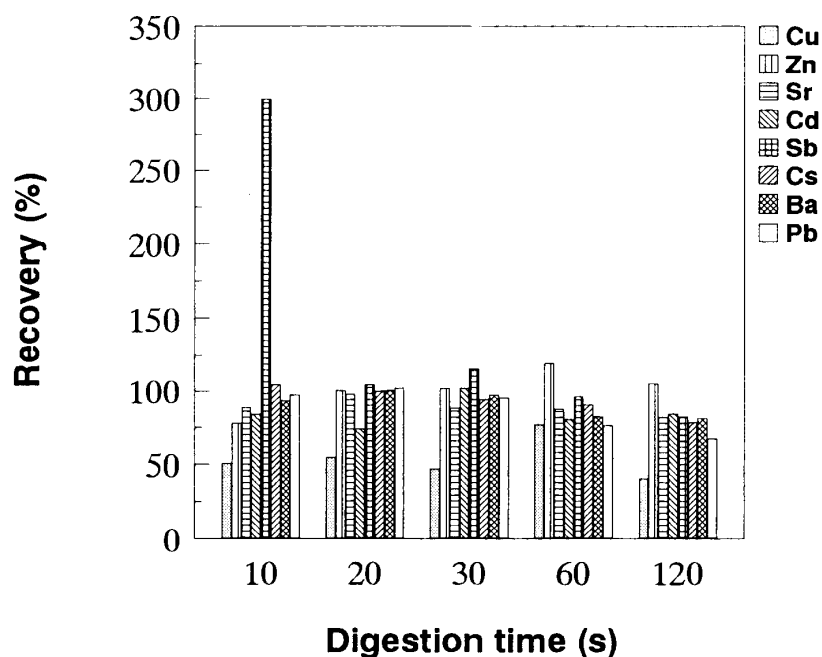


Fig. 6 Effect of digestion time on recovery

Frielら¹¹⁾は、生体試料を硝酸を用いた電子レンジ分解の後、硝酸—過酸化水素によるホットプレート上で完全に分解し、ICP-MSで元素を測定した。試料0.1 gに2 ml硝酸を加え、電子レンジで75秒間加熱し、その後、オープンビーカーに内容物を移し、硝酸と過酸化水素でさらなる分解を行っている。本実験では、電子レンジのみの分解であったが、その測定値は保証値に近かったことより、ほとんど分解が終了しているものと思われる。Xuら⁹⁾も

食品をPTFE密閉容器に入れマイクロ波分解をしており、本実験での最適条件はこれらの実験条件とほぼ一致した。また、CaやCuでは、電子レンジ分解のみならず、さらに通常の分解が必要であるかもしれない。

要 約

環境標準試料NIES No.7茶葉を電子レンジにより前処理を行った後、ICP-MSで痕跡元素の測定を行った。その際、電子レンジによる酸分解法の最適条件を明らかにした。試料量0.1 g、分解時間20～30秒の条件で電子レンジにより酸分解したものは、Ca, Cuを除くNa, Mg, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Cs, Ba, PbでICP-MSで測定した結果が保証値に近い値を示した。

参 考 文 献

- 1) 山崎慎一：ふんせき, **3**, 56 (1991).
- 2) 河口広司：化学と工業, **44**, 1 (1991).
- 3) 原口祐丞：「ICP発光分析の基礎と応用」, 講談社, 99 (1986).
- 4) 高橋純一：プラズマ分光分析研究会, **8**, 1, 19 (1988).
- 5) J. W. Olesic, *Anal. Chem.*, **63**, 1, 12A (1991).
- 6) 斉藤 努：ふんせき, **8**, 79 (1991).
- 7) 小島 功：ふんせき, **4**, 87 (1990).
- 8) 小島 功：ふんせき, **1**, 48 (1992).
- 9) L. Xu and W. Shen, *Fresenius Anal. Chem.*, **332**, 45 (1988).
- 10) 小島 功：ふんせき, **4**, 277 (1988).
- 11) J. K. Friel, C. S. Skinner, S. E. Jackson and H. P. Longerich, *Analyst*, **115**, 269 (1990).
- 12) 岡本研作：ふんせき, **11**, 86 (1990).
- 13) 国立環境研究所：環境標準試料 NIES No.7 茶葉 (Tea leaves) 一保証値, 取り扱い法等について (1986).
- 14) 岡本研作, 不破敬一郎：環境研究, **62**, 167 (1986).
- 15) K. Okamoto and K. Fuwa, *Anal. Chem.*, **56**, 1758 (1984).
- 16) 高橋純一：ふんせき, **2**, 104 (1990).
- 17) 猶原 順, 大西 諭, 佐藤昭彦, 川崎尚芳, 山下栄次, 石井 猛, 繁 吉次：岡山理科大学紀要, **28** A, 93 (1992).
- 18) セイコー電子工業(株)：SPQ 6500 ICP 質量分析装置 取扱説明書, 1-35 (1989).

Determination of trace elements in environmental
sample by ICP-MS
(2) Analysis of trace elements in biological reference
materials (NIES tea leaves) using ICP-MS

Jun NAOHARA, Akihiko SATOU, Naoyoshi KAWASAKI, Satoshi OONISHI,
Eiji YAMASHITA, Takeshi ISHII and Yoshitsugu SHIGE

Environmental Resources Research Center,

Okayama University of Science,

Ridai-chou 1-1, Okayama 700

(Received September 30, 1993)

Fast and efficient sample digestion is achieved by a microwave-nitric acid procedure. The ICP-MS analysis is performed with single standard calibration. The optimum condition of microwave digestion is determined. Dried samples of 0.1 g were digested into the Teflon cup of high-pressure microwave acid-digestion bomb for 20-30 seconds. For all elements except Ca and Cu, good agreement exists between ICP-MS and certified values.