報 文

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

田中 智一^{®*}, 古橋 健司*, 弘岡 義男*, 平出 正孝*

Determination of ultratrace arsenic and selenium by electrothermal vaporization in a torch followed by ICP-MS

Tomokazu TANAKA, Kenji FURUHASHI, Yoshio HIROOKA and Masataka HIRAIDE*

*Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received 19 January 2001, Accepted 12 March 2001)

A detachable sample-injector with a coiled tungsten filament (0.2 mm in diam. $\times$ 45 mm) was constructed for the effective introduction of tiny amounts of sample into ICP-MS. A 5 μ l volume of the sample was placed on a filament and an injector was inserted into a plasma torch. After desolvating the sample for 30 s with an electric current of 2.6 A, the filament was rapidly heated to *ca.* 2500°C by discharging a high-capacity condenser (0.54 F). The resulting vapor was transferred to the plasma with a stream of argon for the determination of As and Se. The intensities of the analytical signals increased by almost 100 times as compared with the values in a previous study, where a looped tungsten filament was electrically heated outside the plasma torch. The absolute detection limits were 0.5 pg for As and 1.1 pg for Se with relative standard deviations of 10~14%. The filament was used at least 100 times without any distortion of the signal profiles. The proposed method was applied to the determination of As and Se in certified reference human hair. The analytical results were $0.29 \pm 0.03 \mu\text{g g}^{-1}$ for As and $1.8 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ for Se, which are in good agreement with the certified values.

Keywords : ICP-MS; electrothermal vaporization in a torch; microsamples; arsenic; selenium.

1 緒 言

誘導結合プラズマ (ICP) への微量試料の導入に、グラファイトキューベットやタンゲステン等の高融点金属ポートを用いる電熱気化法 (ETV) が利用されている¹⁾。しかし、キューベットやポート上の試料の加熱・気化には大型電源が必要となるため、システム全体の規模や価格が増大する。金属ポートの場合には、ポートの酸化を抑制するため水素をキャリアガスに添加するが、これによりプラズマの特性が変化し、感度が低下する恐れがある²⁾³⁾。一方、タンゲステンフィラメントを用いる ETV (W-ETV)⁴⁾ は、大容量コンデンサーの放電を利用してフィラメントを加熱

するため、小型の電源が使用でき、システムが比較的安価でコンパクトになるという特長がある。また、フィラメントも水素無添加で 100 回以上使用可能である。

この W-ETV と ICP 質量分析法 (ICP-MS) との組み合わせにより、極微量 (5 μ l) で頭髮試料中のヒ素を良好に定量できた⁴⁾。しかし、W-ETV も含め、一般的に ETV では蒸発チャンバーや試料蒸気搬送チューブにおいて試料の希釈や吸着が起こり、感度が低下することが知られている⁵⁾。このため、ETV のより一層の高感度化には、これらのチャンバーやチューブをできる限りなくすることが有効と言える。ICP 発光分析法において、プラズマトーチに ETV の蒸発チャンバーを直結する方法も検討されているが⁶⁾、感度向上には更なる改善が必要である。

そこで著者らは、W フィラメントが小型であることを

* 名古屋大学大学院工学研究科: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

Fig. 1 Plasma torch with a detachable sample-injector

生かし、トーチ内のプラズマ付近にフィラメントを配置する ETV (トーチ内 W-ETV) を開発した。本法では、蒸発チャンバー及び試料蒸気をプラズマに送るためのチューブが不要となるので、より一層の高感度化が期待できる。また、脱溶媒が電流とプラズマの熱の両方で行えるため脱溶媒時間も短くなる。本法の特性について検討したところ、超微量のヒ素及びセレンが検出可能であった。また、本法を頭髮試料中の両元素の定量に応用し、満足すべき結果を得ることができた。

2 実 験

2.1 装 置

W フィラメントをプラズマの近くに配置するため、サンプルインジェクターが着脱可能なトーチを試作した。このトーチ及び ETV 用の回路を Fig. 1 に示す。トーチ、サンプルインジェクターは共に石英ガラス製で、すり合わせにより接続する。サンプルインジェクターの先端にジュラルミン製端子を取り付け、フィラメントを固定した。フィラメントに用いた W 線 (直径 0.2 mm × 45 mm) は、試料 5 µl を載せるため中央部をコイル状にした。コンデンサーは、電解コンデンサー (0.27 F, 日本ケミカルコンデンサー製) を 2 個並列につないで使用した。コンデンサーの充電及び試料の脱溶媒には直流電源 (高砂製作所製 GPD 25-5) を用いた。また、フィラメントを介してプラ

Table 1 Operating conditions for W-ETV and ICP-MS

W-ETV in plasma torch	
Sample volume	5 µl
Desolvation current	2.6 A
Desolvation time	30 s
Charging voltage	14 V
ICP-MS	
RF power	1.2 kW
Flow rate	
Outer gas	16 l min ⁻¹
Intermediate gas	0.93 l min ⁻¹
Carrier gas	1.1 l min ⁻¹ (for As)
	1.3 l min ⁻¹ (for Se)
Sampling depth	12 mm (for As)
	13 mm (for Se)

ズマの誘導電流が電源に流れ込むのを防ぐため、フィラメントとコンデンサーの間にコイル (15 µH) を挿入した。中間ガス及びキャリアガス流量は、マスフローコントローラー (日本アエラ製 MFC-260E) により制御した。ICP 質量分析計 (セイコーインスツルメンツ製 SPQ6500, 微量分析用ソフトウェア付属) の測定条件を Table 1 に示す。頭髮試料の分解には、加圧酸分解容器 (三愛科学製 HU-25) を使用した。

2.2 試 薬

ヒ素標準溶液 (1 mg ml⁻¹): ヒ素粉末 (ナカライテスク製) 0.100 g を 14 M 硝酸 10 ml に加熱溶解後、水で 100 ml に希釈した。

セレン標準溶液 (1 mg ml⁻¹): セレン粉末 (和光純薬製) 0.100 g を 14 M 硝酸 10 ml に加熱溶解後、水で 100 ml に希釈した。

これらの溶液は使用の都度、所定の濃度に水で希釈した。なお特に断らない限り、試薬は特級品をそのまま使用した。水は、蒸留-イオン交換の後、ミリポア製 Milli-Q 純水製造装置により精製した。頭髮標準試料は、Community Bureau of Reference (EU) の CRM 397 を用いた。

2.3 試料溶液の調製

頭髮試料 5 mg をテフロン製容器 (内容積 1 ml) に量り取り、14 M 硝酸 100 µl 及び 30% 過酸化水素水 10 µl を加えて密栓した。この容器を加圧酸分解容器のテフロン製内容器に収納した後、ステンレス製外容器で密閉した。150℃ で 90 分加熱後、60 分放冷した。分解後の試料を水で 5 ml に定容した後 5 等分し、ヒ素を 0~1.2 ng 及びセレンを 0~8.0 ng 添加して試料溶液とした。

2.4 操 作

W フィラメントのコイル部分にマイクロピペットを用いて試料溶液 5 μl を載せ, インジェクターをトーチに戻した. インジェクターの脱着操作はプラズマを点灯したまま行ったが, プラズマは安定に維持された. その後, キャリヤーガスを流しながらフィラメントに 2.6 A の電流を 30 s 流して脱溶媒を行った. 次に, 14 V の電圧で充電したコンデンサーをフィラメントを通して放電し, フィラメントの温度を約 2500°C まで上げて試料を気化させた. キャリヤーガスにより試料蒸気を ICP に導入し, $^{75}\text{As}^+$ 及び $^{82}\text{Se}^+$ の信号強度を測定した. その後, 再度コンデンサーを充放電し, フィラメントのクリーンアップを行った. 測定は 3 回行い, 信号強度の平均値を求めた.

3 結果及び考察

3.1 フィラメントの形状及び位置

当初, W フィラメントの形状をループ状の 1 回巻にしたが, 放電後ループ部分が変形してインジェクターのキャリヤーガス出口からずれ, 信号強度が低下した. フィラメントをコイル状の 3 回巻にすることにより, ずれが抑えられた.

フィラメントとプラズマの距離が遠すぎる場合, プラズマの熱では脱溶媒できなかった. また, 近すぎるとプラズマの熱によってフィラメントが著しく消耗したり, 試料溶液が突沸して信号強度が減少した. そこでフィラメントの長さ及び中間ガス流量を調節し, フィラメントとプラズマの距離を最適化した. その結果, トーチの先端から 37 mm のところにフィラメントの先端を合わせ, 中間ガスを 0.93 l min^{-1} で流せば, プラズマの熱のみでも安定に脱溶媒できた. フィラメントは 100 回以上使用でき, プラズマの熱による消耗は認められなかった.

3.2 信号強度の時間的变化

ヒ素の信号の時間的变化につき, 従来の W-ETV⁴⁾ の場合と比較した結果を Fig. 2 に示す. コンデンサーを放電したときを測定開始時とした. W-ETV では信号が約 700 ms から 2000 ms 程度まで持続するのに対し, “トーチ内 W-ETV” では信号の立ち上がりが約 70 ms と非常に早く, 形状も極めて鋭くなった. 信号ピーク強度も約 2 けた向上した (Fig. 2a) 及び b) における縦横軸のスケールに注意}. これは, 蒸発チェンバーや試料蒸気を送るためのチューブを省いた効果と言える. なお, セレンにおいてもヒ素と同様な形状となった. 本法における信号強度は, 0 ms から 300 ms を積算した値とした. 積算時間が W-ETV の場合 (1 s) よりも短くなったため, バックグラウンド強度が減少した.

Fig. 2 Signal profiles of As (15 pg) with W-ETV in a plasma torch (a) or W-ETV (b)

Fig. 3 Effect of electric current on signal intensities of As (15 pg) and Se (100 pg)

3.3 脱溶媒電流の影響

脱溶媒が不足の場合, フィラメント上の試料溶液を気化させる際にプラズマが消灯するため, 脱溶媒完了時が判断できた. これにより確定した時間で脱溶媒を行えば, 試料気化時にプラズマが消えることはなかった.

フィラメント上の試料溶液の脱溶媒に要する時間はプラズマの熱のみの場合で 90 秒であった. フィラメントに電流を流すと時間を更に短かくできた. しかし, Fig. 3 に示

Fig. 4 Effect of carrier gas flow rate on signal intensities of As (15 pg) and Se (100 pg)

Fig. 5 Signal intensities of As (15 pg) and Se (100 pg) as a function of sampling depth

すように電流値の増大に伴ってフィラメントの温度が上昇し、ヒ素及びセレンの一部が蒸発して信号強度が減少した。脱溶媒時間は測定の迅速性に直接影響するため、本研究では脱溶媒時間として30秒（電流値2.6 A）を選択した。従来のW-ETV（脱溶媒時間150秒）に比べ迅速となり、多数の試料の分析に適するようになった。

3.4 プラズマ条件の最適化

ヒ素及びセレンの信号強度に及ぼすキャリアーガス流量の影響をFig. 4に示す。ヒ素では1.1 l min⁻¹、セレンでは1.3 l min⁻¹のときに信号強度が最大となったが、キャリアーガス流量が1.3 l min⁻¹を超えると、試料が脱溶媒される前に液滴のままICPに導入され、プラズマが消灯した。また、サンプリング深さ（誘導コイル先端とサンプリングオリフィス間の距離）については、Fig. 5に示すようにヒ素で12 mm、セレンでは13 mmのときに最大の信

Table 2 Detection limits for As and Se

	W-ETV in plasma torch		W-ETV		Conventional nebulization/ ng ml ⁻¹
	ng ml ⁻¹	pg ^{a)}	ng ml ⁻¹	pg ^{a)}	
As	0.09	0.5	0.22	1.1	0.06
Se	0.21	1.1	1.6	8.0	0.25

a) Absolute detection limit

号強度が得られた。サンプリング深さは、装置の制約上12 mm未満には設定できなかった。

3.5 検出下限及び測定精度

本法におけるヒ素及びセレンの検出下限をTable 2に示す。比較のため、従来のW-ETV⁴⁾並びに同軸型ネブライザーを用いた通常の導入法による値も示した。検出下限は、バックグラウンド強度を10回測定し、その標準偏差の3倍の信号強度を与える濃度とした。“トーチ内W-ETV”における検出下限は、ヒ素、セレン共に従来のW-ETVよりも向上した（ヒ素で約1/2、セレンで約1/8）。また、本法の検出下限は通常の導入法によるものとほぼ同等であったが、5 µlの試料量で測定できるため、絶対検出下限としてヒ素で0.5 pg、セレンで1.1 pgを得ることができた。

10回の繰り返し測定における信号強度の相対標準偏差は、ヒ素15 pgで約10%、セレン100 pgで約14%であった。

3.6 頭髪試料分析への応用

標準添加法により、頭髪標準試料中のヒ素及びセレンの定量を試みた。両元素とも、添加量（ヒ素：0～1.2 ng、セレン：0～8.0 ng）と信号強度との関係は良好な直線性（相関係数ヒ素：0.994、セレン：0.998）を示した。3回の分析による定量値は、ヒ素が0.29 ± 0.03、セレンが1.8 ± 0.2 µg g⁻¹であり、認証値（ヒ素：0.31 ± 0.02、セレン：2.00 ± 0.08 µg g⁻¹）と良く一致した。なお、試料の分解に塩酸や過塩素酸を使用していないため、⁴⁰Ar³⁵Cl⁺による⁷⁵As⁺へのスペクトル干渉は観測されなかった。

本法の優れた絶対検出下限によれば、頭髪1本（約0.3～0.5 mg）を用いて分析できる可能性があり、現在検討中である。

（2000年5月、第61回分析化学討論会において一部発表）

文 献

- 1) M. M. Lamoureux, D. C. Grégoire, C. L. Chakrabarti, D. M. Goltz: *Anal. Chem.*, **66**, 3208

- (1994).
- 2) Y. Okamoto, H. Murata, M. Yamamoto, T. Kumamaru: *Anal. Chim. Acta*, **239**, 139 (1990).
- 3) R. Tsukahara, M. Kubota: *Spectrochim. Acta*, **45B**, 779 (1990).
- 4) 田中智一, 古橋健司, 松雄大介, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 125 (2000).
- 5) D. C. Grégoire, R. E. Sturgeon: *Spectrochim. Acta*, **54B**, 773 (1999).
- 6) V. Karanassios, V. Grishko, G. G. Reynolds: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 565 (1999).

要 旨

ICP-MS のプラズマトーチ内で電熱気化を行うため, サンプルインジェクターが着脱可能なトーチを試作した. インジェクターの先端に固定したタングステンフィラメント上に試料溶液 5 μ l を載せ, インジェクターをトーチに戻した. 脱溶媒後, コンデンサーの放電を利用してフィラメントを約 2500°C に加熱し, 残留物を気化させた. 試料蒸気をキャリアーガスにより ICP に導入し, $^{75}\text{As}^+$ 及び $^{82}\text{Se}^+$ の信号強度を測定した. フィラメントは 100 回以上使用可能であった. 既報の蒸発チャンバーを用いるタングステンフィラメント電熱気化法に比べ, 信号のピーク強度が約 2 けた増大した. 本法の絶対検出下限は, ヒ素が 0.5 pg, セレンが 1.1 pg であった. また, 信号強度の相対標準偏差 ($n = 10$) はヒ素 15 pg で約 10%, セレン 100 pg で約 14% であった. 本法により頭髮標準試料中のヒ素及びセレンを定量したところ, 認証値と良く一致した.