ノ ー ト

電熱気化/減圧ヘリウム誘導結合プラズマ質量分析法による 微量鉄の定量

林 英男^{®*}, 原 泰久*, 田中 智一*, 平出 正孝*

Determination of trace iron by electrothermal vaporization/ low-pressure helium ICP-MS

Hideo HAYASHI, Yasuhisa HARA, Tomokazu TANAKA and Masataka HIRAIDE*

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

(Received 24 May 2001, Accepted 17 August 2001)

Although ICP-MS offers a powerful multielement analytical method, the argon gas severely interferes with the determination of iron because of the formation of large background spectra. A combined method of electrothermal vaporization (ETV) and low-pressure helium-ICP-MS was therefore employed to overcome this problem. Mass spectral interferences, however, still occurred at m/z of 54 and 56, which were assigned to $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ and $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, respectively. We found that the polyatomic interferences were caused by leaks of the ambient air through the glass ETV chamber. In the present work, the chamber was newly designed and constructed from aluminum with specially prepared vacuum parts. A 5 μl volume of the sample was placed on a tungsten filament and heated at 2.6 A for 100 s to remove the solvent. After evacuating the chamber to 5 torr, the filament was heated to 2500°C by the discharge of a high-capacity condenser (0.27 F) for evaporating the sample. The resulting plume was transported to the plasma torch with a stream of carrier gas for the determination of the most abundant isotope, $^{56}\text{Fe}^+$. The relative standard deviation for the signal intensity (50 pg of Fe, $n = 9$) was approximately 13%. The detection limit based on 3σ was 0.8 ng ml⁻¹, which was 25-times lower compared with the conventional argon ICP-MS.

Keywords : low-pressure helium ICP-MS; electrothermal vaporization; iron; spectral interference; microsamples.

1 緒 言

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は高感度な多元素同時定量法であるが、アルゴンに起因した分子イオン (例えば $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$) によるスペクトル干渉がしばしば大きな問題となる^{1)~3)}。特に鉄の定量では、4種の安定同位体 ($^{54}\text{Fe}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{57}\text{Fe}^+$, $^{58}\text{Fe}^+$) 中で、最も存在比の大きい $^{56}\text{Fe}^+$ (91.66%⁴⁾) は、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ の著しいスペクトル干渉により測定が困難である。そのため、測定には通常 $^{57}\text{Fe}^+$ が用いられるが、存在比が 2.19%⁴⁾ と

小さいため高感度な測定は不可能である。一方、干渉を引き起こす分子イオンを、四重極質量分析計の前方に配置した“衝突セル”によって抑制し、微量鉄を高感度に定量する方法が検討されている⁵⁾。しかし、この機能を有する装置は高価であり、また既に普及している装置への適用は困難である。

著者らは、アルゴン起因のスペクトル干渉を抑制するため、アルゴンの代わりに少量のヘリウムを用いる、減圧ヘリウム ICP-MS について検討してきた⁶⁾⁷⁾。本分析法はわずかな改造で市販の ICP-MS 装置が利用できるが、プラズマが減圧下にあるため、ネブライザーによる溶液試料の導入が困難であった。この点についてはタンゲステンフィラメ

* 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 Water-cooled plasma torch/electrothermal vaporizer for low-pressure helium ICP-MS

ント電熱気化法 (ETV)⁸⁾⁹⁾を用いて解決した¹⁰⁾。

本研究では、この ETV/減圧ヘリウム ICP-MS による微量鉄の定量を試みた。しかし、本来生じるはずのないアルゴン分子イオンが依然生成し、定量を妨害したため、その原因究明並びに新たな ETV 装置の試作を行った。この結果、スペクトル干渉は大きく抑制でき、従来大気圧アルゴン ICP-MS では測定が困難であった、 $^{56}\text{Fe}^+$ による微量鉄の定量が可能になった。

2 実験

2.1 装置

減圧ヘリウム ICP-MS 用水冷トーチ並びに ETV 装置の概略を Fig. 1 に示す。質量分析計とのインターフェース部 (サンプリングコーンやスキマー) は銅製で、市販の ICP 質量分析計 (セイコーインスツルメンツ製, SPQ6500) に適合させて試作した。石英製プラズマトーチは、ヘリウムガスの流量が少ないため、プラズマの熱に耐えられるように水冷式とした。

ETV の蒸発チェンバーとして、アルミニウム製真空配管部品 (コンプレッションフィッティング, BOC Edwards 製, C105-20-200) を使用した。その側面に穴をあけて銅管 (内径 3 mm) を取り付け、キャリアガスを流せるようにした。タングステンフィラメントは、試料を載せるためタングステン線 (直径 0.2 mm × 40 mm) の中央部を 2 回ループさせてコイル状にし、アクリル製電極台に取り付けた。電極台と蒸発チェンバーとは O-リングを用いて密着させた。また、蒸発チェンバーのふたとしてブランクフランジ (BOC Edwards 製, C105-14-366) を使用した。チェンバーとふたは、センタリングリング及びスウィングランプ (BOC Edwards 製, C105-14-396 及び C105-14-403)

を用いて密着させた。蒸発チェンバーとトーチとを接続する継手及び三方バルブにも、すべて真空用 (ステンレス鋼製) を使用した。ETV 用のコンデンサーには電解コンデンサー (日本ケミコン製, 0.27 F) を使用した。試料の脱溶媒及びコンデンサーの充電 (14 V) には、直流電源 (エー・アンド・デイ製, AD-8735) を用いた。

減圧ヘリウム ICP の操作条件は、高周波電力を 500 W、ヘリウムガス流量を 0.21 min^{-1} (外側), 2.01 min^{-1} (キャリアー) とした。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。

2.2 試薬

Fe 標準溶液 ($1 \mu\text{g ml}^{-1}$, 0.1 M 硝酸溶液) は、市販品 (原子吸光分析用, ナカライトスク製) から調製した。これを使用の都度、水で所定の濃度に希釈した。水は、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。ヘリウムは純度 99.9999% のものを使用した。

2.3 操作

試料溶液 $5 \mu\text{l}$ をマイクロピペットでタングステンフィラメントに載せ、蒸発チェンバーにふたをした後、キャリアガスを流しながら電流 2.6 A で 100 秒間脱溶媒した。真空ポンプで蒸発チェンバー内を約 5 Torr にし、三方バルブを回転させてプラズマトーチとチェンバーとを接続した。その後、充電したコンデンサーを放電してフィラメントを約 2500°C に加熱し、試料を気化させた。試料蒸気はキャリアーガスによりプラズマに導入し、 $^{56}\text{Fe}^+$ の信号を 150 ms 積算して強度を測定した。更にコンデンサーを充電し、フィラメントをクリーンアップした。信号測定は 3 回行い、強度の平均値を求めた。

Fig. 2 Background mass spectrum for atmospheric-pressure argon ICP

3 結果及び考察

3.1 スペクトル干渉の抑制

通常の大気圧アルゴン ICP-MS によるバックグラウンドスペクトル (m/z 50~100) を Fig. 2 に示す。 $^{56}\text{Fe}^+$ の位置に $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ の著しい干渉が見られる。

一方、既報¹⁰⁾のガラス製蒸発チェンバーを用いた、減圧ヘリウム ICP-MS によるバックグラウンドスペクトルを Fig. 3, a) に示す。ヘリウムをプラズマガスに用いているにもかかわらず、 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ や $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ などと思われる分子イオンピークが存在し、鉄の定量を妨害した。これらの分子イオンは、当初ヘリウムガスに含まれる不純物によると考えたが、詳細に装置を検討した結果、ガラス製の蒸発チェンバーのすり合わせ部における、軽微なリークが原因であることが分かった。すなわち、リークにより外部空気がプラズマに混入し、Ar, N, O の 2 原子分子イオンが生成していたものと思われる。

そこで本実験では、前述 (2.1) のように、高度な気密性と操作性を両立させたアルミニウム製蒸発チェンバーを試作した。Fig. 3, b) に示すように大気起因するバックグラウンド分子イオンを著しく抑制することができた。なお、 $^{63}\text{Cu}^+$ と $^{65}\text{Cu}^+$ のピークは、プラズマと銅製サンプリングコーンとの間に生じる二次的放電によるもので、ヘリウム ICP-MS ではこの放電が著しいことが報告されている³⁾¹¹⁾。鉄の定量には影響を及ぼさないが、放電によりサンプリングコーンの寿命が短くなり、かつ装置の安定性が低下した。そのため、この放電の抑制を試みたが、現在のところ満足いく結果が得られなかった。

3.2 操作条件の最適化

信号強度に及ぼす外側ガス及びキャリアガスの流量の影響について検討した。外側ガス流量は 0.05 から 0.31 min^{-1} の間で変化させた。その結果、外側ガス流量が 0.21 min^{-1} になるまで、流量の増加に伴って信号強度は増大

Fig. 3 Background mass spectra for low-pressure helium ICP with a glass chamber (a) or an aluminum chamber (b)

し、それ以降は単調に減少した。また、キャリアガス流量については、1.61 min^{-1} から装置の最大流量である 2.01 min^{-1} の間で変化させた。流量を増加させると信号強度が増大し、かつバックグラウンドが減少したため、2.01 min^{-1} を最適値とした。最適条件における $^{56}\text{Fe}^+$ の信号の時間的変化を Fig. 4 に示す。いずれの濃度においてもコンデンサー放電後、約 60 ms 後に信号が立ち上がり始め、テイリングのない鋭い形状となり、濃度と信号強度との間には良い直線関係が見られた。

3.3 検出下限及び測定精度

本法における鉄の検出下限 (バックグラウンドの標準偏差の 3 倍) は 0.8 ng ml^{-1} であり、通常の大気圧アルゴン ICP-MS で、ネブライザー法により $^{57}\text{Fe}^+$ を測定した場合

Fig. 4 Profiles of the transient iron signals

の検出下限 (20 ng ml^{-1}) に比べ約 25 倍向上した。なお、本法では測定溶液量が $5 \mu\text{l}$ であることから、絶対検出下限として 4 pg を得ることができた。また、9 回の繰り返し測定における $\text{Fe } 50 \text{ pg}$ の信号強度の相対標準偏差は約 13% であった。

本法によれば、鉄やヒ素のほかにも、アルゴンに起因した分子イオンのスペクトル干渉のために、測定困難であった各種元素が高感度で定量できよう。更に、ヘリウムプラズマは高いイオン化効率を有するため³⁾¹²⁾、ハロゲンの定

量にも適しており、現在二次的放電の抑制を含め、これらの元素の同時分析について検討中である。

(2001 年 6 月, 第 62 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) C. Vandecasteele, C. B. Block: "Modern Method for Trace Element Determination", p. 192 (1993), (J. Wiley & Sons, New York).
- 2) 河口広司, 中原武利編: "プラズマイオン源質量分析", p. 50 (1994), (学会出版センター).
- 3) A. Montaser (Ed.): "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", (1998), (Wiley-VCH, Inc., New York).
- 4) S. Budavari (Ed.): "The Merck Index (12th ed.)", p. 873 (1996), (Merck & Co., Inc., New Jersey).
- 5) S. D. Tanner, V. I. Baranov, U. Vollkopf: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1261 (2000).
- 6) 田中智一, 小林 圭, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 389 (1999).
- 7) 田中智一, 小林 圭, 平出正孝: 日本化学会誌, **1999**, 463.
- 8) X. Yan, T. Tanaka, H. Kawaguchi: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1345 (1996).
- 9) 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).
- 10) H. Hayashi, T. Tanaka, M. Hiraide: *Anal. Sci.*, **17**, 171 (2001).
- 11) S-H. Nam, W. R. L. Masamba, A. Montaser: *Anal. Chem.*, **65**, 2784 (1993).
- 12) H. Zhang, S-H. Nam, M. Cai, A. Montaser: *Appl. Spectrosc.*, **50**, 427 (1996).