衛生化学領域における分析技術の最近の進歩シリーズ V. ICP 発光分光分析及び ICP 質量分析法

中川 順一, 土屋 悦輝
東京都立衛生研究所

ICP Atomic Emission Spectrometry and ICP Mass Spectrometry

JUNICHI NAKAGAWA and YOSHITERU TSUCHIYA

*Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health 24-1, Hyakunincho 3
Chome, Shinjyuku-ku, Tokyo 169 Japan*

In 1993, ICP (inductively coupled plasma) spectrometry and ICP/MS (mass spectrometry) were adopted by the Water Works Law and by the Basic Environmental Protection Law for as official methods for determining metals in water.

The elements of water quality standards are aluminum, boron, cadmium, chromium, copper, iron, lead, manganese, molybdenum, nickel, sodium and zinc.

An ICP spectrometer has a mono-, polychromator detection system and a sequential detection equipment, as well as characteristic functions such as simultaneous multi-elemental analysis. The linear dynamic ranges are four to six orders of magnitude for many elements and low detection limits for many elements. ICP/MS can also perform simultaneous multi-elemental analysis, and shows greater high sensitivity and less interference compared with an ICP spectrophotometer. The ICP and ICP/MS spectrometers, their principles, the function of the apparatus, interferences and applications to water and food analyses are described.

Keywords — ICP-AES; ICP-MS; water analysis; food analysis

1. はじめに

現在, 溶液中の無機元素の高感度分析に広く用いられている ICP 発光分析法 (ICP/AES) の光源は, 1960 年代にイギリスの Greenfield¹⁾ やアメリカの Fassel²⁾ によって開発された。その後, 1975 年頃に ICP を光源とした分析装置が実用化された。

それから約 20 年が経過した現在, ICP 発光分析法は, 水道法, 水質汚濁防止法の試験方法として採用され重金属分析の有効な方法として評価されるに至った。

ICP 発光分析法は, 多元素同時分析が迅速に行え, 測定ダイナミックレンジが広いという特徴がある。また高感度分析が可能であり, 分析装置としての完成度が高い。さらに測定に際しては熟練を必要としないため応用範囲は極めて広く地球化学, 環境, 食品, 生化学, 工業材料等あらゆる分野において新

しい分析法として広く使われている。

ICP 質量分析法は ICP 発光分析法と同様に, 溶液中の多くの元素を同時に測定でき, ICP 発光分析法と比較して, さらに高感度であり, 光学的干渉もより少なく, また同位体分析が可能であることより, その応用範囲はきわめて広い。

ICP 発光分析法は, 日本工業規格などの重金属の分析方法の一つとして, 1987 年に改正になった JIS M 0202 坑水・排水試験方法, 1991 年の JIS K 0101 工業用水試験方法, 1993 年の JIS K 0102 工場排水試験方法, 及び JIS B 8224 ボイラの給水及びボイラ水試験方法に採用されている。

また, 水道法水質基準及び環境基本法環境基準が 1992 年に, 水質汚濁防止法排水基準が 1993 年に改正になった。これらの改正では金属元素に関しては, 対象元素が大幅に増えたことと, その基準から ppb-

ppt レベルの分析が要求されるようになったことが大きな特徴である。これらの測定法として ICP 発光分析法が採用され、さらに環境基準及び排水基準の公定法として、ICP 質量分析法が採用された。

2. ICP 発光分光分析

2.1 原理 原子スペクトル分析は、測定原理により、原子発光分析、原子吸光分析、原子蛍光分析の3種類に分類される。ICP 発光分析は、原子発光分析の一つである。

ICP プラズマに試料を導入すると、試料中の元素は高温のプラズマにより原子化され高いエネルギー準位に励起され遊離の原子あるいはイオンが生成する。これら励起状態の原子は、極めて不安定であり、すぐに低いエネルギー準位（基底状態）に戻ってしまう。この励起状態の原子が低いエネルギー準位に戻るとき元素特有の光を放射する。ICP 発光分析は、この放射された光を分光器により選択し測定するものである。

2.2 装置 ICP 発光分析装置の概略を Fig. 1 に示す。装置の構成は、励起源部、試料導入部、分光部、検出部及び増幅・演算部、データ処理部である。さらに励起源部に付属して高周波励起電源、ガス供給源がある。

簡単に測定の流れを追ってみると、励起源部のトーチに冷却、補助ガスを流し、誘導コイルに高周波電力をかけてトーチ上にプラズマを生成する。プラズマが安定した後、試料導入部からネブライザーを通して試料溶液をプラズマ中に導入すると、測定対象元素の原子又は、イオンが励起され発光する。この発光を集光して分光器の入口スリット上に結像させ、分光器で測定元素の発光線を選択し出口スリットを通して検出器に導く。検出器は、一般に光電子増倍管が用いられる。光電子増倍管で光電変換

された光電流は増幅・演算部で増幅されデジタル量として記録部に入力され濃度換算され出力される。

ICP 発光分光分析装置は分光器の種類により Fig. 2 に示した多重速度波長掃引システムと直読システムに分類される。

2.2.1 ICP 励起源——アルゴン ICP は、アルゴンガスに高周波誘導結合により、アルゴンプラズマを生成させたものである。

誘導コイルに高周波を流すと交番磁場を生じ、この交番磁場の磁束線のまわりにエディ電流とよばれる渦電流が流れる。この渦電流の流れは電子を加速させ、加速された電子がアルゴンに衝突して Ar^+ と電子に電離される。生成した電子はアルゴン原子を次々と電離させ、電子の増殖作用により電子密度の大きいプラズマを点灯状態に維持することが可能となる。

このようにして点灯した ICP の最大の特徴は、プラズマを軸方向から観察すると中心部が暗く、外側が明るく輝いて見えるドーナツ構造をしていることである。このことは、空間的にプラズマの温度及び電子密度が、中心部で低く、周辺部で高いことに由来している。そのため、ICP のドーナツ構造は、溶液試料がプラズマの中心部に効率よく導入され、横拡散が抑制されるという利点をもっている。プラズマトーチは、Fig. 3 に示すような同軸の石英製の三重管構造をしている。プラズマトーチに流すガスは外側から冷却ガス (coolant gas)、補助ガス (auxiliary gas)、キャリアガス (carrier gas) が流れるようになっている。

それぞれのガス流量は、トーチの構造によっても異なるが、一般的には、冷却ガスは、10—20 l/min、補助ガスは 0—2 l/min、キャリアガス 0.5—2 l/min である。

Fig. 1. Block Diagrams of ICP Spectrometer

Fig. 2. Block Diagrams of Simultaneous (a) and Sequential (b) Spectrometer

Fig. 3. Schematic of ICP Torch

キャリアーガスは、ネブライザー、エアゾールチャンバーを通して試料をプラズマに導入するために流すガスである。キャリアーガスの流量が、多すぎるとプラズマ温度が低下することにより発光強度が小さくなり感度低下を起こすことがある。そのため、目的元素によりキャリアーガス流量の最適化をはかる必要がある。

補助ガスは、プラズマとトーチの接触を防止するために、中間の層に流すガスである。初期の頃、補助ガスはプラズマガスと呼ばれ、プラズマの点灯時に必要であると考えられていたが、その後の研究で必ずしも流す必要がないことが分かった。

高濃度の塩類や有機溶媒をプラズマに導入した場合、中心部に入らない一部の試料はプラズマの周囲で励起される。このため、プラズマの低部が石英管に接触するようになり、トーチの試料出口に塩が析出したり、炭化物の形成によりプラズマが不安定になることがある。このよう場合、補助ガスを流すことによりプラズマを浮かせてトーチとの接触を防止する。

冷却ガスは、トーチの外側管に流すガスでプラズマを冷却し、またトーチの溶融を防ぐ役割をしている。また、プラズマ中心部と空気を遮断して空気の混入を防ぎ、NO, OH, NH, N_2^+ などの分子バン

ドの発光による複雑なバックグラウンドを減少させる役目をはたしている。

トーチ上部には、高周波を誘導するための内径2—3 mmの銅製のコイルが2—3巻まかれている。測光位置はこの誘導コイルからの高さで表され、通常コイル上15—18 mmの高さが多元素を分析するときに使用される。また特定の元素を感度良く分析する場合は、S/B比の最も良い観測位置を探す必要がある。

最近では、ロングトーチの採用により、バックグラウンドの極めて低い、イオン化領域の広い安定したプラズマを作ることと軸方向からの測光により、感度を10倍以上向上させた装置も市販されている。

2.2.2 試料導入部——ICPプラズマは、表皮効果によりドーナツ状をしている。このことは、プラズマの中心部の温度が外周部より低いため霧化した溶液試料が効率良くプラズマに導入される。その結果、分析感度が高く、検量線の直線範囲が広いというICP発光分析法の特徴になっている。

試料導入系は、溶液を細かいエアロゾルにするためのネブライザとエアロゾルチャンバで構成されている。一般的に多く用いられているネブライザにはクロスフロー型と同軸型がある。試料の吸引量は、1—2 ml/min程度である。そのうち実際プラズマに導入されるのは、吸引量の1—3%程度である。

超音波ネブライザーは、試料導入効率を改善し、感度を向上させるために考案されたものである。簡単に原理を説明すると、まず試料溶液をペリスタルティックポンプでエアロゾルチャンバに導入し、トランスジューサーと呼ばれる超音波振動子の表面と接触させ、微細な霧(粒径数 μm)を形成させる。そこで発生した霧はアルゴンのキャリアーガスとともに約140°Cの加熱部を通過し、さらに約5°Cの冷却部を通ることにより脱溶媒され、濃縮されたかたちでプラズマに導入される。超音波ネブライザーは、試料導入効率を高め、そのことにより、元素によって一律ではないが感度が10—30倍向上する。ただし、ほう素のようなメモリー効果が激しい元素は使用が難しい。

2.2.3 分光部・検出部——分光部はICPで得られた発光線のうち目的元素の発光線のみを取り出す装置で、一般に光電測光式が用いられている。また分光器の違いから、ポリクロメーターを使った多元素同時分析型とモノクロメーターを使ったシーケンシャル型に大別される。また、ポリクロメーターとモノクロメーターを同時に装備した共用型もある。

これらはホトマルチプライヤーと呼ばれる光電変換素子が用いられているが、最近CIDと呼ばれるシリコンベースのソリッドステートデテクタを用いた装置も発売されている。

ポリクロメーターは、多元素同時分析ができる装置に用いられ、目的元素の数だけ検出器である光電子増倍管を配置したものである。

多元素同時分析型は、入口スリットの反対側に凹面回折格子があり、回折された光は波長順に格子面の曲率半径を直径とするローランドサークルの円周上に焦点を結ぶことになる。この円周上に光電子増倍管を測定対象元素の分析線波長位置に配置すれば、最大70元素位まで同時測定が可能になる。

モノクロメーターは、一般に波長掃引方式(シーケンシャル)のICP発光分析装置に使用されており、エバート型とツェルニターナ型が多く使われている。

シーケンシャルの場合、回折格子を回転させて角度を変えることによって波長掃引を行うが、ステップモーターをコンピューターで制御することにより、高速掃引ができ、その結果、数分で70元素の半定量ができるようになった。

光電子増倍管からの光電流は、まず前置増幅器によって増幅され、次に積分器で積分される。このように増幅積分された信号は、AD変換器を通してディジタル量として出力される。

2.2.4 データ処理——最近の装置はコンピューターを内蔵しているものがほとんどで、装置の操作から発光信号の検出、データ処理まで自動化されたものがほとんどである。

定量結果は、内部標準法あるいは絶対検量線法により最初に記憶させておいた検量線から濃度換算した値を出力するようになっている。また個々の測定元素のスペクトルのプロフィールも出力可能である。

2.3 干渉 ICP発光分光分析では原子吸光分析と同様に試料中に共存する元素などの干渉を受け、測定値に影響を受けることがある。

干渉には、分光干渉、物理干渉、化学干渉及びイオン化干渉があり、一般的に発光分析では化学干渉及びイオン化干渉は少ない。

2.3.1 分光干渉——分光干渉とは、分析線位置に他の元素の発光線や分子バンドが重なることにより、測定に正の誤差を生ずる妨害である。

ICP発光分析では、プラズマが高温であるために測定元素ばかりでなく共存元素も励起され、多数の

発光線を与えるので、分光干渉は、深刻な問題である。

そのため測定元素の発光線に対して、プラズマガス成分や共存物質に由来する分光学的な原因によって生ずる妨害をいかにして抑制し、補正するかが正確な分析値を得るために必要である。

また、分光干渉についてはいくつかの成書^{3,4)}が出版されているので参考にするとよい。

分光干渉の原因には、バックグラウンド発光の変動、Ca、Mg など主成分のイオンと電子との再結合による連続光、または線発光による迷光、分子バンドの重なり、原子やイオンの発光線の重なりなどがある。

2.3.2 物理干渉——物理干渉は試料溶液のネブライザーでの霧化及びスプレーチャンバーからプラズマトーチまでの過程において起こる。

物理干渉は、試料溶液の物理的性質に依存する。すなわち試料溶液の粘性、表面張力、密度により霧化効率に変化して発光強度に影響をあたえる現象である。

キャリアガスの流量が一定であれば、霧の粒径は溶液の物理的性質に影響される。

ネブライザーで作られる霧の粒径が変わると、プラズマ中へ導入される試料の量が変化し、検出される発光強度が当然変化する。

このような物理干渉は試料液の塩濃度や酸濃度が高い場合、界面活性剤などの有機物が共存する場合、有機溶媒を用いた場合に生じる。塩類では NaCl でいえば、その濃度が 1000 ppm より高い場合問題となる。

酸の場合には、酸の種類により粘度が異なるので一概にはいえないが、酸濃度が 0.5% より大きくなるとプラズマに導入される量が急激に減少する。特にこの現象は塩酸、硝酸に比較して硫酸で顕著である。^{5,6)}

このような物理的干渉は、イットリウム (Y) などの内標準元素を試料溶液に添加する方法により補正できる。

2.3.3 化学干渉——化学干渉とは試料の原子化の過程で難解離性の塩や酸化物が生成するために標準溶液と試料溶液で原子化効率が一定でないことから、分析値に誤差を生じる問題である。

しかし ICP 発光分析で用いられるアルゴンプラズマの観測高さでのプラズマの温度は 6000—8000 K と高温であるため導入された試料はほとんど原子またはイオンに分解されてしまう。そのため、ICP

発光分析においては共存元素による化学干渉はほとんどない。⁷⁾

2.3.4 イオン化干渉——イオン化干渉とはイオン化平衡が存在している場合、共存元素の影響のために平衡がくずれて、原子又はイオンの存在量に変化するために生ずる分析値の誤差である。

ただし ICP 発光分析では、イオン化干渉はほとんど起こらない。

多くの元素は ICP 中で 90% 以上イオン化している。そのために、Na や K を導入した場合イオン化平衡が 1 % 程度変化してもイオン線を測定する場合にはイオン化平衡のずれは分析誤差程度であるためにイオン化干渉は観測されない。⁸⁾

2.4 測定 分析線波長位置での発光強度には、検出器である光電子増倍管の暗電流、アルゴンプラズマの再結合輻射による連続発光、OH などによる分子発光などのバックグラウンド発光があり、測定元素による発光はそのうえに積み重なったものとして測定される。また分析線波長には共存元素による発光線の重なりなどがあり、正確な定量値を得るためには、バックグラウンド補正が必要である。

バックグラウンド補正は、装置上で石英板を振動させるか入口スリットを移動させることにより分析線の近傍の何点かの発光強度を測定し行う。最近の装置はバックグラウンド補正機構が標準装備されているものが多い。

Fig. 4. Examples of Elevated (a) and Sloping (b) Baselines Requiring Background Correction

Fig. 4 に単純なバックグラウンドについての補正法を示す。(a) のようにバックグラウンドが一様に上昇した場合、発光線のピーク波長位置の発光強度から A 又は B の発光強度を差し引いて計算する。(b) のようにバックグラウンドが傾斜している場合は、分析線の両側 A, B の位置の発光強度の平均値を分析線の発光強度から差し引いて補正を行う。

これらの操作はあらかじめ分析する試料を用いて、測定元素のプロファイルを測定してバックグラウンドの補正位置を決めておくことによりコンピュータにより自動的に処理することができる。

また、Ca, Mg といった元素が主成分として含まれる試料については、試料液の主成分と同様な濃度を添加した標準液を使用して定量を行うマトリックスマッチング法を使用するか、目的元素が測定できる濃度まで希釈して測定するとよい。

また共存元素によるスペクトルの重なりについては、波長を変更するか、2 次光や 3 次光の高次波長を用いて定量する。またそれができない場合は、分析波長位置における共存元素の干渉量を求め、補正する方法をとらなければならない。補正量が多い場合や多重補正が必要な場合は種々な混合標準液による十分な検討が必要である。

定量分析を行う場合、標準溶液を用いて検量線を作成しなければならない。一般的には、ICP 発光分析では検量線のダイナミックレンジが広いので、2 点検量線法によって検量線を作成する。2 点検量線法ではブランク溶液と一定濃度の標準液により検量線をつくり、つぎに試料溶液を噴霧し検量線から濃度を求める。オートサンプラーを使用すればこれら一連の作業をコンピュータにより自動化することができる。

3. ICP 質量分析法

1980 年代に、Houk,^{9,10)} Gray ら^{11,12)} により ICP プラズマをイオン源とする質量分析が研究、開発され、現在では数百台の ICP 質量分析計が使用されるまでになっている。

ICP 質量分析法は、質量分析装置のイオン源として ICP プラズマを用いたものである。一般的に質量分析計は四重極質量分析計と二重集束型質量分析計が使われている。市販品の多くは四重極質量分析計を用いているので、ここでは、測定部に四重極質量分析計を使用している装置について述べる。

3.1 原理 ICP 中では、ほとんどの元素が効率よくイオン化するため、ICP は質量分析計の極めて良いイオン源である。アルゴンプラズマで生成した

イオンはサンプリングオリフィスとスキマーからなるインターフェースを介してイオンレンズで収束される。収束されたイオンは四重極電極に送りこまれ、Q ポールに印加されている直流電圧と高周波交流電圧によってポールの間を縦横縦横の振動を繰り返しながら進み、ある特定の質量数のイオンだけが検出部に到達する。

Q ポールを通過したイオンは高電圧が印加されているコンバージョンダイノードに引きつけられ、衝突し二次電子を放出する。この二次電子をマルチプライヤーにより一個ずつカウントし 1 秒間当たりの入射個数 (Counts Per Second; CPS) として換算する。

3.2 装置 質量分析計に四重極質量分析装置を用いた ICP/MS の概略を Fig. 5 に示す。基本的に ICP 発光分析装置のトーチを水平にして、インターフェースを介して質量分析装置に結合したものである。

質量分析計は取扱いと価格上の理由から四重極質量分析装置を採用しているものが多い。

しかし、四重極質量分析計は、分解能が低いので質量数 80 以下に現れるアルゴンガス、酸溶液やマトリックス元素などに起因する多数の分子イオンによるスペクトルの重なりを分離することができない。しかし質量数が 80 以上には妨害イオンがまったくないので四重極質量分析計でも重い元素の測定は容易である。スペクトルの重なりに関しては、高分解能を有する二重集束型質量分析計を用いれば、分解能 3000 程度でほとんどの妨害分子種と分離することができる。ただし ^{41}K と ^{40}ArH の分離には 4891, ^{75}As と $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ の分離には 7772 の分解能が必要である。

アルゴン ICP は、優れたイオン源であるが、Ar に起因するバックグラウンドを生じ、 ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{39}K 及び ^{40}Ca などが干渉を受ける。このため、これらの元素は直接高感度分析ができない。

しかし、アルゴン ICP を用いた装置でもトーチとロードコイルの間にシールドを挟むことにより ArO などの分子線が大幅に減少し Fe, K, Ca が感度良く分析できる市販の装置もある。

一方、プラズマガスに窒素を用いたマイクロ波誘導プラズマ質量分析計 (MIP 質量分析計) は、プラズマ生成ガスに N_2 を用いるため分子イオンを生成しても質量数が 50 以下であり、また、Ar に由来する分子イオンの干渉がないため K, Ca, Fe, Se の高感度分析ができる。

Fig. 5. Schematic Diagram of Typical ICP-MS Instrument Showing Main Components

3.2.1 イオン化部——ICP-MSのイオン化部は、ICP 発光分析に用いられている ICP 及び試料導入部が使われている。ICP に導入された試料溶液はプラズマにより、試料中のほとんどの元素が 90% 以上の効率でイオン化されるため、質量分析計のイオン源として最適である。

3.2.2 インターフェース (イオン引き込み部)——ICP 質量分析装置で設計上最も難しいのがこの部分である。高温のプラズマ中で生成したイオンを 10^{-6} Torr の高真空になっている質量分析計に導くためのインターフェースは、円錐状のサンプリングオリフィス (サンプリングコーン) とスキマーとからなっている。

Fig. 6 にサンプリングコーンとスキマーコーンの概略図を示す。オリフィスは銅、ニッケルといった熱伝導性の良い金属で作られており、孔径は 0.5—1 mm で水冷式になっている。スキマーコーンは、一般には銅製で孔径は約 1 mm である。

アルゴン ICP 中でイオン化された元素は大気圧からサンプリングコーンを経て真空部に導入される。サンプリングコーンに入る前のイオンの流れは粒子同士が衝突しながら一定方向に進んでいく。サンプリングコーンを通過すると、しだいに分子あるいはイオンの運動エネルギーの方向が揃えられ、断熱膨張をしながら引き込まれ超音速まで加速される。この時真空室内の残留ガスとの衝突によってで

① 誘導コイル, ② プラズマトーチ, ③ 石英ボンネット, ④ トーチハウジング, ⑤ イオン取入れ口 (オリフィス), ⑥ 水冷フランジ, ⑦ スキマー

Fig. 6. Sampling Interface for ICP-MS

きる衝撃波をマッハディスクと言い、スキマーコーンはこの内側に配置される。したがってイオンは、残留ガスと衝突しないで効率よくイオンレンズ系に導かれる。

サンプリングコーンとスキマーコーンの距離は重要であり 8—10 mm に設定されている。この距離が

小さすぎるとスキマーの内側の圧力が十分下がらず、大きすぎるとマッハディスクの外側になり、いずれの場合もイオンの透過率が減少する。

またインフェースは、真空ポンプにより1段目で約1 Torr, 2段目で約 1×10^{-4} Torrに差動排気されている。

3.2.3 イオンレンズ系及び検出部——ICP-MSのイオンレンズはイオンビームを収束するばかりではなく、プラズマの直接光及び散乱光を検出器から遮断する役目も果たしている。サンプリングオリフィスとスキマーを通過するのはイオンばかりでなくプラズマの光(紫外線)も通過してくるため、この光は検出器でカウントされバックグラウンドの原因になる。遮光機構として、一般的には光遮蔽板方式と軸ずらし方式の2つの方法がある。光遮蔽板方式は、電界を設けイオンの軌道を曲げてイオンを通過させ、直進してくる光を直径2—6 mmの円盤状遮蔽板により捕捉し光が検出器に入らないようにする方法である。しかしこの方法はイオンを一度ばかし遮蔽板を通過したイオンだけを再度集束させるため、イオンの透過率が減少する。また導入した試料の塩類が遮蔽板に付着すると、帯電によりイオン軌道が影響され信号が不安定になることがある。一方軸ずらし方式は、いくつかのイオンレンズを組み合わせることによりイオンを集束させ、さらにイオンの軌道を曲げ、入射口の軸と検出器の軸とずらすことにより光による妨害を防いでいる。

検出器には大気解放しても比較的安定なチャンネルトロンイオンマルチプライヤーが多く使われている。しかし、この検出器は汚れや低真空で高電圧をかけた場合、急速に劣化し易い。

3.2.4 データ処理——データ処理はコンピューターにより測定範囲の任意のスペクトル表示、実測スペクトル上での天然の同位体比の比較、分子イオンの干渉情報、検量線の作成、試料に対する濃度換算、作表が容易にできる。

3.3 干渉 ICP質量分析における干渉には、分光学的干渉と非分光学的干渉がある。また物理干渉はICP発光分析と同様に起こる。

3.3.1 分光学的干渉——分光学的干渉のひとつは、ICPを形成するArと溶液中の主成分元素(H, N, C, O)が結合し ArO^+ , ArH^+ , ArC^+ のような分子状態のイオンをつくることにより、バックグラウンドが高くなることである。

また、酸の種類によって生ずる分子イオンは、塩酸の場合 ClO , Cl_2 , ArCl などの塩素原子を含む多く

の分子イオンであり、硫酸、リン酸溶液では、それぞれ硫酸、リンを含む分子イオンが干渉する。硝酸については、純水と同じ分子イオンが現れる。¹⁵⁾

さらに、共存元素が多量に存在する場合、アルカリ土類や希土類などは、安定な酸化物イオンをつくりやすいため測定元素に影響を与える。このような干渉は高周波電力が大きいほど影響が大きく、またキャリアガスの量によっても変化する。また共存元素の2量体、2価イオンの生成もスペクトルの妨害となる。

このようなスペクトルの重なりは、低分解能の質量分析計では回避することはできない。そのため、アルゴンICPでは ArO の妨害により水試料中の微量なFeの測定は極めて困難である。

3.3.2 非分光学的干渉——ICP質量分析において、アルカリ金属などイオン化しやすい元素の存在により目的元素のイオン化が抑制され、そのため感度の減少が起こる。

また、共存元素の影響は共存元素の原子量が大きくなるほど感度の減少する割合も大きくなる。¹⁶⁾

さらに、マトリックスが同じ場合は目的元素の原子量が小さいものほど影響が大きいことが知られている。また、原子量の影響のしかたは、相対的にイオン化エネルギーの低い元素ほど干渉を受けやすい。¹⁷⁾

3.4 測定 ICP-MSはppqレベルの超微量分析が可能である。そのため、測定レベルに応じた対応、特に装置の設置環境、試料及び標準液などの調製には細心の注意を払わなければならない。

定性分析は、 m/z 2—300の範囲を1質量毎に走査して行う。1試料当たりの分析時間は約30秒位である。また、定量分析は目的元素の質量数をステップしながらイオンをカウントしていくが、積分時間は、測定元素の濃度によって異なるが、1元素当たり1 ppbの濃度レベルで1秒、サブppbの濃度レベルで5—10秒の分析時間を要する。

ICP質量分析の場合、マトリックスによる干渉は重要な問題である。一般に干渉の度合は、マトリックスと目的元素の量的な比が問題ではなく、マトリックスの絶対量が問題になるため、ICP質量分析に用いる試料溶液は可能な限り希釈し、マトリックスの干渉を少なくしたほうがよい。

以上、ICP発光分析法¹⁸⁻²⁰⁾及びICP質量分析法²¹⁻²⁶⁾について、詳しくは優れた成書があるのでこれを参考にされたい。

4 応用

4.1 水質分析 水質分析の対象は、純水^{27,28)} から河川、²⁹⁻³⁴⁾ 湖沼、地下水、温泉水、海水、³⁵⁻⁴⁰⁾ 水道水及び排水^{41,42)} など様々である。微量元素の分析は、排水や海水のようなマトリックスが複雑なサンプルほど困難である。

ICP 発光分析法や ICP 質量分析法は、高感度に多数のサンプルを迅速に処理できるため、環境試料等のルーチン分析に広く使われている。

特に我国では、前に述べたように水道法水質基準、水質環境基準及び排水基準の改定に伴い無機成分の分析法の一つとして ICP 発光分析法が採用され、また ICP 質量分析法が水質環境基準及び排水基準の公定法として採用されたのをきっかけとして、急速な広がりを見せている。

4.1.1 水道水——水道法に関する基準値と水道法水質基準の無機成分分析に使用できる測定法を Table I に示す。測定値は CV 10% の精度で基準値

の 1/10 の濃度まで要求されている。

ICP 発光分析法を実際の水道水に適用した場合一斉分析できる元素は超音波ネブライザーを用いた場合、水質基準項目の Pb, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Na が一斉分析可能であり、As, Se, Hg の 3 元素が直接分析できない。また As, Se は ICP を用いた水素化物発生法により分析可能である。水質基準項目ではないが新たに設定された快適水質項目、監視項目のうち Al, Mn, Ni, Mo は一斉分析が可能である。

4.1.2 排水——今回の排水基準の改正により、無機成分では Se が基準項目へ新たに追加され、また Pb, As の基準値の強化が行われた。

ICP 質量分析法は原子吸光光度法、ICP 発光分析法と比較して最も感度が高い分析法であり、排水中の Pb, Cd, Cr は容易に測定することができる。しかし Se, As は ICP 質量分析法では ⁷⁵As に同じ質量を持つ ArCl が重なるため、Cl を含む試料には適応が難しい。また、⁸⁰Se は Ar₂ と重なるため、Se の

TABLE I. Comparison of Detection Limits for ICP-MS, ICP-AES, AAS-G and AAS-H

【基準項目】

元素	水質基準	ICP-MS	ICP-AES	AAS-G	AAS-H	検 査 方 法
Hg	0.5	0.017	—	—	0.05	還元気化原子吸光光度法
Pb	50	0.007	60	0.5 ^{a)}	—	フレイムス原子吸光法又はICP法
Cr	50	0.01	40	0.2	—	〃 〃
Cd	10	0.001	0.3 ^{a)}	0.05 ^{a)}	—	〃 〃
Se	10	0.02	—	—	0.1	水素化物発生原子吸光又はフレイムレス原子吸光法
As	10	0.01	—	—	0.3	〃 〃
Cu	1000	0.003	8	—	—	フレイムレス原子吸光法又はICP法
Fe	300	0.3	7	30	—	〃 〃
Mn	50	0.001	0.2	7	—	〃 〃
Zn	1000	0.02	9	—	—	〃 〃
Na	200	0.02	—	—	—	〃 〃

【快適水質項目】

元素	目標値	ICP-MS	ICP-AES	AAS-G	AAS-H	検 査 方 法
Mn	10	0.001	0.2	7	—	フレイムレス原子吸光法又はICP法
Al	200	0.001	20	10	—	〃 〃

【監視項目】

元素	指針値	ICP-MS	ICP-AES	AAS-G	AAS-H	検 査 方 法
Ni	10	0.001	6	7	—	フレイムレス原子吸光光度法又はICP法
Sb	2	0.003	—	—	0.5	水素化物発生一原子吸光光度法
B	200	0.02	40	—	—	ICP法又は吸光光度法
Mo	70	0.0007	10	30	—	フレイムレス原子吸光光度法又はICP法

単位 $\mu\text{g/l}$

ICP-MS : 10秒積分 10 δ ,

AAS-H : S/N=10 AAS-G : フレイムレス原子吸光,

a) 10倍濃縮の定量下限値

ICP-AES, AAS-G : 第43回全国水道研究発表会 要旨集より.

AAS-H : 水素化物吸収管法原子吸光.

TABLE II. Recoveries of Elements in Spiked Water

項目名	排水基準	定量結果	添加量	回収率(%)
Cd (111)	0.1	0.0012	0.1	102.3±0.5
Pb (208)	0.1	0.0068±0.0002	0.1	107.7±1.2
Cr (52)	0.5	0.15±0.003	2	98.3±0.2
As (75)	0.1	0.0008	0.1	103.3±0.5
Se (82)	0.1	ND	0.1	101.3±0.5
Cu (63)	3	0.028±0.001	3	103.0±0
Zn (66)	5	0.11	5	106.9±0.5
Fe (56)	10	0.79±0.05	10	104.3±1.2
Mn (55)	10	0.077±0.001	10	100.7±0.5

濃度 mg/l

回収率は、定量値にそれぞれの添加量を加えて求めた。

分析はできない。このような理由により Se, As は水素化物発生法が新しい水質環境基準及び排水基準の無機成分に関する公定法として指定されている。

また水素化物発生法は共存成分、特に金属元素の受けやすいため、排水の種類によっては、共沈法などの前処理を必要とする場合がある。

Table II に排水分析の定量結果と回収率の一例を示す。

4.2 食品分析 食品といっても、その中味は多種多様であり、同一の手法で全部を同じように分析するのは困難である。ここでは、ICP 質量分析法の一つの特徴である同位体希釈分析法による魚肉粉末

(スズキ) 標準試料中のスズの分析例を紹介する。⁴³⁾

安定同位体希釈法は天然と異なる同位体組成をもつ濃縮同位体を試料に添加し、試料中の同位体組成の変化から存在度を求める方法である。この方法は、分析元素の同位体比を測定するだけでよく、検量線法に比べ精度の高い定量が可能であり、また、添加した濃縮同位体が平衡に達していれば定量値が分析元素の回収率を問題にしないでいいという優れた特徴を持っている。

試料の分解はテフロン密閉容器法を用い、テフロン PFA バイアルにサンプルを秤り取り、この中に ^{118}Sn スパイク溶液をマイクロピペットで加え加熱分解し、同位体平衡を行う。このとき、分解操作中に試薬、器具、雰囲気中の汚染がないように、また試料は完全に分解することが必要である。HCl, HClO_4 の使用は、 ArCl^+ など多くの分子イオンを作るためなるべく使わない方がよい。ICP/MS による測定は最初にサンプルと魚肉粉末と高純度金属のマススペクトルを比較し目的元素の同位体組成が同じことを確認し、もし異なっていれば、試料中の成分由来の同重体や分子イオンによる妨害があるので、他の質量数の同位体を選ぶ必要がある。

$^{118}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ 比を測定し、定量値は試料量と添加量から式により求める。その結果 NIST, NIES, NRS の生物標準試料中のスズの保証値とよく一致した分析結果を得ている。

引用文献

- 1) S. Greenfield, L.L. Jonens, C.T. Berry, *Analyst* (London), **89**, 713 (1964).
- 2) R.H. Wendt, V.A. Fassel, *Anal. Chem.*, **37**, 920 (1965).
- 3) R.K. Winge, V.A. Fassel, V.J. Peterson, "Inductively Coupled Plasma," An Atlas of Spectral Information, Elsevier, 1985.
- 4) P.W.J.M. Boumans, "Line Coincidence for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry," Pergamon Press, 1980.
- 5) 杉前昭好, 分析化学, **28**, 559 (1979).
- 6) H. Kawaguchi, T. Ito, K. Ota, A. Mizuike, *Spectrochim. Acta*, **35B**, 199 (1980).
- 7) G.F. Larson, V.A. Fassel, R.H. Scott, R.N. Kniseley, *Anal. Chem.*, **47**, 238 (1975).
- 8) D.J. Kalnicky, V.A. Fassel, R.N. Kniseley, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 137 (1977).
- 9) R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, A.L. Gray, C.E. Taylor, *Anal. Chem.*, **52**, 2283 (1980).
- 10) R.S. Houk, A. Montaser, V.A. Fassel, *Appl. Spectrosc.*, **37**, 425 (1983).
- 11) A.R. Date, A.L. Gray, *Analyst* (London), **106**, 1255 (1981).
- 12) A.L. Gray, A.R. Date, *Analyst* (London), **108**, 159 (1983).
- 13) A.L. Gray, A.R. Date, *Analyst* (London), **108**, 1033 (1983).
- 14) A.L. Gray, A.R. Date, *Spectrochim. Acta*, **38B**, 29 (1983).
- 15) S.H. Tan, G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 445 (1986).
- 16) H. Kawaguchi, T. Tanaka, T. Nakamura, M. Morishita, A. Mizuike, *Anal. Sci.*, **3**, 305 (1988).

- 17) S.H. Tan, G. Horlick, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2**, 745 (1987).
- 18) 不破敬一郎, 原口 紘編, "ICP 発光分析," 南江堂, 1980.
- 19) 原口 紘, "ICP 発光分析の基礎と応用," 講談社サイエンティフィク, 1986.
- 20) 原口 紘, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎 章, 不破敬一郎, 古田直紀, "ICP 発光分析法," 日本分析化学会編, 共立出版, 1988.
- 21) A.R. Date, A.L. Gray, "Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," Blackie, London, 1989.
- 22) K.E. Jarvis, A.L. Gray, I. Jarvis, J.G. Williams, "Plasma Source Mass Spectrometry," The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.
- 23) K.E. Jarvis, A.L. Gray, R.S. Houk, "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," Blackie, London, 1991.
- 24) G. Holland, A.N. Eaton, "Applications Plasma Source Mass Spectrometry," The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.
- 25) G. Holland, A.N. Eaton, "Applications Plasma Source Mass Spectrometry II," The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
- 26) 河口広司, 中原武利編, "プラズマイオン源質量分析," 学会出版センター, 1994.
- 27) P.J. Paulsen, E.S. Beary, D.S. Bushee, J.R. Moody, *Anal. Chem.*, **60**, 971 (1988).
- 28) C. Suzuki, J. Yoshinaga, M. Morita, *Anal. Sci.*, **7**, 997 (1991).
- 29) Environmental Protection Agency, *Federal Register*, **44**, 69559 (1979).
- 30) H. Tao, A. Miyazaki, K. Bansyo, Y. Umezaki, *Anal. Chem. Acta*, **156**, 159 (1984).
- 31) G.A. Petrucci, J.C. Van Loon, *Spectrochim. Acta*, **45B**, 959 (1990).
- 32) A. Miyazaki, H. Tao, A. Kimura, K. Bansho, *Anal. Sci.*, **3**, 185 (1987).
- 33) D. Beauchemin, J.W. McLaren, A.P. Mykytiuk, S.S. Berman, *Anal. Chem.*, **59**, 778 (1987).
- 34) D. Beauchemin, S.S. Berman, *Anal. Chem.*, **61**, 1857 (1989).
- 35) T. Akagi, K. Fuwa, H. Haraguchi, *Anal. Chem. Acta*, **177**, 139 (1985).
- 36) A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, *Anal. Chem. Acta*, **127**, 93 (1981).
- 37) D. Beauchemin, J.W. McLaren, A.P. Mykytiuk, S.S. Berman, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **3**, 305 (1988).
- 38) T. Kato, S. Nakamura, M. Morita, *Anal. Sci.*, **6**, 623 (1990).
- 39) M.B. Shabani, T. Akagi, H. Shimizu, A. Masuda, *Anal. Chem.*, **62**, 2709 (1990).
- 40) R.C. Hutton, A.N. Eaton, *Anal. Atom. Spectrom.*, **3**, 547 (1988).
- 41) 宮崎 章, "第2回 ICP 発光分析講習会テキスト," 日本分光学会, 1984.
- 42) S.E. Long, T.D. Martin, PB 90-215450, 1989.
- 43) 河口広司, 中原武利編, "プラズマイオン源質量分析," 学会出版センター, 1994, p.143.