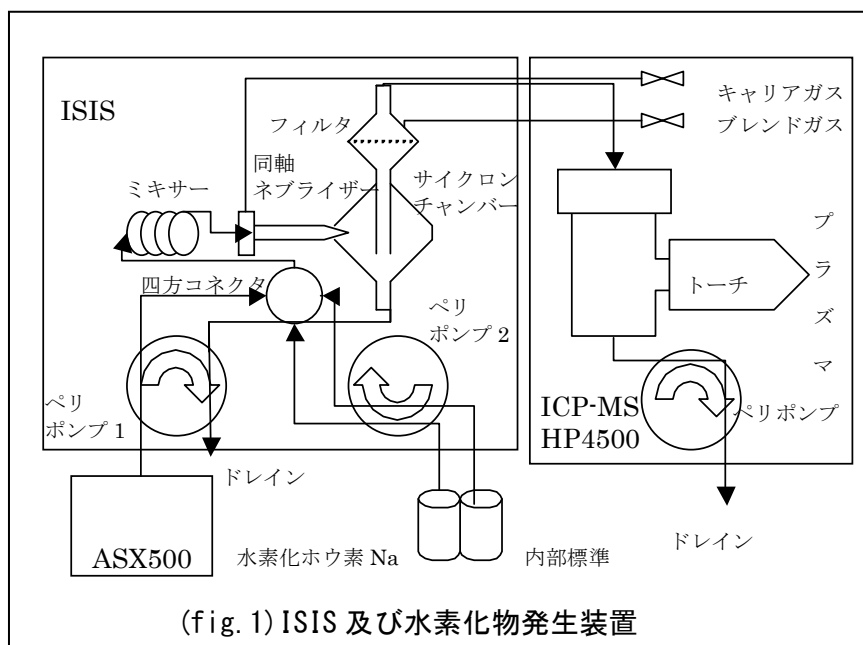


水素化物発生/ICP-MS 法による As、Se、Sb の高感度分析

(財) 島根県環境保健公社 岡本 仁志 ○古田 耕一

はじめに

ICP-MS は高感度・多元素同時分析を行うことのできる高性能な機器であり、元素分析の主流になりつつある。しかし海水のような高マトリックスサンプルは目的元素のイオン化が抑制されてしまうことや、元素によっては多原子イオンの影響を受ける(^{56}Fe は $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 ^{75}As は $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) など、高マトリ



(fig. 1) ISIS 及び水素化物発生装置

ックス中の低濃度元素の分析は困難である。これら高マトリックスの影響を除去するために、イミノ二酢酸キレート樹脂による遷移金属の捕集濃縮や、水素化物発生法といった手法が用いられている。

As, Se, Sb, Ge, Bi, Sn, Te, Pb の 8 元素は、水溶液中での水素化ホウ素ナトリウム(以下 NaBH_4)による還元反応により水素化物を生成する。水素化物発生法の利点は、様々なマトリックス成分が除去できる、高感度である、気体導入のためインターフェース部の汚染がさけられるなどが挙げられる。JIS では As, Se, Sb の水素化物発生/ICP 発光分析法(又は原子吸光法)が採用されているが ICP-MS 法は採用されておらず、また前処理法も様々であり確立されているとは言い難い。そこで本研究ではより高感度な ICP-MS を用いることで高マトリックス中の As, Se, Sb の ppt レベルの定量を目的とし、前処理法も含め水素化物発生/ICP-MS 法(以下 HG/ICP-MS 法とする)による As, Se, Sb の分析方法を検討した。

2. 装置及び試薬

2.1 実験装置

ICP-MS : HP4500 (YOKOGAWA ANALYTICAL SYSTEMS)

水素化物発生装置 : ISIS (INTEGRATED SAMPLE INTRODUCTION SYSYTEM) 及び水素化物発生キット (ともに YOKOGAWA ANALYTICAL SYSTEMS)

オートサンプラー : ASX500 (CETAC)

2.2 水素化物発生装置概略図

ISIS 及び、水素化物発生キットの概要を fig. 1 に示す。サンプル・ NaBH_4 溶液等を四方

コネクタで混合後、ミキサー中で反応させ、サイクロンチャンバー中で速やかに気液分離し、発生した気体のみ気液分離フィルターを通しブレンドガスと共にトーチからプラズマへ導入する。気液分離を速やかに行うことにより、発生した水素化物をロスすることなくプラズマへの導入が可能である。また ISIS のペリポンプ 2 個は独立して制御使用することが可能である。

2.3 標準液及び試薬

標準液：XSTC-174・XSTC-331 (SPEX)、As・Se・Sb・Bi・Ge 標準液 (WAKO：原子吸光分析用)

酸：硝酸 (KANTO：EL グレード)、塩酸 (KANTO：超高純度試薬)

予備還元用試薬：ヨウ化カリウム・アスコルビン酸 (WAKO：特級)、

還元用試薬：NaBH₄ (WAKO：原子吸光分析用)、水酸化ナトリウム (KANTO：超高純度試薬)

2.4 測定条件

通常の ICP-MS 法 (以下溶液導入法とする) 及び HG/ICP-MS 法の測定条件を table. 1 及び table. 2 に示す。ISIS のポンプはサンプルを導入するポンプ 1 のみ置換時に回転を速くし分析時間を短縮する一方、試薬をポンプ 2 により常時一定量導入し浪費を防ぐ設定とした。キャリアガス・ブレンドガスはともに Ar (純度 99.99%) である。

table. 1 溶液導入法の測定条件

RF パワー	1600W
サンプリング位置	7mm
キャリアガス	1.14L/min
ブレンドガス	使用せず
ペリポンプ(ICP-MS)	0.1rps(置換時は 0.3rps)
S/C 温度	2℃
ネブライザー	バービントン型
積分時間	0.1sec(Se のみ 3.3sec)
m/z	As:75,Se:82,Sb:121,Ge:72,Bi209

table. 2 HG/ICP-MS 法の測定条件

RF パワー	1600W
サンプリング位置	7mm
キャリアガス	0.3L/min
ブレンドガス	1.0L/min
ペリポンプ 1(ISIS)	0.3rps(置換時は 0.5rps)
ペリポンプ 2(ISIS)	0.1rps(常時)
S/C 温度	2℃
ネブライザー	同軸ネブライザー
積分時間	0.1sec(Se のみ 3.3sec)
m/z	As:75,Se:82,Sb:121,Ge:72,Bi209

3. 実験と結果

3.1 HG/ICP-MS 法による感度の上昇

XSTC-174 と WAKO の Bi 標準液を混合し、As, Se, Sb, Bi : 1ppb 標準液 (1% HNO_3) を調整した。この標準液を溶液導入法と、HG/ICP-MS 法で測定した。測定の結果を table. 3 に示す。HG/ICP-MS により、As, Se, Sb は 50 倍以上感度が上昇した。(なおブランクは 1% HNO_3)。

(table. 3) 水素化物発生法による感度上昇(単位 : cps/ppb)

	溶液導入法		HG/ICP-MS 法	
	Blank	XSTC-174	Blank	XSTC-174
As	19	677	946	42,919
Se	98	153	1,560	7,819
Sb	9	2,713	8,788	169,883
Bi	61	8,006	40,191	2,353,422

3.2 標準液による水素化物発生率の違い

次に同じ感度がどの標準液においても得られるか確認した。XSTC-174, XSTC-331(*Sb は含まれていない) 及び WAKO の As, Se, Sb, Bi 標準液を用い、1ppb (1% HNO_3) 標準液を調製し、HG/ICP-MS 法で測定した。その結果を table. 4

(table. 4) 標準液による水素化物発生率の違い(単位 : cps/ppb)

	XSTC-174	XSTC-331	WAKO
As	42,919	39,590	210,240
Se	7,819	4,370	5,240
Sb	169,883	*	707,250
Bi	2,353,422	2,166,360	2,476,560

に示す。混合標準である XSTC は WAKO の単元素標準液を混合して作製した標準液と比べ、As, Sb は約 20%の感度しか得られなかった。各標準液の液性を確認したところ、様々な濃度の塩酸酸性・硝酸酸性であり、元素の酸化数が異なっているため水素化物の発生率に違いが認められたと考えられる。そこで酸化数をそろえるために予備還元を行った。

3.3 予備還元による発生率の均一化

はじめにヨウ化カリウムを使用する予備還元を行った。標準液 25mL に、5%ヨウ化カリウム/5%アスコルビン酸混合溶液（以下 KI 溶液）及び HCl をそれぞれ 1mL 添加し、密栓し 70°Cの湯浴で1時間加温した。室温放冷後 50mL にメスアップし、HG/ICP-MS 法で測定した。その結果を table.5 に示す。As, Sb, Bi はどの標準液もほぼ同じ cps となり、また予備還元しなかったときに比べ上昇した。Se のばらつきは KI により H₂Se の生成が抑制され、水素化物が発生していないと推察される。次に新たな標準液 25mL に、HCl のみ 1mL 添加し同様に前処理し測定した。その結果を table.6 に示す。これにより Se もどの標準液でもほぼ同じ cps となった。また KI 溶液を加えた予備還元と比べると cps が As, Sb は 10~20%、Bi は 50%程度であるがどの標準液も同じ cps となった。したがって標準液においても予備還元は必要であり、As, Sb は KI+HCl 還元、Se は HCl 還元が適していると思われる。

(table.5) KI+HCl 予備還元

(単位 : cps/ppb)

	XSTC-174	XSTC-331	WAKO
As	299,025	319,125	288,075
Se	14,400	9,125	7,300
Sb	1,119,825	*	1,012,500
Bi	2,366,075	2,231,575	2,153,400

(table.6) HCl 予備還元

(単位 : cps/ppb)

	XSTC-174	XSTC-331	WAKO
As	55,875	57,525	58,000
Se	11,275	11,500	13,450
Sb	175,425	*	152,125
Bi	1,399,700	1,522,900	1,469,700

3.4 各濃度の標準液の測定結果

As, Se, Sb を 0~5ppb 含む標準液を作製し、KI+HCl 還元、HCl のみの還元を行い測定した。濃度と cps の関係を fig.2 に示す。各元素ともほぼ R²=1 となる良好な相関が得られ、この予備還元により定量が可能であると推察された。

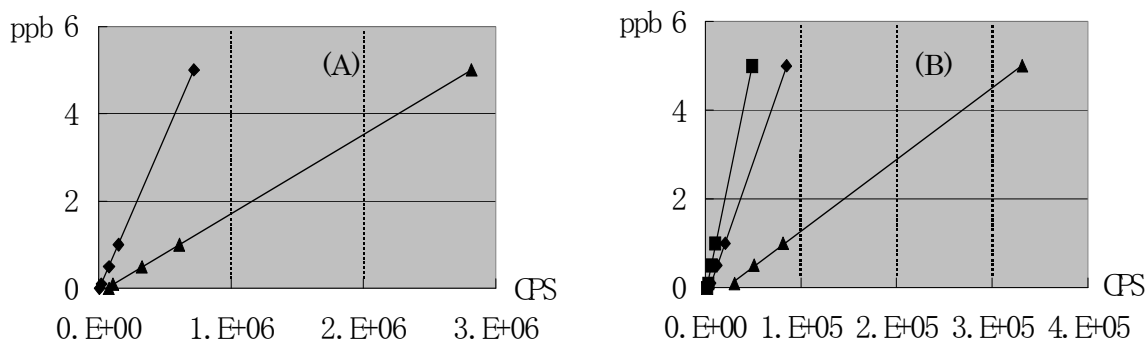


fig.2 (A)KI+HCl 還元、(B)HCl 還元 (◆As, ■Se, ▲Sb)。

3.5 内部標準の使用による感度補正の検討

ルーチンへの適用を目指し、連続測定を行ったところ感度の変動することが判明した。NaBH₄ 及び、1ppb 標準液を再調製し測定したところ、

(table.7) 時間経過による感度低下

(単位 : cps/ppb)

	調製直後	2時間後	新 NaBH ₄	再調製液
As	89,580	59,530	58,800	90,200
Sb	638,140	404,100	397,000	711,650
Bi	3,232,400	2,190,410	2,162,860	2,522,820

再調製標準液では cps が上昇した (table. 7)。このことから 1ppb 標準液の不安定さが大きな原因であり、実サンプルにおいても同様に変動することが容易に推察された。そこで感度補正のために内部標準法による分析を検討した。水素化物が発生する 8 元素の 1ppb 混合標準液を調製し予備還元を行った後、数時間間隔で再度測定し各々の cps を比較した。その結果、Te, Pb はこの条件下では水素化物が発生せず、Sn はバックグラウンドが高く、Ge, Bi が As, Se, Sb と同挙動していた。分析を行っている実サンプル中の Ge, Bi の濃度を調べた結果、この 2 元素は ppt レベルでしか含まれておらず、内部標準として使用可能と推察した。内部標準濃度は、サンプル中の ppt レベルの影響を受けないこと及び検出器に過負荷を与えないことを考慮し、Ge:100ppb, Bi:10ppb とした。しかし Bi は安定に時間がかかる、Ge は RSD が 5~10%前後でドリフトすることがモニタリング中に確認され、サンプルと同ポンプの使用では置換毎に長い安定待ち時間が必要となる。そこで内部標準は ISIS のポンプ 2 を用い常に一定量導入した。

3.6 サンプル測定結果

(table. 8) HG/ICP-MS による標準河川水及び標準

NRCC の標準河川水 (SLRS-4) 及び標準海水の測定結果 (**Sb は認証なし) (単位 : ppb)

準海水 (CASS-4・NASS-5) を KI+HCl 還元し測定した。絶対検量線法による分析において、標準河川水の Sb 及び標準海

	SLRS-4	CASS-4	NASS-5
As	0.57 (0.68±0.06)	1.18 (1.11±0.16)	1.22 (1.27±0.12)
Sb	0.23 (0.23±0.04)	**	**

水中の As は認証値内の結果であり RSD も 2%前後と、良好であった (table. 8)。また内部標準法による分析においても、Ge では測定元素の RSD が高めになったが、Ge, Bi のどちらを内部標準として使用しても認証値内の結果が得られた。

4. 考察

本法による分析手法検出限界は $DL=3\sigma/b$ より (σ : ブランクの標準偏差、 b : cps/ppb)、As:0.03ppb、Se:0.72ppb、Sb:0.03ppb である。予備還元前処理によりブランクも高くなりそのバラツキも大きい、高純度試薬の使用等ブランク低減化を図ることにより、さらなる高感度分析が可能になると考えられる。内部標準を用いることにより感度補正が可能であると考えられるが、ドリフトする・増減率が一定でないなど検討の余地がある。

5. まとめ

適切な予備還元をした後の HG/ICP-MS 法により溶液導入法に比べ cps/ppb の比較で As, Sb は 400 倍、Se は 100 倍近く感度を上げることが可能であった。

標準液によって水素化物発生率が異なっていたが、予備還元をおこなえばこの問題は解決された。しかし予備還元を行わなければ標準液によって検量線の傾きが異なり、誤った測定結果となる危険性がある。

サンプル測定の結果、河川水中の Sb・海水中の As は ppb レベルの定量が可能であった。

今後はルーチン化に向け感度の増減・メモリーを含めた各元素の挙動、ppt レベルの定量に向けブランク低減化を更に検討していく考えである。