

ICP 質量分析法によるアンチモン分析における酸の影響

公益財団法人島根県環境保健公社 ○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、無機元素分析の主流となっている。近年は、コリジョンやリアクションセル等、多原子イオン低減化機能を有する機器がほとんどであり、高マトリックス試料中の微量元素も簡易な前処理で一斉分析が可能になりつつある。

ICP-MS 法に使用する酸は主に硝酸であり、1%もしくは 0.1 mol/L 程度の濃度で標準溶液を作成し、試料も同濃度となるように硝酸を添加し加熱分解後に、測定することが大半である。しかしアンチモンの分析においては、上水試験方法では 1%硝酸であるが、工場排水試験法（以下「JIS 法」とする。）では塩酸 1~1.5 mol/L、また JIS 法を参照する下水試験法では 1~1.5 mol/L の硝酸となっており、同じ水質検査でも酸の種類・濃度が大きく異なる。

今後、ICP-MS による一斉分析法がさらに主流となると考えられることから、アンチモンの酸の種類や濃度による挙動を確認し、一斉分析法に適した標準液の調製、試料の前処理法の検討を実施した。

1. 各検査法の比較

各検査法の標準液、検量線等の酸の種類や濃度は Table 1 のとおりである。それぞれの検査法に定められている酸濃度における挙動を確認するとともに、ICP-MS 法にもっとも適していると考えられる、1% HNO_3 による安定性を確認することとした。

Table 1 各検査法におけるアンチモン標準液の酸の種類及び濃度

検査法	標準液濃度 酸濃度	標準液の希釈	検量線等 の酸濃度	定量範囲 mg/L
管理目標設定 項目の検査法	1000mg/L (1+3) 塩酸	精製水	1%硝酸	0.0003 ~0.03
上水試験方法	1000mg/L (1+3) 塩酸	精製水	1%硝酸	0.00003 ~0.003
JIS 法	200mg/L (1+10) 硫酸	塩酸または硝酸 (低濃度は塩酸)	1~1.5mol/L 塩酸	0.0005 ~0.5
下水試験法	1000mg/L 硝酸 50mL+塩酸 150mL	硝酸	1~1.5mol/L 硝酸	0.0005 ~0.5

2. 装置及び試薬

2.1 測定機器

ICP-MS : ICP-MS 7500Ce (Agilent)、ICP-MS7700 (Agilent)

オートサンプラー : ASX500 (CETAC)

測定は基本的に ICP-MS7500Ce を使用したが、一部 ICP-MS7700 を使用した。

2.2 標準液及び試薬

定量には SPEX 社の混合標準液 XSTC-760C を使用した。硝酸は関東化学 (EL グレード) を、塩酸と硫酸は和光純薬工業 (有害金属測定用) を使用した。また検討に使用したアンチモン標準液を Table 2 に示す。

Table 2 検討用標準液

メーカー	種別	物質	記載濃度	酸
和光純薬	JCSS	SbCl ₃	1005mg/L	3mol-HCl (11%)
関東化学	JCSS 原子吸光用	SbCl ₃	1003mg/L	2.5mol-HCl
FULKA	ICP 用	未記載	1000±2mg/L	2%-HNO ₃ (HF)
ナカライテクス	原子吸光用	SbCl ₃	1010mg/L	2.75mol-HCl
林純薬	原子吸光用	SbCl ₃	1000mg/L	3mol-HCl (10.4%)

2.3 測定条件

アンチモンには質量数 121 と 123 があり、ICP-MS の測定条件として、コリジョンガスは、使用しない・水素ガス・ヘリウムガスの選択が可能である。すべてモニタリングを実施したが、両質量数、ガスの有無・種別においても、同様の結果であったため、測定質量数 m/z は 121、ガスは水素とし、内部標準元素はインジウム (In) とした (Table 3)。これ以後、酸濃度については、v/v% (例：濃塩酸 10 mL を純水で 100 mL にメスアップ=10%HCl) とし、標準溶液濃度は 1 μg/L を 1 ppb と記述する。

Table 3 ICP-MS 法の測定条件

RF パワー	1600W	サンプリング位置	8mm
キャリアガス	0.80L/min	メイクアップガス	0.20L/min
ペリポンプ	0.1rps	S/C 温度	2°C
ネブライザー	マイクロミスト型	積分時間	0.1sec
m/z	Sb:121,In:115	コリジョンガス (H ₂)	4mL/min

3. 実験と結果

3.1 標準液の比較 (1%HNO₃)

各メーカーの標準液を上水試験方法に従い、純水で希釈していき、最終標準溶液のみ 1%HNO₃ となるように 1 ppb 標準溶液を作成した。この標準溶液を ICP-MS で測定した結果、調製直後は 0.1 ppb 程度しか得られなかった標準溶液もあったが、時間経過と共に上昇し、3 日目には設定濃度の 1 ppb となった (Fig. 1)。測定順を逆にしても、E 社は

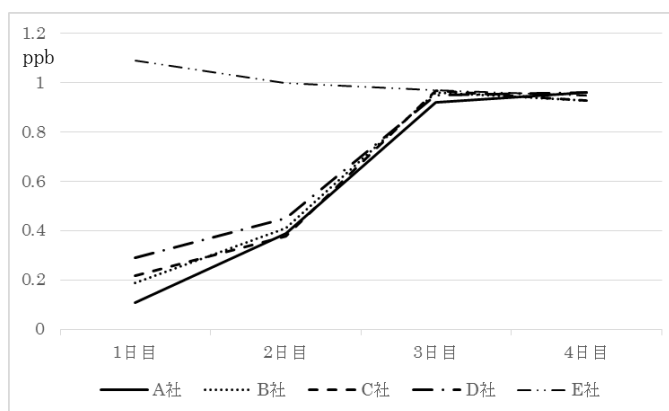


Fig.1 1ppb 標準溶液の時間経過による変動

調製直後から 1 ppb、残り 4 社は 0.3 ppb 程度であり、違いはなかった。なお、A~E 社は 2.2 に記載した順序とは必ずしも一致しない。

3.2 酸の種類・濃度および保存温度による比較

JIS 法や下水試験法に従って、中間の標準溶液も最終標準溶液と同じ酸濃度で希釈し、1% HNO_3 、10% HNO_3 及び10% HCl の1 ppb 標準溶液を調製して、同様に測定値に影響があるかを確認した。

1% HNO_3 で調製した標準溶液は、3.1と同様、調製後すぐは0.1 ppb 程度しか得られなかった溶液もあった。10% HNO_3 においても、調製後すぐは0.4 ppb 程度しか得られなかった。しかしそれぞれ、時間経過と共に上昇し、翌日には1 ppb 程度となった。10% HCl で調製した標準溶液は、調製後すぐに1 ppb が得られ、翌日でも変動はなかった。E 社の標準溶液はどの酸濃度でも安定して1 ppb が得られた (Fig. 2)。

次に、1% HNO_3 で調製した標準溶液を室温もしくは冷蔵保存しておき、それぞれ測定した。室温保存では、調製直後は、やはりE社以外は設定濃度に達しなかったが、翌日には概ね1 ppb 程度となった。一方、冷蔵保存していた標準溶液では、徐々にしか上がらず、6日経過しても1 ppb まで達しなかった (Fig. 3)。室温保存していた標準溶液を1日冷蔵保存し、冷蔵していた標準溶液を1日室温保存した後測定したところ、どちらも概ね1 ppb が得られた。

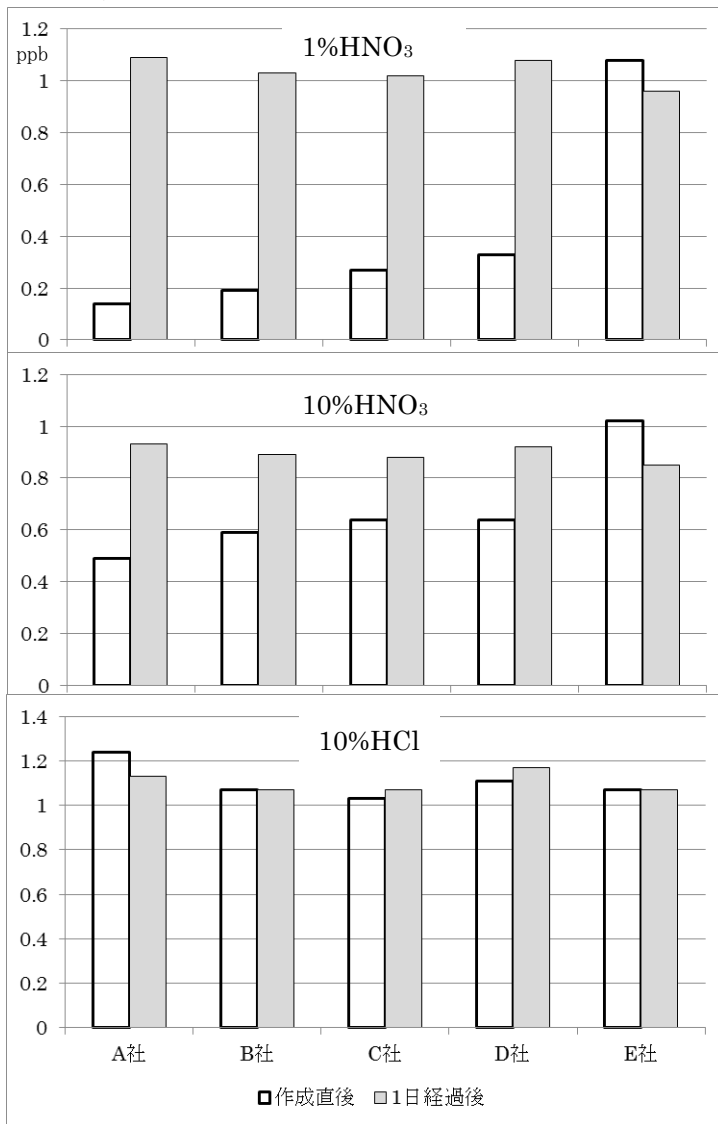


Fig.2 酸の濃度・種類による 1ppb 標準溶液

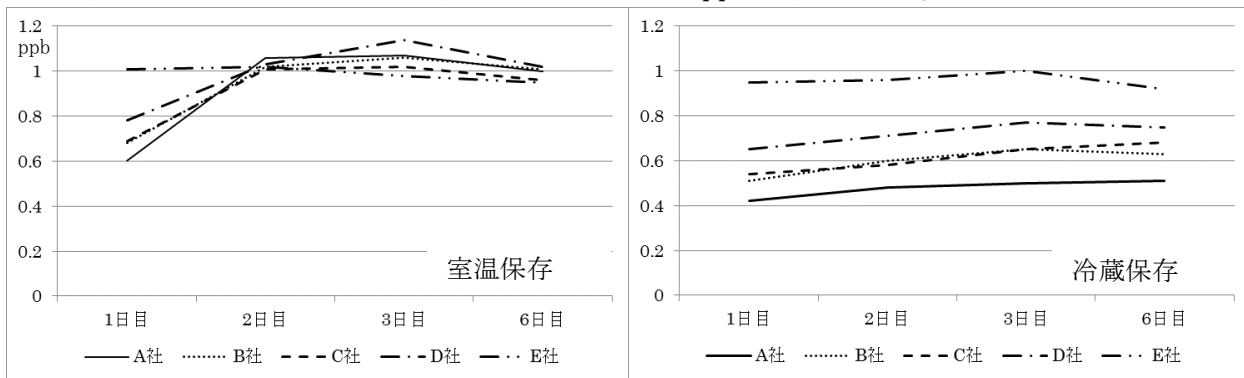


Fig.3 保存した 1ppb 標準溶液の温度依存性

3.3 1% HNO_3 の検量線

1% HNO_3 の標準溶液では、中間標準溶液も1% HNO_3 で調製し、数日間の室温放置により、設定値に達することがわかったため、この方法で標準溶液を段階的に調製し、検量線とし

て使用できるか確認した。これまでの結果で、A～D 社は挙動が同一であったため、B 社のみで、0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10 ppb の濃度を調製し、連日測定した。その結果、1 ppb は3日程度で安定したが、10ppb の安定性は悪く、5日経過後でようやく設定濃度に達した。また、安定していた、E 社の標準液でも確認してみたところ、10 ppb は経過日数が短いとやや低めとなった (Fig. 4)。

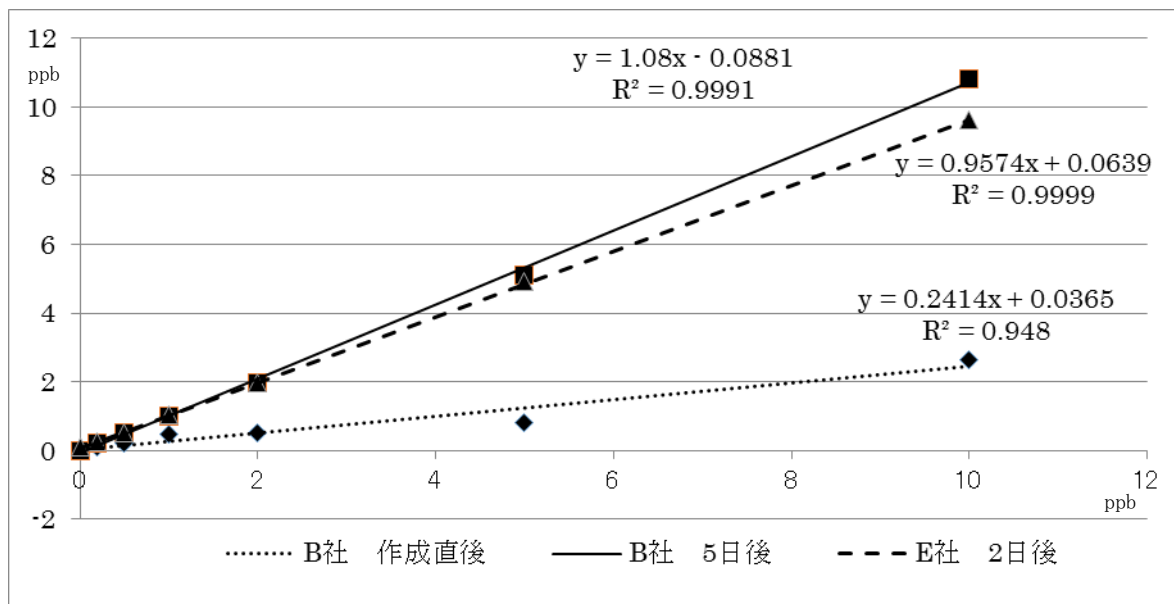


Fig.4 B社、E社の標準液による検量線 (X軸：設定濃度、Y軸：XSTC-760C標準溶液による定量濃度)

3.4 サンプルへの適用

アンチモンが検出された実試料を1% HNO_3 で加熱分解し測定した。試料①～③は環告13号の溶出液を、アンチモンが1ppb程度になるように希釈した試料であり、試料④は模擬SELF試料(2mg/L 1.7mol- H_2SO_4)を調製した後、1ppbに希釈した標準溶液である。なお試料①～③の設定濃度は10% HCl で前処理して得られた値とした。その結果、試料①～③は1% HNO_3 の加熱分解で、安定した測定結果が得られたが、模擬SELF試料は、前処理直後の測定では、設定濃度が得られず、翌日測定で設定濃度の1ppbとなった。

Table 4 1% HNO_3 で加熱分解した試料の測定結果 (単位 ppb)

	試料①	試料②	試料③	試料④	試料④翌日
設定濃度	1.48	1.09	1.55	1.0	1.0
測定結果	1.49	1.03	1.59	0.28	0.99

4. まとめ

アンチモンと他の金属類をICP-MSで一斉分析することを目指し、1% HNO_3 の標準溶液でアンチモンの検量線を作成した。しかし、標準液の種類や設定濃度によって、調製直後では安定した検量線とならず、1～10ppbの濃度範囲では、20～25℃の室温で5日程度保存する必要がある。また今回用いた実試料では、1% HNO_3 による加熱分解で即日良好な再現性が得られたが、硫酸を添加していた標準溶液では、分解直後は低値となった。

今後は、標準溶液・実試料において、調製方法・保存方法・定量範囲についてさらに検討し、1% HNO_3 による安定した一斉分析法を目指していく考えである。