

ICP-MSによる環境試料中の痕跡元素の測定

(1) ICP-MS 装置の最適条件及びその分析精度

猶原 順・大西 諭・佐藤昭彦・川崎尚芳
山下栄次・石井 猛・繁 吉次

岡山理科大学環境資源研究センター

(平成4年9月30日受理)

緒 言

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) はICP (高周波誘導結合プラズマ) をイオン化源とした質量分析法である。検出はイオン1個単位で行なうため非常に高感度でppb~pptレベルの分析が可能である。さらに、多くの元素について同時定量が迅速に行なえる分析法である。また、同位体の分析が可能であり、スペクトルが非常に単純で元素の同定が容易にできる特徴がある^{1,2,3,4,5,6,7,8,9)}。

本実験は、ICP-MSによる環境試料中の痕跡元素測定を行う際に、まず装置の最適条件の検討を行い、装置の安定性及び分析精度を明らかにした。

実験方法

1) 装 置

装置はICP-MS (SPQ 6500セイコー電子工業) を用いた。

2) 試薬及び標準溶液

硝酸は有害金属測定用硝酸 (関東化学) を用いた。純水はイオン交換後蒸留し MILLI-

Table 1 ICP-MS operating conditions

ICP RF-power:1.2 kw
Plasma gas flow-rate:15.3 l/min
Aux gas flow-rate:16.2 l/min
Carrier gas flow-rate:0.38 l/min
Sampling depth:13 mm
Mass spectrometer pressure: 4×10^{-6} torr
Accumulation:50 times
Channel width:3 channel
Repetition:1 time
Dwell time:50 ms

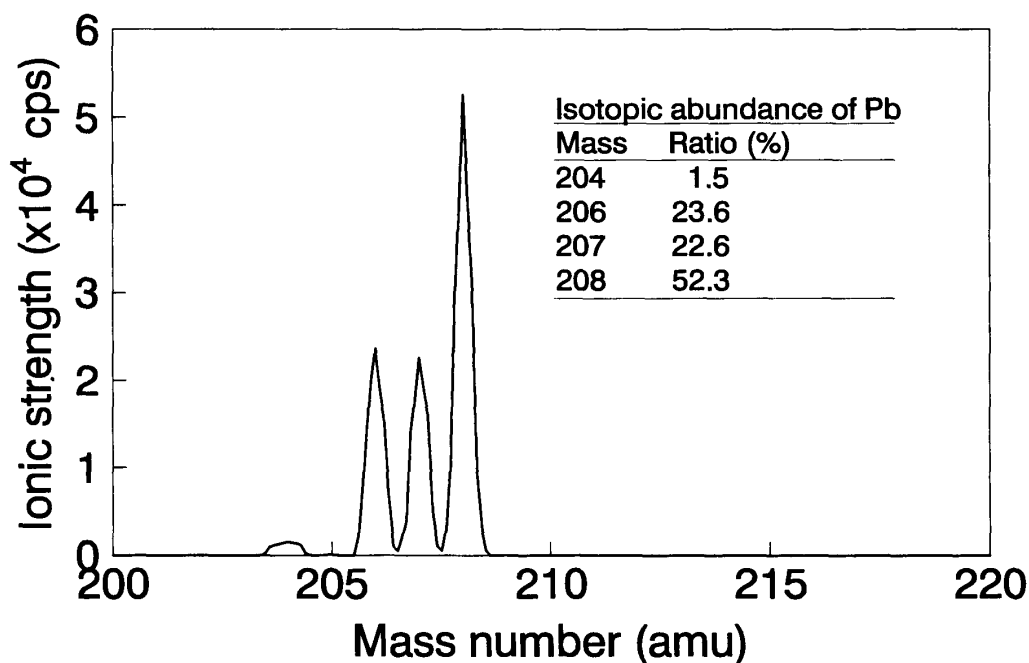


Fig. 1 Mass spectrum of Pb

Q Labo (MILLIPORE) で精製した水を用いた。原子吸光分析用1000ppm 標準溶液 (関東化学) 及び ICP multi-element standard solution I, II, III (MERCK) を純水で希釈し, 0.1Nとなるように硝酸を添加し, 標準溶液とした。

3) 器具

標準溶液保存用の容器はテフロンとした。使用した器具はすべて, Ridout らの方法¹⁰⁾に従って洗浄した。

4) 測定条件

試料の測定前に Table 1の装置条件で, 20ppb の Co, Ba, Pb の標準溶液を用いて質量軸の校正を行い, Pb について分解能の調整を行なった。また, Pb 測定時のサンプリングデプスの最適条件と RF パワーの最適条件を調べた。

5) 測定

ICP-MS 装置の安定性を調べるため, 標準溶液をプラズマ点灯後 8分~50分まで測定した。ICP-MS の精度は, 標準溶液を31回繰り返し測定した。また, 測定の終わりに標準溶液を再度測定することにより測定値の時間補正を行なった^{10,11)}。

検出限界は以下の式により算出した¹²⁾。

$$DL = \frac{3 \times \sqrt{10 \times BG}}{I \times 10} \times C$$

DL : 検出限界 (ppb)
 C : 標準溶液濃度 (ppb)
 BG : バックグラウンド (cps)
 I : 信号 (cps)

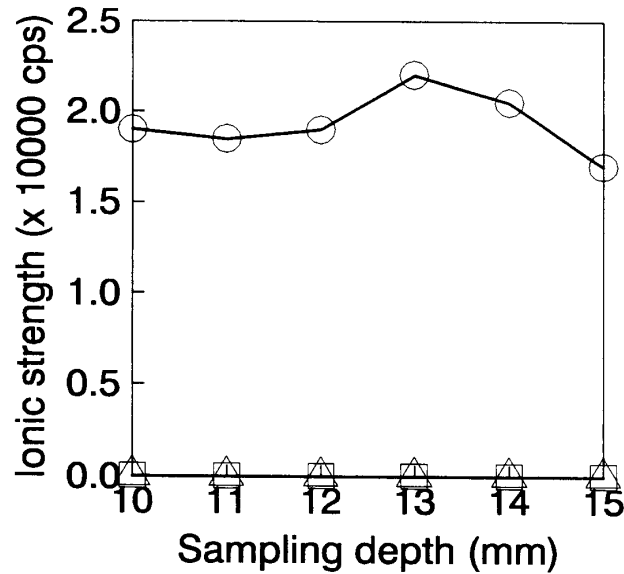


Fig. 2 Relationship between ionic strength and sampling depth

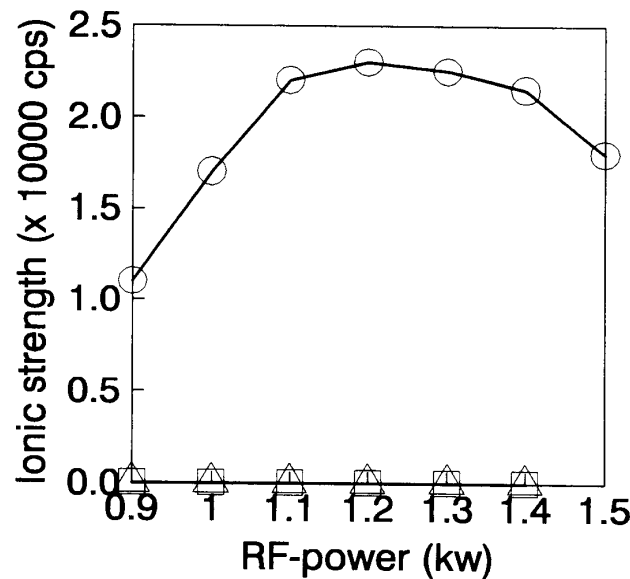


Fig. 3 Relationship between ionic strength and RF-power

結果及び考察

1) 測定条件の検討

Pb のプロファイルを Fig. 1に示した。測定した Pb のプロファイルの同位体比は天然の同位体比と一致し、精度よく定性が可能であることが明らかとなった。

ICP-MS 装置の Pb 測定時のイオン強度に及ぼすサンプリングデプスの影響を Fig. 2に示した。サンプリングデプスは13mmの時に最もイオン強度が高く、以後測定はサンプリングデプス13mmとした。

ICP-MS 装置の Pb 測定時のイオン強度に及ぼす RF-パワーの影響を Fig. 3に示した。RF-パワーは1.2KWの時に最もイオン強度が高く、以後測定は RF-パワーは1.2KWとした。

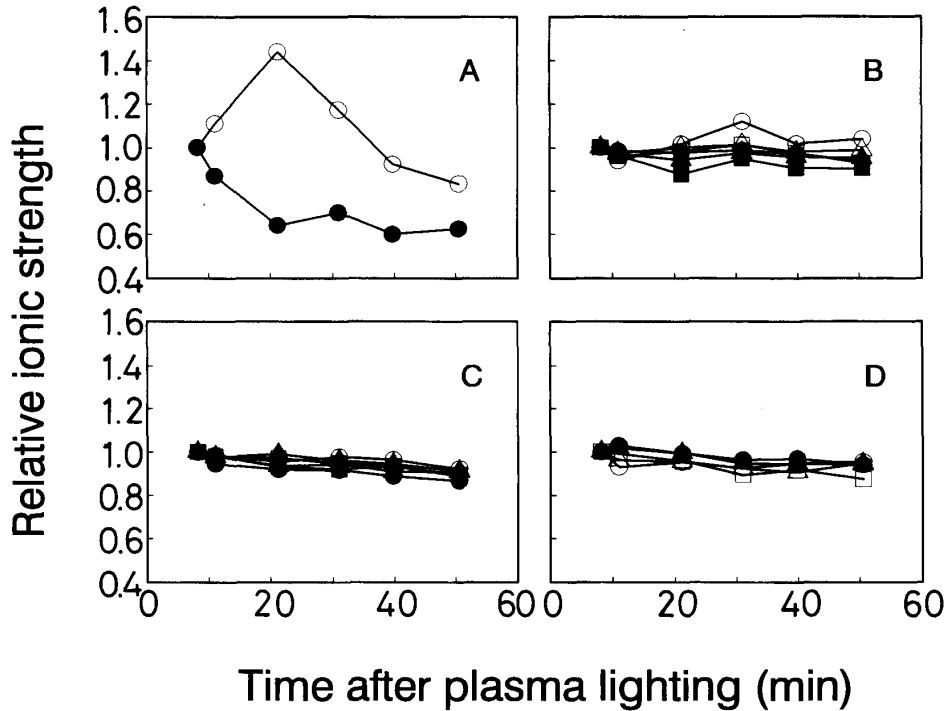


Fig. 4 Effect of time after plasma lighting on relative ionic strength
 A : ○ ; Li, ● ; B,
 B : ○ ; Be, △ ; V, □ ; Cr, ● ; Mn, ▲ ; Co, ■ ; Ni,
 C : ○ ; Cu, △ ; Zn, □ ; Rb, ● ; Sr, ▲ ; Mo, ■ ; Ag,
 D : ○ ; Sb, △ ; Ba, □ ; Tl, ● ; Pb, ▲ ; Bi

2) 装置安定性

1 ppb~10000ppb の標準溶液：Li（分析質量：7）～Bi（分析質量：209）の19元素について、装置の安定性を測定し、Fig. 4に示した。プラズマ点灯後8分のイオン強度を1として相対強度で示した。Fig. 4-Aに示した元素はLiとBであり、Liはプラズマ点灯後21分までイオン強度は増大し、以後減少した。Bはプラズマ点灯後イオン強度は減少したが、20分以降では安定した。Fig. 4-B,C,Dに示した元素ではプラズマ点灯後イオン強度はほぼ一定であり、特に質量数の高い元素ではその傾向が強かった。イオン強度は測定したどの元素でもプラズマ点灯後40分以降一定となった。このことは、イオンレンズと質量分析部の真空度が一定となり、プラズマ温度も一定となったためと考えられる。以後 ICP-MS 装置を用いて分析を行なうときはプラズマ点灯後40分以降とした。

3) 分析精度

Li(分析質量：7)～Bi(分析質量：209)の22元素について分析精度を測定した。標準溶液濃度は、Sr：1ppb～K：10000ppb であり、測定は31回行った。Table 2に時間補正なしの分析結果を示した。すべての元素の平均値は標準溶液の濃度より高くなり、ドリフトしていることが明かとなった。特に、Liはドリフトが著しく最大値は1.5倍を越えた。これは、Fig. 4に示したようにLiは装置安定性が悪いためと考えられる。同様に変動係数も高く、測定した元素のうちLiは10%を越えた。これ以外の元素の変動係数は、Na(7.9%)、Fe(6.4

Table 2 Precision of analysis without external calibrations

Element	Mass (amu)	Standard concentration (ppb)	Detection limit (ppt)	N	Maximum (ppb)	Minimum (ppb)	Average (ppb)	SD* (ppb)	CV** (%)
Li	7	250.0	13.3	31	383.8	250.0	321.1	38.0	11.8
Na	23	1000.0	145.8	31	1250.4	976.0	1091.6	86.6	7.9
Mg	24	1000.0	23.2	31	1100.5	994.0	1031.8	23.9	2.3
Al	27	100.0	6.0	31	114.7	100.0	109.4	3.7	3.3
K	39	10000.0	1678.9	31	10161.3	9927.3	10057.8	58.8	0.6
Ca	44	1000.0	55.0	31	1103.7	988.5	1027.1	25.0	2.4
Cr	52	20.0	4.3	31	22.0	19.9	21.1	0.6	2.8
Mn	55	5.0	5.8	31	5.5	5.0	5.3	0.2	3.0
Fe	56	15.0	66.1	31	18.4	14.9	16.7	1.1	6.4
Ni	58	50.0	5.2	31	54.8	50.0	52.9	1.4	2.7
Co	59	20.0	2.1	31	22.2	20.0	21.3	0.6	2.9
Cu	63	20.0	72.4	31	23.7	20.0	22.0	1.0	4.7
Zn	64	20.0	17.8	31	22.6	20.0	21.5	0.6	3.0
Ga	69	150.0	2.1	31	167.5	149.7	160.5	4.7	3.0
Sr	88	1.0	1.3	31	1.1	1.0	1.1	0.0	2.4
Ag	107	50.0	1.8	31	55.1	50.0	53.1	1.5	2.8
Cd	114	20.0	2.3	31	22.0	20.0	21.0	0.6	2.7
In	115	200.0	0.6	31	225.7	200.0	212.6	6.8	3.2
Ba	138	1000.0	13.3	31	1065.9	1000.0	1038.8	20.9	2.0
Tl	205	400.0	6.9	31	457.6	400.0	428.7	15.8	3.7
Pb	208	200.0	12.8	31	224.4	200.0	214.9	6.6	3.0
Bi	209	200.0	8.6	31	249.5	200.0	235.8	12.6	5.3

*Standard deviation, **Coefficient of variation

Table 3 Precision of analysis with external calibrations

Element	Mass (amu)	Standard concentration (ppb)	Detection limit (ppt)	N	Maximum (ppb)	Minimum (ppb)	Average (ppb)	SD* (ppb)	CV** (%)
Li	7	250.0	13.3	31	312.0	250.0	271.5	13.7	5.0
Na	23	1000.0	145.8	31	1051.7	967.9	1005.0	21.8	2.2
Mg	24	1000.0	23.2	31	1083.2	983.8	1020.5	22.6	2.2
Al	27	100.0	6.0	31	107.5	97.7	102.7	2.5	2.4
K	39	10000.0	1678.9	31	10063.0	9954.2	10020.1	26.1	0.3
Ca	44	1000.0	55.0	31	1097.1	986.5	1020.8	24.7	2.4
Cr	52	20.0	4.3	31	20.9	19.6	20.2	0.3	1.6
Mn	55	5.0	5.8	31	5.2	4.9	5.1	0.1	1.7
Fe	56	15.0	66.1	31	16.9	14.1	15.3	0.6	4.2
Ni	58	50.0	5.2	31	52.2	49.4	50.6	0.6	1.3
Co	59	20.0	2.1	31	21.0	19.8	20.3	0.3	1.5
Cu	63	20.0	72.4	31	21.6	19.3	20.4	0.6	2.8
Zn	64	20.0	17.8	31	21.4	19.7	20.5	0.4	2.1
Ga	69	150.0	2.1	31	160.4	148.6	152.8	3.0	1.9
Sr	88	1.0	1.3	31	1.1	1.0	1.0	0.0	2.1
Ag	107	50.0	1.8	31	51.9	49.2	50.8	0.7	1.3
Cd	114	20.0	2.3	31	20.8	19.7	20.3	0.3	1.3
In	115	200.0	0.6	31	209.6	198.5	204.0	3.9	1.7
Ba	138	1000.0	13.3	31	1046.5	990.6	1014.6	15.3	1.5
Tl	205	400.0	6.9	31	425.4	399.7	410.5	7.9	1.9
Pb	208	200.0	12.8	31	210.0	200.0	205.4	3.0	1.5
Bi	209	200.0	8.6	31	224.0	200.0	212.9	7.2	3.4

* Standard deviation, ** Coefficient of variation

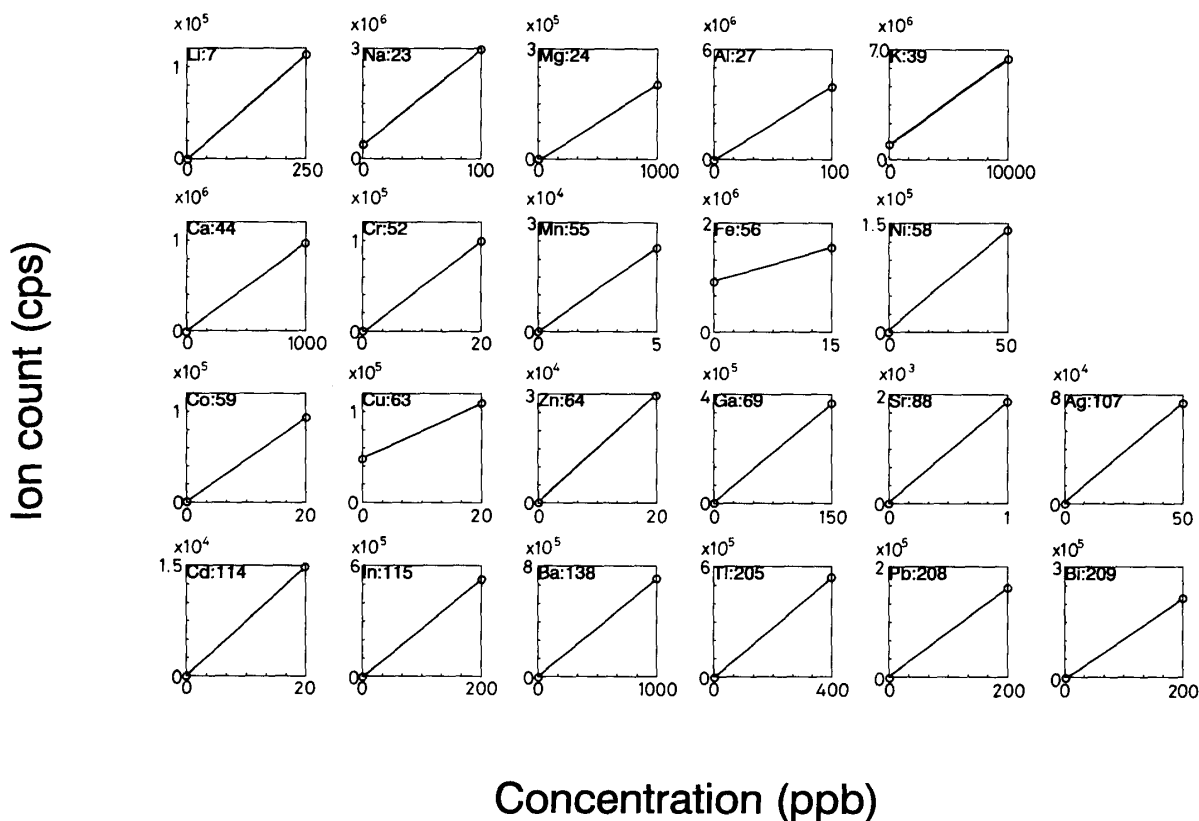


Fig. 5 Calibration curves of elements

%), Bi(5.3%)を除く元素で5%以下となった。しかし、本測定法では変動係数は若干高いことより、分析精度の向上を目的として時間補正を行い、その結果を Table 3 に示した。時間補正を行うことですべての元素で変動係数は減少した。ほとんどの元素で変動係数は3%以下となり、ばらつきが小さく、真の値に近くなっていることより、ICP-MSは非常に分析精度の良い装置であることが明かとなった。

4) 検出限界

Li (分析質量:7) ~ Bi (分析質量:209) の22元素について検量線を Fig. 5 に示した。Na, K, Fe, Cu を除く元素では、各元素を含まない純水中のイオンカウントはほとんど0 cps に近い値を示した。また、Li (分析質量:7) ~ Bi (分析質量:209) の22元素について検出限界を Table 2, 3 に示した。検出限界の濃度はK とNaを除く元素で100ppt 以下であり、低いものでは In の0.6ppt, Sr の1.3ppt であった。本実験の結果は、Herzogらの報告⁹⁾よりもいずれの元素とも約10分の1以下の検出限界であった。また、Frielらの結果¹¹⁾と比較してもより低い検出限界であった。しかしながら、Kの検出限界は1678.9ppbと高い値となったが、CVは、時間補正を行ってないもの及び時間補正を行ったものともに低い値を示し、精度よく測定が可能であることが明かとなった。

要 約

ICP-MS による環境試料中の痕跡元素測定のために、装置の最適条件の検討と装置の安定性及び分析精度を測定した。装置条件としてサンプリングデプス：13mm, RF-パワー：1.2KW で分析を行なう条件を最適とした。ICP-MS 装置は若干のドリフトは認められるものの、プラズマ点灯後40分以降で装置は安定した。分析精度は、時間補正を行うことにより変動係数がほとんどの元素で3%以下となった。

参考文献

- 1) 山崎慎一, ぶんせき, **3**, 56 (1991).
- 2) 河口広司, 化学と工業, **44**, 1, 66 (1991).
- 3) 原口紘丞, 「ICP 発光分析の基礎と応用」, 講談社サンエンティフィック, 99 (1986).
- 4) 高橋純一, プラズママスコーピー, **8**, 1, 19 (1988).
- 5) 高橋純一, ぶんせき, **2**, 136 (1990).
- 6) 齊藤 努, ぶんせき, **8**, 629 (1991).
- 7) J. W. OLESIK, *Anal. Chem.*, **63**, 12A (1991).
- 8) R. S. HOUK, *Anal. Chem.*, **58**, 97A (1986).
- 9) R. HERZOG and F. DIETZ, *Vom Wasser*, **73**, 67 (1989).
- 10) D. BEAUCHEMIN, J. W. MCLAREN, A. P. MYKYTIUK, and S. S. BERUMAN, *Anal. Chem.*, **59**, 778 (1987).
- 11) J. K. FRIEL, C. S. SKINNER, S. E. JACKSON and H. P. LONGERICH, *Analyst*, **115**, 269 (1990).
- 12) セイコー電子工業, SPQ6500使用説明書 (1990).

Determination of trace elements in environmental sample by ICP-MS

(1) Determination of the optimum condition of ICP-MS and the precision of elements concentration

Jun NAOHARA, Satoshi OONISHI, Akihiko SATOU, Naoyoshi KAWASAKI,
Eiji YAMASHITA, Takeshi ISHII and Yoshitsugu SHIGE

Environmental Resources Research Center,

Okayama University of Science,

Ridai-cho 1-1, Okayama 700

(Received September 30, 1992)

For determination of trace elements in environmental sample by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the optimum condition of ICP-MS was determined and the stability of ICP-MS and the precision of elements concentration were investigated. The optimum condition was the sampling depth: 13 mm and RF-power: 1.2 KW. The stability of ICP-MS was indicated little drift of ionic strength after plasma lighting, however, ICP-MS was stabilized after 40 minutes. The coefficient variation (CV) of analyzed element concentration by external calibration was under 3% and the precision of analysis was very high.