

最近のトピックス

ICP-MS の特徴と応用 ICP-MS: its Characteristics and Applications

新潟大学 大学院医歯学総合研究科 口腔生命科学専攻

口腔健康科学講座 生体材料学分野

渡辺 孝一

Division of Biomaterial Science

Department of Oral Health Science

Course for Oral Life Science

Niigata University Graduate School of Medical and Dental

Sciences

Kouich Watanabe

1. はじめに

無機物質，生体関連物質を問わず，成分元素の分析は基本中の基本である。元素分析の対象として大別すると固体分析と溶液分析がある。固体分析の中心としては X 線マイクロアナライザーが代表である。溶液分析としては分析化学という名称で呼ばれる長い伝統を持つ分野があり，溶液の分離精製を繰り返し，最終的には沈殿物の重量測定等により定量する。この流れと別に機器分析と呼ばれる定量分析法が知られており，原子吸光法等が代表的である。機器分析法は複数の成分元素を短時間で分析できることが特徴で，現在，定量分析といえば，機器分析による測定を指すくらいに普及している。そして，周辺技術の進歩によって，ppm（百万分の一）の検出感度はあたりまえ，現在，ppb（十億分の一）はおろか，条件が適切であれば，ppt（一兆分の一）のレベルまで検出できる装置が市販されている。

表題の分析装置は正式名，高周波誘導プラズマ質量分析装置（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS）と呼ばれ，入手可能な最も感度の良い装置の一つである。本装置は都市エアプロジェクトの一環として購入され生体材料学分野に設置されている。事前の連絡が条件ではあるが，多くの研究者に利用していただきたいと考えている。装置の分析操作はこちらで行うので，特殊な元素分析以外は試料を持参いただければ分析可能である。利用に際しての予備知識として，測定の原理や特徴，身近な試料への応用例等を含めて簡単に説明する。歯科においてもいろいろな分野で応用が可能と思

われ，興味を持たれた方は文献¹⁾等を参考にさせていただきたい。

2. ICP 質量分析法の原理と特徴

水溶液試料を霧状にして，高周波プラズマ（ICP）に導入し溶液中の元素をイオン化し，質量分析する装置を ICP-MS と呼んでいる。固体試料の場合は後で述べるように硝酸に溶解して試料とする。詳細な点は省略するが，霧状試料を約 7000 のプラズマに導入し，イオン化してから，電界中を飛行させ検出器に導く。一定速度の一価プラスイオンという条件で，電界の力で曲げられる程度はイオン質量に依存する。曲げられる程度の違いを利用して検出器に導き，カウントするのが原理である。以下，注意点を補足しながら，この測定法の特徴を列挙する。

検出感度の高いこと。これが第一の特徴である。この理由はイオンの計数（検出）効率の高いこととバックグラウンドの低いことである。

ただし，検出感度の高いことは，その裏返しとして，これまで問題とならなかった汚染源，たとえば，ガラス容器は使用を控える，希釈水は超高純度の水だけが利用できる等，従来よりも気を使う部分が多くなる。また，バックグラウンドは他の分析に比べると低いが，極低濃度を測定するときは思わぬ妨害（干渉と呼んでいる）に影響されることがある。

4桁程度の異なった濃度の混合物試料でも分析できる。つまり，同一試料で，或る元素は数 ppb 程度の濃度であり，他の元素は 1 万倍の 10ppm 程度の濃度であっても，同時に測定が可能である。これは試料中の多元素を同時分析するための必須の要件である。

ただし，目的とするおよその元素濃度を推測し，それぞれに適した検量線を作成する必要がある。また，海水等のように 極端に高濃度の元素が含まれる場合，装置の汚染や検出器の寿命を考え適当な希釈が必要であるが，希釈すると微量元素は検出しにくくなる。

金属元素及び非金属元素を含むほとんどすべての元素が検出できる。

ただし，水素，酸素等の水成分や，ヘリウム等の不活性ガス，及びプラスイオンになりにくい元素は測定できない。フッ素はマイナスイオンにはなり易いが，プラスイオンになりにくいいため検出が困難である。

得られた結果の解釈が容易である。イオンの重さによって分別し個数を数えているだけであるから，原理

は単純で、スペクトルの判定も比較的容易である。

ただし、アイソトープといて、同じ元素でも重さの異なる元素が存在し、お互いに重なり合って検出される場合や、分子イオンとなって検出される場合もあり、それらが妨害(干渉)することで解釈に注意を要する元素もある。

定性分析は数分、定量分析は元素数にもよるが、1時間程度の短時間で測定が終了する。

ただし、試料の調整および検量線標準試料の調整に時間がかかる。定性分析は文字通り「有るか無いか」の情報であり、濃度が数値で表示されるが、目安程度と考えられる。定性分析は濃度が高すぎる元素の再希釈するため、あるいは検量線を作製するため利用される。この装置での定量分析は検量線が非常に重要であり、測定の都度必ず作製する。最終精度は検量線に依存されるため、ブランク(超純水そのもの)を含め、3点ほどの既知濃度の標準液が必要であり、これを準備するのが煩雑である。

3. 試料処理法, 分析の注意点

試料が液体である場合は、そのまま分析用として使える。ただし、最高濃度の元素でも 10 ppm 程度となるように希釈する。その後で、定量目的元素のおよその量を見積もるため、定性分析を行い、検量線標準液の濃度を決める。

試料が固体の場合は水溶液とするため、完全に溶かす必要がある。この場合、通常は硝酸を使い、専用容器にて、3時間程度時間をかけて溶解する。その原液を 20ml 程度に希釈して分析する。

4. 分析例

1) 水道水の分析結果

水道水は Fe イオンや Ca イオンが含まれているといわれているが、実際の量は、地域に違いがあると思われる。次の結果は当分野における水道水の分析結果である(単位は ppm)。参考のため、括弧内に水道法²⁾に基づく水質基準(各数値以下)を記した。Na; 1.7(200) Mg; 3.1, Ca; 11 (Mg, Ca ; 300) Fe; 0.028 (0.3) Cu; 0.014 (1) Zn; 0.11 (1)。Mg と Ca の和は硬水、軟水を決める基準ともなっており、味覚とも関連する。

2) ビタミン B₁₂ による精度検定

ビタミン B₁₂ は 1 分子中に Co と P を 1 原子ずつ含んでおり、精度の検定として利用できる。B₁₂ を 1.5 ± 0.2mg 秤量して 50 ml の超純水に溶解した。さらに 20 倍希釈すると各元素濃度は計算上 Co; 66 ± 9 ppb, P; 35 ± 5

ppb となる。ICP-MS の測定結果はそれぞれ 60 ppb, 37 ppb となり、予想される誤差の範囲内で正しい結果が得られている。試料が微量の場合、最初の秤量誤差が全体の精度を決める場合がある。

3) 白米と玄米の含有微量元素

白米 4 粒 (0.075 g) および玄米 3 粒 (0.066 g) を固体試料溶解のため耐圧分解容器にとり、濃硝酸 1 cc を加え密封し、約 150 °C で 3 時間加熱した。冷却後完全に溶解していることを確認し超純水を加えて 20 ml とした。得られた結果と、参考としてデータ集からの数値³⁾とをいっしょに表 1 に示した。Cd については 0.4 ppm を超える場合は流通を禁じられている⁴⁾。

表 1 白米と玄米中の微量元素 (単位 ppm)

| | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Mo | Cd |
|------------|------|------|-----|------|------|------|-------|
| 白米 | 0.35 | 0.68 | 3.2 | 13 | 0.12 | 0.86 | 0.065 |
| 玄米 | 0.23 | 0.37 | 2.0 | 17 | 0.20 | 0.73 | 0.10 |
| 参考 (玄米) | 0.31 | 0.41 | 3.0 | 23.3 | 0.12 | 0.45 | 0.29 |

5. おわりに

ICP-MS 分析法は高感度であるため、微量しか得られない貴重な試料中に極微量に含まれる元素をも精度良く測定できる。また、多元素を同時に測定することが可能なため、迅速に多くの情報を得ることができる。

微量の元素が分析できるということは、いろいろな原因で混入してくるヨゴレの原因を取り除かなければいけないということになる。ガラス容器は避けるべきであり、水道水で洗浄した容器も使用できない。新品のプラスチック容器でも、事前に薄い硝酸液で漬け洗いの後、超高純度水で十分に洗浄し、使用するべきである。つまり、これらの污染源に細心の注意を払った上で作製した試料について、微量元素分析のデータが活用されるということである。

参考文献

- 1) 保母敏行 監修: 高純度化技術体系, 第 1 巻分析技術, 第 14 章 ICP 質量分析法, 535-585, フジ・テクノシステム, 東京, 1998
- 2) 厚労省令第 135 号; 19 年 11 月 14 日
- 3) 島津製作所, 分析計測事業部: 高周波プラズマ質量分析装置アプリケーションデータ集,
- 4) 太田久吉: カドミウム摂取の生体影響評価 - 耐用摂取量推定の試み -, 第 4 回北里大学農医連携シンポジウム, 情報: 農と環境と医療 34 号: 7-9, 2008