

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15607

研究課題名(和文) 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)における有機溶剤効果のメカニズム解明

研究課題名(英文) Study on the mechanism of carbon-induced signal enhancement in inductively coupled plasma mass spectrometry

研究代表者

有賀 智子(Tomoko, ARIGA)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：40784111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)において、有機溶剤分析の定量性を低下させる要因となっている、有機溶剤による特定の元素の信号増加(有機溶剤効果)がオキソ酸元素(As, Se, P, I)に特異的な現象であることを見出した。また、有機溶剤効果の代表元素としてヒ素(As)を選んで行った詳細な調査から、これまで不明な点が多かったAsの有機溶剤効果のメカニズムに関して以下のようなプロセスを示唆した：有機溶剤由来の炭素がプラズマ内における亜ヒ酸(オキソ酸)の分解を促進しヒ素酸化物イオン(AsO<sub>2</sub><sup>+</sup>)が増加した結果、AsO<sub>2</sub><sup>+</sup>の分解によって生じるAs<sup>+</sup>が増加し信号強度が増加した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機溶剤効果は、ICP-MSを用いた有機溶剤分析において精確な定量分析の妨げとなることから、抑制や補正が必要であるものの、その発生メカニズムについては未だ不明な点が多く有効な抑制・補正手法が確立されていないのが現状である。本研究は、研究対象をAsに限定して有機溶剤効果の具体的な発生メカニズムに関する知見を得たが、同様のメカニズムは他の増感元素(Se, P, I)でも推測されることから、本研究成果は有機溶剤効果発生のメカニズムに関して重要な情報を提供した。今後メカニズムの解明がさらに進むことで、有機溶剤効果の有効な抑制・補正手法の確立に繋がることが期待される。

研究成果の概要(英文)：This study revealed that significant carbon-induced signal enhancement is a phenomenon specific to elements existing as element-containing molecules (i.e., oxoacids) in the sample solutions (i.e., P, As, Se, and I). From the detailed investigation in which As was chosen as a representative element characterized by carbon-induced signal enhancement, the following pathway can be assumed as one mechanism of carbon-induced signal enhancement of As<sup>+</sup>: carbon which is derived from organic solvents enhances the formation of AsO<sub>2</sub><sup>+</sup> derived from the decomposition of As-containing molecules (i.e., arsenious acid). Consequently, the signal of As<sup>+</sup>, part of which is presumably derived from the dissociation of the AsO<sub>2</sub><sup>+</sup>, is enhanced.

研究分野：分析化学

キーワード：誘導結合プラズマ質量分析法 ICP-MS 炭素増感効果 マトリクス効果 有機溶剤 多原子イオン

## 1. 研究開始当初の背景

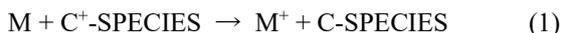
食品や工業製品の安全性に対する社会的な関心の高まりから医薬品や塗料等の製品や部材中の無機元素不純物の高度な管理が求められており、高感度かつ元素選択的な分析法である誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が汎用されている。従来、ICP-MS による微量元素分析では試料前処理として酸分解を行っていたが、この操作は煩雑であることに加えて熟練を要すること、さらに近年の管理要求の高まりを受けて検体数が増加していることから、有機溶剤による溶解・希釈のみの簡便な試料前処理が試みられている。しかしながら、ICP-MS を用いた微量元素分析において有機溶剤由来の炭素が引き起こす信号強度増加 (以下、有機溶剤効果とする) が精確な定量分析の妨げとなっており、抑制や補正の必要があった。本研究は、この有機溶剤効果の

**1. 詳細：どの元素でどの程度の信号強度増加が起きるのか？**

**2. メカニズム：どのようなメカニズムで引き起こされるのか？**

を研究の対象とした。

1. 有機溶剤効果の詳細に関する研究として、これまで複数の元素を対象として有機溶剤による信号強度の増加傾向、あるいは増加の程度について調べられてきたが、これらの先行研究では有機溶剤による信号強度変化をプラズマ内の特定の位置で比較していた (P. Allain, *et al. Anal. Chem.* (1991) **63**, 1497-1498 等)。しかしながら、申請者が事前に行った検証では、有機溶剤によってプラズマ内の信号分布が顕著に変化していたことから、サンプリング位置を固定した従来の定点的な評価では有機溶剤効果を正しく評価できていない可能性が高いことが示された。また 2. 有機溶剤効果発生のメカニズムに関しては、これまで主に二つの説が提唱されている。一つ目は以下の式 1 で示したように、炭素イオン種 (C<sup>+</sup>-SPECIES) から分析対象元素 (以下、M とする) へ電荷移動が起こり M のイオン化が促進するというものである (以下、電荷移動説とする)。この説に従えば、第一イオン化エネルギー (以下、IE とする) が大きくイオン化しにくい元素ほど有機溶剤効果の影響を受けやすいことになる。



二つ目は以下の式 2 で示したように、炭素が対象元素の酸化物 MO を還元することによって M の原子化が促進するというものである (以下、酸化物還元説とする)。この説に従えば、酸化物の結合解離エネルギー (以下、BDE とする) が大きく酸化物が解離しにくい元素ほど有機溶剤効果の影響を受けやすいことになる。



これらの仮説はプラズマ内での M の原子化、及びイオン化の過程に有機溶剤が与える効果を議論するものであった。しかしながら、対象元素の原子線を測定する手法である ICP 発光分光分析法でも有機溶剤効果が観察されること (Grindlay, G. *et al.* (2013) *Spectrochim. Acta, Part B.* **86**, 42-29)、MO の結合エネルギーの大小と有機溶剤効果の有無の間に相関関係が見られないこと (Nakazawa, T *et al.* (2014) *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 1299-1305) 等これらの仮説では説明できない点があり仮説の検証は充分でなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機溶剤効果の有効な抑制・補正手法の確立を目指して、有機溶剤効果の **1. 詳細**ならびに **2. メカニズム**を解明することを目的とする。具体的には、1. 有機溶剤効果の詳細を明らかにするための試みとして、ICP-MS 分析において有機溶剤が引き起こすプラズマ内信号分布変化を考慮した有機溶剤効果の評価手法の確立を行うとともに、2. 有機溶剤効果のメカニズムに関して新たな知見を得るための試みとして、増感元素としてヒ素 (As) に着目し、安定同位体酸素 18 (<sup>18</sup>O) で標識した亜ヒ酸を利用して、プラズマ内でのヒ素酸化物イオン (AsO<sup>+</sup>) の生成過程とその過程に有機溶剤が与える影響を調べた。

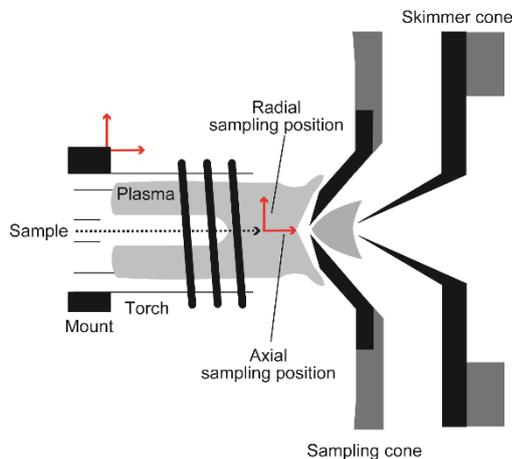


図 1 信号強度分布図の作成方法

(T. Ariga, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* (2019) **34**, 1865 より引用)

### 3. 研究の方法

#### (1) 有機溶剤効果の詳細

有機溶剤としてイソプロパノール (IPA) を選択し、26 元素 (B, Na, Mg, Al, P, S, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, I, Ba, La, Ce, W, Pb) の単元素溶液に 5 % (v/v) IPA を添加した場合、しなかった場合のそれぞれについて ICP-MS (7700cs、アジレント・テクノロジー(株)) で分析した。 $^{11}\text{B}^+$ ,  $^{23}\text{Na}^+$ ,  $^{24}\text{Mg}^+$ ,  $^{27}\text{Al}^+$ ,  $^{31}\text{P}^+$ ,  $^{34}\text{S}^+$ ,  $^{53}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$ ,  $^{60}\text{Ni}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{66}\text{Zn}^+$ ,  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{78}\text{Se}^+$ ,  $^{85}\text{Rb}^+$ ,  $^{88}\text{Sr}^+$ ,  $^{96}\text{Mo}^+$ ,  $^{107}\text{Ag}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{127}\text{I}^+$ ,  $^{137}\text{Ba}^+$ ,  $^{139}\text{La}^+$ ,  $^{140}\text{Ce}^+$ ,  $^{182}\text{W}^+$ ,  $^{208}\text{Pb}^+$ の各イオンについて、プラズマ内の一定の範囲内においてイオンサンプリングし信号強度分布図を作成した (図 1)。

#### (2) 有機溶剤効果のメカニズム

安定同位体  $^{18}\text{O}$  標識の三酸化二ヒ素 ( $\text{As}_2^{18}\text{O}_3$ ) 粉末を  $^{18}\text{O}$  標識の水を含む塩酸 (35~37%、ISOTEC) で溶解した後に  $^{18}\text{O}$  標識の水 (ISOTEC) で適宜希釈し、 $^{18}\text{O}$  標識の亜ヒ酸水溶液 ( $\text{H}_3\text{As}^{18}\text{O}_3$ ) を調製した。各水溶液に 5 % (v/v) IPA を添加した場合、しない場合のそれぞれについて ICP-MS で分析し、 $\text{As}^{16}\text{O}^+$ 、 $\text{As}^{18}\text{O}^+$ それぞれのプラズマ内軸方向 (Axial 方向) の信号強度変化を示すプロファイル図を作成した。

### 4. 研究成果

#### (1) 有機溶剤効果の詳細

##### ①有機溶剤による信号強度分布の変化

5 % (v/v) IPA を添加した元素溶液と添加しなかった元素溶液のプラズマ内進行強度分布図の比較から、IPA は特にプラズマ内の軸方向の信号強度分布を大きく変化させることが示された (T. Ariga, et al., *J. Anal. At. Spectrom.* (2019) **34**, 1865)。このことから有機溶剤効果の評価を行う際には、従来行われてきたプラズマ内の定点における信号強度の比較では不十分であり、信号分布の変化を考慮した評価が必要であることが示された。

##### ②増感係数

そこで本研究では、新たな評価手法として軸方向の分布変化を考慮した有機溶剤効果の評価指標として増感係数 ( $EF_{\text{sum}}$ ) を以下の式で定義した。

$$EF_{\text{sum}} = S_{\text{+IPA}}/S_{\text{-IPA}}$$

ここで、 $S_{\text{+IPA}}$  および  $S_{\text{-IPA}}$  は 5 % (v/v) IPA を添加した場合としない場合それぞれの、軸方向のサンプリング位置が 4~15 mm における信号強度の合計値を示す。図 2 に合計 26 元素の増感係数と  $IE$ 、 $BDE$  の相関関係を示した。P、As、Se、I において 2.5~4.5 前後の大きな増感係数が観察され、顕著な有機溶剤効果が発生していた。有機溶剤効果の発生メカニズムとして、これまで電荷移動説あるいは酸化物還元説が提唱されてきたが、これらのメカニズムが支配的であるとすれば  $IE$  あるいは  $BDE$  と増感係数  $EF_{\text{sum}}$  の間に正の相関が見られるはずであった。しかし、本研究の結果からは  $EF_{\text{sum}}$  と  $IE$  あるいは  $BDE$  の間に明確な関係は見られなかった。 $EF_{\text{sum}}$  が大きい元素 (P、As、Se、I) の  $IE$  値は共通して高かったものの、Zn や Cd のように  $IE$  が高くても  $EF_{\text{sum}}$  値がそれほど大きくない元素も存在していた。以上の結果から、有機溶剤効果発生メカニズムを従来説だけで十分に説明することは困難であることが示された。また、P、As、Se、I 等  $EF_{\text{sum}}$  が大きい元素は元素溶液中でオキソ酸 ( $\text{PO}(\text{OH})_3$ 、 $\text{As}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SeO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{IO}_2(\text{OH})$ ) として

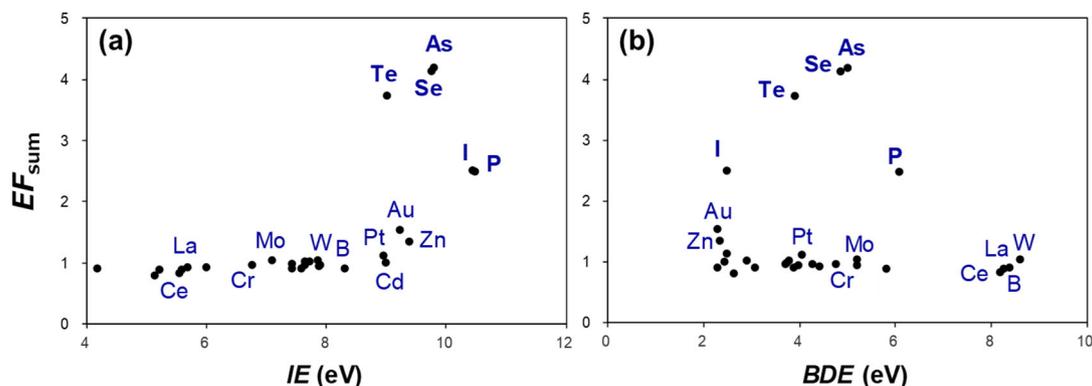


図 2 増感係数とイオン化エネルギー、酸化物の結合解離エネルギーの相関関係 (T. Ariga, et al., *J. Anal. At. Spectrom.* (2019) **34**, 1865 を元に改変)

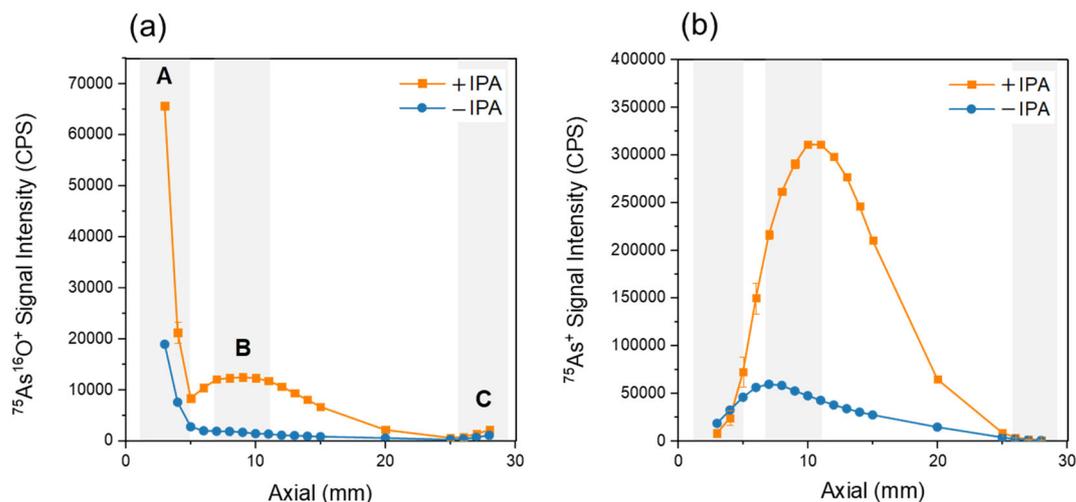


図3  $\text{AsO}^+$ と $\text{As}^+$ の信号強度プロファイル図  
(T. Ariga, *et al.*, *BCSJ*, *in press* より引用)

存在するという共通点があったことから、有機溶剤効果の発生には元素の化学形態が重要な要因となっていることが示唆された。

## (2) 有機溶剤効果のメカニズム

### ① 酸化物イオンの信号強度プロファイル図

次に、顕著な有機溶剤効果が観察された3元素(P, As, Se)の酸化物イオン( $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ )の信号強度に5% (v/v) IPAが与える影響に着目し、これらの酸化物イオンの信号強度プロファイル図を作成してIPAの有無で比較した。比較のため、有機溶剤効果が観察されなかった2元素(Ce, La)に関しても $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ の信号強度プロファイル図を作成した。

図3aに $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ の信号強度プロファイル図を示した。IPAを添加した時、 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ の信号強度には3つのピークが存在していた。各ピークをピークA、B、Cと呼ぶ。ピークAとBの信号強度は5% (v/v) IPAによって顕著に増大していた。このピークAとBの増大は $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ の信号強度プロファイル図においても同様に観察された。一方、 $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ においてはピークA、Bの信号強度は向上せず、むしろ減少していた(T. Ariga, *et al.*, *BCSJ*, *in press*)。

以上の結果から、IPAによってピークA、Bにおける酸化物イオンの信号強度が増加する現象は、顕著な有機溶剤効果が起きる元素に特有であることが示された。このことは、有機溶剤効果のメカニズム解明には、ピークA、Bの位置に局在する酸化物イオンの生成過程と、その過程にIPAが及ぼす影響を調べるのが重要であることを示している。そこで本研究では次のステップとして、有機溶剤効果の代表的な元素としてAsを選び、 $^{18}\text{O}$ で標識した $\text{H}_3\text{As}^{18}\text{O}_3$ 水溶液を用いて $\text{AsO}^+$ の生成過程とその過程にIPAが与える影響を調べた。

### ② $\text{H}_3\text{As}^{18}\text{O}_3$ 水溶液を用いた $\text{AsO}^+$ 生成過程の調査

5% (v/v) IPA添加した場合と添加しなかった場合の $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ と $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ の軸方向の信号強度プロファイルを図4に示した。網掛け部分は、図3aに示した $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ の信号強度のピークA、B、Cの位置にそれぞれ対応する。図4bおよび4cは、それぞれIPAを添加した場合と添加しない場合の信号強度プロファイルを図4aから抜粋して示したものである。プラズマ内における各ピークの局在位置は異なることから、ピークA、B、Cにおける $\text{AsO}^+$ の生成過程は異なると考えられ、それぞれ以下のような過程で生成していることが推測された。

#### 【ピークA】

$\text{H}_3\text{As}^{18}\text{O}_3$ 溶液に由来する $^{18}\text{O}$ からなる酸化物イオン $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ が支配的であり、ガス由来の $^{16}\text{O}$ からなる酸化物イオン $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ は無視できるほど小さい。また、ピークAの領域は $^{75}\text{As}^+$ の信号強度がピークBよりもかなり低い領域である(図3b)。これらの結果は、ピークAの $\text{AsO}^+$ が $\text{As}^+$ と酸素の再結合(式3)によって生成するのではなく、 $\text{H}_3\text{As}^{18}\text{O}_3$ 試料溶液の分解(式4)から直接生成することを示唆している。ピークAの $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ の信号強度は、IPAを5% (v/v) 添加することで顕著に増加した。同様の傾向は、PやSeの酸化物イオンのピークAにも見られる(T. Ariga, *et al.*, *BCSJ*, *in press*)。これらの結果は、5% (v/v) IPAが試料溶液の分解による酸化物イオンの生

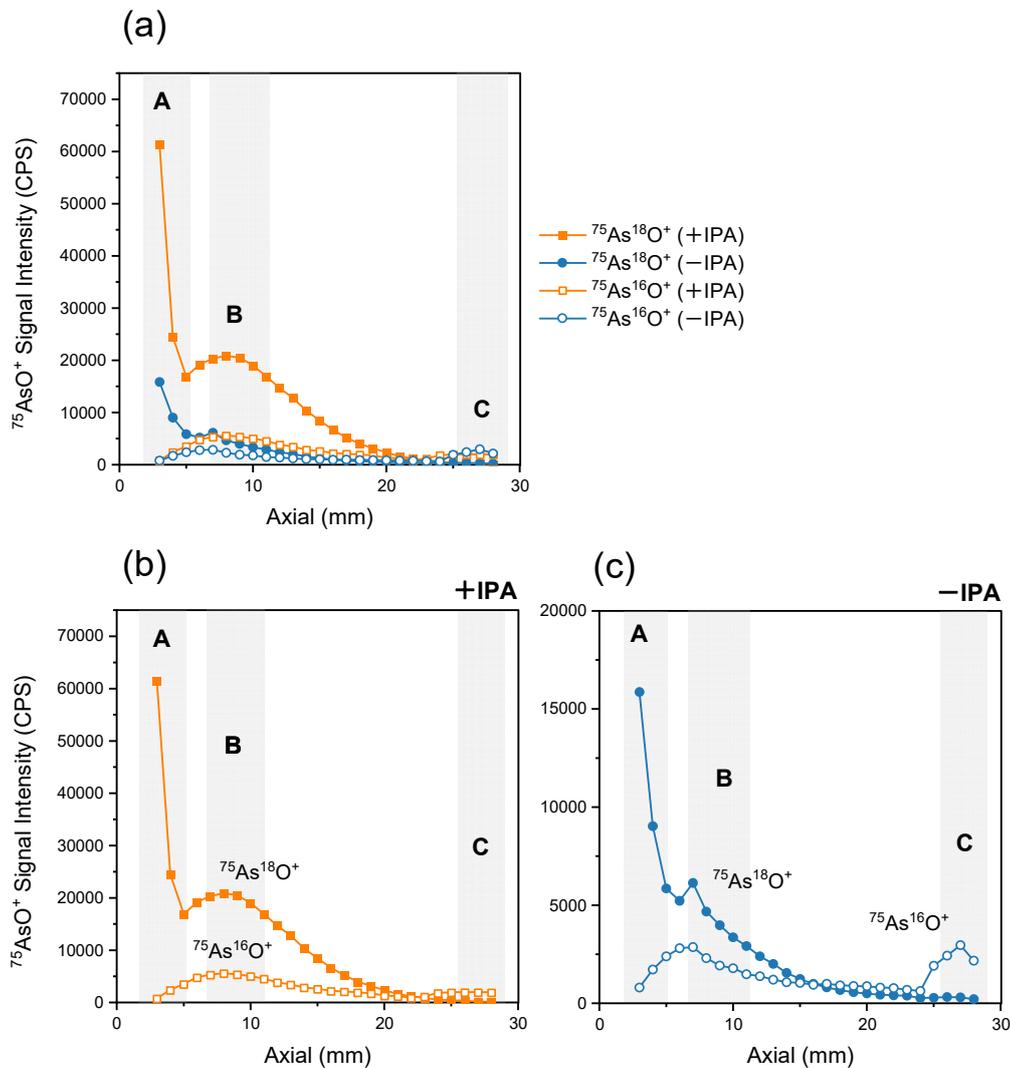
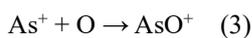


図 4  $As^{16}O^+$ 、 $As^{18}O^+$ の信号強度プロファイル図  
(T. Ariga, *et al.*, *BCSJ*, *in press* より引用)

成を促進する可能性があることを示唆している。



### 【ピーク B】

ピーク A と比較して、 $^{75}As^{18}O^+$ の信号強度が減少し、 $^{75}As^{16}O^+$ の信号強度が増加していた。これらの結果から、ピーク B の  $AsO^+$ は、式 3、すなわち  $As^+$ と  $H_3As^{18}O_3$  サンプル溶液に由来する  $^{18}O$  またはガスに由来する  $^{16}O$  との間の再結合によって形成されたと考えられる。ピーク B の信号強度は 5 % (v/v) の IPA によって著しく向上したが、これは炭素によって  $As^+$ が増加し、結果的に  $As^+$ と酸素との再結合の機会が拡大したことと起因すると考えられる。

### 【ピーク C】

$^{75}As^{18}O^+$ の信号はごくわずかであったが、 $^{75}As^{16}O^+$ の信号はピーク B と同程度であった。ピーク C の  $^{75}As^{16}O^+$ は、 $As^+$ と大気ガス由来の  $^{16}O$  との再結合(式 3)によって形成されたと考えられる。

### (3) 本研究のまとめ

以上の結果から、有機溶剤効果のメカニズムとして以下が推定された：有機溶剤由来の炭素がプラズマ内における亜ヒ酸の分解を促進し  $AsO^+$ が増加した結果、 $AsO^+$ の分解によって生じる  $As^+$ が増加し、結果的に  $As^+$ の有機溶剤効果が引き起こされた。以上の結果は研究対象を As に限定したものであるが、同様のメカニズムは他の増感元素 (Se、P、I) でも推測されることから、本研究成果は有機溶剤効果発生の全般的なメカニズムに関して非常に重要な情報を提供したと言える。今後メカニズムの解明がさらに進むことで、有機溶剤効果の有効な抑制・補正手法の確立に繋がることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoko ARIGA, Yanbei ZHU, Kazumi INAGAKI	4. 巻 34
2. 論文標題 Study on carbon-induced signal enhancement in inductively coupled plasma mass spectrometry: an approach from the spatial distribution of analyte signal intensities	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1865 ~ 1874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9JA00152B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoko ARIGA, Yanbei ZHU, Kazumi INAGAKI	4. 巻 in press
2. 論文標題 Study on the formation process of oxide ion and the influence of carbon matrix in inductively coupled plasma mass spectrometry using 180-labeled arsenous acid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 有賀智子, 朱彦北, 稲垣和三
2. 発表標題 プラズマ内の酸化物イオン分布計測に基づいたICP-MSにおける炭素増感効果の基礎的研究
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有賀智子, 朱彦北, 稲垣和三
2. 発表標題 プラズマ内の酸化物イオン分布計測に基づいたICP-MSにおける炭素増感効果の基礎的研究
3. 学会等名 日本分析化学会 第69回年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	朱彦北  (Yanbei ZHU)		
研究協力者	稲垣和三  (Kazumi INAGAKI)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------