

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550095

研究課題名（和文）ICPプラズマ分析における分析感度の化学形態依存性機構の解明と環境分析への適用

研究課題名（英文）Evaluation of analytical sensitivity on ICP analysis and application for environmental analysis

研究代表者

成川 知弘（NARUKAWA TOMOHIRO）

独立行政法人産業技術総合研究所・計測標準研究部門・研究員

研究者番号：10265473

研究成果の概要（和文）：As 化合物、例えば As(III)、As(V) および有機ヒ素合成物や Se 化合物 [Se(IV) と Se(VI)] のような化学形態が異なる化学種を誘導結合プラズマ分析法で分析した場合、As(V) が As(III) よりも感度が高く観測されることを発見した。これは同様な 2 つの酸化物をもつ Se(IV) と Se(VI) では認められない現象であった。そこで、As(V) と As(III) の感度差の機構について検討を行った結果、プラズマ内で生成される As の水素付加体の生成率の違いによって起こることを世界で始めて明らかにした。我々はこの現象を Incoherent Molecular Formation (IMF) 効果と定義した。そして、IMF 効果を抑制する方法について検討を行い、影響を抑制する技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：When the As species such as As(III), As(V), organoarsenic compounds and Se species [Se(IV) and Se(VI)] are measured with inductively coupled plasma spectrometry, As(V) is found to be more sensitive than As(III), although Se(IV) and Se(VI) show the same sensitivity. The mechanism of the sensitivity difference between As(V) and As(III) was investigated using ICP-MS, and it was elucidated that the formation rates of hydride polyatomic species of As were definitively different between As(V) and As(III) in plasma. The formation rates of polyatomic species depend on the oxidation state of atoms even in plasma, and we proposed the phenomena as the Incoherent Molecular Formation (IMF) effect. And, the mechanisms of IMF effect were investigated and the technique to remove the influence on a determination was discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 2010年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 2011年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：環境分析

1. 研究開始当初の背景
誘導結合プラズマ (ICP プラズマ) 分析法は

理論上、分析感度は元素（イオン化ポテンシャル、質量、測定波長など）に依存し、通常

の試料となる溶液内で存在している化学形態（イオンの状態、配位子、錯体など）までには依存しないと考えられてきた。しかし、約 10 年間に渡る基礎研究の積み重ねから、ひ素分析では試料中で存在する酸化数や化学形態に依存する分析感度差があることを見出した。しかし、機構については不明確であり、抜本的な解決には至っていなかった。環境科学、食品科学、安全科学などのすべての分野で基本となる微量元素の精確な分析手法の確立では、化学形態に依存する分析感度と挙動を明確に把握する必要があり、分析感度の化学形態依存性について、機構の解明を急務に行うと共に環境試料分析における影響を把握する必要があった。

2. 研究の目的

現在最も有用な微量元素の分析方法である ICP 質量分析法 (ICP-MS) は、その励起源にプラズマを用いている。5000 K 程度の高温のプラズマに導入された試料中の物質は、周りの分子種を剥ぎ取られてバラバラになり、各原子の状態になった後にイオン化される。この様な条件では、最終的に元素は個々になるため元素の酸化数や元々存在している化合物での存在状態は無視でき、化学形態は分析結果に影響しないと考えられてきた。しかし、我々はひ素の酸化数が異なる As(III) と As(V) の分析において分析感度差があることを始めて発表した。本来、前記した様に、装置の原理からは、この様な現象が起こることはないと考えられていたため、酸化数に依存する分析感度差の挙動には疑問を持つ声もあった。これには、これまでその原因や機構に関して一切の解明はなく、実験の現象論に留まるだけで改善策も提案されていない問題があった。本実験では、化学形態に依存する分析感度差が疑われる元素について、分析感度差の有無を明確にすると同時に、その機構解明と抑制方法について検討することを主な目的とした。

3. 研究の方法

(1) 化学形態に依存する分析感度差の議論が明確になり難い理由は、元素の化学形態と濃度を保証するものがないため、分析感度差を認めた場合にも、試薬純度の問題や溶液の調製誤差、または実際に起こっている現象なのかを区別する術がないことである。そこで、出発原料が同じ溶液から As(III) および As(V) を調製し、さらに高純度ひ素化合物か

ら測定溶液を調製した。As(III) と As(V) では酸化数に依存する挙動、異なるひ素化合物では存在形態、炭素の影響および無機化合物と有機化合物の分析感度依存性を把握できる。調製した各溶液は、ICP-MS、高分解能 ICP 質量分析法 (ICP-SF-MS) および ICP 発光分光分析法 (ICP-OES) における分析挙動を詳細に検討する。これら 3 種の ICP の装置は、励起源は同じ ICP であるが、検出原理が異なるため、分析感度差が観測された際にどこに依存しているかを把握できる。さらに、測定原理が異なる複数の分析方法 (例えば電気加熱式原子吸光分析法) を用いることで、分析挙動の比較、濃度依存と装置依存の要因に別けた現象論の解明を行う。

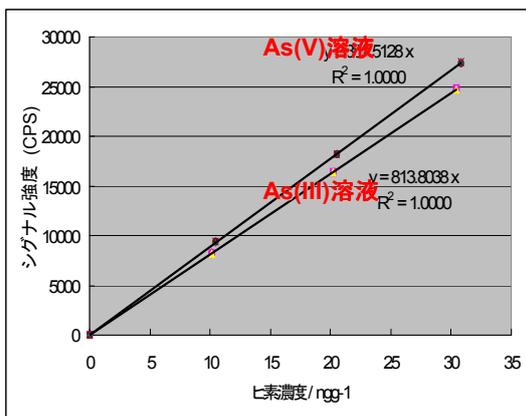
(2) 実際に分析感度差が起こっている可能性がある ICP プラズマ分析における As 化合物について、同一濃度の As(III) と As(V) 溶液を用い、ICP プラズマ分析装置における①試料導入部、②プラズマインターフェイス、③インターフェイス-検出器の大別した 3 箇所を個別に制御することで、分析感度差が起こる場所と機構の解明に取り組む。

(3) 機構の解明は、抑制方法などを判断することにもつながるため、抑制方法の検討と実際の環境試料への適用し、有用性などを検討する。

4. 研究成果

(1) 無機ひ素化合物には SI トレーサビリティが確保されているひ素標準液 (JCSS 標準液) を用いた。この標準液中の As の化学形態は原料物質から考えて As(III) であるため、これを酸化することで As(V) を得た。また、ひ素化合物であるモノメチルアルソン酸 (MMAA)、ジメチルアルシン酸 (DMAA)、トリメチルアルシンオキシド (TMAO)、ヨウ化テトラメチルアルソニウム (TeMA)、アルセノベタイン (AsB) およびアルセノコリンブロマイド (AsC) は、高純度試薬を入手し、試薬の純度評価を行う事で As 濃度の決定をした。ひ素化合物の試薬純度評価では、元素分析により炭素、水素、酸素、塩素、臭素、よう素含有量および TG-DTA による含水量を測定した。また、試薬から調製した溶液中のひ素を ICP 発光分光分析法で分析し、さらに高速液体クロマトグラフィー-ICP 質量分析法による不純物ひ素化合物を分析した。得られた全ての結果から、各ひ素化合物の分子量およびひ素の原子量と比較した結果、試薬純度は 99.8%~101.2%であった。各試薬は、

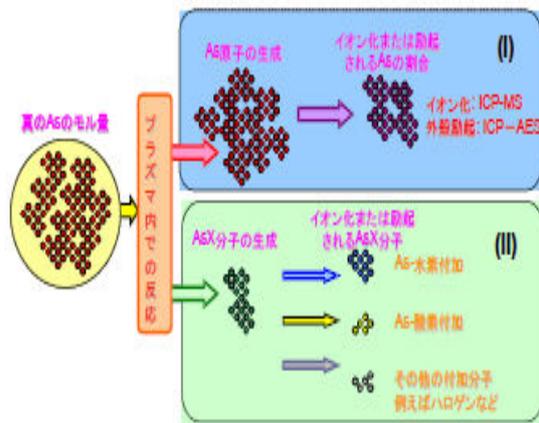
化合物によって吸湿性が大きく異なり、純度評価を行う際の誤差要因であった。また、分析感度差を生じる可能性があるひ素の分析結果を考慮しても、その他の構成元素は各化合物の分子式における理論量に一致した。つまり純度評価の最大誤差要因は含水分率と考えられた。よって、水分補正をより厳密に行った各試薬から質量比混合法によって各ひ素化合物の基準液となる 1000 mg/kg (ひ素として) 溶液を調製した。これらの溶液を JCSS 標準液を用いた複数の分析法によるひ素分析を行い、SI トレサブルなひ素化合物の基準液濃度を決定した。そして、As(III)、As(V)、MMAA、DMAA、TMAO、TeMA、AsB および AsC について、ICP プラズマ分析におけるひ素の分析感度および挙動を検討した。その結果、ICP プラズマ分析においては、As(III)のみに分析感度差が生じる可能性があることが分かった。有機化合物である MMAA、DMAA、TMAO、TeMA、AsB および AsC では、分析条件によっては構造内含まれる炭素の影響によって分析挙動が異なる可能性も示唆されたが、これは共存物の影響であり、ひ素の化学形態に依存する分析感度差とは区別して議論した。また、各化合物のひ素濃度を測定したことにより、実分析における SI トレサブルなひ素の化学形態分析が可能となった。



(2) 無機ひ素化合物である As(III) および As(V) において、ICP プラズマ分析の際に観測される分析感度差の機構を検討した。この現象については、Incoherent molecular formation (IMF) 効果が発現していることを明確にしているが、さらに詳細な要因と挙動を検討することで、IMF 効果が起こる原因

を特定した。
 ①試料導入部では、ネブライザーからトーチまでの距離をガラス管の長さを変化させることで、試料輸送依存性を検討した。また、その導入部の温度変化されることで導入効率を検討した。
 ②プラズマ-インターフェイスでは、プラズマ温度 (RF 出力)、サンプリング位置などを変化させることで影響を検討した。
 ③インターフェイス-検出器では、セルガスの影響、検出器がことなる ICP-MS、ICP-SF-MS および ICP-OES を用いることで、挙動の違いを観測した。
 その結果、As(III) と As(V) の分析感度差を引き起こす要因は、装置における試料導入部と ICP プラズマ内の 2 つの要因に大別されることが明らかとなった。また同時に検出器に依存しないことが分かった。
 試料導入部では、試料溶液がネブライザーによってミスト化された後の輸送効率に依存する現象であり、As(V) の分析感度はネブライザーからトーチまでの距離に依存しないのに対し、As(III) は距離が長くなるに従って、感度が低下した。つまり、装置構成によってその距離が長くなる場合、As(III) のみの輸送効率が低下し、感度が低下するために As(III) と As(V) で分析感度差が生じる。またこの減少は輸送部の加熱などによっても低減されない現象であった。
 ICP プラズマ内では、プラズマのサンプリング位置によって挙動が異なった。サンプリング位置が浅い場所では As(V) の感度が As(III) よりも高いのに対し、サンプリング位置が深くなると感度は逆転し、As(III) の方が高い感度を示した。つまり、これらの現象はプラズマの温度分布に依存していると考えられた。
 さらに、プラズマ温度にも依存するが、プラズマ内で起こる $AsHx^+$ 分子の分子種形成率の違いが原因であることをはじめて解明した。同時に、プラズマ内で生成した $AsHx^+$ 分子の生成量の違いによる分析感度差は、セルガスにメタンを用いるリアクションセルによって抑制できることを明らかにした。
 しかしながら、実分析と汎用性を考慮した場合、 $AsHx^+$ 分子による分析感度差の抑制にはリアクションセルが必要となるため、リアクションセルを搭載する装置でしか効果が得られない。そこで、装置に依存しないでこれらの効果を得るため、試料溶液内に干渉抑制剤 (マス킹剤) を添加する方法を試みた。そして、これらの抑制方法として、パラジウム

ムまたは臭化水素などを試料溶液に抑制剤として添加する方法を確立した。



環境中にはひ素と同様に酸化数が異なる状態で存在する元素が多数ある。そこで、ひ素と同様に 2 つの酸化数を有するセレン [Se(IV)および Se(VI)] とクロム [Cr(III)と Cr(VI)] についてもひ素と同様な検討を行い、セレンおよびクロムでは、IMF 効果が起こらないことを確認した。すなわち、セレンおよびクロムを ICP プラズマ分析法によって分析する際には、酸化数に依存する分析感度差がないことを明らかにした。

(3) 環境分析においてリスク評価を正しく行うには、前処理を含めた妥当性の確認と分析の正確さが必要である。そこで、我が国の主要農産物であり主食となる米について、前処理法を含むひ素化合物の分析法の確立を行った。さらに、分析において精確分析を行うためには、一次標準測定法となる同位体希釈分析が重要となる。そこで、先に濃度決定したひ素化合物溶液を基準に同位体ラベル化したひ素化合物を合成および調製し、濃度の決定を行いた。そして、生物系試料中の AsB の測定において、同位体希釈-LC-MS/MS による分析を行い、実試料への適用とその妥当性を検討した。その結果、いずれも良好な結果であり、ひ素およびひ素化合物のより精確な分析方法が確立された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

①成川知弘、千葉光一、黒岩貴芳、Differences in sensitivity between As(III) and As(V) measured by inductively coupled plasma spectrometry and the factors affecting the incoherent molecular formation (IMF) effect in the plasma, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 査読有、Vol. 25、2010、pp. 1682-1687.
DOI:なし

②成川知弘、千葉光一、Heat-assisted aqueous extraction of rice flour for arsenic speciation analysis, Journal of agricultural and food chemistry, 査読有、Vol. 58、2010、pp. 8183-8188.
DOI:なし

[学会発表] (計 3 件)

①成川知弘、千葉光一、黒岩貴芳、Analytical sensitivity difference depending on chemical species of arsenic species, IUPAC international congress on analytical sciences 2011、2011年5月25日、京都府国立京都国際会館。

②黒岩貴芳、成川知弘、千葉光一、HPLC-ICP-MS and species-specific isotope dilution LC-MS for DMAA and arsenosugar speciation in biological samples、Pacifichem2010、2010年12月18日、アメリカ・ハワイ州。

③黒岩貴芳、HPLC-ICP-MS および同位体希釈 LC-MS によるヒ素スペシエーションと認証標準物質開発、第15回ヒ素シンポジウム、2009年11月28日、大阪市立大学(大阪)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

成川 知弘 (TOMOHIRO NARUKAWA)
独立行政法人 産業技術総合研究所・計測標準研究部門・主任研究員
研究者番号：10265473

(2) 研究分担者

黒岩 貴芳 (TAKAYOSHI KUROIWA)
独立行政法人 産業技術総合研究所・計測標準研究部門・研究室付
研究者番号：60356946

(3)研究分担者

千葉 光一 (KOICHI CHIBA)

独立行政法人 産業技術総合研究所・計量
標準管理センター・センター長

研究者番号：20281066