

ナノ量分析における固体試料分解法の検討

秋山 和子, 蟻川 芳子
日本女子大学大学院理学研究科
物質・生物機能科学専攻

(2004年12月17日受理)

要 旨 化学分析あるいは機器分析において、信頼性の高い分析値を得るためには、前処理から測定にいたる一連の操作が完全に行われる必要がある。分析試料が水溶液以外の多くは固体試料であり、水に難溶解性であれば、酸あるいは混酸を用いて室温で処理するか加熱処理し、または塩基性あるいは酸性融剤を用いて融解し、水に溶解した後に分離・測定などの操作を行うことが通例である。

本研究では、溶液試料中微量元素を高感度分析法として普及しつつある ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) による測定に先立つ前処理として、石炭試料の分解に酸素高压燃焼法、マイクロ波分解法の検討を行い、Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Ni, Se の 10 元素の定量を行った。これらの分解法は、特殊な装置を用いるものの迅速で簡便に効率よく試料の前処理を行うことができた。また、密閉系で行うため、分析目的元素の損失も抑えられるため、ナノ量分析の前処理法として有効だといえる。試料の分解法の信頼性を確かめるために、石炭標準試料 NIST1632c Coal (bitumas) を用いて、定量結果を評価した。その結果、酸素高压燃焼法では 5 元素、マイクロ波分解法では 10 元素の測定に適した分解条件を決定することができた。

キーワード：ナノ量分析, 誘導結合プラズマ質量分析, 石炭, 微量元素, 酸素高压燃焼法, マイクロ波分解法

1. はじめに

“ナノテクノロジー”という言葉が広く使われるようになってから、様々な分野における研究開発も微小化へと進んでいる。分析・環境化学の分野においても、限りなく微量の試料を用いて、微小濃度の検出・定量することが要求されている。とくに環境評価は、環境物質の正確な分析値に基づいて行われなければならない、試料 1 グラム中にナノグラム (10^{-9} g) 量、あるいはそれ以下のレベルで存在する物質の量を正確に定量することが要求されることもしばしばである。そのため測定機器は非常に目覚ましい進歩を遂げているにもかかわらず、最新の分析機器を用いて固体試料中の目的元素を定量しようとする場合、依然として残る最大の難点は固体試料を分析に適した液体試料に変換する段階である。このためには従来から試料あるいは定量目的元素に応じた分解方法が用いられてきた。試料には無機物と有機物があり、有機物試料では目的元素の損失が起らないような操作に

よって、あらかじめ有機物を分解することが大切である。有機物を加熱灰化した場合、試料中の無機質がしばしば難溶解性酸化物になるので、微量分析の場合は特に注意すべきである。難溶解性物質の分解には酸による分解、酸蒸気による分解、融解による分解が用いられてきたが、いずれの方法も分解にかかる時間がかなり長いことが一般的である¹⁾。

酸素高压燃焼法は、可燃性の固体や液体試料を酸素燃焼ポンプ中の酸素高压条件下で完全に燃焼させ、燃焼生成物を吸収液に溶解させ、成分を逃がすことなく回収する優れた試料分解法として、有機物中の硫黄、ハロゲン、セレン²⁾、ヒ素³⁾などの定量に推奨されている⁴⁾。また、マイクロ波分解法は従来の外部加熱法による試料分解とは異なって、被加熱物自体が発熱体となり、物質の内部から加熱されるので、非常に効率のよい試料分解法である。分解液が加熱され、試料中の有機物は酸化分解し、金属元素はイオンとなって溶解する。更にマイクロ波によって溶液全体が激しく混合されるので、試料の分解は一層促進される⁵⁾。

本研究では有機物をマトリックスとする石炭標準試料

を微量用いて、上記の酸素高圧燃焼法およびマイクロ波分解法により分解し、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) にて測定したところ、試料中の多元素において同時に精度よく定量でき、保証値ともよく一致した。これにより、ナノグラム量の元素が、試料から完全に抽出されていることが裏付けられ、両分解法の妥当性が明確となった。分析目的元素は、アメリカ環境保護局 (Environmental Protection Agency) が健康被害を引き起こす可能性がある化学物質 (Hazardous Air Pollutants) として指定した化合物に含まれる Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Ni, Se の 10 元素である⁶⁾。

2. 実験

2.1 試薬

アンチモン標準溶液：原子吸光用標準溶液を (1000 ppm (mg kg⁻¹): 和光純薬工業製) を 5 % HNO₃- 1 % H₂O₂ で希釈して用いた。以下 As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Ni, Se についても同様である。

硝酸：電子工業用硝酸 70 % (和光純薬工業製 d=1.42)

過酸化水素：有害金属測定用過酸化水素 30 % (和光純薬工業製)

本実験に使用した石炭標準試料は、National Institute of Standard and Technology (NIST) から供された NIST 1632c (bitumas) である。

2.2 装置

試料の分解には、Parr Instrument Co 製 Parr1108 酸素燃焼ボンブ、Hansen & Co., LTD 製 MCS-950 密閉型マイクロウェーブ湿式分解装置を用いた。また試料の測定は、横河アナリティカルシステムズ製 Agilent 7500 四重極誘導結合質量分析装置 (ICP-MS) を用いて行った。それぞれの装置条件は、Table 1 に示すとおりである。

2.3 定量操作

Parr 酸素燃焼ボンブに、あらかじめ吸収液として 5 ml の 5 % HNO₃- 1 % H₂O₂ を入れておく。燃焼カプセルに、

精秤した試料 300 mg と助燃剤としてのでんぷん 600 mg を入れ、ポンプヘッドにセットし、フューズワイヤーを取り付けた後、本体にヘッドをのせて固定する。酸素を 3MPa に満たし、点火装置を接続した後、ポンプを水槽に沈めて点火する。試料は約 0.5 秒で燃焼するが、30 分後ポンプを水槽から取り出し、中の酸素をゆっくりと抜いた後、ヘッドからはずす。ポンプ本体とポンプヘッドの内側および燃焼カプセルを 5 % HNO₃- 1 % H₂O₂ で洗い流し、洗浄液を自然汙過によりピーカーに回収する。汉液を 50 ml メスフラスコに移し、5 % HNO₃- 1 % H₂O₂ で定容にし、ICP-MS 測定用の試料溶液とする。

密閉分解容器に、精秤した試料 100 mg を入れ、5 ml の 70 % HNO₃ と 2 ml の 30 % H₂O₂ を加える。セーフティーディスクをのせ、蓋を閉め、マイクロ波オーブンにセットする。リアルタイムで圧力、温度をモニタリングしながら、マイクロ波を照射する。マイクロ波照射プログラムが終了した後、室温まで放冷する。蓋を開け、密閉分解容器内部とセーフティーディスクの内側を水で洗い流し、分解液を洗浄液と共に自然ろ過してピーカーに回収する。汉液を 50 ml メスフラスコに移し、水で定容にし、ICP-MS 測定用の試料溶液とする。

ICP-MS 測定の条件は Table 1 に示すとおりである。試料の定量は、Er を内部標準元素に用いて検量線法で行う。定量操作にしたがって ICP-MS 測定を行い、濃度に対するカウント数のグラフから、試料中の各元素濃度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 石炭試料の分解法の検討

3.1.1 酸素高圧燃焼法

高圧酸素下における試料の燃焼により、試料中の無機物は速やかに酸化物を生成する。酸化物は吸収液に捕集されイオンとなって溶解する。この過程に要する時間は、通常 10 分とされているが、すべての元素が同じ時間をかけて溶解するわけではない。このような元素ごとの違いは、酸化過程または吸収過程で生じると予想される。

分解条件の検討には 600 mg のでんぷんに 100 ppb 多元素混合溶液 0.2 ml 添加した試料 (以後モデル試料とする) を用いた。

まず、燃焼から吸収までの時間を放置時間とし、放置時間を 10~30 分と変化させて、モデル試料を定量操作にしたがって、ICP-MS 測定を行った。Table 2 に示すようにいずれの元素においても放置時間 10 分では添加量を完全に回収することはできなかった。しかし、放置時間 20 分以上で回収率はほぼ 100 % に達し、完全に回収できることが分かった。したがって、多元素同時分解のために放置時間を 30 分とすることとした。

Table 1. Instrumental data for simultaneous determination

The high pressure oxygen bomb	
Instrument	Parr 1108
Microwave irradiation oven	
Instrument	MCS-950
Power	2450 MHz · 950 W
Pressure	0~200 psig
Temperture	0~200 °C
Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy	
Instrument	Agilent 7500
RF power	1300 W
RF matching	1.6 V
Ar carrier gas	1.2 L · min ⁻¹

Table 2. Effects of standing time after combustion on recovery

Element	Recovery %		
	10 min	20 min	30 min
Sb	58.5	98.3	100.0
As	62.3	100.1	100.2
Cd	61.8	100.4	100.3
Pb	81.6	102.2	100.0
Se	62.3	100.3	100.0

Table 3. Effects of concentration of HNO₃ on recovery

Element	0.05 % HNO ₃		5 % HNO ₃	
	Recovery %	RSD %	Recovery %	RSD %
Sb	99.8	3.26	100.0	1.02
As	100.0	2.98	101.1	0.98
Cd	99.9	2.01	100.0	1.30
Cr	99.8	4.08	100.4	3.20
Co	100.0	4.32	100.0	1.81
Pb	100.0	3.33	100.0	2.00
Se	99.8	3.00	100.0	2.38

次に吸収液の HNO₃ 濃度を、0.05 % と 5 % にし、それぞれを吸収液として定量操作にしたがって、ICP-MS 測定を行った。Table 3 に示すように、吸収液における酸濃度が異なっても、目的元素の回収に大きな差は見られなかった。このため、ICP-MS 測定に適した HNO₃ 濃度である 5 % を吸収液の酸濃度とした。

また、燃焼カプセルの容量は試料総量として、1 g である。しかし、石炭試料のみ 1 g を燃焼させても、燃焼カプセル内に黒い固形物が残ってしまうため、助燃剤としてでんぷんを混合することとした。石炭試料とでんぷんとの混合比を変化させ、各元素の回収率を比較した。Table 4 に示すように、試料総量のうち石炭試料が 400 mg よりも多くなると、燃焼カプセル内に黒い残渣が多く残ること、回収率が下がる元素があることが分かった。このため、石炭試料 300 mg とでんぷん 600 mg を混合し燃焼に供する試料とした。

以上得られた結果より、石炭試料 300 mg とでんぷん 600 mg、吸収液は 5 % HNO₃-1 % H₂O₂、放置時間は 30 分を酸素高圧燃焼法の条件とした。

3.1.2 マイクロ波分解法

マイクロ波分解法においても、試料の前処理法として従来から使用されている硝酸を基本的な酸とし、これと過塩素酸、過酸化水素、硫酸、塩酸、あるいはフッ化水素酸などを適当に組み合わせて使用されている。試料の分解に続いて ICP-MS 測定を行うこと、また石炭試料中微量元素の定量のためには、試料中のケイ酸塩を必ずしも完全に分解する必要がないこと⁷⁾から、石炭試料の分解には硝酸と過酸化水素を用いることとした。

石炭試料の分解は、高温・高圧で行うことが必要である。密閉系で数百 mg の試料を分解するためには、急激

Table 4. Effects of sample composition on recovery

sample #	# 1	# 2	# 3
coal/mg	200	300	400
starch/mg	600	600	500
total/mg	800	900	900

Element	Recovery %		
Sb	98.9	97.8	63.2
As	94.0	98.9	47.7
Cd	n.d	14.9	3.2
Pb	95.5	99.6	56.6
Se	99.0	99.8	32.3

n.d: not detected

Table 5. Microwave irradiation programs

Stage	Program A		Program B	
	Power	Temperature	Power	Temperature
1	30 %	60°C	20 %	60°C
2	30 %	100°C	30 %	100°C
3	40 %	130°C	40 %	130°C
4	50 %	150°C	40 %	150°C
5	60 %	160°C	40 %	155°C
6	60 %	170°C	40 %	160°C
7	60 %	175°C	40 %	165°C
8	60 %	180°C	40 %	170°C
9	—	—	40 %	175°C
10	—	—	40 %	180°C

Final	Pressure	Temperature	Pressure	Temperature
	115psig	175°C	185psig	180°C

Table 6. Recoveries depending on different irradiation program

Element	Certified* (NIST1632c)	Determined*	
		Program A	Program B
Sb	0.461	0.43	0.45
As	6.18	5.81	6.12
Be	1	0.86	0.98
Cd	0.072	0.07	0.07
Cr	13.73	13.56	13.87
Co	3.48	94.50	104.90
Pb	3.79	2.88	3.75
Mn	13.04	11.95	13.01
Ni	9.32	8.80	9.00
Se	1.326	1.12	1.33

* unit: ppm

な反応による圧力増加を避けるため、加熱・冷却を繰り返して分解する、また試料数の少ないときにはマイクロ波の出力あるいは分解時間を減らすなど、マイクロ波照射プログラムを検討する上で、留意しなければならない⁸⁾。

Table 5 に示すマイクロ波照射プログラムを用いて分解したところ、同じ分解時間においてはプログラム B のほうがより高い圧力と温度に達し、分解を進めることができた。それぞれのプログラムでの分析結果は Table 6 に示すとおりである。これにより、プログラム B を採用することとした。

Table 7. Analytical results of NIST1632c coal by different decomposition method

Element	Oxygen Combustion Recovery %	RSD %	Microwave Digestion Recovery %	RSD %
Sb	98.9	3.33	94.1	2.8
As	103.7	2.13	99.0	0.75
Be	—	—	98.8	1.08
Cd	108.3	0.75	97.2	1.32
Cr	—	—	98.8	1.57
Co	—	—	94.5	2.21
Pb	100.5	1.01	98.9	0.77
Mn	—	—	99.8	0.52
Ni	—	—	96.6	1.29
Se	99.9	1.33	100.3	1.48

3.2 石炭試料の分析結果

定量操作に従って NIST1632c の標準試料について定量分析を行ったところ, Table 7 に示すように保証値とよく一致した。

酸素高圧燃焼法は, 分解に要する時間が従来よりも短縮できる点, またマイクロ波分解法は, より多くの元素を同時に分解できる点において, ICP-MS による石炭中の多元素同時分析に有効な分解法であるといえる。

参考文献

- 1) 松本 健: ぶんせき **2** 60-66 (2002).
- 2) 蟻川芳子, 岩崎瑞衣: 日化誌 **2** 120-124 (1991).
- 3) 今泉幸子, 杉本佐和子, 金山葉子, 蟻川芳子: 分析化学 **44** 405-409 (1995).
- 4) The 1108 Oxygen Combustion Bomb, Parr Operating Instructions 205M 11 Parr Instrument Co. (1984).
- 5) 小島 功: ぶんせき **1** 14-19 (1992).
- 6) <http://www.epa.gov>
- 7) Wang, J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., Saito I.: *Anal. Chim. Acta* **514** 115-124 (2004).
- 8) Huggins, E.F: *In. J. Coal. Geol.*, **50** 169-214 (2002).

Studies on Decomposition Techniques of Solid Sample for Nano Amounts Analysis

Kazuko Akiyama and Yoshiko Arikawa

Division of Material and Biological Function Sciences,
Graduate School of Science, Japan Women's University

(Received December 17, 2004)

Abstract: Simple, accurate and reliable decomposition procedures by the oxygen combustion method and the microwave decomposition method for the determination of nano amounts trace elements in nano amounts in coal samples followed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS) were developed.

Combustion under 3 Mpa high pressure of oxygen in a sealed Parr Bomb is a reliable and effective for carbonaceous materials. Organic components are burnt to form CO₂ and H₂O. Other components also form oxides, which are absorbed in the absorbing solution, a 5 ml of 5% HNO₃ and 1% H₂O₂ mixed solution put in a bottom of a Parr bomb.

Microwave decomposition method is more powerful than the Oxygen combustion method. A 100mg of ground coal sample is irradiated by microwave with 5 ml of 70% HNO₃ and 2 ml of 30% H₂O₂ 5 ml in a pressure-resistant and microwave transparent container.

As high temperature is attained in a sealed and pressurized vessel, the decomposition rate is increased.

The accuracy of the procedure was evaluated by comparing the determination value of each element with a certified value of a standard reference material. In this study, NIST1632c given by the National Institute for Standards and Technology in Washington DC, USA was used as a standard reference material. The results obtained by the microwave decomposition showed good agreements with the certified values of NIST1632c for 10 elements (Sb As Be Cd Cr Co Pb Mn Ni Se). In the case of using the oxygen combustion method, good recoveries were obtained for 5 elements (Sb As Be Se Cd Pb).