

LC-ICP-MSによる無機イオンの一斉分析

材料応用技術・分析センター 市川 進 矢¹・尾 鍋 和 憲²

Simultaneous Analysis of Inorganic Ions by LC-ICP-MS

S. Ichikawa, and K. Onabe

無機イオンの分析装置であるイオンクロマトグラフは、一般的に陽イオンと陰イオンを別々の分離カラムと装置を用いて分析することになるほか、保持時間が近接する成分がある場合、定性分析は困難となることもある。そこで我々は、イオンクロマトグラフ代替手法の一つとして、液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析計による各種検討を行ったところ、無機陽イオンと陰イオンについて選択性に優れた一斉分析が可能であることを見出した。

Ion chromatograph, which are analyzers of inorganic ions, generally analyze cations and anions using separate separation columns and equipment, and if there are components with close retention time, qualitative analysis it may be difficult. Therefore, we conducted various investigations with a liquid chromatograph inductively coupled plasma mass spectrometer as one of ion chromatography alternative methods and found that simultaneous analysis with excellent selectivity for inorganic cations and anions is possible.

1. ま え が き

イオンクロマトグラフ (IC) は、簡便かつ比較的感度が良好な無機イオンの分析装置であるが、一般的には陽イオンと陰イオンを別々の分離カラムを用いて分析することになるため、ICは2台必要となる¹⁾。また、保持時間が近接する成分がある場合、ICに標準搭載されている電気伝導度検出器は選択性に乏しいため、定性分析が困難となることもある。一方、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) は高感度であるのに加え、高い選択性を有する元素分析装置であり、近年では高速液体クロマトグラフ (HPLC) やレーザーアブレーション (LA) に検出器としてICP-MSを組み合わせた分析法が注目されている²⁾。HPLCとICP-MSを接続した液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析計 (LC-ICP-MS) は、HPLCにて分析対象の

分析種を分離させた後、ICP-MSにて元素として検出させる手法であるため、保持時間が近接する妨害成分がある場合でも、分析種を選択的に検出できる。そこで我々は、無機陽イオンと陰イオンの高感度な一斉分析が可能、かつ選択性に優れたLC-ICP-MSによる各種検討を行った。

2. 実 験

2. 1 試薬

使用した試薬を表1に示す。なお、本検討で用いた水は比抵抗 15 MΩ・cm以上のイオン交換水である。また、本報で示す分析種は表2に示す略称を用いることとする。

2. 2 試料溶液の調整

前述の標準液をイオン交換水にて希釈しながら各分析

表1 本分析にて使用した試薬

Table 1. Reagents used in this analysis.

| 試薬 | グレード | メーカー |
|-----------------|-----------|------------|
| 硝酸アンモニウム | 和光特級 | 富士フイルム和光純薬 |
| 硝酸 | 特級 | 富士フイルム和光純薬 |
| 過酸化水素水 | 特級 | 関東化学 |
| 標準液濃度 1000 mg/L | JCSS化学分析用 | 関東化学 |

表2 分析種の略称と m/z

Table 2. Abbreviations and m/z for Analyte.

| 分析種 | 略称 | m/z | 分析種 | 略称 | m/z |
|------------|----|-------|----------|---------|-------|
| リチウムイオン | Li | 7 | 塩化物イオン | Cl | 35 |
| ナトリウムイオン | Na | 23 | 臭化物イオン | Br | 79 |
| カリウムイオン | K | 39 | リン酸イオン | P | 31 |
| ルビジウムイオン | Rb | 85 | ホウ酸イオン | B | 11 |
| セシウムイオン | Cs | 133 | ケイ酸イオン | Si | 28 |
| ベリリウムイオン | Be | 9 | 亜ヒ酸イオン | As(III) | 75 |
| マグネシウムイオン | Mg | 24 | ヒ酸イオン | As(V) | 75 |
| カルシウムイオン | Ca | 40.44 | 亜セレン酸イオン | Se(IV) | 78 |
| ストロンチウムイオン | Sr | 88 | セレン酸イオン | Se(VI) | 78 |
| バリウムイオン | Ba | 138 | | | |

1 分析技術部

2 材料応用技術・分析センター センター長

略語・専門用語リスト

| 略語・専門用語 | 正式表記 | 説明 |
|------------|--|--|
| IC | イオンクロマトグラフ・ion chromatograph | イオン種成分の分析専用で製造又は組み立てられた高速液体クロマトグラフ。 |
| LC | 液体クロマトグラフ・liquid chromatograph | 移動相として液体を用いるクロマトグラフィーを行う装置。 |
| HPLC | 高速液体クロマトグラフ・high performance liquid chromatograph | 液体を移動相にしてカラムに試料を導入し、分析種を固定相との相互作用（吸着、分配、イオン交換、サイズ排除など）の差を利用して高性能に分離して検出させる装置。 |
| ICP-MS | 誘導結合プラズマ質量分析計・inductively coupled plasma mass spectrometer | 高周波電力を誘導結合させて発生させるプラズマで分析種をイオン化し、生成したイオンを分析する質量分析計。 |
| LC-ICP-MS | 液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析計 | 検出器に誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を接続した液体クロマトグラフ。 |
| 分離カラム | separation column | 試料成分の分離が行われる管状の場。充填剤が充填されたもの、又はキャピラリー管壁に固定相が担持されたものなどがある。 |
| 保持時間 | retention time | カラムに試料を導入後、対象成分のピークの頂点が現れるまでの時間。 |
| イオン源 | ion source | 質量分析計を構成する一部分で、試料成分のイオン化及び生成したイオンのアナライザーへの移送を行う箇所。イオン化室、フィラメント、イオンの加速、収束などを行う電極群などからなる。 |
| イソクラティック溶離 | isocratic elution | 単一組成の移動相によって試料成分を展開溶出させる操作。定組成溶離ともいう。 |
| グラジエント溶離 | gradient elution | 移動相の組成を連続的に変化させながら溶質を溶出させる操作。勾配溶離ともいう。 |
| m/z | mass to charge ratio | イオンの質量 (m) を電荷数 (z) で除した値。質量電荷比ともいう。マススペクトルの横軸は、 m/z によって表示する。 |
| 分析種 | analyte | 分析試料又は試料溶液中の被検査成分。分析対象成分ともいう。 |
| 分離モード | separation mode | 用いる固定相と移動相とで物質の分離を支配する作用様式。 |
| 溶離液 | eluent | カラムに保持されている試料成分を展開及び溶出させるための液体。 |
| イオン源 | ion source | 質量分析計を構成する部品のうち、試料をイオン化し、イオンビームをつくるための部品。 |
| スペクトル干渉 | spectral interference | 測定対象元素の質量/電荷数 (m/z) に近い m/z の値をもつ原子又は多原子イオンによる質量スペクトルの重なりに起因する干渉。 |
| CRC | コリジョン・リアクションセル | 測定対象元素以外のイオンが引き起こすスペクトル干渉を除去又は低減するための装置。干渉の除去に使用するガスは主なものとしてヘリウムと水素があり、各々 He モード、H ₂ モードと呼ばれる。CRC にガスを使用しないものは no gas モードと呼ばれる。 |

種の濃度が 1 mg/L となるように混合し、表 3 に示す 4 タイプの試料溶液を調整した。なお、As (V) および Se (VI) は、As (III) および Se (IV) を過酸化水素水にて酸化させて作製した。

2.3 装置および分析条件

本検討に用いた LC-ICP-MS の概略を図 1 に示す。装置は ICP-MS：アジレントテクノロジー製 7700 x、送液ポンプ：ジーエルサイエンス製 GL-7410、マニュアルインジェクタ：レオダイン製 7725 i、分離カラムはサーモフィッシャーサイエンティフィック製 Acclaim Trinity P2 (内径 2.1 mm、長さ 50 mm；3 μ m) を用いた。溶離液は、ギ酸アンモニウムおよびギ酸をイオン交換水にて溶解し、濃度 20～200 mmol/L、pH 2.8～6.8 に調整した

表 3 試料溶液の分析種
Table 3. Analyte in sample solution.

| 試料溶液 | 分析種 |
|-------------|--|
| 無機イオン 6 種 | Cl, Br, Na, K, Mg, Ca |
| 無機陽イオン 10 種 | Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba |
| 無機陰イオン 7 種 | Cl, Br, P, B, Si, As(III), Se(IV) |
| 無機陰イオン 9 種 | Cl, Br, P, B, Si, As(III), As(V), Se(IV), Se(VI) |

ものを用いた。また、カラム温度は 25 $^{\circ}$ C (R.T.)、流速は 0.2 mL/min もしくは 0.25 mL/min によるイソクラティック溶離にて、LC-ICP-MS による分離分析を行った。ICP-MS の分析条件は、各イオン強度が比較的高い no gas モードに加え、干渉イオンが低減可能な H₂ モードに

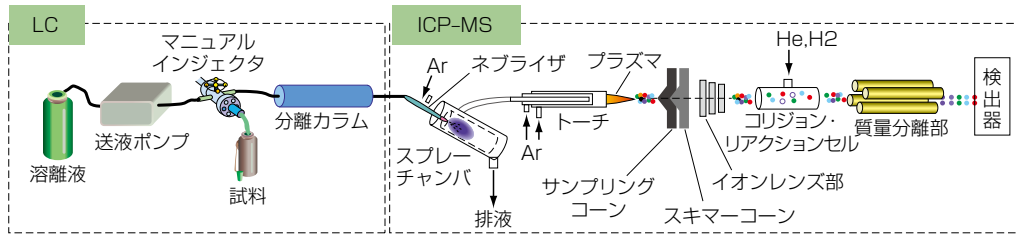


図1. LC-ICP-MSの概略図
Fig. 1. Schematic of LC-ICP-MS.

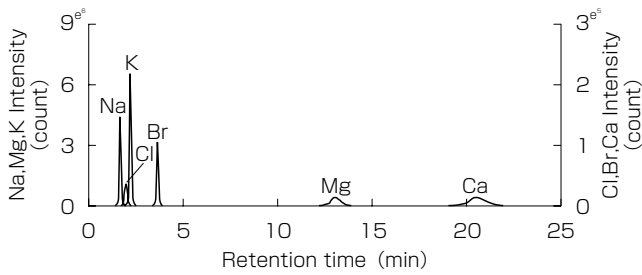


図2. 100 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液 (pH 3.5) による無機イオンのクロマトグラム
Fig. 2. Chromatogram of inorganic ions with 100 mmol/L ammonium formate eluent (pH 3.5).

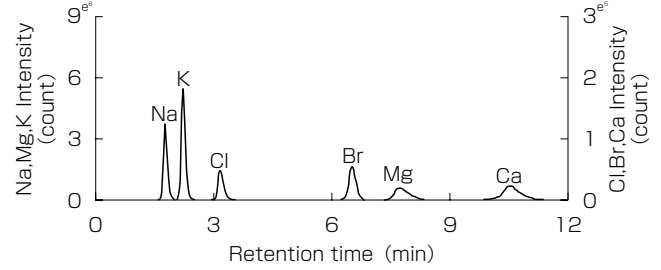


図3. 200 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液 (pH 3.0) による無機イオンのクロマトグラム
Fig. 3. Chromatogram of inorganic ions with 200 mmol/L ammonium formate eluent (pH 3.0).

て測定を実施した。なお、ICP-MSにおける各分析種の検出は、表2に示す m/z を用いた。

3. 結果と考察

3.1 無機陽イオンおよび陰イオンの一斉分析

表3に示す無機イオン6種について、LC-ICP-MSによる分析を行ったところ、pHを3.5に調整した100 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液を流速0.25 mL/minとする条件にて検討したところ、今回検討の無機イオンは分離分析可能であった(図2)。しかしながら、Na, ClおよびKのピークが近接しているのに加え、Caのピークが保持時間20 min付近に検出されたことから、分析時間を要するという課題が明らかとなった。そこで、pHを3.0に調整した200 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液を流速0.2 mL/minとする条件にて検討を進めたところ、図3に示すようにNa, ClおよびKのピーク分離が向上し、短時間でかつ良好な分離分析が可能となった。

3.2 無機陽イオンの一斉分析

無機陽イオンに特化した検討として、アルカリ金属およびアルカリ土類金属を含む無機陽イオン10種の一斉分析を行った。初めに、pHを3.0に調整した200 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液による分離分析を行ったところ、図4に示すようにLiとNaや、BeとSrのピークは重なるものの、分析時間20 min以内で一斉分析を可能であることが明らかとなった。しかしながら、ギ酸アンモ

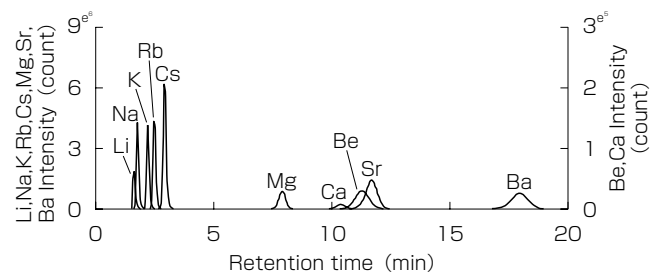


図4. 200 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液 (pH 3.0) による無機陽イオンのクロマトグラム
Fig. 4. Chromatogram of inorganic cations with 200 mmol/L ammonium formate eluent (pH 3.0).

ニウム溶離液の濃度が200 mmol/Lと高濃度の場合では、ICP-MSのイオン化部である石英トーチやサンプリングコーン等にギ酸由来の炭素粒子が付着し、その汚染により感度低下を生じる恐れがあり、より低濃度条件での分析が望ましい²⁾。

そこで、ギ酸アンモニウムに代えて100 mmol/Lギ酸溶離液による分析を行ったところ、図5に示すように25 min以内で一斉分析が可能となり、溶離液濃度を下げること成功した。本結果では、BeとCaの保持時間が近くピークが重なっているが、本分析法は分析種に対する選択性が極めて高いICP-MSを検出器として用いているため、BeとCaを選択的に検出させることが可能であり、

問題とはならない。

いっぽうで、本結果ではCaとSrのピークが近接している問題があり、これは通常のICP-MSによる分析条件のno gasモードやHeモードではSrのスペクトル干渉を受け、選択的にCaを検出できないことが判明した。そこで、H₂モードによる分離分析を検討した。結果、図5ではCaのピークが不明瞭であったのに対し、H₂モードを採用することで図6に示すようにCaのピークを明確に検出可能となり、CaとSrの分離検出に成功した。

このH₂モードによるCaの検出が有効的であった理由としては、ICP-MSのno gasモードやHeモードによるCaの分析は、イオン源により生成する⁴⁰Ar⁺イオンの著しいスペクトル干渉を受けるが、H₂モードでは生成した⁴⁰Ar⁺イオンを大幅に低減できるため、通常の分析条件では使用できない⁴⁰Ca⁺イオンを用いたCaの選択的検出が可能となったためである。

このH₂モードによる⁴⁰Ar⁺イオン低減は、コリジョンリアクションセル内において⁴⁰Ar⁺イオンが水素への電荷移動反応によってニュートラルの⁴⁰Arとなることで実現されると考えられている。その反応を式1に示す。



なお、本カラムにおける無機陽イオンの分離モードは、

溶離液をギ酸のみとした場合でも分離分析可能であったことから、ギ酸から供出されたH⁺イオンによる陽イオン交換であると考えられる。

3.3 無機陰イオンの一斉分析

無機陰イオンに特化した検討として、無機陰イオン7種の一斉分析を行った。初めに、pHを3.0に調整した200 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液による分離分析を行ったところ、図7に示すようにClとBrの分離は良好で分析時間は8 min以内となったものの、Si、BおよびAs(Ⅲ)の分離が不十分であり、またSe(Ⅵ)とPは保持時間が近接するなどの課題が認められた。また、3.2項でも記載したように、ギ酸アンモニウム溶離液の濃度が200 mmol/Lと高濃度の条件ではICP-MSの汚染による感度低下の恐れがある。

そこで、溶離液濃度を極力下げため、pHを6.8に調整した20 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液にて無機陰イオン9種の分離分析を行ったところ、図8に示すようにSe(Ⅵ)、P、Cl、As(Ⅴ)およびBrについては問題なく一斉分析が可能であることが明らかとなった。また、Si、BおよびAs(Ⅲ)についてはピーク分離が困難であったものの、ICP-MSにより選択的に検出させることが可能であり、問題とはならない。

なお、本条件下ではSe(Ⅵ)は分離カラムに対する保持が強く検出されなかったが、溶離液をギ酸アンモニウム

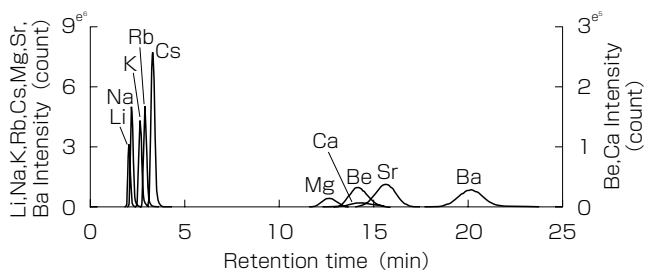


図5. 100 mmol/Lギ酸溶離液による無機陽イオンのクロマトグラム

Fig. 5. Chromatogram of inorganic cations with 100 mmol/L formate eluent.

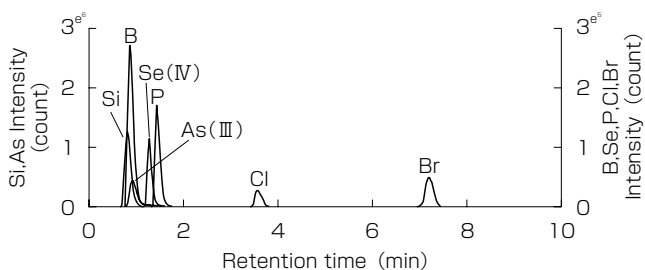


図7. 200 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液 (pH 3.0) による無機陰イオンのクロマトグラム

Fig. 7. Chromatogram of inorganic anions with 200 mmol/L ammonium formate eluent (pH 3.0).

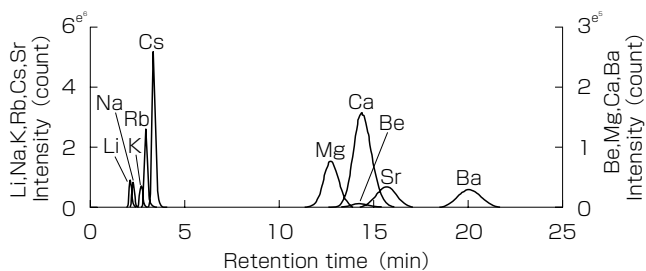


図6. 100 mmol/Lギ酸溶離液による無機陽イオンのクロマトグラム (H₂モード)

Fig. 6. Chromatogram of inorganic cations with 100 mmol/L formate eluent (H₂ mode).

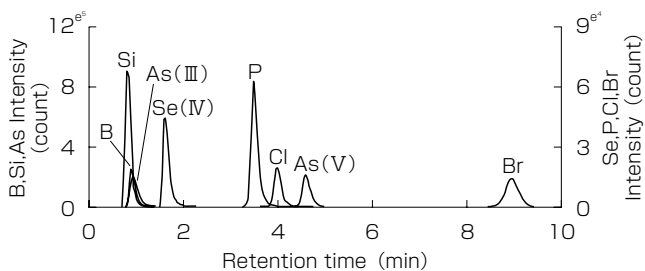


図8. 20 mmol/Lギ酸アンモニウム溶離液 (pH 6.8) による無機陰イオンのクロマトグラム

Fig. 8. Chromatogram of inorganic anions with 20 mmol/L ammonium formate eluent (pH 6.8).

とし、溶離液濃度を一定としたイソクラティック溶離ではなく、溶離液濃度を 10~50 mmol/L の範囲で連続的に変化させる、グラジエント溶離にて As および Se 化合物の一斉分析が可能であることを確認済みである。

ここで、ギ酸アンモニウム溶離液を酸性から中性にし、溶離液濃度を下げた場合でも無機陰イオンの分離分析が可能であるのに加え、ギ酸に対してアンモニウム濃度の比率が高い場合の方が無機陰イオン保持は弱まる傾向が見られた。よって、本カラムにおける無機陰イオンの分離モードは、アンモニウムから供出された OH^- イオンによる陰イオン交換であると考えられる。

4. む す び

本検討では、無機陽イオンおよび陰イオンについて、LC-ICP-MS を用いることで選択性に優れた一斉分析が可

能であることが明らかとなった。本報告では LC-ICP-MS に特化した検討を行っているが、本分析法は液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS) による無機イオンの化学状態分析や、より汎用的な検出器を用いた HPLC による安価な無機イオン分析法への応用も期待される手法である。

参 考 文 献

- 1) 日本分析化学会関東支部編：高速液体クロマトグラフィーハンドブック改訂2版, pp.19-22, 丸善 (2000).
- 2) JIS K0133：2007 高周波プラズマ質量分析通則, 日本規格協会 (2007).
- 3) 中村 洋監修, 公益社団法人日本分析化学会編：LC/MS, LC/MS/MS のメンテナンスとトラブル解決, pp.94-95, オーム社 (2015).