

どの元素が、どのくらい含まれているかを知る ～ ICP 質量分析法と蛍光 X 線分析法の活用～

はじめに

一般に、試料中の元素の量を分析する際、対象となる元素が決まっている場合には、その元素を個別に定量分析することで目的が達成できます。しかし、対象とする元素の種類が幅広い、もしくは特定できていない場合に、最初から多くの元素を定量分析したり、優先順位をつけ定量分析したりすると、時間とコストが過大にかかりますし、貴重な試料が多量に必要となってしまいます。このような場合に、定性・半定量分析が役立ちます。

定性・半定量分析とは、どのような元素が含まれているか(定性)を知り、かつ同時に、おおまかにどのくらいの量が含まれているか(半定量)を知ることができる分析方法です。

今回は元素の定性・半定量分析について、国立研究開発法人国立環境研究所が提供する環境標準物質「No. 27 日本の食事」(以下、「NIES CRM No. 27」と略す。)を用いてその分析方法を解説するとともに、アプリケーション例をご紹介します。

分析方法の紹介

1 誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法

1) 測定原理

測定溶液が装置に導入された後、アルゴン(Ar)のプラズマ中で原子がイオン化されます。イオンは質量分析部にて質量数(質量電荷比 m/z)で分離された後、検出器で質量数ごとに検出されます。

2) 測定対象元素

原子番号順でリチウム(Li)からウラン(U)までのほとんどの元素が測定対象となります。測定対象とならない主な元素として、炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)及びヘリウム(He)などの希ガスがあります。また、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)は測定が苦手な元素といえます。

3) 定性・半定量分析の原理

測定可能な全ての質量数を測定し、質量スペクトルを得ます(図-1 参照)。横軸は質量数で、元素の種類が特定できます。縦軸はイオンカウント数で、検出された元素の濃度を反映します。

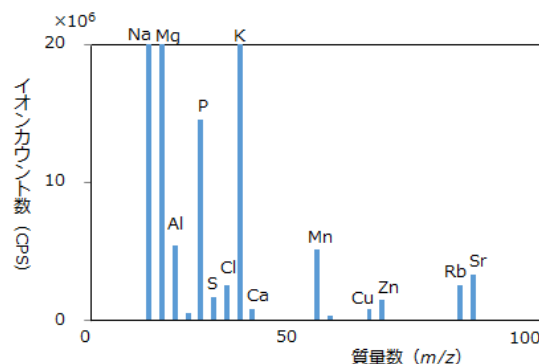


図-1 ICP 質量分析法による質量スペクトルの測定例 (NIES CRM No. 27)

イオンカウント数から各元素の半定量値を算出するために、半定量係数とよばれる感度の係数を作成します。これは元素による感度の差を補正するための係数であり、半定量係数が大きい元素は、プラズマ中でのイオン化効率の良い高感度な元素です。

半定量係数は濃度既知の複数の元素を含む標準溶液を測定することで作成されます。標準溶液に含まれる元素は質量数の低、中、高の範囲にわたりバランスよく選択すると、全元素に対して良好な半定量係数を作成できます。得られた半定量係数と測定試料のイオンカウント数を用いて半定量値を算出します。このように元素個々の検量線を必要とせず、検出された元素の半定量値を得ることができます（図-2 参照）。

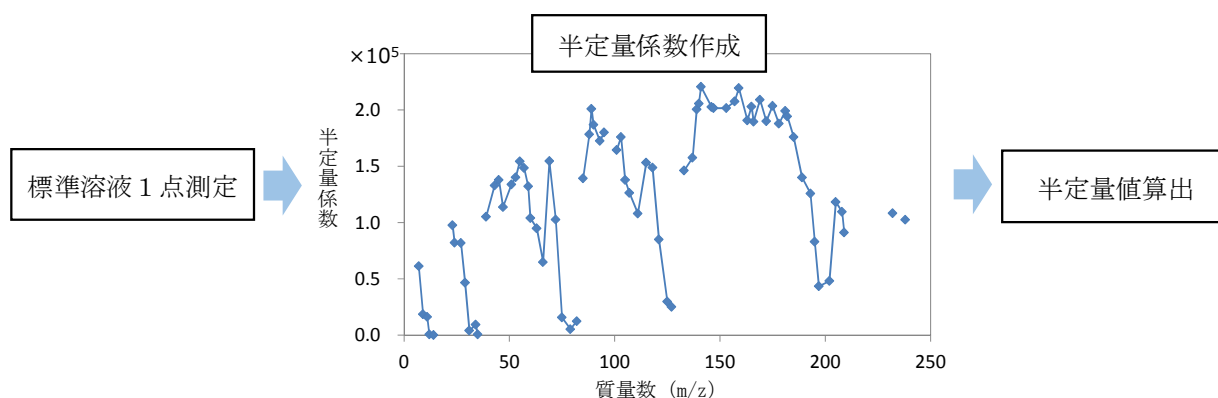


図-2 ICP 質量分析法による半定量値算出の流れ

4) 利点と課題

一番の利点として、高感度であることが挙げられます。定性・半定量分析の場合、多くの元素について測定溶液の状態でも 10 ng/mL 以下まで測定可能です。

課題として、分子イオン、同重体、二価イオン等による質量分析特有の干渉があります。特に、プラズマガスに用いられているアルゴン (Ar) や、測定溶液に含まれる水素 (H)、酸素 (O)、窒素 (N) に由来する分子イオンによる干渉が問題となりますが、最近では、これらの分子イオン干渉の抑制法としてコリジョン・リアクションガスにヘリウム (He) を用いた技術が定性・半定量分析についても応用されています。

また、試料は溶液として導入する必要があるため、固体試料については酸分解等の前処理を行い溶液化しますが、その前処理工程において試薬や環境等によりコンタミネーションを起こしたり、測定対象元素が失われたりする可能性があります。このようなリスクを抑えるために、密閉系で酸分解を行うことができるマイクロ波分解装置が広く用いられています。

2 蛍光 X 線分析法

1) 測定原理

試料に X 線を照射すると、試料中の元素から特有のエネルギーを持った蛍光 X 線が放射されます。エネルギー分散型検出器を備えた装置では、放射された蛍光 X 線のエネルギーとその強度が検出器で検出されます。

2) 測定対象元素

原子番号順でナトリウム (Na) からウラン (U) までの元素が測定対象となります。ハロゲンについても測定可能です。

3) 定性・半定量の原理

蛍光 X 線エネルギーの全領域を測定し、蛍光 X 線スペクトルを得ます (図-3 参照)。横軸は蛍光 X 線のエネルギーで、元素の種類が特定できます。縦軸は蛍光 X 線の強度で、元素の濃度を反映します。

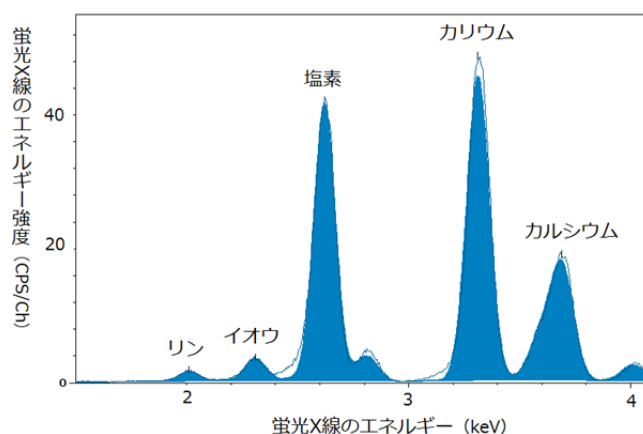


図-3 蛍光 X 線のエネルギースペクトル測定例 (NIES CRM No. 27)

半定量値を算出するためには、FP (ファンダメンタル・パラメータ) 法とよばれる理論計算法を用います。FP 法は、試料の組成、厚み、質量吸収係数などの物理定数を用い、測定によって得られた蛍光 X 線強度から理論計算により半定量値を算出する方法です。試料に対する個別の標準試料は必要とせず半定量値を算出することができます。

4) 利点と課題

試料の形態 (固体、粉体、液体) を問わず非破壊で直接測定可能という特徴があります。そのため試料を酸分解等で溶解する必要がなくコンタミネーションや、測定対象元素が失われたりするリスクが少ないという利点があります。また、分析後にも試料はそのまま残るので貴重な試料にも適用しやすいといえます。

ICP 質量分析法に比べると感度が劣ることが課題ですが、高感度の三次元偏光光学系のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いたり、測定時間を長くしたりすることが有効で、ppm レベルの分析が可能となっています^{1), 2)}。

また、FP 法による理論計算値は合計量が 100%となるように計算されるため、蛍光 X 線で測定できない元素 (炭素、水素、酸素等) を多く含む有機物等の試料の場合、測定できない元素の値を仮定する必要があります。しかし、食品のように複数種の有機物やミネラルを複雑に含むような試料の場合、組成情報を正しく仮定することは難しく、理論計算値に誤差を生じてしまう可能性があるため注意が必要です。

半定量値の真度及び精度の目安

それでは、半定量値の真度及び精度はどの程度なのでしょうか。どちらの分析方法も元素の種類、濃度レベル、前処理などの測定条件によってある程度値が変化します。一例と

して、NIES CRM No. 27 を ICP 質量分析法と蛍光 X 線分析法で半定量分析した結果を表-1 に示します。認証値と一致することが求められる通常の定量分析とは異なりますが、半定量値の真度及び精度の一端が見てとれます。

表-1 NIES CRM No. 27 の半定量分析結果例

元素	単位	認証値	ICP質量分析法	蛍光 X 線分析法
カリウム	%	0.550±0.015	0.406±0.06	0.436±0.01
マンガン	mg/kg	8.9±0.2	8.2±0.59	9.2±0.79
亜鉛	mg/kg	20.9±0.9	19.5±1.52	12.5±3.6
ストロンチウム	mg/kg	4.9±0.2	5.4±0.32	6.2±0.46
スズ	mg/kg	1.6±0.1	1.7±0.07	-

- : 検出せず。

アプリケーション例

- ① 試料に不純物として含まれている金属元素を調べる：原材料や製造工程で意図せず不純物として含まれる金属元素を調べることができます。
- ② 異物の成分を特定する：異物や変色など異常の原因が金属元素である場合、その金属元素を推定することができます。
- ③ 農作物の産地判別の指標となる元素を推定する：農作物の産地の判別技術として元素の組成が利用されています。定量分析を行う事前検討として、どの元素が指標として有効であるかを推定することができます²⁾。
- ④ 食品中の有用なミネラルを調べる：食品にどのようなミネラルが含まれているか、対象とする元素を限定せずにその種類とおおまかな含有量を調べることができます³⁾。

おわりに

定性、半定量分析の技術は様々な目的でお役に立ていただけます。ただし、分析手法により得意、不得意の特徴がありますので、目的や条件から総合的に判断し、分析手法を選択する必要があります。

弊財団では今回紹介した分析手法の他にも、微小な試料について有効な SEM-EDX（走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析法）による定性・半定量分析法にも対応しております。お気軽にご相談ください。

参考文献

- 1) JFRL ニュース「蛍光 X 線分析」No. 72, Feb., 2008
- 2) JFRL ニュース「食品の判別技術」Vol. 5, No. 4, Dec., 2014
- 3) 新・食品分析法〈2〉日本食品科学工学会/食品分析研究会【共同編纂】