

レーザー気化誘導結合プラズマ質量分析法の試料調製 —熱収縮による濃縮の応用および光硬化樹脂による固定—

鷹屋 光俊^{*1} 芹田 富美雄^{*2}

本研究では、レーザー気化誘導結合プラズマ質量分析法（LA-ICP-MS）を空气中粒子状物質の分析に適用するための試料前処理方法について以下の2つの方法を研究した。

- 1 現場で、簡便な機器、操作で試料を濃縮し、分析感度を向上する方法を研究した。試料の濃縮方法として、熱収縮プラスチックシート上に粉じん粒子を捕集した後、プラスチックシートを熱収縮させることにより、表面面積あたりの粉じん粒子濃度を上昇させる方法を用いることとした。この方法をLA-ICP-MSに加え蛍光X線分析にも適用し評価した。
- 2 フィルター上の気中粒子がレーザーの衝撃で飛散するのを防ぐための固定方法として光硬化樹脂による固定方法の検討を試みた。

キーワード：光硬化樹脂、熱収縮シート、レーザーアブレーション、ICP-MS、蛍光X線分析、XRF

1 緒言

労働環境空气中の有害金属濃度を測定する方法として、作業環境測定基準（労働省告示）では、吸光光度法あるいは原子吸光法が規定され、加えて労働基準局長が作業環境測定基準の方法と同等以上の性能を有すると認めた方法として、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）、同質量分析法（ICP-MS）がある。これらの方法はすべて溶液中の金属濃度を測定する装置を使用する。一方、労働環境空气中では、水銀以外のすべての金属・金属化合物は粒子状物質として存在しており、上記の測定装置で分析可能な溶液状態にするために酸による分解・抽出などの試料前処理を必要とする。多くの場合、粒子状物質を溶液化する作業は濃酸・濃塩基・有機溶媒などの有害な試薬を必要とし、時間もかかる等の問題がある。また、本来なら測定対象試料の種類だけではなく、共存する物質など、場合によっては測定対象作業場ごとに、前処理条件の最適化を行う必要があるが、実際にはその検証作業が十分なされずに実行されている場合も多く、分析結果の精度・確度の点からも前処理に分析法全体の弱点が隠れている場合が多い。従って、可能なら溶液化を必要としない分析方法への置き換えを進めるべきである。

空气中の粒子状物質をフィルターなどに捕集し直接分析する方法として蛍光X線法、レーザー気化誘導結合プラズマ質量分析法（LA-ICP-MS）などがある。蛍光X線法は試料にX線を照射することにより、試料から発生するX線（蛍光X線）を測定する。蛍光X線のエネルギーから物質の種類が、蛍光X線の量から物質の量が測定できる。

LA-ICP-MSは、金属元素の測定部分そのものはICP-MS測定と同じである。ICP-MSは温度約1万度のプラズマ（ICP）中に導入した試料を気化した後、質量分析

計で測定する。通常の装置では、霧吹きにより試料溶液のミストをICPに導入するが、LA-ICP-MSでは、顕微鏡で観察した固体試料の表面の任意の場所に紫外線レーザーを照射して直径数ミクロンの領域を一気に気化させ、試料をプラズマに導入する。

これらの装置は、原子吸光やICP-AES、ICP-MS等と比べ、装置が普及しているとは言い難い。労働環境空气中の有害金属分析では、蛍光X線法の感度が足りない場合が多く、用いられているのは鉛を中心としたスクリーニング（汚染の有無の一次判定）に限られている^{1,2)}。LA-ICP-MSは、更に装置が普及していないことに加え、標準試料の調製やレーザー照射時にフィルター上に捕集した粒子状物質が吹き飛んでしまう問題の解決が必要で、労働環境管理では使用されていない。しかし、今後管理すべき対象物質の多様化が進み、自主管理ベースでの労働環境管理を進める必要性がますます強くなれば、対象物質毎に溶液化の前処理条件の検討を必要とする方法のみで管理を行ってゆくには限界がある。

著者らは、試料の溶解化を伴わない分析方法であるLA-ICP-MSや蛍光X線法を労働環境中の粒子状物質分析に应用することを目的として、本プロジェクト研究において、以下の2つの研究を行った。

- ① 熱収縮シートを用いた試料濃縮
- ② 紫外線硬化樹脂による粒子の固定

①は、蛍光X線法およびLA-ICP-MSにおいて感度向上を目的として研究を行った。②は、上述したLA-ICP-MSでレーザー照射時に試料が吹き飛ぶ問題を解決することを目的として研究した。本稿では、この2つの研究について紹介する。

2 熱収縮シートを用いた試料濃縮

熱可塑性樹脂を熱間圧延して作成したプラスチックシートは、加熱することにより元の形状に戻る。その際、表面上に模様が描かれていれば、相似形に縮小するとともに、色が濃くなるのが観測できる。この現象を利

*1 環境計測管理研究グループ。

*2 (社)日本作業環境測定協会（元当研究所研究員）

用し、プラスチックシート上に模様を作成した後、家庭用オーブントースターで、熱収縮させ、アクセサリ等を作成する子供の遊びは、所謂「プラ板遊び」として広く行われ、手書き用、インクジェットプリンター用などの種々のプラスチックシートが玩具として安価に市販されている(図1)。この樹脂が熱収縮を起こす性質を分析化学に応用した例としては、熱収縮材料試料表面の付着物を転写した後熱収縮により高感度に分析を行う方法が水野³⁾により提案されている。

本研究では玩具用プラスチックシートを衝突捕集型サンプラーの捕集板として気中粉じん粒子を直接捕集する。あるいは、ろ過捕集したフィルター上の粉じん粒子をプラスチックシートに転写した後、シートを家庭用オーブントースターで熱収縮させ、粉じん粒子の表面濃度および表面濃度の均質性を高めることとした。以下この方法を熱収縮濃縮と呼ぶ。この熱収縮濃縮で調製した試料を、可搬型蛍光X線分析装置で分析することにより現場で安価に空気中有害金属分析を行い、さらに実験室でLA-ICP-MS分析を行うことにより、測定時間を短縮し、多数の分析を行い、作業環境における有害金属濃度の空間・時間分布をより詳細に知ることができる方法を開発するための基礎的データを実験的に研究した。プリンター対応の黄色く着色したシートを熱収縮させると色成分の面積濃度が濃くなり、真ん中の橙色となる。

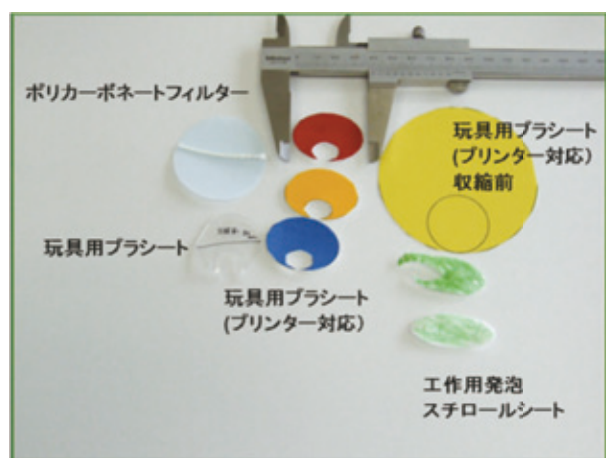


図1 種々のプラスチックシートを収縮したもの

1) 使用機器

可搬型蛍光X線分析装置として、PANalytical社製MiniPAL2を使用した。LA-ICP-MSは、ICP-MS(Agilent社製 Agilent 7000C)にLA(New Wave Research社製UP-213)を組み合わせたものを用いた。試料作成のために、研究所内模擬溶接チャンバーならびに、日立製、E-1030電子顕微鏡用金属蒸着装置(イオンコーター)を用いた。

2) 材料

収縮させるシートとして、ポリスチロール製玩具用熱収縮シート2種類(透明手書き用:PS樹脂のみからなる、白色インクジェットプリンター用、ジョーコーポーレー

ション製:PS樹脂にフィラーとして酸化チタンを含む)、工作用発泡ポリスチロールシート、ポリカーボネート製メンブランフィルター(ミリポア社、直径47mm、孔径0.8μm)を用いた。

3) 面積縮小比と信号強度拡大比の関係

異なる表面濃度で金属を付着させた模擬試料をE-1030イオンコーターで調製し、面積比と蛍光X線強度の上昇の関係を検証する実験をおこなった。熱収縮板として、インクジェットプリンター用シートを用いた。イオンコーターは、チャンバー内圧7Pa、蒸着電流16mA(蒸着膜生成速度 毎分7.5nm)の条件で白金(Pt)をシート上に蒸着させ、蒸着時間を変化させることによりシート上の金属量を変化させた。直径80mmのシートにPtを蒸着させた後、シートから30mmの円形を切り取った。このシートを加熱し、収縮させ、未収縮と加熱収縮したそれぞれのシートの蛍光X線(Pt L_α線)強度を測定した。

試料の蒸着時間(蒸着金属膜厚)と試料の蛍光X線測定強度との関係を結果を図2に示す。

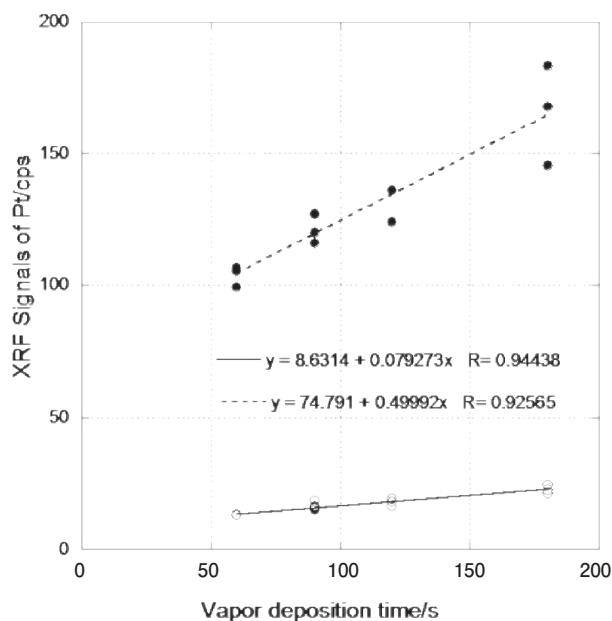


図2 Pt蒸着板の蛍光X線強度 ●熱収縮有, ○熱収縮無

図2に示すように、蒸着時間(膜厚)とPtのL_α線強度は、熱収縮の有無にかかわらず比例した。熱収縮による面積濃度の濃縮比は、6.4なのに対しL_α線強度の上昇比は7.5であった。また信号強度の上昇比の変動係数は、6.4%であり、スクリーニング法としては十分な定量性を持っていることが確認できた。

同様に、LA-ICP-MS測定と熱収縮濃縮の関係を調べた。実験方法は、白金を蒸着したプラスチックシートを2分割し、一方をそのまま、もう一方を熱収縮させ、LA-ICP-MS測定を行った。試料をAr気流中に起き、波長213nmの紫外線レーザーパルス、レーザー照射スポット径が100μm、パルスの照射エネルギー22μJ、一秒間に20回パルス20Hz、5秒間照射し、気化した試料

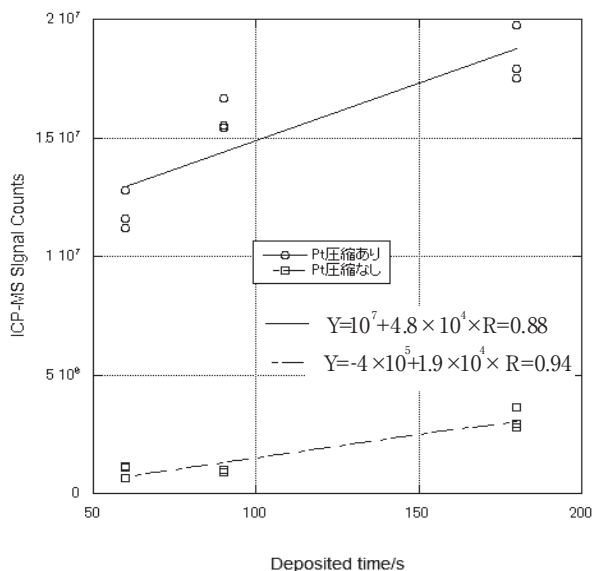


図3 Pt蒸着板のLA-ICP-MS信号強度

を ICP-MS に導入した. その結果を図 3 に示す.

図 3 に示すように, LA-ICP-MS においても熱収縮濃縮による信号の増大は確認できた.

4) 粉じん試料の分析-1: 蛍光 X 線法

粉じん試料への応用として溶接ヒューム中のマンガン含有率測定を行った.

試料は, 労働安全衛生総合研究所模擬溶接チャンバー内の自動溶接機により発生させた(炭酸ガス MAG 溶接機:ソリッドワイヤー 1.4φを使用)軟鋼溶接ヒュームを, アンダーセンサンプラーで捕集したものを用いた. 捕集板は, 手書き用透明ポリスチレンシートを 80mmφの円形に切り取ったものを用いた. ポリスチレン捕集板はヒューム捕集量を秤量後, 1/4 と 3/4 に切り分けた後, 1/4 はそのまま, 3/4 はオープントースターで熱収縮させた後蛍光 X 線測定を行った.

一例として空気動力学径 4.7μm-7μm の粒子を捕集した捕集板の蛍光 X 線スペクトルを図 4 に示す. 軟鋼溶接ヒュームの成分は, 主に Fe と Mn からなるが, Fe の信号上昇比は 4.8, Mn は, 5.1 とほぼ一致した. 詳細は省くが, ヒューム試料については, Fe を内標準と見なし, 信号強度上昇比の補正を行うことができることがわかった.

5) 粉じん試料の分析-2: LA-ICP-MS

LA-ICP-MS では, レーザー照射時にフィルター上の粒子が飛散することがしばしば起きる. そのため, 田中ら⁴⁸⁾は, シリコンオイルをフィルターに含浸させて分析を行っている. 従って, 熱収縮法をアンダーセンサンプラーのような衝突捕集型サンプラーの捕集板にそのまま行うのは困難である. 衝突捕集型サンプラーでは, 捕集時に粒子の再飛散を避けるため, 捕集板の上にフィルターを乗せて捕集する方法, 衝突板にグリースを塗布する方法が広く用いられている. 本研究では, フィルター

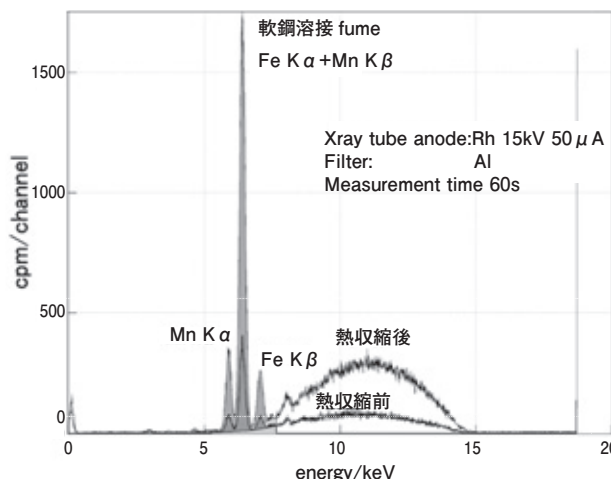


図4 溶接ヒュームの蛍光 X 線スペクトル

上の粒子を粘着剤を塗布したプラスチックシートではぎ取り, 熱収縮濃縮後 LA-ICP-MS 測定を行う方法の検証をおこなった.

試料は, 軟鋼溶接ヒュームをロープレッシャーアンダーセンサンプラーを用い T60A20 ガラス繊維フィルターに捕集した. フィルターの一部はそのまま, あるいは流動パラフィンを含浸させ, 比較用の LA-ICP-MS 試料とした. フィルターの残りの部分には, 楕円形(長径 80mm, 短径 50mm)のインクジェットプリンター用熱収縮プラスチックシートに, スプレーのり(3M 製 55)をスプレーしたものを貼り付け, 粒子の一部を剥がし取った. 熱収縮プラスチック板は 2 分割し, 1 方を熱収縮させ, 表面濃度の濃縮を図った.

これらの試料は, いずれもスポット状に溶接ヒュームが捕集されている, 試料を顕微鏡で観察しながら試料スポットを同じ速度で 2 から 4 回レーザーが横切るようにプログラムを設定し, レーザー照射を行いながら ICP-MS 測定を行った.

結果の一例として, 図 5 に, ⁵²Mn 検出カウント数の時系列変化を示す. それぞれの試料での結果をみると, パラフィンで粒子の飛散を防止した試料については, パ

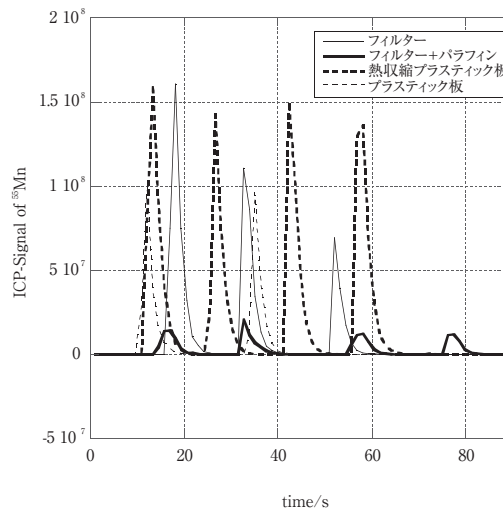


図5 溶接ヒュームの LA-ICP-MS 測定結果

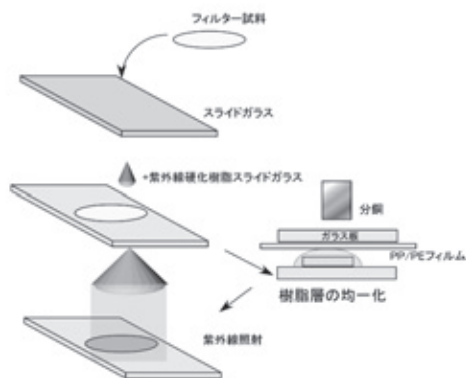


図6 フィルターのUV硬化樹脂による試料固定

ラフィンが過多であったと考えられ、パラフィンがレーザーのエネルギーを吸収したため、他の方法に比べ、信号強度が著しく弱くなっている。プラスチック板に転写した場合は、フィルター上の粒子がすべて転写されるわけではないため、信号強度が弱くなるが、熱収縮濃縮を用いることにより、信号強度の向上が図れている。また、熱収縮濃縮を用いた場合、他の方法よりピーク高さの変動が小さくなっている。変動が小さい理由は以下のように考察される。

アンダーセンサンプラーで捕集した場合、粒子はフィルター（衝突板上）に数mm大のスポット状に捕集されるが、そのスポット状での粒子の分布は均質ではない。

従って、熱収縮濃縮を行ったもの以外の試料に関してはレーザー照射部分に一定量の粒子が存在しているわけではない。一方収縮することにより、みかけ上均一な表面が形成されるためではないかと考えられる。

3 紫外線硬化樹脂による粒子固定

LA-ICP-MSは、元々は、塊状の固体試料表面の直接分析を目的とした装置である。試料が堅く固定されていない粉末状の物質を分析する場合、最初のレーザー照射で試料が吹き飛ぶという問題があるため、何らかの試料固定法をとる必要がある。レーザー照射時の粉体飛散を防ぐ方法として田中^{4,5)}らは、試料粒子を捕集したフィルターにシリコンオイルをしみこませることにより粒子の固定を行っているが、フィルターと粒子の両方に親和性のある液体を用いる必要があり、全ての試料に関して万能とはいえないと彼らは考えている。

著者らは、異なるアプローチとして、粒子塊あるいは、粒子を捕集したフィルターに樹脂を染み込ませ固定する方法の研究を行った。

1) フィルター試料の固定手順

手順を図6に示す。フィルター試料をスライドガラス上にのせ、その上からシアノアクリレート系瞬間接着剤、アクリル系紫外線硬化樹脂、エポキシ系紫外線硬化樹脂などを滴下する、余分な樹脂を追い出し試料厚みを

均一にするため、上記樹脂では接着されない樹脂フィルム（ポリプロピレンまたは、ポリエチレン）を挟み込んだ上でガラス板・おもり（500gの分銅2個）を一旦のせた。その後、おもりを取り除いた状態で、高圧水銀管による紫外線を30秒程度照射し、仮固定する。ガラス板を取り除きさらに2、3分紫外線を照射して試料を固定し、LA-ICP-MS測定を行った。

2) 試料固定樹脂

試料の固定用の樹脂として、シアノアクリレート系瞬間接着剤（東亜合成 アロンアルファ）、アクリル系UV硬化樹脂（スリーボンド製1771）、主に光ファイバーの接着に用いられるエポキシ系UV硬化樹脂（Norland Optical Adhesiveの80と60）の3系統4種類の樹脂による固定を試みた。その結果、シアノアクリレート系瞬間接着剤では、試料自身が接着剤に対する濡れ（親和性）が高い粒子でなければ、基板上に固定することはできなかった。一方UV硬化樹脂硬化樹脂であれば、液体状態の樹脂が試料を包んだまま紫外線照射により固化することによりセルロースあるいはテフロン樹脂メンブランフィルター上に固定することが可能であることがわかった。

樹脂の種類とフィルターの組み合わせを試みたところ、アクリル系樹脂は、セルロース系フィルターを溶解してしまう問題があった。このため、セルロース系フィルターを使用する場合はエポキシ系の使用が必須であったが、それ以外の場合は、どちらの樹脂を用いても大差なかった。またエポキシ系樹脂は、UV照射の後の堅さなど取り扱いの点からNorland Optical Adhesive 80の方が、60よりも本分析法に使用する材料としては優れていた。

図7は、樹脂による試料の固定例である。この試料は、スポット（点）ではなく直線上に粒子を捕集するシウタスインプクターで空気中の粒子状物質を捕集したものである。図中上から斜め右下へ、天の川のようにみえるのが、微小粒子状物質を線状に捕集した部分であり、そこを3回レーザー照射が左右に横切ったあと（溝状の部分）の写真である。



図7 樹脂による試料の固定例

3) 標準系列試料の作成

この方法の利点としては、測定対象物質と同じ物質を用いて検量線用の標準系列試料を作成することが可能で

ある点である。水あるいはエタノールで試料の懸濁液を作成した後、マイクロディスペンサーで1 μ Lの懸濁液を吸引濾過装置で吸引を行っている状態のフィルターにスポットすることにより、既知量の試料がフィルターにのった試料を調製することができる。これを樹脂固定し測定を行うことにより検量線を作成することが可能である。

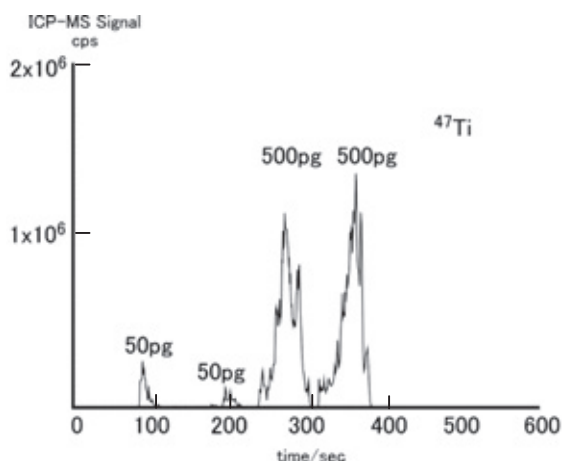


図8 酸化チタンによる標準系列の測定例

図8に作成した標準系列（酸化チタン使用）の測定例を示す。

試料固定法と標準系列試料作成方法が完成したので、今後、実際に作業場で採取した空气中粒子の分析を行う予定である。

4 結論

熱収縮濃縮法は蛍光X線法およびLA-ICP-MSへの応用が可能であることがわかった。また、熱収縮によりインパクター捕集粒子のスポットを集中させる方法がLA-ICP-MSに関して、感度だけではなく再現性の向上に寄与することもわかった。

UV硬化樹脂LA-ICP-MSに関しては、試料粒子の固定方法も含め、研究すべき課題が多く残っている。今回開発した標準系列試料作成法は、分析者の手技の技量にかなり分析結果の精度が左右されるため、なお容易で正確な標準系列の調整方法には研究の継続が必要であるが、

複雑で時間がかかるとともに、強酸や強アルカリといった取り扱いに注意を必要とする薬品を使用する溶液化前処理を行わない分析法として、優れていると考えている。

参考文献

- 1) Nygren, O., New approaches for assessment of occupational exposure to metals using on-site measurements: *J. Environ. Monit.*, 2002, 4., 623-627.
- 2) Dost, A. A. Monitoring surface and airborne inorganic contamination in the workplace by a field portable X-ray fluorescence spectrometer. *Ann. Occup. Hyg.*, 2005, 40, 589-610
- 3) 水野 祥樹, 付着物の分析方法, 特開平 09-021732,1997
- 4) Tanaka, T., Yamamoto K, Nomizu T, and Kawaguchi H., Laser Ablation/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Aerosol Density Normalization. 1995, *Anal. Sci.*, 11., 967-71.
- 5) Tanaka, Narita Y, Sato N, Fukasawa T, Santosa S. J. Yamanaka K., Ootoshi T. Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction.1998, *J. Anal. At. Spectrom.*,13, 135-140.
- 6) Chin, C. J., C. F. Wang, and S. L. Jeng., Multi-element analysis of airborne particulate matter collected on PTFE-membrane filters by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.1999, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 663-668.
- 7) Okuda, T., J. Kato, J. Mori, M. Tenmoku, Y. Suda, S. Tanaka, K. He, Y. Ma, F. Yang, and X. Yu. Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols. *Sci. Total Environ.*,2004, 330, 145-158.
- 8) 奥田知明, 勝野正之, 田中茂, 近藤豊, 竹川暢之, and 駒崎雄一, マルチノズルカスケードインパクターを用いて捕集された都市域PM 2.5およびPM 1中微量金属濃度の測定と発生源の推定: エアロゾル研究, 2007, 22,126-134.

(平成22年9月10日受理)