

ICP-MS 分析における コンタミネーション・メモリー効果対策

中野 かずみ, 朱 彦 北, 鹿 籠 康 行

1 はじめに

コンタミネーション・メモリー効果（あるいはキャリーオーバー）対策のシリーズとして、今回は金属元素の高感度測定を得意とする誘導結合プラズマ質量分析法（inductively coupled plasma mass spectrometry, 以下 ICP-MS と略す）におけるこれらの課題について考えてみたい。

1.1 ICP-MS とは

ICP-MS を専門とされていない読者の方も ICP-MS が高感度分析手法であることはご存知のことと推察する。1980 年頃に R. S. Houk らによって提案された、誘導結合プラズマ（inductively coupled plasma, 以下 ICP）をイオン源とする質量分析法（MS）は優れた高い検出能力を有し、周期表上の 70 元素以上について $\mu\text{g/L}$ (ppb) ~ pg/L (ppq) レベルの極低濃度金属の検出能力を有している。そのため、半導体デバイスをはじめとする各種電子材料や高純度金属材料の特性評価や品質管理、環境試料中の微量・超微量における有害物質のモニタリングなど、現在では微量元素分析手法として多方面で活用され、その地位を確固たるものとしている。

一方、その高感度すなわち低濃度の検出能力は、コンタミネーション（以下、汚染）の影響や、ICP-MS 分析においては特に装置の試料導入系内における「メモリー効果」に由来する目的成分のキャリーオーバーの発生によって精確な分析結果の取得をしばしば困難にする。

そこで、本稿では ICP-MS 分析における

- ① 汚染の分類、起源と予防対策
- ② メモリー効果の分類、起源と予防対策
- ③ 測定したイオン強度（信号）変化の見方についてなど、著者それぞれと関係者との経験を中心に説明する。分析現場で ICP-MS と苦闘されている読者諸氏のなにかしらのお役に立てられればと考えている。

2 ICP-MS 分析におけるコンタミネーション・メモリー効果

2.1 用語の定義と考え方について

JIS K 0211:2013「分析化学用語（基礎部門）」や JIS K 0216:2014「分析化学用語（環境部門）」には、コンタミネーション（汚染）とは「対象物に何らかの物質が付着・混入・発生することによって、対象物が本来もっている機能・性質に好ましくない影響が与えられる状態」など（JIS によって若干の文言の差異がある）のように定義され、現象の項目に分類されている。キャリーオーバーについて金属分析関連で掲載されている JIS は見当たらない（JIS K 0136:2015「高速液体クロマトグラフィー質量分析通則」には記載あり）。メモリー効果（memory effect）については分析化学の基礎的用語として JIS K 0211:2013「分析化学用語（基礎部門）」には「メモリー〔効果〕前の実験の影響が後の実験に影響する現象」と定義されている。本稿ではキャリーオーバーではなくメモリー効果の用語を用いて議論する。

3 ICP-MS 分析における汚染について

上述のとおり ICP-MS 分析では周期表上 70 以上の元素を分析対象とする。言い換えれば分析者と分析対象試料の周辺に存在している目的元素の汚染を避け、分析試料中の目的元素のみを測定しなければならないことを意味する。本稿前半では ICP-MS 分析における汚染について考えてみたい。

3.1 汚染源とその分類

微量分析において最も一般的かつ深刻な問題が汚染である。影響の程度は試料中に含まれる分析対象物の量、使用する手順、汚染源となりうる分析対象物の存在量によって異なるが、汚染の起源としてはその分析で使用されるすべての実験器具、溶媒、試薬、測定系（分析装置）のすべての部位（構成部品）と関連する操作と考えて良い。これらは分析対象試料に直接接触するタイプの汚染因子と、試料には直接接しないが容易に試料に混入し得る間接的因子とに分類できる。

表1 汚染源として考慮すべき要因

直接的因子（試料に接する）	間接的因子（試料に混入する）	汚染対策
- 超純水、溶媒 - 試薬（酸、アルカリ） - 標準液 - 試料調製用器具・容器（ピペット、全量フラスコ、…） - 分解容器（ビーカー） - 分析操作（オートサンプラーバイアル） - 保存用容器	- 分析雰囲気（実験環境、作業環境） - 大気（実験雰囲気）中粉塵 - 分析者からの発塵（衣類、汗、皮脂、呼吸、化粧品、制汗剤、タバコ煙、ライター飛沫、トナー、鉛筆、ペン、…） 錆、塩、埃 - 分析操作	- 局所排気装置（ドラフトチャンバー） - クリーンルーム、クリーンドラフト - ICP-MS 専用超純水製造装置の設置 - 採水直後の超純水を使用 - 高純度試薬の使用 - 容器の開口部および閉口部と接する部品への接触禁止 - 溶液と接触するすべての容器・器具類の適切な洗浄 - 使用容器を直前まで洗浄溶液中に保管し乾燥させない*1 - 水道水での洗浄禁止 - 石英を除くガラス製品の不使用 …など

*1 実験環境の清浄度が確保できる場合などは乾燥させてもよい。

最近では超純水製造装置によって精製された超純水をラボ内の各所で容易に得られ、高純度試薬の入手も（高価ではあるが）容易となり、ICP-MSによる微量金属分析技術も容易に導入できるようになった。しかし、分析操作が不適切だったり、汚染源への対策が不十分だったり、全分析プロセスにおける清浄度の維持が十分になされず目的とする微量濃度分析が実現できていない場合も多い。表1に示したこれらすべての汚染要因について、汚染の排除と清浄度の維持管理が徹底され、分析が実施される必要がある。今一度、確実に管理されているかどうか確認されると良い。

3.2 ICP-MS 分析において頻発する汚染の事例と対策

ICP-MS 分析において頻発する汚染と対策の具体例をいくつか紹介する。

① 純度の低い試薬（超純水、酸、アルカリ）、汚染された試薬からの汚染

試薬の名称などに惑わされガラス瓶入りの試薬を使用した場合に典型的に発生する。透明ガラス瓶であってもガラス質からの溶出の濃度を ICP-MS 分析では無視できず、頻繁に問題となる事例である。フッ素樹脂・ポリエチレン樹脂製容器入りの高純度試薬を使用し、試薬に添付される品質保証書に記載のある試薬の純度が分析目的に適しているかを事前に確認してから使用する、など注意が必要である。また、樹脂製容器入り高純度・超高純度試薬を使用したとしても不適切に管理・使用した結果、汚染させてしまっていたという報告もよく聞く。高純度試薬容器の開封前の洗浄、ハンドリングのための樹脂製手袋の着用など望ましい作業手順を試薬メーカーが明示されている場合もある。必要量だけ小分けした上で分取するなど試薬を汚染させない手順の確立と運用、管理が重要である。

② 試料調製に使用した容器・器具からの汚染

試料溶液の調製から保存、オートサンプラー用バイアルへの入れ替えまで ICP-MS 分析では多種多様な樹脂製容器を使用するケースが多い。清浄だと思われがちな新品の容器・器具も汚染されている場合がほとんどである。樹脂製品の場合には製造過程における可塑剤や離型剤などが多量に残留している場合が多く、これら成分中の金属不純物によってバックグラウンドの上昇を引き起こしたり、成分中の有機成分が残留して後述するメモリー効果を引き起こしたりと深刻な問題となった例は大変多い。マイクロピペットのチップも同様に、サブ ppb レベル以下の分析においては事前に洗浄してから使用するべきである。現状の洗浄プロセスが分析目的に合致しているか、一度、容器ブランク、洗浄液ブランクのチェックを行い、確認、改善されるよう強くおすすめしたい。

パウダーフリーとは言え樹脂製手袋表面に付着した汚れも問題になる。手袋を超純水等の溶媒に浸漬させて表面の付着・溶出金属元素を自身で評価されるのをおすすめする¹⁾。また、遠沈管などの樹脂容器メーカーなどの宣伝文句に“メタルフリー”とうたっている場合が散見されるが、ICP-MS 分析を前提にして新品だから清浄とする考え方は通用せず、メタルフリーと言える材質、試薬は事実上存在しない。ガラス容器、樹脂容器を純水で

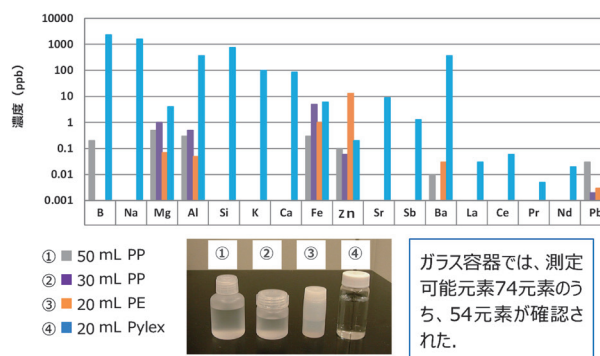


図1 1%硝酸による溶出試験の結果

すす
濯いだ後の溶出試験の結果と未洗浄の樹脂容器からの溶出試験の結果を図1と図2に示す²⁾。

超純水の純度の確認にすら ICP-MS は使用される。なにより、購入した器具を洗浄もせずにそのまま使用するのは分析化学としても品質管理の立場からも管理されていない状態である。高精度化・高感度が求められており、精確な分析数値の報告を要求される場合がほとんどの ICP-MS 分析において、望ましい姿勢とは考え難い。

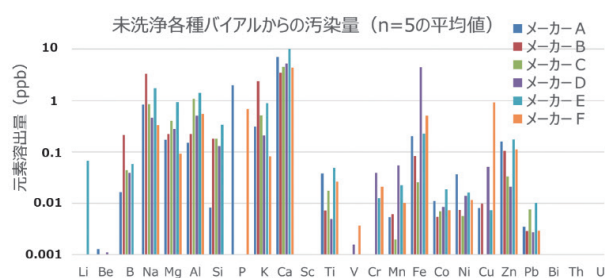


図2 未洗浄バイアルからの溶出試験の結果

新品の部品、器具は汚い!! ブランクを確認しよう!

③ 試料調製時の実験環境（雰囲気）からの汚染とその評価方法

標準液の希釈や試料の分解操作など試料調製時に混入する汚染の影響は重大である。それは試料溶液自体が雰囲気中にさらされるのみならず、開放された状態のすぐそばで最大の汚染源とされる人間（分析者）が希釈などの操作を行い、汚染の確率を増大させているからである。

コストを考慮する必要があるが、クリーンルームやクリーンブースの設置、ポータブルのクリーンベンチの設置は清浄度維持のためには大変有効なアプローチである。しかし、過信してはならない。クリーンルームと言っても発塵はあるし、気づかないうちに汚染物質が堆積しているのは良くある話である。われわれの業務はステンレスであっても容易に腐食させる試薬を多量に使用している。金属部品の露出が多い場合、それはいずれも汚染源となりうるので、金属部品が露出させないように対策を施すのもノウハウの一つである。また、実験室内、ドラフトの作業空間内、あるいは ICP-MS 装置周辺（特に試料導入系周辺）など雰囲気汚染の評価をされると良い。手順は簡単で、密栓可能な十分に洗浄した同様の容器を複数個用意し、超純水（評価項目によっては適切な酸、アルカリ試薬）を満たして密栓した容器と開放した容器をペアにして実験室内の各所、装置周辺などに例えば一週間とか、一定期間静置する。その後、それぞれの容器に入れた水中の金属量を測定する。密栓した容器中の金属量と開放した容器中の金属量の差分が雰囲気からの汚染であり、汚染の程度は必ずしも一定ではないが、汚染の可能性の判断材料になる³⁾。常設されている

ICP-MS を試料中の不純物分析のみならず、実験環境の整備、清浄度維持、ブランクコントロールとコンタミネーションコントロールに活用しない手はない。

④ 清浄度維持の失敗による汚染

意外にトラブル例として多かったのは容器などの洗浄後の清浄度維持、管理の不具合である。洗浄後の水切りのために試験管立てなどの金属製ラックや金属製トレーに容器の開口部を接触させて放置していたり、埃の多い外気に触れたまま樹脂製容器を乾燥させたりするなど、汚染につながる不具合行為は数多い。クリーンルームや簡易型クリーンフードなど清浄空間の用意があればそうした清浄雰囲気下での乾燥も可能だが、さもないければ使用の直前まで超純水や高純度の希酸を満たして密栓しておき、使用直前に超純水で十分に洗浄後、試料で共洗いしてから分析に供すると汚染を回避しやすい。

3.3 汚染の構造と洗浄手順の考え方

ICP-MS 分析に用いる容器・器具など、一見洗浄した上で分析に使用されているようであるが、汚染の状況に適した洗浄を実施されているとは言い難い状況にしばしば遭遇する。ここで、汚染の構造とそれにもとづく洗浄の手順について考えてみたい。

図3は汚れの構造を模した図である。かなり以前から一部の分野、一部の先駆的な微量金属分析者たちの頭の中には描かれたよく知られたイメージであったように思うが、この考え方自体が以前はノウハウ的な要素も強く、比較的最近まで公にされることがなかった。数年前に産業技術総合研究所の稲垣和三博士が何かの講演用にと作成されたので、転載使用の許可を得て著者らが広くユーザーに示し、汚染の構造を理解された上で具体的な洗浄手順を立案、実施されるよう働きかけている。

例えば ICP-MS の試料導入系部品や特に新品のバイアルを洗浄しようとする際、硝酸溶液に浸漬させておけば大丈夫という発言をしばしば耳にするが、必ずしも十分とは言えない。その理由は、図3に従えば、図中のイオン交換吸着や表面吸着している汚染物質を分析前に洗

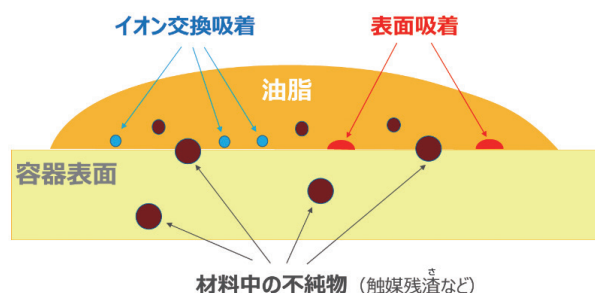


図3 汚れの構造

材料表面、内部の汚染
(産業技術総合研究所 稲垣和三博士提供)

浄して、実験器具の清浄な表面を露出させたいわけだが、硝酸に（仮に濃硝酸であったとしても）常温で浸漬させる程度ではこれら吸着物質を覆っている油脂や油分などの完全な分解除去はできない。一般的な手法として、まず中性洗剤などで油分の除去（いわゆる脱脂）をおこない、その後に残留している金属成分を適切な試薬によって溶解させ洗い流すのが望ましい。また、適切な試薬とは硝酸に限らない。元素それぞれによって溶解できる液性が異なるからである。よって、分析対象元素を完全溶解できる液性にして汚染物質を除去する、さらに共存元素の影響が予想されるなら共存元素についても完全溶解できる液性にして洗浄するのが良いと考える。場合によっては液性を変更して洗浄するなど多段階の工程を必要とする場合もありうる。

汚染の構造を正しく理解できていないと不適切な手順を実施し、目的とする清浄度が得られない。また、汚染の除去のための洗浄として、この手順がベストというフローはなく、最近では試薬類の使用制限された状況もあるようなので、ユーザーそれぞれの目的に合わせて適切なフローで実現されるのがよい。

4 メモリー効果

後半は装置内部に残留した成分によるメモリー効果について考える。

4.1 ICP-MS 分析におけるメモリー効果

ICP-MS 分析においてはスペクトル干渉、非スペクトル干渉と並んで重要な誤差要因にメモリー効果がある。メモリー効果の影響を受けやすい代表的な元素には、ホウ素 (B)、水銀 (Hg)、金 (Au)、モリブデン (Mo)、アンチモン (Sb)、タリウム (Tl) などのなじみ深い元素のほか、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、トリウム (Th)、ウラン (U)、スズ (Sn)、タングステン (W) などがある。また、ICP-MS による分析頻度は多くないかもしれないがヨウ素 (I) などハロゲンなども挙げられる。最近ではオスmium (Os) などの貴金属もしばしば問題視されている。

メモリー効果の定義について、JIS K 0211:2013「分析化学用語（基礎部門）」には「前の実験の影響が後の実験に影響する現象」とあり、JIS K 0133:2022「誘導結合プラズマ質量分析通則」では、「以前に分析した試料又は検量線用標準液に含まれていた元素が、ICP-MS またはその附属装置内に残留し、その一部が現在分析中の試料の分析対象元素の信号に重なって現れる現象」とより具体的に明確に定義されている。考える対象も ICP-MS 本体とその附属装置内と明示されており、他の分析法と比較してもこのように明確に記述されているのは ICP-MS 分析において配慮すべき重要なポイントとされてい

る証であろう。実際、メモリー効果という用語は日常の ICP-MS 分析の現場においてもしばしば耳にするし、それほど注意しなければならない反面、影響は甚だ厄介で状況を即座に理解しにくく完全に解決するのが難しい現象である。

4.2 メモリー効果発現の部位

メモリー効果は大別してネブライザー、スプレーチャンバー、トーチなどのガラス部品において発生するものとサンプリングコーン、スキマーコーン、イオンレンズなどインターフェース部品の表面付着（残留）物に起因するものとされてきたが、最近ではサンプルプローブや送液チューブ、送液ポンプチューブなど樹脂製品に起因する場合も非常に多くなってきている。多くなった理由の一つに最近の ICP-MS 装置はマトリックス耐性が劇的に改善され、例えば無希釈の海水試料や % レベルの金属マトリックス溶液などの高濃度マトリックス試料や、食品、生体試料など有機物あるいは有機物を多量に溶解させた溶媒試料などの多検体の導入も可能となったことが挙げられる。結果、それら試料中のマトリックス成分の残留の影響が顕著となっていると考えられる。別の理由としては密閉系マイクロ波分解装置の普及に伴い、試料の分解操作を容易に実施できるようになった反面、分解終点が判断できず特に有機物試料など密閉系では完全分解されずに未分解の有機物が多量に残留することによって新たなメモリー効果の原因を発生させている状況が挙げられる。

ICP-MS の場合にメモリー効果を発現させる箇所は溶液が接するすべての部品・部位であり、付随する部位として、オートサンプラー内のプローブ洗浄用ポート部品、洗浄液用バイアルなどについても管理が不十分だとメモリー効果の原因となる。周辺まで注意を払うべきである。

4.3 メモリー効果の報告例

ICP-MS 分析におけるメモリー効果に関する報文はそれほど多くなく、上述したメモリー効果を示す代表的な元素のうち、特に問題視されるケースの多い B、Hg について報告と対処法の例をいくつか紹介する。

ホウ素については酸性下でホウ酸として揮散するのでアンモニア溶液を試料溶液と同時に注入する⁴⁾など、基本的にアルカリ性にする方法やマンニトールなどの多価アルコールとホウ素との錯体を形成させる方法⁵⁾などが古くから提案されている。また、アンモニアをベースにして添加剤を加えた洗浄プロトコルの提案もある⁶⁾。

水銀については洗浄時間の長さと非線形検量線の問題を解決するために L-システインなどのメルカプト試薬を添加する方法⁷⁾や単に Au 溶液（1 % 王水ベース）を添加する方法⁸⁾などが提案されているが、L-システイン

の場合に長時間の導入は炭素の析出が認められ、Au 添加の場合には Au のメモリー効果も強く発現するので必ずしも万能ではない。

4.4 メモリー効果のタイプ、起源（原因）とその分類

では、具体的にどのような場合にどのようなメモリー効果が生じるのか、科学的には十分に検証・体系化されていないが、筆者らと関係諸氏の経験から紹介したい。

メモリー効果は測定中の顕著な変動など比較的短期で発現する場合と、長期的に緩やかに変動して発現する場合とそれぞれある。また、先に示したプラズマ質量分析通則中の「（前略）その一部が現在分析中の試料の分析対象元素の信号に重なって現れる現象」との記述によると、メモリー効果は正の誤差を与えるように読めるが、実際に起こる吸着現象を考えると負の誤差を与える場合もある。メモリー効果の一因として、その現象が発現するほどの吸着が起こった結果だとも考えられるからで、吸着が起これば目的成分の強度の減少に繋がると容易に推測できる。また、吸着された未知成分がさらなる吸着を引き起こす現象もしばしば観察される。表 2 に筆者らの考える代表的なメモリー効果の原因と内訳、ならびに対策について示す。

実際のメモリー効果の大半は、試料溶液が通過する試料導入部品の表面性状の変化・劣化などに起因する場合と、不適切な試料液性のためにネブライザーで噴霧された後の水滴やスプレーチャンバー内壁を伝ってドレインへと流出しようとしている液からの揮発成分とそれらの壁面への再吸着によるとされている。高濃度の酸、アルカリ、あるいは高濃度のマトリックス成分に長時間晒されることによってチューブなどの内面が著しく劣化し、

その結果として吸着現象が促進されメモリー効果が発生するものと考えられる。また、吸着した成分は予期せぬタイミングで不規則に溶出し、不安定なばらつきの大きな信号強度を結果的に与える。

そうしたメモリー効果を表 2 に従って分類すると、

① 試料導入系部品の劣化（目視で劣化の判断が可能な部位）

サンプル送液用チューブ（タイゴン[®]チューブなど）やオートサンプラーの試料溶液吸引のためのプローブなど、変色して目視でも容易に劣化が分かるような場合や、硬化して弾力を失ったチューブなど化学的のみならず物理的・機械的にも劣化が認められる場合、内面はかなり劣化しているので、測定値のばらつきも異常に大きくなり、期待する回収率が悪化する場合もしばしば起こる。しかし、ここまで悪化していると目視でも容易に判断できるので、分析着手前に試料導入系を少し注意して観察しさえすれば事前に不具合に気付けるし、部品交換など対応もしやすい。

② 試料導入系部品内表面の経年劣化（目視で劣化の判断が困難な部位）

長期にわたり高濃度酸溶液のみを導入し続けているような場合、酸化性の強い試薬の分析をしているような場合、サンプルチューブ（PFA チューブなど）やネブライザーのキャピラリーチューブ（PFA 製）など、内面の劣化が目視では判断しにくく、導入系内壁への目的成分の吸着が顕著になる。管理がおろそかになりやすい部分である。変色も認められず、気づきにくいのが難点である。

③ マトリックス成分が吸着・残存している場合

②と同様に長期に高濃度マトリックス溶液を導入し続

表 2 ICP-MS 分析におけるメモリー効果の原因と対策

原因	確認方法	メモリー効果の予防と対策
① 導入部品内表面の劣化（目視で劣化の判断が可能な部位）	・目視で観察する	・部品の洗浄，交換
② 試料導入系部品内表面の経年劣化（目視で劣化の判断が困難な部位）	・新品の部品と交換して信号を比較する ・洗浄液を導入して信号強度の挙動を観察する	・元素の特性を考え適切な液性での調製と洗浄
③ マトリックス成分の吸着・残存	・過去に導入した試料の履歴の把握 ・過去のデータとの感度確認 ・低濃度域での検量線の直線性 ・分析値の再現性 ・添加回収率試験	・検量線の濃度範囲を元素ごとに適切に設定し，不必要な高濃度溶液の導入を回避 ・出来る限り試料溶液を希釈する ・測定間の洗浄溶液を最適な組成に ・定期的な部品の洗浄，交換
④ 未分解有機物の導入（長期的）	・新品の部品と交換してデータの比較	・完全分解するよう前処理の工夫 ・測定後の洗浄液の工夫 ・定期的な樹脂製部品の交換
⑤ 不適切な液性		・目的元素の特性を把握 ・試料溶液の組成を把握 ・適切な液性による調製とサンプル間洗浄液の使用
⑥ 洗浄不十分なバイアルの使用	・洗浄済みの新品のバイアルだけを使用してデータを比較する	・洗浄工程の見直し ・バイアルは可能な限り使い捨て

けているような場合、目視では判断しにくいサンプルチューブ（PFA チューブなど）やネプライザーのキャラリーチューブ（PFA 製）などの内面が経年劣化し、吸着残留しているマトリックス成分を介してより強く吸着現象を発現するようである。近年の ICP-MS 装置はいずれも高濃度マトリックス試料の導入を可能にしている反面、トラブルの頻度が高くなっている事象で、従来と異なる様相のトラブルとして注意が必要である。

④ 未分解有機物の残留

同一装置で有機物の分解溶液を導入させた場合、あるいは有機無機混合物の分解溶液を導入させた場合、樹脂を溶剤に溶解して導入させた場合などにしばしば発生する。密閉系マイクロ波分解処理をした場合など、完全分解されていない溶液を大量導入させると、未分解の残留有機物は試料導入系内部、特にチューブなどの樹脂部品表面に残留しやすい。分解終点の判断ができずに十分な前処理で完全に無機化できていない溶液を導入させ、メモリーどころか送液チューブを閉塞させたという報告も多かった。

⑤ 不適切な液性の溶液の導入

目的成分に対して沈殿を生じるなど不適切な液性のまま多量の試料溶液を導入させたために信号のばらつき、目的元素の沈殿・吸着が起り検量線の直線性が悪くなる、回収率が悪化するなどのトラブルの報告も多い。いつのころからか ICP-MS であれば硝酸溶液にして測定するという風潮が生まれたようであるが、これは明らかに化学的に誤った考え方である。それぞれの元素に適した溶解、溶存しやすい金属イオンの形態にするのが重要である。目的元素がどのような液性で溶存できるかは、市販の標準液の液性がある程度参考になる。

⑥ 洗浄不十分なバイアルの使用

メモリー効果は試料導入系のみならず、試料調製、試料保存、オートサンプラー用バイアルも起源となる。新品の容器を適切に洗浄して使用すれば概ね一定の状態に清浄できると思われるが、試料の保存などに一度使用した容器を再洗浄して使用する場合には、徹底的に洗浄し、できれば使用前にブランクチェックをして清浄度を確認してから使用するのが望ましい。さもないと洗浄のプロセスで同梱された他の容器から汚染され、吸着して残留していた目的元素が次の使用の際に溶出した報告も多かった。

4.5 メモリー効果排除のための洗浄

試料導入系に残存した成分によるメモリー効果の排除は容易ではない。日々、同様の試料を測定している場合には、測定後に酸溶液、超純水を十分な時間かけて導入し続けてメモリー成分の溶出を低減させるのでも十分かもしれないが、前の試料のマトリックス成分が次の分析で目的とする微量濃度成分となる場合などは、装置に酸

溶液を導入した程度では洗浄不十分である。最近の装置はどちらのメーカーも試料導入系部品の着脱が非常に容易になっている。できることならば最低でもメモリー成分を容易に分解、洗浄できる液性の溶液に一夜程度浸漬させて洗浄を確実にされると良い。また、加熱して洗浄を加速させるのも良い。複数の試料導入系を用意して汚れた導入系部品の洗浄している間は先に洗浄した導入系部品と交互に使用するという方法も良い。

4.6 汚染とメモリー効果-測定データの見方

汚染にしてもメモリー効果にしても詳細にデータを読み解けばなにかしら判断がつく場合もある。汚染とメモリー効果に起因して現れる典型的な測定データの例を以下に示すので、実際に得られた測定データの詳細を丁寧に解析されるとよい。

- ・分析値の再現性が悪い。
- ・ブランク値やバックグラウンド強度が高い
- ・ブランク値や分析値がマイナスとなる。
- ・異なるセルガス条件にもかかわらず、同レベルの高いバックグラウンド等価濃度（BEC）となっている。
- ・検量線において一部の元素において低い BEC が得られない。
- ・検量線において一部の元素のみ良好な直線性が得られない。特に低濃度で放物線になる。

特殊なアプリケーションを除き超純水のみで多元素の検量線を調製するユーザーはいないと考えるが、原因⑤不適切な液性における、メモリー効果が分かりやすい測定例として、意図的に超純水で調製した結果と、比較対象として 1 % 硝酸で調製した結果を併せて示す。両液性での Al、Fe、Ca の検量線を図 4 に、得られた測定濃度と強度データ、ならびにデータの見方を併せて図 5 に示す。

図 4 から、超純水で調製した溶液では低濃度域で吸着が顕著となったために Al と Fe の測定プロットが放物線となっている一方で、1 % 硝酸で調製した溶液では良好な直線性が得られているのが確認できた。中性の液性でも溶存しやすい Ca については一見直線となっているように見えるが相関係数 R の値を見ると硝酸の場合に比べて若干直線性が悪くなっている様子も分かる。

図 5 から、1 % 硝酸で調製した ⑦ 1 ppb 溶液の測定値は Al と Fe でそれぞれ 0.99 ppb、0.98 ppb であったのに対し、超純水で調製した ② 1 ppb 溶液の測定値は Al と Fe でそれぞれ 0.22 ppb、0.58 ppb と著しく低値が得られた。また、Fe の強度に注目すると、1 % 硝酸で調製した ⑦ 1 ppb の強度に対して超純水で調製した ② 1 ppb の強度は約 20 分の 1 程度に低くなっていた。このように強度が減少する原因として超純水では Al と Fe は安定に溶存できず、容器や導入系への吸着が起こって

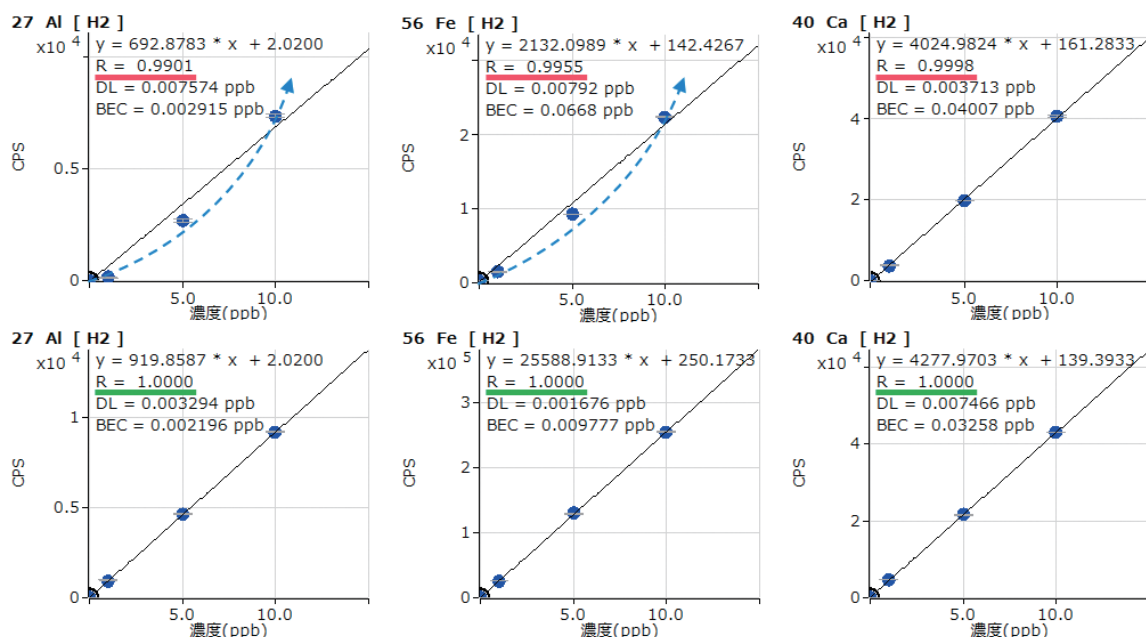


図4 Al, Ca, Fe の検量線
 上段) 超純水で調製, 下段) 1 % 硝酸で調製.

②の分析値は期待値よりも低い。
 ⑦の分析値は期待どおり
 →検量線の直線性不良

STD後の同一洗浄液の
 繰り返し 信号強度低下
 →メモリー効果

サンプル名	調製液	調製濃度 [ppb]	測定濃度 [ppb]	測定強度 [CPS]	測定濃度 [ppb]	測定強度 [CPS]	測定濃度 [ppb]	測定強度 [CPS]
① STD 0ppb	超純水	0	0.00	2	0.00	142	0.00	161
② STD 1ppb	超純水	1	0.22	155	0.58	1376	0.90	3785
③ STD 5ppb	超純水	5	3.88	2690	4.25	9206	4.87	19778
④ STD 10ppb	超純水	10	10.64	7373	10.42	22352	10.07	40705
⑤ 洗浄液 1 __ 1	1%硝酸		0.14	97	2.74	5975	0.01	200
⑤ 洗浄液 1 __ 2	1%硝酸		0.03	20	0.85	1962	0.00	167
⑤ 洗浄液 1 __ 3	1%硝酸		0.01	10	0.36	918	0.00	167
⑥ STD 0ppb	1%硝酸	0	0.00	2	0.00	250	0.00	139
⑦ STD 1ppb	1%硝酸	1	0.99	917	0.98	25442	1.00	4398
⑧ STD 5ppb	1%硝酸	5	5.03	4629	5.07	129888	5.01	21552
⑨ STD 10ppb	1%硝酸	10	9.99	9187	9.97	255333	10.00	42910
⑩ 洗浄液 2 __ 1	1%硝酸		0.00	5	0.00	338	0.01	180
⑩ 洗浄液 2 __ 2	1%硝酸		0.00	2	0.00	293	0.01	200
⑩ 洗浄液 2 __ 3	1%硝酸		0.00	1	0.00	260	0.01	167

吸着により、②の強度は⑦の強度の約1/20に減少
 →メモリー効果

STD直後の⑤洗浄液の分析値がゼロに落ち切っていない
 →メモリー効果の影響を確認された。
 ⑩洗浄液 2 の分析値はメモリー効果を受けていない。

図5 ICP-MS 分析におけるメモリー効果のデータの見方

いると推測された。この現象こそがメモリー効果の一因と考えることができ、実際に④ 10 ppb を測定した直後の⑤洗浄液の測定値がAlとFeでそれぞれ0.14 ppb, 2.7 ppbとメモリーしている様子が明確に確認できた。これに対し1 % 硝酸で調製した⑨ 10 ppb の後の⑩洗浄液 2 ではAlとFeの測定値がそれぞれ0 ppbとなりメモリー効果は排除されている様子が分かる。

以上の結果からメモリー効果の予防のために調製液性、洗浄液性が非常に重要な因子であることを示した⁹⁾。

期待したとおりのデータが得られない場合にその原因

を分析者(自身)以外に求めがちだが、データは嘘をつかない。そのようなデータが得られた原因が必ずどこかにあるはずであり、その原因を特定し排除しない限りデータの質の改善は望めないと考えるべきである。また、高濃度の標準溶液を測定した後は検量線ブランクを(できれば複数回)測定してメモリー効果の有無を確認する、分析値が異常に高い値が得られた直後のサンプルは再測定してメモリー効果の影響の有無を確認することも重要である。

4・7 体系的なメモリー効果検討例の紹介

(筆者らの調査不足のせいもあるが) 残念ながらメモリー効果にフォーカスして多元素について検討した報告例はほとんど見いだせなかった。古くはホウ素や水銀を対象にして試料の液性や洗浄液の液性を工夫したというような論文はいくつか見られたが、多元素に着目して議論された報告は見いだせなかった。その中で日本から非常に貴重な報告があるので紹介したい。

中野は、ICP-MSで測定可能な71元素からメモリー効果の可能性のある元素を特定し、Li, B, Mo, Sb, Te, W, Ir, Auの8元素を対象に各種洗浄液の洗浄効果を調べた。時間分析を行って減少速度を比較し、超純水やNa₂CO₃による洗浄がこれら8元素に対して効果的にメモリー効果を低減できる可能性があるとして報告した¹⁰⁾。

村井は、分析実施の際に高濃度試料が装置内に残留し、後に続く低濃度試料の分析に及ぼす影響について検証した。同一条件下で25元素のメモリー効果の評価を行い、メモリー効果の大きさを定量的に示した。25元素中ではAuのメモリー効果が特大であり、次いでThが大きいとした¹¹⁾。

これらの報告は多元素にわたり評価された報告で、数少ない系統的な検討結果である。いずれも試料導入系部品の表面が清浄である状態を前提としているようで、軽微なメモリー効果であり、これらと比較すると筆者らが受けたその他多くのユーザーからの報告は劣悪な状況であったと推察する。

5 おわりに

以上、ICP-MS分析におけるコンタミネーション(汚染)とメモリー効果について説明した。十分な検討がされていない状況で、経験的な報告となってしまった点、説明に苦慮し、^{いささ}些かくどい記述になった点、ご容赦いただきたい。

技術の進歩によりICP-MS装置自体の性能と使いやすさは格段に向上してきている。しかし、分析検出系がいくら進歩しても試料の前処理、装置の事前準備が不確実では望ましい結果が得られないのは今も昔も変わらない。適切な汚染管理とメモリー効果対策を実施して、装置本来の実力を発揮させた使用を心掛けたい。

容器や器具の洗浄などは煩雑で不要な作業だと思われるが、正確な分析を実現するためには疎かにできない非常に重要な分析工程である。ちょっとしたアイデアと工夫次第で効率化・省力化も楽しめ、差別化ができる余地のある分野である。読者諸氏のますますの発展を願う。

謝辞 本稿を執筆するにあたって、元環境省環境調査研修所主任教官の藤森英治博士には多くのご助言を頂きました。この

場をお借りして感謝を申し上げます。

文 献

- 1) 藤森英治:「正しく測るためのコツと注意点」プラズマ分光分析研究会第102回講演会講演要旨集, p16 (2018).
- 2) 中野かずみ:「過去の事例から学ぶ-上手に測定するためのアプローチ ICP-MS 編」プラズマ分光分析研究会2023筑波セミナー講演要旨集, p 61 (2023).
- 3) 鹿籠康行:「分析装置を上手に使うコツ-ICP-OES 分析 & ICP-MS 分析におけるブランクの評価法と低減-」, プラズマ分光分析研究会 2016 筑波セミナー in 幕張 講演要旨集, p63 (2016).
- 4) A. Al-Ammar, R. K. Gupta, R. M. Barnes : *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 1077 (1999).
- 5) D.-H. Sun, J. K. Waters, T. P. Mawhinney : *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 675 (1997).
- 6) F. Fryer, G. Woods : Rinsing Protocol for Rapid Measurement of 'Sticky' Analytes by 7500 Series ICP-MS., (Agilent Technologies).
- 7) Y. Li, C. Chen, B. Li, J. Sun, J. Wang, Y. Gao, Y. Zhao, Z. Chai : *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 94 (2006).
- 8) 高久雄一:環境化学, **20**, 45 (2010).
- 9) 中野かずみ:「原子吸光, ICP 発光, ICP-MS を上手に使うコツ失敗例とメーカーからの提案」プラズマ分光分析研究会 2015 筑波セミナー 講演要旨集, p65 (2015).
- 10) 中野陽子:「ICP-MS 測定におけるメモリー効果低減のための洗浄条件の検討」東北大学工学部・工学研究科 令和2年度技術部報告 p32 (2020).
- 11) 村井幸男:環境と測定技術, 43, 19 (2016).



中野 かずみ (NAKANO Kazumi)

アジレント・テクノロジー株式会社 (〒192-8510, 東京都八王子市高倉町9-1)。《現在の研究テーマ》ICP-MS, ICP-MS/MSを用いた化学分析の高感度・高精度化。
E-mail : kazumi_nakano@agilent.com



朱 彦北 (ZHU Yanbei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所 (〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1, 中央第3-9)。大学院博士後期課程修了。工学博士。《現在の研究テーマ》ICP-MSに基づく元素分析技術および関連認証標準物質の開発。《主な著書》K. Inagaki, Y. Zhu, T. Miura, K. Chiba : "Coprecipitation in Trace Element Analysis" (Chapter), in book Encyclopedia of Analytical Chemistry, (John Wiley & Sons, Ltd.), (2009)。《趣味》読書, ランニング, 散歩。
E-mail : yb-zhu@aist.go.jp



鹿籠 康行 (SHIKAMORI Yasuyuki)

国立大学法人東北大学金属材料研究所(兼) 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号)。《現在の研究テーマ》地球科学・放射化学におけるプラズマ分析法の高感度化・高精度化。
E-mail : yasuyuki.shikamori.b1@tohoku.ac.jp