

誘導結合プラズマ質量分析法による多元素同時分析に関する研修

材料・化学系（材料物性工学科） 中村精次

1. 研修日時・場所

日時 平成6年10月18日～10月21日

場所 株式会社 松下テクノリサーチ 材料試験部

2. 研修目的

溶液試料を分析対象にした誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma, 以下ICPと記載する)質量分析法は装置の改良により近年性能が著しく向上している。その主な特徴は超微量分析, 多元素同時分析, 同位体比測定が可能であること, また安定同位体をスパイクとして用いる同位体希釈ICP質量分析法に用いられるなど超高感度分析法として注目されている。しかし, イオン源にプラズマを用いるために発生するイオンは酸化物イオン等の分子イオンとして検出され, 元素によっては同重体による干渉が生じ問題点の一つとなっている。

本研修では多元素同時分析時における各元素についてのプラズマによる質量スペクトルの特性(特に同重体について), 同位体差別効果, 化学種によるバックグラウンド, マトリックスの影響, 試料導入法, 試料の前処理(分離濃縮), 検出感度と精度等の基本的な知識と分析技術を習得することを目的とした。

3. 研修内容

3-1 ICP質量分析計の予備知識

大気圧での高温の炎の中に存在する不安定な分子やイオンを質量分析で測定する試みは1960年代にHayhurstらにより始められている。1980年に質量分析計のイオン源に最初にICPを用いICP質量分析計としての有用性についてHoukらにより報告されて以来新たな技術開発が次々と展開され, コンピュータ, 特にソフト面の開発も含めICP質量分析計は技術面では最高水準に達している。ICP質量分析計の50%以上が半導体など先端工業材料の分野で占められていたが現在, 約70台が稼動し, 業種別では環境関係40%, 半導体20%, 大学他25%, 生化学, 原子力, 試薬などの分野で使用されている。最近環境関係の占める割合が多い理由として, 平成5年12月1日に水質基準法が改定され, 重金属類の基準値がppmからppbレベルに強化されたことや, 暫定基準値とされていた重金属類が正式な測定項目に追加されたこと, また従来分析法に新たにICP質量分析法が採用されたことによるものと考えられる。

3-2 ICP質量分析計の装置と原理

ICP質量分析計にはイオン源にICPアルゴンプラズマ、検出器には四重極型質量分析計で構成される普及型、検出器に磁場型質量分析計を用いた高分解能型、イオン源がMIPチツソプラズマで構成されたものなど三機種があり、本研修では普及型であるVGISOTOPES社のVGPlasma Quad四重極型ICP質量分析計を使用した。

3-2-1 プラズマトーチとネブライザー

ICPはトーチと呼ばれる三重管構造の石英ガラス製放電管で発生される。冷却ガス、補助ガス、キャリアーガス+試料のそれぞれにアルゴンガスを流し、トーチ上部外側に配置した誘導コイルから通常27MHz、1~2KWの高周波電力を与えてプラズマを発生させる。プラズマは中心に穴の開いたドーナツ状の構造を持っていることが大きな特徴である。溶液試料はネブライザーで霧状にしてトーチの中心の管からプラズマに導入される。試料は7000Kの高温の中を通過するために極めて効率よく励起される。プラズマが熱平衡の場合電離はSahaの式で表すことができる。プラズマの温度を7000Kと仮定するとイオン化ポテンシャルが8eV以下の元素は90%以上が電離することになる。したがってLiからU、Thまで測定が可能となり、ICPは優れたイオン源であることがわかる。

3-2-2 質量分析部（四重極マスフィルタ）

発生したイオンを質量スペクトルに振り分ける部分である。相対する2対の双極子電極（四重極）間において $\pm(U+V\cos\omega t)$ で表され、直流（電圧U）、高周波交流（最大値の電圧V、周波数fMHz）とが重ね合わされた電圧が印加される。イオンが四重極管内にZ軸に沿って進入すると高周波電場の影響によりXあるいはY方向に振動しながら更にZ軸方向に進行する。特定のm/e比を持つイオンだけが安定な振動をして電極間を通り抜けることができる。鉛を例にすると鉛には ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の4つの同位体があるが、いま周波数fを一定にし、電場U/Vを一定値にするとm/eの条件を満たす Pb^+ イオンの中の1個のイオン（例えば $^{206}\text{Pb}^+$ ）だけが電極管内を通過することができる。一方、U/Vを一定値にし、Vを連続的に変化させることにより $^{204}\text{Pb}^+$ 、 $^{206}\text{Pb}^+$ 、 $^{207}\text{Pb}^+$ 、 $^{208}\text{Pb}^+$ と逐次に電極間を通過させ検出することができる。この特性を利用し ^{115}In を基準とする半定量分析、検量線法による多元素同時分析、室住らが最初に提案した安定同位体をスパイクとして用いる同位体希釈分析、また同位体比の測定など目的により分析法を選択することができる。

3-3 質量分析と同重体

試料導入法はアルゴンガスをキャリアーとし、ネブライザーで霧状にした試料を約7000Kの高温の中に送り、誘導コイルで高周波電力を与えてプラズマを

発生させイオン化する。霧を均一な状態に保つことが重要で、大きな霧を除去する必要がある。イオンはイオン取り込み口→スキマーを通過する。イオンレンズにより生成したイオンを収束し四重極マスフィルタにより質量数ごとに分けられる。EM（エレクトロンマルチプライヤ）で増幅された後コンピュータにより計測される。

EMはイオンだけではなくICPから発せられる紫外線にも反応するのでバックグラウンドを更に低減するために偏向電極でイオンを曲げ直進する紫外線がEMに入らないように工夫されている。イオン源の構造上、イオンはスキマー通過後直ちに分子イオンを形成すると言われている。また溶液試料中に溶存する化学種により異なるがイオンは分子イオンとして検出されることも多い。イオンと分子イオン（同重体）のM/Zが同じ質量数で出現するものとして $^{28}\text{Si}-\text{N}_2$, $^{32}\text{S}-\text{O}_2$, $^{39}\text{K}-^{38}\text{ArH}$, $^{40}\text{Ca}-^{40}\text{Ar}$, $^{44}\text{Ca}-\text{CO}_2$, $^{51}\text{V}-^{35}\text{ClO}$, $^{52}\text{Cr}-^{40}\text{ArC}$, $^{55}\text{Mn}-^{40}\text{ArNH}$, $^{56}\text{Fe}-^{40}\text{ArO}$, $^{66}\text{Zn}^{34}\text{SO}_2$, $^{75}\text{As}-^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{77}\text{Se}-^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ など多数の同重体が検出される。鉄は分析が難しい元素の一つとされていた理由に ^{56}Fe に同重体として ^{40}ArO の強大なピークが重なって検出されていたためである。 ^{40}ArO を消去するためにシールドトーチ法が開発され、検量線法により鉄の分析が可能となっている。一般には普及していないがICP質量分析計の検出器に磁場型質量分析計を用いた高分解能型の装置も出ており ^{56}Fe と ^{40}ArO 同重体を区別して測定することも可能になってきている。

今回の研修でICP質量分析計の長所、短所を理解することができた。高感度分析法・迅速性と云う便利さの陰に測定条件によっては多種多様のピークが出現し、その分析の難しさとこれに的確に対応できる高度な分析技術と豊富な知識の必要性を実感した。松下電子工業・技術部の御好意により、最新型のICP質量分析計を見ることができた。装置の改良も進みコンピュータ特にソフト面の進歩が著しく、今まで見えていた部分がマスクされ一見問題点が解消されたかのように見受けられた。新・旧二機種の装置を見ることができICP質量分析計の表と裏を見たような気がし、基礎の重要性を改めて認識することができた。また装置の特性を熟知した上での試料の前処理法やロビンアナリシスによる相互検定の重要性、必要性を感じた。アメリカでは分析者に求めること、装置に求めるものの二項目が定められている。分析者に求めることとして①ICP質量分析計の使用経験が六か月以上であること、②スペクトル干渉、化学干渉、物理干渉の認識と補正法についての知識のある分析者に限る、と指摘しているがICP質量分析計は単純な装置ではないことを伺い知ることができる。