

質量分析セミナー

無機質量分析の基礎から先端分野への応用に関する研修

材料・化学系（応用化学科） 宮本 政明

1. 研修日時・場所

日時 平成7年11月28日

場所 神奈川サイエンスパーク 西棟709研修室

2. 研修目的

最新の質量分析機器の原理・特徴・機能等の基礎知識の習得及び施設の見学を目的とする。

3. 研修内容

本セミナーは（財）神奈川高度技術支援財団内の高度計測センターの主催により実施されたものである。（財）神奈川高度技術支援財団は神奈川県が推進する”頭脳センター構想”を具現化するため建設された「かながわサイエンスパーク」の中核的施設の一つである。本セミナーは講演会スタイルで行われ、次の4テーマについて発表された。

1. 「ICP質量分析の基礎と主として環境分析への応用」

北里大学教授 理博 島村 匡

2. 「表面電離型質量分析法の考古資料への応用」

国立歴史民俗博物館 情報資料研究部 理博 斎藤 努

3. 「二次イオン質量分析法のエレクトロニクス関連分野への応用事例」

（財）神奈川高度技術支援財団 高野 弘道

4. 「グロー放電質量分析法による高純度物質その他の超微量分析」

（財）神奈川高度技術支援財団 岩崎 廉

質量分析は試料をイオン化し、イオン化された試料分子及びその分子の断片イオンを、質量／電荷数の大きさに応じて分離し、得られた質量スペクトルピークの位置から定性分析を、また強度比から定量分析を行う方法である。イオン化の方法やその質量分離の方法の違いにより数種類の質量分析計があり、また用途に応じて使い分けられている。

本セミナーでは前記の講演を通じて、各質量分析計の構造・原理と特徴および実際の測定の際の留意点等が述べられた。以下に各質量分析計の概要について記述する。また、休憩時間を利用して高度計測センター内にある分析施設の見学が行われた。

3・1 ICP-MS

高感度、多元素同時分析法であるICP-MSはイオン源に高周波誘導結合プラズマ（ICP）を用いているのでイオン化温度が高く、導入された試料中のほとんどの元素は高効率でイオン化される特徴を持っている。また、イオン源は大気圧中にあり分析部を汚染することなく液体試料を取り扱うことができる。しかし、イオン化エネルギーが高く高感度がゆえに溶媒等の多くの分子イオンが発生し、その解析を複雑にし問題となっている。このために試料を溶液化せずに分析できるレーザーアブレーション法による加熱気化法等が開発されているが、ICP-MSの特徴である液体試料の分析が出来ない等の短所がある。

3・2 表面電離型質量分析法

表面電離型質量分析法は試料中の同位体比を高精度で分析する手法である。表面電離型質量分析装置のイオン源にはレニウムやタングステンなどのリボン状の金属フィラメントが用いられている。このフィラメント上に溶液にした試料を塗布しフィラメントに通電、高温加熱し試料を蒸発・イオン化させる方法である。（※ここで紹介された装置はファラデーカップといわれる検出部（コレクター）が複数装着されており、分離された同位体のイオンピークを高精度で検出できるようになっている。）これによりイオン分離部（磁場・電場をかけて分離する）を通過した際に、質量数の違いにより固有の角度でイオンが飛び出てくることを利用し、予めコレクターを設置することにより更に精度良く測定することができる。

3・3 二次イオン質量分析法（SIMS）

二次イオン質量分析法は、試料表面にイオンビームを照射し、試料から放出される構成原子による二次イオンを質量分析計に導き、質量・電荷比に分離し分析するシステムである。その特徴は、水素を含む全元素を高感度で分析することが可能であり、また深さ方向の同位体の分析も可能である。イオンビーム照射面を絞ることにより、微小領域における微量分析も可能であることから、半導体・金属材料をはじめとする各種先端材料分野において広く利用されている。SIMSに利用される質量分析計は大きく分けて3通りあり、それぞれの特徴は次の通りである。

- 1:磁場型質量分析計：イオン分離器（フィルター）に磁気を用いるタイプで、分解能が良く、高濃度範囲の深さ方向の分析に適している。
- 2:飛行時間型質量分析計：分解能が非常に良く、特に高質量側でも質量分解能・感度ともにすぐれており、主に質量スペクトルによる定性分析に適している。
- 3:四重極型質量分析計：絶縁物・薄膜試料分析に敵し、正・負イオンの同時に分析が可能である。他の質量分析計に比べ分解能が良くない欠点がある。

SIMSの使用に際しては、試料元素のイオン化効率の差が大きいことに留意しなければならない。また、同一元素でも試料の組成の違いや、元素格子構造の違いによりイオン

化効率が異なるので真の元素同定を行うためには、他のスペクトル干渉の影響について検討する必要がある。更に、ロックオン効果と呼ばれる一時イオンによる試料構成原子の押し込み効果があり、深さ方向の分解能を低下させる。これは、イオンビームの加速電圧や入射角度の調節により解決できるが、この点にも留意する必要がある。システム上、試料表面をイオンビームでスパッタするので、一時イオン種・ビーム径・ビームの絞り等の違いにより、クレーターの深さ・スパッタ面の粗さ等の影響が異なるので、深さ方向の分解能を低下させる原因となっている。深さ方向の分解能の低下を抑えるためには、クレーターの中心部の信号のみを利用することが有効な手段となっている。

3・4 グロー放電質量分析法 (GD-MS)

グロー放電質量分析法は、固体試料を直接分析でき、主成分から微量成分 (ppm~ppbレベル) までを一括しての定性・定量分析が可能である。分析対象成分は金属成分・非金属成分・ガス成分のすべてが対象になり、元素間の感度差も小さく相対的な見方も可能である。また、試料を前処理なしに直接分析が可能のため、溶媒などにより試料が汚染される危険性も極めて小さい。しかし、目的元素の分離濃縮によっても超微量領域での定量能力を高めることができないことや、妨害イオンを除去できない等の短所もある。また、試料の形状・放電電流・放電電圧等の測定条件により影響を受ける点にも留意しなければならない。GD-MSの試料側を陰極とする放電セルの中に所定量のアルゴンを導入し、グロー放電させたアルゴンによりスパッタされて飛び出した原子イオンを分析する方法もある。質量分析計には、四重極型と二重収束型があり一般的に用いられているが、二重収束型は、イオン原子を磁場で分離した後に電場で収束し検出器に取り込むタイプである。

3・5 施設見学

施設見学ではサイエンスパーク内にある高度計測センターの分析機器を見学することができ、ラザフォード後方散乱分析装置・SIMS・GD-MS・オージェ分光器・ESCA・ICP-MSや各分光分析器・電子顕微鏡などの機器が設置されており、広報担当者と各担当者による簡単な説明と質疑に応じてくれました。

4. 所見

講習内容は、専門的な内容であり、また目的に応じて細かな改良が施されているものもあった。実際の使用に際しての注意点・留意点や問題点・悩み・今後の改良の余地などについて参加者の中からも質問や提案があり、活発な質疑応答など参加者全体で交流することができた。

現在、金属試料の分析に前処理をして原子吸光分析で組成を分析しているが、この方法は長時間を要する。例えば分析にGD-MSを用いると時間の短縮や、条件によっては精度も高めることが可能であると考えられる。本研修では分析方法の改良・開発、また分析機器の改良を技術的に向上するためのノウハウを習得する良い機会となった。