

## 《新機種紹介》

# 高分解能ICP質量分析装置(ICPMS)

工学部応用化学科 君 島 克 憲

理学部化学科 橋 雅 彦

昨年度、分析センターに導入された極微量元素分析システムの中核をなす本装置（日本電子製PLAS MAX-1）は、究極の元素分析機器として近年注目を集めている装置である。

## 1. 原理

元素分析機器は、原子化源と検出系からなる。すなわち、分析試料は、原子化源において原子あるいは原子イオンにまでバラバラに破壊され、さらに検出系がその中に含まれる原子の種類を何からの方法で測定される。今回導入されたICPMSにおいては、原子化源はInductively Coupled Plasma（誘導結合プラズマ）、検出系はHigh Resolution Mass Spectrometer（高分解能質量分析器）である。

### 1-1 ICP

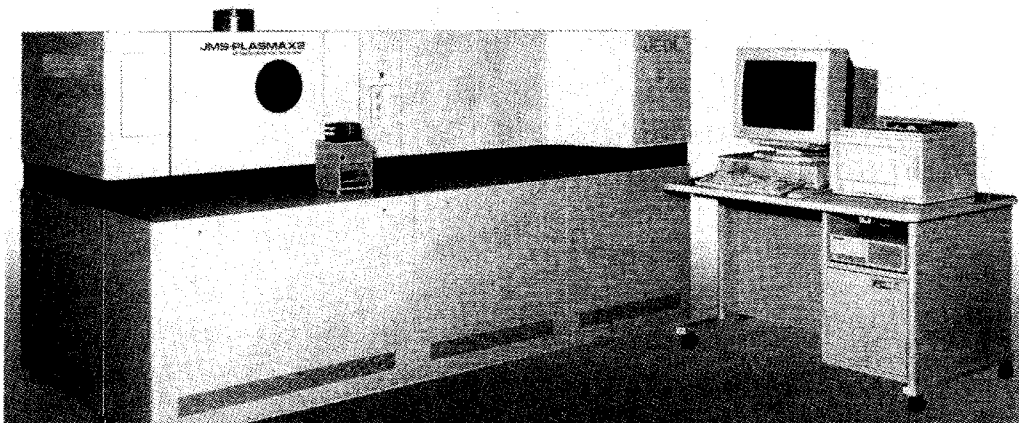
本装置の原子化源であるICPは、透明石英三重管でできたトーチ内に噴出するアルゴンガス流に40MHz、5～6kW程度のラジオ波をコイルによって照射し、そのために生じる誘導電流によってトーチ先端部に定常的な放電現象を起こさせるものである。そのようにしてできるプラズマの温度は5000～8000℃に達し、しかも、高温部分はドーナツ状に分布するため、中心の低温部分に導入された試料はきわめて効率よくプラズマに取り込まれ、希ガスやハロゲンなどをのぞくほとんどの元素で、90%以上が電子を失って陽イオン化する。したがって、周期表上の大部分をしめる陽性元素の分析が可能である。

### 1-2 MS

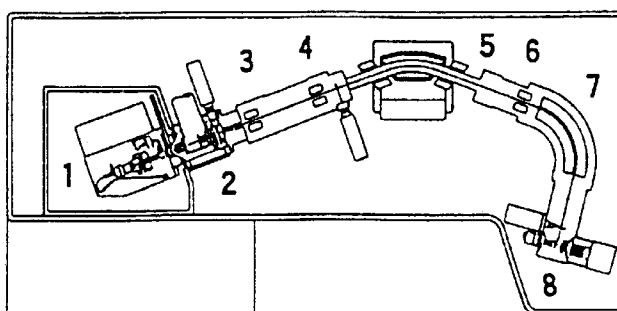
分析系である高分解能（二重収束型、磁場型、セクター型ともいう）質量分析器は、こうして発生したイオンを高真空の筒の中に導入し、入り口で5kVの高い電圧をかけて加速し、磁場、電場の間を通過させ、イオンの質量／電荷比に応じて軌道の曲がり具合が変わる原理を利用して、試料から発生する陽イオンの総量を重さごとに振り分ける装置である。その構造を図1に示す。

プラズマ内で発生した試料の陽イオンは、プラズマインターフェースに送られる。すなわち、プラズマに向けて円錐状に整形された銅板（サンプリングコーン）の先端にあけた半径約1mmの小さな穴（オリフィス）から取り入れられ、さらに同じような構造をもつ銅板（スキマーコーン）のオリフィスを通して質量分析機器内に導入される。この2つのコーンの後ろには、プルアウト電極、フォーカス電極、Qレンズ電極、デフレクター電極などからなるイオンレンズが配列されて、イオン流の焦点を合わせ形を整えられる。

プラズマインターフェースを通ったイオンは、MSの入り口であるメインスリットを通過し、ついで磁場強度を連続的に変化できる電磁石の間に導かれる。プラズマトーチから一直線に配置されていた分析計の光軸は、この磁石のところで曲線になっていて、特定の質量／電荷比を持つイオン以外は、公転半径が大きすぎるか小さすぎるかして壁に衝突してしまう。ここを通過できたイオンは、従ってほとんど同じ質量数範囲に狭められている。これを、電場の中を通すことによってふたたび回転、収束させ、



(a) 装置概観



(b) 装置概略図

- 1 : ICPイオン源, 2 : プラズマインターフェース(三段差動排気系),
- 3 : Q1レンズ, 4 : Q2レンズ,
- 5 : 磁場 (H), 6 : Q3レンズ,
- 7 : 電場 (C), 8 : 高感度検出器

図1 高分解能ICP質量分析装置

コレクタースリットによりさらに狭い質量数範囲に絞り込んだものを、コンバージョンダイノードとイオン電子増倍管からなる検出器で測定する。

## 2. 特長

試料はプラズマの中ではほぼ完全にイオン化しているが、少し温度が下がるとすぐに再結合する反応を起こす。このために生成する種々の分子イオンが、ICPMSにとって最大の妨害因子である。上に述べたプラズマインターフェースでは、試料が大気圧から圧力の低い空間に吸い込まれることにより超音速流となり試料成分相互の衝突はかなり抑えられているが、これは、分子イオンの生成を少しでも減らすための工夫の一つなのである。しかし、アルゴンと水溶液の構成成分の大多数を占める水素、酸素などは相対的に多量に存在するため、これらの組み合わせで生じる $ArO^+$ などの分子イオンが、試料の単原子イオンの他にもかなり大量に生成するのは、避けることはできない。

従来開発されてきたICMPSでは、質量分析器に「四重極型」(QMS)と呼ばれる簡便なものを採用してきた。QMSは、上下方向の電極に正電荷、左右方向の電極に負電荷をかけ、さらに高周波変調した4本の棒状の電極の間を透すことにより、陽イオンが「ふるい」にかけられて、ある一定範囲の質量数のもの以外は透過できなくなる原理を利用したもので、高分解能型装置にも、イオンレンズの一部に組み込まれている。QMSの問題点は、分解能が実質上1質量数単位に限定されることで、たとえば上記 $ArO$  (質量数55.957) は、質量数55.934のFeのスペクトルと完全に重なり、鉄の分析を不可能にする。通常の試料では、硝酸酸性ないし塩酸酸性の水溶液がマトリクスに用いられ、こうした場合さらにN、Clなどがアルゴンと結びついた多くの分子イオンが生成して、クロム、マンガンなどの重要な第一遷移元素のほとんどは、QMS型装置では分析不能になってしまうという問題があった。

これに対しHRMSは、スリットを適切に調節することにより、質量数単位の一百分の一以上の分解能を達成することができる。したがって、ArOとFeのピークは完全に分離し、鉄を分析することが可能となる(図2)。これは、QMS型の欠点を本質的に克服したもので、本装置の最大の特長である。

また、このような干渉の少ない比較的重い元素に対しては、スリットを広くして分解能を低下させ、検出器に届くイオンの量を増大させることにより超高感度の測定を行うこともできる。QMS型では、最高で $10^{-15}$ (ppq)の桁まで感度を上げたという機種もある。本学の装置では高い分解能のまま $10^{-12}$ (ppt)の測定が可能であり、これだけでも従来の分析法の下限を2~3桁上回っているが、今後の検討により、さらに極微領域の化学分析への可能性が開けるものと考えられる。

### 3. 分析対象と試料導入系

ICPMS測定に際して問題になる点のもう一つは試料の導入方法である。

ICP発光分析での主な試料導入法は、同軸型ネビュライザ(霧吹き)によって発生した細かい霧のうち、比較的大きい粒子は除き、非常に微細な粒子のみを導入するというもので、本装置にもこの導入系が採用されている。しかし、同軸ネビュライザによる試料導入効率はかなり低く、その点を改善するために考案された超音波ネビュライザを、外付けの付属装置として採用した。

超音波ネビュライザは、図3のような構造をしている。ペリスタルティックポンプで送られた試料溶液を超音波振動板に滴下して霧を発生させ、アルゴンガスにのせて、140℃に保ったガラス加熱管、4℃に保った冷却管を通して、ほとんどの水分を凝縮させる。こうしてほとんど湿気を含まない霧にして、試料をテフロンあるいはナイロンチューブによりプラズマトーチまで導くものである。

ただしその構造上、同軸ネビュライザよりも試料の流路が長くなるため、高濃度の試料を導入してし

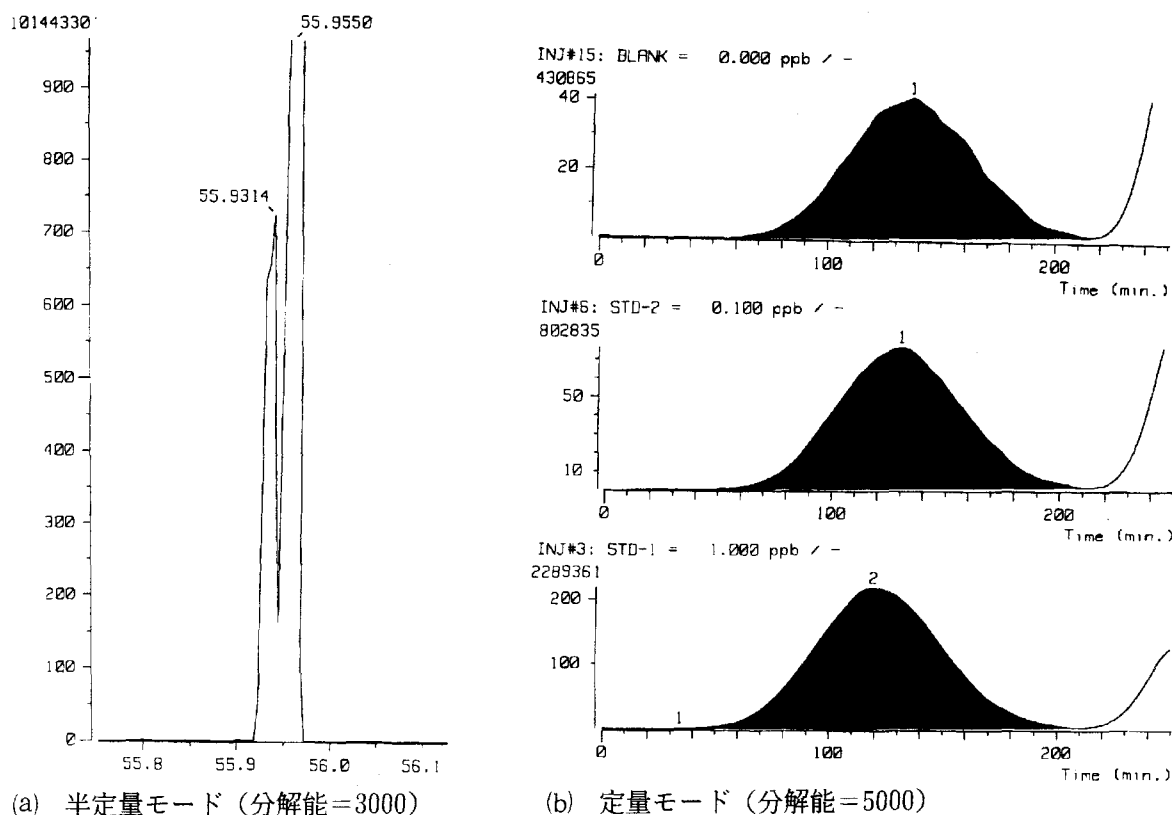
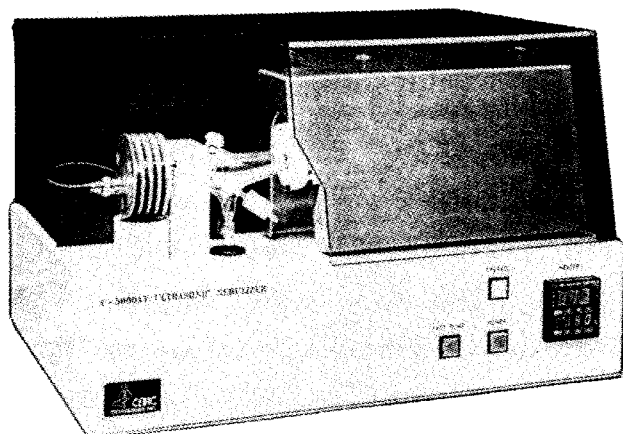
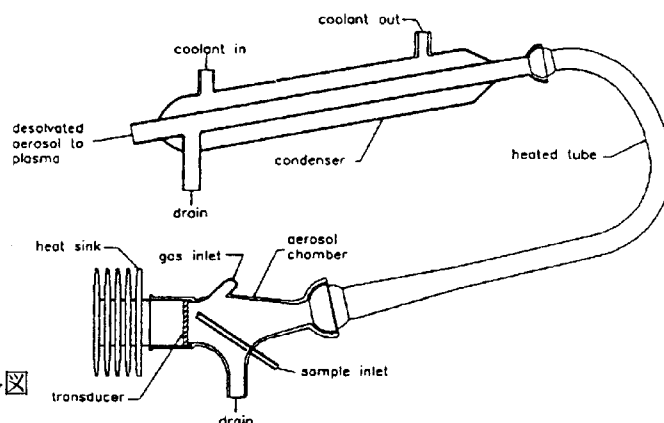


図2  $^{56}\text{Fe}$ と $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ の分離



(a) 装置概観



(b) 装置概略図

図3 超音波ネブライザー

まった場合など、器壁への付着による「メモリー効果」により、その後の測定に影響を及ぼす心配が大きい。この点を少しでも解消するために、超音波ネブライザーを2台購入した。1台は、高度に希釈されメモリー効果が出ないことが保証できる試料のみで使用する「低濃度用」としている。

また、当面この装置で測定対象とできるのは水溶液試料に限定されているが、今後加熱気化装置やレーザーアブレーション装置などを付加すれば、個体試料なども適用可能である。また、イオンクロマトグラフィーなどの分離装置を前段に配しての化学形態別分析についても、今後の充実を期したいところである。

#### 4. 操作・データ処理系

ICPの点灯は、本体前面のスイッチやダイヤルを操作して行う。ガス流量調節はICP発光分析装置では自動化されているものもあるが、本装置ではマニュアルで行う。点灯後に試料を含むネブライザーガスを通じる段階がポイントで、うっかりすると石英製のトーチをプラズマであぶって融かしてしまうので、慣れを要するところである。

質量分析器内は、24時間高真空に保たれており、点灯後に前段の排気を開始、低真空に達したところでシャッターを開いてICPからのイオンをとりこむ。この排気操作は自動的に行われる。

イオンレンズ系、スリットは有機MSのそれとほぼ同様の操作で調整する。なお、スリット調整は、データ処理系からのリモートコントロールで設定できるように改良される予定で、完成次第導入される予定である。

検出器からのデータは、Hewlett-Packard社製のUnixワークステーション上で動くComplementという専用ソフトウェアで処理される。標準的分析手順として、1から300までの質量数範囲をスキャ

ンする全元素の定性・半定量分析“Profile”、特定の元素を選択し、検量線を作成して定量する“SIM (Selected Ion Monitor)”などが用意されている。マウスを使ったグラフィカルユーザーズインターフェースの採用で、操作性は良いが、誤操作により比較的簡単にハングアップしてしまうので、よく習熟する必要がある。

また、近い将来に、学内ネットワークに接続が計画されており、これが実現すると、測定データを各研究室のコンピュータに吸い上げて計算や図表作成に用いることや、マシンタイムを効率よく利用することが可能になるだろう。

## 5. 汚染への対策

現在のところ、サンプリングコーン、スキマーコーンの材質が銅製であるため、銅の分析は事実上不可能である。これは白金製のものに替えることにより解決可能であるが、この例でも明らかなように、極微量元素分析装置では、容器、測定系、さらに周囲の雰囲気からの汚染が結果に大きく影響する。本装置でも、超音波ネブライザを使用するとケイ素のバックグラウンドレベルが上がることが確認されている。現在のところ加熱管部分が原因ではないかと予想しているが、別の素材に取り替えることが困難であるため、ケイ素の測定だけは、感度を犠牲にして、同軸ネブライザでの測定を余儀なくされている。同じような問題は、まだ確認していないがホウ素などでも起こりうると思われる。

そのような汚染をなるべく少なくする目的で、本装置は10000particle/m<sup>3</sup>レベルのクリーンルームに設置、超純水製造装置、サンプリング用マイクロピペットなども備えて試料の最終サンプリングをクリーンルーム内で行えるように配慮している。今後とも共同利用設備としての実をあげるため、室内の整備もさらにすすめる必要があり、多くの方の積極的な活用と、ご意見をお待ちしたい。