

高分解能 ICP-MS の特徴とその測定例 Characteristics of High Resolution ICP-MS

日本電子株式会社 分析機器技術本部 研究開発部 MSグループ 石井 清孝
JEOL LTD. Analytical Instrument Division MS Group
Kiyotaka ISHII

At present, there are two kind of the instruments of ICP-MS. One is HR-ICP-MS that used double focusing mass spectrometer the other one is Q-ICP-MS that used a quadrupole mass spectrometer. HR-ICP-MS has many characteristics in comparison with Q-ICP-MS. It is reported of the HR-ICP-MS structure and characteristics and also reported one of the examples of the measurement that made the most of the characteristic of it's high resolving power in this time.

概要:

現在, 一般的に使用されている ICP-MS にはその分光器に四重極形質量分析計用いた Q-ICP-MS と二重収束形質量分析計を用いた HR-ICP-MS がある. HR-ICP-MS は一般に高分解能 ICP-MS と呼ばれており, Q-ICP-MS と比較して数々の特徴を有している. 今回は, この高分解能 ICP-MS の構造と特徴, またその特徴を活かした測定の例を報告する.

高分解能 ICP-MS の概要:

1) 質量分析計

高分解能 ICP-MS はその質量分析部に磁場と電場の二つの分析部を持っている. この分析計では, 磁場分析部(Magnetic analyzer)で質量収束を, 電場分析部(Electric analyzer)でエネルギー収束をおこない高分解能を得ることができる. この高分解能分析部により目的とするイオンをイオン源やインターフェース部分で生成する各種分子イオンと分離して測定することが可能となる. このことは, 分子イオンによる干渉の有無や変動による影響を受けずに精度の高い測定がおこなえることを示している. 高分解能 ICP-MS のブロックダイアグラムを Fig.1 に示す.

プラズマ中でイオン化された原子は, インターフェース部分に導かれこの部分で 6 kV の加速電圧が加えられる. 加速されたイオンはメインスリットを通過した後 Q1, 2 レンズを通過する. ここではイオンが磁場分析部に効率よく導入されるようイオンビームの収束がおこなわれる.

一定の回転半径を持つ磁場では, 次式(1)を満足する質量 M のイオンのみが通過することができる.

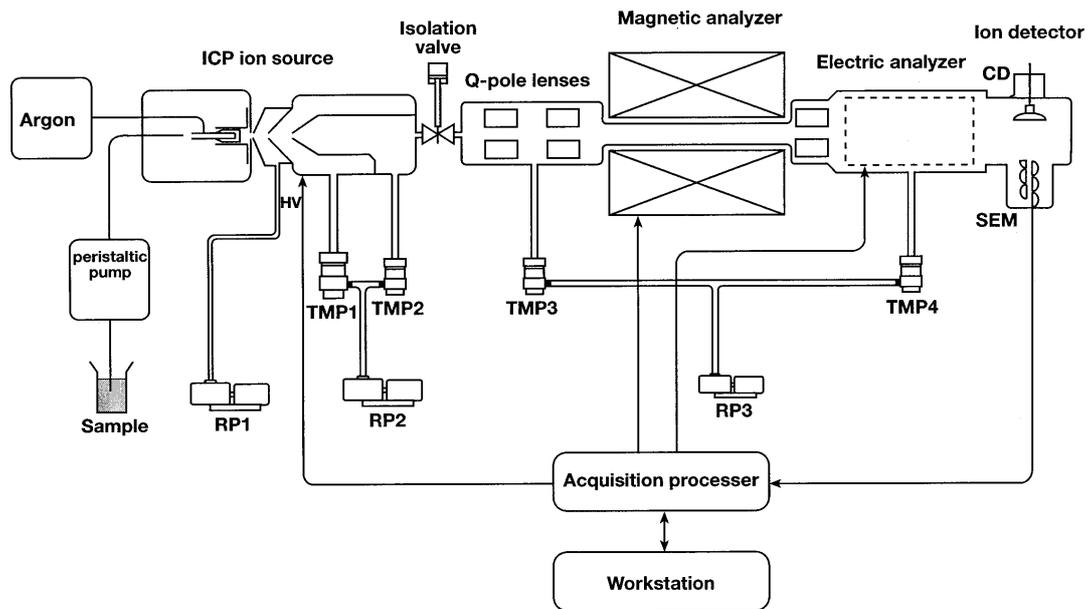


Fig. 1 Schematic overview of High Resolution ICP-MS

$$M / Va = e / 2Rm^2B^2 \quad \text{----- (1)}$$

- ここで, Va : 加速電圧(ボルト)
 M : イオンの質量(キログラム)
 Rm : 磁場回転半径(メートル)
 B : 磁束密度(テスラ)
 e : 素電荷(クーロン)

(1)式より, 加速電圧を一定として, 磁束密度を変化させることによって選択的にイオンが通過することがわかる。

磁場分析部を通過したイオンは電場分析部でエネルギー収束がおこなわれる。イオンが一定の回転半径を持つ電場を通過するには次式を満足する必要がある。

$$Re = 2Va / E \quad \text{----- (2)}$$

- ここで, Re : 電場の回転半径(メートル)
 E : 電場の強さ(ボルト / メートル)
 Va : 加速電圧(ボルト)

(2)式より, 電場を通過できるイオンは, その運動エネルギーにのみ依存し, その質量とは無関係となる。

実際に加速されたイオンの中ではある程度の幅で運動エネルギーに差を持ったイオンが存在する。このエネルギーの幅を持ったイオンを収束させるために, この質量分析計では電場の作用を利用している。すなわち, 二重収束形質量分析計ではイオンの方向収束(磁場)とエネルギー収束(電場)をおこない高分解能を実現している。

磁場分析部と電場分析部で収束され検出器に到達したイオンは電気信号に変換される。そして, データシステム部で各種演算処理がおこなわれる。

2) 分解能の定義

装置が持っている異なる質量数のイオンを分離する能力を分解能という。

一般的には, Fig.2 に示すように近接した 2 つのピークの谷がピーク高さの 10 % であるときの値として分解能(R)は(3)式で与えられる。

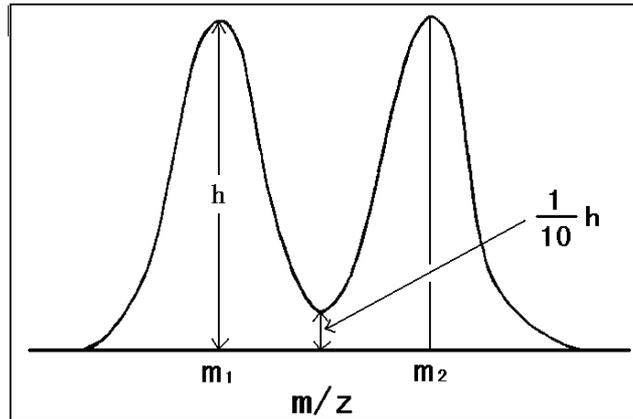


Fig. 2 Definition of resolving power

$$R = \frac{m_1}{m_2 - m_1} \quad \text{----- (3)}$$

この R の値が大きいほど分離能力が高く、現在の高分解能 ICP-MS では最高 12,000 という分解能を有している。目的のイオンとその妨害となる分子イオンに対する必要分解能はその種類によって異なるが、ICP-MS 測定で典型的な分子イオンとして知られる $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ と ^{56}Fe の分離に必要な理論分解能は約 2,500 である。さらに高分解能が要求されるものとして ^{75}As と $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ があり、必要分解能は約 8,000 となる。実際の測定に関して、分子イオン強度が測定イオン強度に対して極端に大きい場合、分子イオンの裾の影響を受ける可能性があるため、装置の分解能は理論分解能に対して若干大きめに設定するのが一般的である。

以上のことより、高分解能 ICP-MS の最高分解能 12,000 は必要十分な値であることがわかる。

3) 分子イオン(干渉イオン)

一般的な試料の分析で問題となる分子イオン(干渉イオン)の質量数はその殆どが $m/z = 80$ 以下となっている。この理由は、プラズマ中やインターフェース内で生成される分子イオンがアルゴンや水、使用した酸等に由来によるものであり、それは主に Ar, H, O, C, N, Cl によって構成されていることによる。通常 3 原子以上が結合して分子イオンを生成することは希であり、 ^{40}Ar 原子が 2 個結合してイオンとなった Ar_2^+ が最大の質量となるためである。以上このことからわかるように、測定に際し分子イオンの影響を受けやすいイオンは質量数が 80 以下のものとなる。

測定イオンに対する分子イオンの代表的な例を Table 1 に示す。

Table 1 Example of interference ions

[^{52}Cr]				[^{56}Fe]			
Composition	m/z	Isotope	Resolution	Composition	m/z	Isotope	Resolution
^{52}Cr	51.9405	83.789		^{56}Fe	55.9349	91.720	
$^{16}\text{O}^{36}\text{S}$	51.9619	0.019	2418	$^{28}\text{Si}_2$	55.9538	85.063	2957
$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$	51.9623	98.504	2375	$^{16}\text{O}^{40}\text{Ar}$	51.9623	98.504	2502
$^{16}\text{O}^{36}\text{Ar}$	51.9624	0.336	2367	$^{18}\text{O}^{38}\text{Ar}$	51.9624	0.336	2076
$^{14}\text{N}^{38}\text{Ar}$	51.9658	0.062	2054				

ここで、Composition はイオンの構成、m/z は精密質量と電荷の比、Isotope は同位体存在比を掛け合わせた数値(%), Resolution は測定イオンとそれぞれの分子イオンを分離するのに必要な理論分解能を示している。

Isotope の値が小さい分子イオンは同位体存在比が低いため、測定イオンへの影響は小さくなる。ここで注意しなければならない分子イオンは、先に述べた元素の組み合わせのものの中で Isotope の数値が大きいものである。

4) 感度

高分解能 ICP-MS では、イオンの加速に Q-ICP-MS が数 10 V の電圧を使用するのに対し 6 kV の電圧が使用されている。加速電圧が高いほど得られる感度は高くなることと分析部のイオン透過率が高いため、高分解能 ICP-MS では Q-ICP-MS と比較して数桁上の優れた感度を有している。

二重収束型質量分析計での分解能の設定は分光器内のスリット幅を調整しておこなわれる。装置の分解能を高く設定するにはスリット幅を小さくする必要があり、絶対感度はそれに比例して小さくなるが、このような高分解能の条件下においても Q-ICP-MS と同等以上の感度を有している。

ここで得られる感度をさらに有効とするためには、測定イオンと分子イオンの質量差により適切な分解能を選択する必要がある。現在では分子イオン情報がデータベースとして測定プログラムに組み込まれており、測定イオンを選択するだけで適切な分解能が選択されるようになっている。

5) 測定の精度

高分解能測定では近接する分子イオンと測定イオンを分離し、測定イオンの強度のみを測定するため分子イオンによる影響を最小に抑えることが可能である。このため低バックグラウンドで変動の少ない結果を得ることができる。この例として Fig.3 に測定法の違いを示す。

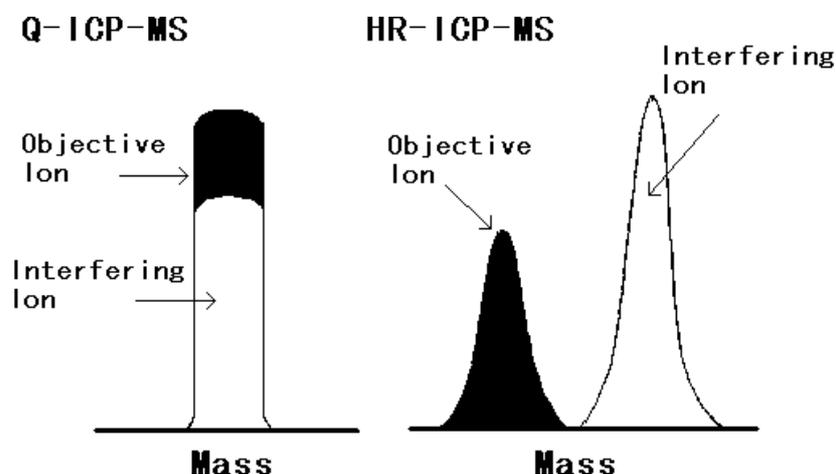


Fig. 3 Difference of Peak accumulation

Q-ICP-MS の測定では目的のイオン強度を分子イオンを含めた状態で積算して求めることになる。このため、試料により分子イオン強度が異なる場合、その影響が直接データに現れることになる。また、実際の測定結果には目的イオンの変動に分子イオンの変動が加えられることになり、測定精度が低下する。特に目的イオンの強度が低い場合これらの問題はさらに大きくなる。

一方、高分解能 ICP-MS では、分子イオンと分離された目的のピークのみ強度が積算されるため、Q-ICP-MS での問題は発生せず精度の高い測定をおこなうことができる。

高分解能 ICP-MS での応用例

以上述べた高分解能 ICP-MS の特徴を活かした測定例を以下に報告する。

測定装置: JMS-PLASMAX2 高分解能 ICP-MS (JEOL Ltd. 製) Q-ICP-MS

測定試料: ホタテ貝の貝柱を ICP-MS 測定用に処理した試料

測定元素: V, Cr, Ni の 3 元素

測定条件: 測定分解能 3,000
試料導入 ペリスタルティックポンプ
試料導入量 130 uL/min
ネブライザ 同軸型ネブライザ
ピーク積算時間 9 秒

測定方法: 検量線用ブランク液と 1, 5, 10 ppb の検量線用標準液を測定し(内部標準として Co 10 ppb を含む), 検量線を作成した後上記試料の定量分析をおこなった。

結果: 測定結果を Table 2 に示す。数値は測定試料中の各イオンの濃度である。

Table 2 Results of quantitative analysis (unit : ppb)

測定元素	高分解能 ICP-MS	Q-ICP-MS
V	0.008	
Cr	0.119	0.36
Ni	0.244	0.48

定量値の結果は, V, Cr, Ni とも Q-ICP-MS に対して高分解能 ICP-MS が低い値を示している。V の Q-ICP-MS の値は極端に高い値を示し, その変動が大きく信頼性が無いため表示していない。

結果の考察

Q-ICP-MS に対して高分解能 ICP-MS が低い値を示している原因は, これまでに述べた分子イオンの干渉による影響であると推測される。Fig.4 に V 検量線標準液と試料のプロファイルを示す。

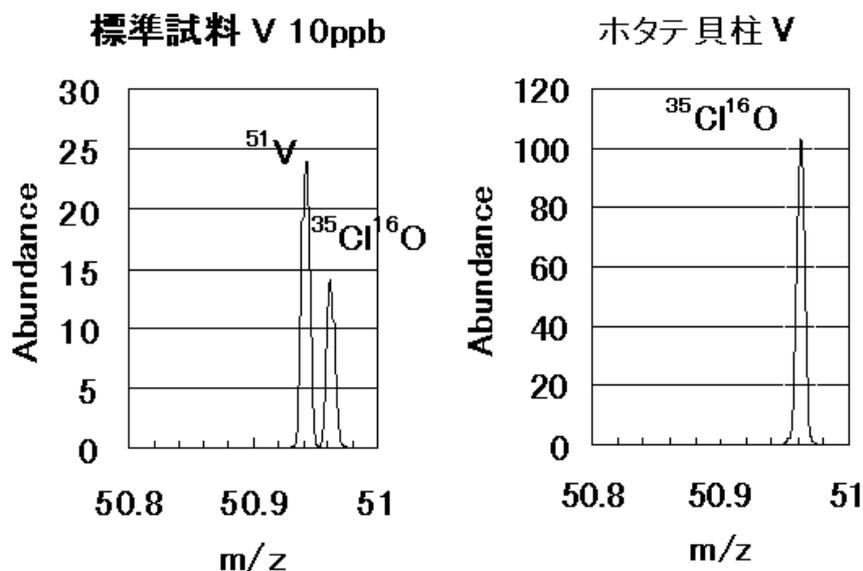


Fig. 4 Mass Spectra of the ^{51}V

^{51}V のプロファイルには近接した分子イオンとして $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ の分子イオンが観測されている。この分子イオンの強度は、試料のプロファイルでは検量線作成時のピーク強度に対して約 10 倍の強度を示している。しかしながら試料のプロファイルの中には本来 V が出現すべき質量数の位置にピークは現れていない。この事実は、試料中に V が殆ど含まれていないことを示している。試料のプロファイルでは分子イオン強度で全体がスケールされているため V ピークをプロファイル上では確認することはできないが定量結果として 8 ppt の値が得られている。Q-ICP-MS ではこの分子イオンをそのまま V の強度として測定しているため高い定量値を示したと考えられる。この $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ の強度差は主に海水中の Cl に由来するものと考えられる。

次に ^{52}Cr と ^{60}Ni のプロファイルを図 5 及び 図 6 に示す。

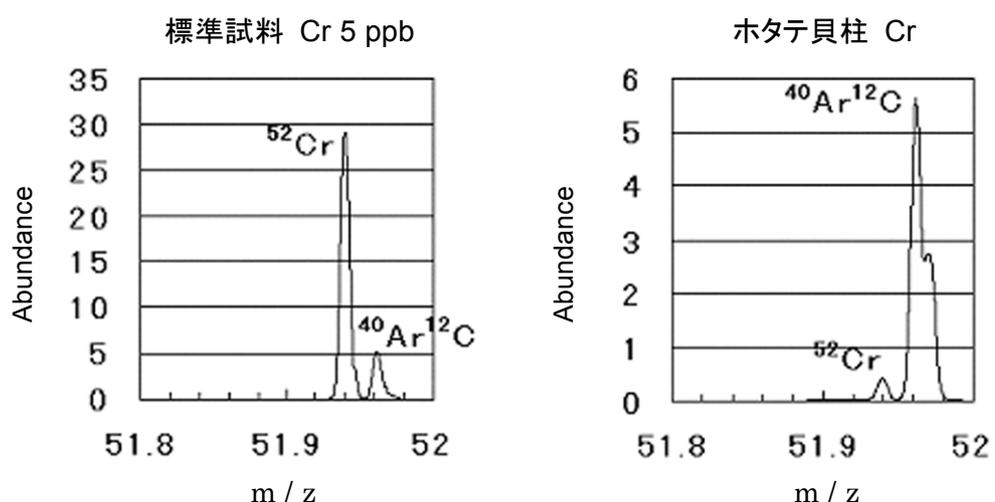


Fig. 5 Mass Spectra of the ^{52}Cr

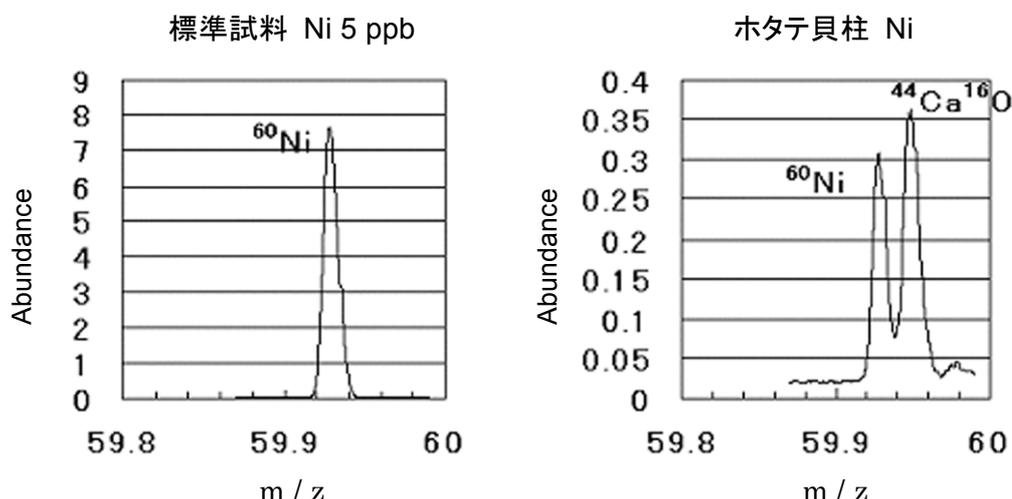


Fig. 6 Mass spectra of the ^{60}Ni

両イオン共近接した位置に分子イオンが観測されている。しかしながら V と比較してその誤差は小さい。この理由として試料測定時の分子イオンの強度がブランク測定時のその強度と大きな差をもっていないことがあげられる。Cr のプロファイルに現れる $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ の強度は検量線作成時と試料測定時で殆ど同等であるが、試料プロファイルには $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ の右肩(高質量側)に別の分子イオンが生じていることがわかる。

^{60}Ni は同位体存在比が低い分(26.1 %)感度が低いため、試料プロファイルに現れるそれほど強度を持たない $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ による影響を受けていると考えられる。この 2 つのイオンについては上記理由により、定量結果において Cr で約 3 倍、Ni で約 2 倍の誤差が生じたものと考えられる。

終わりに

高分解能 ICP-MS はその高感度と高い質量分解能により、極微量元素分析の分野において精度の高い測定を可能にする装置である。しかしながら、構造が Q-ICP-MS と比較して複雑であり、取り扱いの面でもやや劣る部分もある。今後、コンピュータ技術やソフトウェアの開発と平行して自動化がさらに進められ、高感度・高精度のデータがより容易に得られる装置になり、普及していくものとする。

神奈川県産業技術研究所の内田宏先生より貴重なホタテ貝柱の試験液及び検量線標準液と検量線ブランク液並びに四重極形 ICP-MS の定量値をご提供頂きました。ここに発表の場をお借りして厚くお礼申し上げます。