

## ICP 分析装置の高度化利用について II

北嶋俊朗\*, 久保崎範行\*

\*工業化学担当

## Study of advanced using by ICP analyzer II

Toshiro KITAJIMA\*, Noriyuki KUBOSAKI\*

\*Industrial Chemistry Section

## 要 旨

微量元素分析の高度化のために ICP-MS を導入し県内企業等の分析ニーズに対応しているが、試料からのメモリーや実験室環境からのコンタミネーションによって測定バックグラウンドが上昇する課題があるため、昨年に引き続き使用する容器の清浄度評価したところ、容器の使用にあたっては、測定濃度別の容器の選択と洗浄が、効果が見込めることがわかった。その他、半導体・太陽電池関連で要望の多い特定 6 元素について当センター実験室における定量下限値を求め、企業利用者の測定目的が当センターでの測定可否資料として活用した。また、特定 5 元素について同位体比の測定を行い、1~6%程度解離することが分かった。

## 1. はじめに

当センターでは微量元素分析の高度化のために、2014 年度経済産業省「地域オープンイノベーション促進事業」を活用しトリプル四重極 ICP-MS を導入した。

導入後、九州管内だけではなく全国から 2015 年度は 64 件、2016 年度は 43 件、2017 年度は 45 件の利用があり、一定数の微量元素分析のニーズがあることが確かめられた。

本 ICP-MS はマスフィルターをタンデムに 2 基搭載し、その間にオクタポールトリプル四重極が配置されたコリジョン・リアクションセル(以下 CRC)があり、3 基の四重極マスフィルターが搭載されていることから、通称トリプル四重極マスと呼んでいる。

コリジョンは二つの機構で、バックグラウンドを大きく低下させる。1 つは衝突誘起解離(Collision Induced Dissociation)で、多原子イオンの結合解離エネルギーよりコリジョンガス(He)の重心系衝突エネルギーが大きい場合、多原子イオンが解離する。例えば  $\text{ArO}^+(40+16)$  や  $\text{ArNa}^+(40+23)$  には有効で、 $^{56}\text{Fe}$  や  $^{63}\text{Cu}$  測定時のバックグラウンドを大きく低下させる。但し、Fe はリアクションセルの  $\text{H}_2$  モードの方がより有効である。もう 1 つは運動エネルギー解離 (Kinetic Energy Discrimination)で、測定原子イオンと多原子イオンの断面積の違いを利用したものである。断面積の大きい多原子イオンは He の衝突が多く運動エネルギーが低下しやすい。そこで CRC のオクタポールの出口と四重極マスフィルタに電位差を設けるこ

とで、多原子イオンを排除する。これらの機能は、従来からのシングル ICP-MS にも掲載されている機能である。

トリプル四重極マスの特徴は、リアクションセルである。四重極の前後で同じ  $m/z$  を測定する場合をオンマスモード、異なる  $m/z$  を測定する場合をマスシフトモードと呼ぶ。これまでオンマスモードを利用して Fe の、またマスシフトモードを利用して P, S の定量下限を求めた。

また導入系としてフッ酸対応サファイア・テフロン製トーチを備えているため、半導体洗浄水のような ng/L の定量から、海水やフッ酸を含む研磨水のような%レベルの溶液の分析まで可能である。

ICP-MS はダイナミックレンジが広いことが特徴であるが、当センターでは、依頼者や企業利用者が持ち込む試料は、様々な測定対象元素あり、かつ濃度の幅も広いことから、前回使用者の測定検液中の元素がメモリーされ、必然的にバックグラウンドが上昇する傾向にあった。

メモリーが発生する箇所として、試料導入系ペリスタリックポンプチューブ、ネブライザ、スプレーチャンバー、トーチに加え、ICP-MS 特有構造であるサンプリングコーンやスキマーコーンやイオンレンズもメモリーが生じる箇所である。

これまでは、オートサンブラ容器へのメモリーや実験室環境からの汚染が疑われていたことから、オートサンブラの清浄度について検討することで一定の成果が得られたため、よりバックグラウンドが低くなる方法を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用機器

使用する ICP 分析装置は、質量分析装置はアジレント・テクノロジー株式会社製 Agilent 8800 シリーズトリプル四重極 ICP-MS（以下 ICP-MS）を用いた。

### 2.2 容器の取り扱いによる検出下限について

化学分析ではこれまで、溶液の希釈・定量などに線膨張係数が非常に小さく耐熱衝撃性や耐薬品性にも優れているパイレックスなどのガラス体積計であるホールピペットや全量フラスコを用いてきた。しかし超微量分析においては、これらの主成分である Si・B・Al・Na・K が溶出し分析値に影響を与えるため、ポリプロピレン製の容器やマイクロリットルを正確に分取できるピストン式ピペットで溶液の希釈・定量などを行う。

しかしこれら化成品の容器は、静電気で微粒子が付着しやすく、また容器に元素の吸着などが起こりやすい。そこで今年度は、測定濃度別にオートサンプラー・計量容器と洗浄用の酸を管理することで、バックグラウンドの低減を試みた。

### 2.3 ICP-MS のコリジョンガスによる測定

ICP-MS は、バックグラウンドを低減させるため、通常は He をコリジョンガスとして使用する。しかし Al 等の軽元素は感度が低く、十分なカウント数を得るためには積分時間を大きくしなければならず、測定時間の増大と多量のサンプルを要求する。そこで He の半分の質量の H<sub>2</sub> をコリジョンガスとして使用して、感度の増感を試みた。検量線濃度はブランク、0.03、0.1、0.3、1、3 μg/L とした。ICP-MS の設定は Table1 に示す。

Table 1 ICP-MS の設定

ピークパターン	1 ポイント	
繰り返し	10 回	
スイープ回数/繰り返し	100	
積分時間	2 秒	
コリジョンガス	H <sub>2</sub>	7mL/min
流量	He	4mL/min

### 2.4 ICP-MS による同位体の測定

当センターの ICP-MS は、四重極型の質量分析装置を搭載している。同位体の測定には通常、高分解能質量分析計や飛行時間型質量分析計を用いる。しかし同位体測定に対する要望は多い。そこで Zn, Ga, Ag, Ba, Hg の 5 元素について同位体の測定を行った。溶液の濃度は 3 μg/L とした。ICP-MS の設定は Table2 に示す。

Table 2 ICP-MS の設定

ピークパターン	1 ポイント
繰り返し	10 回
スイープ回数/繰り返し	100
積分時間	0.09 秒

## 3. 結果及び考察

### 3.1 容器の取り扱いについて

先ほど述べた、ガラス容器からの Al の溶出例を Fig. 1, 2, 3 に示す。測定例は超純水～1000ng/L で検量線をひいたものである。バックグラウンドが大きく低下していることが分かる。

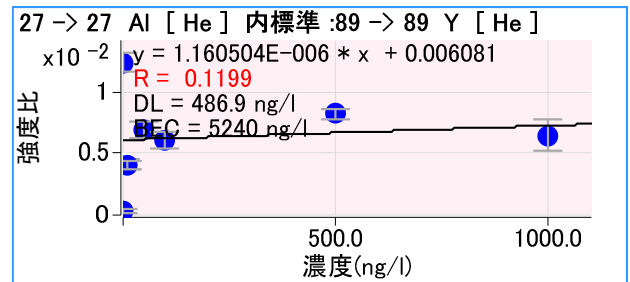


Fig. 1 ガラス容器を使用した場合の Al の検量線

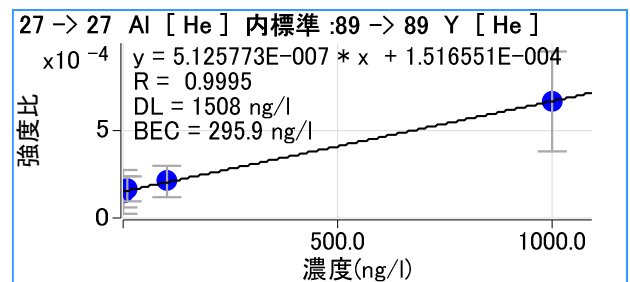


Fig. 2 化成品を使用した場合の Al の検量線

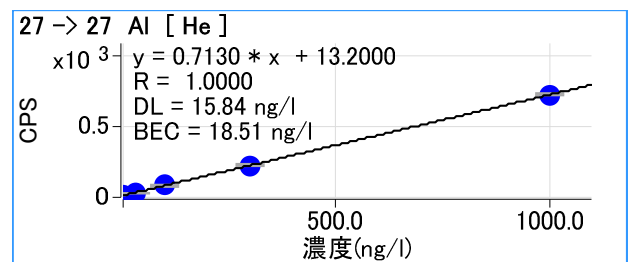


Fig. 3 容器・酸を管理した場合の Al の検量線

以上の結果から現在の化成品容器の取り扱いは、超純水洗浄→酸洗浄（保存）→超純水洗浄→共洗いという工程で測定を行っている。その結果、定量下限 (QL) は大きく下がった。結果を Table 3 に示す。定量下限はブランク溶液を 10 回測定したときの標準偏差の 15 倍に相当する濃度とした。

Table 3 測定元素別の定量下限

測定元素	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu
改善前の QL (μg/L)	6	0.3	0.5	-	0.9	0.1
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
改善後の QL (μg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

※当センターの定量下限は、0.1 μg/L まで

### 3.2 ICP-MS のコリジョンガスによる測定

<sup>27</sup>Al の測定結果を Fig. 4, 5 に示す.

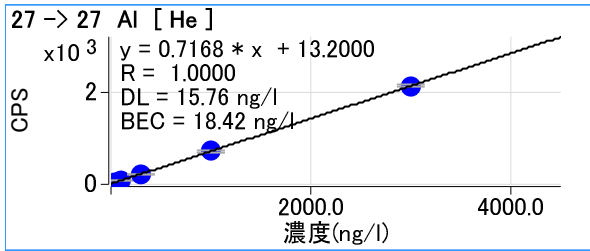


Fig. 4 He モードの Al の検量線

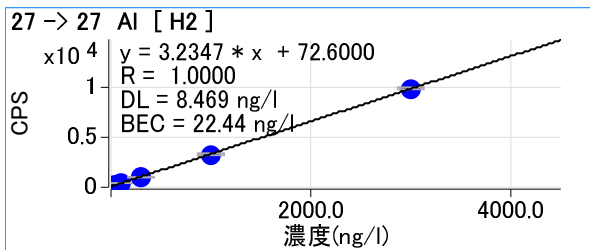


Fig. 5 H<sub>2</sub> モードの Al の検量線

バックグラウンドは約 30%増加したが、感度である Y 軸の傾きは約 5 倍に上昇した。このことから同様に感度が低く原子量の小さい <sup>7</sup>Li, <sup>10</sup>B, <sup>24</sup>Mg, <sup>28</sup>Si においても、今後検討を行っていききたい。なお、同様に感度が低い <sup>48</sup>Ti についても試験を行ったが、バックグラウンドが約 10 倍に増加しただけであった。

### 3.3 ICP-MS による同位体の測定

Table 4 に結果を示す。表の左側を 1 とした場合の測定比を示している。Hg のような重たい元素でも 1%程度の、軽い元素では数%程度同位体比率が動いている。これらについては、質量数による検出器の感度やプロダクトイオンによる干渉なども考えられるため、今後も検討していきたい。例えば、Se や Cd については干渉により大きく同位体比が動いた。

Table 4 同位体の測定比

元素	<sup>64</sup> Zn	<sup>66</sup> Zn		
測定した同位体比	1.000	0.974		
元素	<sup>69</sup> Ga	<sup>71</sup> Ga		
測定した同位体比	1.000	0.934		
元素	<sup>107</sup> Ag	<sup>109</sup> Ag		
測定した同位体比	1.000	1.060		
元素	<sup>137</sup> Ba	<sup>138</sup> Ba		
測定した同位体比	1.000	1.049		
元素	<sup>199</sup> Hg	<sup>200</sup> Hg	<sup>201</sup> Hg	<sup>202</sup> Hg
測定した同位体比	1.000	1.006	1.018	1.012

## 4. まとめと今後の計画

今回の研究で、容器由来のコンタミネーションを取り除き CRC を有効に使用することで、定量下限やバックグラウンドを低減させ安定した測定を行えるようになった。今後も多くの元素について当センターでの定量・検出下限を測定し、迅速な企業対応を行いたい。

### 参考文献

- (1) 微量金属分析とその前処理技術, 技術情報協会, 2015
- (2) 現場で役立つ化学分析の基礎, オーム社, 2015
- (3) 化学分析における測定値の正しい取り扱い方, 日刊工業新聞社, 2011
- (4) ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, 2008
- (5) 融合結合プラズマ質量分析, 共立出版, 2015
- (6) 現場で役立つ化学分析の基礎, オーム社, 2015
- (7) ICP-MS による微量試料中の微量元素分析の不確かさに関する研究, 大分県産業科学技術センター研究報告, 2016
- (8) ICP 分析装置の高度化利用について, 大分県産業科学技術センター研究報告, 2017