

二重収束型高分解能 ICP 質量分析装置の開発と今後の展望

Lothar ROTTMANN, Joachim HINRICHS (日本語訳 ヴィンセント 知子)

1 はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、試料導入部、イオン化部、インターフェース部、イオンレンズ部、質量分析部、検出器に分けられ、元素を多元素同時分析する機器である。特に磁場型 ICP-MS とは、質量分析部に電場収束と磁場収束を用いた磁場型二重収束質量分析計 ICP-MS であり分解能 (R) を上げることで目的イオンと干渉イオンを分離し高精度分析が可能である。

イオン透過率が高いため高感度であり、地球化学、地質学、環境や食の安全及び化学工業材料の分析まで、非常に幅広い分野、用途で使用されるようになった。本稿では、27 年前に市場に出た Element™ ICP-MS を例に挙げ開発の背景と原理、最後に今後の展望などをわかりやすく紹介する。

2 磁場型二重収束質量分析計の開発の経緯

Element™ ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, ブレーメン市, ドイツ) が 1988 年にタイガー (Tiger) という名で新規開発チームが発足され、ハードウェア及びソフトウェア同時進行による開発が始動した。その後、1993 年ドイツ Regensburg 大学において装置性能を公開、1994 年 Winter plasma conference (米国 サンディエゴ) において市場モデルが発表された。装置の特徴としては、3 種類の分解能 ($R=300, 4000, 10000$) スリットを備えたプレートを振ることでの各分解能の自動切り替え、逆ニア・ジョンソン (Nier-Johnson) 配置、さらには電位状態がイオンソース部はグラウンドポテンシャル、アナライザー部はハイポテンシャルとなる独創的な設計である。これが現在の Element™ ICP-MS シリーズの原型となっている。

当時の最高分解能性能は 7500 であり、As と ArCl の質量分離には分解能 7800 以上が必要なため Ar 主体のイオン干渉と目的イオンの分離において不十分であり改良の必要性があった。そのため、エレクトロニクス部の

The Development Process and Outlook of Element™ SF-ICP-MS.

改良に重点を置き、分解能 10000 以上まで改良された。また、1997 年には、シールド (板) トーチを採用することで、感度を 10 倍以上向上し、分子干渉イオンと目的イオンの質量完全分離に成功し、シグナル/ノイズ比率性能において四重極型 ICP 質量分析計の性能を大きく引き離れた。

しかしながら、当時の主なアプリケーションは地球化学や同位体希釈分析であり膨大な数の試料を長時間測定するため、質量分析計の課題として、マス安定性及びレーザーアブレーション ICP-MS 分析に有効な高速スキャンという課題が新たに加わった。

マス軸の安定性のため、ハードウェアにおいては、磁場 (マグネット) が安定した温度を維持するために、保温制御機能と温度センサーを導入した。ソフトウェアにおいては、サンプル測定間で自動的に質量数 80 の $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ を使用し、正確な質量からの偏差をオフセットとして定義して、マスキャリブレーションが常に更新されるロックマス機能を取り入れることで安定したマス軸が得られるようになった。磁場のスキャンスピードの改良は最大の難関であり、磁場におけるマスジャンプにおいて、ヒステリシスの挙動と磁場を適切に放電するために、エレクトロニクスと磁場自体の設計を変更し、質量範囲 $^7\text{Li}-^{238}\text{U}-^7\text{Li}$ 間におけるスキャンが 130 ms 以下という高速化が可能となった。その後の改良点としては、新型 JET インターフェースと称すサンプラーの形状及び真空効率の最適化の開発に取り組み、 ^{115}In において 2.0×10^7 cps/ppb を可能にし、検出器にファラデーカップを導入することにより 10^{13} cps 以上のダイナミックレンジの同時分析を可能にし現在に至る。

3 Element™ ICP-MS 磁場型二重収束質量分析計の原理と仕組み

Element™ ICP-MS は、プラズマで生成されたイオンをインターフェースを介して質量分析計に導入し、サンプリングされたイオンビームを加速およびイオン光学系に導き、続いて磁場と電場を通過させる¹⁾。イオンが通過する経路は約 2 メートルとなる (図 1)。

イオンがスキマーコーンから質量分析計に入ると、

-2 kVの引き出しレンズで加速され、イオンレンズ部を通過する。イオンビームは加速電圧の-8 kVによりさらに加速され、小さなスリット(図2)に集束し帯状のビームとなる。この入口スリットの幅は、出口側の同等の幅とともに、たとえば次のように決定される。達成

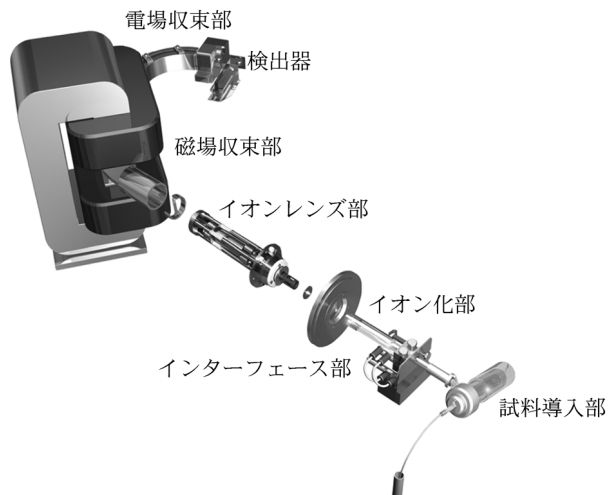


図1 Element™ ICP-MS システムの概略
(Thermo Fisher Scientific の許可を得て転載)

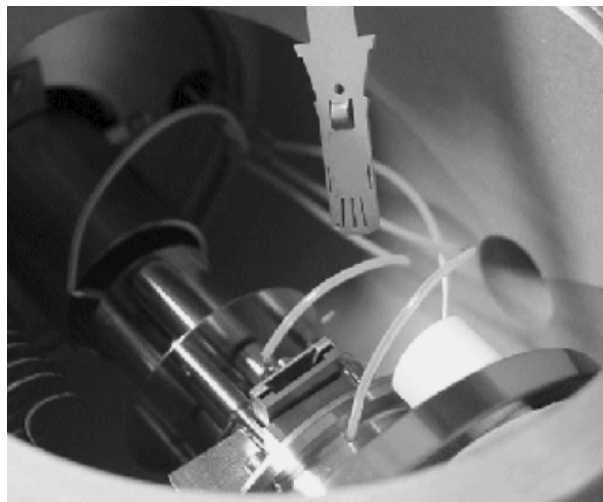


図2 3種(5, 16, 160 μm)の幅を持つ入口スリット
各分解能の切り替え時間は1秒。(Thermo Fisher Scientific の許可を得て転載)

可能な質量分解能とピーク形状は磁場パラメータにおいて制御され、光学レンズと同様に、絞りを小さくすると分解能は上がるが、イオン透過率は下がる。スリット幅16 μm(分解能4000)のスリット幅を使用する分解能設定は、遷移金属のイオン干渉を分離するために汎用的に使用されるが、ArAr/ArCl/ArHなどの分子干渉は5 μm(分解能10000)のスリット幅を必要とする。

磁場は同じ運動量($m \cdot v$)のイオンを分離し、特定の質量のイオンを入口スリットから中間スリットに発散する運動角で集束し、中間スリットを通過した後、電場は、エネルギー($m \cdot v^2$)に関してイオンを曲げて集束させる。電場は、中間スリットから出口スリットに異なる運動角度でイオンを集束させる。磁場と電場の分散は大きさが同じであるが方向が反対であるため、磁石と電場は一体化してイオン角度とイオンエネルギーの両方に焦点を合わせ出口スリットでは異なる質量数を持った質量数(m/z)を通過させる(図3)。

ディスクリット型の二次電子増倍管により、約 10^9 cps以上シグナルを検出可能だが、より高濃度域を測定する場合、強力なイオンビームを収集するために追加のファラデーカップを適用することにより、ダイナミックレンジ $>10^{13}$ cpsの分析が可能となる。さらに1 msの最小滞留時間の高速スキャンを可能にし、フィルターレンズを使用することで、高マトリックス濃度のテーリングを回避しアバンドランス感度を向上させる。

4 分解能による干渉イオンと目的イオンの分離

図4に示すように、一般に、四重極型ICP-MS(Q-ICP-MS)はコリジョン・リアクションセルにおいてヘリウムなどの不活性な分子との衝突や、酸素やアンモニアなどの反応性の高い分子との反応によって、分子干渉イオンを低減またはクラスターを生成させ、目的イオンを測定する。一方、高分解能質量分析計は、ほとんどの多原子干渉イオンは精密質量数が異なるため、目的イオンと分子干渉イオンを完全に分離が可能である。

ここに、具体例を挙げると、磁場型ICP-MSの分解能をコバルトを例に挙げて、どれくらい分解能が必要な

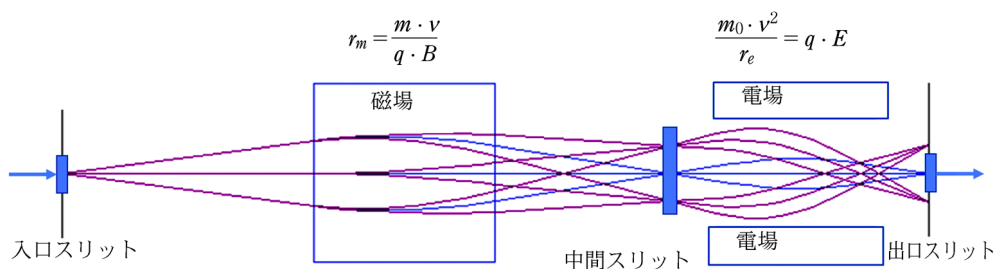


図3 Element™ ICP-MSの磁場及び電場部における質量分散式およびイオン挙動の模式図

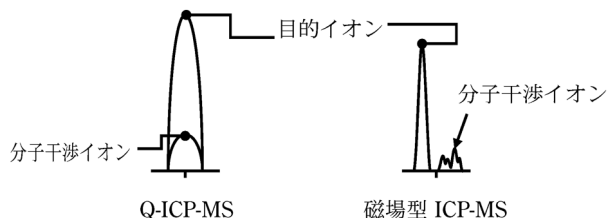


図4 Q-ICP-MSと磁場型ICP-MSの分子干渉イオンと目的イオンの分離能力の違い

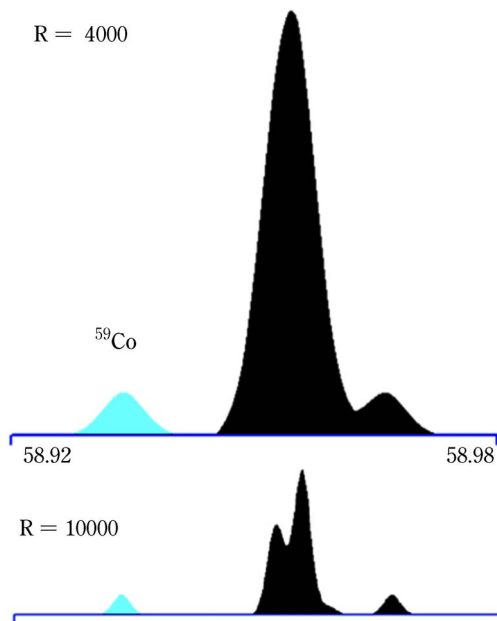


図5 分解能によるコバルト (Co) と干渉分子イオンの分離度の比較

のか説明する。簡易に必要な分解能の計算式を表記すると式(1)となる。

$$R \text{ (分解能)} = \frac{m_1 \text{ (低質量数)}}{m_2 \text{ (高質量数)} - m_1 \text{ (低質量数)}} \dots\dots\dots(1)$$

コバルトの質量数は58.9332であり、図5に示すように、分解能4000を使用すると目的イオンのピークと干渉イオンのピークが分けられる。さらに、分解能を10000まで上げると、表1のような複雑な試料マトリックスからの干渉イオンを精密に分離が可能である。図5の分解能の違いからも見えるように、もちろん分解能が高いほど、分子干渉イオンの分離が可能だがシグナル強度が低減する。その理由としては、原理の章でも表記したように、分解能の切り替えを、イオンが通過するスリットの幅を変えることで行うため、イオン透過率の違いが強度の減感に影響する。

5 主なアプリケーション

高感度という特徴を活用できるのは同位体比分析であ

表1 コバルト (質量数 58.9332) 付近の干渉イオンの例

	質量数	必要分解能
$^{118}\text{Sn}^+$	58.9503	3446
$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	58.9537	2875
$^{58}\text{Ni}^1\text{H}^+$	58.9432	5893
$^{23}\text{Na}^{36}\text{Ar}^+$	58.9573	2445
$^{19}\text{F}^{40}\text{Ar}^+$	58.9608	2135
$^{40}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$	58.9694	1628

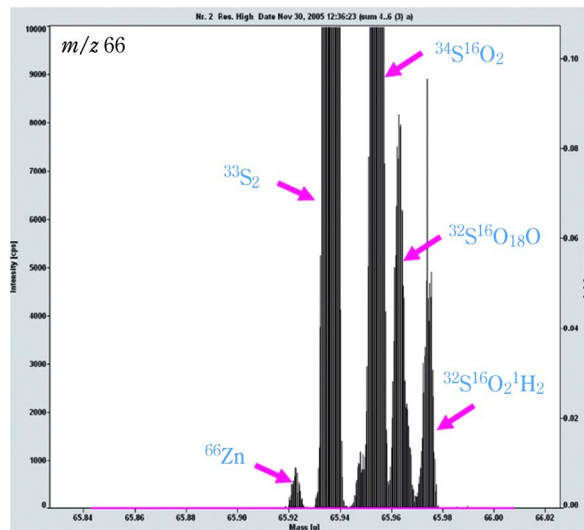


図6 分解能10000を使用した10倍希釈硫酸の ^{66}Zn スペクトル

り、近年では、分解能2000とフラットトップピークという手法により、研究者は優れた精度の同位体比分析結果によりさらに新たな情報が収取可能になり地球化学の発展に大きく飛躍した。例えば、環境試料中の微量ウラン(U)同位体希釈分析、鉱石の $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 鉛の同位体希釈、 ^{230}Th (トリウム)沈降速度測定分析など挙げられるが、積分時間1msの高速スキャンにより、わずか1ppbの元素を含む試料溶液中においても100以上の異なる同位体比が±0.1%誤差の分析精度で測定可能である。

更にはレーザーアブレーションとの組み合わせで特にジルコンのようなU含有鉱物のU-Th-Pbマッピング結果をもとに、数十万年前から数十億年前レベルの地質及び地球学の年代測定や歴史、環境、構造などの解析に有効な手段となっている²⁾³⁾。

高分解能の特徴を生かしては、産業、半導体および高純度化学薬品等の、研究および品質管理に使用されてきた。特に、近年では高濃度の硫酸を10倍希釈のみの簡易前処理後、直接分析を行うというニーズが広まってきた⁴⁾。ただ、この分析手法で最も難しい測定元素がチタンや亜鉛であり、多くの四重極型分析計は、反応ガスなしにはこれらの元素の極微量分析は不可能だが、磁場型

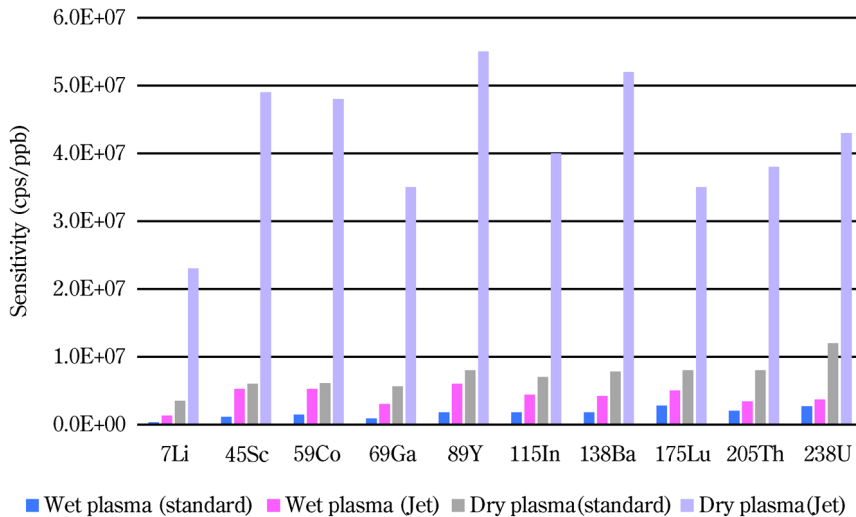


図7 四つの異なる試料導入の感度比較

棒グラフは、左から、標準インターフェース、JETインターフェース、脱溶媒+標準インターフェース、脱溶媒+JETインターフェース)

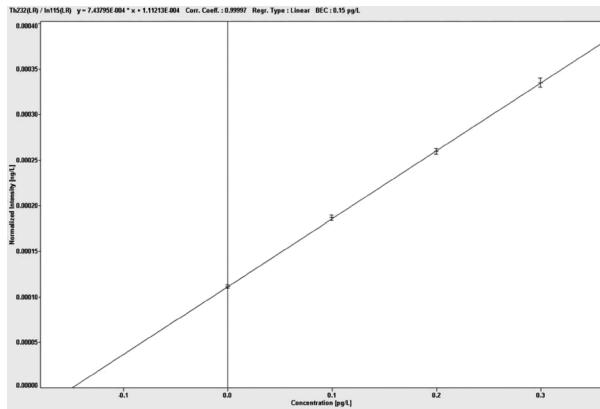


図8 ブランク, 100, 200, 300 fg/Lトリウム (Th) の検量線結果

ICP-MSの場合、分解能 10000 を使用することにより硫酸ベース試料の複雑な分子干渉イオンを完全に分離できるため、半導体グレードで参照される SEMI 規格における Tier-C レベル (10 倍希釈換算後) の精密分析が可能となる。さらに磁場型 ICP-MS 分析は多種の反応ガスを使用する必要がないため、測定元素による反応ガスや測定条件の変更が不要であるため、オンラインモニタリングなどのマルチケミカル分析でも分解能の切り替えのみで測定可能なため、総分析時間の短縮化が可能となる。

さらには、感度向上のため開発された、JET インターフェースを用い劇的に感度が改良された結果を図7に示す。さらに、脱溶媒システムを使用することで、最大 50 倍の感度向上の報告があり 1 ng/L 以下の極微量域濃度測定が可能となった⁵⁾。図8には、優れた直線性の極微量 Th 検量線結果を示す⁶⁾。ただし、この JET インターフェースと脱溶媒システムの測定条件は、システ

ム起因のコンタミネーションの懸念もあるためすべての分析に適しているとは言えない。それゆえ、今後の展望において、残りの課題について述べることにする。

6 今後の展望

磁場型 ICP-MS は、多元素同時分析において、高感度で分析メソッドも四重極 ICP-MS に比べるとシンプルであるが、実際の市場における導入台数は少ない (Element™ ICP-MS も過去 27 年間で約 2000 機器)。その理由としては、大型装置で床強度等の設置条件に制限があること、装置の価格が比較的高額であること、などが挙げられる。さらに、近年では、高感度でコリジョン・リアクションセル付属の四重極型 ICP-MS の性能飛躍に伴い、磁場型 ICP-MS の需要が減少しつつあるのも事実である。

それゆえ課題としては、装置面では小型化はもちろん、感度及びスキャンスピードの向上、廃液不要の試料導入部、アルゴンガス未使用プラズマ、冷却装置やシールドなどのアクセサリーの使用を省くなど改良の余地はまだある。

分子イオンと目的イオンの分離手法においては、高質量有機構造解析に使用されるオービトラップ型イオントラップを装備して分解能を 50 万程度まで改良することもあり得る。ただしこの場合、特定の分析には大革新となりうるが、ダイナミックレンジはおそらく 10^5 から 10^6 cps が上限となり本来の無機分析の多元素同時分析というニーズには不向きとなる。

または、新たに既存のコリジョン・リアクションセルを導入し、低分解能モードとの組み合わせにより分子イオン干渉を低減し、高感度分析 (特に、Ca, As, Se) を達成するという構想もあり得る。この構想においては、

現装置の3スリット幅による分解能切り替えのみというシンプルな分析条件と比較して、分析条件が複雑となるデメリットが懸念される。

それゆえ、分析者の立場となりアプリケーションや市場のニーズに見合った突破口を見極めるのが一番苦勞するところであり、いまだ開発途中で、どの方向性が進むべき道であるか正直なところまだ明らかではないが、今後、質量分析計の分解能分離技術を生かし、研究開発を邁進し期待に応えていきたい。

謝辞 本稿の翻訳作業に協力頂いた吉永典昭氏（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）に感謝する。

文 献

- 1) N. Jakubowski, T. Prohaska, L. Rottmann, F. Vanhaecke : *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 693 (2011).
- 2) D. Frei, A. Gerdes : *Chemical Geology.*, **261**, 261 (2009).
- 3) K. Methner, A. Mulcha, J. Fiebig, U. Wacker, A. Gerdes, S. A. Graham, C. Page Chamberlain : *Earth Plan. Sci. Letters.*, **450**, 132 (2016).
- 4) J. Wills, T. Lindemann : *Thermo Fisher Scientific. Application Note.*, 30105 (2018).
- 5) J. Zheng, J. Nucl : *Radiochem. Sci.*, **15**, 7 (2015).
- 6) N. Jakubowski, T. Prohaska, F. Vanhaecke, P. H. Roos, T. Lindemann : *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 727 (2011).



ローター ロットマン

(Lothar ROTTMANN)

Thermo Fisher Scientific Bremen GmbH, サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 (Hanna-Kunath str11, 28199, Bremen, Germany ハンナクナート 11, ブレーメン, 28199, ドイツ)。Regensburg university, Dr : analytical chemistry。《現在の研究テーマ》オービトラップ型 ICP-MS 装置の応用など無機元素分析装置開発。《趣味》自転車, ドライブ, テニス。
E-mail : lothar.rottman @ thermofisher.com



ヨアヒム ヒンリヒス

(Joachim HINRICHS)

Thermo Fisher Scientific Bremen GmbH, サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 (Hanna-Kunath str11, 28199, Bremen, Germany ハンナクナート 11, ブレーメン, 28199, ドイツ)。Oldenburg university, Dr : analytical chemistry。《現在の研究テーマ》二重収束型質量分析計の性能向上。《趣味》DYI, キャンプ。
E-mail : joachim.hinrichs @ thermofisher.com



ヴィンセント 知子 (Tomoko VINCENT)

Thermo Fisher Scientific Bremen GmbH, サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 (Hanna-Kunath str11, 28199, Bremen, Germany ハンナクナート 11, ブレーメン, 28199, ドイツ)。《現在の研究テーマ》ICP-MS 機器を使用した分析手法の研究。
E-mail : tomoko.vincent@thermofisher.com