

二重収束型高分解能 ICP 質量分析装置 (ELEMENT®)

—我が国のファーストユーザーとして—

上 本 道 久

1 はじめに

本誌に標記装置の開発状況についての記事（先端開発機器稿）が掲載されるのを受けて、この装置を本邦で使い始めたユーザーとして、装置の導入から安定稼働、更には新しい測定開始までのエピソードを通して、先端機器を使用する側の取り組みや工夫の一端を述べてみたい。ICP 質量分析装置は高周波プラズマ内で試料中の元素をイオン化して質量ごとに計測する無機分析装置であるが、磁場セクタでイオンの質量分別を、電場セクタでイオンのエネルギー分別を行う二重収束型は、通常の四重極型では到達し得ない高い質量分解能と高感度を有する先端分析装置として少しずつ普及が進んでいる。

2 装置導入前

本装置は筆者の前職である東京都立工業技術センター（現在の（地独）東京都立産業技術研究センター）に1995年に導入された。本装置は実は国内の商用導入機としては2号機であったが、1号機は納入後に発生した実験室のトラブルにより作動が困難な状況と聞いており、本機が事実上の1台目となった。ちなみに製造側で登録された国際的なシリアル番号はNo. 26であった。始めにインストラクションマニュアルを確認した結果、いくつかの問題を解決する必要があるが生じた。

2.1 床の耐荷重と補強

導入した二重収束型 ICP 質量分析装置（double-focusing ICP mass spectrometer, DF-ICP-MS, 呼称はELEMENT）は本体が750 kgあり、設置場所の床荷重の要件としては最低550 kg/m²が必要とあった。地下の実験室に設置する予定であったため問題ないかと思っていたら、地下階の下に遊水槽があることがわかり、1970年竣工の旧庁舎実験棟の地下実験室の床は軽量コンクリート製で耐荷重は300 kg/m²程度しかないことが判明した。そこで床補強工事を行うことを計画した。6 mm 厚の鋼板を床下に敷いて補強するのだが、部屋の Double-focusing High Resolution ICP Mass Spectrometer (ELEMENT®)—Struggles as a First User in Japan—

梁に掛けなければならないので部屋の奥行きの高さに近いサイズの鋼板を用意する必要があった。しかし部屋の入り口が狭くて重量物である鋼板を搬入できそうもないとのことで、切り分けた鋼板を複数搬入して現場で溶接する工法となった。軽量コンクリートを研^はって厚い鋼板を現場溶接により埋設するという工事はそれだけで約1か月におよび、振動と粉塵が発生したが、3.8 m 高の実験室天井まで仮設仕切り壁を設置することでその発生を抑えた。図1に、ELEMENT 設置室の工事平面図を示す。

2.2 クリーン設置室の構築

設置場所はある程度の恒温恒湿およびクリーン環境が必要なのは言うまでもない。設置要件としては温度18~22℃、時間変動は2℃以内、相対湿度50~60%である。専用の機器室を持たなかったため、ELEMENTの設置室として実験室内に19.6 m²、高さ2.8 mの測定室を構築した。本格的なクリーン環境は予算が確保できなかったため断念し、HEPA フィルターを通してクラス数千~10000で給気を行い、装置の三系統のダクトから排気することとした。古い建物で幹線道路に近いこともあり、清浄度を上げると排ガス由来のすすなどによるフィルターの目詰まりが著しいため、また層流型ではなく乱流型のクリーンエアなのでクラスは10000程度とし、局所的に清浄度を更に向上させることを考えた。またエアシャワーなしの前室を置いて、差圧計で室内が数mmHg程度の陽圧になるように管理した。天吊り型のインバータータイプのアコン（6馬力）は120 m²で部屋のサイズからすると6倍ほど大きい。常時給排気を行う開放系で温湿度を管理するので時間当たりの給排気量（毎分約15 m³）から見積もって空調能力を大きくした。湿度については大型除湿器を測定室内に設置し、ドレインを作って連続運転を可能にした。測定室天井および内壁は焼付け塗装されたアルミニウムパーティションであった。床はロンリウムと呼ばれる厚手のビニル系シート材を熱融着で貼り、壁際はシート材をそのまま曲面で立ち上げてシート接合部を少なくし、塵埃の混入および液体の染み込みを抑えた。

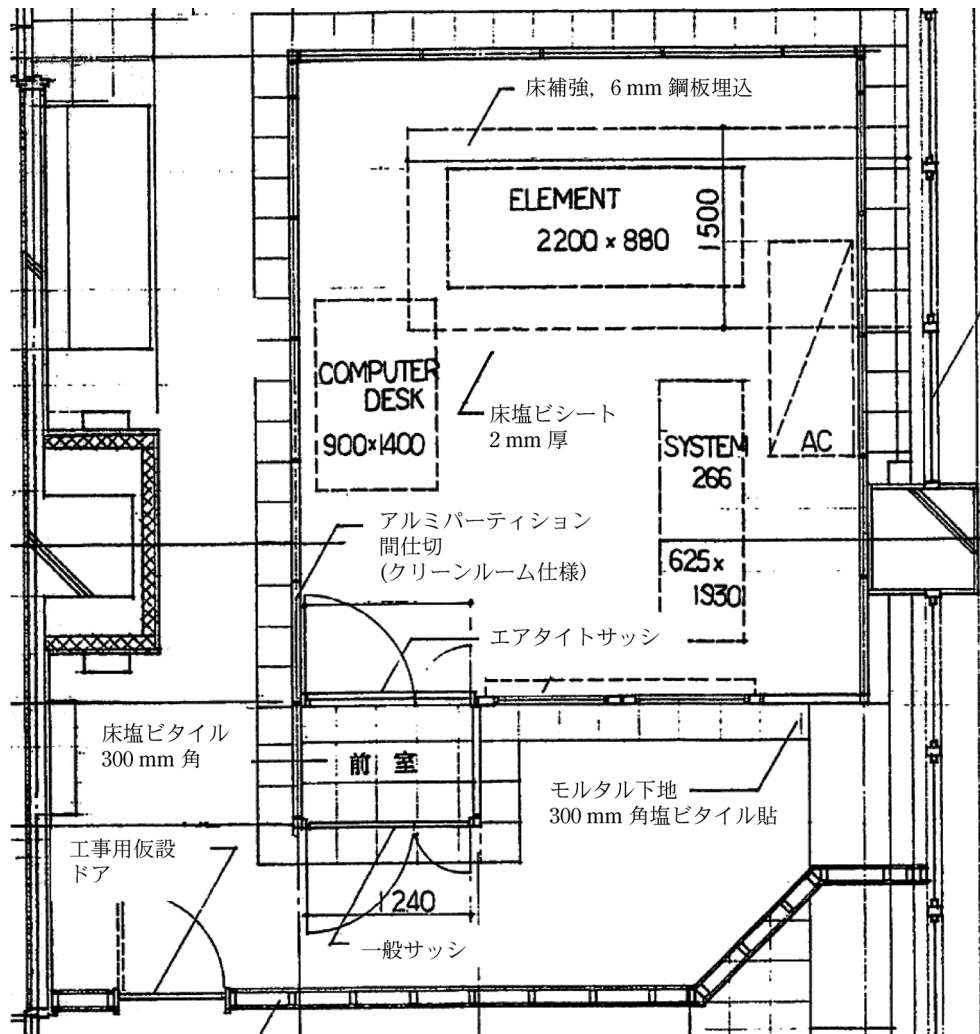


図1 ELEMENT設置室の平面図
(工事図面から抜粋)

2.3 電磁波の影響

導入準備の初期段階よりドイツから来た技術者と打ち合わせを行う事になったが、始めに言われたのが「地下鉄はこの近くを走っているか。大きな道路から実験室までの距離はどれ位か。」という質問であった。何のことも分からなかったが、自動車の通過と地下鉄架線の通電による誘導磁界の発生を懸念しているとのことであった。幸いにして設置場所は地下鉄都営三田線から直線距離で600m、都区内の主要幹線である環状七号線から550m離れており問題ないとのことであったが、比較的幅が広く交通量の多い都道455号線からは30mほどの距離であり、その影響の有無は継続して確認することとなった。

3 装置導入直後

磁場セクタのある装置本体は油圧ジャッキ付きローラーで搬入されて組み上げられたが、システムダウンとの戦いがここから始まった。

3.1 真空系ダウンとログ解析

質量分析計は真空系を連続運転させて初めて測定が可能となるが、朝方研究室に来ると真空が落ちていることが頻発した。装置本体左下にステイタスマニターとして10個ほどLEDのついたパネルがあり、問題があると一つずつ緑から赤に変化する。当時の真空系は差動排気の前段の油回転ポンプで真空度が上がってから高真空側のターボポンプが運転し始めるシステムで、大気圧からの真空引きには最低数日を要した。朝、測定室の固定窓越しに見る装置に赤色が見えると落胆したが、システムログに書かれた多くのエラーメッセージをコピーして独ブレーメンのELEMENT開発部隊に電送することが日課となった。時差があるので午後4時きっかりに研究室の電話が鳴ることが多く、電話交換手を煩わせたものである。システムダウンの頻発はほぼ1年近く続いた。

3.2 耐圧フランジの絶縁破壊

ELEMENTではイオンにエネルギーを与えるために狭い空間で8kVに加速するが、そのための電圧の印加

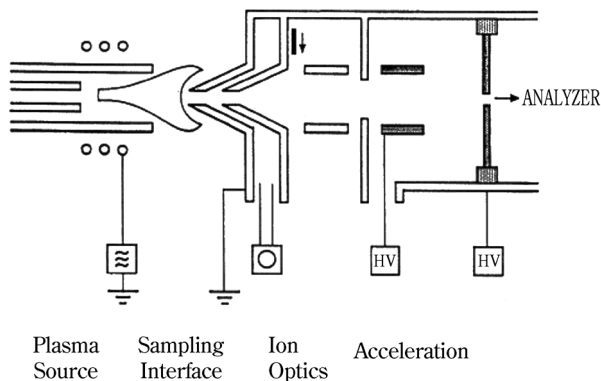


図2 ELEMENTのイオン加速機構
(グレーの部分は負の高電圧、それ以外は接地電位)

ユニットにある耐圧フランジがよく破損した。絶縁破壊が起こると突然大音響が発生するので身体によくなかったが、ドイツの開発部隊は平気で「やはり駄目だったか、では別なのを送る。」とあっさり言われた。どうも彼らが選択した材質は日本の高温多湿環境にはミスマッチであったようだが、詳しい情報は開示されなかった。図2にELEMENTの加速機構図を示す。

3.3 冷却水配管の錆び

ELEMENTでは冷却水を包括的に循環するシステムを採っていた。ロードコイルから磁場セクタ、ターボポンプ、インターフェースなども同じ循環装置から供給していたが、水路の中に冷却効率を上げるために無垢材の純銅製ブロックを使う部分があり、インラインでフィルターを入れていても銅イオンの溶出による緑青が発生した。冷却水が青くなると熱交換効率が悪くなり、冷却不十分との警告メッセージが出たが、水を入れ替えて銅製ブロックユニットを外して磨いたりした。

3.4 磁場セクター冷却管の結露

磁場セクターの鉄芯の外側に冷却パイプが回っていたが、その外側は断熱されていなかったため、春から夏にかけて特に梅雨時期はよく結露した。悪いことにその直下に電子基板が露出しており、液滴落下に起因すると思われる電子基板の不良が頻発した。プレーメンに連絡すると結露する理由を問うので、アジアモンスーン地域の気候から説明したが、高温多湿環境に縁のない彼らはなかなか理解してくれなかった。自記録の温湿度計を置いていたので、その記録紙を示したりもした。

3.5 装置と制御PCとの接続

装置と制御PCとはEthernetで結ばれていた。当時はRS232C(シリアル)接続の装置が主流だったので、装置側にも電子基板を入れて両方でIPアドレスを指定する仕様は斬新であったが、制御側PCおよび装置側通

信系基板とのネットワーク不調も少なからず発生した。しかし装置自体が230Vで作動し、しかもD-LinkのDE-220用のプロトコルが使われていたため、交換には難儀した。またクリーン環境でのPC操作は測定だけにとどめてデータ解析等は外の部屋で行いたいと思っていたので、外部とネットワーク回線に繋ぐことを計画したが、それもままならない。そこでTCP/IPのネットワークボードを買ってきて、制御PCの slots に差し込んで二系統で同時に運用することを考えた。幸いネットワーク信号のコンフリクションの回避によりこの試みは成功した。また交換用PCは国内で市販されている100Vの汎用機を用いたが何の問題もなく、以後PCの更新は国内の安価な機種を調達することとした。

4 安定した測定に向けて

4.1 トーチ位置の最適化

ICP-MSにおいてプラズマトーチの位置を最適化することは重要である。ロードコイルと同心円状に位置しているだけではなくサンプリングコーンやロードコイルとの深さ方向の調整も必要で、今なら三次元ステージによるソフト上での制御が可能であるがこの頃は手動調整であった。しかしイオン強度値での最適化にはプラズマの点灯が欠かせないため、条件を変えて消灯と再点灯とを繰り返すのは煩雑であった。ある時、点灯したままトーチの末端をプラスチックパラフィンフィルムで覆って手で引っ張っても大丈夫であることを発見した。プラズマの閃光が見える中の作業であったが、これで作業は大幅に効率化した。

この作業を可能にしたのは、本装置のトーチ末端が露出していてプラズマ点灯中もスプレーチャンバーなどの着脱が出来る状況にあったためである。二重収束型質量分析計ではイオンをフライトチューブに導入するためにその前段でイオンを数kVで加速する。通常は高電圧のインターフェースから接地電位のイオンレンズに向かって加速するので、試料導入部は危険なため箱で覆われており、ただ吸引用のチューブが引き出されているだけである。本機は接地電位のインターフェースから負の高電圧に印加されたイオンレンズに向かって加速する機構のため、インターフェース部が解放されてトーチ末端が露出しており、装置運転中に試料導入系を装着するのも大変やりやすかった。

4.2 イオンレンズ群調整

イオンレンズの調整パラメーター(図3参照)は膨大で、自動最適化ソフトはなく、一度ピークを外すと再度調整するのは煩雑で時間を要した。またイオンビームをフライトチューブの中心を通るように調整しても、ビーム形がよくなると強度も安定性も確保出来ず、あれこれいじくっては時間を浪費した。その日の最適パラ

File : IN509LR.PAR

①	Extraction :	4095	④	Ua/Ub :	1174
	Focus :	2589		Foc Offset :	0
	Xdefl. :	1963		MatesPlate :	1232
	Ydefl. :	2058		SEDM Defl. :	4095
	Shape :	2969		SEM :	2400
②	Rot Q1 :	2170	⑤	Thres. (Calib) :	0
	Rot Q2 :	2486		Anlg. Cor. :	250
③	Foc Q1 :	2577	⑥	Quad2 :	0
	Foc Q2 :	2261		GD-Extraction :	0
⑦	Cool Gas :	12.38	Ign. Power :	1200	
	Aux Gas :	0.743	Oper. Power :	1200	
	Sampl. Gas :	0.812			
	Spare Gas :	0.000			

- ① 入口スリットまでのビームの焦点合わせ; Extraction Focus はイオンビームをインターフェースゾーンの後方にフォーカス, Xdefl., Ydefl. はビームの偏向度合, Shape でビーム形を変化
- ② スリットから磁場セクターまでのレンズ補正; Q レンズの回転のコントロールスリットの調整
- ③ 出口スリット以降の調整; FocQ1 でビームの指向性, FocQ2 でエネルギーフォーカス
- ④ 電場セクタの調整; Ua/Ub は ESA 電圧と加速電圧の比, MatsPlate は平行平板コンデンサーの電圧, 検出器の調整; SEMDefl は検出器の変換ダイノードの偏向, SEM は検出器の印加電圧
- ⑤⑥ 検出信号の調整; Thres. はアナログ測定時のバックグラウンドノイズのカット値, Analog.Cor. はカウンティング測定とアナログ測定との断続をなくするための調整, Ign. と Oper. Power は点灯時と安定運転時のプラズマ出力
- ⑦ ガス流量の制御 (省略)

図 3 イオンレンズ等の調整パラメーター
(低分解能測定の際の一例)

メーター値をノートに書いて翌日そこから始めるというのは磁場型 MS を使う実験者にはよくあることで、筆者はこの十数年前にも気体試料の同位対比測定用の磁場型 MS (Finnigan MAT 製、改造機) を使っていたが、はからずとも同じ作業が再現されることとなった。

4.3 質量分解能の向上

質量分解能を上げるには入口スリットを絞ることになるが、ELEMENT では可変スリットではなく間隙の異なる 3 種類のスリットをクリックアクションで動かして選択するようになっていた。このスリット群の付いた扇状の器具が固着してスムーズに動かないことがよくあり、中途半端な位置で止まるとピーク不良の原因が分からずに難儀した。また分解能を上げると当然感度が落ちるが、この頃の感度は現在の最新機種 (ELEMENT-XR) の 40 分の 1 程であり、高分解能 (R=8000 程度) 測定の際のイオンの透過率が低分解能 (R=300 程度) 測定時の 1~2% であることから、実際の測定ではせいぜい中分解能 (R=4000 程度) で測定することが多かった。

4.4 質量走査

二重収束型装置の質量走査には磁場スキャンと電場スキャンがあることは周知であるが、変更後の磁場強度の安定化に時間を要することが難点であった。ELEMENT には磁場スキャンを行いながら加速電圧の変化で質量走査を相殺させて一つの質量で測定を継続し、一気に加速電圧を変えて質量をホッピングさせる、'SynchroScan' と呼ぶ測定モードがあって、フルレンジを 600 ms 未満で走査することが可能であった。しかしこのモードはあまり機能せず、低質量から高質量までを一気に測定するニーズもなかったので使わなくなった。ほとんどの測定では磁場を固定しての電場スキャンにより

行っていたが、本機は設定質量数の ±30% は電場スキャンだけで動かせるので大変重宝した。図 4 に 'SynchroScan' 機構の説明図を示す。

4.5 コンタミネーション低減

安定して測定できるようになってくると、突発的なスパイクノイズが気になりだした。微粒子の落下・混入によるものと考え、試料の入ったボトルを開栓してノズルを溶液に差し込む場所であるベンチの近傍をよりクリーンにしようと思案した。クリーンベンチを試料導入部の隣に置くことも考えたが、使用の度にシートを開閉するのは操作性が悪いので、クラス 100 の小ぶりのクリーンユニットを室内用電動物干し竿に固定し、測定時に装置上部から降下させてボトルの上部からクリーンエアを吹き出させたところ、スパイクノイズは大幅に低減した。見学者が来る度に装置のことより先にこのユニットのことを質問されたが、見かけも珍しかったのであろう。図 5 が設置したクリーンユニットである。

5 新しい測定に向けて

5.1 極微量測定とブランクレベル

ELEMENT は当時の無機分析装置では最高に近い感度を持っており、スペクトル干渉さえなければ多くの金属イオンを pg cm^{-3} (ppt) かそれ以下のレベルで測定できたが、感度がよいのでブランク試料にも多くの元素のスペクトルが観測された。検出されるか否かはブランクレベルと有意に区別できる信号で決まる、という検出限界の定義を実感したのは水道水 (実験室の給水栓水) を低分解モードで測定した時のことである。硝酸で希釈してもリチウムからウランまで数多くの元素が検出されたが、見学者用にそのスペクトルを測定室の外壁に掲示しておいた。上下水道事業所のお偉方が団体で見学に来られた時にそのパネルを見て、「これはどこの水道水

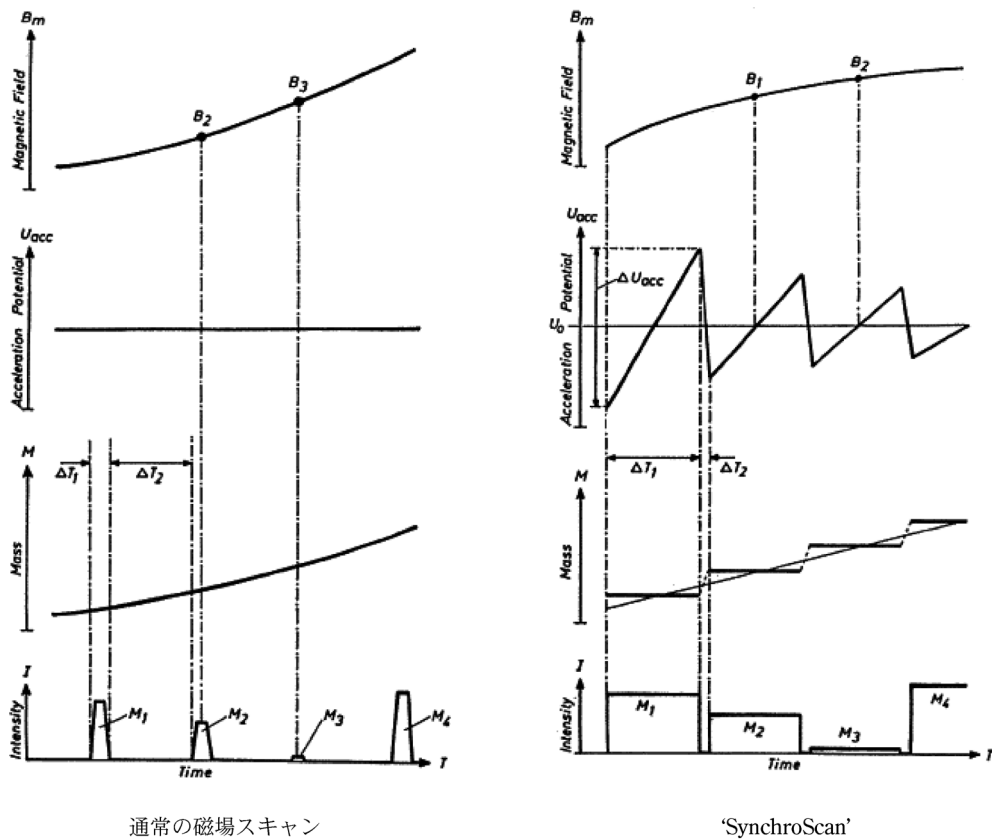


図4 ELEMENT に特徴的な ‘SynchroScan’ 機構

通常磁場スキャン(左図)では時間の経過(横軸)と共に磁場強度を変え、測定質量を断続的に短時間計測する。

‘SynchroScan’(右図)では磁場強度変更中も測定質量は固定されており、加速電圧のジャンプにより質量をホップして測定質量を長い時間計測する。



図5 試料導入部の直上に吊り下げたクリーンユニット

だ?」と聞かれたのでこの実験室の給水栓水です、と答えたら「うちで出している水にこんなのが入っているわけがない。」と怒り出した。入っています、しかし天然の物質ですので心配ありません、と説明したが簡単には理解してもらえなかった。図6にそのパネルの一部を示す。本誌読者なら説明する必要はないエピソードであるが、水道水試料を希釈しても天然のウランやトリウムが計測できる感度を有していたわけである。

多くの元素は純水や高純度酸中に ng cm^{-3} (ppb) ~ pg cm^{-3} (ppt) 程度のブランクレベルを有しており、それより低濃度では検量線が引けなくなった。測定した中で最もブランクレベルが低かったのがイリジウムで、希釈を繰り返して測定したところ、図7に示すような 10 fg cm^{-3} (ppq) ~ $1 \mu\text{g cm}^{-3}$ (ppm) の8桁の直線性を有することが分かり、濃度と信号強度の関係特性が極めて良好であることに驚かされた。

5.2 同位体比測定

無機質量分析計の大きな魅力の一つは同位体比測定である。しかし高精度同位体比測定にはマルチコレクターによる同時測定が第一選択であり、シングルコレクターを有する本機のポテンシャルは開発者側でもあまり評価

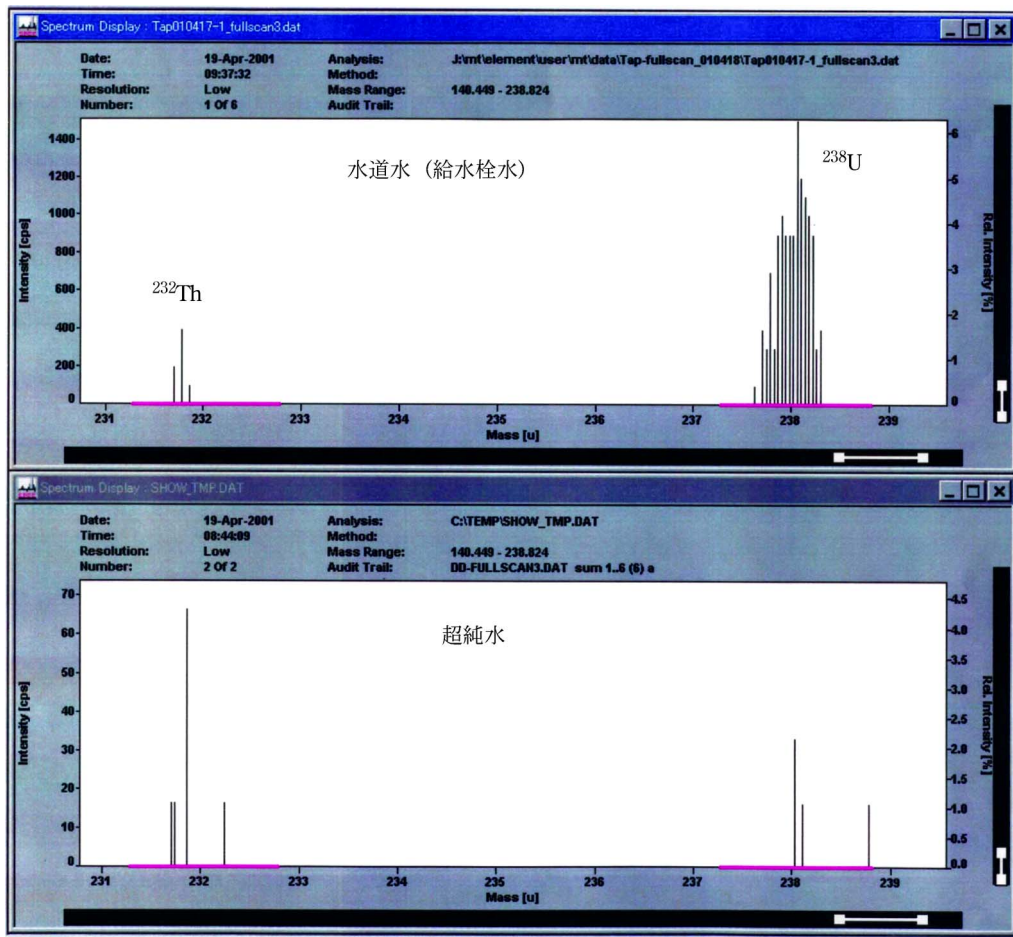


図6 水道水と超純水の ICP 質量スペクトル
($m/z > 230$, 分解能 300)

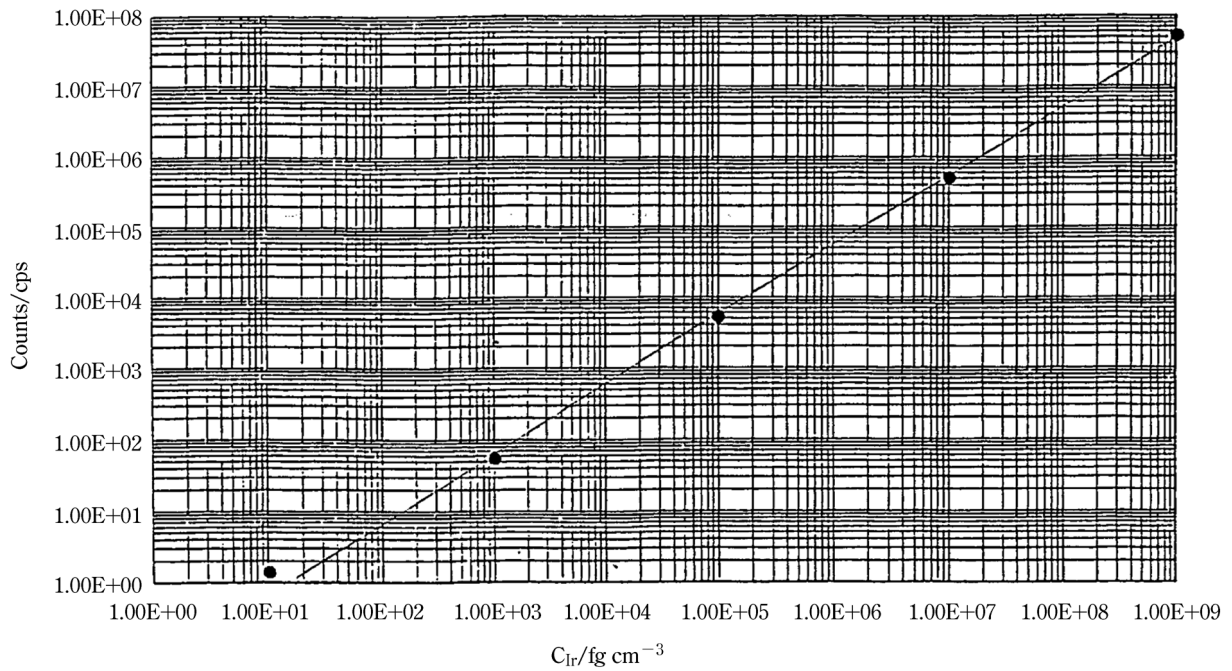


図7 質量数 193 のイリジウムの検量線 (分解能 300 で測定)

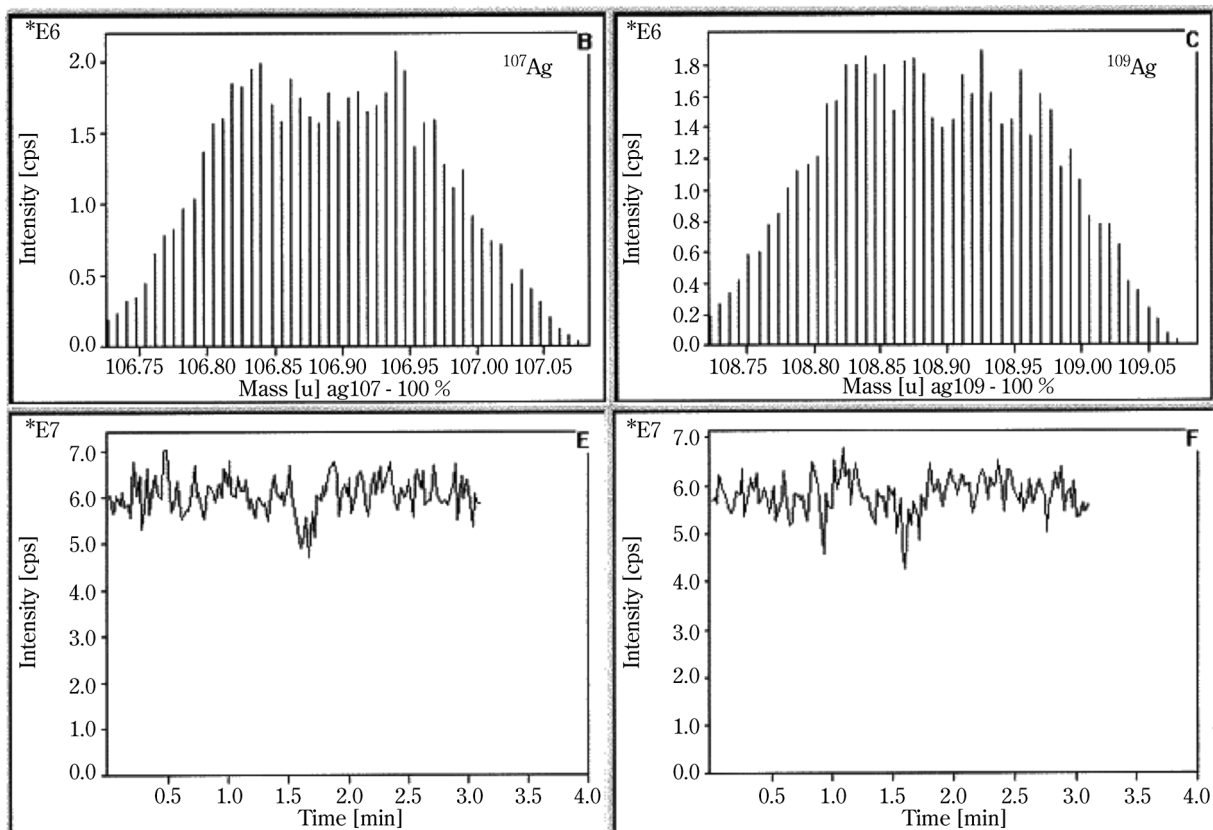


図 8 同位対比測定における ^{107}Ag と ^{109}Ag のフラットトップピーク
 ($C_{\text{Ag}}=20 \text{ ng cm}^{-3}$, 分解能 300 で測定, 下段は信号強度の時間変動を示す)

されていなかった。そこで同位体比測定精度の最適化を試みた。セクター型質量分析計ではイオンのビーム幅よりもスリットの幅が広いと質量走査により台形状のピーク（フラットトップピーク）が得られる（図 8 参照）ので、その台形状ピークの一部を一核種当たり ms 程度の短時間で計測して、一連の同位体をセットとして繰り返し（千回程度）測定してはどうだろうかと考えた。まず、存在度が同程度で干渉のない同位体核種として質量数 107 と同 109 の銀を選び、パラメーターを最適化したところ、0.05 % 前後の精度（相対標準偏差）で計測することができた。その後、5 元素 7 種の同位体比を 0.031~0.091 % の精度で測定することに成功した。この頃、重量分析法や滴定分析法に替わる高精度分析法として同位体希釈分析法を金属材料の主成分分析に適用する構想を持っており、0.1 % 未満の精度で有効数字を 4 桁確保できれば、貴金属元素を代表とする、高精度が要求される主成分定量に堪えるのではないかとの思惑があった。よって 0.1 % は筆者にとっては重要なクリティカルレベルであった。

6 おわりに

実は本機と同時期に、本機と接続するための、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波タイプとしては初期のレーザーアブレーション装置（266 nm, Merchantek LUV-

266) も米国から導入しており、他にも幾多のエピソードや特性評価のための実験があったが、紙面の都合で文献を紹介するにとどめたい¹⁾。先端分析機器は市場への出現初期には開発要素が少なからず残っており、ユーザーはフィードバックを行いながらメーカーと二人三脚で一步一步装置の完成度を高めていくものだ、という筆者の信念はここでの経験に基づいている。長い道のりであったが多くの知見と応用事例を発表することができた^{2)~5)}ばかりか、ELEMENT の装置構造に精通して開発コンセプトが理解できたこと、独語に慣れてプレーメンの技術陣と親しくなったことも副次的な成果と言えるだろうか。ブランクレベルについての基礎実験は、やがてアルミニウム缶から飲料への極微量アルミニウムの溶出挙動の研究などに生かされることになった⁶⁾。腐心した同位体比測定は、貴金属ろう材の高精度主成分分析として応用事例を生むこととなった^{7)~9)}。

筆者は幸いにも 2014 年に本機の最新機種（ELEMENT-XR）を運用する機会を得たが、本稿で述べた様々な課題はほぼ解決されており、圧倒的に軽微な労力でセシウムの極微量定量を良好に行うことが出来た¹⁰⁾ことを最後に記しておく。

文 献

- 1) 上本道久, 長崎千裕: 材料とプロセス, **18**, 661 (2005).
- 2) 上本道久: 分析化学討論会, 第 61 回 (2000), 第 62 回 (2001), 第 63 回 (2002), 第 65 回 (2004), 第 66 回 (2005), 第 67 回 (2006).
- 3) 上本道久: 産業技術連携推進会議分析分科会分析技術討論会, 第 28 回 (1996), 第 29 回 (1997), 第 30 回 (1998), 第 31 回 (1999).
- 4) 上本道久: 分析化学東京シンポジウム, 第 2 回 (1998), 第 4 回 (2000), 第 6 回 (2002).
- 5) 上本道久: プラズマ分光分析研究会講演会, 第 51 回 (2001), 第 52 回 (2001), 第 66 回 (2006).
- 6) M. Uemoto: *Analytical Sciences*, **17**, i9 (2001).
- 7) 上本道久: ふえらむ, **7**, 332 (2002).
- 8) 上本道久: 東京都立産業技術研究所研究報告, **5**, 9 (2002).
- 9) M. Uemoto, H. Hayashi: *Proceedings of 11th Symposium on*

Biological and Environmental Reference Materials (2007).

- 10) Y. Nagakawa, M. Uemoto, T. Kurosawa, K. Shutoh, H. Hasegawa, N. Sakurai, E. Harada: *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, **319**, 185 (2019).



上本道久 (Michihisa UEMOTO)

明星大学理工学部総合理工学科環境科学系 (〒191-8506 東京都日野市程久保 2-1-1)。学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻博士後期課程。理学博士。《現在の研究テーマ》材料中極微量～主成分分析法の開発と標準化, 金属元素の循環利用。《主な著書》“分析化学における測定値の正しい取り扱い方 —測定値を分析値にするために”, (日刊工業新聞社), (2011), 《趣味》ウインタースポーツ, 温泉, 美術鑑賞, 旧市街散策。

E-mail: michihisa.uemoto@meisei-u.ac.jp

原 稿 募 集

創案と開発欄の原稿を募集しています

内容: 新しい分析方法・技術を創案したときの着想, 新しい発見のきっかけ, 新装置開発上の苦心と問題点解決の経緯などを述べたもの。但し, 他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意: 1) 会員の研究活動, 技術の展開に参考になるよう, 体験をなるべく具体的に述べる。物語風でもよい。2) 従来の分析方法や装置の問題点に触れ, 記事中の創案や開発の意義, すなわち主題の背景を分かりやすく説明する。3) 図や表, 当時のスケッチなどを用いて理解しやす

くすることが望ましい。4) 原稿は図表を含めて 4000~8000 字 (図・表は 1 枚 500 字に換算) とする。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]