

# 高感度でロバストな 新しい四重極型 ICP 質量分析装置の開発

—基礎研究と理論から得た革新的思考—

Iouri Kalinitchenko (日本語訳 松野京子)

## 1 はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、最も強力で一般的な多元素分析技術の一つである。誘導結合プラズマと質量分析計を組み合わせた最初の ICP 質量分析装置は、1980 年に米国 (アイオワ大学) の Houk らによって発表された<sup>1)</sup>。この装置は 1983 年にパーキンエルマー/Sciex によって市販化された。現在では、アナリティクイエナ、アジレント、パーキンエルマー、サーモフィッシャー、島津製作所の 5 社が装置を市販している。

市販の ICP-MS 装置には、主に四重極型、飛行時間型、磁場集束型の 3 種類の質量分析計が使用されている。総合的な性能と経済性を考慮して、多くの分析ラボで四重極質量計を搭載した ICP-MS 装置を使用している。

本稿は、最新のアナリティクイエナの PlasmaQuant MS シリーズの上市に至るまでの、四重極ベースの ICP-MS の研究、革新的な方法による問題解決、および新しい質量分析技術の開発について紹介する。

## 2 ICP-MS 装置の研究と開発

開発の原点である UltraMass シリーズ ICP-MS 装置は、1993 年に発表された。発売当時は最先端の分析装置であったが、その性能はそれほど印象的ではなかった<sup>2)</sup>。UltraMass は非常に大きく (幅 164 cm, 奥行き 80 cm, 高さ 121 cm), 重い (530 kg) 装置であり、感度も高くなかった。製造コストが高く、チューニングが難しかった。アジレント 4500 シリーズやパーキンエルマー Elan シリーズ ICP-MS 装置と比較すると、最も大きくて重く、感度が低い装置であった。

1997 年に、世界で最も小さく、最高の性能を発揮する ICP-MS 装置の可能性と開発を研究するミニマス (Mini-Mass) という新しいプロジェクトが開始された。私は、キーウ国立大学とソビエト科学アカデミーで真空

科学、プラズマ物理学、質量分析の教育と実務経験を積んだことが評価され、1997 年 7 月よりこの ICP-MS 研究チームに加わった。

### 2.1 従来の装置の評価

最初に UltraMass の主要構成要素であるサンプル導入システムの効率、プラズマの特性、インターフェースでのプラズマ輸送効率、イオン抽出プロセス、イオン光学系の効率、四重極質量分析計の特性、検出器のイオンカウント効率、および信号ノイズの発生源などの特性評価から開始した。いくつかの理論的な計算と UltraMass を使用した基本的な実験の結果、私たちは次のような結論を得た。

- 1) サンプル導入システム：水分負荷の低減と酸化物生成比の低減を目的とした、冷却式ダブルパススコットスプレーチャンバーを検討。
- 2) プラズマ源：特許のターナーインターレースド誘導コイルプラズマにより、ホットプラズマおよびクールプラズマモードで極めて低いプラズマ電位を実現。金属シールドなしで動作。0.1 eV から 5 eV までの小さなイオン運動エネルギー幅。これはそのまま採用できる。
- 3) イオンエネルギーの拡散の測定：ICP-MS 装置におけるイオン運動エネルギーを、質量分析計の入口付近に設置した三つのメッシュグリッドを使用した遅延電位実験によって測定した。低質量のイオンは 0.1~1 eV, 中質量は 1~3 eV, 高質量は 2~5 eV の運動エネルギーであると結論付けた。
- 4) 離散型ダイノードを備えたパルスカウント検出器：計数効率 80 % 以上のポルスカウントディスクリットダイノード検出器が良い選択であるが、ダイナミックレンジを 6 桁から 9 または 10 桁に向上させることが望ましい。
- 5) 丸型ロッド四重極質量分析計：四重極内のイオン輸送をコンピューターでモデリングした結果、分解能 0.8 amu で 50~60 % の効率を示し、アバNdans感度は、低質量側で  $10^{-6}$  高質量側で  $10^{-7}$  となった。これは既存の双曲型四重極質量分析計

に匹敵する性能であった。

- 6) インターフェース：インターフェースの特性について、理論的・実験的に研究する必要があった。界面を通過するプラズマの輸送効率ほどの程度か？ プラズマからどれだけのイオンを取り出せるか？ 新しい ICP-MS 装置に期待できる最大感度はどのくらいか？ これらは未解決の問題であった。
- 7) イオン抽出プロセス：スキマーコーン後方のプラズマからのイオン抽出プロセスは、これまで知られていなかった。UltraMass のレンズはダブルメッシュグリッドで作られており、サンプルにより汚染され、信号がドリフトしていた。新しいレンズの研究が必要であり、これにより新しい ICP-MS 装置の安定性と感度の向上が期待できた。
- 8) イオン光学系：UltraMass で使用していたフォトンストップは、より効率の良い新しいコンセプトの物に変える必要がある。フォトンストップの効率は悪く 1 % 程度であった。新しいイオン光学系にはフォトンストップ以外の機構が必要。

ミニマスプロジェクトでは、6) インターフェース、7) イオン抽出プロセス、8) イオン光学系の研究に重点を置いた。

## 2・2 インターフェースとイオン抽出効率

メインの課題は、インターフェースを介したプラズマ輸送の効率把握であった。1980 年に ICP-MS が発表されて以来<sup>1)</sup>、二つのコーンインターフェース (“Carnegie”<sup>3)~5)</sup>と呼ばれるサンプラー/スキマー) が伝統的に使用されている。プラズマ源からポストスキマー領域へプラズマと共に移動するサンプルイオンの数と、プラズマから抽出される可能性のあるサンプルイオンの数を確認する必要があった。それらすべてに焦点を合わせることができるか？ その課題により、新しい ICP-MS 装置の感度を予測することが可能になると考えた。

### 2・2・1 ラングミュアプローブによる実験

スキマーコーンの後ろに XYZ 方向に機械的に移動可能なマルチピン電気プローブ (図 1) を 60 mm の距離

に設置した。これはラングミュアプローブと呼ばれるプローブで、中央電極が一つあり、中央電極は 1 mm の距離にある六つの直径 1 mm の電極に囲まれている。すべての電極は独立して電位計に接続された。スキマーコーン後方の領域から抽出されたイオン電流は、二つの抽出レンズ E1 および E2 によってラングミュアプローブに集束される。ラングミュアプローブは上下、左右、前後にそれぞれ  $\pm 30$  mm の範囲で移動することができ、総抽出イオン電流、イオンビーム径、および X、Y、Z 方向のイオンビームプロファイルに関する情報が得られた。

新たに提案した機械加工した金属製のリング状の抽出レンズ、E1 と E2 を UltraMass に取り付け実験を行った。実験は、1)  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  が 3 % 以下となるように調整し、サンプラーコーンの前のトーチ位置をイオン信号が最大化するように最適化する、2) フォトンオプティックスと四重極質量分析計と検出器を取り外す、3) ラングミュアプローブを設置する、4) 手順 1) と同じプラズマパラメータを維持したまま、プラズマを点灯する、の順序で行った。1000 ppm (mg/L) のインジウムを含む高濃度の試験溶液を使用した。この実験からは以下の知見が得られた。

- 1) ブランク溶液から、直径 2~3 mm のイオンビームが検出され、0.5  $\mu\text{A}$  のイオン電流が発生した。これは主に Ar プラズマイオンであった。
- 2) ブランク溶液の代わりに 1000 ppm のインジウム溶液を使用した場合、1.5 mA とはるかに高いイオン電流を検出した。さらに 1000 ppm のインジウムが 1.0 mA のイオン電流を発生させることは、1 ppb のインジウム濃度あたり  $6 \times 10^6$  個/秒のイオンフラックスに相当すると結論付けた (!)。
- 3) E1 と E2 の電圧を調整することでイオンビームの集束点をコントロールすることができる。E1-80 V と E2-200 V では、直径 5 mm の平行イオンビームを形成することができた。E1-100 V、E2-300 V に設定するとラングミュアプローブの直径 1 mm のスポットにイオンビームを集束させることができた。

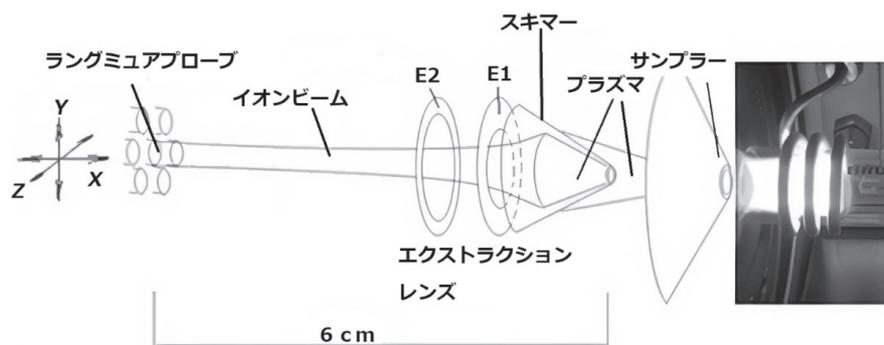


図 1 イオンビームの大きさと輸送効率を測定するための実験装置

私たちの測定では、従来のUltraMassのインターフェースで1 ppbのインジウムに対して $6 \times 10^6$ 個/秒が得られることが実証された。しかし、UltraMassのインジウムに対する感度(cps/ppm)は、1/100~300程度低く、約 $2 \times 10^4$ 個/秒であった。そこで、どこでイオンが失われているのか、なぜUltraMassの感度が悪いのか、どうすれば感度を上げられるのか、という疑問が生まれた。

### 2.3 デュアルイオン抽出レンズ

軽いイオンと重いイオンの間には、0.1~5 eVの運動エネルギーの広がりがあり、色収差の影響でエネルギーの異なるイオンを一点に集束させることは困難である。しかし、白色光を色収差なく集光する必要がある場合、光学系では原理的に2枚のレンズが使われ、集束レンズと発散レンズを組み合わせれば、色収差の少ない集光システムができることは分かっていた。これは、ガリレオの望遠鏡の原理<sup>6)</sup>を思い起こさせるものであり、このガリレオシステムの原理をイオン抽出プロセスに応用した。

- 1) 第1レンズ(E1)は、スキマーコーン後方のプラズマジェットからイオンを抽出するプロセスを担当する。このレンズは、プラズマからイオンを引き出し、プラズマの電子を後方に押し、"イオンの像"を作る。これはイオンの供給源となる。
- 2) 第2レンズ(E2)は、色収差・球面収差を補正するためのレンズで、低エネルギーと高エネルギーのイオンビームを同時に生成するパラレルイオンビームを生成する。
- 3) 1 Torrの高圧は、イオンビーム引き出し・形成エリアでのイオンの密度を高め、より明確な"イオンの像"を生成する。圧力を上げるため、E1の内径を5 mmとした。また、レンズ周辺のガス排気を制限し、E1オリフィスのみにひきこむようにした。その結果、感度が20%向上し、酸化物比率 $CeO^+/Ce^+$ 比を3%から2%に低減することができた<sup>7)</sup>。

次のステップは、イオン光学系の原理を考えることであった。

### 2.4 イオン光学系

イオン光学は、抽出された目的のイオンを、プラズマ中に常に存在する不要な粒子である中性粒子(準安定または放出された中性粒子を含む)、光子、固体、液滴から分離する役割を担っている。不要な準安定中性粒子や光子は検出器のノイズの原因となる。試料中の不要な固体や液滴は質量分析計を汚染する可能性がある。

従来の方法では、抽出レンズと質量分析計の入口の軸上にフォトンストップを配置することで、バックグ

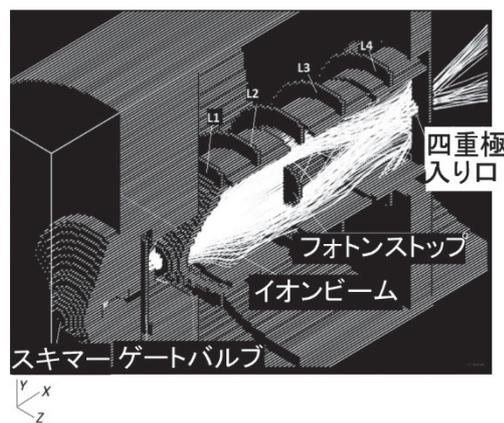


図2 SIMIONでモデリングしたイオンビームの軌道

ラウンドの低減と質量分析計の汚染を防いでいた。

私達は、フォトンストップを利用したイオン光学系におけるイオンの伝搬のコンピュータモデルを作成した(図2)。SIMIONプログラムを使用して、プラズマ/イオンビーム引き出し境界(イオンのイメージ)から質量分析計入口までのイオンビーム輸送をシミュレートした。その結果、フォトンストップは、99%以上のイオンを排除してしまうことが明らかになり、非常に残念な結果となった。

モデリングによると、スキマーコーン領域から抽出された3000個のイオンが伝播した結果、四重極オリフィスに到達したイオンはわずか30個程度であった。大半のイオンはフォトンストップに衝突したが、フォトンストップを回避した多くのイオンは、エネルギー拡散より四重極の入口に集束することができなかった。フォトンストップイオン光学系の効率、1%程度と見積もられた。

ラングミュアプローブ実験では、1 ppbのインジウム溶液に対して、抽出されるイオンのフラックスが $6 \times 10^6$ 個/秒であると示されていた。そこで、イオン輸送効率を考察した。イオン光学系の効率1%、四重極質量分析計の効率50%、イオン電子増倍管の効率80%。したがって、UltraMassの最高感度は、インジウム濃度1 ppbあたり30000 cps以下となる。実際、UltraMassで得られた最高の感度は、1 ppbあたり約30000 cpsであり、これはICP-MSの基本を理解し、予測する上で大きなブレークスルーとなった。フォトンストップを外してみると、試料があってもなくても約 $1 \times 10^7$  cps以上のノイズが発生した。このノイズは、光子と励起された中性原子の束がスキマーコーンから四重極質量分析計を通り、軸に沿って検出器に到達することによって説明できる。そこで、フォトンストップを使用せず、かつイオンビームの輸送効率を最大限に高めた新しいイオン光学系が必要となった。

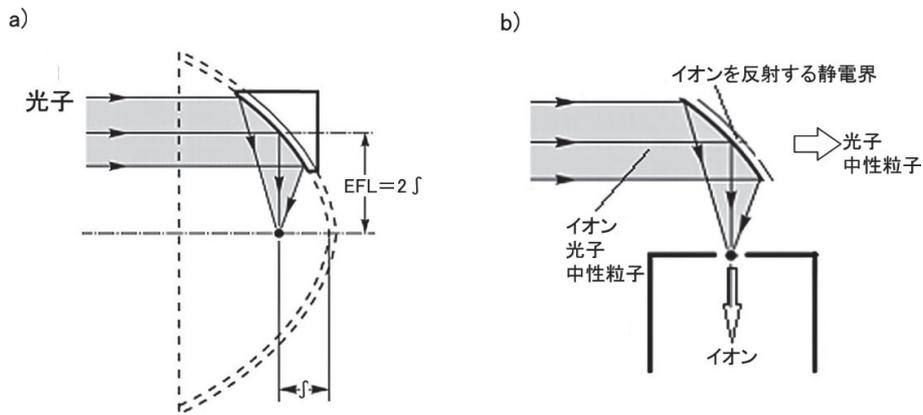


図3 a) 光子光学系と b) 90° 偏光イオン光学系

## 2.5 イオンミラー

### 2.5.1 イオンミラーの構想

次のステップでは、ガリレオ光学系と、光子光学系とイオン光学系の類似性を考えた(図3 a, b)。二つのレンズによるイオンビーム引き出し原理と、電界による“放物面鏡”を組み合わせることで、二つの引き出しレンズで作られた平行イオンビームを、フォトンストップなしで非常に小さな焦点に集めることができる(図3 b)。

図3のb)を見ると、すべてのイオンが質量分析計に集束されることがわかる。これは、Campargue インターフェースの基礎から受け継いだ $\Delta E$ イオンのエネルギー分布を扱う際に非常に重要なことであった。最終的な構想は、図4に示すものとなった。

これが成功すれば、最も高感度なICP-MS装置がで

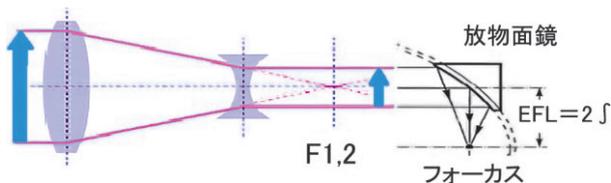


図4 イオン反射光学系とガリレオ平行ビームレンズを組み合わせたアイデア

きあがる！ 抽出されるイオンは、インジウム溶液濃度1 ppbあたり約 $6 \times 10^6$ 個/秒となり、光子/中性原子から完全に分離できる。ビームはイオンミラーによって100%の効率で集束でき、イオンカウントの損失は、四重極(イオン輸送効率50~60%)と検出器(イオンカウント効率80%)だけである。そのため、スキマーコーンから検出器までの伝搬で失われるイオンは1/2程度と予想された。新しいICP-MS装置の感度は、1 ppbあたり約 $3 \times 10^6$  cpsで、UltraMassより100~200倍高いと予想された。これは、新しいICP-MS装置の感度の理解と予測における大きな進歩となった。

### 3.5.2 イオンミラーデザイン

SIMIONのモデリングの結果に基づいて、イオンミラーを製作した(図5)。このイオンミラーは、四つのセグメント/電極を持ち、イオンビームをX, Y, Z方向に多次元的に制御することができる<sup>8)</sup>。左側がスキマーコーン、下側が四重極入口である。

イオンミラーセグメントにはプラス電圧のみが印加され、セグメントへのイオンの付着を防止する。大きな中空構造により、光子、中性粒子、粒子がイオンミラー電極を汚染することなく、まっすぐ通過することができる。イオンミラーの直径は、それを通して効率的なポンピングを可能にするのに十分な大きさである。

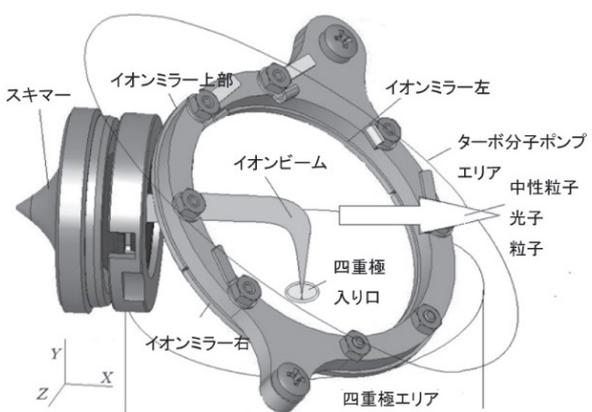
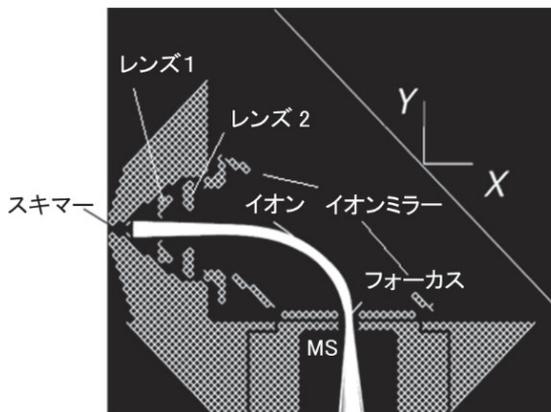


図5 SIMIONのイオンミラー集束特性のモデリングとイオンミラー

SIMION のイオンビーム輸送のモデリングによると、イオンの 1~5 eV の運動エネルギーの広がりに対して、質量分析計入口で 1 mm の集束点が容易に達成できることがわかった。

#### 4 まとめと今後の展開

イオンミラーは、最高の感度、低い検出限界、メンテナンスフリーのイオン光学系のために開発された。ミニマスプロジェクトの研究開発を元にした最新機種、PlasmaQuant MS シリーズ ICP-MS 装置は、中質量で 1 ppb あたり  $3 \times 10^9$  cps の感度を達成している。さらに改良したメンテナンスフリーの四重極型質量分析計<sup>9)</sup>も採用し、装置サイズもベンチトップレイアウト<sup>10)</sup>と小型化にも成功した。

一方、E1, E2 の抽出レンズはフラットな形状で、スキマーコーンからのプラズマの伝搬経路上に位置している。このため、地質、土壌、海水などの高濃度マトリックスを含む試料で汚染される可能性がある。マトリックス濃度の高いサンプルの測定後に再び低濃度のサンプルを測定する場合、E1, E2 抽出レンズの洗浄が必要となる。

私たちは現在、より堅牢で、より高いマトリックス耐性、同時に高感度で洗浄の必要性を低減する、新しい E1, E2 レンズの組み合わせに焦点を当てて研究を行っている。

#### 文 献

- 1) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, Alan. L. Gray, C. E. Taylor : *Anal. Chem.*, 52, 2283 (1980).

- 2) T. Nham : *American Laboratory*, 30, 17A-17D (1998).  
 3) D. J. Douglas, J. B. French : *Spectrochim. Acta*, 41B, 197 (1986).  
 4) D. J. Douglas, J. B. French : *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 743 (1988).  
 5) R. Campargue : *Rev. Sci. Instrum.*, 35, 111 (1964).  
 6) Sven Dupré : “Galileo, the Telescope, and the Science of Optics in the Sixteenth Century”, (2002), (Universiteit Gent, Gent).  
 7) Varian Australia Pty. Ltd : Iouri Kalinitchenko, US 7119330, “Plasma mass Spectrometer”, (2006. 10. 10).  
 8) Varian Australia Pty. Ltd : Iouri Kalinitchenko, US 6614021, “Ion optical system for a mass Spectrometer”, (2003. 9. 2).  
 9) Varian Australia Pty. Ltd : Iouri Kalinitchenko, US 7351962, “Electrode for mass spectrometry”, (2008. 4. 1).  
 10) Analytik Jena AG : Iouri Kalinitchenko, US 9006646, “Mass spectrometry apparatus”, (2015. 4. 14).



ユーリ カリニチェンコ

(Iouri Kalinitchenko)

Analytik Jena GmbH+Co. KG. (Konrad-Zuße-Straße 1, Jena, 07745, Germany, コンラード 1, イエナ, 07745, ドイツ). Academy of Science of Ukraine, Dr : analytical chemistry. 《現在の研究テーマ》 ICP 質量分析システムの研究開発。《趣味》 自転車, スキー, ヨット, チェス。

E-mail : Iouri.Kalinitchenko@analytik-jena.com



松野京子 (Kyoko MATSUNO)

株式会社アナリティクイエナ ジャパン (〒240-0005 神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町 134 横浜ビジネスパークイーストタワー 11 階)。《現在の研究テーマ》 ICP-OES, ICP-MS 機器を使用した分析手法の研究。

E-mail : kyoko.matsuno@analytik-jena.com

#### 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。お問い合わせは下記へお願いします。

〒 141-0031 東京都品川区西五反田 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]