

ICP 質量分析法の感度に及ぼす静電シールド素材中のニッケル含有率の影響*

田中 智一^{*1}, 藤田 実^{*2}, 野本 大樹^{*3}

Effect of Nickel Content in Electrostatically Shielding Materials on the Sensitivity of ICP Mass Spectrometry

Tomokazu TANAKA^{*1}, Minoru FUJITA and Daiki NOMOTO

^{*1} Department of Environmental and Food Sciences

In order to investigate the effect of nickel content in electrostatically shielding materials on the sensitivity of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), nine kinds of materials were selected. By using the electrostatic shield made of stainless steel (SUS304), signal-to-background ratios of analyte elements became the largest regardless of spectral interference caused by argon molecular ions. On the other hand, the optimum radio-frequency power depended on the presence or absence of the above spectral interference. More detailed studies from the viewpoint of chemical and physical properties of shielding materials are required for the further improvement of the sensitivity of ICP-MS.

Key Words : ICP-MS, Electrostatic Shield, Inductively Coupled Plasma, Mass Spectrometry, Environmental Analysis, Material Analysis

1. 緒 言

誘導結合プラズマ (ICP) をイオン源とする質量分析法 (ICP-MS) は極めて高感度であることから、環境試料をはじめとする様々な分野の微量元素の分析に不可欠な方法となっている⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、目的元素によっては、ICP の放電ガスであるアルゴン (Ar) や試料溶液の溶媒である水などに起因する分子イオンがスペクトル干渉を起こし、感度が著しく低下する。このようなスペクトル干渉を抑制するために、コリジョンセルやダイナミックリアクションセル等を備えた ICP-MS 装置が開発されている⁽³⁾⁽⁴⁾が、これらの最新技術を既存の装置に後付で組み込むことはほぼ不可能である。既存の装置の多くが現在でも活用されている状況を考えるならば、比較的簡便な方法でこれらの装置の感度を向上させることはコスト面などから見ても有用と言える。このため、当研究室では既存の多くの装置で採用されている静電シールド法に着目し、感度向上の観点から検討を行っている。静電シールド法は、放電管 (プラズマトーチ) と誘導コイルとの間に静電シールド (以下、シールド) と呼ばれる円筒状の薄い金属板を挿入して 2 次放電を抑制し、目的元素の感度を向上させる方法である。シールドには、耐久性を考慮して耐熱性に優れた合金が主に使われており、素材による影響についてはこれまでほとんど検討されていない。当研究室では、シールド素材としていくつかの種類の金属を使用し、目的元素の感度に及ぼす影響を調べた結果、ステンレス鋼をシールド素材に用いると感度が 2~4 倍程度向上することを見出した⁽⁵⁾。その感度向上の要因の一つとして、シールド素材中のニッケル (Ni) 含有率が関係することが示唆されたことから、本研究では Ni 含有率が系統的に変化するようにシールド素材を選択し、Ni 含有率によって目的元素の信号強度や信号対バックグラウンド (BG) の強度比 (SB 比) がどのように変わるかを調べた。

* 原稿受付 2016 年 2 月 29 日

^{*1} 環境情報学部 環境・食品科学科

^{*2} 工学部 環境生命化学科 学生

^{*3} 工学研究科 応用理工学専攻 大学院生

E-mail: tanaka@fukui-ut.ac.jp

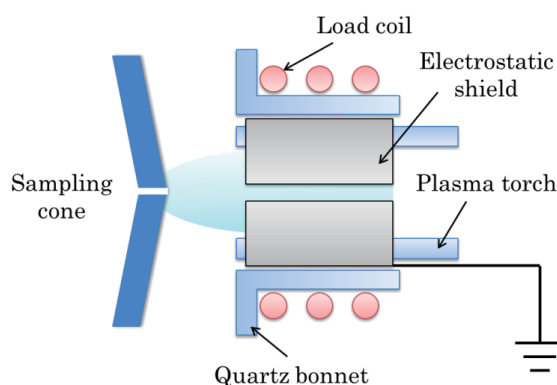


Fig. 1 Attachment of an electrostatic shield to a plasma torch

2. 実 験

2.1 シールドの作製

シールド素材として、Ni 含有率が約 10～80 wt%の範囲で系統的に変化するように、SUS304、洋白、コバール、コンスタンタン、45 パーマロイ、ハステロイ C276、ニクロム、インコネル 600、78 パーマロイの 9 種類を選択した。いずれの素材も厚さは 0.05 mm で、リード線の部分を除いて市販のシールドと同じ大きさ（高さ 20 mm×幅 64 mm）に加工した。シールドは両端が接触しないように約 2 mm の間隔を空けて円筒状とした。Fig. 1 に示すように、試作したシールドを市販のシールドと同じ位置に取り付けた後、シールドと誘導コイルとを絶縁するため、市販のクォーツボンネットをシールドに被せるようにして装着した。いずれのシールドも約 3 mm 幅のリード線を取り付け、プラズマ点灯後に接地して使用した。

2.2 装置および測定

ICP-MS 装置は、SII ナノテクノロジー製 SPQ 9000 を使用した。ICP の操作条件は、高周波（RF）電力を 0.8～1.0 kW、Ar ガス流量を 16（プラズマ）、1.0（補助）および 1.0（キャリアー）L min⁻¹ とし、サンプリング深さを 8 mm とした。積分時間は各元素とも 3 s とした。各種シールド素材の組成を調べるための蛍光 X 線分析装置は、HORIBA 製 MESA-630 を使用した。測定用の試料溶液の調製には ICP 用の標準溶液である SCP Science 製 Plasma CAL-Q.C. Standard 3（各元素：100 mg L⁻¹）を用い、各目的元素の濃度が 10 μg L⁻¹ になるまで水で適宜希釈した。水は、ミリポア製 Milli-Q 純水製造装置により精製したものをを用いた。

Table 1 Content of shielding materials used in the present study.

Material	Content (wt%)								
	Ni	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo	W
SUS304	8.71	18.44		71.06					
Nickel silver	19.97					56.23	23.25		
Kovar	29.58			53.83	16.00				
45-permalloy	47.39			51.82					
Constantan	51.35		1.51			47.08			
HASTELLOY C-276	57.47	15.87		6.23				15.94	3.41
Nichrome	76.47	20.28	2.14						
Inconel 600	76.82	15.29		7.13					
78-permalloy	77.79		1.08	14.08		2.50		4.56	

3. 結果および考察

3.1 シールド素材の組成

本研究で使用した 9 種類の素材について、蛍光 X 線分析装置で測定した主成分元素 ($> 1 \text{ wt}\%$) の含有率を素材中の Ni 含有率が増大する順に Table 1 に示す。この表からも分かるように、すべての素材に共通して含まれる元素は Ni のみである。なお、これら 9 種類の素材は Ni の含有率のみに着目して選択しており、電気伝導率や磁性などの物性に関しては特に考慮していない。また、9 種類の素材を用いて作製したシールドを実際に取り付けてプラズマの点灯を試みたところ、原因は不明であるが、45 パーマロイ、ニクロム、78 パーマロイの 3 種類については点灯時の異常な放電によって使用することができなかった。そのため、残りの 6 種類の素材を用いて測定を行った。

3.2 Ar 起因の分子イオンによるスペクトル干渉を受けやすい元素における Ni 含有率の影響

放電ガスである Ar に起因する分子イオンとして $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ や $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ などが知られているが、これらの分子イオンは Cr と Fe のそれぞれの安定同位体の中で存在比が最も大きい、すなわち最も信号強度の高い ^{52}Cr と ^{56}Fe の各イオンのピークに重なり、大きく感度を低下させる。そのため、 ^{52}Cr と ^{56}Fe の信号強度 (BG 強度を差し引いた正味の強度) および SB 比に及ぼす Ni 含有率の影響を調べた。RF 電力を $0.8 \sim 1.0 \text{ kW}$ の間で変化させた測定した結果を Fig. 2 に示す。なお、インコネル 600 のみ、RF 電力を 0.8 kW まで下げるとプラズマが不安定になったため、測定ができなかった。 ^{52}Cr と ^{56}Fe のいずれにおいても、Ni 含有率に対する信号強度の変化の様子はお互いによく類似しており、Ni 含有率が約 $50 \text{ wt}\%$ 、RF 電力が 0.8 kW のときに信号強度が最大になった。一方、Ni 含有率によって BG 強度も変化したため、最大の SB 比は Ni 含有率が約 $9 \text{ wt}\%$ 、RF 電力が 0.8 kW のときに最大となった。シールド素材として SUS304 を使用し、且つ RF 電力を下げたクールプラズマ状態で感度が向上するという結果は、これまでに報告したもの⁽⁶⁾と同様であった。

3.3 Ar 起因の分子イオンによるスペクトル干渉を受けない元素における Ni 含有率の影響

ICP-MS の場合、質量電荷比 (m/z) が 80 以下の領域では Ar や水などに起因する分子イオンのスペクトル干渉が問題になるのに対して、 m/z が 80 を超えるとほとんど干渉がなく、BG 強度も低いために高感度な測定が可能

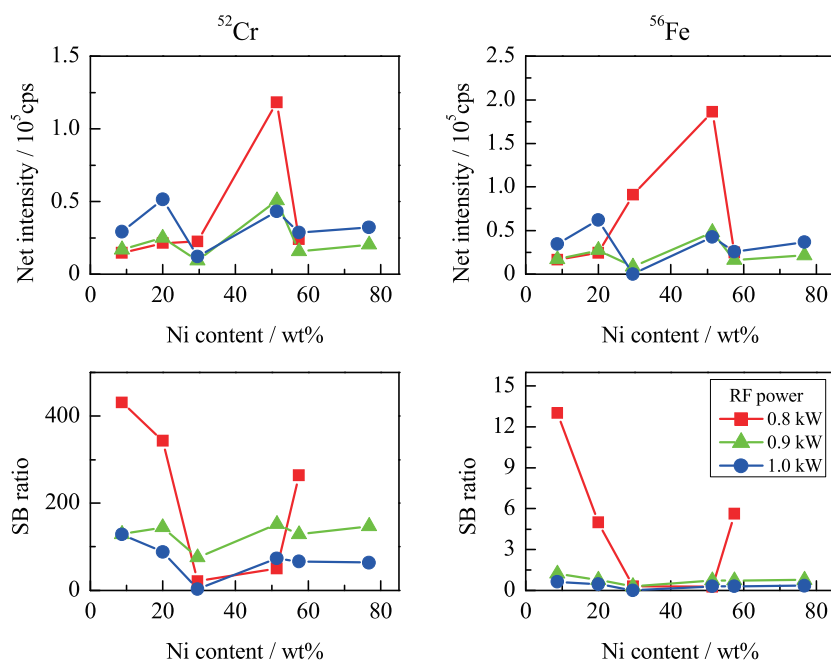


Fig. 2 Effect of Ni content in shielding materials on net intensities and SB ratios of ^{52}Cr and ^{56}Fe .

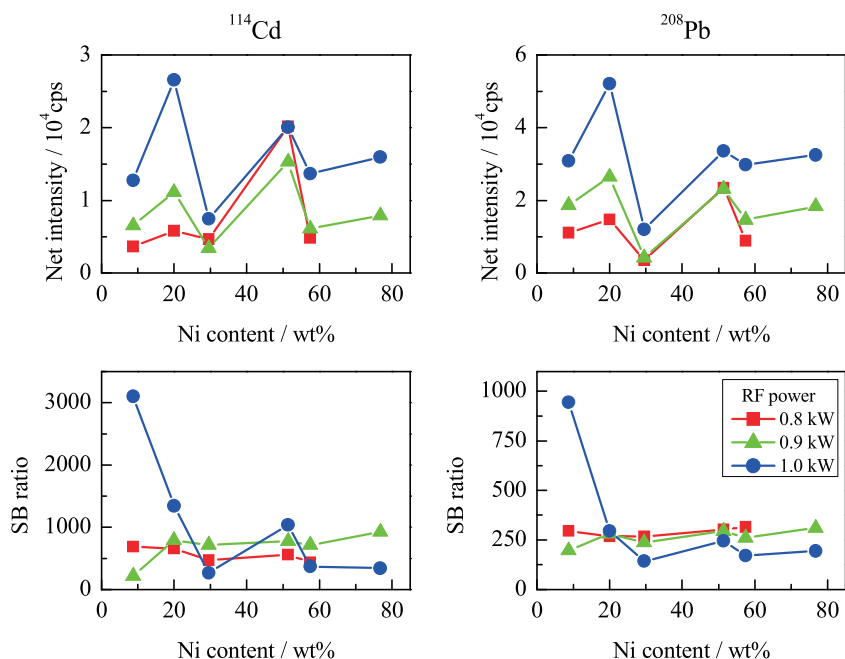


Fig. 3 Effect of Ni content in shielding materials on net intensities and SB ratios of ¹¹⁴Cd and ²⁰⁸Pb.

である⁶⁾。これらのスペクトル干渉を受けない元素についても、Ni 含有率によって信号強度や SB 比がどのように変化するかを調べた。その結果を、目的元素として ¹¹⁴Cd と ²⁰⁸Pb を例に Fig. 3 に示す。Ni 含有率に対する両者の信号強度の変化の様子はお互いによく類似しているが、RF 電力が 1.0 kW のときに信号強度が最大になるなどスペクトル干渉を受ける ⁵²Cr と ⁵⁶Fe の場合とは大きく挙動が異なった。また、シールド素材として SUS304 を使用し、RF 電力を 1.0 kW にすると、もともと BG 強度が低く高感度測定が可能な元素でも SB 比をさらに向上させることが分かった。これは、RF 電力の増加に伴って目的元素のイオン化が促進し、結果的に BG 強度よりも信号強度のほうが増大したためと考えられる。

4. 結 言

スペクトル干渉の有無に関わらず、ICP-MS におけるシールドとしては SUS304 のように Ni 含有率が低い素材が適していることが分かった。また、RF 電力については、Ar などに起因する分子イオンによるスペクトル干渉がある場合には電力を低くしたクールプラズマ状態が、スペクトル干渉がない場合には電力を高くしたホットプラズマ状態が適していた。シールド素材中の Ni 含有率と目的元素の信号強度との間には必ずしも相関は見られなかったが、これには Ni 以外の含有元素や素材そのものの物性が影響している可能性もあるため、今後は他の含有元素や物性の観点からの検討も必要と言える。また、今回の検討結果から目的元素の信号強度が増大する素材があることも分かった。このため、目的元素の信号強度を高めながらも BG 強度を低くすることのできるシールド素材を見つけることができれば、既存の ICP-MS 装置の感度をさらに向上させる可能性があると言える。

謝 辞

本研究は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「北陸地域における環境の計測と保全に関する研究拠点形成」の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

文 献

- (1) R. Thomas, Practical Guide to ICP-MS A Tutorial for Beginners, Second Edition (2008), CRC press.

- (2) 上本道久, ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際 (2008), オーム社.
- (3) M. A. Amr, “The collision/reaction cell and its application in inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of radioisotopes: A literature review”, *Advances in Applied Science Research*, Vol. 3, No. 4 (2012), pp. 2179-2191.
- (4) D. Pröfrock and A. Prange, “Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends”, *Applied Spectroscopy*, Vol. 66, No. 8 (2012), pp. 843-868.
- (5) 田中智一, 牛田陽平, 野本大樹, “ICP 質量分析法の感度に及ぼす静電シールド素材の影響”, 福井工業大学研究紀要, No. 43 (2013), pp. 280-283.
- (6) 久保田正明監訳, 誘導結合プラズマ質量分析法 (2000), 化学工業日報社.

(平成 28 年 3 月 31 日受理)