

ICP 質量分析法の感度に及ぼす静電シールド素材の影響

田中 智一*・牛田 陽平**・野本 大樹***

Effect of materials used for an electrostatic shield
on the sensitivity of ICP mass spectrometry

Tomokazu Tanaka*, Yohei Ushita** and Daiki Nomoto***

In order to improve the sensitivity of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the effect of materials used for an electrostatic shield was investigated. By using the electrostatic shield made of austenitic stainless steel, signal-to-background (SB) ratios of analyte elements increased 2-4 times compared to the use of a commercially available shield. The enhancement of SB ratios by using nonmagnetic stainless steel suggests that the nickel content of the shielding materials is concerned with the improvement of the sensitivity. The electrostatic shield made of SUS304, which is a kind of austenitic stainless steels, was scarcely damaged after using for many hours. The SUS304 was found to be a useful material for electrostatically shielding in ICP-MS.

Keywords: ICP-MS, electrostatic shield, stainless steel, inductively coupled plasma, mass spectrometry, material analysis

1. 緒言

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、高感度な多元素同時定量や 6 桁に及ぶダイナミックレンジ (検量線の直線範囲) などを大きな特長としており、材料をはじめとする様々な分野において微量成分の分析に日常的に活用されている^{1,2)}。このような中、材料の高純度化や高機能化に伴うより高度な分析に対応するため、優れた特長を持った ICP-MS にあってもコリジョンセルやダイナミックリアクションセル等を組み込んだ装置の開発などを通して常に特性向上が図られている^{3,4)}。しかしながら、より高い機能を有する ICP-MS を利用するためには一般的に装置の更新が必要であり、多額の資金に加えて廃棄物の増大も懸念される。それに対して、既存の装置をほとんど改造することなく感度を向上させることができれば、コスト面だけでなく、省資源の観点からも有用と言える。このようなことから、本研究では既存の多くの装置に採用されている静電シールドに着目し、その素材を変更することによって感度の向上を試みた。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。比較的簡便であることから既存の装置に多用されているが、シールドには耐久性を考慮してニッケル基耐熱合金が主に用いられており、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

* 環境生命化学科 ** 応用理化学専攻院生 *** 応用理工学専攻院生

ない。本研究では、シールド素材としていくつかの種類 of 金属を使用し、目的元素の信号対バックグラウンドの強度比 (SB 比) に及ぼす影響を調べた結果、シールド素材にステンレス鋼を用いることによって SB 比を向上させることが分かった。

2. 実験

2.1 シールドの作製

シールド素材として、厚さ 0.05 mm のニッケル箔ならびにステンレス鋼箔 (SUS301, SUS304, SUS316L) を使用した。いずれの

素材も、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、高周波電力を 0.7~1.0 kW, アルゴンガス流量を 16 (プラズマ), 1.0 (補助) および 1.0 (キャリア) $l\ min^{-1}$ 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。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: $100\ \mu g\ ml^{-1}$) を用い、各目的元素の濃度が $10\ ng\ ml^{-1}$ になるまで水で適宜希釈して使用した。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。

3. 結果および考察

3.1 シールド素材の影響

ニッケル製, SUS304 製および市販のシールドを用いて各目的元素の信号とバックグラウンドの強度を測定し, SB 比を求めた。1.0 kW の高周波電力で測定した結果を, 目的元素として Mo, Cd および Sb を例に Table 1 に示す。いずれの元素においても, SB 比は SUS304 製シールドのときに最も高くなり, 次いでニッケル製, 市販の順になった。このことから, シールド素材による SB 比の変化は, シールド素材の磁化率もしくは素材におけるニッケルの含有量が関係していることが示唆された。

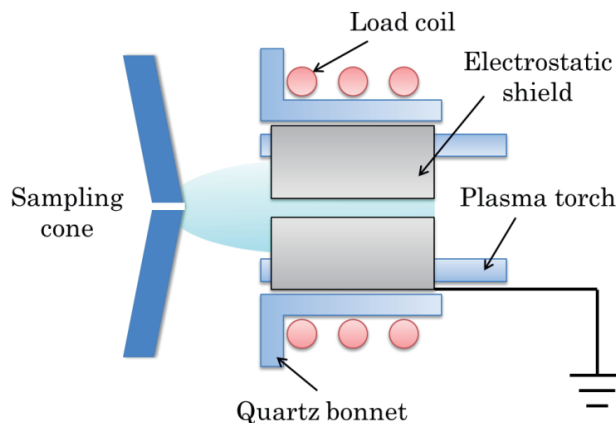


Fig. 1 Attachment of an electrostatic shield to a plasma torch

3.2 高周波電力の影響

ICP-MS におけるシールドの効果は、高周波電力を下げた、いわゆるクールプラズマ状態のほうがより顕著であることから、本研究においても

目的元素の SB 比に及ぼす高周波電力の影響を調べた。高周波電力を 0.7~1.0 kW の範囲で変化させて測定した結果を、目的元素として Ni を例に Fig. 2 に示す。いずれのシールド素材においても、高周波電力を低くすると SB 比が大きくなり、0.7 kW のときに最大となった。1.0 kW を基準とした SB 比の増大率は、磁性のない SUS304 製シールドを用いたときに最も高くなることが分かった。

3.3 鋼種による SB 比の変化

シールド素材として SUS が有効であることが分かったため、代表的な 3 種類の SUS (SUS301, SUS316L, SUS304) を用いて鋼種の違いによる影響を検討した。

3 種類の SUS の組成について、Fe 以外の主成分の一般的な含有率を Table 2 に示す⁵⁾。なお、3 種類の中で SUS301 は、高周波電力を 0.7 kW まで下げるとプラズマが不安定になったため、測定は 0.8~1.0 kW の範囲で行った。その結果を、目的元素として Ni を例に Fig. 3 に示す。SB 比の増大は、測定した範囲内において SUS301 が最も高く、次いで SUS304, SUS316L の順になった。Table 2 に示した各素材の組成からも分かるように、ニッケルの含有率は SUS301 が最も小さく、次いで SUS304, SUS316L の順になっていることから、SB 比の変化にはシールド素材におけるニッケルの含有率が関係していると考えられる。なお、SUS301 は数回のプラズマ点灯で損傷してし

Table 1 Comparison of SB ratios obtained with several electrostatic shields made of different materials

Analyte	SB ratio		
	Nickel	SUS304	Commercially available
Mo	427 (1.79)	824 (3.46)	238
Cd	1049 (1.20)	1645 (1.89)	873
Sb	1405 (1.81)	2047 (2.64)	775

Values in parentheses are ratios of manufactured shields to a commercially available one.

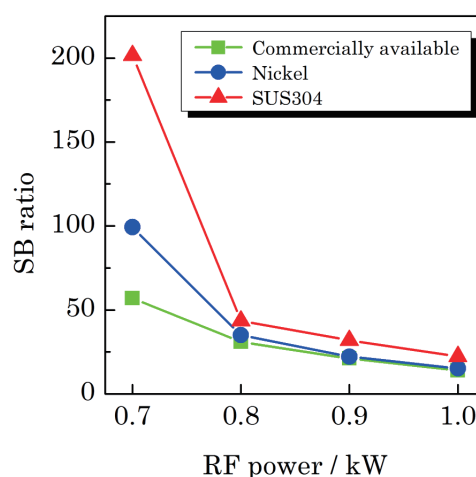


Fig. 2 Effect of RF power on SB ratios of Ni obtained with several electrostatic shields made of different materials

Table 2 Major element content (%) of stainless steels used in the present study

Steel type	Cr	Ni	Mo
SUS301	16 - 18	6 - 8	-
SUS304	18 - 20	8 - 11	-
SUS316L	16 - 18	12 - 15	2 - 3

まうため、実用性の点からは SUS304 が適していると言える。

3.4 SUS304 製シールドの実用性

SUS304 製シールドを用いて、長時間測定における測定精度ならびにシールドの耐久性を調べた。4 時間に渡ってプラズマを点灯し、信号強度を測定した結果を、目的元素として Ni を例に Fig. 4 に示す。測定は、1 時間経過するごとに、測定間隔を 5 分、10 分、15 分、20 分に変化させて行った。この図からも分かるように信号強度のばらつきは比較的少なく、相対標準偏差で 3.2%であった。また、シールドの表面は変色するものの、ひび割れなどの損傷はまったく見られず、100 時間以上に渡って使用することができた。

4. 結言

シールド素材に SUS304 を用いることにより、市販のシールドに比べて多くの元素で SB 比が 2~4 倍向上することを見出した。磁性のないステンレス鋼を用いたときに SB 比が増大したことから、シールド素材による感度の向上は、磁性よりもニッケルの含有量が関係していることが示唆された。また、SUS304 は長時間測定においても損傷が見られず、測定精度も比較的良好であったことから、シールド素材として有用と言える。

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 : *Adv. Appl. Sci. Res.*, 2012, 2179.
- 4) D. Pröfrock *et. al.* : *Appl. Spectrosc.*, 2012, 66, 843.
- 5) 日本工業規格 : JIS G 4303, 2012.

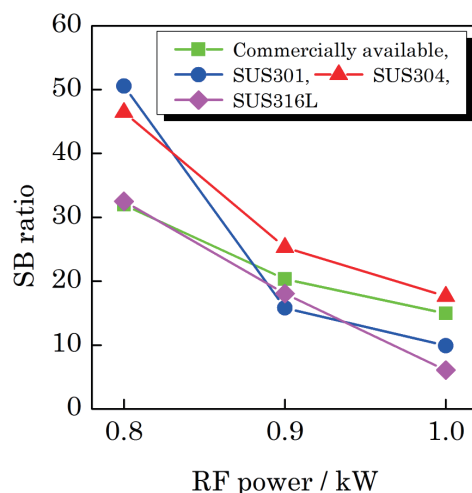


Fig. 3 Effect of RF power on SB ratios of Ni obtained with several electrostatic shields made of different steels

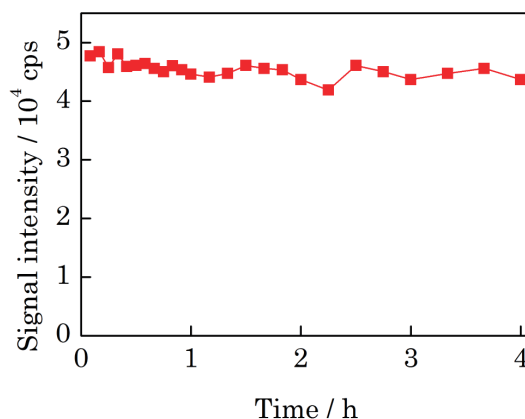


Fig. 4 Variation of signal intensity of Ni as a function of discharge duration

(平成 25 年 3 月 31 日受理)