

ICP 発光分光/質量分析装置の基本特性の評価

早川 泰弘

1. はじめに

ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光分析法は、感度・精度に優れた多元素同時定量法として考古学資料の分析において有効に活用されている。この方法は、ドーナツ状のアルゴンプラズマの中へ溶液試料を噴霧し、その際に試料から発する発光を利用して定性・定量分析を行うものである。一方、ICP 質量分析法は、試料をプラズマ中へ噴霧した際に生成したイオンを真空系に導入し、そのイオンを計数することによって定性・定量分析を行う方法であり、発光分光分析に比べて2～3桁程度検出下限が優れている方法である。現在、微量元素の濃度を精度よく測定できる方法は数少なく、ICP 質量分析法は1980年代初めに登場して以来、その中心的存在として飛躍的な進歩を遂げてきた^{1,2)}。

東京国立文化財研究所では、この度 ICP 発光分光分析と質量分析の両機能を備えた分析装置の導入を図った。本報告では導入機器の基本的特性を紹介するとともに、考古学資料分析の最適条件を検討した結果について報告する。

2. 装 置

今回導入した機器は、日本ジャーレル・アッシュ (株) 製 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析/質量分析装置 POEMS (Plasma Optical Emission Mass Spectrometer) である。発光分光分析部はエッセル型分光器と CID (Charge Injection Device; 電荷注入デバイス) 検出器を組み合わせた分光系を採用し、175～900 nm の測光を2次元アレー上で行う。また、質量分析部では3段の作動排気による真空下において四重極型質量分析計によるイオン検出を行う。本装置は発光分光分析、質量分析をそれぞれ単独で行うこともできるが、両機能を同時に作動させることによって ppt から%領域までの濃度範囲の測定が可能となり、 $10^9 \sim 10^{10}$ 程度のダイナミックレンジを確保することができる。

3. 分析条件の検討

ICP 発光分光/質量分析において、感度・精度に影響する因子には高周波出力、観測高さ (プラズマ位置)、補助ガス流量、ネブライザーガス流量などがある。これらの影響を発光分光分析、質量分析それぞれについて検討した結果を以下に示す。測定試料には3～8元素を混合した標準溶液 (発光分光分析では各元素 10 ppm, 質量分析では 100 ppb に調製した 0.1 M 硝酸溶液) を用い、発光分光分析、質量分析それぞれにおいて 20 元素の測定を行った。以下には、その中から考古学資料分析において重要と考えられる Ag, Au, Cd, Cu, Pb の 5 元素を代表例として示す。

(1) 高周波出力の影響

750～1550 W の範囲で出力を変化させたときの発光強度およびイオン強度の変化の様子を図 1 および図 2 に示す。高周波出力が大きくなるにつれて、発光強度は一様に増大するが、質量分析におけるイオン強度は各元素ともに 1150 W に極大を持つことがわかる。一般に、発光分光分析では高周波出力の増大とともに信号強度は増大するが、バックグラウンド強度も同時に増大するため、S/B 比 (信号対ノイズ比) として考えると単純に有利な方向には働かない^{3,4)}。質量分析にお

いても、出力が変化することによってプラズマ形状が変化し、イオン化効率や検出器への導入効率が変化するために最適な条件が出現していると考えられる。図1, 2の結果から考えると、発光分光分析, 質量分析を同時に行う際には1150~1350 W程度の高周波出力が望ましいといえる。

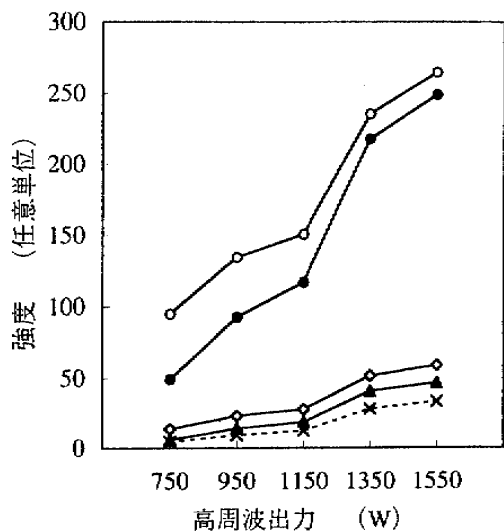


図1 発光強度に及ぼす高周波出力の影響

● : Ag I 338.29 nm, ◇ : Au I 242.80 nm,
▲ : Cd II 214.44 nm, ○ : Cu I 324.75 nm,
× : Pb I 261.42 nm

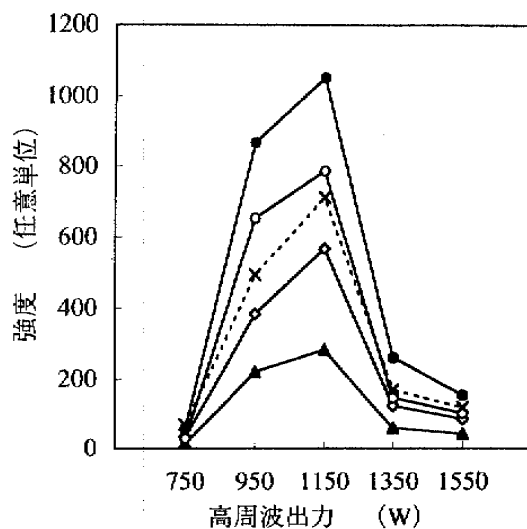


図2 イオン強度に及ぼす高周波出力の影響

● : Ag-107, ◇ : Au-197, ▲ : Cd-111,
○ : Cu-65, × : Pb-208

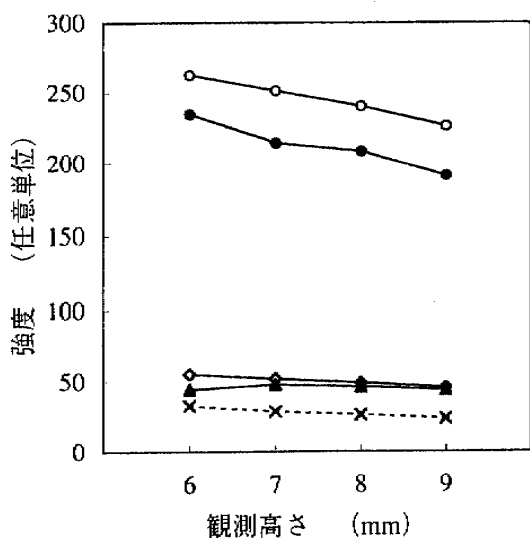


図3 発光強度に及ぼすプラズマ位置の影響

● : Ag I 338.29 nm, ◇ : Au I 242.80 nm,
▲ : Cd II 214.44 nm, ○ : Cu I 324.75 nm,
× : Pb I 261.42 nm

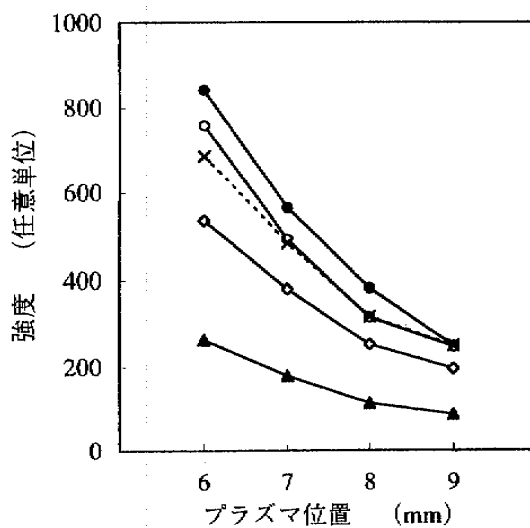


図4 イオン強度に及ぼすプラズマ位置の影響

● : Ag-107, ◇ : Au-197, ▲ : Cd-111,
○ : Cu-65, × : Pb-208

(2) 観測高さ(プラズマ位置)の影響

本装置では、プラズマの点火位置を移動させることによって、発光分光分析の測光位置および質量分析におけるプラズマとサンプリングコーンとの距離を調節することができる。プラズマ位置を変化させたときの発光強度およびイオン強度の変化を図3および図4に示す。図の横軸は高周波コイル上端から発光分光分析の測光位置までの距離を示している。6~9 mmのプラズマ位置において、発光強度に大きな変化はなく、最大でも20%程度の変化が観測されただけであった。一方、イオン強度は大きく変化し、プラズマ位置の影響を著しく受けることがわかった。これは、検出器へのイオン導入効率がプラズマ位置によって変化することを意味しており、質量分析を行う際にはプラズマをできる限りサンプリングコーンに近づけた方が有利であることがわかった。一般に、発光分光分析においても測光高さの影響は大きいですが、本装置では質量分析機能を併設しているため発光分光分析単独機に比べてはるかにプラズマ下部での測光を行っている^{3,4)}。このため、今回実験を行ったプラズマ位置においては発光強度に大きな変化が生じなかったものと考えられる。

(3) 補助ガス流量の影響

補助ガスは同軸三重管構造を有するプラズマトーチの中間を流れ、プラズマ形成の主体を成すと考えられているガスである。流量を0.5~1.5 l/minの範囲で変化させ、発光強度およびイオン強度の変化を調べた結果をそれぞれ図5、6に示す。発光強度とイオン強度の変化の様子は逆転しており、1.0 l/minで発光強度は極小、イオン強度は極大を示した。その変化量はイオン強度の方がはるかに大きく、補助ガス流量が変化することによって生じるプラズマ状態の変化は、発光分光分析の基礎となる励起効率よりも質量分析におけるイオン化効率へ及ぼす影響がはるかに大きいことがわかった。

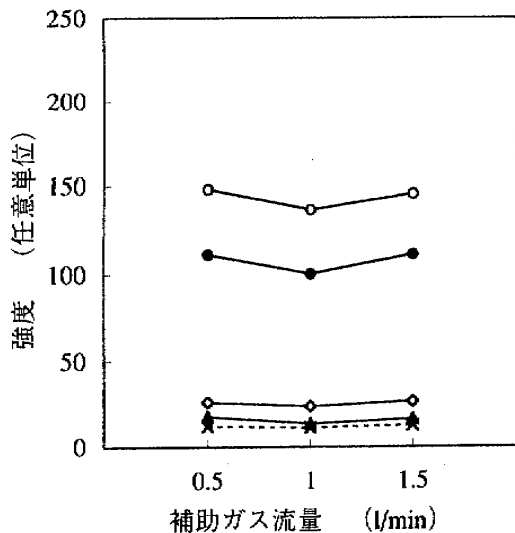


図5 発光強度に及ぼす補助ガス流量の影響

● : Ag I 338.29 nm, ◇ : Au I 242.80 nm,
▲ : Cd II 214.44 nm, ○ : Cu I 324.75 nm,
× : Pb I 261.42 nm

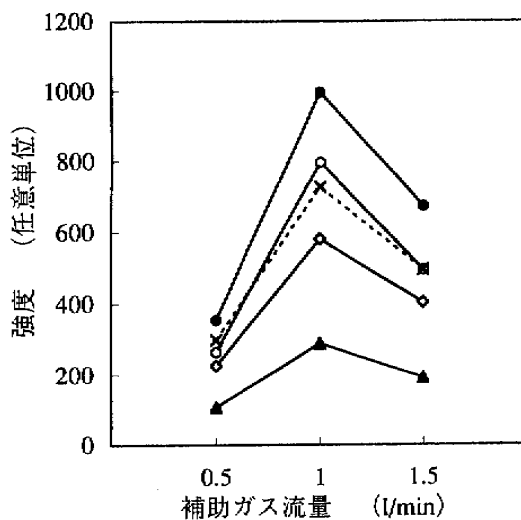


図6 イオン強度に及ぼす補助ガス流量の影響

● : Ag-107, ◇ : Au-197, ▲ : Cd-111,
○ : Cu-65, × : Pb-208

(4) ネブライザーガス流量の影響

ネブライザーから吸い上げられた試料をプラズマ内に噴霧、導入するためのガスであり、試料導入量およびプラズマの安定化に影響を及ぼすガスである。0.55~0.75 l/min の範囲で実験を行った結果を図7, 8に示す。流量が増えれば、プラズマへの試料導入量は増加するが、プラズマの温度が低下するため、発光強度およびイオン強度は両者の兼ね合いによって変化する。図7を見ると、発光強度は流量の増加に従って一様に減少しているが、図8ではイオン強度が0.7 l/min で極大を示している。発光分光分析、質量分析を同時に行う際には、質量分析における分析条件を優先させるべきであり、ネブライザーガス流量は0.7 l/min に設定することが望ましいことがわかった。

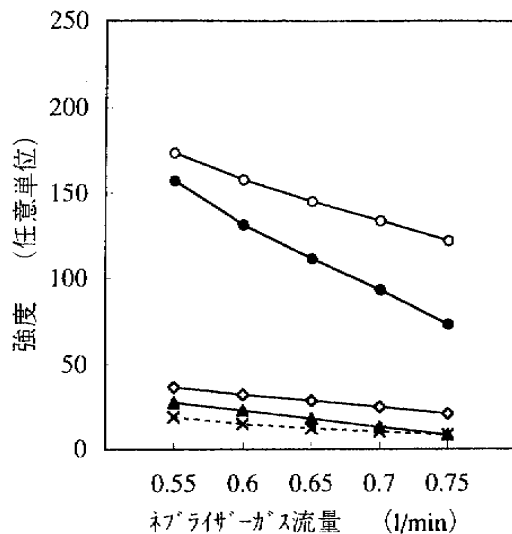


図7 発光強度に及ぼすネブライザーガス流量の影響

●: Ag I 338.29 nm, ◇: Au I 242.80 nm,
▲: Cd II 214.44 nm, ○: Cu I 324.75 nm,
×: Pb I 261.42 nm

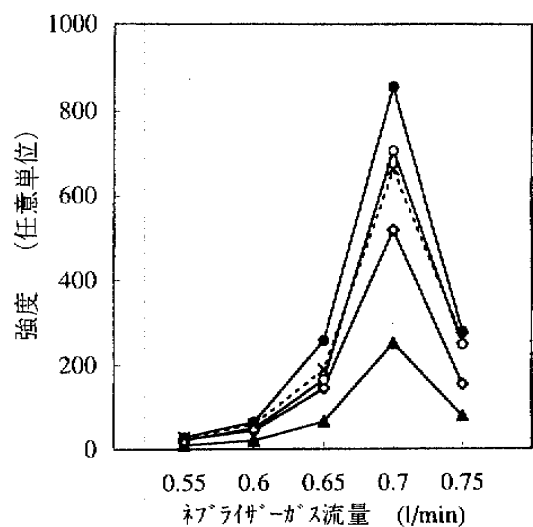


図8 イオン強度に及ぼすネブライザーガス流量の影響

●: Ag-107, ◇: Au-197, ▲: Cd-111,
○: Cu-65, ×: Pb-208

4. 分析精度

Pb 1 ppm の標準溶液を繰り返し測定し、発光分光分析における短時間安定性および長時間安定性を評価した。短時間安定性は連続10回の繰り返し精度、長時間安定性は30分ごとに3回の繰り返し測定を4時間にわたって行ったときのデータの精度である。その結果、次に示す精度を得た。

短時間安定性: 標準偏差=0.0397, 相対標準偏差=2.23%
長時間安定性: 標準偏差=0.0822, 相対標準偏差=5.44%

短時間安定性および長時間安定性ともに、定量分析を行う上で十分満足ができる精度が得られた。測定濃度を変化させて、それぞれの分析精度を評価すれば定量下限値を得ることができるが、これは別報において報告する。

一方、ブランク信号の変動の標準偏差の3倍(3σ)に相当する信号強度を検出限界と定義すると、各元素の検出下限値を得ることができる。質量分析におけるブランク信号から算出した代表的な元素の検出限界値は以下の通りであった。

Ag=15 ppt, Cd=22 ppt, Cu=20 ppt, Pb=4 ppt

これらの元素以外にも、多くの元素について ppt レベルまでの測定が理論上可能であり、発光分光分析と組み合わせることで $10^9 \sim 10^{10}$ 程度のダイナミックレンジを実現することが可能になると考えられる。

5. まとめ

東京国立文化財研究所では、平成 8 年度に日本ジャーレル・アッシュ (株) 製 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析/質量分析装置 POEMS (Plasma Optical Emission Mass Spectrometer) を新たに導入した。発光分光分析と質量分析を併用することで、理論上 $10^9 \sim 10^{10}$ 程度のダイナミックレンジを実現することができる。これまでに基本特性等の調査を綿密に行い、十分な精度で考古学試料への適用が行えることが明らかになった。今後は実試料への適用を積極的に図っていく予定である。

参 考 文 献

- 1) 山崎慎一：ICP 質量分析法，ふんせき，4，290-295 (1994)
- 2) 増田公彦：ICP 質量分析法の応用と今後の展開，ふんせき，8，619-625 (1994)
- 3) 高橋努，村山精一：『液体試料の発光分光分析—ICP を中心として—』，日本分光学会測定法シリーズ 5，学会出版センター，(1983)
- 4) 原口紘丞：『ICP 発光分析の基礎と応用』，講談社，(1986)

Evaluation of the Fundamental Characteristics of ICP-OES/MS

Yasuhiro HAYAKAWA

The fundamental characteristics of Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer and Mass Spectrometer (ICP-OES/MS) newly installed in our laboratory were evaluated. The apparatus can analyze samples in the concentration range from ppt to % by operating the OES and MS system simultaneously, sequentially or independently. In this report, the effect of analytical conditions such as high frequency power, plasma position and gas flow rate on signal intensity was examined. The optimum conditions for the analysis by OES and MS were established. The precision of repeatability in OES analysis was investigated under those conditions.