

ICP-MS的原理与应用例

1. 首先

ICP质量分析装置（以下称ICP-MS）是在1980年被首次由Houk、Gray发表，数年后的1983年被产品化以来，已经经历了大约20年，现在被广泛地普及到各行各业中。尤其是在半导体行业中使用特别多，为了迎合随着时代的发展而要求越来越高的高纯度物质的品质管理的分析法而被广泛应用。另外，在对环境试料中的微量有害金属分析的应用方面也受到期待，特别是最近，伴随着关于环境领域的各种国家法规的修改，为了降低环境基准值、排水基准值的对应，所以，才采用了ICP-MS。

ICP-MS具有以下的特长。

- ①可以进行高灵敏度分析。几乎所有元素的检测下限值都是从ppt到ppq Order。
- ②可以进行多元素同时分析。
- ③能够迅速进行定性、定量。
- ④动态范围 (Dynamic Range) 有8位，范围广。
- ⑤可以进行同位对比的测量。

2. ICP-MS的构成

ICP-MS是如图1所示，由离子源 (ICP) 、取样接口、离子透镜、质量分析计、检测器所组成的。

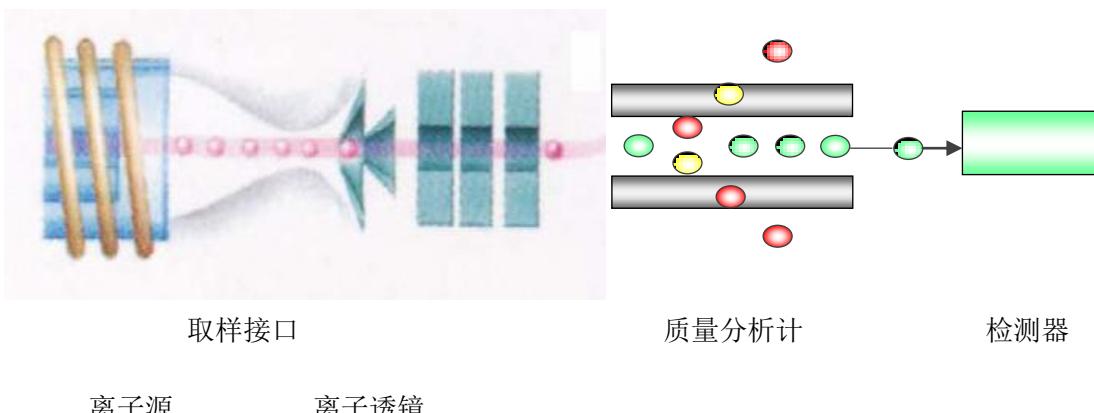


图1 ICP-MS的构成

作为离子源的ICP如果为了质量分析的离子化源最为理想，大多数的元素90%以上会离子化。在ICP内部生成的离子，经过取样接口被导入质量分析部分。取样接口部分是由取样圆锥（流出口的直径是从0.5到1 mm左右）与Skimmer圆锥（流出口直径是从0.5到1 mm左右）2个金属做成的圆锥形的东西构成的，在这两者之间通过回转泵排气至大约数百Pa。通过取样圆锥与Skimmer圆锥被引入的离子是通过离子透镜将其轨道集中到质量分析计。离子透镜、质量分析部分是通过动力分子泵被分别排气至10⁻³、10⁻⁴Pa。通过质量分析计被质量选择的离子会被离子检测器检测出来。

3. 应用实例

3-1 极微量浓度的分析

ICP-MS的问题点之一是，与目的元素质量数相同的离子以及分子离子的光谱重叠会产生光谱干扰。把此类光谱干扰分类的话会有以下情况。

①氩起因的分子离子 (ArO、ArH、ArOH、ArN、ArCl、ArC、ArAr等)

②试料中的主成份元素的分子离子 (CaO、CaOH、NaO、NaOH等)

③试料的液体性是原因的分子离子 (ClO、SS、NO等)

特别是①，因为作为等离子体的氩气 (Ar) 是主要起因，所以无论是哪个试料都会产生干扰。因此，受到Ar分子离子干扰的元素在测量时会在背景 (Background) 高的状态下进行测量，在极微量浓度测量的情况下，会变成非常不利的状态。在表1中所示的是受Ar起因分子离子影响的主要元素。尤其是，使K、Ca、Fe元素受到影程度的Ar分子离子，如果，换算成各个元素浓度的话会是从几十ppb 到几百ppb，在这个状态下做ppt Order的分析几乎是不可能的。因此，作为受Ar分子离子影响的元素的极微量浓度分析方法，有通过低温等离子体的测量方法。低温等离子体，顾名思义就是指与通常的等离子体相比温度低的等离子状态。在低温等离子体的状态下，会形成不容易产生Ar分子离子的状态。因此，背景 (Background) 会尽量变低。其结果就是，检测下限会提高。表2中所示就是，在低温等离子体条件下，检测下限值 (DL) 与背景 (Background) 相当浓度 (BEC)。因为在背景 (Background) 程度能够减低到1 ppt以下，所以就可以进行对ppt Order的分析了。

表1 主なAr分子イオン

元素	質量数	分子イオン種
K	39	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}$
Ca	40	^{40}Ar
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$
Cr	53	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^1\text{H}$
Mn	55	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$
Fe	54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
Ni	58	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$
Co	59	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}$

表2 通过低温等离子体的检测下限与背景 (Background)

元素	質量数	DL (ppt)	BEC (ppt)
Na	23	0.05	0.07
Al	27	0.05	0.03
K	39	0.18	0.57
Ca	40	0.19	0.71
Fe	56	0.28	0.54

DL：作为相当于空白的反复测量的3倍的浓度进行计算。

BEC：把空白的数值换算成浓度的数值。

3-3 环境分析试料的测量实例

河流水以及湖沼水、海水的环境试料中含有很多测量元素以外的Matrix成分。这些Matrix成分在用ICP-MS进行测量的时候，会发生各种各样的问题。其中之一就是在低温等离子体的说明中提到的有光谱干扰。低温等离子体的话，氩起因的分子离子会减低，但是相反试料中含有的元素分子离子会增多。另外，由于Matrix的灵敏度的减感作用很大，所以事实上不能使用在环境试料上。因此，有必要使用别的方法来减低光谱干扰。分子离子有好几种形态，其中特别是氧化物的分子离子的影响很大。氧化物离子的生成中，试料中的水(H₂O)的氧变成氧化物离子的比例很大。因此，通过减少试料中的水分比例，就能够大量减低氧化物的生成。另外，由于等离子体条件以及真空部分的取样接口的形状等也会使氧化物的生成比例发生大幅变化，所以通过这些最合适化来减低氧化物的生成。在SPQ9000中，通过使用微量雾化器（水分量降低）、雾化室的冷却（脱水效果）、用于环境分析试料的等离子体炬管（把等离子体条件变成不容易产生分子离子的状态）、用于环境分析试料的圆锥（降低分子离子的生成），就可以减少光谱干扰而进行测量。表3所示就是日本分析化学会销售的标准河流水（JAC 0031）的测量实例。

表3 河流水的分析实例

元素	認証値(μg/l)	測定値(μg/l)
B	9.1±0.5	9.52
Al	13.4±0.7	13.82
Cr	0.14±0.02	0.11
Fe	6.9±0.5	5.67
Mn	0.46±0.02	0.45
Ni	—	0.1
Cu	0.88±0.03	0.88
Zn	0.79±0.05	0.84
As	0.28±0.04	0.25
Se	—	0.16
Mo	—	0.49
Cd	—	0.003
Pb	0.026±0.003	0.027

3-3 与Chromato的连接实例

有害元素中有砷、铬、溴等那样的由于化学形态不同而毒性也不同的元素。用ICP-MS进行测量的时候，因为只能得到总和的浓度，所以不知道毒性的大小。因此，最近为了进行化学形态不同的分析，与离子Chromato（以下简称IC）、液体Chromato（以下简称HPLC）这些Chromato装置的连接方法受到关注。在这种场合，ICP-MS被作为Chromato装置的检测器得到应用，与Chromato装置单体的时候相比，能够追求高灵敏度。在这里介绍与IC连接同时分析自来水管道水中的溴酸离子与溴化物离子的实例。

溴化物离子自身虽然没有有害性，但是在自来水消毒中采用臭氧处理后作为副生成物会产生溴酸离子。这个溴酸离子具有有害性。因此，弄清楚溴作为溴酸离子的含有量就变得非常重要。IC是使用了Dionex公司制造的DX-500。图4所示就是与IC连接时的溴酸离子与溴化物离子的测量结果。

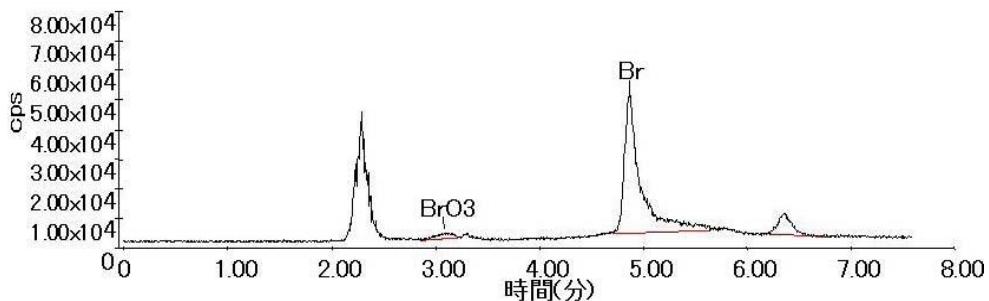


图 4 自来水中的溴酸离子与溴化物离子

另外，在表4中，表示了用IC单体测量的场合（IC法）与ICP-MS连接时（本方法）的检测下限。

表4 IC法与和ICP-MS连接时的检测下限的比较 单位: $\mu\text{g/L}$

	IC法	本法	本法
注入量 (μL)	200	200	500
臭化物	0.8	0.09	0.02
臭素酸	0.5	0.11	0.02

* IC 法的检测是导电度检测。

在注入量是500 μL 的时候，只与IC比较，检测下限提升了20倍以上。