ノ ー ト

水冷トーチを用いる減圧ヘリウム誘導結合プラズマ質量分析法

田中 智一^{®*}, 小 林 圭*, 平出 正孝*

Low-pressure helium ICP-MS with a water-cooled plasma torch

Tomokazu TANAKA, Kei KOBAYASHI and Masataka HIRAIDE*

*Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received 1 October 1998, Accepted 15 November 1998)

Although ICP mass spectrometry offers a powerful multielement analytical method, the background spectra often interfere with the determination. The detectability for halogens is not adequate because of insufficient ionization. In the present work, a low-pressure helium ICP was studied in order to overcome these problems. A plasma was sustained with a water-cooled torch at 400~800 W forward power with a maximum signal intensity at 500 W. The optimal plasma gas-flow rate and sampling depth were 40 ml min⁻¹ and 17 mm, respectively. The signal intensities of ¹²⁷I⁺ were much higher than those of the conventional atmospheric-pressure Ar ICP. Background species (ArN⁺ and Ar₂⁺) were not observed, which may allow the determination of traces of Se (as ⁸⁰Se⁺) as well.

Keywords : low-pressure ICP-MS; water-cooled plasma torch; helium; spectral interference; halogen.

1 緒 言

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は優れた多元素同時定量法であるが、ハロゲンのようにイオン化エネルギーの高い元素を対象とした場合、Ar-ICP がイオン源ではイオン化が十分ではなく、高感度な測定が困難である。一方、減圧下で発生させた ICP, すなわち減圧 ICP は、このような元素でも効率良くイオン化できる可能性があり、新たなイオン源として最近注目されている¹⁾²⁾。しかし、減圧 ICP には通常のトーチよりも径の著しく小さい特殊なトーチが用いられており、その用途もガスクロマトグラフィー用検出器にほぼ限られている。

著者らは、通常のトーチに近い形状を有する水冷トーチ並びに質量分析計とのインターフェース部を試作し、Ar を用いる減圧 ICP-MS の特性についてヨウ素を導入して調べた³⁾。更に、電熱気化法と組み合わせた試料導入法により、ハロゲンの検出下限は大気圧 ICP の場合に比べ約 1 けた向上した⁴⁾。しかし、Ar に起因した分子イオンによるスペクトル干渉が著しくなるという新たな問題も出てきた。本研究では、質量数が小さく、かつイオン化エネルギーの高い He を放電ガスとして用い、スペクトル干渉の除去を試みた。又、減圧 Ar-ICP-MS と直接比較ができるようヨウ素を導入し、ハロゲンの効率の良いイオン化について検討した。

* 名古屋大学大学院工学研究科: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

2 実 験

2.1 装 置

著者が試作した四重極型の ICP 質量分析計⁵⁾を使用した。水冷トーチとのインターフェース部を、Fig. 1 に示す。水冷トーチは三重管構造で、減圧 Ar-ICP 用³⁾を若干改良して用いた。すなわち、減圧 ICP では中間ガスが不要であるため、トーチのガスの入り口管は外側・キャリアの二系統のみとした。更に、市販の配管部品が使用できるように各ガス入り口管の外径を適合させ、又ガス流量はマスフローコントローラー（日本アエラ製、MFC-260E）で制御した。なお、水冷ジャケット内にはステンレス鋼製の静電シールド板⁶⁾を組み込み、二次的放電を抑制した。

インターフェース部は銅製で全体が水冷でき、通常の

装置のサンプリングコーンに置き換えて使用することができる。インターフェースとトーチとの接触部分には O-リングを用いて気密性を保った。トーチ内は、サンプリングオリフィスの外側に設けた直径 3 mm の穴を通してロータリーポンプで排気した。プラズマ圧力は、真空ラインに組み込んだ真空計を用いて測定した。

Table 1 に、He 及び Ar の減圧 ICP 及び大気圧 Ar-ICP の最適プラズマ条件を示す。

2.2 試料導入

既報³⁾の減圧 Ar-ICP と比較するため、ヨウ素を定量目的の元素とした。すなわち、ヨウ素の黒紫色結晶 1 g をガラス製フラスコ（容積 200 ml）に入れ、1 Torr 以下で昇華させた後、蒸気をバリスタポンプを用いて流量 15 ml min⁻¹ (65 µg I₂ min⁻¹ に相当³⁾) でキャリアガスに

Fig. 1 Schematic diagram of a water-cooled torch for low-pressure ICP

Table 1 Optimum operating conditions for ICP's

	Low-pressure ICP		Atm.-pressure ICP
	He	Ar	Ar
RF power/W	500	400	1000
Gas flow rate/l min ⁻¹			
Outer	0.04	0.06	15
Intermediate	—	—	1.0
Carrier	0.04	0.06	1.0
Sampling depth/mm	17	17	14

送り込み、プラズマに導入した。

3 結果及び考察

3.1 減圧 He-ICP の生成及びプラズマ条件

トーチ内の圧力が数 Torr になるように He を流し、約 100 W の高周波電力を供給してマッチングをとれば、プラズマが容易に点灯した。減圧 Ar-ICP の場合と異なり、テスラー放電は不要であり、反射波電力も 5 W 以下に常に抑えることができた。

$^{127}\text{I}^+$ の信号強度に及ぼす高周波電力の影響を Fig. 2 (a) に示す。電力が 400 W 未満では、プラズマは点灯するが、安定には維持できなかった。500 W まではヨウ素のイオン化が促進され信号強度が増大したが、更に電力を増加すると、信号強度が減少した。これは本装置ではサンプリングデプスが 17 mm に固定されているため、高周波電力の増大によってサンプリングデプスの最適値がずれたためと思われる。なお、1000 W 以上ではトーチの耐熱性が十分ではなかった。

Fig. 2(b) に、 $^{127}\text{I}^+$ の信号強度に及ぼすキャリアガス流量（外側ガスを 40 ml min^{-1} に固定）及び外側ガス流量（キャリアガスを 40 ml min^{-1} に固定）の影響を示す。キャリアガス、外側ガスいずれも 40 ml min^{-1} までは I^+ の信号強度は増大し、その後は流量の増加と

Fig. 2 Effect of RF power(a) and gas flow rates(b) on $^{127}\text{I}^+$ signal with low-pressure He-ICP

ともに、信号強度は単調に減少した。なお、最適流量値におけるプラズマ圧力は約 4 Torr であった。

3.2 Ar-ICP との比較

He 並びに Ar の減圧 ICP につき最適プラズマ条件を検討したが、両者に大きな差は見られなかった (Table 1). Fig. 3 に、 m/z が 45 ~ 155 の範囲における質量スペクトルを、大気圧 Ar-ICP と比較して示す。減圧 ICP では、He, Ar いずれの場合も大気圧のもの（縦軸のスケールに注意）に比べ I^+ の信号強度が著しく増大しており、He と Ar との比較では He のほうが更に大きい強度が得られた。又、Ar-ICP で生ずる ArN^+ , Ar_2^+ などのバックグラウンド分子イオンは、He-ICP では全く観察されなかった。更に、減圧 ICP の場合二次的放電によって銅製サンプリングコーンのオリフィスから生ずる Cu^+ のバックグラウンドピークが観測されるが、He の場合にはこの現象がかなり抑制された。これは、He の質量が Ar に比べて小さく、銅のスパッタリングが大きく減少したことによるものと考えられる。

減圧 He-ICP-MS では、Ar に起因する分子イオンピー

Fig. 3 Mass spectra obtained from low-pressure He-ICP (a), low-pressure Ar-ICP (b) and atmospheric-pressure Ar-ICP (c)

クが全く観測されないため、この種のイオンによりスペクトル干渉を受けるイオン種（例えば $^{80}\text{Se}^+$ ）の測定に特に有用と考えられる。又、 15 l min^{-1} 以上のガスを流す大気圧 ICP に比べ、He 消費量が 100 ml min^{-1} 以下である点も魅力の一つである。但し、減圧 ICP への試料溶液の導入法が問題になる場合がしばしばあり⁷⁾、現在水素化物発生法の適用について検討中である。

（1998 年 5 月，第 59 回分析化学討論会において一部発表）

文 献

- 1) T. M. Castillano, J. J. Giglio, E. H. Evanns, J. A.

- Caruso: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1335 (1994).
- 2) G. O'connor, L. Ebdon, E. H. Evans, H. Ding, L. K. Olson, J. A. Caruso: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1151 (1996).
- 3) X. Yan, T. Tanaka, H. Kawaguchi: *Appl. Spectrosc.*, **50**, 182 (1996).
- 4) X. Yan, T. Tanaka, H. Kawaguchi: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1345 (1996).
- 5) 河口広司, 田中智一, 中村哲成, 水池 敦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 271 (1987).
- 6) T. Tanaka, K. Yonemura, M. Tanabe, H. Kawaguchi: *Anal. Sci.*, **7**, 537 (1991).
- 7) T. M. Castillano, J. J. Giglio, E. H. Evanns, J. A. Caruso: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 383 (1997).