質量分析用イオン源としての ICP の特性と 金属・セラミックス分析への適用

Analytical Characteristics of Inductively Coupled Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometry and Application to the Analyses of Metals and Ceramics

内田 弘*・岩崎 廉**

Hiroshi UCHIDA and Kiyoshi IWASAKI

(Received April 24, 1996)

Analytical characteristics of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and its application to the metal and ceramic analyses are described. After referring to the ICP structure, the optimization of operating parameters and some kinds of interferences are discussed. Several characteristics of 27.12 and 40.68 MHz Ar-ICPs are compared, and a nitrogen and an oxygen ICP using a 40.68 MHz generator are evaluated as an ion source for MS. Application of ICP-MS for the determination of trace elements in several kinds of metal and ceramic samples are summarized, where chemical preparation techniques are required for the sample decomposition and the preconcentration of analytical elements. Laser ablation techniques are also applied to the solid sample analyses without chemical preparation.

1. はじめに

誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, 以下 ICP と略) が発光分析用の光源として用いられるようになってから、約 20 年が経過した^{1)~3)}。この間、金属・セラミックスを初めとして環境・生体試料中の無機元素分析法として広く普及し、国内でも 2000 台に近い装置が稼働している。高感度性を活かした微量成分の分析にとどまらず、繰り返し精度が良いことを利用した主成分・副成分の分析にも適用され、干渉が比較的少ないことも加わって、多くの分野でルーチン分析の実体を塗り替えたと言って差し支えない。

発光分析用光源としての ICP の特性は多くの研究者によって報告され、“プラズマ診断”と呼ばれる研究領域も確立している。発光スペクトルの測定により ICP 内の発光強度、温度、電子密度の分布が求められ⁴⁾、分析条件の最適化につながっている。また原子吸光法により ICP 内の原子の密度^{5), 6)}、レーザーを励起源とする原子蛍光法により量子化効率^{6), 7)}が求められている。

1980 年代に入り、高い励起化効率を示す ICP が、一方では高いイオン化効率を生み出すことに着目したグループは、ICP を質量分析用のイオン源として利用することを検討し始めた^{8), 9)}。大気圧下で点灯する ICP と、真空下でのイオンの検出部の接続が大きな課題であったが、現在では、日本でも約 500 台の装置が稼働しつつあり、成書¹⁰⁾も出版されている。

* 神奈川県産業技術総合研究所 (〒243-04 海老名市下今泉 705-1)

Kanagawa Industrial Research Institute (705-1 Shimoimaizumi, Ebina, Kanagawa 243-04, Japan)

** 神奈川高度技術支援財団 (〒213 川崎市高津区坂戸 3-2-1)

Kanagawa High-Technology Foundation (3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki 213, Japan)

Fig. 1 ICP 質量分析装置の概念¹¹⁾

本稿では、どちらかと言えば有機試料中の分子分析法として発展してきた質量分析法の新しい展開として、無機元素分析用のイオン源としての ICP の分析化学的な特性を述べる。通常用いられているアルゴン-ICP 以外のプラズマイオン源についても触れるとともに、実用分析例として、レーザー光を用いた試料の直接導入と化学的な試料処理を併用した方法によって、金属・セラミックス分析を紹介する。

2. ICP の構造と特性

2.1 ICP の構造

イオン源を詳細に記載した四重極型の ICP 質量分析装置の概念図を図 1¹¹⁾ に示す。イオン源としての ICP では 3 層の石英トーチの中を 3 種類のアルゴンガス、すなわち外側ガス（プラズマガスとも呼ばれる）、中間ガス（補助ガス）、中心ガス（キャリアーガス）が流れ、誘導コイル内を流れる高周波電流によって形成される磁場内で、プラズマ放電が生成する。ネブライザーで生成されたエアロゾルがキャリアーガスとともにプラズマに導入され、溶液試料の吸引量は 1.0~2.0 ml/min、プラズマへの導入効率は約 2% と考えられている。ICP の特性を示す目安となる温度と電子密度については、高周波出力とキャリアーガス流量に大きく依存するが、一般的に採用されている分析条件では、温度は 5000~6000 K、電子密度は 10^{15} ~ 10^{16} /cm³ と考えて良い。

発光分析法においては ICP を垂直に配置し、プラズマの中心軸上で誘導コイルの先端から 15~20 mm 上の部分の発光を、一般的には側面からレンズ系を用いて分光器のスリット上に集光し、分光・測光する。ICP 発光分析法の分析化学的な利点として、(1) 多元素を高感度に検出、(2) 多元素を同時または短時間で逐次分析、(3) 検量線の直線領域が広い、(4) 化学・アルカリ干渉が少ない、(5) 実用的な濃度 (1%) 試料の導入が可能などがある。一方、問題点としては、(6) 迷光・発光スペクトルの重なりで代表される分光干渉、(7) 試料粘度の影響を受けやすいなどが挙げられている。

質量分析法における ICP は図 1¹¹⁾ に示されるように水平に置かれ、水平軸上にサンプリングコーン（銅製が多用されているがニッケルや白金もある、先端穴径 1 mm）、スキマーコーン（材料はサンプリングコーンと同じ、0.4 mm）と呼ばれるイオンの取り入れ口を連続的に設置し、導入イオンをイオンレンズ系を経て質量分析計に導く。ICP は大気圧下で点灯されるので、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いた差動排気システムによって、段階的に真空度を上げていく。両コーン間では数 Torr、イオンレンズ系で 10^{-4} Torr、四重極質量分析計では 10^{-6} Torr となる。

ICP とコーンの間に生じる二次放電は、二価イオンの増加による一価イオンのシグナル低下、サンプリングコーン材料の損傷、同材料元素のイオン生成に起因するブランクレベルの上昇などを引き起こし

Fig. 2 塩酸溶液 (5%) のアルゴン-ICP 質量スペクトル^{10), 13)}

てきたが、コイルと石英トーチとの間に挿入した金属片を ICP の点灯後にコーン側に接地（シールド機構¹²⁾）することにより、ほとんど無視できる程度に抑えることができるようになった。

2.2 分析条件の最適化と干渉

ICP 質量分析法の分析化学的な特性は、ICP をイオン源として用いるので 2.1 で示す利点・問題点を基本的には引き継ぐことになるが、イオンを検出することの違いから多少の差が生じてくる。

一例として、塩酸溶液 (5%) を噴霧導入して得られたアルゴン-ICP 質量スペクトルを図 2^{10), 13)} に示す。原子の質量を基礎に置いているので、定性分析は発光スペクトルより容易である。しかしながら、⁴⁰Ca と重なる ⁴⁰Ar に加えて、²⁸Si(¹⁴N¹⁴N, ¹²C¹⁶O), ³²S(¹⁶O¹⁶O), ³⁹K(³⁸ArH), ⁵²Cr(⁴⁰Ar¹²Cr), ⁵⁶Fe(⁴⁰Ar¹⁶O) など、質量数 70 以下の領域ではアルゴン、酸素、窒素、炭素に起因する分子イオンスペクトルが数多く観察され、高感度な定量をむずかしくしている（分子干渉の詳細は文献 13 参照）。さらに全領域で、導入された共存元素に起因する酸化物イオンと二価イオンのスペクトルが観察されるので、高感度定量への影響は避けられない。これらのスペクトルの重なりについては、二重収束型の質量分析計を用いた高分解能システムが開発・市販化され、高感度化にも寄与している。

一方、非スペクトル的な干渉も数多く報告されているが、興味深い一例を図 3^{10), 14)} に示す。Sc イオン強度に及ぼす同一濃度 (0.0042 M) の元素の共存効果を調べたもので、第一に原子量が高い元素の影響が大きいことがわかる。原子量の小さい元素のイオンほど大きな影響を受ける¹⁵⁾ことも報告されており、併せて原子量効果と呼ばれている。原因としては、サンプリングならびにスキマーコーン間における原子間の衝突と拡散、イオンレンズ系における空間電荷効果などが挙げられている¹⁵⁾。さらに、図 3(b) に示されるように原子量効果はイオン化エネルギーの値によって分類され、イオン化エネルギーの低い元素ほど、その影響が大きいことが認められる。これは ICP 発光分析法では見られなかった影響であり、検出感度を重視する ICP 質量分析法における最適化を注意深く行う必要があることを示している。

ICP 質量分析法の実用的な問題として、導入できる試料濃度に制限があることに注意する必要がある。特に金属元素のコーンへの付着は、先端穴の目詰まりと汚染を引き起こし、レンズ系へのダメージ

Fig. 3 スカンジウムイオン強度に及ぼす共存元素の原子量効果^{10), 14)}
共存元素濃度: 0.0042 M

Fig. 4 Pb イオンシグナルのプラズマ軸方向分布¹⁷⁾
実線: 出力 1.0 kW, 破線: 出力 1.5 kW, 数字: キャリヤガス流量 (l/min)

につながら、導入可能な濃度は定量レベルと洗浄方法にも依存するが、ICP 発光分析を 1% とすれば、1/100 の 100 ppm が目安と思われる。

2.3 アルゴン-ICP の周波数による特性の違い

一般的にアルゴン-ICP は 27.12 または 40.68 MHz の周波数で点灯されており、発光分析法では前者が比較的多いが、質量分析法では後者も多用されている。Vickers ら¹⁶⁾によって両周波数の特性比較が報告されているが、本稿では特性分布の比較を中心に紹介したい¹⁷⁾。

図 4 に、両周波数で得られた Pb⁺ シグナル強度のプラズマ軸方向の分布を示す。相対シグナル強度は、各 ICP における Ar⁺ シグナル強度を“1”とした計算値である。27.12 MHz の方が大きい強度を示して出力の影響をほとんど受けていないが、40.68 MHz では 1.5 kW になるとシグナル上昇が見られ、他の元素でも同じような結果が得られている。電子密度から推定されるアルゴン密度は 27.12 MHz の方が大きいため、基準とした Ar⁺ シグナルも 27.12 MHz が大きいはずで、同一の質量分析システム

Fig. 5 Pb イオンと総イオン和の強度比¹⁷⁾
数字: 周波数-高周波出力

Fig. 6 イオンの運動エネルギー分布¹⁷⁾
周波数: 40.68 MHz, 出力: 1.0 kW

を用いて測定した場合は、27.12 MHz の方が分析感度は良いと考えられる。

酸化物イオンと一価イオンのシグナル強度比は、40.68 MHz の方がプラズマ温度が低いにもかかわらず小さい値を示している。二次放電は 40.68 MHz の方が大きく、酸化物の解離に影響しているものと考えられる。また二価イオンと一価イオンとのシグナル比は、元素の種類によって異なった分布が示されている。

分析イオンのイオン化効率の目安の一つとして、 Pb^+ シグナルと、 H^+ を除く ICP 内の主要なイオン (O^+ , OH^+ , OH_2^+ , O_2^+ , Ar^+ , ArH^+) のシグナル数の総和との比の分布を図 5 に示す。周波数 27.12 MHz, 出力 1.0 kW, 誘導コイル上 12~14 mm の観測位置で最大比が得られており、 Be^+ , Co^+ , Y^+ , Ba^+ , Ce^+ でも同様な結果が示されている。

イオンレンズ系がエネルギーフィルターとしての役割が小さい場合、四重極質量分析計へのリターディング電圧を変えることにより、導入される分析イオンの運動エネルギー分布を議論することが可能である。図 6 の測定例に示される分布曲線は、運動エネルギーの平均値が数 eV で、質量 (m/z 値) の増加にともなって高電圧側にシフトすることを示している。各々の分布曲線で最大値の 1/2 を結んだ直線の長さ V_{hm} (Be から Pb まで) は分布幅の目安となり、2.4 V (27.12 MHz, 1.0 kW), 2.7 V (27.12, 1.5), 3.5 V (40.68, 1.0), 3.5 V (40.68, 1.5) の値からわかるように、逐次定量にはエネルギー幅の小さい 27.12 MHz の方が有利と思われる。

Fig. 7 窒素-ICP 質量スペクトル¹⁸⁾ Fig. 8 窒素-ICP-MS におけるキャリアーガス流量の影響¹⁸⁾

検出下限については 22 元素を平均すると 27.12 MHz の方がわずかに優位を示し、感度の比較結果と矛盾しない。一方、同じ試料導入系を用いて検討した共存元素の影響については、40.68 MHz の方が小さく観察されている。検討因子を総合するとイオン源としての優劣は付けがたく、実用上の顕著な差は認められない。

2.4 窒素、酸素-ICP の特性

アルゴン-ICP 質量分析法における多原子イオンのスペクトル干渉とランニングコストの軽減を目的として、窒素¹⁸⁾ならびに酸素¹⁹⁾の ICP をイオン源として検討した結果を紹介する。

窒素-ICP の場合、周波数を 40.68 MHz、外側ガスの通過する間隔をアルゴンの場合の 1 mm から 0.5 mm に狭め、2.5 kW 前後の高出力で点灯する。アルゴン-ICP を点灯した後、外側、中間、中心ガスの順に窒素に置換し、逆の順で残量を置換する。検討した窒素-ICP では安定放電を維持するために外側ガスに少量のアルゴンを添加したが、図 7 の質量スペクトルに示されるようにイオン源として検

表1 ウラン，トリウム分析結果 (ng/g)

	U		Th	
	ICP-MS	従来法	ICP-MS	従来法
高純度アルミニウム ³⁰⁾				
A	1.06	1.0	1.31	1
B	0.35	0.4	0.29	<1
C	0.02	<0.1	0.02	<1
D	N.D.	<0.1	N.D.	<1
高純度モリブデン ³²⁾				
99.999% A	0.7 (15)		N.D.	
99.999% B	0.8 (25)		0.7 (19)	
99.99% A	126 (7)		18 (10)	
99.99% B	258 (5)		5.0 (8)	
99.95%	424 (1)		24 (2)	

() の数字は RSD(%), N.D.: 検出せず, 従来法: 蛍光光度法 (U), アルセナゾⅢ吸光度法

討した領域では Ar⁺ シグナルは小さく、分析元素のイオン化には寄与していない。

アルゴン-ICP では誘導コイル先端より 12～15 mm 付近で最大シグナルが得られるが、窒素-ICP では 6～7 mm が最大であり、また図 8 に示されるようにキャリアガス流量が 2 l/m になってもシグナルの上昇が見られている。アルゴン-ICP では 0.5～1.0 l/m で最大シグナルが得られることを考えると、窒素-ICP ではイオン源として利用できる“熱い領域”が小さく、誘導コイルの内部深くに存在しているものと考えられる。

窒素-ICP 質量分析法の感度は、分析元素のイオン化エネルギーに依存し、低い元素ではアルゴン-ICP と同程度であるが、高い元素ではかなり劣っている。また窒素-ICP では運動エネルギー分布幅がかなり大きく、第二イオン化エネルギーが高い元素で二価イオンの生成が大きいことと矛盾しない。一方、酸化物イオンの生成は、観測位置が誘導コイルに近いいため噴霧導入された水の影響を受けて、アルゴンに比較してかなり大きくなっている。

酸素-ICP おける高周波出力、観測位置、最適キャリアガス流量、運動エネルギー分布などの分析化学的な特性は、アルゴン-ICP と窒素-ICP の中間と思われ、分析感度は分析元素の酸化物形成のため一桁程度劣っている。

3. 金属・セラミックス分析への適用

3.1 化学的処理を併用する分析

ICP 質量分析法は溶液試料の導入を基本としているため、金属・セラミックスのような固体試料は溶液化しなくてはならない。溶液化の技術は ICP 発光分析法で用いられたものが利用できるが、導入できる試料総濃度が発光分析法に比較して二桁程度低いため、高感度性を活かした分析を行うためにはマトリックス成分の分離ならびに分析元素の濃縮が要求される。これらの化学処理を行うには、使用する純水、試薬、器具、実験環境などからの汚染に注意しなくてはならず、この点については須志田の解説²⁰⁾を参照されたい。以下、分析例の概要を紹介する。

鉄鋼中の微量元素の分析として同位体希釈分析の併用が報告されている²¹⁾。溶解した試料にスパイク溶液を添加後、鉄をイオン交換により分離し、Mg, Cu, Zn, Ag, Pb を定量している。同位体希釈分析の場合はイオン交換分離、溶媒抽出等の回収率に考慮する必要がなく、スパイクの添加も容易なので、

Fig. 9 セラミックス試料の分析に用いられるテフロン密閉分解容器³⁴⁾

Fig. 10 レーザーアブレーションシステムの構成⁴⁰⁾

ICP 質量分析法では多用されている。主成分の鉄を塩酸溶液から MIBK 層に抽出分離し、水層中の B, Al, Si, P, Cr, Mn, Co, Ni, Cu が、内標準として In 100 ppb を添加して、定量されている²²⁾。

高純度銅については、水酸化ランタン共沈法によって As, Sb, Bi, Sn, Pb の定量²³⁾、テルル共沈法により銀の定量²⁴⁾が報告されている。主成分銅の定量法である白金電極への電解析出をマトリックス分離法として用い、微量元素を同位体希釈法で定量²⁵⁾した報告もある。Si は多原子イオンのスペクトルとの重なりが多く直接定量が難しいため、生成したモリブドケイ酸中の ^{98}Mo を測定して Si の間接定量が試みられている²⁶⁾。

高純度アルミニウム中のガリウムが、同位体希釈法を併用し、塩化物としてイソプロピルエーテルによる抽出/水への逆抽出を経て定量されている²⁷⁾。高純度アルミニウムを始めとして、半導体材料中の U, Th の定量に関する報告が多く、分離・調製した試料を微量に濃縮し、加熱気化導入²⁸⁾して定量する方法も多い。アルミニウムではトリブチルリン酸-シクロヘキサン溶液抽出/希塩酸への逆抽出を繰り返した分析²⁹⁾と陰陽混合イオン交換分離後に加熱気化導入によって定量³⁰⁾、金では塩化金酸として析出後に陰イオン交換分離濃縮³¹⁾、モリブデン³²⁾、タングステン³³⁾でもフッ化水素酸との混酸によって溶解後、陰イオン交換分離濃縮による定量が報告されている。ウラン、トリウム の定量結果の一例を表 1 に示す。

難溶性のセラミックス分解法として図 9 に示すテフロン密閉容器法があり、外部からの汚染を避けるうえでも多用されている³⁴⁾。酸化アルミニウムについては、塩酸-硫酸を用いて 225°C で 6 時間加熱分解し、ロジウムを内標準として 14 の不純物が定量されている³⁵⁾。また炭化けい素も、フッ化水素酸-硝酸-硫酸中で、250°C で 12 時間加熱分解して、28 元素が定量されている³⁵⁾。炭化けい素を同容器を用いて王水によって 230°C で 20 時間加熱し、分解した表面部分の Al と Ti の含有量を分解量から算出した結果は、アルカリ溶融による分析結果と良く一致している³⁶⁾。

その他の酸化物、特に希土類酸化物分析においては、希土類元素相互の分子イオンとのスペクトルの重なりが大きな問題となっている。二重収束型の高分解能質量分析装置を用いて、酸化イットリウムと酸化ガドリニウム中の微量希土類元素の分析に成功した例が報告されているが³⁷⁾、 $^{169}\text{Tm}^+$ と $^{152}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$ 、 $^{173}\text{Yb}^+$ と $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{175}\text{Lu}^-$ と $^{158}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$ の分離には 8000~15000 の分解能が必要で、妨害の完全除去はむずかしい。水分を除去して酸化物イオンと水酸化物イオンによる妨害を除く方法として加熱気化導入法が有効であり、酸化ガドリニウムと酸化テルビウム中の希土類元素が高感度に定量されている³⁸⁾。

共存イオンの妨害を除去する方法の一つとして、イオンクロマトグラフィーと ICP との接続が試み

Fig. 11 ジルコン分析における標準添加法⁴⁴⁾
分析試料: BAS BCS CRM 388

られている。カラムの出口とネブライザーを直結し、溶出液を ICP 中へ噴霧する。希土類元素の検出下限は 1~5 pg/ml であり、酸化ガドリニウム中のツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの定量に適用されている³⁹⁾。

3.2 レーザーアブレーションによる分析

ICP は溶液試料の導入を目的として開発された光源・イオン源であるが、分析試料によっては溶液化が困難な場合もあり、また質量分析法においてはマトリックスとなる水に起因する酸素、水素からなる多原子イオンの干渉が無視できない。固体試料の表面にレーザー光を照射し、そのエネルギーによって試料を加熱蒸発し、生成した超微粒子を ICP へ導入するレーザーアブレーション法 (LA)²⁸⁾ が検討されており、そのシステム構成を図 10⁴⁰⁾ に示す。固体試料を直接分析できる反面、標準試料の選択が難しいことが実用面での課題となっている。

レーザーアブレーションの最適化については、鉄鋼試料⁴⁰⁾を対象に元素別の発振モードの適性が求められている。金、銀中の微量元素の定量⁴¹⁾では、最適化した条件下では蒸発量はマトリックスにかかわらず同程度で、Cu, Pd, Bi に関する検量線は金、銀ともに共通に使用できた。

粉末試料については加圧してブリケット状に成型する方法が検討されており、窒化けい素中の微量元素分析⁴²⁾、酸化ウラン中の不純物元素の分析⁴³⁾が報告されている。両試料とも主成分である ^{29}Si ならびに ^{234}U が内標準として用いられている。

ガラスビード法による試料調製法が、ジルコン中の希土類元素、Hf, U, Th の分析に適用されている。副成分については、標準粉末試料に酸化物を加える標準添加法によって分析 (図 11⁴⁴⁾ 参照)、微量成分については、酸化ジルコニウムと二酸化けい素の混合マトリックスに溶液として添加して調製した検量線試料から定量されている。表 2 の分析結果に示されるように、LA-ICP-MS による定量値は報告値ならびに放射化分析法による値と良い一致を示している。また精度では多少劣るが、溶液法による結果との一致も認められる。

表 2 ICP-MS によるジルコン標準試料 (BAS BCS CRM 388) 分析結果⁴⁴⁾

分析種	報告値	溶液法	レーザー導入 検量線法	レーザー導入 標準添加法	放射化分析法
HfO ₂ (% m/m)	1.2	1.3 (1.1)	n.d.	1.12 (5.6)	1.16 (1.1)
HfO ₂ /ZrO ₂	0.0197	0.0200	—	0.013	0.0179
Y (μg/g)	1191	1070 (1.5)	1130 (2.3)	1100 (1.3)	n.d.
Th	176	162 (1.8)	171 (9.4)	171 (4.5)	170 (1.0)
U	424	282 (1.9)	290 (12.3)	267 (6.2)	298 (0.9)
La		34.6 (5.1)	35.9 (17.7)		40.4 (6.9)
Ce		86.1 (5.4)	107.1 (12.1)		77.6 (5.3)
Pr		8.71 (11.7)	9.74 (4.7)		n.d.
Nd		37.4 (10.8)	44.0 (2.7)		43.9 (36.9)
Sm		14.6 (15.2)	14.8 (9.5)		13.7 (1.5)
Eu		3.24 (6.2)	3.63 (8.8)		3.75 (14.3)
Gd		32.0 (3.6)	36.4 (22.0)		n.d.
Tb		113.0 (3.3)	114.0 (11.2)		n.d.
Dy		36.6 (4.1)	35.2 (8.6)		n.d.
Ho		155.0 (3.5)	170.9 (6.1)		n.d.
Er		32.0 (4.8)	32.9 (8.9)		n.d.
Tm		310.5 (3.4)	310.6 (5.6)		230 (0.8)
Yb		55.9 (3.4)	56.2 (5.3)		53.3 (0.9)

() の数字: RSD(%), n.d.: 定量せず, 検量線法: 高純度 ZrO₂ と SiO₂ の混合物をマトリックスとし, 分析元素溶液を加えて調製したディスクから検量線を作製して分析, 標準添加法: ジルコン標準試料に分析元素の酸化物を添加して分析

またポリビニールアルコールをバインダーとして加えた岩石標準試料中の希土類元素, Hf, Ta, W の定量⁴⁵⁾, ホットプレスによってディスク化した多種類のポリマー中の無機元素の定量⁴⁶⁾が報告されている。

局所分析への応用として, 貝化石, 鍾乳石中の元素分布⁴⁷⁾, 鉱物中の介在物分析⁴⁸⁾, ジルコン粒子中のウランと鉛の同位体比⁴⁹⁾, マントルノジュール中の介在物分析⁵⁰⁾への適用がある。

4. 今後の進展と課題

電子材料などの先端産業における超微量元素への要求はとどまるところを知らず, ICP-MS への期待も大きい。イオン源の ICP と質量分析器の接続方法はほぼ固まった感があるが, 二重収束型質量分析器の利用, 固体試料の試料導入など, 装置面での発展も予想される。また固体試料分析については, グロー放電など従来より用いられているイオン源との詳細な比較・評価が必要である。周辺技術としては試料の溶液化, マトリックス元素の分離と分析元素の濃縮, 各種の汚染への対策が急務と思われる。

文 献

- 1) 原口紘丞, 森田昌敏ほか, “ICP 発光分析法”, 共立出版 (1988).
- 2) 不破敬一郎, 原口紘丞 (編), “ICP 発光分析法”, 南光堂 (1980).
- 3) 原口紘丞, “ICP 発光分析の基礎と応用”, 講談社サイエンティフィック (1986).
- 4) N. Furuta, Y. Nojiri, and K. Fuwa, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 428 (1985).
- 5) Y. Nojiri, K. Tanaba, H. Uchida, H. Haraguchi, K. Fuwa, and J. D. Winefordner: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 61 (1983).
- 6) 内田 弘, ぶんせき, 1990, 514.
- 7) H. Uchida, M. A. Kosinski, N. Omenetto, and J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta*, **42B**, 1093 (1987).

- 8) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, and C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, **52**, 2283 (1980).
- 9) A. R. Date and A. L. Gray, *Analyst*, **106**, 1255 (1981).
- 10) 河口廣司, 中原武利 (編), “プラズマイオン源質量分析”, 学会出版センター (1994).
- 11) 河口廣司, 日本分光学会 ICP 質量分析セミナー要旨, p. 2 (1991).
- 12) N. S. Nonose, N. Matsuda, N. Fudakawa, and M. Kubota, *Spectrochim. Acta*, **49**, 955 (1994).
- 13) S. H. Tan and G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 445 (1986).
- 14) S. H. Tan and G. Horlick, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 745 (1987).
- 15) H. Kawaguchi, T. Tanaka, T. Nakamura, M. Morishita, and A. Mizuike, *Anal. Sci.*, **3**, 305 (1988).
- 16) G. H. Vickers, D. A. Wilson, and G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 749 (1989).
- 17) H. Uchida and T. Ito, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1001 (1994).
- 18) H. Uchida and T. Ito, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 843 (1995).
- 19) 内田 弘, 伊藤哲雅, 分析機器と解析システムに関する東京討論会要旨, 93 (1995).
- 20) 須志田一義, 質量分析, **45**, 159 (1997).
- 21) 稲本 勇, 千葉光一, 鉄と鋼, **79**, 175 (1993).
- 22) 岡野輝雄, 松村泰治, 鉄と鋼, **77**, 1951 (1991).
- 23) 中村 靖, 福田隆之, 分析化学, **39**, T17 (1990).
- 24) K. Chiba, I. Inamoto, and M. Saeki, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 115 (1992).
- 25) C. J. Park, S. R. Park, S. R. Yang, M. S. Han, and K. W. Lee, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 641 (1992).
- 26) 中村 靖, 小林義男, 分析化学, **38**, 224 (1989).
- 27) A. Makishima, I. Inamoto, and K. Chiba, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 91 (1990).
- 28) 島村 匡, 質量分析, **36**, 273 (1988).
- 29) K. Takeda, T. Yamaguchi, H. Akiyama, and T. Masuda, *Analyst*, **116**, 501 (1991).
- 30) 中村 靖, 小林義男, 加倉井洋祐, 分析化学, **42**, 525 (1993).
- 31) 伊藤浩一, 久保山登, 大黒 紘, 加賀谷隆子, 島村 匡, 分析化学, **37**, 25 (1988).
- 32) 河村恒夫, 分析化学, **37**, 585 (1988).
- 33) K.-J. Paeng, D. S. Lee, and Y.-K. Lee, *Anal. Sci.*, **7**, 1359 (1991).
- 34) 内田哲男, ぶんせき, **1986**, 9.
- 35) J. A. C. Broekaert, R. Brant, F. Leis, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tscopel, and G. Tolg, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1063 (1994).
- 36) S. Kozuka, M. Hayashi, and H. Matunaga, *Anal. Sci.*, **9**, 735 (1993).
- 37) Y. Takaku, K. Masuda, T. Takahashi, and T. Shimamura, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 687 (1993).
- 38) N. Shibata, N. Fudakawa, and M. Kubota, *Spectrochim. Acta*, **48B**, 1127 (1993).
- 39) K. Kawabata, Y. Kishi, O. Kawaguchi, Y. Watanabe, and T. Inoue, *Anal. Chem.*, **63**, 2137 (1991).
- 40) H. Yasuhara, O. Okano, and Y. Matsumura, *Analyst*, **117**, 395 (1992).
- 41) V. V. Kogen, M. W. Hinds, and G. I. Ramendik, *Spectrochim. Acta*, **49B**, 333 (1994).
- 42) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, and N. Gunji, *Anal. Sci.*, **7**, 151 (1991).
- 43) J. S. Crain and D. L. Gallimore, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 605 (1992).
- 44) W. T. Perkins, N. J. G. Pearce, and R. Fuge, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 611 (1992).
- 45) J. G. Williams and K. E. Jarvis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 25 (1993).
- 46) J. Marshall, J. Franks, I. Abell, and C. Tye, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 145 (1991).
- 47) N. Imai, *Anal. Chim. Acta*, **269**, 263 (1992).
- 48) Y. Shibata, Y. Yoshinaga, and M. Morita, *Anal. Sci.*, **9**, 129 (1993).
- 49) R. Feng, N. Machado, and J. Ludden, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 3479 (1993).
- 50) S. Chenery and J. M. Cook, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 299 (1993).

Keywords

ICP-MS

Analytical characteristics

Trace element determination

Metal

Ceramic

Chemical preparation

Laser ablation