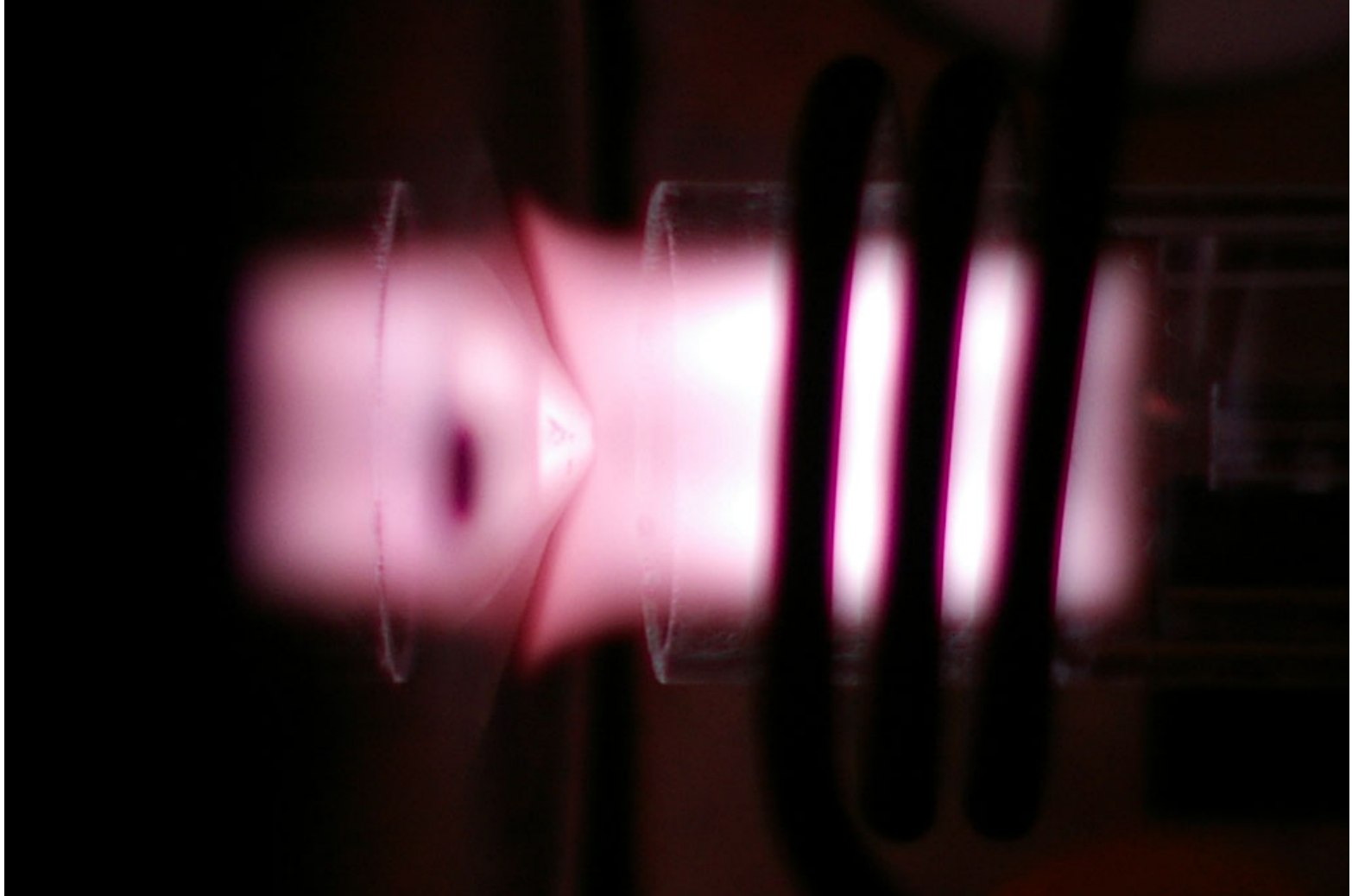


四重極型ICP-MSの現状と その限界

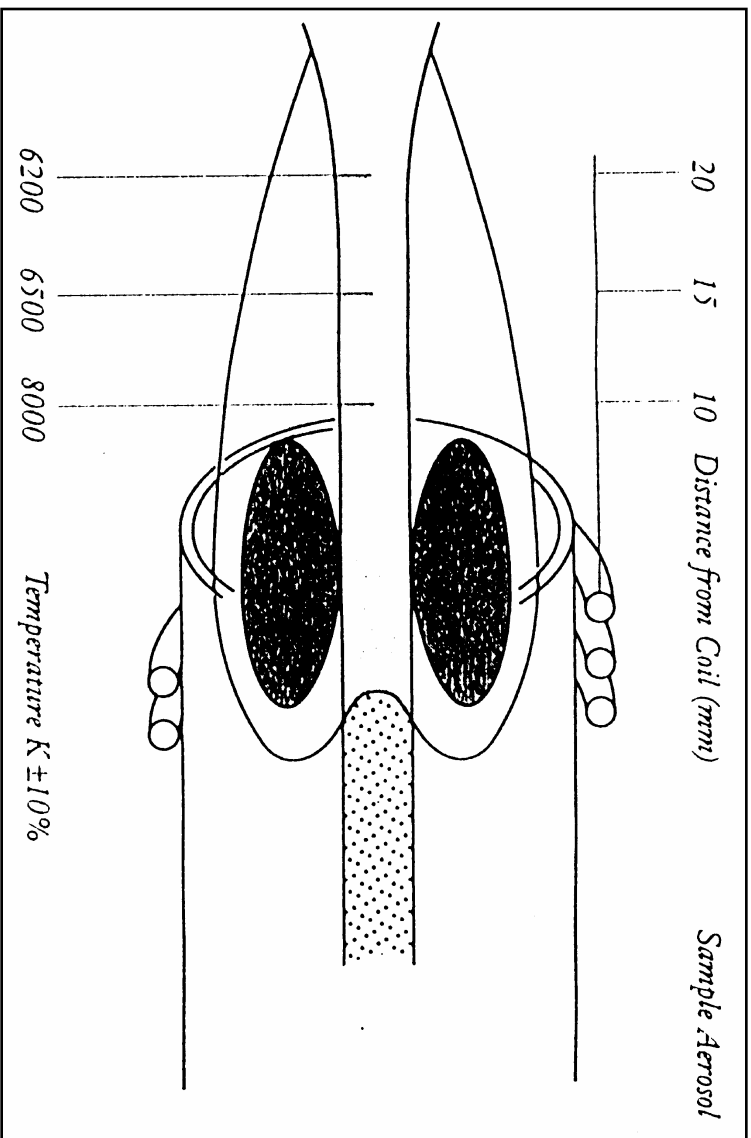
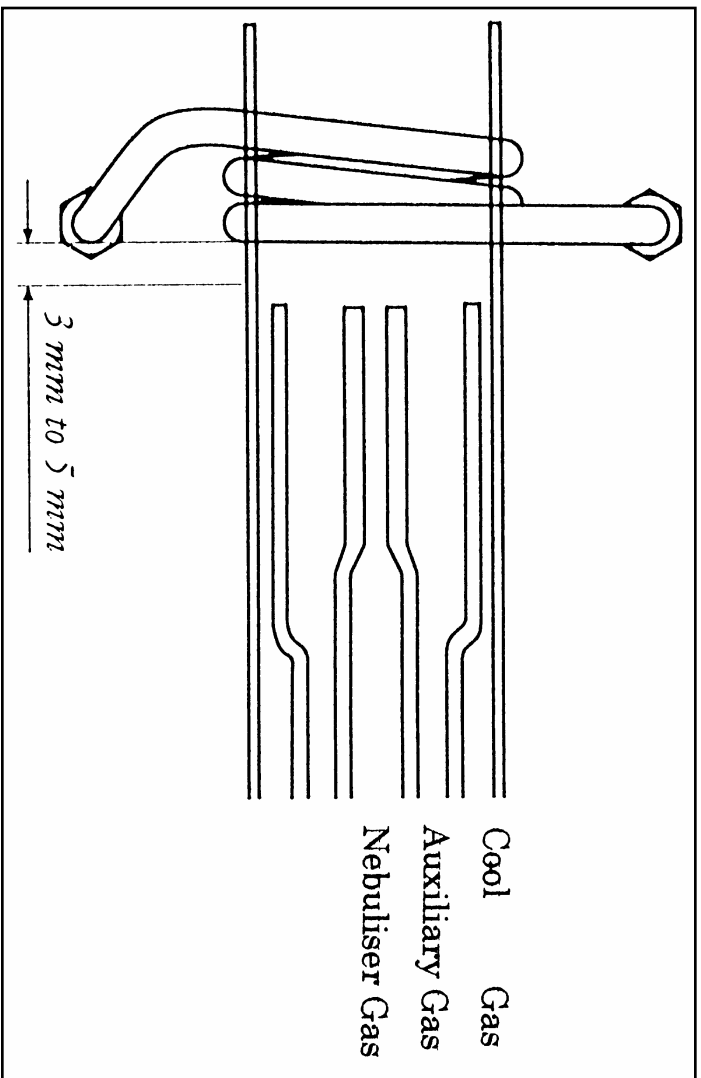
(公財)環境科学技術研究所

高久 雄一

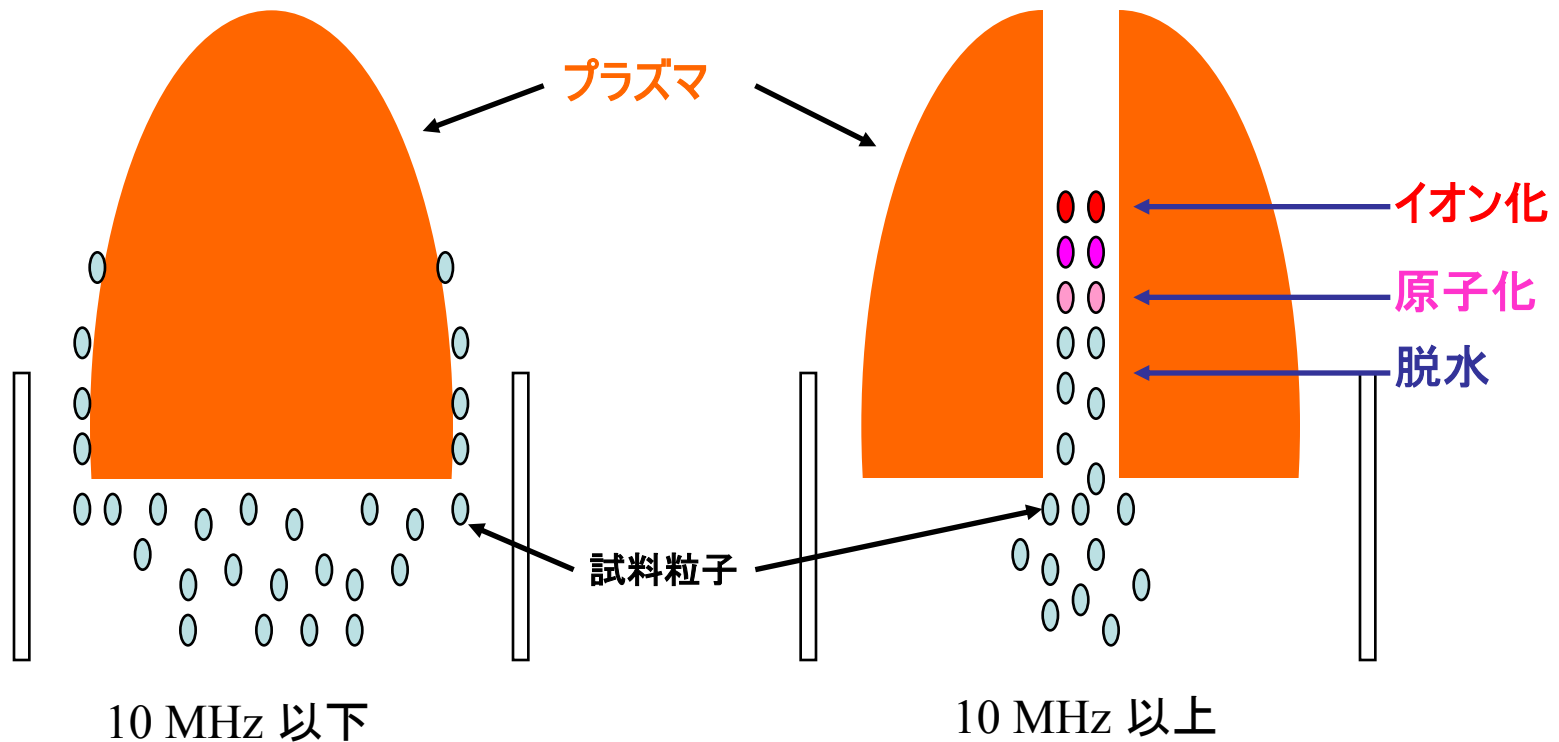
誘導結合プラズマ(ICP)



誘導結合プラズマ(ICP)



ICPの特徴



1. 穴の開いた構造（ドーナツ構造）

プラズマの中心に試料が導入可能

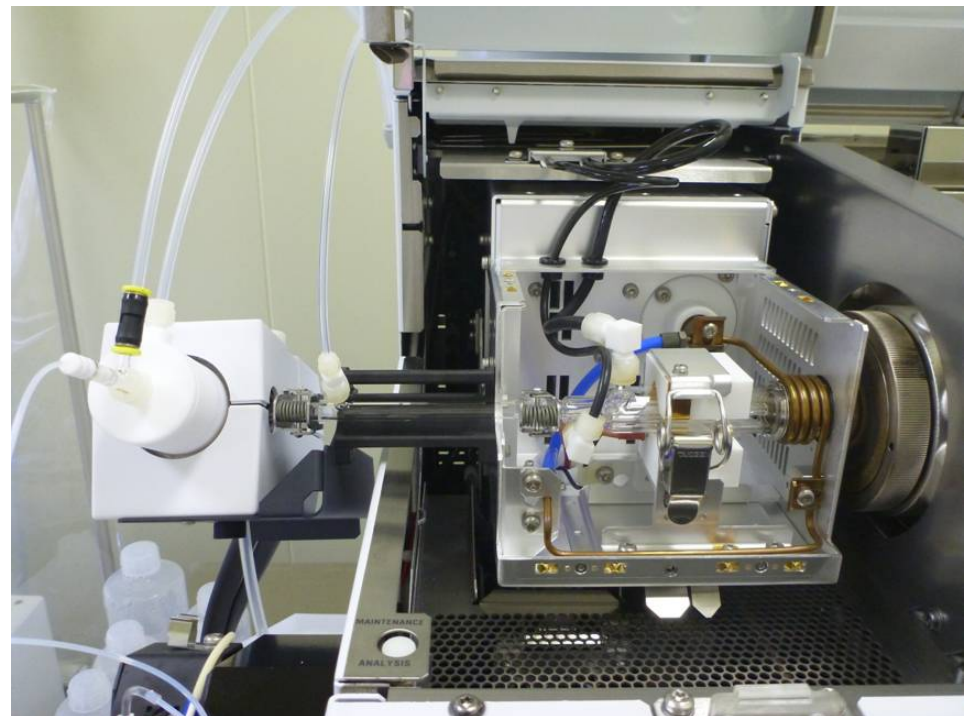
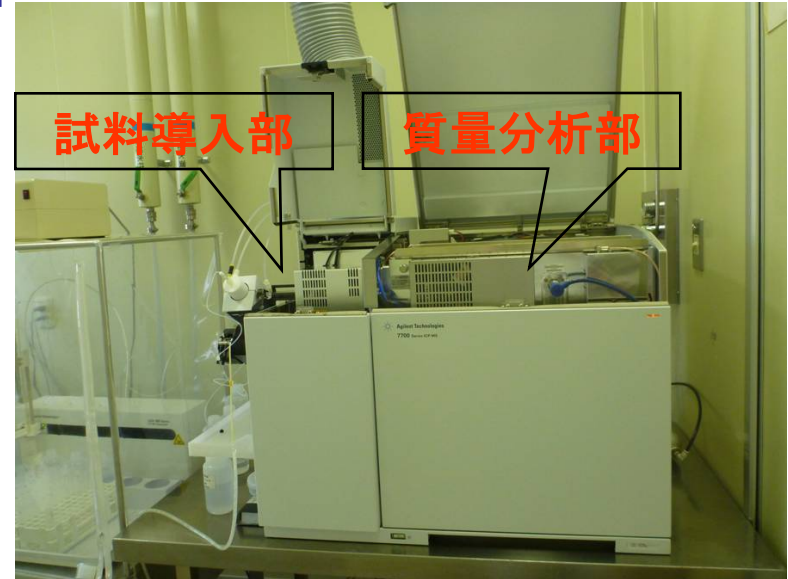
2. 高温で多元素を励起

効率の良い発光（イオン）源

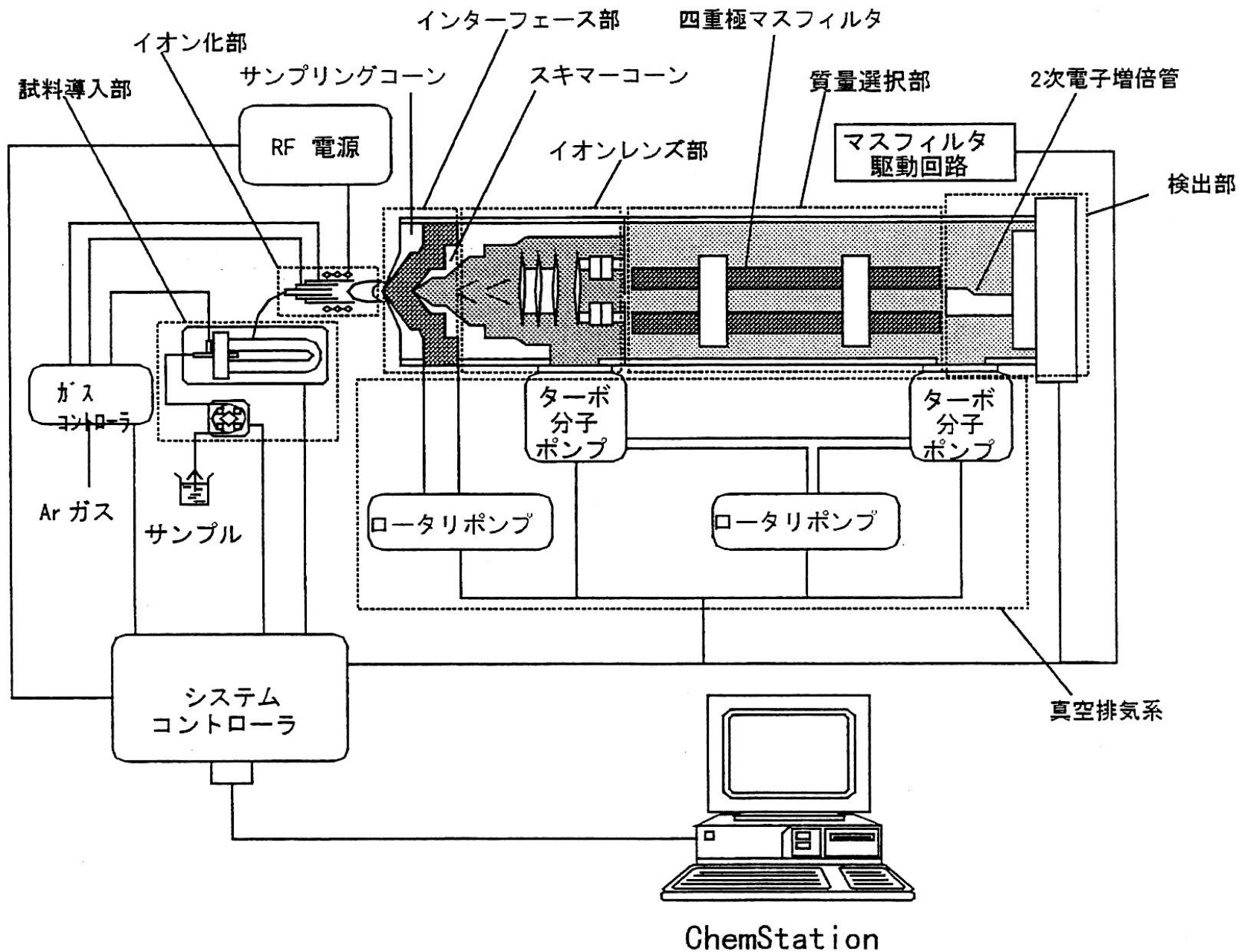
3. 電氣的に中性

化学干渉が少ない

ICP質量分析



ICP質量分析



ICP-MSの検出下限

$$DL = \frac{\text{ブランクシグナルの変動の}3\sigma}{\text{単位濃度あたりのシグナル強度}}$$

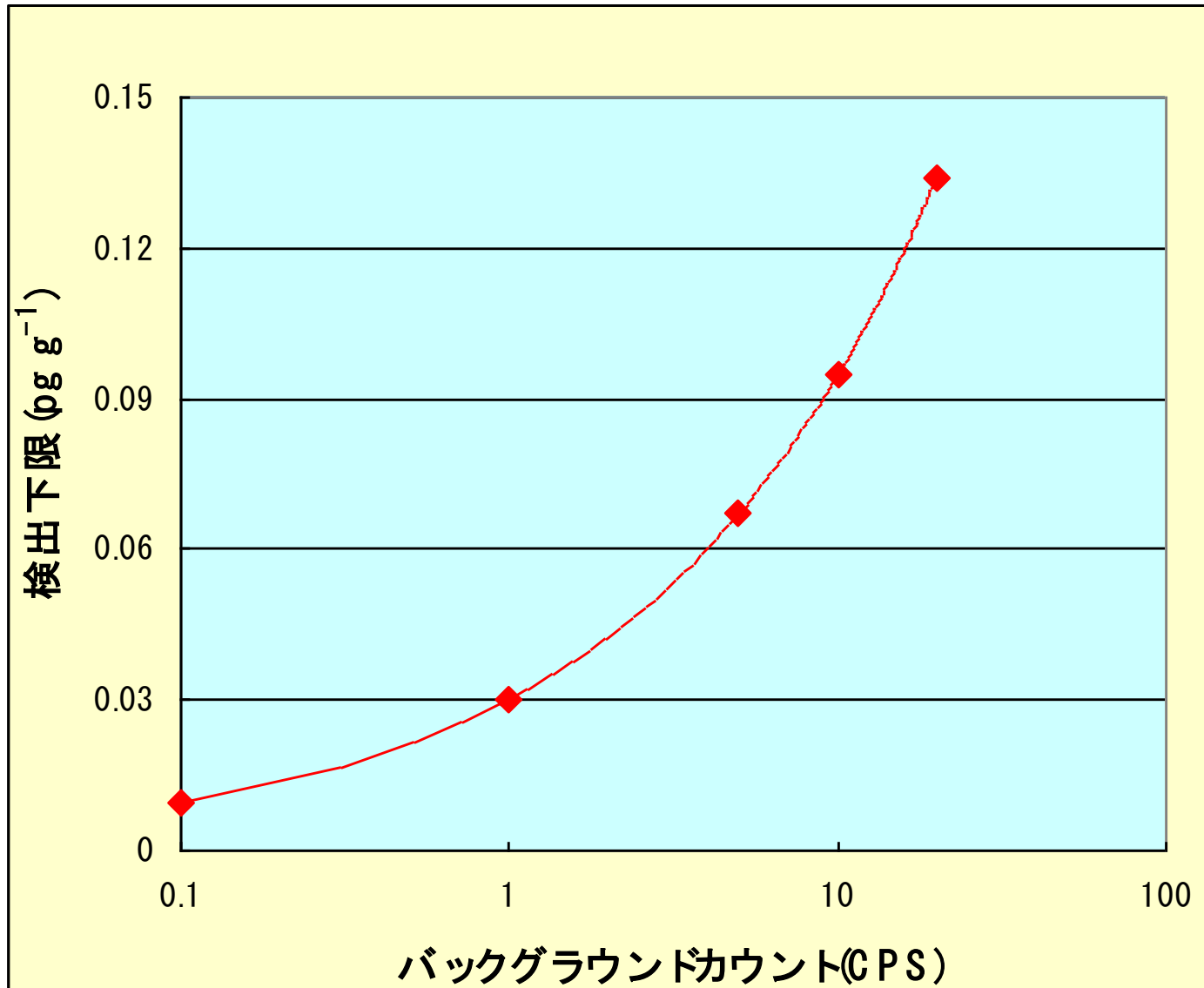
簡易計算法

$$DL = \frac{3*\sqrt{\text{(ブランクシグナル)}}}{\text{単位濃度あたりのシグナル強度}}$$

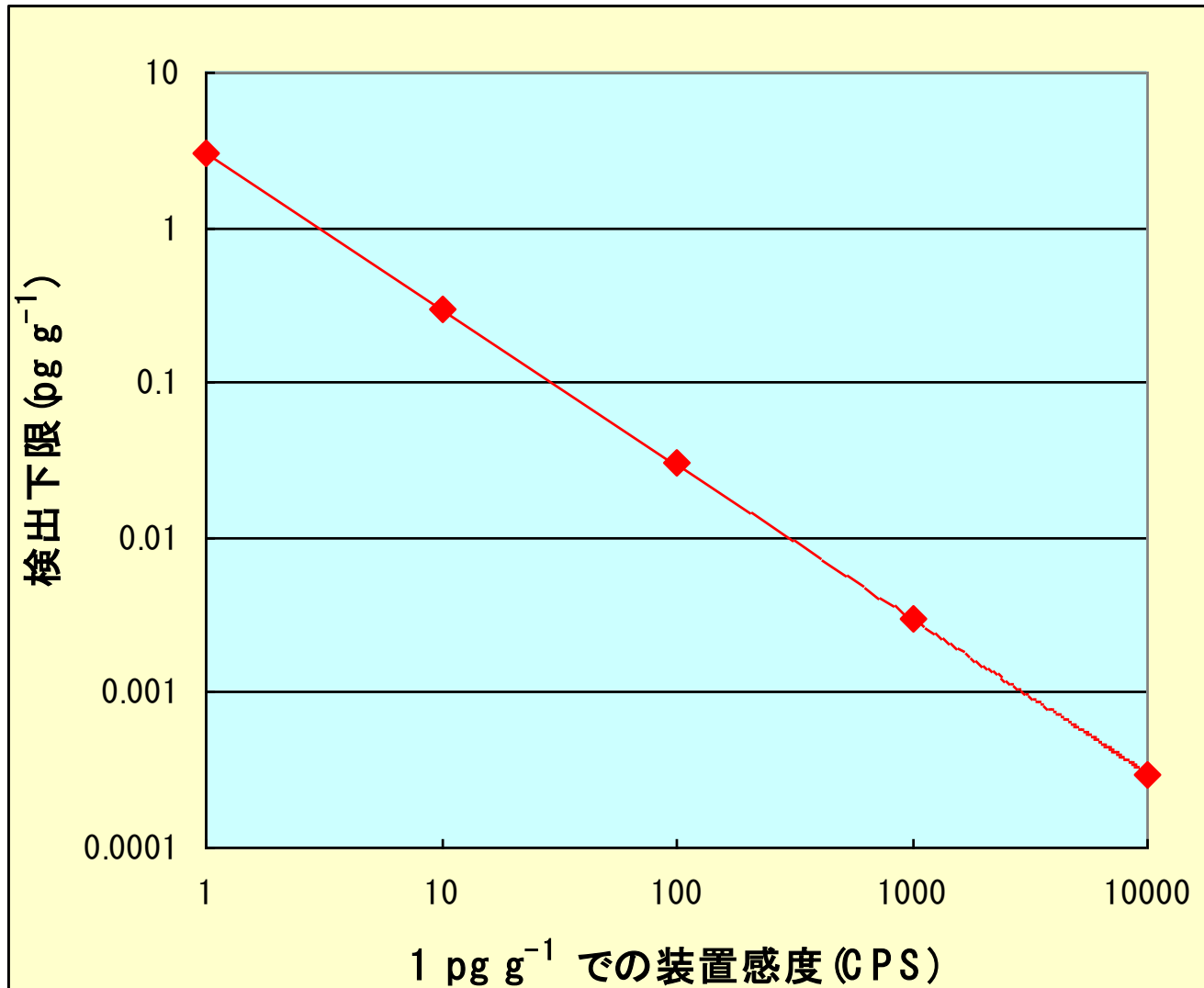
検出下限を改善する為には？

1. バックグラウンドを下げる。
2. 装置の感度を向上させる。

検出下限の理論値(バックグラウンド) (感度: 10^6 cps (1 ng g^{-1})の場合)



検出下限の理論値(装置感度) (バックグラウンド:1cpsの場合)

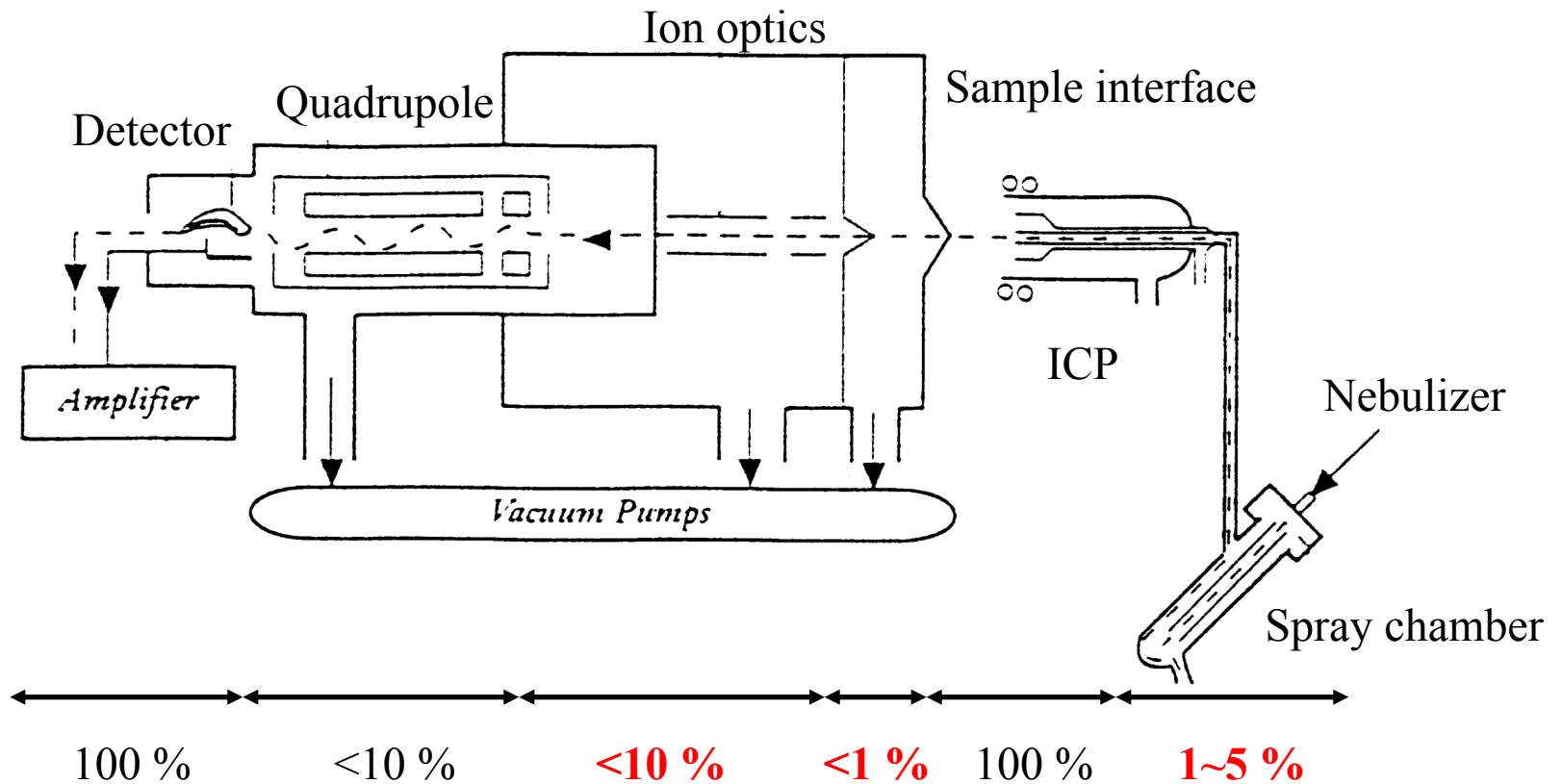


感度を向上させる方法は？



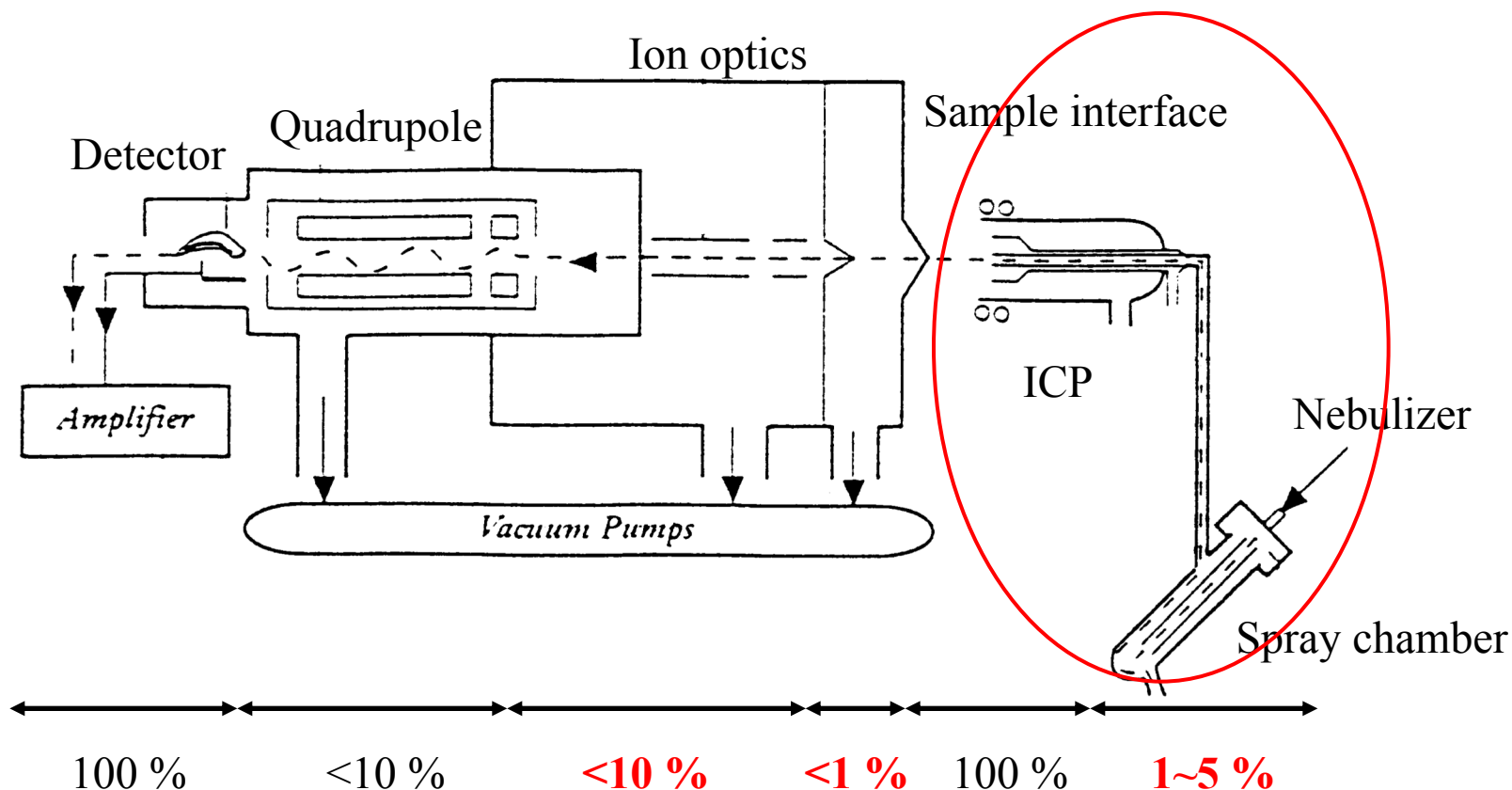
イオンの透過効率を改善させる。

装置の透過効率

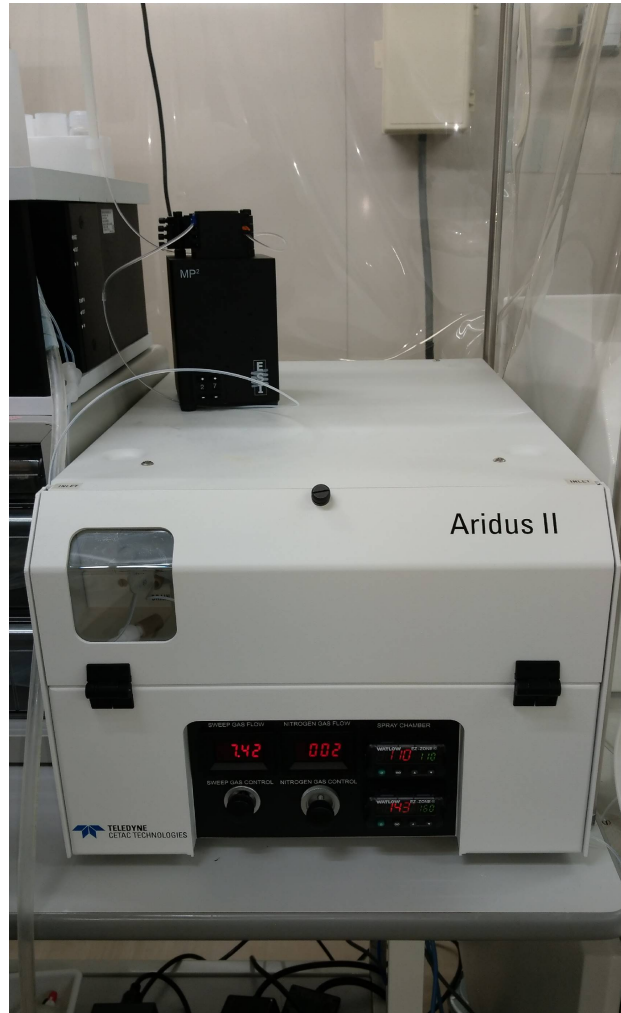


赤字の部分は改善の余地あり

試料導入系の改良



Aridus



利点: 感度向上(約一桁)

欠点: 価格

DSN



利点:感度向上(2~5倍)、試料消費量
欠点:メモリー、安定性、酸化物

Desolvating Nebulizer Systemの利点と欠点

利点

1. 感度向上
2. 酸化物の低減

欠点

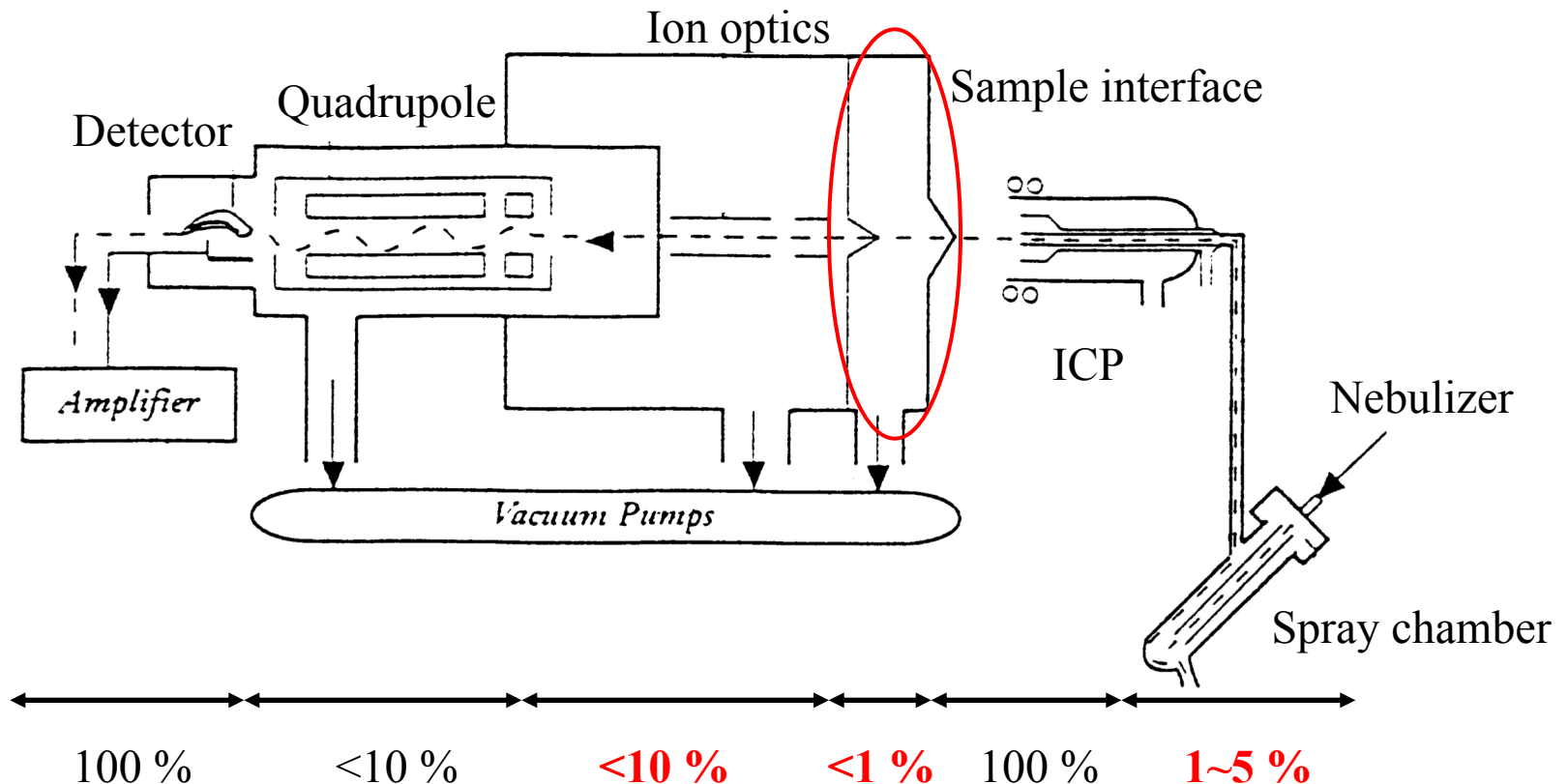
1. シグナル安定性
2. メモリー効果
3. 消費試料量(USN)
4. 酸化物の低減？

試料導入系の改良

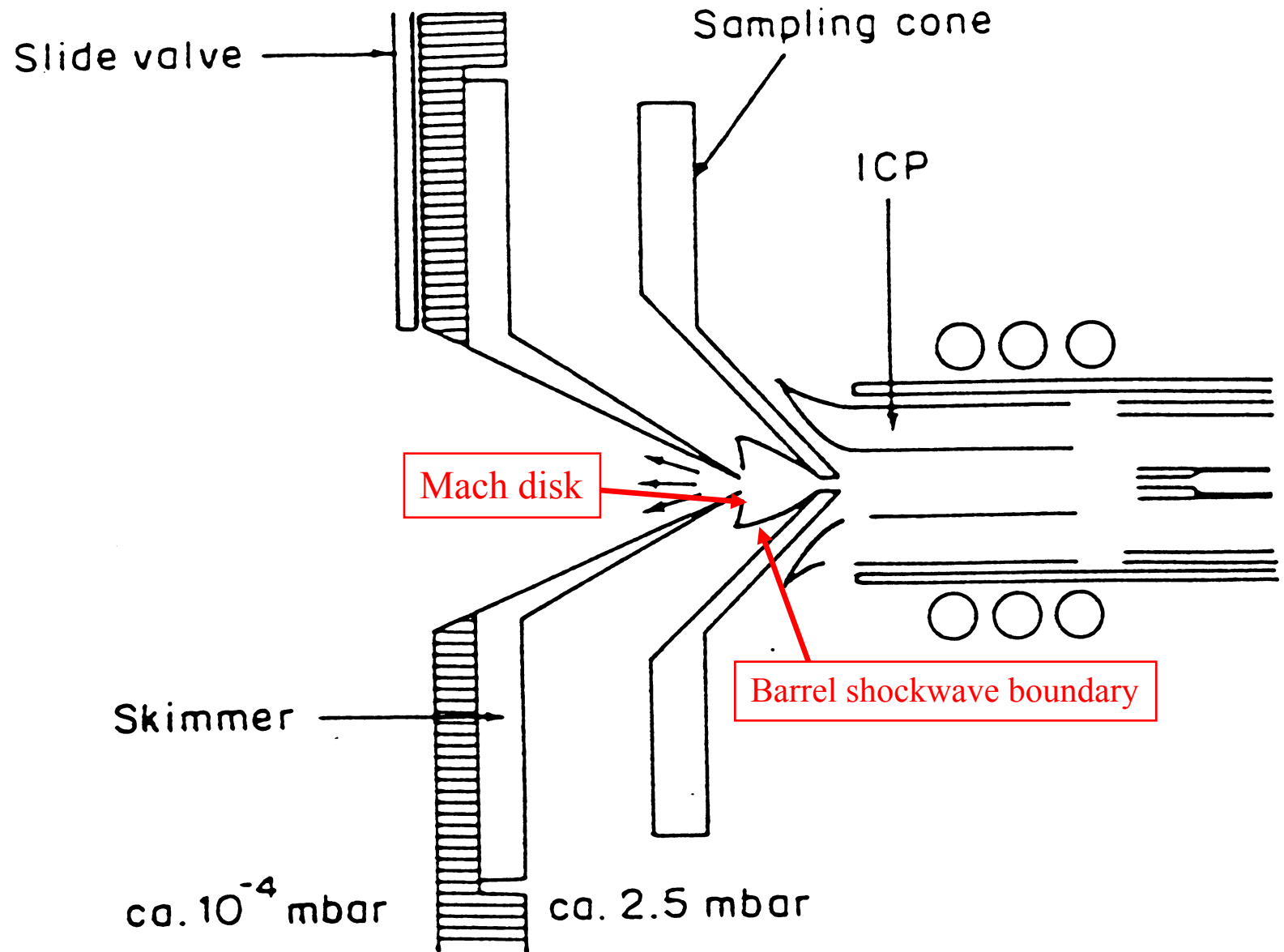


約1桁の感度向上

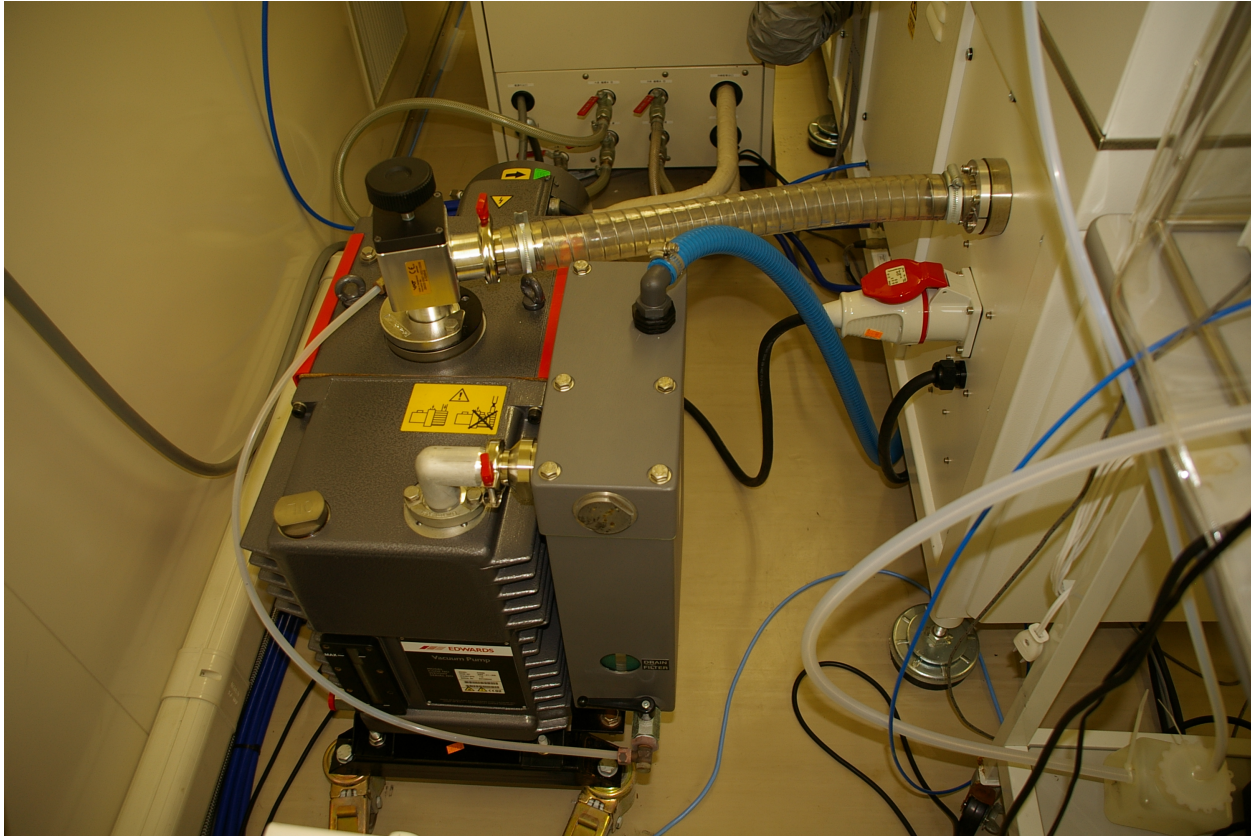
Sample interface の改良



Sample Interface



2nd Expansion rotary pump

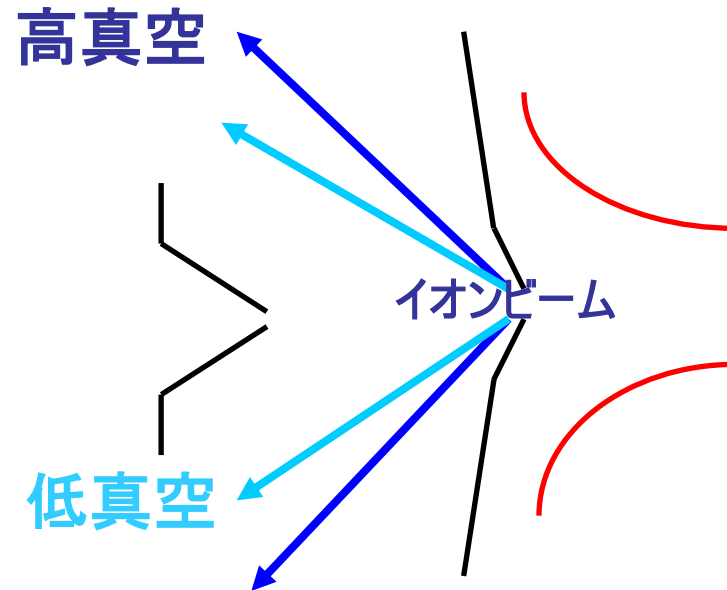


2nd Expansion rotary pump

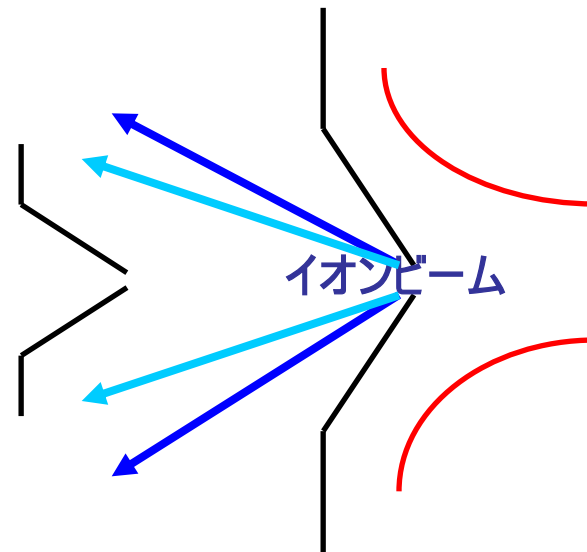
OFF : 1.6 mbar
ON : 0.8 mbar

Sample Interface

低真空用
サンプリングコーン



高真空用
サンプリングコーン



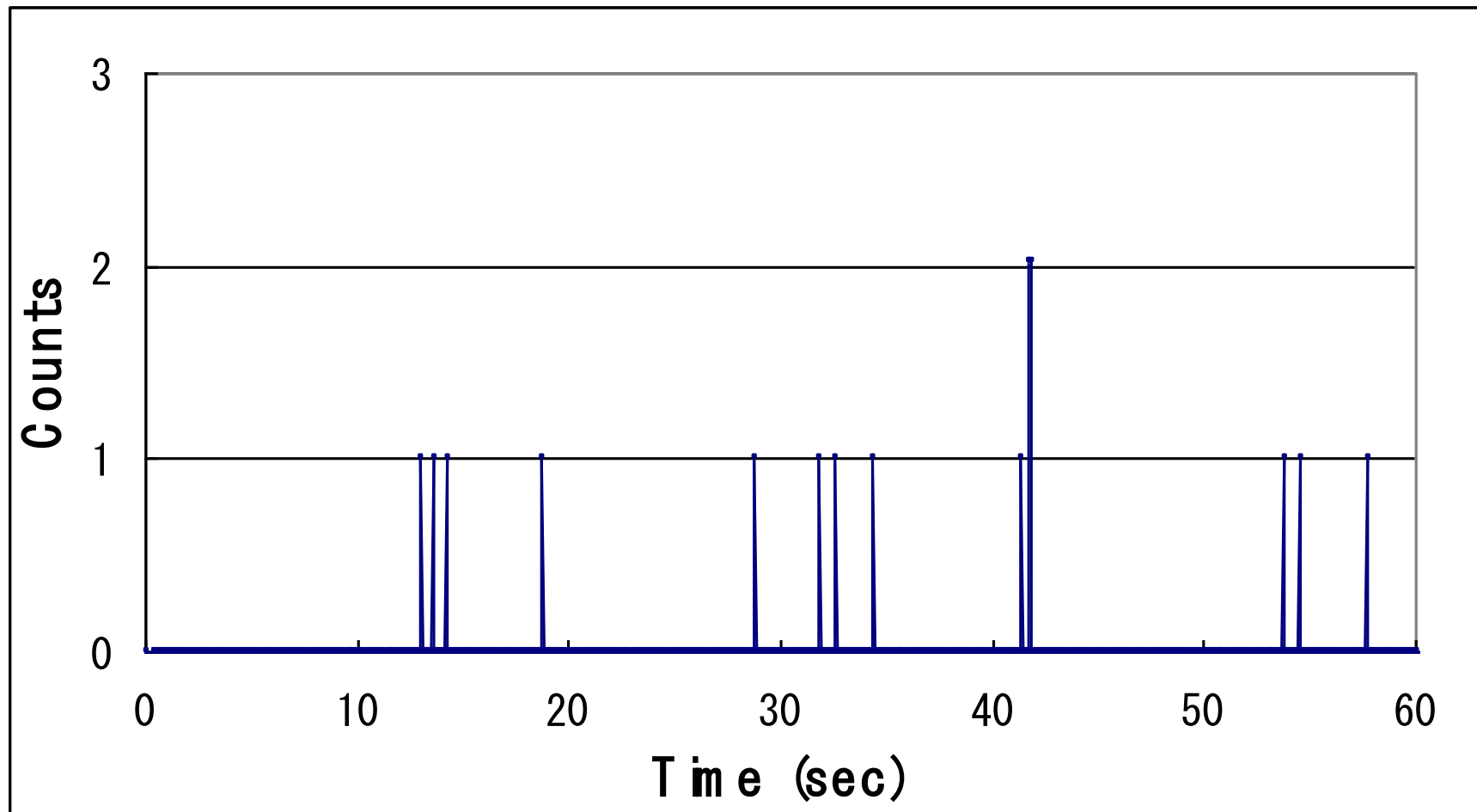
Sample Interface

1. Cone のデザイン変更
(組み合わせを含む)
2. Expansion 領域の真空度の向上
(2nd Expansion rotary pomp)



2~5倍の感度向上

バックグラウンドシグナル



バックグラウンドノイズ 13 count / 60 sec (0.22 cps)

Ion Optics

1. Ion Lens 条件の最適化
(洗浄、アライメント調整を含む)
2. Extraction lens の電圧変更
(-100V から-2kVへ)

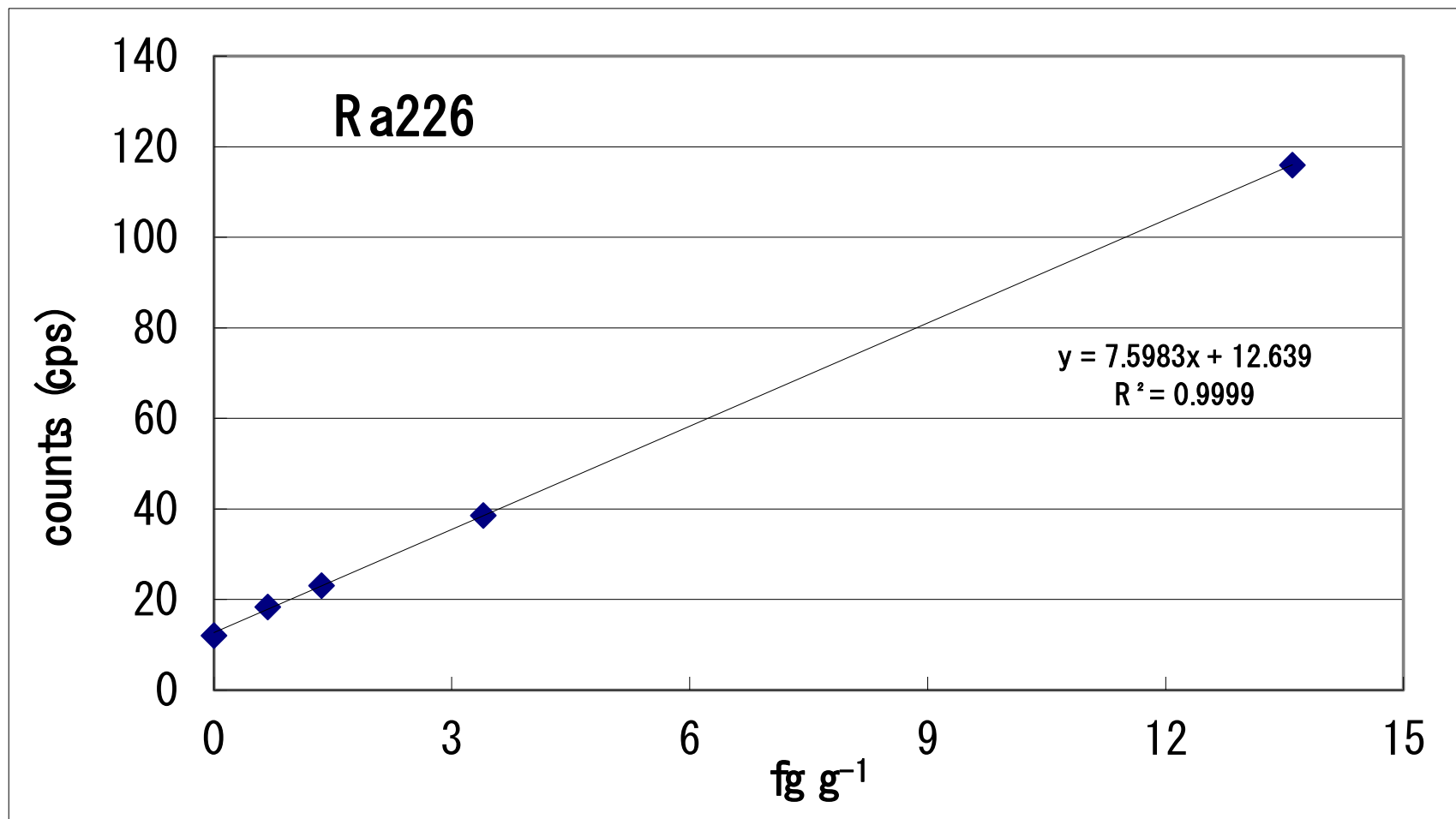
改良後

1. 試料導入系の改良
2. Sample Interface の最適化
3. Ion Optics の改造及び最適化



感度	: 10^{10} cps ($1\mu\text{g g}^{-1}$ 当たり)
BKG	: 0.3 cps (mass 220)

販売当初に比べて
感度が10000倍、BKGが1/100



検出下限 : 1.6 fg g⁻¹ : 60 μBq g⁻¹

(²²⁶Ra : 3.7 E-10 Bq g⁻¹)

装置感度の向上だけでは
解決できない問題点



バックグラウンドシグナルの上昇
||
分子イオン干渉

マトリックス起源の分子イオン

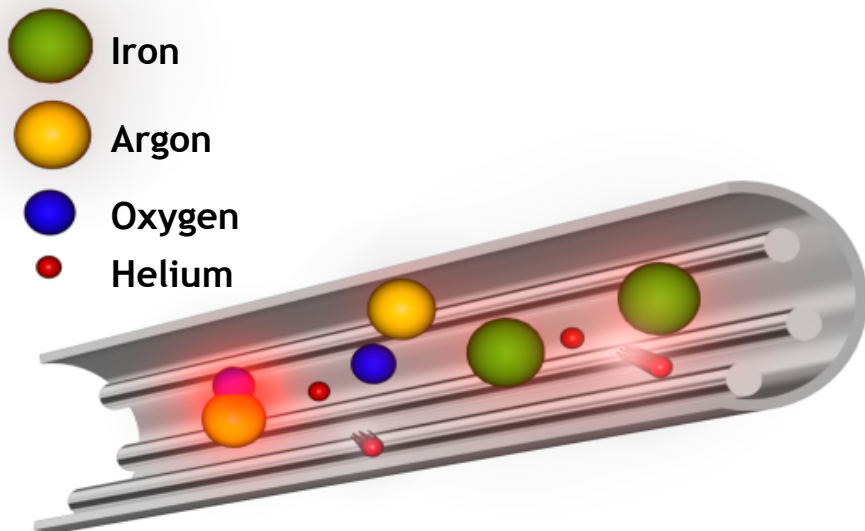
通常発生する分子イオン

- a) 水素化物 : MH
- b) 酸化物 : MO
- c) 水酸化物 : MOH

溶媒に起因する分子イオン

- a) 塩化物 : MCl, MClO, MClOH
- b) 硫化物 : MS, MSO, MSOH, MSO₂,
- c) 燐化物 : MP, MPO, MPOH, MPO₂,

Collision-Reaction Cell



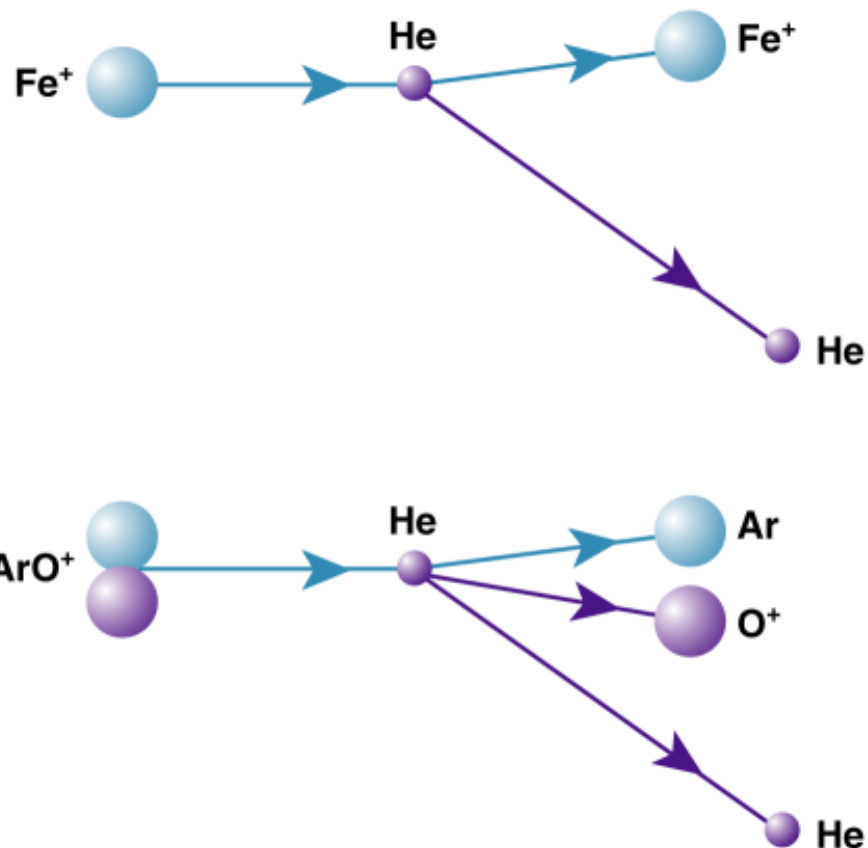
導入ガス

Collision

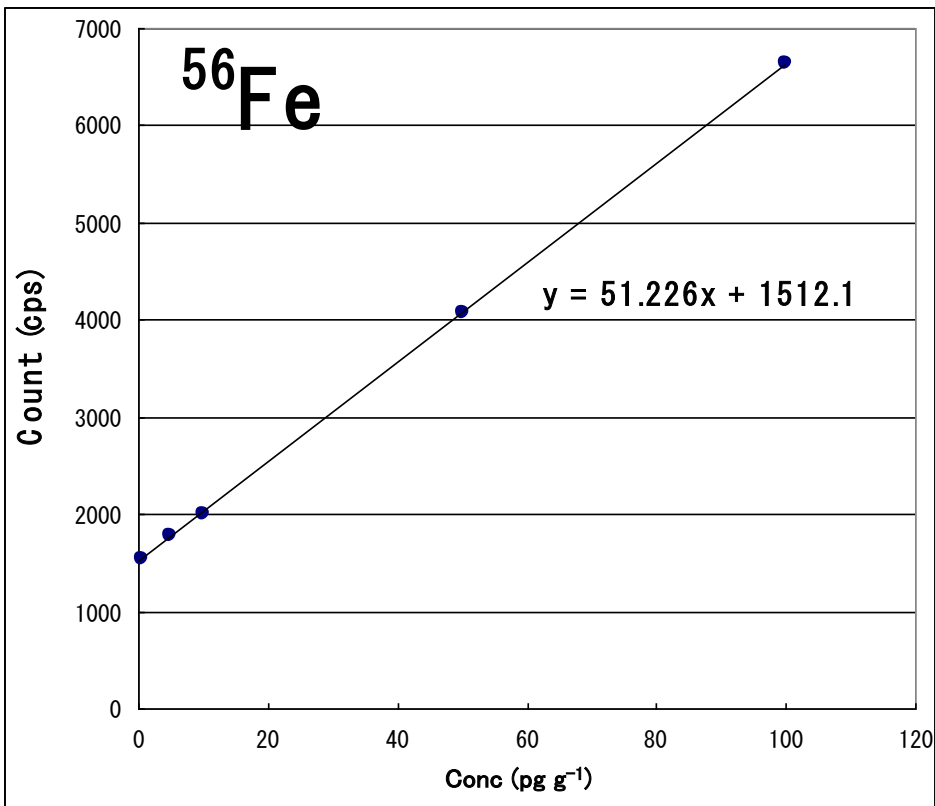
He, He+H, O₂, NH₃, etc.

Reaction

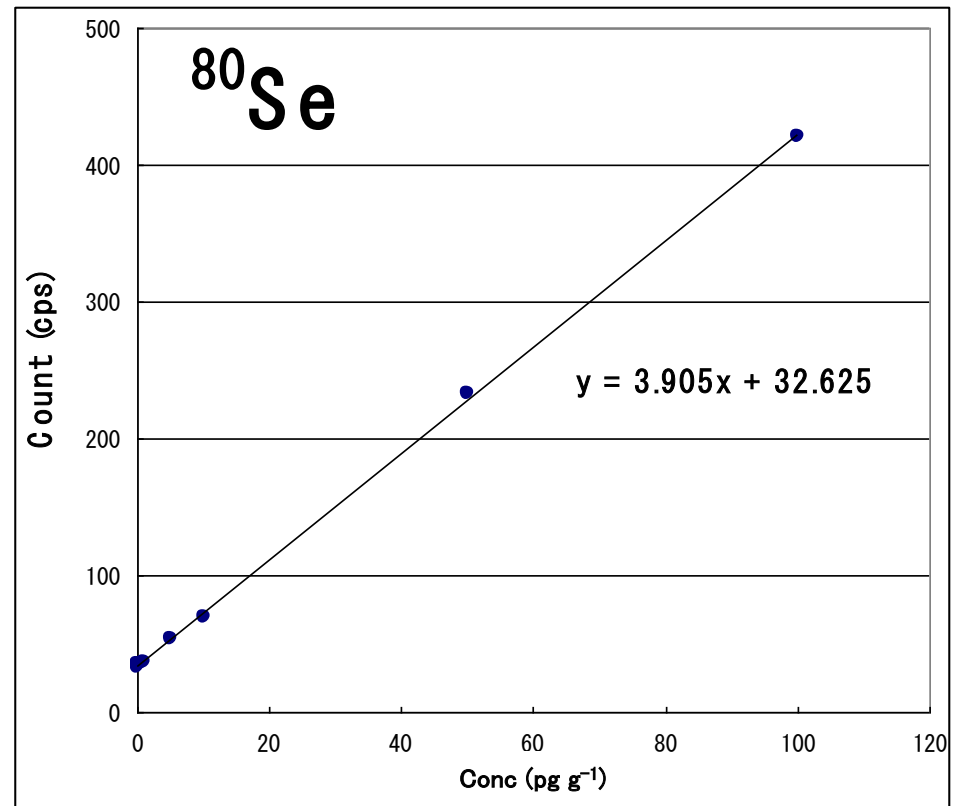
CH₃, NH₃, O₂, etc.



Collision-Reaction Cell



DL : 2.4 pg g^{-1}
BEC : 30 pg g^{-1}



DL : 4.3 pg g^{-1}
BEC : 8.3 pg g^{-1}

Collision-Reaction Cell

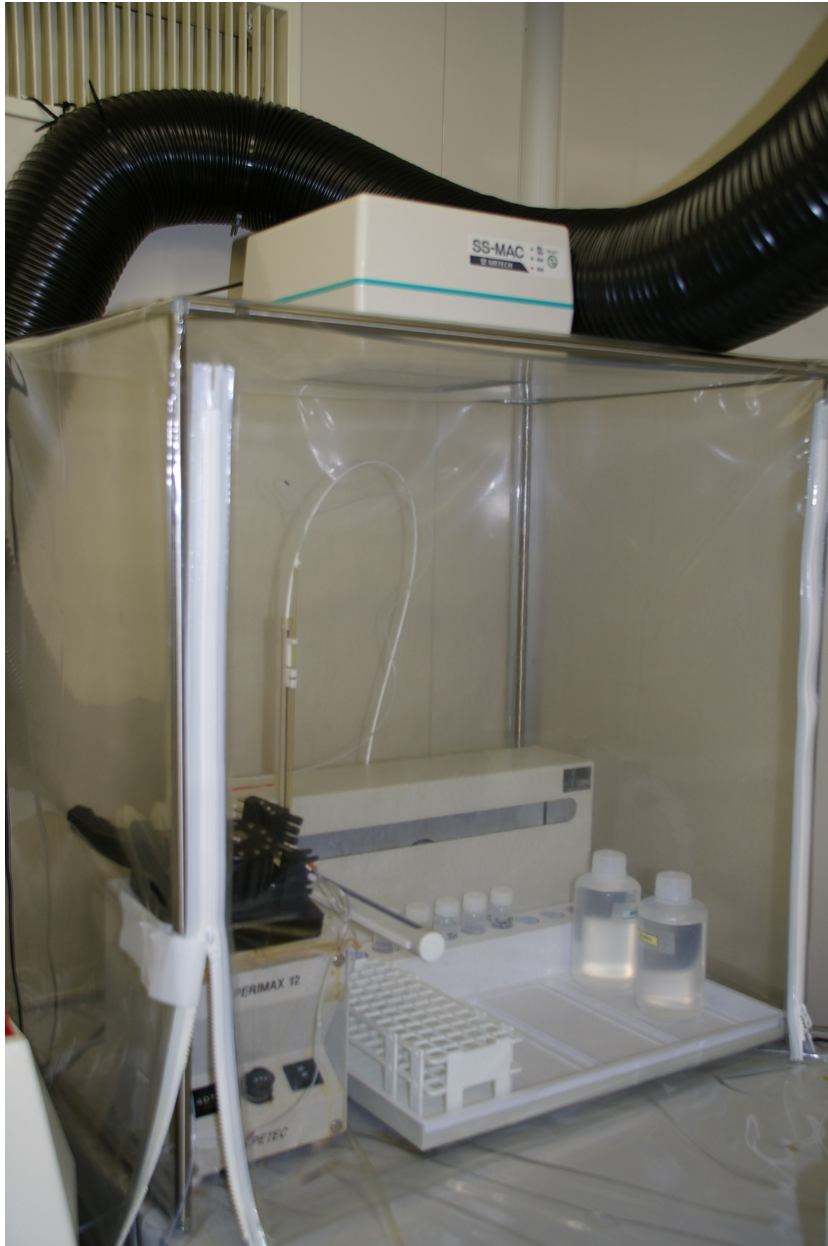
利点

- ① Ar起源の分子イオンの妨害を除去できる。
- ② マトリックス効果がNormal時とほぼ同じ。

欠点

- ① 分子イオンに応じてガスを使い分ける必要がある。
- ② 妨害分子イオンを完全には除去できない。
- ③ 下がりにくい分子イオンがある。
(例 MO, ClO (Vへの妨害)等)
- ④ 感度が低下する。
(多くの装置の場合 1/10以下)

ブランク管理



ブランク管理の方法



試料導入系をフードで覆い
局所的にブランクを管理する

四重極型ICP-MSの現状

- ① 感度、バックグラウンドは、ほぼ、Sector型と同等まで向上。
- ② ppt レベルであれば、多くの元素で分析が可能。
(Cool plasma とCollision-Reaction Cellの併用)
- ③ 誰でもデーターが出せる。

四重極型ICP-MSの限界

- ① 分子イオンの完全除去は、現時点では不可能。
- ② マトリックス効果。
- ③ 誰でも正しいデーターが出せる ???
(装置のブラックボックス化、装置の操作環境)