

工業分野におけるICP-MS分析

分析技術室 市川進矢¹・尾鍋和憲²

ICP-MS analysis in the industrial field

S. Ichikawa, and K. Onabe

誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）は、高感度かつ高選択性を有する元素分析装置であり、工業分野において活用されている分析機器の1つである。また、最近ではレーザアブレーションや高速液体クロマトグラフとICP-MSを接続した新しい分析法が注目されている。本報では、ICP-MS分析の概要、および工業分野における様々なICP-MS分析事例を紹介する。

Inductively coupled plasma mass spectrometer(ICP-MS) is an elemental analyzer with high sensitivity and high selectivity, and is one of the analytical instruments used in the industrial field. Recently, new analysis methods that connect laser ablation or high-performance liquid chromatograph with ICP-MS have been attracting attention. This paper provides an overview of ICP-MS analysis and introduces various ICP-MS analysis examples in the industrial field.

1. ま え が き

分析化学の分野では、誘導結合プラズマ（ICP）を用いた分析装置として、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）およびICP-MSが活用されている。何れも複数元素の同時分析が可能、かつ高選択性を有する元素分析装置であり、工業分野においてはICP-AESだけでなく、より高感度なICP-MSの普及も進んでいる。また、最近ではICP-MSの高感度かつ高選択性の利点を利用した分析法として、レーザアブレーション（LA）を接続したレーザアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計（LA-ICP-MS）や、高速液体クロマトグラフ（HPLC）を接続した液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析計（LC-ICP-MS）が注目されている^{1) 2)}。本報では、ICP-MSの概要および特徴に加え、工業分野におけるLA-ICP-MSおよびLC-ICP-MS分析の事例を紹介する。

2. ICP-MSの概要および特徴

ICP-MSは、基本的には液体試料を測定する元素分析装置である。そのICP-MS概略を図1に示すが、液体試料は送液ポンプ、ネブライザおよびキャリアガスによって霧状となり、スプレチャンバにて粒径の小さい霧だけを選別し、イオン化部である誘導結合プラズマ（ICP）に導入される。

イオン化部では、プラズマに用いるガスを石英製のトーチに導入し、高周波誘導コイルにてガスを放電させることで、大気圧下にて高温のICPが形成され、スプレチャンバからICPに導入された試料中の元素を原子イオン化させる。このプラズマを形成するガス、および前述のキャリアガスは主としてアルゴンを用いるが、有機溶媒を含む試料を測定する場合はアルゴンと酸素を混合したものを用いる他、ヘリウムや窒素ガスをを用いた事例もある。なお、金属元素を高濃度含む試料を測定する場合は、後段の質量分析計が汚染により感度低下を生じる恐れがあることから、スプレチャンバとイオン化部の間にアルゴンガス導入ラインを設け、イオン化部に導入される試料量を制御することで、前述の不具合を解消する機能を備えている機種もある。

次に、イオン化部にて生成した原子イオンは、インタフェイス部からイオンレンズ部に引き出され、質量分離部に導かれる。インタフェイス部は、サンプリングコーンとスキマコーンで構成されている。イオンレンズ部は、引き出し電極や収束電極等で構成され、原子イオンを効率よく質量分離部へ導く役割を果たしている。その質量分離部は、四重極形、磁場形、飛行時間形、および三連四重極形などが市販され、これまでは四重極形が主流であったものの、最近では三連四重極形が注目されている。質量分離された原子イオンは、二次電子増倍管検出器により検出する。また、インタフェイス部、イオンレンズ部、および質量分析部を真空状態に保つ真空排気部は、ICPが大気圧イオン化法であることから、油回転ポンプおよびターボ分子ポンプによ

1 分析技術室 主席研究員

2 分析技術室 室長

略語・専門用語リスト

略語・専門用語	正式表記	説 明
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析計・inductively coupled plasma mass spectrometer	高周波電力を誘導結合させて発生させるプラズマで分析種をイオン化し、生成したイオンを分析する質量分析計。
ICP-AES	誘導結合プラズマ発光分光分析装置・inductively coupled plasma atomic emission spectrometer	誘導結合プラズマを励起源とした発光分光分析計。
LA	レーザーアブレーション・liquid chromatograph	固体試料にレーザー光を照射し、試料を気化・微粒子化する装置。
HPLC	高速液体クロマトグラフ・high performance liquid chromatograph	液体を移動相にしてカラムに試料を導入し、分析種を固定相との相互作用（吸着、分配、イオン交換、サイズ排除など）の差を利用して高性能に分離して検出させる装置。
LC-ICP-MS	液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析計	検出器に誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を接続した液体クロマトグラフ。
CRC	コリジョン・リアクションセル	測定対象元素以外のイオンが引き起こすスペクトル干渉を除去又は低減するための装置。 干渉の除去に使用するガスは主なものとしてヘリウムと水素があり、各々 Heモード、H2モードと呼ばれる。 CRCにガスを使用しないものはno gasモードと呼ばれる。
GC	ガスクロマトグラフ・gas chromatograph	移動相として気体を用いるクロマトグラフィーを行う装置。
IC	イオンクロマトグラフ・ion chromatograph	イオン種成分の分析専用で製造又は組み立てられた高速液体クロマトグラフ。
CE	キャピラリー電気泳動・capillary electrophoresis	キャピラリーを泳動場とした電気泳動。泳動場として無担体で行う場合及びポリアクリルアミドゲルなどの支持体を用いる場合がある。
XRF	蛍光X線分析法・X-ray fluorescence spectrometry	試料にX線を照射して、発生する蛍光X線を測定し、物質の定性・定量を行う方法。
分離カラム	separation column	試料成分の分離が行われる管状の場。充填剤が充填されたもの、又はキャピラリー管壁に固定相が担持されたものなどがある。
保持時間	retention time	カラムに試料を導入後、対象成分のピークの頂点が現れるまでの時間。
溶離液	eluent	カラムに保持されている試料成分を展開及び溶出させるための液体。

略語・専門用語リスト

略語・専門用語	正式表記	説 明
m/z	mass to charge ratio	イオンの質量 (m) を電荷数 (z) で除した値. 質量電荷比ともいう. マスペクトルの横軸は, m/z によって表示する.
分析種	analyte	分析試料又は試料溶液中の被検査成分. 分析対象成分ともいう.

る2段階の排気が行われる。なお、四重極形ICP-MSにはイオンレンズ部と質量分離部の間にコリジョン・リアクションセル (CRC) を備える機種が多い。このCRCは、ヘリウムや水素、およびアンモニアなどのガスをセル内に導入することにより、干渉イオンの除去や低減等を行う事により、分析種を選択的に検出する事が可能となり、感度を向上させることができる。

ICP-MSは、多種類の元素をpptレベルで高感度分析が可能という利点から近年普及が進み、ICP-MS単体としても有用な分析法であるのに加え、前述のLAやHPLCのほか、ガスクロマトグラフ (GC) やイオンクロマトグラフ (IC) およびキャピラリー電気泳動 (CE) など、他の分析機器とICP-MSを接続したハイフネーテッド技術による分析法の開発も進んでいる。

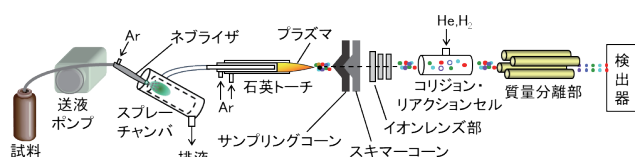


図1 ICP-MSの概略図

Fig.1. Schematic diagram of ICP-MS.

3. 工業分野におけるICP-MS分析

3.1 ICP-MSによる元素分析

ICP-MSは、液体の試料であれば、比較的簡素化された手順で元素分析が可能である。例えば、洗浄水や排水のような水溶液は、試料を希釈する過程で一定量の硝酸を添加すれば測定できる。また、めっき液のような高濃度の金属元素が含まれる水溶性の試料は、その金属の濃度がICP-MSにて測定可能な範囲に希釈すれば測定できる。なお、有機溶媒や有機物を多く含む試料の場合は、有機溶媒が分析可能な仕様のICP-MSを用いて測定を行う。

一方、固体の試料は酸やアルカリ等の試薬を用いた前処

理を行い、溶液化する事でICP-MSによる測定が可能となる。具体的には、代表的な金属である銅やアルミニウム、および鉄を主成分とする金属材料は、塩酸、硝酸および水を任意の割合で混合した溶液を用い、加熱することで溶液化できる。ただし、塩酸、もしくは硝酸の何れかに対して不溶性を示す元素が試料中に含まれる場合は、その他の酸やアルカリ等の試薬を前処理にて用いることもある。また、樹脂やゴム材料などの有機系材料は、密閉容器内に試料と硝酸等を加えて加熱し、有機物を分解することで溶液化することができる。その他、有機系材料の前処理は幾つかあり、硫酸にて加熱分解する方法や、アルカリ試薬を用いて白金るつばにて高温加熱する方法も活用されている。何れにしても、ICP-MS等の液体試料を測定する分析装置にて元素分析を行う場合は、溶液化を行う前処理が重要であり、試料の材質や測定元素により、使用する器具や試薬など前処理条件が異なるため、経験やノウハウを要する。

3.2 LA-ICP-MSによる元素分析

ICP-MSは、前述のように液体試料を測定する仕様になっているが、気体や微粒子形状のものでもキャリアガスでICPに導入できれば元素分析が可能である。この特徴を活用した分析法として、ICP-MSの前段にLAを接続したLA-ICP-MSがある。ここでは、Nd/YAGレーザに試料ステージが付された一般的なLA-ICP-MS概略を図2に示す。

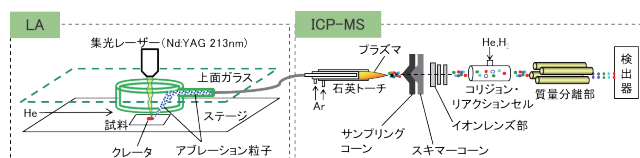


図2 LA-ICP-MSの概略図

Fig.2. Schematic diagram of LA-ICP-MS.

LA-ICP-MSは、固体試料にレーザを照射して含有元素を気化・微粒子化した後、キャリアガスでICP-MSに導入

することにより、固体試料中の元素分析を行うことができる。また、ステージを走査することで、試料のライン分析や元素イメージングも可能となる。このように、LA-ICP-MSは、前処理を行わずに固体試料を元素分析できる利点があり、走査電子顕微鏡エネルギー分散形X線分析計 (SEM-EDS) 等の電子線を用いた分析装置で問題となるチャージアップは生じないため、樹脂やゴム材料などの有機系材料であっても導通処理を行う必要はないほか、数 cm 程度の広範囲の元素分布を評価することも可能である。以下に、工業分野におけるLA-ICP-MS分析事例を幾つか示す。

初めに、フレキシブルプリント基板（FPC）上の実装はんだ部について、元素イメージング評価を行った事例を図3に示す。この実装はんだの周囲には、ポリイミドフィルムがあるため、はんだ部の左側に検出されたBrは臭素系難燃剤、Sbは難燃助剤の三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）がポリイミドフィルム下部の接着層に存在していることが示唆される。また、はんだの右上にはフラックスが存在するため、Sn以外の元素としてフラックス主成分の有機成分由来と考えられるCも多く検出されている。なお、本実装はんだはEUの規制であるRoHS指令に対応した鉛フリーはんだであるため、本結果でのPbの検出量は微量であったが、このような微小試料であってもRoHS指令の閾値（Pb:1000ppm）を超える高濃度のPbが含まれている場合は、より明確に判断することができる。

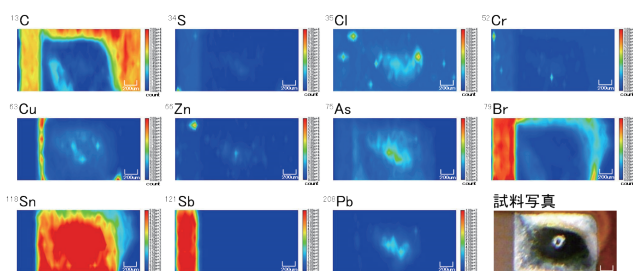


図3 LA-ICP-MSによる実装はんだの元素イメージング
Fig.3. Elemental imaging of mounted solder by LA-ICP-MS.

次に、LA-ICP-MSにてケーブルに付着した異物について、元素イメージング評価を行った事例を図4に示す。

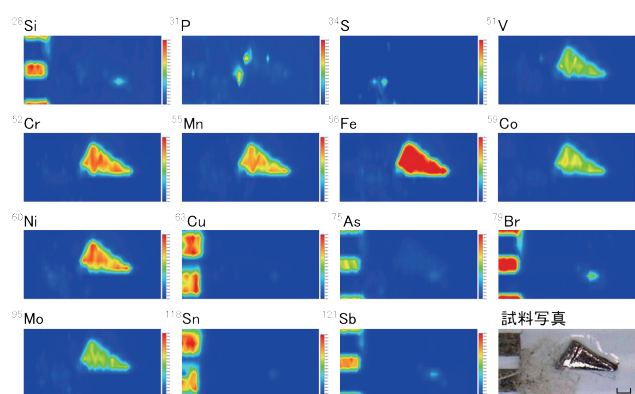


図4 LA-ICP-MSによるケーブル上異物の元素イメージング
Fig.4. Elemental imaging of foreign matter cable by LA-ICP-MS.

このケーブルの詳細は不明であるが、当該異物のXRF分析では、Fe, Ni, Crが主成分のステンレス鋼であることは分かったものの、その鋼種を特定することは困難であった。いっぽうでLA-ICP-MS分析では、XRFよりも微小な試料の元素分析に対応できるほか、標準物質による検量線法などを用いることで鋼種の特定も可能であり、本結果では表1に示すようにJIS規格の鋼種SUS304相当の異物であることが分かった。

表1 LA-ICP-MSによる異物の定量値

Table 1. Quantitative value of foreign matter by LA-ICP-MS.

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
0.08	18.36	1.13	71.87	0.16	8.31	0.10

(wt%)

3.3 LC-ICP-MSによる元素分析

ICP-MSは、分析対象元素を選択的に比較的高感度で検出可能であることから、その利点を活用した分析法として、ICP-MSの前段にHPLCを接続したLC-ICP-MSによる元素分析も注目されている。ここでは、以下に紹介する分析事例を検討した際に用いたLC-ICP-MS概略を図5に示す。

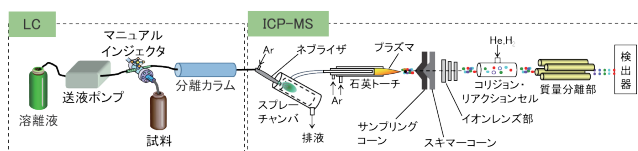


図5 LC-ICP-MSの概略図

Fig.5. Schematic diagram of LC-ICP-MS.

LC-ICP-MSは、主として水溶液中のヒ素化合物やセレン化合物の一斉分析法として活用されており、分析種をHPLCにて化学形態ごとに分離した後、ICP-MSにて元素

として検出することができる。この化学形態別分析は、元素スペシエーションと呼ばれているが、ヒ素化合物の一斉分析の事例では、分析種毎に標準液を用意するのではなく、ヒ素を含む元素標準液を用いて多種類のヒ素化合物を定量分析可能であることから、未知の分析種や標準液が入手困難な分析種でも元素標準液を用いて定量分析できる利点もある。その他、HPLCのオートサンプラやインジェクタは少量の試料でも測定可能、分析対象の元素がスペクトル干渉を受ける場合でも、分離分析にて得られたクロマトグラムにてピークとして含有判定できるなど、LC-ICP-MSには様々な利点がある。

以下、本分析法の応用例としてLC-ICP-MSにて18元素の分離分析を行った事例を図6に示す。

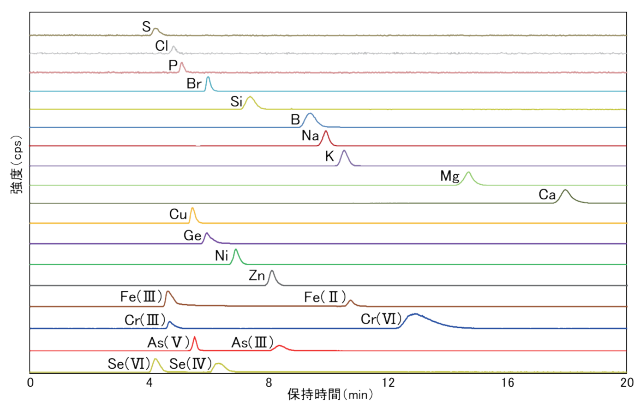


図6 LC-ICP-MSによる18元素のクロマトグラム

Fig.6. Chromatogram of 18 elements by LC-ICP-MS.

この18元素分析では、無機化合物をHPLCの溶離液にて溶解したものを用いたが、図中のS～Brは陰イオン、Na～Caは陽イオンであり、一般的にはイオンクロマトグラフを用いて、陰イオンカラムと陽イオンカラムにて各々分離分析を行う。その他の元素は、ICP-MSもしくはICP-AESにて分析することができる。

それに対して、LC-ICP-MSによる本分析事例では、陰イオンと陽イオンの両方を保持することができる分離カラムを用いることで、陰イオンや陽イオンおよび元素の分離分析に加え、As、Se、CrおよびFeの元素スペシエーションも同時に実現している。

4. むすび

ICP-MSは、複数の元素を同時分析可能とする高感度な元素分析装置として活用され、さらにLAやLCとの接続による分析法も注目されている。本報で紹介したLA-ICP-MSやLC-ICP-MS分析事例はその一部に過ぎないが、本法を社内の分析技術として応用するのと同時に、新規の分析法開発を継続していく。

引用文献

- 1) M. Oishi and K. Fukuda, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 51, 220 (2003) .
- 2) 稲垣和三, 千葉光一: ぶんせき (Bunseki), 2009, 62.

参考文献

- 1) JIS K 0133 : 2022 誘導結合プラズマ質量分析通則, 日本規格協会 (2022) .
- 2) 中村 洋監修, 公益社団法人日本分析化学会編: LC/MS, LC/MS/MSのメンテナンスとトラブル解決, pp.94-95, オーム社 (2015) .
- 3) 中村 洋監修, 分析試料前処理ハンドブック, pp.908-915, 丸善 (2003) .
- 4) 中村 洋監修, 分析試料前処理ハンドブック, pp.115-120, 丸善 (2003) .
- 5) 市川進矢, 日本分析化学会第63年会要旨集, P.374 (2014) .
- 6) 市川進矢, 第78回分析化学討論会要旨集, P.93 (2018) .
- 7) 市川進矢, 日本分析化学会第65年会要旨集, P.431 (2016) .
- 8) 市川進矢, LC-ICP-MSによる無機イオンの一斉分析, フジクラ技報, No.132, p.43, フジクラ (2019) .
- 9) 市川進矢, 日本分析化学会第72年会要旨集, P.2P-222 (2023) .