

九州大学中央分析センター

# センター ニュース

32

平成 3 年 4 月

## 目 次

特別企画	2
「分析化学の発展」	
「分析化学と教育についての雑感」	
トピックス	8
プロフィールフィッティングによるX線粉末回折法の見直し	
お知らせ	11

## 特別企画

本号では、従来の「分析機器解説シリーズ」に代わり、「特別企画」として本年3月に退官されました石橋、松田両教授より、分析化学に関してご寄稿いただきました。石橋信彦教授は、昭和57年～59年まで分室長を昭和59年～61年までセンター長を、また松田勲教授は、昭和59年～61年まで分室長を務められ、中央分析センターの運営に大変ご冬力いただきました。改めてここに感謝の辞を申し上げます。

### 「分析化学の発展」

工学部 石橋 信彦

分析化学は、化学のいろいろな領域のなかでも、特に学際的色彩が強い。歴史的にみても分析化学は化学の進歩の土台であると共に、理工農医薬など自然科学はもとより、広く産業、社会の発展と関係するところが大きい。従って分析化学の進歩の方向は、大まかには(1)高感度分析法(できれば非破壊法)の開発(2)分析法の自動化、迅速化の進展(3)状態分析法の開発にまとめることができよう。分析化学はこれらに対して他の科学の成果をとりいれると共に、今世紀の半ばごろから急速に進歩してきたエレクトロニクス、光技術並びにコンピューター技術を援用して発展して来た。ここでは上記の(1)(2)で筆者の研究に関係するところを中心にして、近年の分析化学の発展の一部を概観してみる。

#### 1. 高感度分析

分析化学で微量を問題とするとき、以前には0.01% ( $10^{-4}$ ) 以下はトレース成分と呼ばれていたが(E. B. Sandell, 1959) 昭和30～40年代に公害問題解決が社会的問題となったことから、ppm( $10^{-6}$ )程度の分析は日常的となった。これは分析化学の発展が社会からの要請に応え得た一つの例である。しかし、当時でも材料科学、生命科学などの分野を始めとして学術、産業の面から更に格段に高感度な分析法の開発が要望されていた。含量がppb( $10^{-9}$ )、ppt( $10^{-12}$ )のオーダーあるいは1pmol( $10^{-12}$  mol)、1fmol( $10^{-15}$  mol)量の生理活性アミン、ホルモン、酵素などの分析などその例である。このような超微量超高感度の分析は、従来の化学量論的分析法では不可能であり、新しい光分析法、電気化学分析法などの開発が待たれたわけである。高感度電気化学分析法は1925年のJ. Heyrovsky、志方益三による直流ポーラログラフ法の創案に始まるが、これから交流、く形波ポーラロ、微分パルス法と次第に高感度化され、 $10^{-8}$ Mのオーダーまで分析可能となった。又類縁のアノードックストリップング法によって $10^{-9}$ M～ $10^{-10}$ Mの金属イオンの分析が可能となった。1960年代後半から精力的に開発されたイオン電極でも $10^{-8}$ M程度のイオン種の検出が可能であり、とくにBuffer系については、極めて高感度で、

$10^{-19}\text{M} \sim 10^{-20}\text{M}$  の遊離イオン濃度の分析が可能なが示されている。光分析のうち、発光分析では、その創始者である G.Kirchhoff 及び R.W.Bunsen も微量分析としての特長を指摘しているが(1860年)、岩石、鉱物の分析、鉄鋼業の分析などに大きく貢献してきたアーク、スパーク励起発光分析の検出限界は 1ppm 程度とされていた。一方、1955 年になって A.Walsh が、Fraunhofer 効果の温故知新的応用により原子吸光分析を創始した。この分析法はその高感度性と優れた選択性により、微量金属分析の主流となった。環境分析にも大きく貢献した。しかし V.A.Fassel らは試料(溶液)をアルゴンプラズマ中に導入して励起する発光分析法を開発確立した。この誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-ES)は、周知のように多くの元素について原子吸光法よりも高感度である上に、多種成分の同時検出が可能であるという優れた特徴をもち、急速に普及している。ICP 中でイオン化した試料成分を質量分析する装置も市販されているが、検出限度は ICP-ES 法より更に 1~2 桁高いといわれている。

溶液の吸光分析については、従来から有機試薬を加えて錯体を形成させる方法が広く行われて来たが、この方法については高感度有機試薬の開発がわが国を始めとして活発に行われ、モル吸光係数  $10^5$  位の試薬が多数開発された。これにより  $10^{-9}\text{M}$  程度の重金属イオンの分析が可能となった。50m もの長い細管を試料セルとする高感度分析法も試みられた。更に紫外、可視領域の吸光、蛍光分析については、光源としてレーザーを用いる新しい高感度分析法が開発された。光音響分析法、サーマルレンズ効果吸光分析法などで、従来の吸光分析よりも 100 倍~1000 倍以上もの高感度化が可能である。レーザー光源は蛍光分析にも効果的で、従来のキセノンランプ光源利用に比べて 1000 倍以上も高感度化が得られること(フルオレセインの検出限界  $2 \times 10^{-14}$  (0.02ppt)) が示されている。更にレーザー照射によるイオン化に基づく電流測定などにより、原子 1 個を検出する方式も提案されている。(Single Atom Detection)

実試料の高感度分析では、妨害成分の除去が必要なことが多いが、分解能の優れたキャピラリーカラム又はマイクロカラムクロマトグラフィーと併用すれば、 $1\mu\text{l}$  又はそれ以下の試料量で十分な場合も多くなった。 $10^{-9}\text{M}$  などを検出できる高感度検出器により fmol の分析も可能となっている。蛍光検出、化学発光検出、質量分析計による検出など特に高感度である。蛍光分析法については、試料を極低温にすることなどによって、選択性も極めて高度化されることが知られている。Shpol'skii 効果の利用、超音速分子ジェット流の利用などである。特に超音速分子ジェット試料を蛍光分析する際に、シンクロナスイオン法と呼ぶ走査分光計測法を併用すれば、その分解能は、現在の最も高性能のガスクロマトグラフ法を格段に超えるものとなる。

## 2. 分析法の自動化、迅速化、連続化

分析操作のオートメ化や分析信号の処理、解析、表示などにおけるエレクトロニクス、コンピューター、ロボットの導入は、分析法又は分析装置の自動化を著しく促進し、分析の省力化(又は無人化)、迅速化、さらに誤動作、誤差の低減に大きく貢献している。電子天秤から始まって、試料の自動的前処理、クロマト分析などにおける自動注入、FT-NMR、FT-IR など

における積算、線回折による結晶構造の解析など好例であろう。分析の迅速化をそのメリットの一つに掲げているものに Flow Injection 分析法がある。細管に試料を注入し、流れの中で前処理や反応を行わせ、検出する分析法であるが、試料間の相互汚染を防ぐために空気泡を用いる類似法に比較して、一層の迅速分析（例えば1時間に600試料）連続分析が可能となった。滴定に相当する分析でも極めて微量の試料（0.5~1 $\mu$ l）で十分で、 $10^{-7}$ Mのような低濃度まで分析可能となっている。

### 3. 状態分析

いわゆる機能性材料には、有機、高分子、無機材料を問わず、表面又は界面がその機能発現にあずかっているものが多い。この表面のキャラクタリゼーションにおいては、まず光学顕微鏡、電子顕微鏡(走査、透過)による表面観察が行われ、特に後者ではnmオーダーあるいはそれ以下の観察が行われている。周知のように1982年に開発された走査トンネル顕微鏡により原子オーダーでの表面構造や表面吸着分子の in situ 観察(真空下でない)が可能となり、半導体や金属の表面研究に大きく貢献し始めている。また、微小表面の元素、化合物の結合状態の解析には ESCA、SIMS などを中心とした各種の電子分光分析が広く用いられている。シンクロトロン線分析ではサブミクロン程度の微小面領域で10nm深さの非破壊分析が可能である。FT-IR、ラマンマイクロプローブなども、表面の分子、原子団について有力な情報を与えている。状態分析は、表面にとどまらない。バルクの結晶、非晶の状態、更に蛋白質のような巨大分子の構造解明もこれに入るであろう。前者は従来からX線回折法、粘弾性などの力学的測定、誘電的性質などの電気的測定、あるいは熱分析もこれに広く利用されており、後者には更にNMR、ESRなどが益々有力な分析法となっている。NMRと質量分析は有機化学研究には特に必須の分析法であることはいうまでもない。有機分子の同定については卒業研究の学生にすら昔日の大学者をはかるに超す分析能力を与えているが、400MHz~600MHz NMR、固体NMR装置は蛋白質、細胞などバイオ関係の研究はもちろん工業高分子材料の構造と機能の解析に益々必要となるであろう。

### 4. 九大中央分析センターの充実と発展を期待して

以上に見られるように、分析化学は益々多様化し、高度化し、分析科学となっている。小は原子核から大は宇宙までの物質界を研究対象とする、いや生命及び精神を対象とする研究においてもその作用が分子または分子集合体の働きと関係があるかぎり、高度に発達した分析科学のお世話にならざるを得ないであろう。また、逆にそれらの研究は分析科学の一層の発展を促し続けるであろう。一方高度化した分析機器については購入価格や維持費の面からだけでなく、各々の機器に対してエキスパートによる運転と解析が必須となる傾向からいっても、共同利用せざるを得ないことがおおくってきている。この様な観点から九大分析センターも開設されたのであるが、この傾向は今後益々著しくなるものと予想される。この数年、分析センターに

高度の機能をもつ 線分析装置、超伝導 NMR 装置、ICP - MS 装置などが相次いで設置されつつあり、誠によるこぼしい。しかし、それだけにセンター職員の御苦労もますます増大していることであろう。九大における科学研究に、センターが一層貢献できるように、懸案のセンター専任職員の増員の実現について、関係者は利用者ともども努力しなければならないし、また、かつてセンター運営に関係した者の一人として、関係当局に格段の御支援をお願いし、期待するものである。

### 「分析化学と教育についての雑感」

工学部 松田 勲

近年における分離・分析技術、分析機器の進歩、発展には目覚ましいものがあり、対象とする試料は、単純な化合物や生体を構成する多種多様の物質などの地球上の物質にとどまらず、宇宙空間の超微量物質にも及ぶ広い範囲にまたがっている。私が学生時代の昭和 20 年代においては、古典的な器具を使う定量分析、呈色を利用する定性分析などが主で、有力な分析機器としては、紫外可視分光光度計、pH 計、ポーラログラフィーなどの電気分析、線回折計などに限られていた。間もなく赤外分光光度計、ガスクロマトグラフィー、あるいは<sup>1</sup>H - NMR が利用できるようになり、旧来の化学反応を主とする分析手段から、物質と光、電気、電子などとの相互作用を利用する物理的手段による方法が主流になった。それ以来の分析技術の高度化、精密化は、より進んだ研究を遂行するために欠くことのできないものとなり、新しい技術の開発、急速な技術革新を支える基礎になっていることは云うまでもない。このため分析化学の関与する範囲は工学の広い分野に拡大しているばかりでなく、薬学、医学などその他の分野における分析技術の重要性はますます増大している。

しかし、一方において分析の専門分野では、その応用される分野があまりも広がったので、分析化学としての identity が失われる傾向にあり、この分野の重要性に対する学生の意識が低下しているとの懸念があると聞いている。物質の合成を専門とする分野においても、同じような学生離れの傾向が見られ、企業の研究者からは、「最近では合成のできる学生が少なくなった」という声が聞かれることも多い。専門の違う私が、著しい進歩をしている分析技術や分析機器について解説することはできないが、学生離れという傾向に対する懸念には共通したものがある。以下、有機合成を専門とする者の立場から見て、学生への分析・分離に関する教育に対してどのような考え方が必要であろうかという点からの私見を述べさせていただく。

化合物の合成において、取り扱う原料、反応の生成物と副生物の組成、構造および量を出来る

だけ正確に、詳しく把握することが、合成方法開発の成否、およその価値を左右する。このためには新しい分析方法や機器を十分に利用することが、精密な分離、分析のために必須であり、研究の成果を左右する要因になる場合が多い。しかし、機器を用いて得られる結果は受動的なものであり、はっきりした測定の目的をもち、最も適する方法を選んで行わないと十分な知見は得られない。さらにその結果をどのように解釈し、次のステップに進むかが肝要となる。あまりにも便利になった測定のため、機器から出てくるデータが、測定の対象とする物質のごく一部の面を示すものであり、設定条件によってデータがいろいろ変化するということを認識しないで、物の実体とはかけ離れた解釈に陥るような傾向が最近の学生に見られるようである。

昔から現在に至まで分析化学に関する講義や実験は、化学に関係する学科において必須科目となっており、若い学年において行われている。これは、化学的な立場から物質を定量的に取り扱う方法、ならびに道具（機器）の使い方を学ばせるという意義があるためと考えられる。しかし、分析機器の発達に伴って、現実存在するものの実体を把握するという最も基本となる面の教育の目的がだんだんと薄れつつあるように思われてならない。

かつての分析実験では、分銅や秤量器具の補正を行うことが普通であった。これは、測定した値には必ず誤差が伴うものであり、温度や気圧などの周囲の条件によって影響されることを知り、実験誤差、実験値の有効範囲を体験するための有効な訓練の一つになっていたと考えられる。昔、バリウムの重量分析について多くの時間をとり、如何に正確な結果を得るかを実験の目的とされた分析を専門とする教官がおられたと聞いている。他の共存イオンの共沈を防ぎ、ろ過や洗浄に適した形態の沈澱を作るために、温度や試薬の量とその加え方を、自らの工夫でコントロールするという態度を養うことを意図されたものであろう。教えなければならないことの多い現在の大学の学科目の中ではこのような実験を課することはほとんど現実的ではないではあろうが、実験に対するこのような姿勢を養うことの必要性は今でも変わらないと考えられる。

有機化合物の合成において、液体を取り扱う場合には蒸留による分離は欠かせない。如何にして有効な分離を行うかは、取り扱う試料の種類（沸点、極性の違い、熱安定性など）その量によって千差万別である。そのため昔から実験用の蒸留器についての数多くの工夫がなされている。また、水蒸気蒸留、共沸蒸留、抽出蒸留、分子蒸留など、物質の性質を巧みに利用する方法が考案され、工業的にも応用されている。クロマトグラフィーによる分離、膜による分離などその他の方法との得失を考慮して、最も効率的な分離法の選択が行なえることは合成を行う者にとって欠かせない能力と云える。

われわれが現在使っている分離・分析の方法、機器の多くは、物理や物理化学からの基礎的知見を基にし、現実物質を取り扱っている化学者のいろいろの発想によって組み立てられたものである。さらに、より広い範囲の対象への応用を目指し、またより高度で精密な機能が得られるような努力によって出来上がったものが多い。各種の分光計や旋光計、クロマトグラフィー、NMR、線回折装置など多くのものがこれに該当するであろう。クロマトグラフィー分析のために開発された各種の検出器もその良い例と云える。微量の環境物質、製品中の微量の不純物を把握する必

要が、極微量な成分の分析法の開発、進歩に対する刺激になったものと考えることが出来る。しかし、残念なことにはこれらの分析機器・分析技術の開発の大部分は外国で行われたものである。既存の方法、手段を単に利用するだけでなく、物質の性質に立脚してよりよい方法を考案し、開発するという姿勢は、今後の技術革新に対応すべき若者にとってなくてはならない資質であるというのは考え過ぎであろうか。

自然界の物質の性質、構造を定量的に評価する方法に関する分析化学の重要性がますます増大することは云うまでもないであろう。しかし、従来の専門の枠内に留まっているのでは大きな進歩は望めないように思う。いろいろな専門分野間にまたがる密接な協力、交流のもとに、分離・分析技術について学際的な研究ができる態勢をとることによって初めて、今までとは違った新しい分析化学の分野が開けると考えるのは専門外の者のたわごとであろうか。かつて委員として名を連ねた一人として、中央分析センターがその核となり、九州大学におけるこの分野の研究がますます充実、発展することを願うものである。

## トピックス

### プロフィールフィッティングによる 線粉末回折法の見直し

理学部 中牟田 義博・青木 義和

線粉末回折法は無機結晶のキャラクタリゼーションを行う際に最も良く用いられる手法の一つである。線粉末法によって得られるデータ中には、単位格子の形や大きさ、単位格子中の原子の位置（結晶構造）結晶子の大きさや格子不整などについての多くの情報が、回折線の位置・（回折角）回折線強度、回折線幅などとして含まれている。しかし、粉末法では本来三次元的に分布する逆格子情報を一次元的に取り出すため、回折線どうし重なることが多く、データ中に含まれる情報を十分に引き出すことが難しい。近年コンピュータの発達に伴い回折データを直接コンピュータに取り込んだ後、回折線の形（プロフィール）を特定の関数で近似することによって重なり合った情報を分離し、それぞれの情報を評価する試みが盛んに行われるようになってきた。国際的には、1987年にIUCr(International Union of Crystallography)の下にCPD(Commission on Powder Diffraction)が発足し、1989年にはRietveld法についてのIUCrworkshopが開催された。Rietveld法<sup>1),2)</sup>は粉末回折データを全パターンフィッティングすることによって結晶構造を決定するものである。Rietveld法のように構造解析まではいかないまでもフィッティングを用いた粉末データの解析と活用はプロフィールフィッティング法<sup>3),4)</sup>により手軽に行うことが出来る。プロフィールフィッティング法は重なった回折線をローカルに個々のブラッグ反射に分解し、各回折線の位置、面積および形を独立に求める方法である。この方法は回折パターン全体を一度にフィッティングさせるRietveld法などと異なり、重なりが多い回折線の解析が難しい反面、初期構造データが不要である点や、回折線の形がブラッグ指数に依存するような場合にも解析可能なことから応用範囲も広いと考えられる。また、回折パターンをローカルに解析して行くため、小容量のパーソナルコンピュータで容易に行えることも利点の一つと言える。本稿では、線粉末回折データ解析のためのプロフィールフィッティング法の概要について紹介したい。

今、線ディフラクトメータのステップスキャン法により観測された*i*番目の回折強度を $y(2-i)_{obs}$ とすると、この測定強度に対応する計算強度 $y(2-i)_{calc}$ は

$$y(2-i)_{calc} = \sum_j A_j P(2-i - T_j) + b(2-i)$$

で与えられる。ここで $b(2-i)$ はバックグラウンド強度、 $A_j$ は*j*番目の回折線の強度、 $P(2-i)$ は回折線プロフィールの形を近似するプロフィール関数、 $T_j$ はピーク位置である。プロフィールフィッティング法は



表1. フィッティングに用いられるプロフィール関数

Function	Name	Symbol
$\exp(-cx^2/H^2)$	Gaussian	G
$(1 + cx^2/H^2)^{-n}$		
n = 1	Lorentzian	L
n = 1.5	Intermediate Lorentzian	IL
n = 2	Modified Lorentzian	ML
$\int_{-\infty}^{\infty} L(x')G(x-x')dx'$	Voigt	V
$G + (1 - )L$	Pseudo - Voigt	p-V
$[1 + x^2/(ma^2)]^{-m}$	Pearson *	P

\*P goes from pure L with m=1 to pure G with m= and includes IL and ML as special cases .

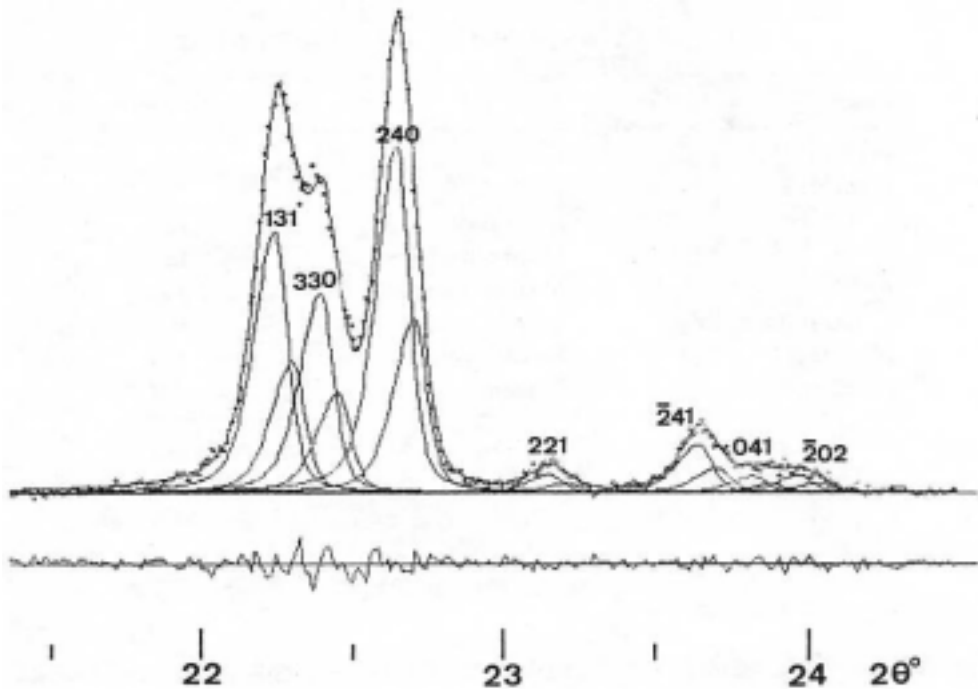
$$= \sum_i w_i P[y(2_i)_{obs} - y(2_i)_{calc}]^2$$

で表される重みつき残差二乗和( )を最小にする各種パラメータを非線形最小二乗法を用いて最適化するものである。表1に各種プロフィール関数<sup>5)</sup>を示す。表1においてcは定数でガウス関数では $4 \cdot \ln 2$ 、ローレンツ関数では4の値をとる。Hは半値幅(FWHM)、 $x = 2 \cdot i - T_j$ である。これらのプロフィール関数のうちピークのすそにおける減衰が最も急なのがガウス関数で、最も緩やかなのがローレンツ関数である。線回折ピークはふつう両者の中間の減衰度を持ち pseudo-Voigt 関数と Pearson では減衰度も最適化できるので柔軟性が大きく、プロフィール関数として他よりも優れている。線回折プロフィールは低角側と高角側で半値幅やプロフィールの形がかなり異なっており回折線の非対称性も考慮する必要がある。これには表1に示した対称プロフィール関数に非対称関数をかけ合わせる方法<sup>1)</sup>や、対称プロフィール関数において、1本の回折線の低角側と高角側を独立したパラメータで最適化させるスピリット型を用いる方法などがあるが、スピリット型を用いる方がよい結果が得られる。最適化の結果の信頼度を見積る方法としては、ふつう次のパターン強度によるR因子が用いられる。

$$R_{wp} = \left\{ \sum_i w_i [y(2_i)_{obs} - y(2_i)_{calc}]^2 / \sum_i y(2_i)_{obs}^2 \right\}^{1/2}$$

$$R_p = |y(2_i)_{obs} - y(2_i)_{calc}| / y(2_i)_{obs}$$

図1 輝沸石の粉末回折パターンの一部をプロフィールフィッティング法によりフィッティングさせた例を示す。プロフィール関数としてはスピリット型の pseudo - Voigt 関数を用い、回折線の強度、ピーク位置、ガウス関数成分の割合、低角側と高角側の半値幅の5つのパラメータについて最適化を行った。最小二乗法は Gauss-Newton 法によっており、プログラムは PC-9801 を用い QuickBASIC



で記述した。なお、線回折強度のパソコンへの取り込みはディフラクトメータからレコーダに送られてくる信号をオペアンプで増幅した後ADコンバータを介して行った。輝沸石では回折線の重なりが多いため、格子定数の計算は従来20本程度の重なりが少ない回折線を用いて行われていたが、図1のようなピーク分離を行うことにより50本前後についてのデータを得ることが出来、得られる格子定数の精度を大きく向上させることが出来る。プロフィールフィッティング法を用いた他の解析例についてはこれまでに報告された文献<sup>3),4),6)</sup>等を参照してほしい。

- 文献 1) Rietveld, H.M., J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).  
 2) 泉 富士夫, 日本結晶学会誌, 27, 23 (1985).  
 3) Himkleh, A.M., D.J. Johnson, Polymer, 19, 27 (1978).  
 4) Enzo, S. et al., Zeit. Krist., 171, 275 (1985).  
 5) Young, R.A., D.B. Wiles, J. Appl. Cryst., 15, 430 (1982).  
 6) 中牟田 義博・島田 允堯・青木 義和・X線分析の進歩22集、印刷中(1991).

## お 知 ら せ

### 1. 登録装置についての変更

#### 登録取消装置

##### ・直読式自動旋光計

型 式：柳本製 OR - 50 型

管理講座：工学部合成化学科第 5 講座

#### 新規登録装置

##### ・超伝導核磁気共鳴吸収装置

型 式：Bruker AC250P 型

管理講座：工学部合成化学科第 2 講座

装置管理者：村 上 幸 人

装置責任者：村 上 幸 人

担当オペレータ：林 田 修

利用料金：依頼測定に限定

通常測定 2,000 円 / 件

長時間測定 3,500 円 / 件

#### 温度変化

高温側（室温以上） 1 点につき 400 円加算

低温側（室温以下） 1 点につき 1,000 円加算

#### 装置の性能：

・ $^1\text{H}$  ,  $^{13}\text{C}$  - 1 次元測定（DEPT 等を含む）

・ $^1\text{H}$  ,  $^{13}\text{C}$  - 2 次元測定（COSY、NOESY）

・温度変化（ - 130 ~ 150 ）

・固体サンプル測定

$^{13}\text{C}$  核用 CP / MAS システム

但し、通常は溶液サンプル用で使用

測定等についての詳細は直接管理講座にお問い合わせ下さい。

### 2. 人手関係

4 月 1 日に西山宣昭助手の後任として都築廣久助手が着任いたしました。よろしくお願ひ致します。

### 3. 誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP - MS) について

上記装置は3月1日に搬入され、現在調整及び測定開始にあたっての諸準備段階です。利用に関しましては、体制が整い次第お知らせ致します。

なお、本装置導入に伴い、設置場所の改修工事の際に騒音等で関係各位の皆様方にご迷惑をおかけしましたことを深くお詫び申し上げます。

また、本年1月にICP - MSの利用についての予備的なアンケート(利用頻度、講習会への参加等)を行ないましたが(主に教授宛に送付致しました)、アンケート用紙が届いていない方で装置利用説明会に参加御希望の方は、下記様式にてお申し込み下さい。学内便で「箱崎地区・中央分析センター工学分室」宛にお送り下されば後日日程等を御連絡致します。

---

#### ICP - MS 利用説明会 参加申し込み

ご氏名 \_\_\_\_\_

ご所属 \_\_\_\_\_

ご連絡先 TEL \_\_\_\_\_

ご意見・ご質問等 \_\_\_\_\_

## 新設置装置の紹介

### ICP - MS シリーズ (1)

#### 〔装置の概要〕

本 体 横河電機株式会社製誘導結合プラズマ質量分析装置 Mode I PMS2000

付属装置 有機溶媒導入装置

加熱気化導入装置

耐腐食性試料導入装置

レーザーアブレーション導入装置

総合性能 検出限界：イットリウム 0.1ppt 以下

質量範囲：2～260amu

アバダンス感度： $5 \times 10^{-7}$  以下

ICP：周波数 27,12MHz 高周波出力 Max. 1.8kw

真空システム：3 段差動排気型

センタチェンバ、リアチェンバに油拡散ポンプ使用

以後、ICP - MS シリーズとして付属装置、性能等について追って紹介していく予定です。  
今回は装置の概要として横河電機株式の Technical Information より抜粋しました。

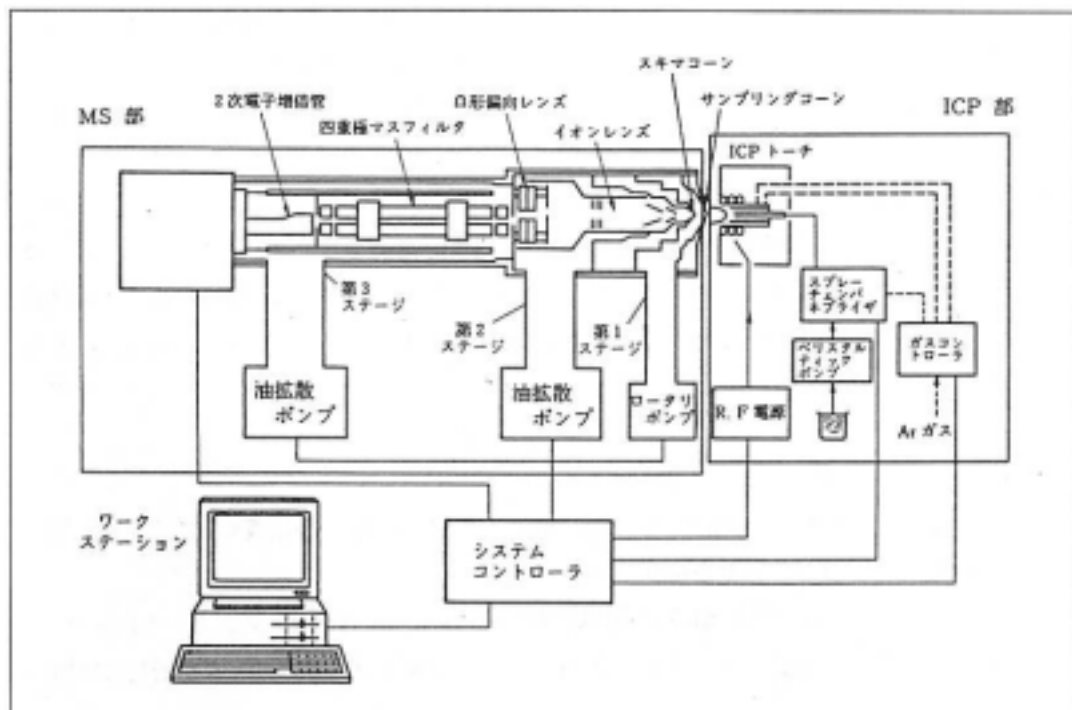


図1. PMS2000 構成図

## 1. はじめに

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP - MS) は、主として金属を中心とした無機の元素分析に用いられる装置であり、極微量の分析、すなわち ppt (part per trillion) レベルの分析が可能な装置として知られている。

## 2. ICP - MS の構成

図 1 に ICP - MS の構成を示す。名前の通り、ICP (誘導結合プラズマ) 部分と、MS (質量分析計) 部分から成っている。製品ではさらに、それらを一つの分析装置としてコントロールするシステムコントローラ、及びオペレータが装置を操作したり、測定結果を編集したりするためのワークステーションが付加される。

図中の溶液サンプルはペリスタルティックポンプでネブライザに送られ、そこで霧化される。エアロゾルになったサンプルはスプレイチェンバで粒径による選別を受け、小さい粒径のみがトーチに送られる。ここでは大半のサンプルはドレンに落ち、サンプルの通過効率は約 1~2% である。トーチの中の ICP にサンプルエアロゾルが導入されると、6000K と 7000K とも報告されているプラズマによって蒸発、原子化、そしてイオン化が起こる。ICP の中で、少数のイオン化ポテンシャルの比較的高い元素 (F, He, Ne, etc) を除いて 90% 以上の元素がイオン化している。ICP 中のサンプルイオンは、ほぼ全量がサンプリングコーンから真空チェンバに吸い込まれる。真空チェンバは三段差動排気構成になっていて、各段で真空度をあげながら最終的に第 3 ステージで  $10^{-6}$  torr になり、四重極マスフィルタを用いた質量分析器により分析が行なわれる。プラズマガスがサンプリングコーンより吸い込まれる第 1 ステージでは、超音速流による膨張が起こりスキマと呼ばれるコーン状のオリフィスで切りとられた原子、あるいはイオンや電子のビームが第 2 ステージに導入される。第 2 ステージでは、真空度は  $10^{-4}$  torr 程度であり、イオンレンズによりイオンの集束、偏向等のコントロールができるので、第 3 ステージの入り口のアパッチャにイオンを集束させるように設計している。

四重極マスフィルタでは印加電圧により決まる重さのイオンのみが通過できる。そしてこの印加電圧を掃引することにより質量スペクトルを得ることができる。検出器は二次電子増倍管を用いており、パルスカウント方式でイオンを一個一個計数することにより、高感度検出を実現している。

## 3. CP - MS の特徴

ICP - MS は同じ無機元素分析に用いられる分析装置、原子吸光分析装置や ICP 発光分光装置に比べて表 1 に示すような特徴を持っている。

ここで重要なことは、2,3,5 項に示す特徴、すなわち汎用な分析計であるにもかかわらず、1 項の非常に高感度、低検出限界であるという点である。この両者を兼ね備えた分析装置は他に存在しない。

表1 ICP - MS の特徴

- 
1. 非常に高感度、低バックグラウンドで検出限界が低い。
  2. 実質の多元素同時分析が可能である。
  3. スペクトルが簡単で定性が容易である。
  4. 同位体の情報が得られ、同位体希釈法が利用できる。
  5. サンプルの処理能力に優れ、短時間に多くのサンプルを分析できる。
-