

## ●誘導結合プラズマ質量分析法による超微量元素分析

TN051

Determination of Ultratrace Impurities using Inductively Coupled  
Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

## [概要]

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS : Inductively coupled plasma mass spectrometry) は、高感度で迅速な金属元素分析法として半導体、環境、食品および生体関連など、多くの分野で用いられています。当社では、長年培った超微量金属分析における前処理技術を基に、四重極型 ICP-MS、高分解能 ICP-MS を駆使することで、超微量金属分析ニーズに迅速に対応しています。また、環境・人為由来の汚染を防止するため、汚染制御技術を習得した技術者が試料の前処理から測定までの一連の工程をクリーンルーム内で対応しています。

## [方法]

ICP-MS 装置は、試料導入部、プラズマ部、インターフェース部、イオンレンズ部、質量分離部、検出器で構成されます。液体試料を霧状にして、高エネルギーの高周波プラズマ(約 6000K)に導入し、試料中の元素をイオン化します。イオンはインターフェースを介して高真空部へと引き込まれ、イオンレンズにより収束された後に、質量分離部で質量電荷比( $m/z$ )に応じて分離され、検出器によりカウントされます。 $m/z$  から元素の同定、イオンカウント数から定量を行います。

## [特徴]

ICP-MS は、多くの金属元素を pg/mL 濃度レベルで高感度かつ迅速に測定できます。信頼性ある分析値を得る上で問題となるのは、測定溶液中に多量の金属成分が共存することによって生じるスペクトル干渉による測定対象元素の過大評価です。スペクトル干渉の原因としては、測定対象とする金属イオンとイオン源であるアルゴン、試料中の共存元素及び測定液性(酸)から副生するクラスター成分(多原子イオン)が挙げられます。解決策として、コリジョン・リアクションセル、クールプラズマ、高分解能質量分析計を搭載した装置が市販されています。当社は複数の装置を所有しており、お客様の試料・分析対象元素に合わせて、最適な方法により分析値を報告します。

## (1) コリジョン・リアクションセル

質量分離部前段に配置したセル内に水素、アンモニア、ヘリウムなどのガスを導入し、ガスと干渉イオンまたは測定対象イオンを相互作用させることにより、測定対象イオンを選択的に検出できます。

## (2) クールプラズマ

通常と比べて低温のプラズマを形成し、各元素のイオン化ポテンシャルの差によりスペクトル干渉を低減する方法です。また、装置ノイズを低く抑えられる利点があります。

## (3) 高分解能質量分析計(磁場型二重収束質量分析計)

四重極型 ICP-MS は、イオンを  $m/z=1$  ごとに選別できる質量分解能しかありません。高分解能質量分析計は、磁場・電場でイオンを小数点以下の質量数まで選別することで測定対象イオンを選択的に検出します。

[事例 1] 超純水中の超微量金属不純物分析

超純水及び分析対象元素を既知量(1 pg/mL 相当量)添加した超純水をクリーンドラフト内で加熱濃縮後、ICP-MS で測定しました。添加回収率は、86%~110%であり適切な分析手法であることを確認しました。分析結果を Table 1 に示します。

Table 1 Results of standard recovery test in ultrapure water

Unit: pg/mL

Sample/Element	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn
Ultra-pure water	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1
Added sample (1pg/mL)	1.1	1.2	1.1	1.0	1.1	1.2	0.9	1.0
Recovery rate	110%	110%	110%	93%	110%	98%	86%	97%

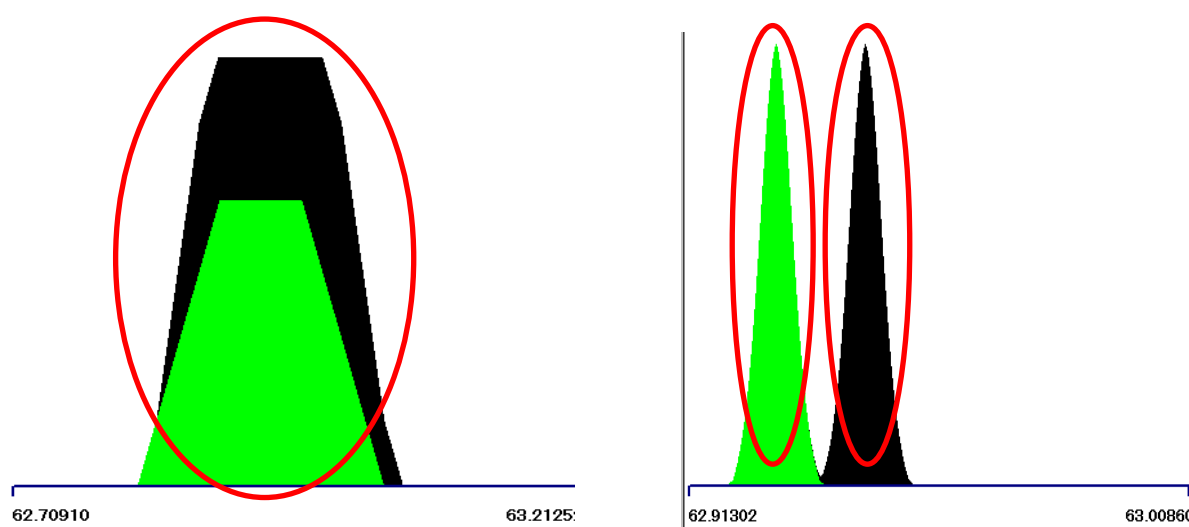
Sample/Element	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
Ultra-pure water	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Added sample (1pg/mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Recovery rate	96%	96%	93%	96%	92%	100%	96%

[事例 2] 高濃度 Ti 含有試料中の Cu、Zn 測定 (四重極型 ICP-MS、高分解能 ICP-MS の比較)

Si ウェーハ表面に製膜された SiO<sub>2</sub> 膜をふっ酸でエッチングし、液を加熱・蒸発乾固後、残渣を酸溶解して四重極型 ICP-MS および高分解能 ICP-MS で測定しました。

試料中に高濃度の Ti が含有されると、四重極型 ICP-MS 測定では Ti 酸化物由来の質量スペクトル干渉により、Cu および Zn の分析値が影響を受けます。解決策として高分解能 ICP-MS を用いて干渉イオンと測定対象イオンを分離することにより、信頼性の高い分析値を得ることが出来ます。

質量分解能の選択による分子イオン干渉の除去について下図に示します。



四重極型 ICP-MS の分解能では分子イオン干渉で測定が困難。

高分解能 HR-ICP-MS の中分解能モードで分子イオン干渉との分離・測定が可能。

質量分解能をあげる事で Cu (質量数=62.9296) と 47Ti16O (質量数=62.9467) の分離が可能。