

平成21年 3月31日現在

研究種目：基盤研究(A)  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17206099  
 研究課題名（和文） 同位体計測高度化のための誘導結合プラズマ共鳴イオン化質量分析法の開発  
 研究課題名（英文） Development of Resonant Ionization Mass Spectrometry Combined with Inductively Coupled Plasma for Advanced Isotopic Analysis  
 研究代表者  
 井口 哲夫 (IGUCHI TETSUO)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：60134483

## 研究成果の概要：

本研究は、新しい同位体分析技術として、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）とレーザー共鳴イオン化質量分析（RIMS）の測定原理を結合することで、それぞれの長所を活かしつつ弱点を相補う質量分析法：「誘導結合プラズマ共鳴イオン化質量分析（ICP-RIMS）」の概念を構築し、その原理実証に成功すると共に、分析能の最適化に向けた系統的な基礎実験・解析と実用化のためのシステム設計検討を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	23,300,000	6,990,000	30,290,000
2006年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2007年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
総計	38,700,000	11,610,000	50,310,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：同位体計測、質量分析、誘導結合プラズマ、共鳴イオン化、波長可変レーザー、原子・分子物理

## 1. 研究開始当初の背景

原子力学の中の一つの大きな学術分野である同位体理工学において、質量分析技術は基礎研究から応用展開にわたる最も重要な要素技術である。現在、極微量同位体分析という観点から、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）、加速器質量分析（AMS）、レーザー共鳴イオン化質量分析（RIMS）という3つの異なる手法があり、表1に示されるような特性を有している。前二者は既に

市販品があるように、性能的に成熟段階にある一方、当研究グループは、概ね20年来、RIMSの性能向上とその特長を活かす応用範囲の拡大を目指した研究開発を進めてきた。本研究は、このRIMS原理をICP-MSに組み込み、2つの測定原理の異なる超高感度極微量同位体分析技術のシステム統合によるさらなる性能改善の可能性、即ち、ICP-MSの汎用性とRIMSの同重体干渉回避を両立できるシステム統合の具現化を目指したものである。

表 1. 極微量同位体分析技術の特性比較

	ICP-MS	RIMS	AMS
同位体選択性	$>10^{-9}$	$>10^{-11}$	$>10^{-16}$
測定精度の目安 (%:千分率)	$>0.1\%$	$>10\%$	$>10\%$
検出限界 (分析に必要な対象同位体 の最小重量目安)	$>1\text{ pg}$	$>1\text{ fg}$	$>0.1\text{ fg}$
主な問題点	同重体干渉	真空中での試料原子化 長時間レーザー安定度	装置規模大 汎用性小

## 2. 研究の目的

本研究では、ICP-MSとRIMSの測定原理を結合して、それぞれの長所を活かしつつ弱点を相補うことで、超高感度でほぼ万能の新しい質量分析法：「誘導結合プラズマ共鳴イオン化質量分析（ICP-RIMS）」の概念を構築し、その成立性の実証とともに、分析能の最適化に向けた系統的な基礎実験と実用化のためのシステム設計提案を行うことを目的とした。

図1にICP-RIMSの概念図を示すが、本手法ではICPをイオン源としてではなく、試料導入法、つまり中性原子源として用い、これをレーザーにより元素選択的に共鳴励起・イオン化することで、RIMSの問題であるレーザー中への試料導入と、ICPの問題である空間電荷効果（質量差別効果）や同重体干渉を解決することが狙いである。

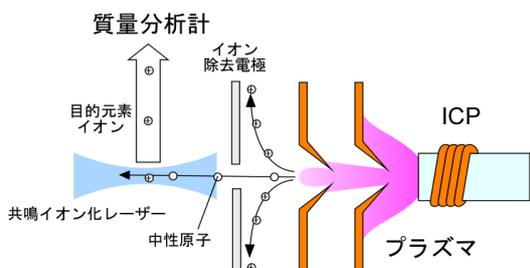


図 1. ICP-RIMS の概念

このICP-RIMSで見込まれる特長を、従来のRIMSと比較すると、大気圧下からの試料の直接導入が可能となるため、その利便性は大幅に向上することが挙げられる。また、レーザーアブレーションを試料導入法としたLARIMSと比較した場合、レーザーアブレーションに伴う試料状態の経時変化がなく、高精度な測定がしやすくなると考えられる。

また、ICP-RIMSでは、共鳴励起・イオン化過程により着目元素のみのイオン

を生成できるため、質量分析において同重体干渉が生じない。このことは、分析試料の化学的前処理において、着目同位体の同重体を取り除くプロセスを省くことを可能とするため、大きなメリットになる。さらに、このことは、S/N比が非常に高いことを意味するため、ICP-RIMSにおいてその検出感度を十分に達成することができれば混合物中の微量な元素の検出を容易に行うことができると考えられる。

一方、ICP-MSにおいて発生する質量差別効果でもっとも大きいものは、試料の真空導入後、プラズマからのイオン引き抜き時に発生する空間電荷効果によるものである。空間電荷効果により、質量数の小さな同位体は大きな同位体にくらべて強くはじき飛ばされてしまう。これにより、質量数の小さな同位体の検出効率が大きなもののそれに比べて小さくなってしまふ。この効果はICPの状態により変化し、経時変化のみならず、ICPへと導入する試料の濃度や、その化学的な組成によっても影響の度合いが変化してしまう。従って、ICP-MSを利用して同位体比を測定する場合には、基本的に試料の測定結果と同位体比が既知である標準試料の測定結果を比較して、質量差別効果を補正する校正作業を行って同位体比を導出する必要がある。しかし、このように、質量差別効果が導入試料の濃度や化学組成によってしまうため、測定試料の濃度や化学組成を一致させた同位体標準試料を調製しなければならない。

これに対し、ICP-RIMSにおいて、ICPで導入するものは、単原子、即ち中性粒子であり、イオンと異なり空間電荷効果の影響を受けない。そのため、ICP-MSと比較した場合、同位体標準試料の濃度や化学組成の調製がICP-MSよりも容易になると考えられる。また、ICP-RIMSでの試料導入のみを考えた場合、質量差別効果の絶対値はICP-MSよりも小さくなるため、その校正自体も容易になると考えられる。

## 3. 研究の方法

本研究では、ICP-RIMSの原理実証及び系統的な基礎実験を行うためのプロトタイプ装置として、SII社製カスタムICP-MS：SPQ9200eをベースに、質量分析部として飛行時間型質量分析器を組み合わせたシステムを設計・試作した。図2に本実験装置の外観写真と内部構造の模式図を合わせて示す。

ICP-MSと同様に測定試料をArガスとともにトーチ・ICPへと導入、プラズ

マ中で測定試料を分解し、さらに真空容器内へと導入する。導入されたもののうち、ICP中で生成されたイオンについては、測定対象元素以外のイオンを多量に含んでいるため、電場を使って除去し、残った中性粒子に対してパルスの共鳴イオン化レーザーを照射することによって、測定対象元素のみのイオンを生成する。そして導入方向と垂直の方向に電場を使ってイオンを加速し、TOF管内を自由飛行させ、イオン検出器で検出イオンの飛行時間を測定することで、質量分析を行う構造となっている。

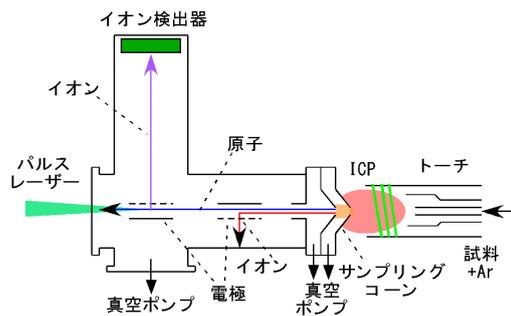
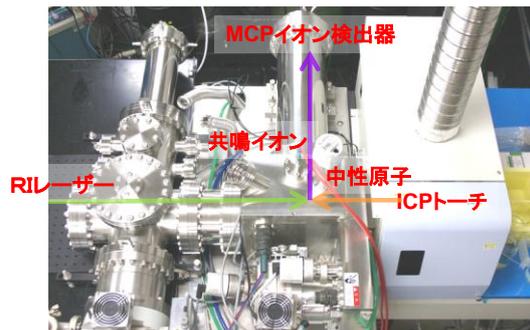


図2. 設計・試作したICP-RIMS基礎実験装置（上：外観写真、下：内部構造模式図）

本実験装置により、ICPより生成されるイオンおよび中性原子の速度分布、レーザー共鳴イオン化および非共鳴イオン化効率などの系統的な実験データを取得した。これらの結果をもとに、ICP-RIMSの基本性能を評価するとともに、実用化に向けた性能改善策およびシステム設計の検討に反映させた。

#### 4. 研究成果

- (1) ICPにより生成されるイオン・中性粒子特性の実験的評価
- (2)

システム設計用の基礎データとして、ICPで生成されるイオンおよび中性原子の速

度分布等の実測を試みた。図3に、測定原理、また、例として図4、5に、各種イオンおよび中性粒子の水分( $H_2O$ )がICPから真空系に導入されたときの初期速度分布の測定結果をそれぞれ示す。なお、ICPのRF出力は700~1200[W]の範囲にある。これらの結果から、イオンの初期運動エネルギーは~3[eV]程度で、超音速分子線的な加速のみの速度は~1350[m/s]と見積もられる一方、中性分子の $H_2O$ の初速度も~1350[m/s]程度を中心に分布していることから、両者はほぼ一致していることが分かった。従って、ICPから放出される各種中性原子は、それらのイオンと同様の初期速度分布を持つとして、システム設計や性能予測に反映させた。

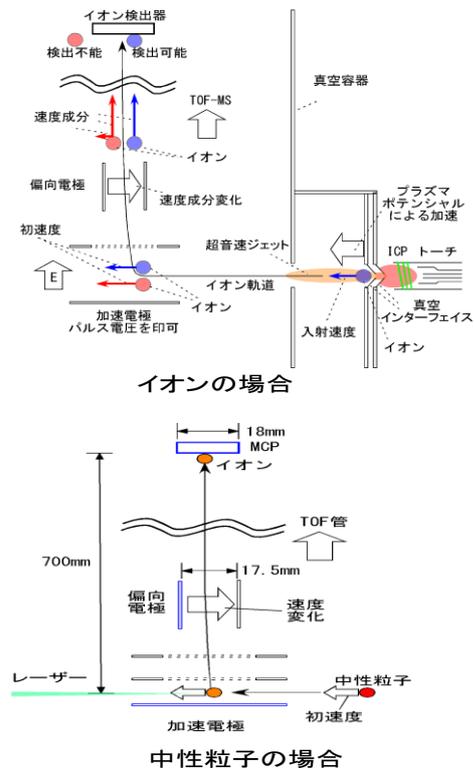


図3. イオンおよび中性粒子の初期速度分布の測定原理

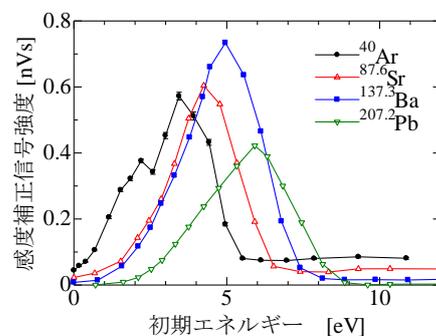


図4. 各種イオンの初期エネルギー分布

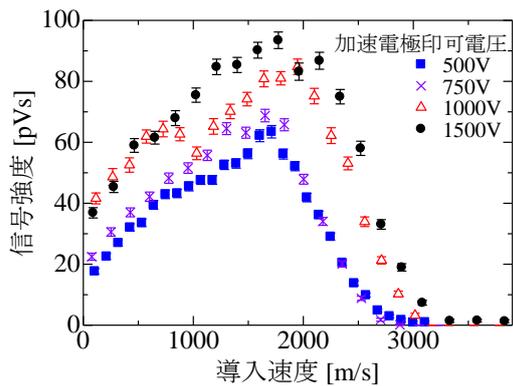


図5. 中性H<sub>2</sub>O分子の初期速度分布

## (2) ICP-RIMSの原理実証

ICP-RIMSの成立性を実証するため、銅硝酸溶液を試料としてICP・真空インターフェースを介して銅原子を装置へ導入し、銅の二光子共鳴吸収波長(463.6nm)のパルス色素レーザーにより共鳴イオン化を行い、飛行時間型質量分析器により質量分析を行った。図6に銅の質量数に対応するイオン信号強度のレーザー波長依存性を示す。銅の共鳴波長においてピークが得られており、共鳴イオン化が確認された。これにより、RIMSの原子源としてICPを用いる本方式の原理実証に世界で初めて成功した。

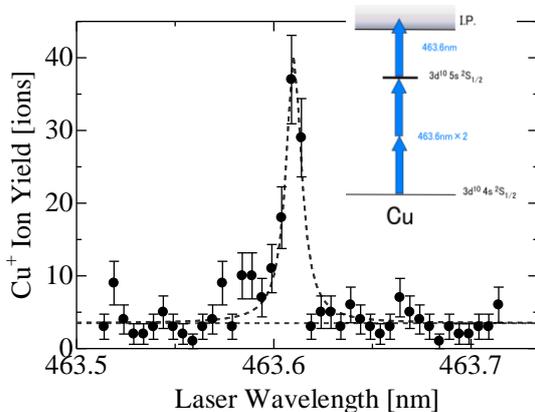


図6. Cuイオン強度のレーザー波長依存性

しかしながら、本実験結果から、このプロトタイプ装置におけるCuの検出限界濃度を見積もると、~300 ppm程度となり、銅の単原子化率も、おおよそ $1 \times 10^{-5}$ と推定された。通常のICP-MSにおける銅のイオン化率は92%程度であることから、真空容器に導入された中性の銅のほぼすべてが単原子ではなく、例えば酸化物などの化合物の状態やクラスターになってしまっていると考

えられる。

## (3) 性能改善策とシステム設計検討

本研究で設計・試作したプロトタイプシステムでは、ICP-RIMSの原理実証に成功したものの、大幅な性能改善が必要である。そこで、本研究で得られた実験的知見に基づき、システム設計の見直しを試みた。

### ① ICPによる原子導入部

プロトタイプシステムは、イオンの導入・測定を目的としたICP-MS装置を改造したものであったため、イオンの導入用に調整されている。そのため、ICP-RIMSには不要なイオン収束用のアインツェルレンズなどが設置されており、その分スキマーコーンとイオン化スポットの距離が遠くなっている。スキマーコーンより導入される原子は、空間的に拡がるため、プロトタイプにおいて、イオンレンズ系を取り除き、スキマーコーンとイオン化スポットの距離を現状の約1/3程度に短縮することにより、試料の導入効率を一桁向上できる。

また、導入された試料の銅は大部分がイオン化され、残りの中性粒子のほとんどが分子やクラスターなどの単原子以外の状態となっているが、これはイオン導入用に調整されているためであり、プラズマ条件、インターフェースの構造、真空度などを最適化することで、単原子導入効率の向上が期待できる。

### ② レーザー共鳴イオン化部

プロトタイプにおいては、スキマーコーンより導入される超音速ジェットとなった試料原子と共鳴イオン化レーザーが対向している。そのため、実験中に共鳴イオン化レーザーを集光するためのレンズ表面にICPで導入された物質が堆積してしまった。ただし、今回、実験的な効率を稼ぐため、導入した溶液は1000ppmもあり、実際の場合の試料濃度はこれよりも低いいため、分析対象元素による蒸着はそれほど問題にならない。一方、測定試料中の主成分のレンズ表面への堆積は、レンズ中心部の透過率低下を招くため、測定中にイオン化スポットにおける光子密度の減少が起こると考えられる。そのため、真空容器内の光学系の定期的なクリーニングが必要になる上に、測定中の信号強度の経時的な変化をもたらすことにつながり測定システムとして好ましくない。従って、共鳴イオン化用レーザーは原子ジェットと対向させる向きではなく、垂直方向に照射する体系にするべきである。

共鳴イオン化過程においては、プロトタイプにて使用した繰り返し率10 Hzの色素レーザー(SCAN MATE OPPO)よりも、大強度で高

繰り返し率なレーザーが存在する。例えば、励起レーザーをエキシマレーザー (LAMBDA PHYSICS 社製 LPX240i) にすることで、レーザー強度は 10 倍、繰り返し率は 400 Hz となる。この場合、現状の光子密度を保ったまま、イオン化スポットのサイズを 10 倍に拡大できるため、信号強度が 10 倍になり、検出感度が 1 桁向上する。

### ③ イオン検出部

プロトタイプシステムではイオン輸送効率は 20% 程度であるが、イオン加速電圧を 4500V に引き上げ、イオン検出器として有効径 40mm の MCP を用いることで、イオン輸送効率はほぼ 100% となり、検出効率を約 5 倍にできる。これにより、信号強度を 1 レーザーショットあたり約 0.1 イオンから 50 イオンに向上できる。ここで、検出イオン数の不確かさが統計的揺らぎにのみ依存するならば、不確かさはその平方根で表される。データ取り込みが 5 Hz (レーザーの繰り返し率 10 Hz) であるが、データ取得を高速化し、繰り返し率 400 Hz のレーザーを用いれば、不確かさをおよそ 1/9 にすることができる。

0.1% の測定精度を達成するために必要な検出イオン数は約  $10^8$  となる。銅の同位体比を考慮すると、1 レーザーショットあたり約 10 イオンの信号が得られると予想されるため、繰り返し率 400 Hz のレーザーを用いるならば、 $3 \times 10^4$  秒 (約 7 時間) の測定時間が必要となる。このため、高精度測定には検出効率をより向上させる必要がある。

ただし、反射型飛行時間質量分析器の使用により、十分に加速電圧の広がりキャンセルすることができれば、各同位体イオンの到達時間の広がりにはレーザーのパルス時間の半値幅を 15 ns (LAMBDA PHYSICS 製 LPX240i) とした場合、取得すべき時間幅が 1/25 (銅の天然同位体が 2 種類であるため) になるため不確かさが統計的揺らぎに従うとすれば S/N は現在の 5 倍になる。さらに、イオン検出器が現在 2 段の MCP を用いているが 3 段の MCP はおよそ 1 桁増倍度が高いため、これを使用することで、信号強度が 1 桁増加するため、S/N 比を 1 桁改善することができる。

以上の改善策を施すと、現在のプロトタイプシステムに対し、

- ・ イオン化スポット～スキーマーコーン距離の短縮により～1/10
- ・ レーザー強度の増加によるイオン化スポット拡大により～1/10
- ・ 加速電圧の引き上げとイオン検出器の拡大により～1/5
- ・ 増倍度が大きい MCP の使用により～1/10

- ・ 質量分解能の向上による S/N 比の改善により～1/5
  - ・ データ取得速度の向上により～1/9
- の内訳より、少なくとも  $\sim 2 \times 10^5$  倍の検出感度の向上が期待できると考えられる。

本研究成果の総括として、ICP-RIMS の設計検討に必要な ICP から引き出されるイオン・中性原子分子の系統的な基礎実験データの取得およびシステム設計に重要な多くの知見を得ることができた。

また、試料元素として ICP に導入された Cu に対し、2 光子共鳴励起・イオン化過程に基づく ICP-RIMS の原理実証に成功し、本手法の性能予測とともに技術課題を明らかにした。

今後、ICP-RIMS の総合的なシミュレーション計算によって、レーザー共鳴イオン化から TOF 質量分析へのプロセスのより詳細な解明、およびこれらの知見をもとにした最適化を図ることで、本分析システムの技術課題を克服し、実用化を目指したい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① K. Watanabe, Y. Higuchi, H. Tomita, J. Kawarabayashi, A. Uritani, and T. Iguchi, Conceptual Study on New Isotope Analysis Technique with Resonance Ionization Mass Spectrometry Using Inductively Coupled Plasma as an Atomic Source (ICP-RIMS), AIP Conf. Proc. 1104, 108-113 (2009), 査読有
- ② Y. Higuchi, K. Watanabe, H. Tomita, J. Kawarabayashi, and T. Iguchi, Study on Mass Discrimination Effect of Resonance Ionization Mass Spectrometry Using an Inductively Coupled Plasma as an Atomic Source (ICP-RIMS), AIP Conf. Proc. 1104, 179-184 (2009), 査読有
- ③ Y. Higuchi, K. Watanabe, T. Hasegawa, H. Tomita, J. Kawarabayashi, T. Iguchi, Resonance Ionization Mass Spectrometry using Inductively Coupled Plasma as an Atom Source, J. Nucl. Sci. Technol. Supplement 5, 93-96 (2008), 査読有
- ④ K. Watanabe, Y. Higuchi, J. Kawarabayashi

i, and T. Iguchi, Development of the isotope analysis technique for inorganic trace elements using laser ablation assisted resonance, J. Nucl. Sci. Technol. Vol.43, No.4, 325-329 (2006), 査読有

- ⑤ Y. Higuchi, K. Watanabe, J. Kawarabayashi and T. Iguchi, Development of Trace Isotope Analysis Using Resonance Ionization Mass Spectrometry Based on Isotope Selection with Doppler Shift of Laser Ablated Atoms, J. Nucl. Sci. Technol. Vol.43, No.4, 334-338 (2006), 査読有

〔学会発表〕(計 10件)

- ① 樋口雄紀、富田英生、河原林順、渡辺賢二、井口哲夫、誘導結合プラズマの原子源としての特性と共鳴イオン化質量分析への適用検討、2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会 30p-ZC-4、2009年3月30日、筑波大学
- ② 樋口雄紀、渡辺賢一、富田英生、河原林順、井口哲夫、誘導結合プラズマを原子源とした共鳴イオン化質量分析における質量差別効果の検討、2008年度質量分析学会同位体比部会 P-34s、2008年11月5日、愛知県民の森(モリトピア愛知)
- ③ 渡辺賢一、樋口雄紀、富田英生、河原林順、瓜谷章、井口哲夫、誘導結合プラズマ-共鳴イオン化質量分析法(ICP-RIMS)の概念検討、2008年度質量分析学会同位体比部会 P-35、2008年11月5日、愛知県民の森(モリトピア愛知)
- ④ K. Watanabe, Y. Higuchi, H. Tomita, J. Kawarabayashi, A. Uritani, and T. Iguchi, Conceptual Study on New Isotope Analysis Technique with Resonance Ionization Mass Spectrometry Using Inductively Coupled Plasma as an Atomic Source (ICP-RIMS), The 4th International Conference on Laser Probing, Oct.9, 2008, Nagoya Univ.
- ⑤ Y. Higuchi, K. Watanabe, H. Tomita, J. Kawarabayashi, and T. Iguchi, Study on Mass Discrimination Effect of Resonance Ionization Mass Spectrometry Using an Inductively Coupled Plasma as an Atomic Source (ICP-RIMS), The 4th International Conference on Laser Probing, Oct.9,

2008, Nagoya Univ.

- ⑥ 樋口雄紀、渡辺賢一、富田英生、河原林順、井口哲夫、誘導結合プラズマを原子源とした共鳴イオン化質量分析法の開発、第55回応用物理学関係連合講演 30p-NE-6、2008年3月30日、日本大学
- ⑦ 樋口雄紀、渡辺賢一、長谷川拓也、富田英生、河原林順、井口哲夫、誘導結合プラズマを原子源とした共鳴イオン化質量分析法の基礎研究、第6回同位体科学研究会 P7、2008年3月4日、名古屋大学
- ⑧ 樋口雄紀、渡辺賢一、富田英生、河原林順、井口哲夫、誘導結合プラズマ・共鳴イオン化質量分析法の開発基礎研究、質量分析学会同位体比部会 P32、2007年10月5日(定山溪グランドホテル瑞苑、)
- ⑨ Y. HIGUCHI, K. WATANABE, T. HASEGAWA, H. TOMITA, J. KAWARABAYASHI, T. IGUCHI, Study on Resonance Ionization Mass Spectrometry Pre-excited by Inductively Coupled Plasma, 3rd Int. Symp. on Isotope Science and Engineering from Basics to Applications (ISE2007)P13, Sep. 19. 2007, Nagoya Univ.
- ⑩ 樋口雄紀、渡辺賢一、河原林順、井口哲夫、誘導結合プラズマ共鳴イオン化質量分析法の基礎研究、日本原子力学会2007年秋の大会、B45、2007年9月28日、北九州国際会議場

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井口 哲夫 (IGUCHI TETSUO)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60134483

### (2) 研究分担者

河原林 順 (KAWARABAYASHI JYUN)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：80283414  
渡辺 賢一 (WATANABE KEN-ICHI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30324461

### (3) 研究協力者

伊藤 哲雅 (ITOH TETSUMASA)  
セイコーインスツルメンツ(株)・技術本部・  
副本部長、工学博士