

水素セルガスによるヒ素とセレンに対する REE²⁺ のオーバーラップの分離

Agilent シングル四重極 ICP-MS による
REE マトリックス中の As と Se の正確な分析

はじめに

ICP-MS は、環境、食品、生体から地質、核、半導体までの多種多様なサンプルに含まれる、幅広い微量元素や高濃度元素の迅速な多元素分析に適した手法です。ICP-MS が広く導入されている理由の 1 つとして、As、Cd、Hg、Pb などの重要元素の検出下限が非常に低いという点が挙げられます。これらの元素は、Fe、Mn、Cu、Zn、Se などのその他の必須元素および栄養素元素とともに、ルーチン分析ラボにおいて広く規制およびモニタリングされています。ICP-MS ではヘリウムコリジョンセルモードによって、一般的なサンプルに低濃度で含まれるこれらの元素をすべて測定できます。通常これらの分析結果において、スペクトルオーバーラップによる重大なエラーが発生することはありません（1～3）。

近年は分析要件が変化して規制対象の制限値が小さくなり、一般的な分析対象により多くの元素が追加されています。新たなモニタリング対象の汚染物質として特に重要なのが、工業プロセスや製品用に採掘量が増えている一連の「微量元素汚染物質」（Technology Critical Elements : TCE）です。TCE の重要なサブグループは希土類元素（REE）です。REE は工業原料、触媒、家電、医薬品などの製品に使用されます。REE ベースの製品としては、磁石、研磨剤、タッチスクリーン、光ファイバ、一部の充電式バッテリー、排ガス触媒、MRI 造影剤などがあります。REE は広く抽出され流通されるようになっているため、廃棄物、環境、食品中の REE 濃度のモニタリングが必要です。シングル四重極 ICP-MS では REE を ppt レベルで検出できるため、通常はこれらの元素を既存の測定対象元素群に追加できます。

ただしサンプルの種類によっては、他の分析対象物に干渉しうほど高濃度の REE が含まれる場合があります。これらの干渉のうちで最もわかりやすい例の一つが、二価 REE イオン (REE^{2+}) によるオーバーラップです。二価 (M^{2+}) イオンは、原子が ICP イオン源で通常の 1 つの電子 (M^+) ではなく 2 つの電子を失うと形成されます。大半の元素は、アルゴンプラズマ内でわずかな量の M^{2+} イオンを形成しますが、REE などの一部の元素は、わずかな割合で REE^{2+} イオンを形成します。四重極はイオンの質量電荷比 (m/z) に基づいてイオンを分離するため、二価イオンは実際の半分の質量として出現し、他の成分にオーバーラップする可能性があります。例えば、 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ と $^{150}\text{Sm}^{2+}$ は m/z 75 で一価ヒ素 (As^+) にオーバーラップし、 $^{156}\text{Gd}^{2+}$ と $^{156}\text{Dy}^{2+}$ は m/z 78 で一価セレン (Se^+) にオーバーラップします。

ICP-MS で一般的なスペクトル干渉を制御する標準的な方法は、コリジョン/リアクションセル (CRC) とヘリウム (He) セルガスおよび運動エネルギー弁別 (KED) を使用することです。He KED によって多原子イオン干渉を効果的に制御できるため、一般的なサンプルの種類に含まれるすべてのターゲット成分を正確に分析できます。ただし He モードだけでは M^{2+} のオーバーラップに対して効果がないため、 REE^{2+} のオーバーラップに対応するための代替方法が開発されてきました。例えば Agilent ICP-MS システムで使用可能なハーフマス補正機能などです (4)。大半のサンプルでは、He モードとハーフマス補正で多原子イオンと REE^{2+} の干渉を大幅に減らし、必要な濃度で微量な As や Se を正確に分析できます。ただしサンプルの種類によっては、例えば工業プロセスによって REE 濃度が高くなった場合は、 REE^{2+} の As や Se へのオーバーラップを分離するための代替アプローチが必要となります。このような場合は、 H_2 セルガスによって REE^{2+} の寄与を効果的に削減し、低濃度の As や Se を正確に測定できます。

この技術概要では、Agilent 7900 ICP-MS と H_2 セルガスおよび REE^{2+} 補正を用いて、ppm レベルの REE マトリックスで低濃度の As と Se を正確に測定するメソッドについて説明します。

As と Se へのスペクトル干渉の分離

ICP-MS 分析において As と Se に影響を与える可能性があるスペクトル干渉を分離するには、使用できる装置の種類によって数種類の方法を適用できます。最適なアプローチは、測定対象の As と Se の濃度、およびスペクトルオーバーラップの考えうる原因 (すなわちサンプルマトリックスの組成) によって異なります。

1. He KED モード

シングル四重極 ICP-MS による As (m/z 75) の分析は、一般的なマトリックス元素から形成される多原子イオンのオーバーラップの影響を受ける可能性があります。一般的な干渉としては ArCl 、 CaCl 、および ArSH と Cl_2H などにも僅かに存在します。セレンは通常、質量 78 で 2 番目に多い同位体で測定されます。ここでの主なスペクトルオーバーラップは Ar_2 からのものです。Agilent ICP-MS の標準動作モードは He KED モードです。このモードでは最適化した ORS^4 セルと Agilent シールドトーチシステムによるイオンエネルギーの適切な制御を組み合わせ使用します。この構成では、He モードですべての一般的な多原子オーバーラップをうまく分離でき、大半のサンプルの As および Se の微量分析において信頼性の高い結果が得られます。ただし、He KED モードだけでは REE^{2+} のオーバーラップをうまく分離することはできません。

2. He KED モードと REE^{2+} 補正

比較的にまれなケースではありますが、土壌や工場資材などのサンプルの種類に高濃度の REE が含まれており、As や Se に対して二価イオンが顕著にオーバーラップする場合があります。REE は第二イオン化ポテンシャルが低いため、プラズマ中で比較的高濃度 (最大で数 %) の二価イオンを形成します。これらの M^{2+} イオンは、四重極マスフィルタを用いて測定すると実際の半分の質量で出現するため、As や Se の一価イオンとオーバーラップする可能性があります。サンプル中の As や Se の濃度が干渉する REE よりずっと低い場合は、 REE^{2+} イオンによる信号が As や Se の測定精度に影響する可能性があります。

He モードだけでは REE^{2+} イオンを分離できません。ただしこのような一般的でないサンプルタイプの場合、Agilent シングル四重極 ICP-MS では自動ハーフマス (ナローピーク) モードと REE^{2+} 補正を使用して、 REE^{2+} の寄与を補正できます。このモードでは、REE の濃度が高い一般的なサンプルで As と Se を正確に分析できます (4)。

3. 水素 (H_2) セルガス – 本文献にて説明

サンプルの種類によっては、REE の濃度が干渉される成分の濃度よりも桁違いに高い場合があります。このような濃度では、As と Se に対する REE^{2+} のオーバーラップを、He モードやハーフマス補正の機能で分離することはできません。シングル四重極 ICP-MS では、代わりにオプションのセルガスである H_2 を使用して分析することができます。 H_2 セルガスは He とコリジョン特性が異なるため、 REE^{2+} のオーバーラップをより効果的に分離できます (5)。

4. トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) と酸素 (O_2) セルガスおよびマスシフト

ラボに ICP-QQQ があれば、他のリアクションガスメソッドとタンデム質量分析計 (MS/MS) を用いた高度なソリューションによって、非常に要求の厳しいアプリケーションで二価イオンのオーバーラップを分離することができます。ICP-QQQ は、マトリックスレベルが非常に高く成分濃度が非常に低い REE 酸化物材料に含まれる微量の As や Se の分析などにも適しています (6)。できるだけ高い精度と確度が求められるその他の測定としては、計量ラボの参照メソッドや参照物質の認定などがあります。

M^{2+} イオンと He および H_2 セルガスの相互作用

最適なセル構成では、He コリジョンモードと KED を組み合わせると、一般的な多原子イオン干渉を制御するための一貫性が高く使いやすい効果的なソリューションとなります。KED では、多原子イオンと分析対象イオンの断面積の違いによる衝突率の違いを利用しています。ICP-MS を通過するすべてのイオンの速度は、(プラズマ中での熱膨張により) ほぼ同じです。このため、イオンの運動エネルギー (KE) はその質量に比例します ($KE = mv^2$)。ORS⁴ セルが He セルガスによって加圧されると、セルを通過するすべてのイオンが He 原子と複数回衝突し、衝突のたびに KE が失われます。多原子イオンとオーバーラップする分析対象イオンの質量は同じです。このため、セルに入るとき初期 KE は同じです。ただし、多原子 (分子) イオンのほうがイオン断面積が大きいので、分析対象イオンよりもセルガス原子との衝突頻度が高くなり、失われるエネルギーが大きくなります。セルの出口では、KED バイアスの正電圧によって、KE が低い (多原子) イオンは四重極マスフィルタに入れません。KE が高い (分析対象) イオンは通過できます。

ヘリウムは非反応性の単原子ガスであり、イオンと He 原子の衝突が発生する可能性は、主にイオン半径 (衝突断面積) によって決まります。ただし、 M^{2+} イオンは多原子イオンではなく、その実際の質量は四重極質量スペクトルで出現する見かけの質量 (m/z) の 2 倍です。REE²⁺ イオンのオーバーラップの例を見ると、 $^{150}Nd^{2+}$ は m/z 75 で出現します。これは一価 $^{75}As^+$ と同じです。ただし、 $^{150}Nd^{2+}$ の実際の質量は $^{75}As^+$ の 2 倍であるため、 Nd^{2+} は As^+ と比べて初期 KE がずっと高く、衝突ごとに失われる運動エネルギーは少なくなります。このため、He を充填したセルを通過するときの Nd^{2+} の総エネルギー損失は、 As^+ よりも小さくなります。この結果、KED を用いて Nd^{2+} を効果的に除去することはできません。

He を充填したセルにおける As^+ 、 $ArCl^+$ 、および Nd^{2+} の相対エネルギー損失については、図 1a をご覧ください。図のとおり、 Nd^{2+} が失うエネルギーは、KED バイアス電圧 (横の点線) によって除外されるには不十分です。また、図 1a に含まれる $ArCl^+$ 多原子イオンのエネルギー損失のプロットから、KED バイアス電圧の遮断により As と $ArCl$ を効果的に弁別できることがわかります。

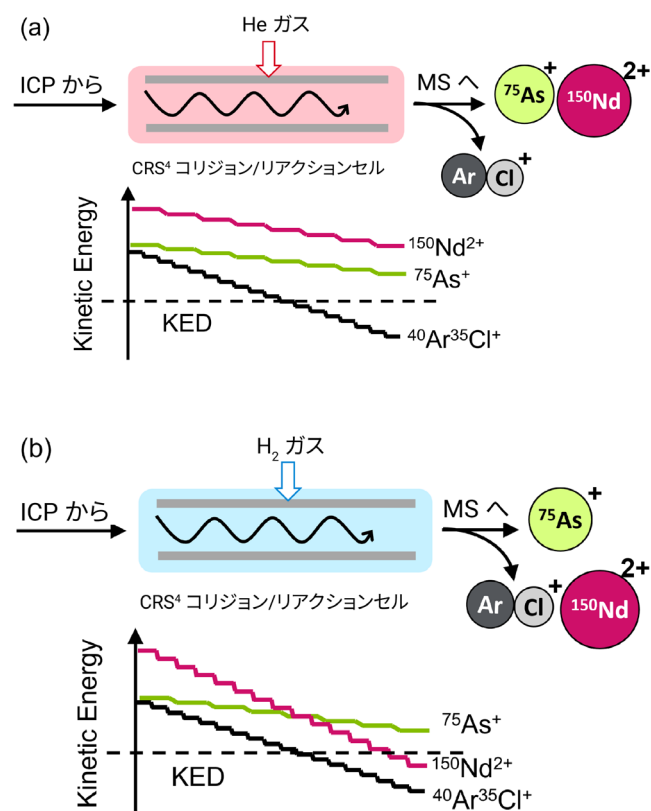


図 1. As^+ 、 $ArCl^+$ 、 Nd^{2+} と (a) He および (b) H_2 セルガスの衝突によるエネルギー損失

H₂ は He とは異なり、反応性分子ガスです。このため、イオンの H₂ との衝突断面積は、イオン半径だけでなく、H₂ との電氣的相互作用によっても決まります。イオンが H₂ セルガス分子に近づくと、双極子（電荷再分配）が H₂ 分子内で誘起されます。図 2 のように、この双極子により、イオンと H₂ 分子の間に、長距離引力を含む引力が生まれます。Nd²⁺ は二価であるため、H₂ によって、As⁺ などの一価イオンより強い双極子を誘起します。この強い双極子によって、Nd²⁺ の H₂ との有効な衝突断面積が大きくなります。この結果、セルを通過する Nd²⁺ イオンの衝突率が上がり、エネルギー損失が大きくなります。KE の損失が大きくなることで、Nd²⁺ イオンおよび ArCl⁺ 多原子イオンを、セル出口で（KE の高い）As⁺ イオンから弁別できます（図 1b）。その他の REE²⁺ イオン、例えば Sm²⁺、Gd²⁺、および Dy²⁺ など、H₂ セルガスにより多くの KE を失います。このため同じ H₂ KED 条件を用いて、As⁺ や Se⁺ に対する複数の REE²⁺ 干渉を分離できます。

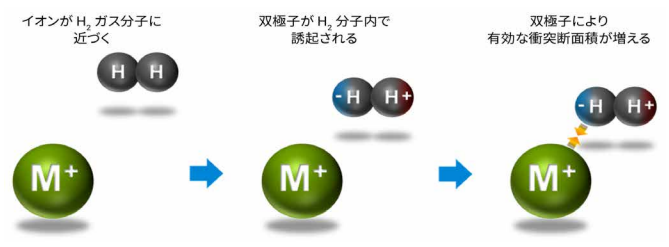


図 2. H₂ セルガス分子で誘起された双極子による、有効な衝突断面積の増加を示した図

実験方法

ppm レベルの REE マトリックス中の微量 As と Se を、H₂ KED モードで測定

H₂ KED モードでの REE²⁺ 干渉の分離を評価するため、(Nd、Sm、Gd、Dy がそれぞれ 1 ppm 含まれる) REE 混合標準液中の As と Se を、7900 ICP-MS を用いて測定しました。比較のため、ノーガスモードと He モード（ハーフマス補正）を用いて同じ測定を行いました。3 つのモードの動作条件を表 1 に示します。⁷⁵As と ⁷⁸Se に対する REE²⁺ 干渉のレベルを H₂ モードで測定し、ノーガスモードと He KED モードでのレベルと比較しました。

表 1. Agilent 7900 ICP-MS のチューニング条件

	ノーガス	He KED*	H ₂ KED*
ICP-MS の構成	x-レンズ、オプションの H ₂ セルガスライン		
プラズマ条件	汎用		
セルガス流量 (mL/min)	0	4.3	3
オクタポールバイアス (V)	-8	-18	-6
四重極バイアス (V)	-3	-13	-1
KED (V)	5	5	5

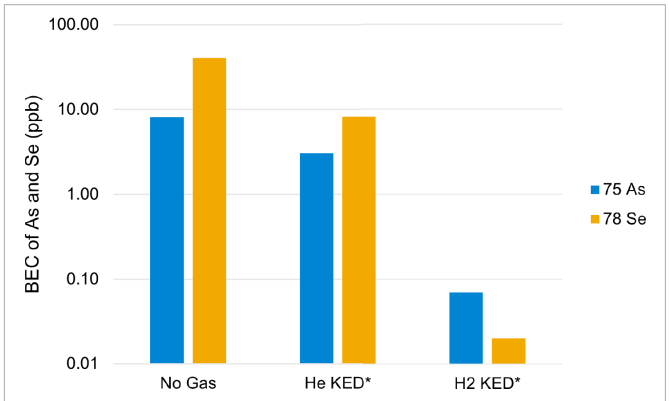
*ハーフマス補正を適用

結果と考察

バックグラウンド相当濃度

前の実験から、He モードとハーフマス補正を使用することで REE²⁺ の寄与が十分に低下し、ppb レベルの REE が存在しても As と Se を正確に測定できることがわかりました（4）。ただし図 3 のとおり、He モードとハーフマス補正では、ppm レベルの REE マトリックスから二価イオンの寄与を完全になくすことはできません。また図 3 から、最適化した新しい H₂ KED モードでは、ppm レベルの REE マトリックスでのバックグラウンド相当濃度（BEC）が、He KED よりずっと低いこともわかります。前に説明したとおり、イオン分子と H₂ セルガスの相互作用のメカニズムによって REE²⁺ イオンの KE が優先的に失われるため、KED によって効果的に除去できます。

⁷⁸Se の BEC は、H₂ KED モードではより大幅に低下します。⁷⁸Se、³⁸Ar⁴⁰Ar⁺ に対する主な干渉はプロトン移動により H₂ セルガスと反応し、⁷⁸Se の質量は基本的に干渉の影響を受けないままとなります。この効率的な反応プロセスにより、H₂ モードでの Se の BEC は He モードで得られたものより 2 桁低くなります。



*ハーフマス補正を適用

図 3. 1 ppm の Nd、Sm、Gd、Dy が存在する場合の As と Se のバックグラウンド相当濃度（BEC）。縦軸にはログスケールを使用

添加回収率

1 ppm の REE 混合液に 1 ppb の As と Se を添加して、回収率を調査しました。表 2 のとおり、H₂ KED とハーフマス補正を使用して添加回収率の結果を取得しました。1 ppm の REE マトリックス中の 1 ppb の As と Se の回収率は、100 ± 2 % となりました。また表 2 では、最適化した H₂ セルガスモードと KED を、表 1 の条件で使用した場合の結果を示しています。最適化した He セルガスモードでの結果と比べて、As と Se の BEC が約 100 分の 1 に低下していることがわかります。

H₂ モードでの性能向上の理由の 1 つに、オクタポールおよび四重極の負バイアス電圧の使用が少ない点が挙げられます。負バイアス電圧が低いと、イオンがセルを通過するときの速度が低下します。速度が遅いイオンはより多くの H₂ セルガス分子と相互作用するため、衝突回数が増えて M²⁺ イオンと M⁺ イオンが弁別されやすくなります。H₂ KED モードとハーフマス補正を使用することで REE²⁺ イオンのオーバーラップが減ったため、1 ppm の REE マトリックス中の As の BEC が実質的に 0.07 ppb に低下しました。Se については、Ar ダイマーオーバーラップを除去するための H₂ 反応と H₂ KED をハーフマス補正と組み合わせることで、REE²⁺ のオーバーラップを分離し、BEC を 0.02 ppb に下げることができました。

As と Se の低い BEC と優れた回収率を達成できたことで、H₂ セルガスモードを用いた 7900 ICP-MS にて REE²⁺ の干渉を制御する新しいメソッドの有効性が確認されました。

表 2. REE の添加試験。ノーガス、最適化した He、最適化した H₂ のコリジョンモードで比較。

サンプル	ノーガス		He KED*		H ₂ KED*	
	As (ppb)	Se (ppb)	As (ppb)	Se (ppb)	As (ppb)	Se (ppb)
0 ppb の As と Se + 1000 ppb の REE	8.08	40.3	3.05	8.22	0.07	0.02
1 ppb の As と Se	1.11	< DL [†]	1.09	1.03	1.02	0.99
1 ppb の As と Se + 1000 ppb の REE	9.38	43.1	4.05	10.4	1.02	0.98

[†] ノーガスモードでの Se のバックグラウンドと DL は、Ar 二重体の干渉により高くなっています。
*ハーフマス補正を適用

結論

シングル四重極 ICP-MS と He セルガスおよび KED の組み合わせは、大半の一般的な ICP-MS アプリケーションに使用することができます。しかし、サンプルマトリックス元素と成分の組み合わせによっては、He KED メソッドでは分離しにくいスペクトルオーバーラップが発生する可能性があります。Agilent 8900 ICP-QQQ などのトリプル四重極 ICP-MS を使用するという方法もありますが、すべてのラボがこれらの装置を備えているわけではありません。このため、シングル四重極 ICP-MS のメソッドを用いて、要件が厳しく特殊なアプリケーションの性能を向上させる必要があります。

今回の実験では、高濃度の REE、Nd、Sm、Gd、および Dy が含まれるサンプル中の As と Se を分析するための代替方法について調査しました。これらのマトリックス元素は、As と Se に対する二価イオン干渉の原因となる場合があります。標準の He モードとハーフマス補正を使用することで、一般的な濃度（最大数 ppb）の REE が含まれるサンプル中の As と Se を正確に分析できます。しかし、H₂ セルガスと KED およびハーフマス補正を組み合わせることで、REE²⁺ の干渉をより大幅に減らし、REE 濃度が最大 ppm レベルであっても As と Se を測定できます。

今回のデータから、厳しい要件かつ特殊なアプリケーションにおいても、Agilent 7900 ICP-MS が高い性能と柔軟性を発揮することがわかります。H₂ ガスと KED およびハーフマス補正の組み合わせによって、1 ppm の REE 混合液から二価イオン干渉を分離することができました。H₂ KED メソッドによって 0.1 ppb 以下の BEC を達成し、REE マトリックスで 1 桁 ppb レベルの As と Se を正確に分析できました。またこのメソッドを使用して、Ca に対する Sr²⁺ の干渉と Zn に対する Ba²⁺ のオーバーラップを分離することもできます。

詳細情報

今回の実験で使用した二価イオン補正手法には、次の製品が必要です。

- Agilent 7850 ICP-MS または Agilent 7900 ICP-MS とオプションの H₂ セルガスライン
- 7850 または 7900 用 Agilent ICP-MS MassHunter、バージョン 5.1 以降

参考文献

1. Jenny Nelson, Elaine Hasty, Leanne Anderson, Macy Harris, US FDA EAM 4.7 ICP-MS メソッドに従った 食品中の元素測定, Agilent publication, [5994-2839JAJP](#)
2. Tetsuo Kubota, ICP-MS とディスクリートサンプリングによる土壌のルーチン分析, Agilent publication, [5994-2933JAJP](#)
3. E. McCurdy and G. Woods, *J. Anal.At.Spectrom.*, **2004**, 19, 607-615, <https://doi.org/10.1039/B312250F>
4. Tetsuo Kubota, Agilent ICP-MS MassHunter による二価イオン干渉補正の簡素化, Agilent publication, [5994-1435JAJP](#)
5. Naoki Sugiyama, Attenuation of doubly charged ion interferences on arsenic and selenium by ICP-MS under low kinetic energy collision cell conditions with hydrogen cell gas, *J. Anal.At.Spectrom.*, **2021**, 36, 294–302, <https://doi.org/10.1039/D0JA00301H>
6. Naoki Sugiyama, Solving Doubly Charged Ion Interferences using an Agilent 8900 ICP-QQ, Agilent publication, [5994-1155EN](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2021
Printed in Japan, October 6, 2021
5994-4071JAJP
DE44434.1547453704