

# Agilent オクタポールリアクションシステムとヘリウムコリジョンモードを使用した ICP-MS でのスペクトル干渉の一斉除去アプリケーション

金属分析

## 著者

Ed McCurdy, Glenn Woods and Don Potter  
Agilent Technologies  
Lakeside Business Park  
Cheadle Royal, Cheshire  
UK

## 要旨

多くのルーチンの分析機関は、ICP-MS が多元素同時分析装置として操作が簡単なため、金属分析のための主要技術として採用してきた。しかしながら、マトリクスによる固有の干渉の除去性能が高いにもかかわらず、コリジョン/リアクションセル (CRC) ICP-MS は、どちらかといえば、他の多元素同時分析装置の代役として考えられている。このレポートは、Agilent 7500ce ICP-MS を用い、困難とされてきた複雑なサンプルマトリクスでの測定対象元素への干渉を He コリジョンガスの 1 条件だけで効果的に除去できることを述べる。

## はじめに

ICP-MS は非常に強力な多元素同時分析技術であるが、いくつかの特有のスペクトル干渉の影響を受け、複雑で幅広い種類のサンプルを分析する場合には、特に解決が難しくなることがある。ICP-MS の干渉の大部分は、測定対象元素と同じ質量数の分子 (または多原子) イオンの重なりにより生じる。一般的に報告される干渉は、大まかに次の 2 グループに分けられる:<sup>40</sup>Ar、<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O、および <sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar などのプラズマおよび水溶液に起因する干渉と、<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O、および <sup>32</sup>S<sup>34</sup>S などのサンプルマトリク

ス成分に起因する干渉である。プラズマに起因する多原子イオンは、サンプルマトリクスに関係なく予測可能であり、ある程度一定であるが、サンプルマトリクスに起因する多原子イオンは、サンプルマトリクス成分およびそれらの相対濃度に伴って変化するため、予測が難しい。

最近の CRC 技術の進歩により、特定サンプルマトリクスにおいて、困難あるいは不可能と考えられていた濃度レベルの分析が劇的に改善された。CRC ICP-MS では、通常、セルは干渉イオンと反応する反応ガスを導入する (リアクションモードと言われる)。ガスおよび干渉により、いくつかの異なるプロセスのひとつで干渉が除去される。しかしながら実際の“リアクションモードのみ”の CRC システムの限界は、反応性の高いガスおよび固有の測定条件を使用して、1 つの分析元素について 1 つの干渉イオンを除去することである。H<sub>2</sub> などのシンプルなものあるいは反応性の低いセルガスを使用する装置もあるが、除去が難しいマトリクスに起因する干渉イオンとの反応が遅いか、全く反応しないため、その使用は主にプラズマに起因する干渉イオンに限定される。

## ヘリウム(He)コリジョンモード

Agilent オクタポールリアクションシステム (ORS) の開発では、CRC の新しくさらに強力なヘリウムモード (ヘリウムコリジョンモード) を採用した。このモードは反応ガスとの相対的な反応性で多原子イオンを除去するのではなく、不活性ガスを衝突ガスとして使用し、すべての多原子イオンをその大きさの違いで除去する。すべての多原子イオンは同じ質量の分析対象元素イオンより衝突断面積が大きいので、セルガス (衝突ガス) とより多く衝突し (コリジョン)、セル内でより多くのエネルギー



Agilent Technologies

を失う。セル出口に到達すると、衝突断面積の大きな多原子イオンは、分析対象元素イオンに比べて非常に低いイオンエネルギー（He ガスとの衝突により）となる。そのため出口の電圧を調整して多原子イオンがセルから通り抜けず、エネルギーの高い分析対象元素イオンだけが検出器へ達するようにする。この分離プロセスは運動エネルギーディスクリミネーション（Kinetic Energy Discrimination, KED）として知られ、このシンプルで極めて効果的な方法により、リアクションモードでの多くの分析上重要な利点がある。

ヘリウムコリジョンモード（ヘリウムモード）の利点:

- リアクションガスとは反対に、He は不活性でサンプルマトリックスと反応しないため、セル内で新たな干渉イオンを形成しない
- He は不活性なため、分析対象元素のイオンまたは内部標準元素のイオンと信号をロスするような反応を起こさない
- すべての干渉（プラズマ起因およびマトリックス起因）を除去、減衰させるため、多元素同時スクリーニングまたは半定量分析が可能である
- ヘリウムモードは干渉に固有ではないため、複数の干渉イオンを同時に、分析対象元素イオン（または異なる分析対象イオン）から除去できる[9、10]
- 反応ガスを用いた場合に必要、分析対象元素およびマトリックスに依存するメソッド作成とは対照的に、干渉除去のいずれのリアクションモードに対しても、サンプルマトリックスの事前の情報が不要であり、メソッド開発も必要ではない
- すべてのサンプル、すべてのマトリックスにヘリウムモード（コリジョン）が適応でき、すべてのアプリケーションに同じ設定（ガス流量）を適用できる
- セル電圧の最適化が不要
- 干渉補正式が不要

#### なぜ、その他の CRC-ICP-MS はヘリウムモード（コリジョン）が使用できないのか？

ヘリウムモードを正しく機能させるには、KED による分析対象元素と干渉イオンの効率的な分離が必要で、次の2つの条件が必要である:まず、セルに入る全てのイオンのエネルギー分布を狭く制御する必要がある。Agilent の ShieldTorch インタフェースにより、1 eV という非常に狭いエネルギー分布が保証される: 機構的に接地されたシールドプレートは、プラズマを接地した電氣的に等価なデザイン（平衡、センタータップ、または二重のコイルなど）と比較して、初期イオンエネルギーを正しく

制御できる。次に、セル出口において分析対象元素と多原子イオンを区別するために、セル内で十分に衝突させる必要がある。Agilent の ORS では、オクタポールイオンガイドを使用してこのことが達成され、ICP-MS ではオクタポールセルによってのみ可能である。オクタポールセルには、次の2つの重要な利点がある:

- オクタポールの内径が小さい。結果として、セル入口および出口開口径は小さく、そのためセルはクアドロポール（四重極）またはヘキサポール（六重極）セルと比較して相対的に高い圧力で動作でき、イオン/ガスの衝突頻度が増す。
- オクタポールは、ヘキサポールおよびクアドロポールイオンガイドより良い集束効率も持つ。イオンビームは密接に集束され、これにより高い操作圧力での良いイオン透過効率および高い感度が得られる。

ShieldTorch インタフェースとオクタポールセルの組み合わせは Agilent ORS のみなので、Agilent ORS だけがヘリウムモード（コリジョン）を効果的に使用できる。

#### ヘリウムモード（コリジョン）のテスト-最悪事態の想定

合成サンプルマトリックスを調製し、一般的な分析対象元素の質量範囲の全域での複数の重なり合った多原子イオン干渉により、ヘリウムモード（コリジョン）による除去性能を評価した。複雑な天然サンプルマトリックスを模擬実験するために、1% HNO<sub>3</sub>、1% HCl と 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（すべての UpA UltraPure 試液、英国ケンブリッジの Romil 社製）、1% ブタン-1-オール（SpS Super Purity、英国ケンブリッジの Romil 社製）、および Na と Ca をそれぞれ 100 mg/L (ppm)（両方とも Spex CertiPrep Assurance 単元素標準 10,000 mg/L から調製）を含む標準溶液を調製した。表 1 に、このサンプルマトリックス試料の測定時に検出される可能性のある多原子イオンを要約した。実際には 50 ~ 80 amu のすべての元素が複数の干渉の影響を受けることがわかる。複雑なサンプルマトリックスにより複数の干渉が影響する状況では干渉補正式等による数学的補正の信頼性は低く、従来型の ICP-MS にとって、これらの元素を正確に定量することは極めて困難である。なぜ複雑なサンプルの多元素分析に対してリアクションセルが不適切なのか、その理由は 1 つの反応ガスですべての多原子イオンの範囲に対して有効なガスが無い、また、それぞれいずれの反応ガスも異なる反応性を持っているためである。しかしながら、表 1 に示したすべての干渉は多原子イオンで、そのため 1 つのヘリウムモード（コリジョン）を使用し効果的に減衰できる。複数の干渉を除去するヘリウム

モード（コリジョン）の能力を検討するために、2組のスペクトルを測定した。1組はガスなしモード、もう1組はセルにヘリウムを導入して測定した。干渉補正のようなデータ補正またはバックグラウンド減算は適用していない。最後に、マトリックスサンプルに5ppbの標準液をスパイクして測定し、すべての分析対象元素の回収率と、同位体比を確認した。

表 1. N, S, Cl, C, Na, および Ca を含む水性マトリックスでの主な多原子干渉イオン

同位体	主な干渉イオン
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N
<sup>52</sup> Cr	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH, <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> NH
<sup>53</sup> Cr	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> OH, <sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C, <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> CH
<sup>54</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>40</sup> Ca <sup>14</sup> N
<sup>55</sup> Mn	<sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>32</sup> S
<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O
<sup>57</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> OH, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> OH
<sup>58</sup> Ni	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>18</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>35</sup> Cl
<sup>59</sup> Co	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> OH, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O
<sup>60</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl
<sup>61</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> OH, <sup>38</sup> Ar <sup>23</sup> Na, <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> ClH
<sup>63</sup> Cu	<sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na, <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>35</sup> Cl, <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>37</sup> Cl
<sup>64</sup> Zn	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>32</sup> S <sub>2</sub> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N, <sup>48</sup> Ca <sup>16</sup> O
<sup>65</sup> Cu	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> H, <sup>32</sup> S <sub>2</sub> H, <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>35</sup> Cl, <sup>48</sup> Ca <sup>16</sup> OH
<sup>66</sup> Zn	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>32</sup> S <sup>34</sup> S, <sup>33</sup> S <sub>2</sub> , <sup>48</sup> Ca <sup>18</sup> O
<sup>67</sup> Zn	<sup>32</sup> S <sup>34</sup> SH, <sup>33</sup> S <sub>2</sub> H, <sup>48</sup> Ca <sup>18</sup> OH, <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl, <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl
<sup>68</sup> Zn	<sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , <sup>34</sup> S <sub>2</sub>
<sup>69</sup> Ga	<sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> H, <sup>34</sup> S <sub>2</sub> H, <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl
<sup>70</sup> Zn	<sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>
<sup>71</sup> Ga	<sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> H
<sup>72</sup> Ge	<sup>40</sup> Ar <sup>32</sup> S, <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl, <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
<sup>73</sup> Ge	<sup>40</sup> Ar <sup>33</sup> S, <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> ClH, <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sub>2</sub> H
<sup>74</sup> Ge	<sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> S, <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>
<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> SH, <sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl, <sup>40</sup> Ca <sup>35</sup> Cl
<sup>77</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl, <sup>40</sup> Ca <sup>37</sup> Cl
<sup>78</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar
<sup>80</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> , <sup>40</sup> Ca <sub>2</sub> , <sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ca

## 装置

Agilent 7500 ce ICP-MS を用い、様々な高マトリックスサンプルを測定するのに典型的なチューニング条件を採用した。（プラズマ条件は通常と同様に CeO/Ce が 0.8 % 以下となるようにした。）個々の干渉ごとに、それを低減するためのパラメータの最適化は行わなかった。コリジョンモードの測定では、5.5 mL/min の He ガスだけをセルに導入した。

## スペクトルの比較

ガスなしモードで採取したバックグラウンドスペクトルを図 1a に、ヘリウムモード（コリジョン）での同じスペクトル（同じ質量範囲および信号強度目盛）を図 1b に示す。図 1a から、アルゴンプラズマガスおよび水性サンプル溶液の通常のバックグラウンド成分（Ar、O、H）と共に、合成サンプルマトリックス（HNO<sub>3</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、ブタノール、Ca および Na）の添加成分が、ガスなしモードのスペクトルでいくつかの高い強度のバックグラウンドピークの形成につながることが明らかである。例えばプラズマからの <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup> と <sup>40</sup>Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> だけでなく、マトリックスからの <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>32</sup>S<sub>2</sub><sup>+</sup>、<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> などが認められる。これら高強度のバックグラウンドピークが、いくつかの干渉の重なる元素（炭素マトリックスでの <sup>56</sup>Fe、<sup>78</sup>Se と <sup>80</sup>Se、<sup>52</sup>Cr、硫黄マトリックスでの <sup>64</sup>Zn）が、これまで ICP-MS にとって難しい元素と考えられてきた理由である。

セルにヘリウムを導入すると（ヘリウムモード（コリジョン））、これらの高強度のバックグラウンドピークのすべてがスペクトルから消え（図 1b に示す。図 1a と同じサンプル、同じレンジ表示）、ヘリウムモード（コリジョン）の効果および適用性を示している。図 2a と 2b は、さらに強度が低いマトリックス由来の多原子イオンを見るため、図 1 の 2 つのスペクトルのレンジを 100 倍に拡大して表示した。これらの干渉はプラズマに基づく多原子イオンより強度は低い、日常のサンプル分析で無視できない誤差を生じる可能性がある。これらの干渉の有無および強度はマトリックスの組成に影響され、一般の分析ではマトリックスは試料により異なり、濃度も未知なためである。拡大された表示では、ヘリウムモード（コリジョン）の使用により、バックグラウンドピークが大幅に低減したことが明らかで、これにはプラズマに起因する高強度のバックグラウンドの ArO<sup>+</sup> と Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> も含まれている。ヘリウムモード（コリジョン）のこのレンジで（図 2b）で明確に確認できるピークは Fe と Zn だけである（同位体比テンプレートにより、*m/z* 64、66 およ

び 68 の Zn 同位体比パターンが確認した)。これは、マトリクスサンプル中の微量の汚染と考えている。ガスなしモードでは (図 2a)、この質量範囲のすべての元素のほぼすべての同位体が少なくとも 1 つのマトリクス起因の多原子イオンの干渉と重なり合っている。

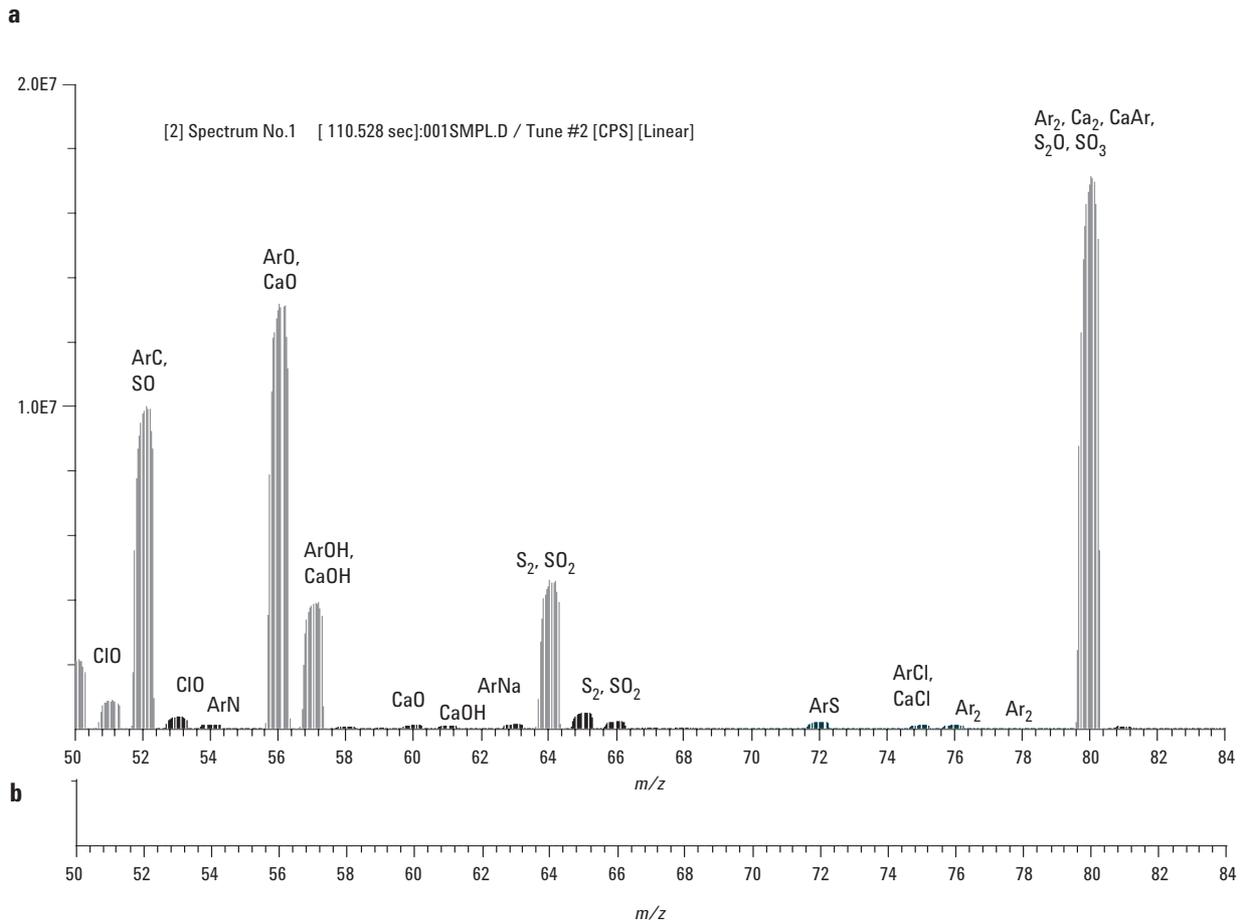


図 1. (a)ガスなしモード、および(b)ヘリウムコリジョンモードでの複雑なマトリクスサンプルでの高強度の干渉多原子イオン (組成はテキストを参照してください) 同じレンジ(2.07E7)上にて表示



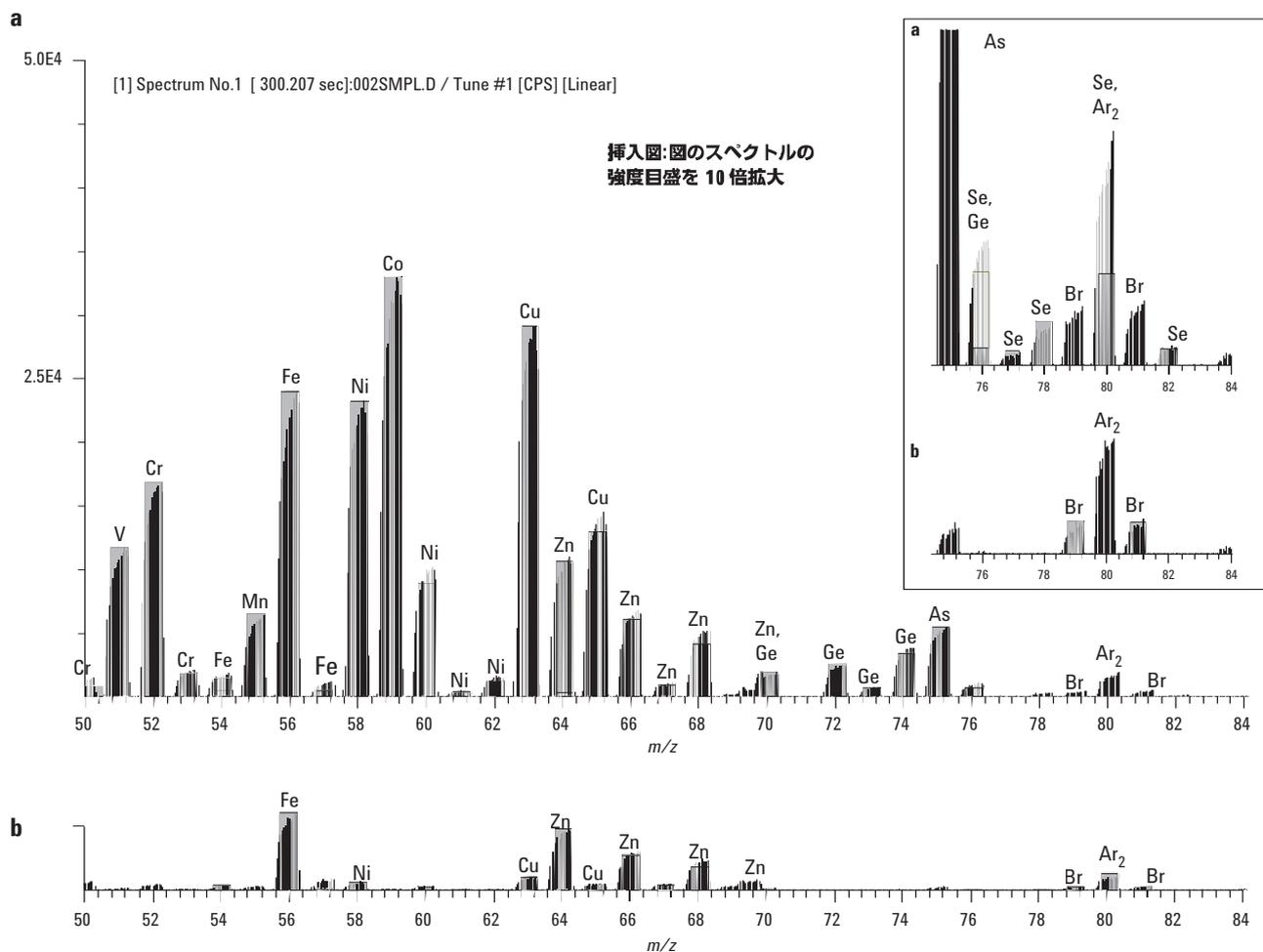


図 3. ヘリウムコリジョンモードによる複雑なマトリックスサンプル、(a)V、Cr、Fe、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Ge、As、および Se 5 ppb をスパイク、(b)スパイクなし。信号レンジは 5.0E4 (挿入図は 5.0E3)。

## 結論

この 1 つの条件化ですべての多原子イオン干渉を除去する能力は、ヘリウムモード (コリジョン) が実用的に万能であることを意味する。サンプルによらず、どの元素のどの同位体に対しても適用できる。ヘリウムモード (コリジョン) は、類のない新しい操作モードを提供し、そのモードでは各分析対象元素のすべての同位体がアクセス可能になる。言い換えると、干渉のために以前は使用できなかった主要な同位体が (たとえば、炭素マトリックスでの  $^{52}\text{Cr}$ 、水系サンプルでの  $^{56}\text{Fe}$ 、ナトリウムマトリックスでの  $^{63}\text{Cu}$ 、および硫黄マトリックスでの  $^{64}\text{Zn}$ )、測定可能になることを意味する。必要ならば、多くの元素において、最も好ましい同位体と、“qualifier”として 2 番目に好ましい同位体の両方で測定することで

結果を検証できるため、これは分析者にとって大きな利点である。ヘリウムモード (コリジョン) を使用して測定すれば、2 つの同位体は多原子イオンの干渉の影響を受けないため、2 つの独立した定量値を使用することで、高い信頼性で分析結果の確認ができる。

この強力な分析モードの利点には、さらにサンプル調製に関するものがある。これまでの (非 CRC) ICP-MS では、希釈溶液の選択肢は、ほぼ硝酸溶液に限定されていた。塩素または硫黄に基づくマトリックス干渉の問題のために、塩酸および硫酸を使用できなかった。今では、標準的なヘリウムモード (コリジョン) で測定することで、多原子イオン干渉が除去できるため、個々のサンプルに対して最適な分解/前処理方法を選ぶことができる。

7500ce のヘリウムモード（コリジョン）では、1 つの条件ですべての多原子イオン干渉を効果的に除去でき、その結果、複雑な未知サンプルでの正確な多元素分析が可能になることを示した。リアクションセルガスを使用するの 비해、不活性なセルガスを使用することで、反応による分析対象元素シグナルの低下がないこと、そして新しい干渉イオンが生成されない。

分析対象元素が反応により失われず、新しい干渉イオンが形成されないため、干渉の恐れのある元素と同条件で、干渉のない元素（および内部標準元素）を測定できる。そして全ての分析対象元素に対して 1 つのセル条件を適用できるので、過渡シグナルの分析（クロマトグラフまたはレーザーアブレーション試料導入などで得られる）の他に、半定量スクリーニング分析も可能になる。

ヘリウムコリジョンモードは、多原子イオン干渉の影響をうける全ての分析対象元素に適しており、そしてセル条件の各分析対象元素毎への最適化が不要である。そのため、セル条件の検討をせずに、同じセル条件を新しい分析対象元素に適用できる。さらに、ヘリウムモード（コリジョン）は特に個々の干渉除去のためにセットアップしないため、異なるマトリックスの試料や、完全に未知のサンプルマトリックスに対しても同一のセル条件を使用できる。これにより、日常の分析機関の作業を大幅に簡素化できる。ORS により、ICPMS において、複雑なほとんどの実サンプルマトリックス試料でも、セル条件の検討のようなメソッドの作成なしに、信頼性のある微量多元素分析が可能となる。

## 参考文献

1. G. K. Koyanagi, V. I. Baranov, S. D. Tanner and D. K. Bohme, (2000), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 1207.
2. P. R. D. Mason, K. Kaspers and M. J. van Bergen, (1999), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 1067.
3. J. M. Marchante Gayon, I. Feldmann, C. Thomas and N. Jakubowski, (2000), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **16**, 457.
4. E. H. Larsen, J. Sloth, M. Hansen and S. Moesgaard, (2003), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 310.
5. H-T. Liu and S-J. Jiang, (2003), *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 306.

6. D. R. Bandura, S. D. Tanner, V. I. Baranov, G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov and D. K. Bohme, in *Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millennium*, eds. G. Holland and S. D. Tanner, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001, p. 130.
7. C. C. Chery, K. DeCremer, R. Cornelis, F. Vanhaecke and L. Moens, (2003), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 1113.
8. F. Vanhaecke, L. Balcaen, I. Deconinck, I. De Schrijver, C. M. Almeida and L. Moens, (2003), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 1060.
9. N. Yamada, J. Takahashi and K. Sakata, (2002), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 1213.
10. E. McCurdy and G. Woods, (2004), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **19**, 607.
11. J. W. Olesik and D. R. Jones, (2006), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **21**, 141.

## 詳細

弊社の製品およびサービスの詳細情報に関しては、弊社ウェブサイトをご覧ください  
([www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem))。

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

© Agilent Technologies, Inc. 2006

Printed in Japan  
March 23, 2006  
5989-4905JAJP