

Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS

技術概要



はじめに

四重極 ICP-MS の世界市場をリードするアジレントは、トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を提供している唯一のサプライヤです。

2012 年に発売された ICP-QQQ は、MS/MS により化学反応をコントロールすることで、リアクションモードで一貫性と信頼性に優れた結果をもたらし、ICP-MS の干渉除去に変革を起こしました。その Agilent 8800 ICP-QQQ の後継機器となるのが Agilent 8900 ICP-QQQ です。Agilent 8900 は、高度な性能を備え、分析困難な成分の超微量測定をさらに正確に行えます。また、使いやすい生産性向上ツールを組み合わせることで、より幅広いアプリケーションの分析に活用できます。



Agilent Technologies

四重極 ICP-MS と ICP-QQQ の干渉抑制

Agilent 7800 および 7900 四重極 ICP-MS 機器は、市場最高レベルの性能を誇るコリジョンリアクションセル (CRC) を備え、ヘリウム (He) コリジョンモードにより多原子干渉を抑制することができます。この性能の優位性が、アジレントが四重極 ICP-MS (ICP-QMS) の世界市場リーダーとしての地位を確立している大きな理由です。

アジレントの He モードでは、マトリックス由来の一般的な多原子イオンが抑制されるため、通常のサンプルに含まれる一般的な成分をより正確に分析することができます。ただし、ケイ素、リン、

硫黄などの元素の微量測定、高純度材料や半導体プロセス薬品の超微量分析、分析対象物にオーバーラップする二価干渉物質や同重体の分離など、成分、サンプルの種類、および干渉物質によっては、コリジョンモードで十分に対処できないこともあります。このような場合、反応性の高いセルガスが干渉物質の分離に大きく役立つこともありますが、従来の四重極 ICP-MS のリアクションモードは、信頼性の高いソリューションとは言えません。これは、CRC の前にマスフィルタがないためです。すなわち、サンプルの組成によってセルに進入するイオンが異なり、セル内で起きる化学反応が変化するため、結果的に一貫したイオン/プロダクトイオンスペクトルが得られません。

マスシフトリアクションモードを用いた Se 分析 : 従来の ICP-QMS と ICP-QQQ の比較

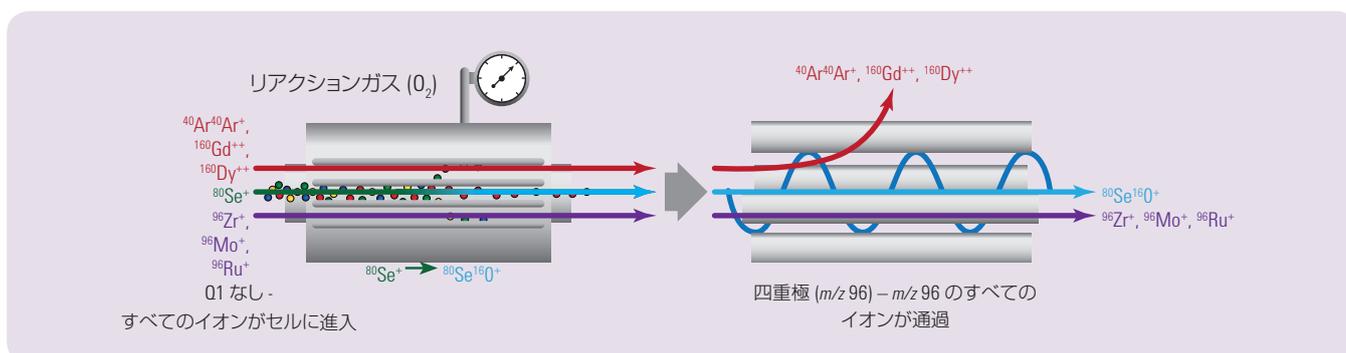


図 1A: 従来の ICP-QMS の場合 : Se は、セル内で O₂ リアクションガスとの反応により、m/z 80 の干渉イオン (Ar₂⁺, Gd⁺⁺, および Dy⁺⁺) と異なる質量数の ⁸⁰Se¹⁶O⁺ に変換され、m/z 96 として測定されます。しかし、Zr, Mo, Ru など m/z 96 とオーバーラップする元素が存在すると、m/z 96 の信号が SeO⁺ 以外にも増えてしまいます。

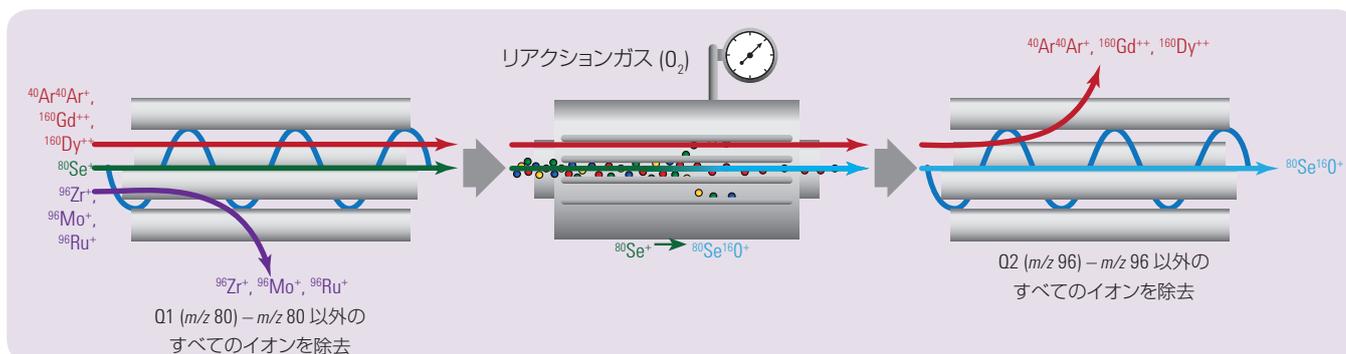


図 1B: ICP-QQQ の場合 : Q1 により、m/z 80 のイオンのみがセルに進み、その他すべてのイオンは排除されます。⁸⁰Se⁺ は、セル内で O₂ リアクションガスとの反応により ⁸⁰Se¹⁶O⁺ に変換されます。Q2 において、SeO⁺ が m/z 96 として測定されます。Zr, Mo, Ru は Q1 を通過しないのでセルに入りません。

初期のトリプル四重極 ICP-MS

2012年に、アジレントは世界初のトリプル四重極 ICP-MS である Agilent 8800 ICP-QQQ を発売しました。この画期的な機器により、ICP-MS の分析性能が高まり、対応可能なサンプルが大幅に広がりました。タンデム質量分析計 (MS/MS) が搭載された ICP-QQQ は、2つの四重極マスフィルタ (Q1 および Q2) と、その間に位置するオクタポールリアクションシステム (ORS) CRC で構成されています。

ICP-QQQ は、確立されているアプリケーションに対して従来の四重極 ICP-MS を凌ぐ性能を発揮します。また、CRC の前に四重極 (Q1) が追加搭載されたことで、リアクションモードにおける干渉抑制が格段に向上しています。この追加のマスフィルタにより MS/MS 動作が実現されます。この動作モードでは、Q1 および Q2 がどちらもユニットマスフィルタとして機能し、Q1 でターゲット以外の質量数が排除されるため、セルに進入するイオンがサンプルマトリックスの組成に左右されません。すなわち、イオン分子の化学反応をあらかじめ予測でき、セル内で一貫した反応が起きるため、確実に正確な結果が得られます。また、反応性の高いセルガスを必要とする分析困難なアプリケーションでも、低い検出下限 (DL) を達成できます。図 1A および図 1B に、セレンの分析例を用いて ICP-QMS と ICP-QQQ の基本的な機能の違いを示します。

ICP-QQQ では、化学反応の選択性により、独自の卓越した分析性能が実現されます。例えば、リアクションガスにより、 ^{204}Hg と ^{204}Pb のように質量数は等しいが元素自体が異なる、直接オーバーラップする同重体を分離できます。通常、直接オーバーラップする同重体の分離には、数十万もの質量分解能 ($M/\Delta M$) が必要です。高分解能の ICP-MS でも最大分解能はせいぜい 10,000 であり、必要とされる分解能に遠くおよびません。

MS/MS モードは、QQQ 構成の優れたピーク分離にも貢献します。ピーク分離能を表す指標として、強いピークが隣接する質量数のピークにおよぼす影響を示すアバンドンス感度 (AS) が用いられます。一般的な四重極 ICP-MS の AS 仕様は 10^{-7} です。これに対し、2つの四重極を持つ ICP-QQQ の AS は $Q1\ AS \times Q2\ AS$ の積となり、理論的な AS は機器全体で 10^{-14} に達します。この数値は検出器のダイナミックレンジを超えているため実験で検証することはできませんが、ICP-QQQ では、有機溶媒中のホウ素の微量分析、鉄および全血中のマンガンの超微量分析、U-236 や I-129 などの放射性同位体の微量分析など、幅広いアプリケーションできわめて優れたピーク分離能を発揮することが実証されています。

このような Agilent 8800 独自の分析性能により、ICP-QQQ は急速に導入が進み、いまやハイテク業界、研究ラボ、さまざまな分野のルーチンアプリケーションで広く利用されています [1, 2, 3]。

第 2 世代の ICP-QQQ

アジレントの第 2 世代のトリプル四重極 ICP-MS である Agilent 8900 は、先行機器からさらに性能および生産性が向上しています。より優れたマトリックス耐性 (溶解固形分最大 25 %) と感度、S および Si に対する低バックグラウンド、セルガスの柔軟な選択といった特長を備えています。また、単一ナノ粒子の分析に適した高速時間分析 (TRA) 機能と最大 11 桁のダイナミックレンジを備えた新たな検出器を搭載しています。

Agilent 8900 ICP-QQQ には、高性能メインフレームからなる標準仕様、アドバンス仕様、半導体仕様があり、研究からルーチンアプリケーションまで幅広いニーズに応えることができます。

- Agilent 8900 標準仕様 - 四重極 ICP-MS より優れた分析性能を備え、食品、環境、ナノ粒子の特性解析、地質および臨床研究ラボにおける一般的なアプリケーションに適しています。
- Agilent 8900 #100 アドバンス仕様 - 材料分析、ライフサイエンス、Si および S の微量分析、および研究に適しています。この機器は、標準仕様より高感度でセル性能が高く、Si および S に対する低バックグラウンド、より広いダイナミックレンジといった特長を備えています。
- Agilent 8900 #200 半導体仕様 - 不活性なサンプル導入、Pt インタフェースコーン、最高感度、最低の DL、およびクールプラズマ機能を備え、高純度の半導体薬品の分析において最高レベルの性能を発揮します。

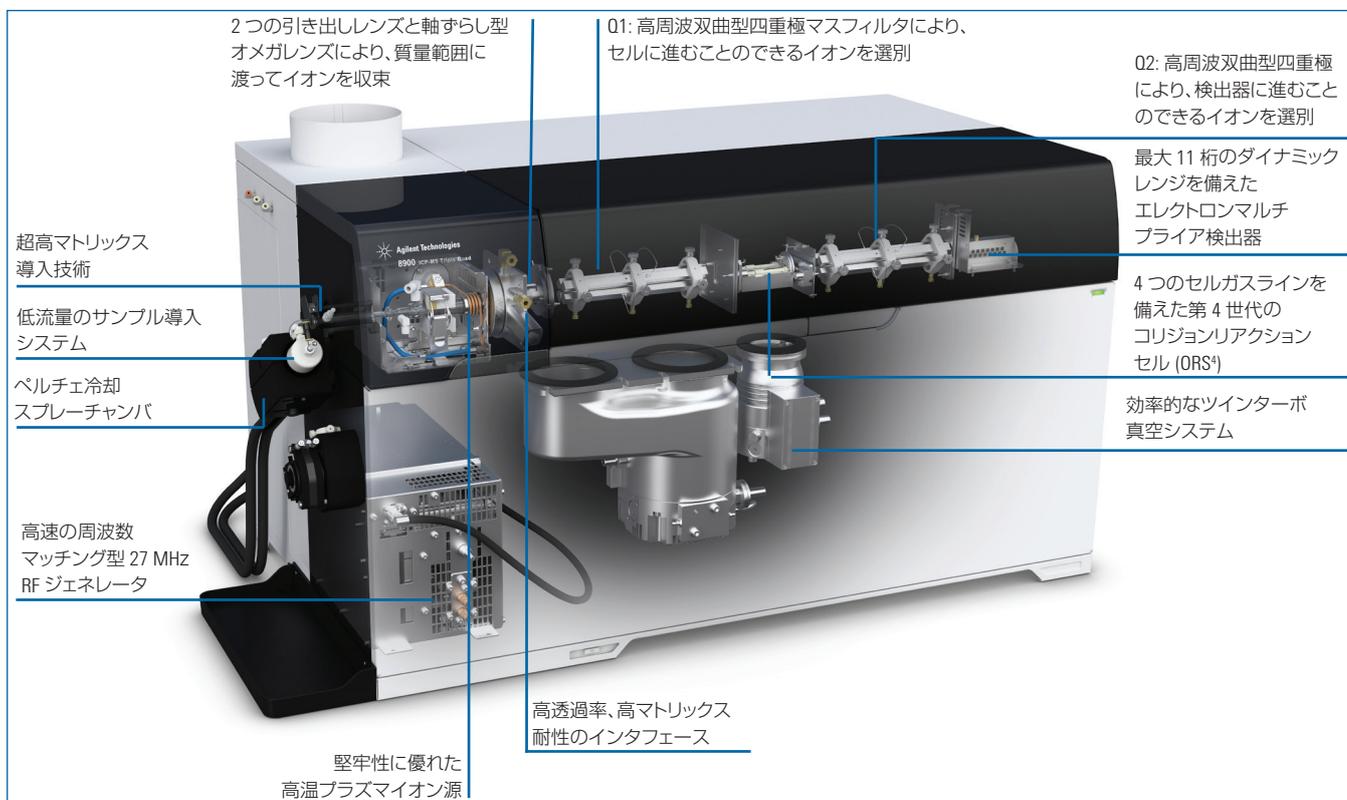


図 2 Agilent 8900 ICP-QQQ の主なハードウェアコンポーネントの概略図

技術の進歩が多様なアプリケーションの分析性能を向上

Agilent 8900 ICP-QQQ は 8800 モデルの後継機器であり、さらに優れた分析性能を備え、より幅広いアプリケーションに対応できます。

Agilent 8900 では、数百におよぶ 8800 ユーザーの経験を踏まえ、新たなアプリケーション要件を考慮して、より幅広いアプリケーションでより優れた性能を実現する新たなハードウェアとソフトウェアが採用されています。

- Agilent 8900 の標準仕様およびアドバンス仕様には、超高マトリックス導入 (UHMI) 機能が搭載されています。UHMI は、アジレント独自のエアロゾル希釈技術により、最大 25 % の溶解固形分 (TDS) に対応できるマトリックス耐性を実現します。これは、市場最高レベルの堅牢性を誇るアジレントの四重極 ICP-MS システムに匹敵します。

- Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様では、ケイ素および硫黄のバックグラウンドを最小限に抑える材料で作られた新たなアルゴンガスフローシステムが採用されています。これにより、これまで ICP-MS では微量濃度の測定が困難だったこれらの元素について 50 ppt の検出下限が実現されます。
- 新しいインタフェース真空ステージにより、イオン透過率が向上し、Agilent 8800 の最大 2 倍の感度が実現されます。
- 新しい第 4 世代の 4 チャンネル ORS⁴ コリジョンリアクションセルにより、利用できるリアクションガスの幅が広がり、より柔軟に分析を実行できるようになります。Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様の ORS⁴ には、軸方向の加速機能が備わっています。これにより、移動速度の遅いプロダクトイオンの軸方向のエネルギーが高まり、高次プロダクトイオンの生成が抑制されるため、さらに感度が高まります。

- 新しい高ゲインの軸上エレクトロンマルチプライア検出器では、最小ドウェルタイム 0.1 ms での高速 TRA 採取がサポートされるため、単一ナノ粒子の特性解析 (splICP-MS) が可能です。Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様の検出器は、最大 11 桁のダイナミックレンジを備えています (標準仕様は 10 桁)。
- ハイスループットのルーチンアプリケーションでは、Agilent 8900 ICP-QQQ にオプションの ISIS 3 インテグレートサンプル導入システムアクセサリを装着することにより、生産性を高めることができます。
- アジレントの ICP-MS MassHunter 4.3 ソフトウェアは、現在提供されているすべての四重極 ICP-MS および ICP-QQQ システムで使用できます。このソフトウェアに搭載されている高度なメソッドウィザードにより、メソッドの設定をすばやく簡単に行えます。豊富なプリセットメソッドとメソッド固有のレポートテンプレートも利用できます。ICP-MS MassHunter のオプションのインテリジェントシーケンス QA/QC ソフトウェアモジュールでは、四重極 ICP-MS に加えて ICP-QQQ もサポートされています。

Agilent 8900 ICP-QQQ の性能特性

高感度

感度と S/N 比は、ICP-MS の性能を表す基本的なパラメータです。Agilent 8900 ICP-QQQ には、Agilent 7900 四重極 ICP-MS により現場で実証済みの高感度真空インタフェース (最初の真空ステージ) が搭載されています。引き出しレンズシステムも、新たな真空インタフェースでのイオン透過率を最大化するよう最適化されているため、Agilent 8900 ICP-QQQ のアドバンス仕様および半導体仕様では、それに相当する 8800 モデルの 2 倍の感度が実現されます。

Agilent 8900 の半導体仕様には、多様な業界のアプリケーション要件を踏まえ、高感度と低 DL が求められる半導体業界に適した特殊な設計の引き出しレンズが採用されています。この「s-レンズ」により、標準的なホットプラズマ条件下で、標準仕様およびアドバンス仕様で使用される「x-レンズ」よりも高い感度が実現され、信頼性の高いクールプラズマ性能もサポートされます。x-レンズは、高マトリックスサンプル (通常は $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ \leq 1\%$) の測定に用いられる堅牢なホットプラズマ条件下で良好な感度を必要とする一般的なアプリケーションに適しています。

Agilent 8900 ICP-QQQ 機器の主な機能を図 2 に示します。

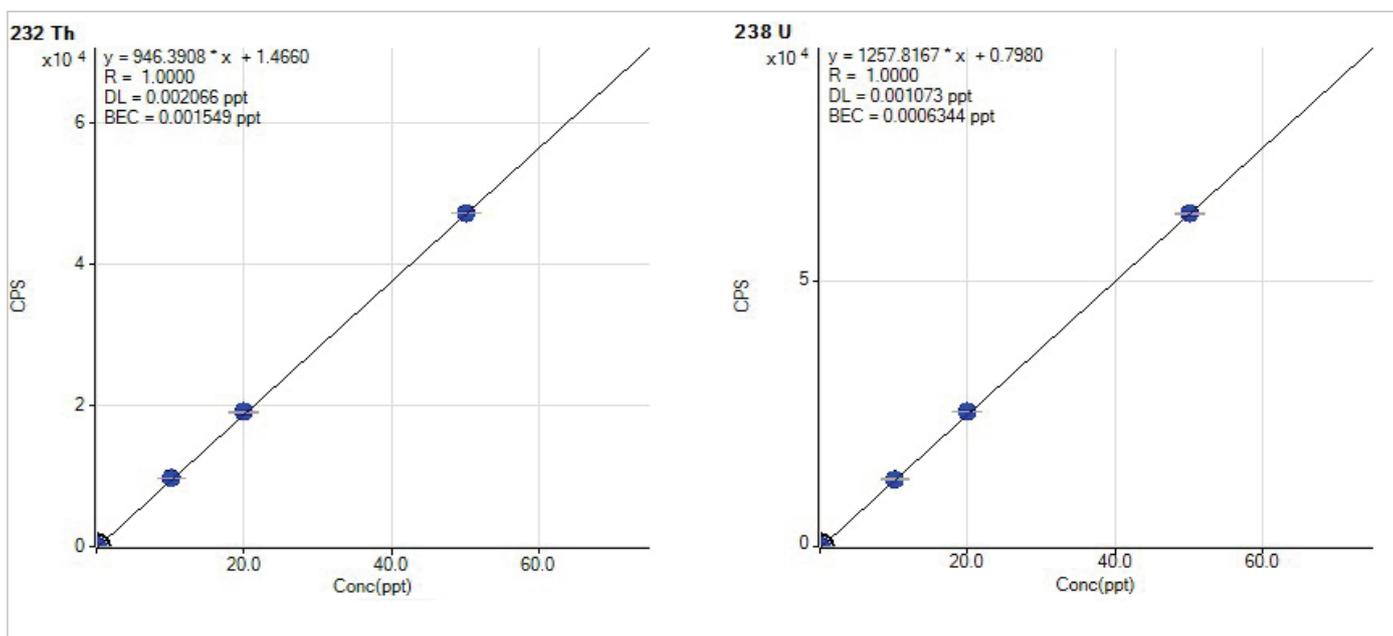


図 3 ²³²Th (左) および ²³⁸U (右) の検量線。DL は、キャリブレーションブランクを 10 回繰り返し分析し、3 秒の積分時間で求めた標準偏差の 3 倍として計算されています。

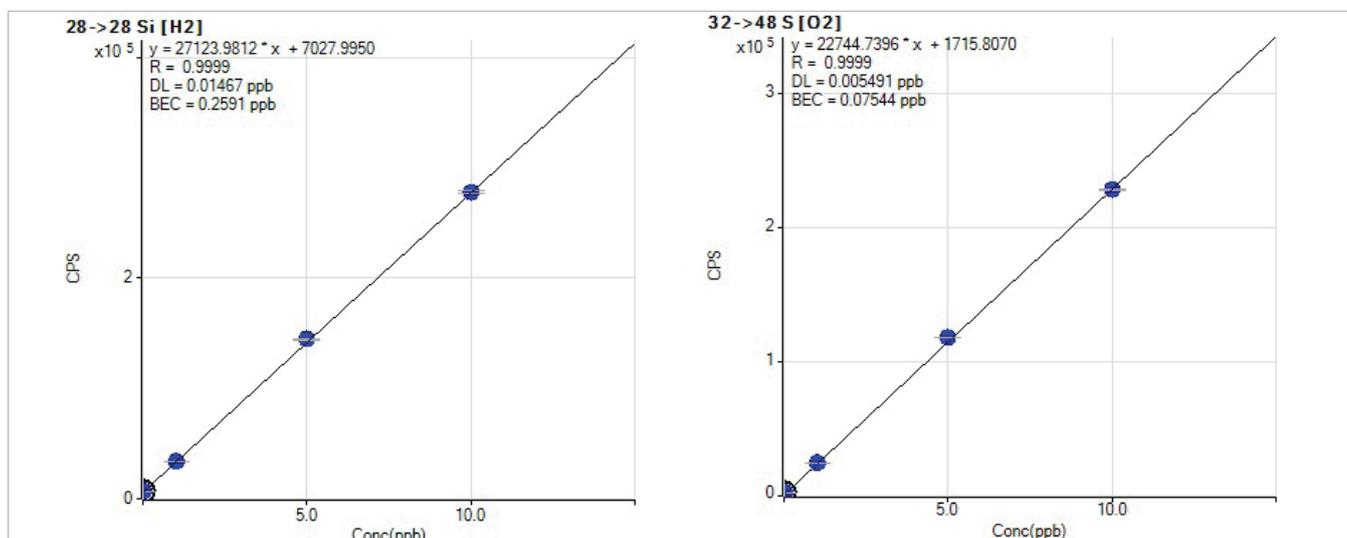


図 4 左: H₂ セルガスを用いて MS/MS オンマスモードで測定したケイ素の検量線。15 ppt の DL が得られています。
 右: O₂ セルガスを用いて MS/MS マスシフトモードで測定した硫黄の検量線。5 ppt の DL が得られています。

Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様におけるイットリウムとセシウムの感度仕様は、それぞれ 700 Mcps/ppm と 1.2 Gcps/ppm です。図 3 は、10、20、および 50 ppt の標準溶液を用いて Agilent 8900 のアドバンス仕様で測定した Th および U の検量線です。この検量線から、高感度と超低バックグラウンドノイズ (仕様では < 0.2 cps) の組み合わせにより、Agilent 8900 ICP-QQQ で 1 ~ 2 ppt の DL を実現できることがわかります。

硫黄およびケイ素の微量分析機能

四重極 ICP-MS では、一般的に測定される多くの元素について ppt 以下の DL が得られます。ところが、特定の特殊な元素の微量分析については、ICP-QQQ が発売されるまで容易ではありませんでした。Si や S などの元素は、それぞれ CO⁺ および N₂⁺、O₂⁺ のスペクトル干渉を受けます。このようなスペクトル干渉は、ICP-QQQ で MS/MS メソッドを使用することにより効率的に解決できますが、達成可能な DL は、バックグラウンドコンタミネーションがあるため比較的高いままになります。

Si および S は、ラボの消耗品から機器コンポーネントで使用されている多くの材料まであらゆる場所に存在し、これが高いバックグラウンドにつながります。ICP-MS ハードウェアによる影響を最小限に抑えるために、Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様の主なコンポーネントは、より不活性な材料に置き換えられています。これにより、S および Si のバックグラウンド信号

が低減され、S、Si、および P について 50 ppt 未満の DL 仕様が実現されます。すべてのアドバンス仕様および半導体仕様機器は、DL が工場試験の一環として確認されています。この DL は、これまでの ICP-MS では達成し得なかった性能であり、Si や S の微量分析を必要とするライフサイエンス、医薬品/生物製剤、石油化学などのアプリケーションにとって大きな前進となります。図 4 は、超純水 (UPW) 中の Si および S の検量線です。Si については 15 ppt、S については 5 ppt の DL が得られています [4]。

軸方向の加速機能を備えた ORS⁴ CRC

アジレントが現在提供しているすべての ICP-MS および ICP-QQQ 機器には、オクタポールリアクションシステム (ORS) と呼ばれるオクタポールベースの CRC が搭載されています。最新の Agilent 7800 および 7900 四重極 ICP-MS と Agilent 8900 ICP-QQQ に搭載されている第 4 世代の ORS⁴ は、卓越したセルモード性能を実現します。

オクタポールイオンガイドは、He モードに最適なイオンガイドです。オクタポールの内径は非常に小さく、また広い安定領域を持つため、オクタポール内でイオンビームが十分に収束し、イオン透過率が高まります。これにより、セル容量を小さくし、運動エネルギー弁別によって低いセルガス圧で効果的に干渉を除去できるため、拡散による信号損失を最小限に抑えることができます。高い透過率と衝突率によりもたらされる利点は、反応性の

高いセルガスを使用するメソッドでも同様に得られます。これは、Agilent 8900 ICP-QQQ で卓越した DL 性能が実現される理由の 1 つです。

Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様の ORS⁴ には、新しい軸方向の加速機能が搭載されています。この機能でオクタポール長の長さ方向に沿って電圧勾配を印加し、イオンガイドの軸方向にイオンを加速させることにより、分析において次の 2 つの利点がもたらされます。

- **リアクションセルモードの感度の向上**

反応によって生成されるプロダクトイオンは、比較的サイズが大きいため速度が遅くなります。低速のイオンでは、衝突拡散または空間電荷の反発が生じ、これがイオン透過率の低下につながります。軸方向の加速により、より大きなエネルギーをプロダクトイオンに与え、これらの効果を抑えてイオンガイドの軸方向に移動させることにより、感度を高めることができます。図 5 は、O₂ セルガスを用いて MS/MS マスシフトモードで硫黄を S⁰⁺ プロダクトイオンとして測定した結果です。スペクトルの重ね表示から、軸方向の加速により後方拡散の効果が低減して S⁰⁺ プロダクトイオンの透過率が向上し、結果的に S⁰⁺ の信号強度が高まり、硫黄分析の DL が改善されているのがわかります。

- **高次プロダクトイオンの形成の抑制**

加速エネルギーを高めると、高次クラスタイオンの形成を抑制し、低次プロダクトイオンの感度を高めることもできます。これは、コリジョンエネルギーが、高次クラスタイオンの形成につながる弱い結合エネルギーを上回るためです。

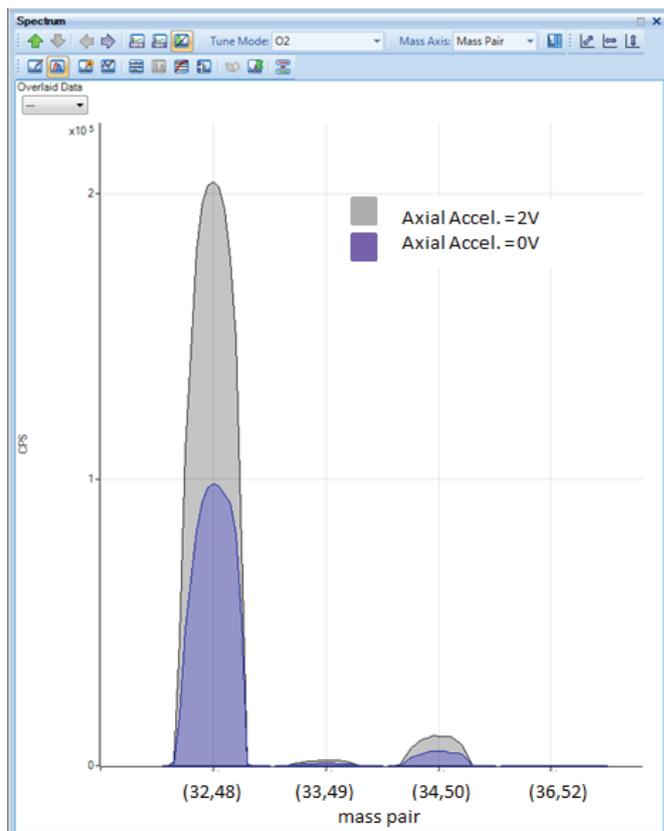


図 5 軸方向の加速機能を使用した場合と使用しない場合の 10 ppb 硫黄のスペクトル。軸方向の加速電圧を印加することで、信号強度が大幅に高まっているのがわかります。

単一ナノ粒子の分析機能

多くの業界および多様なサンプルにおいて、ナノ粒子 (NP) の特性解析への関心が急速に高まっています。新たな NP 分析アプリケーションは、毒性学の研究、エコシステムの循環の研究、工業用ナノ粒子の特性解析など多岐に渡り、これらのアプリケーションではすでに ICP-MS が利用されています。

NP の特性解析に用いられている方法の 1 つが、個々の NP が ICP を通過し、原子化およびイオン化するときの信号を測定するものです。この手法は単一粒子 ICP-MS (splICP-MS) と呼ばれます。通常、単一 NP により生成された信号が持続するのは数ミリ秒以下であるため、正確な分析を行うためには、その信号を捕捉し、各 NP の信号が次の粒子の信号とオーバーラップしないよう測定することのできる非常に高速な検出器が必要です。

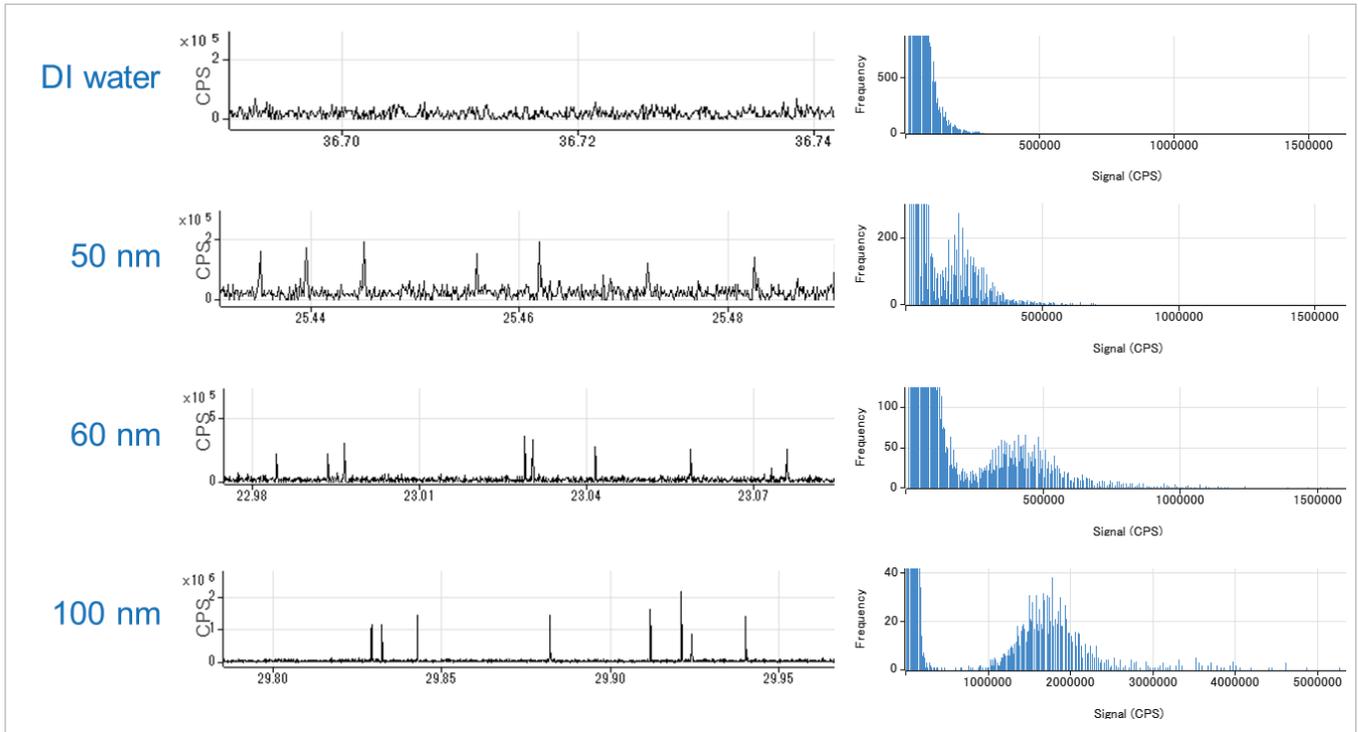


図6 左：高速 TRA モードでのブランクおよび SiO₂ NP 標準物質の単一粒子分析。右：TRA データをもとに SiO₂ NP について計算した粒子サイズ分布プロット。

Agilent 8900 ICP-QQQ には、高速 TRA 機能を備えた新たな検出器が搭載されており、ドウェルタイム 0.1 ms での測定が可能です。この高速検出器と NP 解析用のソフトウェアを組み合わせることで、信号を解析し、粒子サイズとサイズ分布を明らかにすることができます。Agilent 8900 ICP-QQQ が NP の研究に最適な ICP-MS である理由は 2 つあります。

- きわめて高い感度と超低バックグラウンド**
 実世界のサンプルに含まれる NP を特性解析するためには、微小粒子の信号とバックグラウンド信号を区別する能力が不可欠です。Agilent 8900 ICP-QQQ は、どの四重極ベースの ICP-MS よりも高い S/N 比と、超低バックグラウンドおよび高いイオン透過率を実現します。そのため、容易に測定可能な Ag や Au などの元素をベースとする NP を 10 nm 以下の非常に小さい粒子径で測定できます [5]。
- 元素バックグラウンドおよびスペクトル干渉の効率的な除去**
 Agilent 8900 ICP-QQQ では、Si および S バックグラウンドの抑制と、MS/MS モードにおける卓越した干渉抑制により、Fe、S、Ti、Si など分析困難な元素をベースとする NP の特性解析も可能です。SiO₂ NP は、工業製品、食品、および一般消費財で広く使用されており、その環境への影響や潜在的な毒性

効果に急速に注目が集まっています。ところが、ICP-MS を用いた低濃度の Si の検出では、N₂⁺ および CO⁺ によるスペクトル干渉が妨げとなります。また、TiO₂ NP についても、Ti の主同位体 (*m/z* 48) のスペクトルに ⁴⁸Ca がオーバーラップするため、四重極 ICP-MS による微小サイズでの測定は困難です。Agilent 8900 ICP-QQQ の MS/MS モードを用いれば、これらのスペクトル干渉を除去し、低濃度で存在する Si および Ti を正確に測定できます。また、微小粒子 (50 nm 以下) の信号をバックグラウンド信号と区別できるため、SiO₂ および TiO₂ NP をきわめて高い精度で分析することが可能です。

図 6 に、SiO₂ NP 分析における Agilent 8900 ICP-QQQ の優れた性能を示します [6]。この図には、ブランク脱イオン水と、参照粒子サイズが 50 nm、60 nm、および 100 nm の SiO₂ NP 標準物質について、高速 TRA (ドウェルタイム 100 μs) により収集した測定信号が示されています。粒子サイズ 50 nm の標準物質の信号を、低い安定したベースライン信号と明確に区別できることがわかります。図 6 には、ICP-MS MassHunter の単一ナノ粒子アプリケーションモジュールを使用して、測定信号を校正および変換した粒子サイズ分布プロットも示されています。測定データをもとに計算したバックグラウンド相当粒子径 (BED) は 25 nm 未満です。

結論

世界初の市販 ICP-QQQ である Agilent 8800 は、きわめてパワフルで柔軟性の高い ICP-MS として、ハイテク業界や研究機関から分析サービスプロバイダまで、幅広いユーザーへの導入が急速に進みました。

その後継機器である Agilent 8900 では、ICP-QQQ の機能がさらに進化し、より優れた分析性能と生産性が実現されます。また、ICP-QQQ の可能性が広がり、より幅広いサンプルやアプリケーションに活用することができます。

参考文献

1. Agilent 8800 ICP-QQQ Application Handbook, Agilent publication, 2015, 5991-2802EN
2. L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano and F. Vanhaecke, *Anal Chim Acta*, 2015, 894, 7-19
3. B. P. Jackson, A. Liba and J. Nelson, *J Anal At Spectrom*, 2015, 30, 1179-1183
4. K. Nakano, Agilent publication, 2016, 5991-6852EN
5. S Nunez, H Goenaga Infante, M Yamanaka and T Itagaki, Agilent publication , 2016, 5991-6944EN
6. M. Yamanaka, T. Itagaki and S. Wilbur, Agilent publication, 2016, 5991-6596EN

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本資料掲載の製品は、すべて研究用です。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。アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, June 1, 2016

5991-6942JAJP



Agilent Technologies