

ICP-MS 活用の秘訣: コーン的重要性

ICP-MS の分析性能を最大限に引き出し、メンテナンスの問題を解決する方法



著者

Gareth Pearson,
ICP-MS Supplies
Product Manager,
Agilent Technologies,
Australia

はじめに

コーンが配置されているインタフェース領域に着目してみると、分析対象イオンは温度と大気圧が非常に高いプラズマ中で生成されます。これらのイオンを質量分析計に移送する際は、非常に低圧で操作する必要があります。まず、これらの分析対象イオンが低圧インタフェース領域に入る前に 1 番目のコーン (サンプリングコーン) でサンプリングします。ここでイオンが膨張し、2 番目のコーン (スキマコーン) と引き出しレンズの組み合わせによって抽出されます。

図 1 にインタフェース領域の概略図を示します。引き出しレンズとサンプリングコーンによって、分析対象イオンがリアクションセルを通過して質量分析計の四重極に入ります。大気圧から超低圧に移行するだけでなく、バックグラウンド信号の原因となる光子や中性種を除外し、正電荷分析対象イオンのみを質量分析計に送ることが重要です。

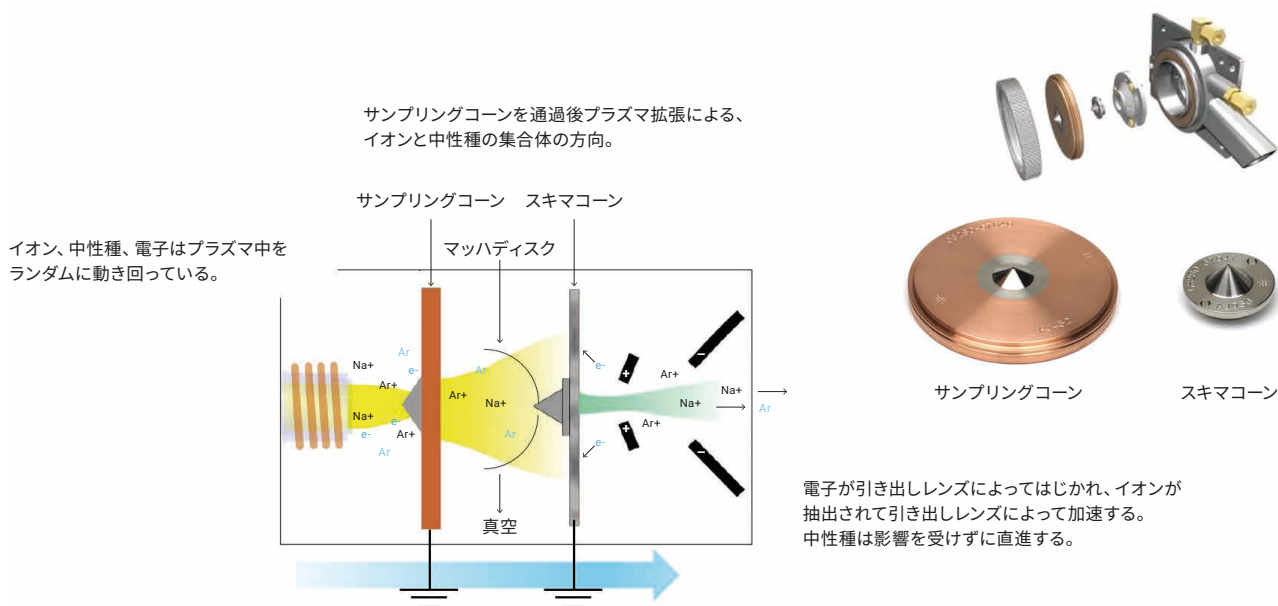


図 1.

アジレントは、このイオン移送を最適化するソフトウェアツールをいくつか提供しています。

スタートアップ手順: ICP 内のプラズマパラメータの最適化 (トーチ軸、ネブライザガス流量の設定など) と、標準条件下での機器性能の追跡を自動的に実行できます。これにより生成される性能レポートは、ICP-MS を使用期間全体にわたって追跡し、履歴を取得して、問題発生時に簡単に特定するための貴重な情報となります。

レンズと抽出パラメータの自動調整: オペレータによる日々の分析作業のばらつきをなくし、一貫した性能を確保できます。このため ICP で最高のイオンレンズ抽出性能を発揮できます。通常は、これらのスタートアップ手順をすべて実行することを推奨します。パルス/アナログ係数は通常、個々のメソッド内で設定されます。メソッド内の元素用に更新が必要であるためです。その後、機器全般と各バッチ内 (実行する各メソッド内) の両方でチューニングします。

インタフェースコーン

インタフェースコーンについて、もう少し詳しく見てみましょう。インタフェースコーンは ICP-MS の性能に大きく影響するため、特にオリフィスに重点を置いて定期的に点検する必要があります。アジレントは、オリフィス点検用の拡大鏡を提供しています。この拡大鏡は光源および測定スケール付きで、10 倍に拡大可能です。オリフィスに汚れがなく、円形で寸法が正しいことを確認してください。サンプリングコーンの直径は 1 mm のはずです。サンプリングコーンが詰まったらクリーニングしてください。また拡大している場合は使用可能期間が終了しているため交換してください。

インタフェースコーンの一般的な問題の一部は、誤処理や誤使用によって発生します。コーン自体が非常に壊れやすく、特にスキマコーンチップの先端は非常に精密なため、処理を誤ると問題が発生します。チップのクリーニング、取り外し、機器への再取り付けを実行するときは、チップがどの面にも触れないようにしてください。

スキマコーンに適したスキマベースを使用する必要があります。ここで注意が必要なのは、使用している素材です。ニッケル製スキマコーンではステンレス製スキマベースを使用する必要があります。これは x-レンズシステムのデフォルトです。白金製コーンを使用している場合は、真鍮製スキマベースの使用が必要です。これは、半導体構成機器用のアジレントのデフォルトです。これでチップ温度を制御して過熱を防ぎ、マトリックスがチップに均一に堆積するようにします。

コーンの性能を確保するにはクリーニングが必要ですが、必要以上のクリーニングは望ましくありません。頻度のバランスを取ることが大切です。コーンをクリーニングするたびに寿命が短くなるためです。コーンのチップ、特にオリフィスの状態を良好に保ってください。コーン表面を元の状態に戻すためにクリーニング/研磨をする必要はありません。コーン表面の外観は基本的に重要ではありません。ただし、オリフィスの寸法と形状が正しく、汚れのない状態であることを確認する必要があります(図 2)。

新しいコーンを取り付けた後や既存のコーンをクリーニングした後は、コンディショニングする必要があります。この手順は、きれいなコーンの表面にサンプルマトリックスが最初に堆積することでドリフトが発生する可能性を低減するために推奨します。コーン表面のマトリックスは平衡状態が望ましいでしょう。特にニッケルや銅の場合、層が薄いとバックグラウンドレベルが低下するため、感度が向上する可能性があります。

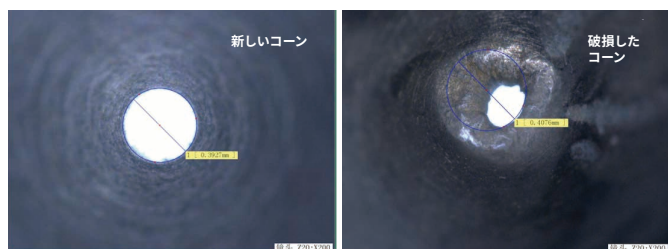


図 2.

デフォルトコンディショニングとして、50 ppm のカルシウム溶液を吸引することを推奨します。これは 1 % の硝酸で調整できます。その後約 10 分間吸引します。次に洗浄溶液 (1 % の硝酸など) でさらに 10 分間すすぎます。これでコーンが十分にコンディショニングされます。

実際に、同じ種類のサンプルマトリックスを毎日分析している場合は、サンプルの一般的なマトリックスを約 15 分で吸引できます。この手順は、機器のウォームアップの一部として実行できます。プラズマを点火し、サンプルを単にすすぐだけではなく吸引も行い、ブランク溶液または洗浄溶液で初期ウォームアップを 10 分間実行した後に、この手順に従います。これで、コーンが分析に最適な状態にコンディショニングされます。

3 つ目のオプションは環境ラボ用で、干渉チェック用溶液 (6020 干渉チェック用溶液 A 部品番号 5188-6526) を吸引します。これを超純水で 10 倍の量に希釈してから、最長で 30 分間吸引します。汎用的なプラズマ条件を、オートチューニングおよびノーガスモードで使用することを推奨します。この後、5 % の硝酸で 10 分間すすぎます。

前述のように、機器のウォームアップ時間を利用すると、さらに分析が遅延することはありません。図 3 は適切にコンディショニングされたコーンです。分析の開始時にはこの状態であることが必要です。

コーンは何のために、どのタイミングでクリーニングすべきでしょうか。前述のとおり、コーンはクリーニングしすぎると寿命が短くなります。一般的にメンテナンスを実施すべきタイミングは、感度や長期的精度が低下したときや、コーンからのマトリックス、ニッケル、銅によってバックグラウンドが上昇したときです。

また、インタフェースの真空状態に変化が見られる場合もあります。一般的に、コーンやオリフィスに詰まりが発生したり、インタフェースの真空が通常レベルでなくなったりしたら、メンテナンスが必要です。コーンが(図 3 と比較して) 図 4 のような状態になったら、特にオリフィス周辺のマトリックス堆積量が多すぎるため、クリーニングが必要です。

コーンをクリーニングする目的は「新品の」状態に戻すことではありません。図 3 のように、表面のマトリックス堆積が均一になるようにすることです。

インタフェースコーンのクリーニングは、手順に従って実施することを推奨します。日常的には、多くの場合でコーンを純水で超音波処理するだけで済みます。付属の綿棒は先端が細くなっています。これでコーンの裏側をクリーニングしてオリフィスをきれいに保つことができます。これらの綿棒を水に浸して使用してから、コーンを純水で 5 分間以上 (通常は 20 分間) 超音波処理し、必要に応じてこの手順を繰り返します。超音波洗浄後に、水がきれいなままであることを確認してください。

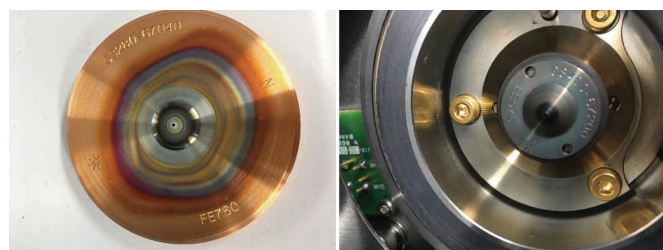


図 3.

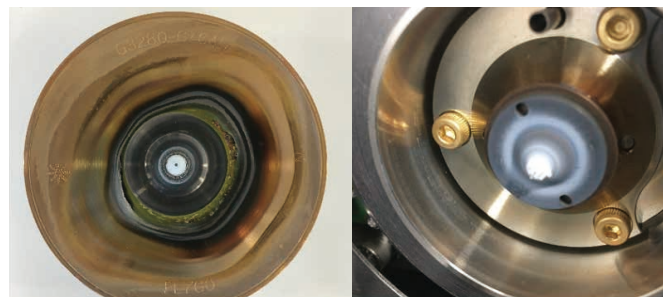


図 4.

次に、アプリケーションで必要な場合にのみ、2 % のシトラノックス溶液でクリーニングします。2 ～ 3 分間だけ超音波洗浄し、コーンを純水ですすいであら、純水で約 5 分間超音波処理し、シトラノックス残留物がすべて除去されていることを確認します。詳細については、www.agilent.com/en/promotions/icp-ms-resource を参照してください。

この段階で、ほとんどのコーンはきれいな使用できる状態となっています。コーンを取り付けなおし、分析の感度と性能を確認した後も汚れがひどい場合は、2 % の硝酸でさらにしっかりとクリーニングすることを推奨します。コーンは酸で超音波処理したり酸に浸したりはしません。酸によってコーン表面にくぼみができる可能性があるためです。代わりに、2 % の硝酸に軽く浸した綿棒でコーンの両面をクリーニングします。次にコーンを純水ですすぎ、純水中で数分間超音波処理します。この手順を繰り返して、残りの酸残留物を確実に除去します。コーンをクリーニングしたら、再度取り付ける前に、サンプリングコーンの後ろのグラファイトガasketの状態を確認し、変形または破損していたら交換します。

スキマコーンの取り外しツールを使用して、スキマコーンを取り付けて固定します。次に固定リングでサンプリングコーンを再装着します。この際には手の力だけで締めてください。プラズマ点火の後、スムーズに分析モードに移行すれば、正しく取り付けられているということです。また、システムの通常のインターフェース圧力を把握しておき、これを参考にしてインターフェースが正しく動作していることを確認します。

アジレントでは、x-レンズ構成（ニッケル製のサンプルとスキマコーン）の Agilent 7900 ICP-MS でアジレント純正コーンの性能を詳しく調査し、他のコーンメーカーとのベンチマークテストと比較を実施しました。[結果の詳細はこちら](#)で参照できますが、主な結果は以下のとおりです。

図 5 に、サンプリングコーンとスキマコーンの重量の比較を示します。左側がアジレントのコーンで、これを他社製コーンと比較しています。コーンはすべて異なっており、メーカーで分類できることがわかります。これらの違いによって性能上の問題が発生するとはかぎりませんが、コーンの製造方法が多様多様であり、アジレントの仕様を満たしていないことが明白です。

図 6 に、低マトリックス条件の自動スタートアップ手順およびオートチューニングとの感度比較を示します。上のプロットは箱から出したばかりの未使用のコーンです。アジレントのコーン（青色）の性能が他社製コーンより優れていることがわかります。図 6 の下のプロットは、環境ラボで ICS 標準を用いて前述のコンディショニング手順を実行した結果を示しています。アジレントのコーンの設計はこれらの手順に最適であり、最高感度を達成しています。

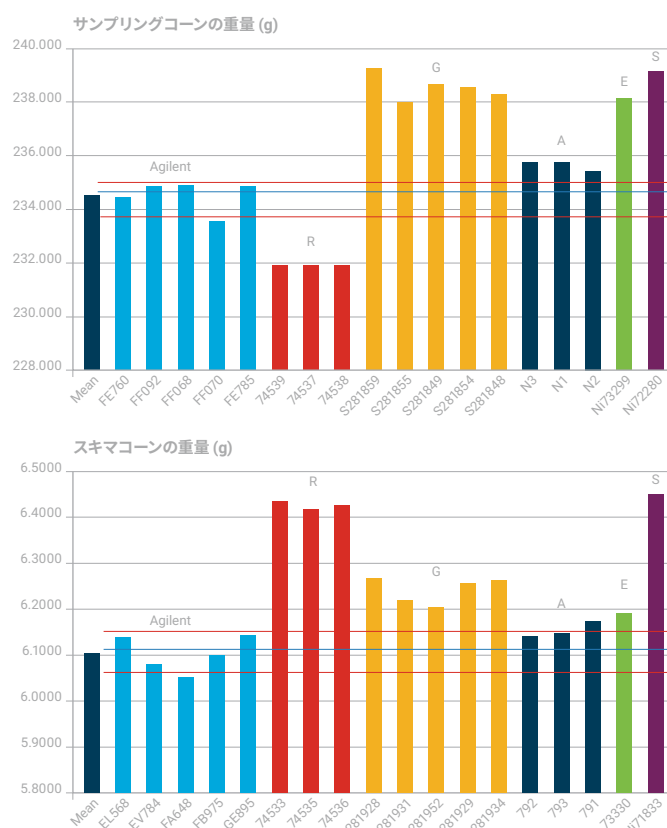


図 5.

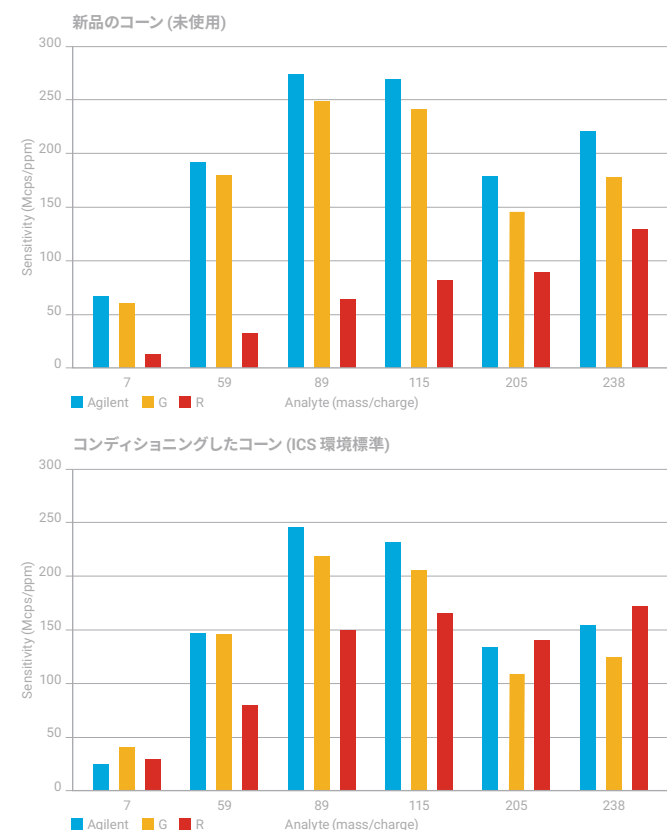


図 6.

バックグラウンドについても調査しました。バックグラウンド相当濃度 (BEC) レベルにとって、バックグラウンドと感度は非常に重要です。図 7 に、アジレント純正コーンによるフル質量スキャンと、他社製コーンのテストサンプルの比較を示します。青色の線は自然変動と見なされるレベルを示しており、上のレベルを超える値はテストコーンの特定の質量におけるバックグラウンドの上昇を示します。これはノーガスモードでの例です。他社製コーンでは、多くの質量で高いバックグラウンドが見られます。

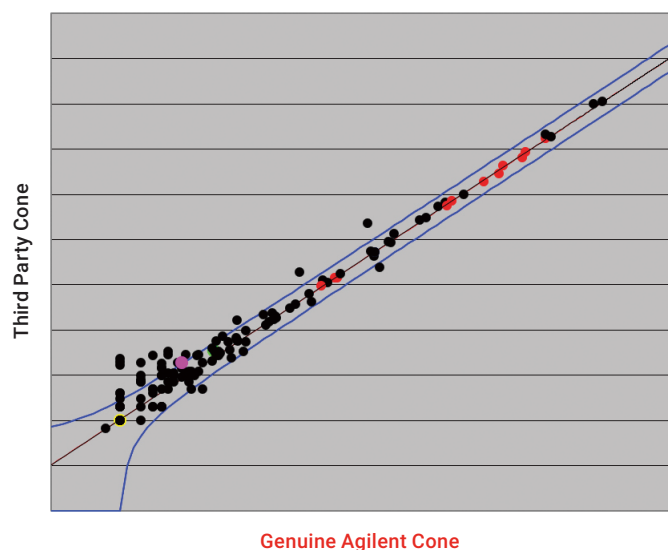


図 7.

同様の結果はエアロゾル希釈を用いたヘリウムモードでも見られます。さまざまなメーカーのコーンで、質量範囲全体にわたりバックグラウンドが上昇しています。またこれらの他社製コーンでは全般的に同じ質量が問題となっており、これが分析の BEC に影響します。

次に、短期 (20 分間) と長期の安定性を調べました。アジレントのすべてのテストコーンは、必要な仕様をほぼ満たしています。例外はリチウムの長期安定性ですが、これは非常に分析が難しい元素です。他社製コーンの場合、まずリチウムが問題となりますが、全般的に安定性の問題が多く発生しています。図 8 に最悪の場合のシナリオを示します。左側は典型的な 2 時間の安定性の追跡結果を拡大して変動を示したもので、値は %RSD です。通常、この時間で予測される RSD は 3 % 未満です。右側を見ると、他社製コーンでは重大な機器ドリフトが発生していることがわかります。すべてのコーンは完全に同じ方法で取り扱い、環境ラボ用の推奨手順に従ってコンディショニングしています。他社製コーンを使用する場合は、より注意が必要です。

アジレントでは、お客様のアプリケーションに最適な種類のコーンを選んでいただけるように (表 1)、特定のニーズに適した複数の素材のコーンをご用意しています。x-レンズシステムのサンプリングコーンとスキマコーン用のデフォルトの素材はニッケルです。これは大半の一般的なアプリケーションに適しています。ニッケルは温度耐性と化学耐性が優れており、経済的な運用に最適です。

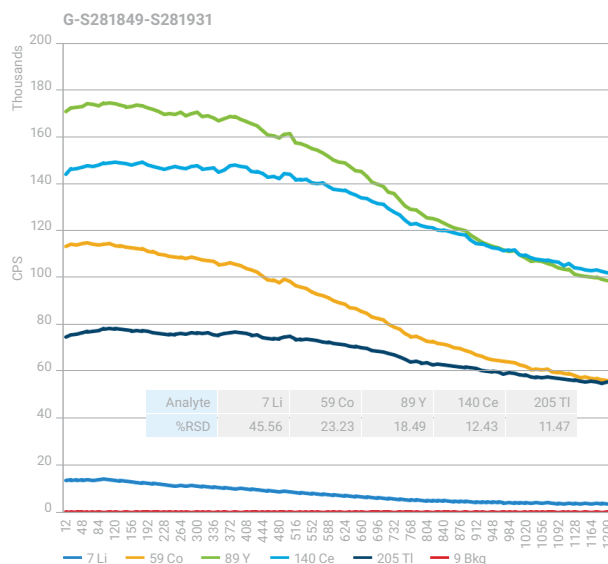
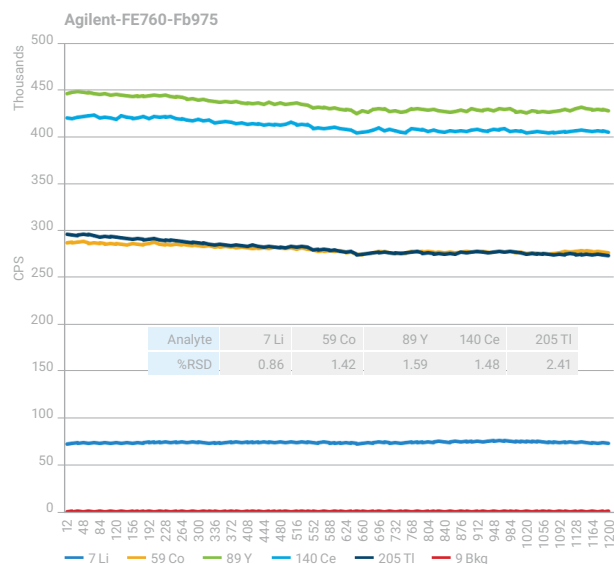


図 8.

表 1.

コーンの種類	対象 ICP-MS モデル	必要なスキマベース	推奨アプリケーション
ニッケル製サンプリング/スキマコーン	7500a/i/c/ce/cx、7700x/e、7800/7900 および 8800/8900 (x-レンズ付き) で標準	ステンレス	大半の一般的なアプリケーションに最適。 良好な温度耐性と化学耐性。 最も経済的な操作が可能 通常、1 年間に 3 ～ 5 個使用 (最大 350 サンプル/日とした場合)
ニッケルめっきサンプリングコーン	77/78/7900 と 88/8900 の全モデルで オプション	—	> 0.5 % の HCl が含まれるサンプル、または最大エアロゾル希釈率の (U)HMI を使用したルーチン分析用
白金製サンプリング/スキマコーン	7500/cs、7700s、7900 (s-レンズ付き)、 および 8800/8900 半導体構成で標準。 その他の全モデルではオプション	真鍮製	強酸 (特に HF) の分析や、有機溶媒の分析に O ₂ /Ar オプションガスを使用する 場合に効果的。 より大きい 18 mm インサートの使用により、粘度および沸点が高い酸 (例えば H ₂ SO ₄ や H ₃ PO ₄) に対応
銅ベースの白金製スキマ	7700s、7900、8800/8900 の半導体構成 および 8900c で標準	真鍮製	LOD が最小の場合および高マトリックスサンプルに推奨。 通常、1 年間に 1 ～ 2 個使用 (最大 350 サンプル/日とした場合)
ニッケルベースの白金製スキマ	8900m で標準	真鍮製	有機分析用に推奨



スキマコーン、ニッケル製



スキマベース、ステンレス製



スキマコーン、白金製



スキマベース、真鍮製

サンプリングコーン自体は銅ベースです。高塩化物マトリックスのルーチン分析を実行したり、高温プラズマが生成される HMI-プラズマモードでエアロゾル希釈を使用したりする場合は、ニッケルめっきの銅ベースに移行することを推奨します。ニッケルめっきの銅ベースを使用すると、これらの条件に対する耐性が向上し、サンプリングコーンの寿命が延びます。

アジレントは、白金製のサンプリングコーンとスキマコーンも提供しています。これらは s-レンズシステムと半導体機器用のデフォルトのコーンです。これらのコーンの使用は、強酸 (特にフッ酸) を分析する場合は必須です。また酸素オプションガスを用いてプラズマでカーボン量を燃焼させる場合にも強く推奨します。

またインサートが 18 mm と大きい (標準インサートは 12 mm) ハイエンド白金製コーンもご用意しています。このコーンは耐性が優れているため、硫酸やリン酸などの非常に強い酸でを使用することを推奨します。通常、アジレントは標準構成として銅ベースを提供していますが、有機分析用に白金製スキマとニッケルベースもご用意しています。

最近では、3 種類のコーンケアパッケージを発売しました。これらのパッケージには、(2 種類のサンプリングコーンを含む) コーンのメンテナンスに必要なものがすべて含まれており、銅ベースの標準ニッケル製コーン、ニッケルめっきコーン、白金製コーンから選択できます。キットにはコーンのメンテナンスおよび点検用の拡大鏡、綿棒 1 パック、サンプリングコーン用のガスケットが含まれています。詳細については、https://www.chem-agilent.com/pdf/low_5991-8673JAJp.pdf を参照してください。

アジレントは、白金製コーンのリサイクルプログラムを提供しています。2 種類のコーンのほか、トーチシールドも対象となります。お客様は使用済み白金製コーンをアジレントに返却し、将来的にコーンやトーチシールドを購入する際のクレジットとして使用できます。詳細については、お問い合わせください。

ヒントとリソース

最後に、適切なメンテナンスを実施し、ICP-MS の性能を最大限に引き出すためのヒント、コツ、リソースについて説明します。

1 日の作業終了時に実施する推奨手順: 次の手順に従います。

- 1. プラズマの電源切断前に、酸洗浄溶液を数分間吸引する。これで、分析後のネブライザ内部へのサンプル堆積を防止できます。
- 2. プラズマを消滅させ、冷却器のスイッチをオフにする
- 3. サンプルキャピラリーを洗浄溶液から取り出して再度ポンプを始動させ、残っている洗浄溶液をスプレーチャンバから排出させる
- 4. ポンプチューブのプレッシャーバーを緩め、ブリッジを固定スロットから取り外す。チューブがポンプローラー上に引っ張られていないことを確認する
- 5. 廃液ベッセルを空にする
- 6. 作業中のワークシートを閉じる – Mass Hunter S/W は実行しておく
- 7. 主電源はオンのままにする。これで機器がスタンバイモードの状態になります (最短時間で始動できます)

メンテナンススケジュール: このメンテナンススケジュールでは、ガスラインの圧力に対する日常的なチェックを行います。圧力が所定のレベルより低下するとソフトウェアからアラートが出ますが、ガス供給が適切に制御されていることを確認してください。ペリスタルティックポンプチューブをチェックし、指の間で転がして、平らになっておらず弾力性があることを確認します。ガラス容器とサンプル導入システム内のすべての接続部を目視で確認します。機器のカバーを開けて、サンプリングコーンの外観に問題がなく、チップに大量のマトリックス堆積がないことを確認します。必要な頻度でペリスタルティックポンプチューブを交換する必要があります (通常は週 1 回)。トーチと循環装置を確認します (忘れやすいので注意してください)。ロータリオイルポンプのインタフェース真空も確認します。オイルレベルとオイルの状態 (色) を確認し、必要に応じてメンテナンスを実施します。

アーリーメンテナンスフィードバック: アジレントは、アーリーメンテナンスフィードバック (EMF) というソフトウェアプロンプトを提供しています。EMF ウィンドウには、メンテナンス実行時のさまざまなコンポーネントの使用状況と予測される状況が表示されます。これは通常、半年ごとのオイル交換が推奨されるフォアラインポンプで使用されます。ただし完全にカスタマイズ可能であるため、いったんシステムで使用すれば制限値を設定できます (図 9)。

また複数ユーザーでの使用時に便利なユーザーログもあります。メンテナンスの終了時に入力すると、日時が自動的にログに記録され、機器の履歴として保持されます。

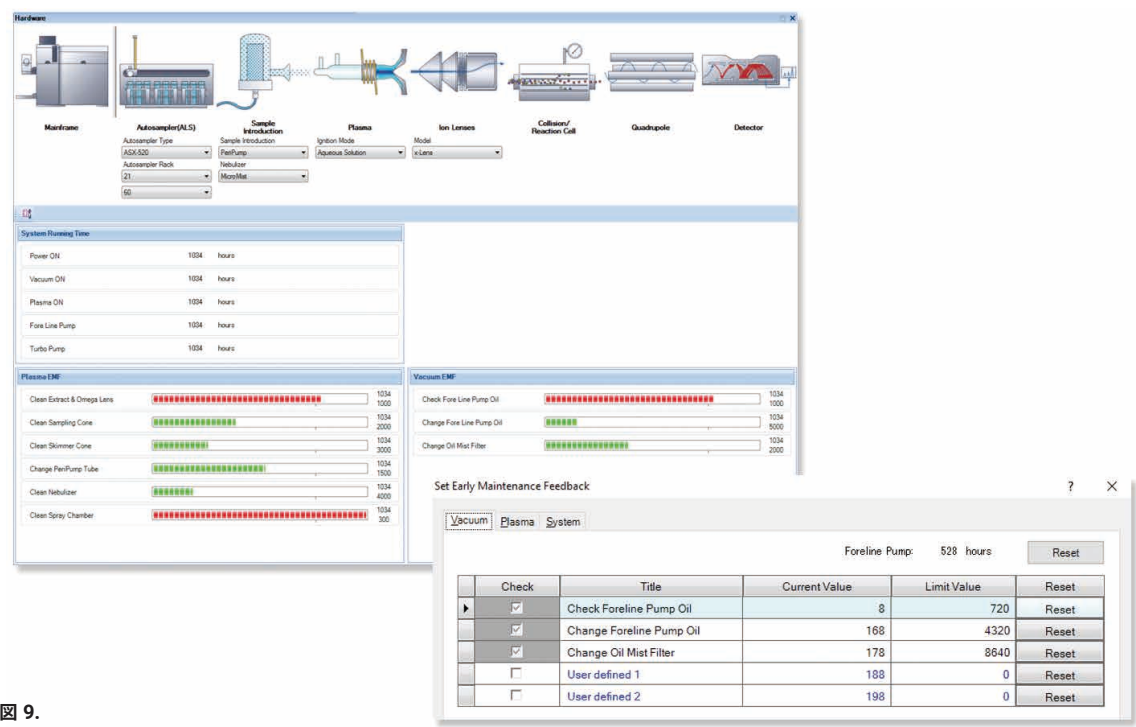


図 9.

ICP-MS 用の主要消耗品: ダウンタイムの発生を防ぐため、交換用のトーチ、スプレーチャンバ、ネプライザなどのガラス容器 (交換中に破損する可能性があるため)、チューブコネクタ、インタフェースコーンを用意しておいてください。オートサンブラ関連部品 (サンプルチューブ、ラック、プローブ、移送チューブ) も確保しておいてください。またスイッチングバルブシステム (ISIS システム) を使用している場合は、そのチューブとコネクタも用意してください。

お客様がこれらの必須消耗品を簡単に注文し、常時確保しておけるようにするため、アジレントは ICP-MS の 1 年間の使用に必要な汎用部品の基本キット (カスタマイズ可能) をご用意しています。さまざまなモデル用のキットがあり、ご使用の ICP-MS に最適な消耗品と必要な種類のコーンを選択できます。詳細については、www.agilent.com/cs/library/brochures/ICP-MS_Supplies_Kit_5991-5006EN_Brochure.pdf をご覧ください。

アジレントは、AAS、MP-AES、ICP-OES、ICP-MS など、あらゆるタイプの原子分光分析用の無機/有機金属標準液も豊富にご用意しています。詳細については、www.agilent.com/chem/jp またはアジレントの標準物質カタログ <https://www.chem-agilent.com/pdf/5991-5678JAJP.pdf> をご覧ください。このカタログには、機器の性能チェック用に推奨されるオリジナルのチューニング溶液と波長キャリブレーション溶液が含まれています。

またアジレントはカスタム無機標準も提供しています。お客様は必要な元素を必要な濃度で、これらの標準物質を含むマトリックスと一緒に注文し、迅速に入手できます。カスタム製品はお客様固有の要件に合わせて製造されます。その後 ISO 9001、17025、Guide 34 の認証を受けたアジレントの施設で、専門の化学者チームによる適格性評価を経て認定されます。

アジレント ICP-MS オンラインリソースライブラリ

この記事の目的は、機器の性能を最大限に引き出し、問題発生を防ぐ方法をお客様にご理解いただくことです。この活動の一環として、アジレントは専用 Web ページである ICP-MS オンラインリソースライブラリ (<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1004689>) を開設しました。このページからリンクするメンテナンス手順のビデオ、ヒントとコツ、その他の資料をご利用いただくことで、ICP-MS を快適に使用できます。

まとめ

機器の障害の大半はサンプル導入領域で発生します。このため、インタフェースコーン、ポンプチューブ、ドレイン、トーチ、スプレーチャンバ、ネプライザをよく確認して、常に高い機器性能を維持できるようにしてください。ICP-MS 分析を効率的に実施するには、次のリソースをご利用ください。

[アジレントの原子分光分析の YouTube チャンネル](#)

[ICP-MS 用の部品と消耗品](#)

[Agilent ICP-MS アプリケーションノート](#)

[Agilent ICP-MS Quick クイックリファレンスガイド](#)
(一般的な消耗品のリスト)

[アジレント分光分析用消耗品カタログ](#)

[アジレント原子分光分析用の無機金属および有機金属標準溶液](#)

[パーキンエルマー ICP-OES および ICP-MS システム用アジレント消耗品カタログ](#)

[アジレント原子分光分析を紹介した動画ウェビナー](#)

また四半期ごとに発行する Agilent ICP-MS ジャーナル (<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1000402>) では、実際のアプリケーションや最新情報をお届けしています。これらの情報も ICP-MS ユーザーの皆様にとって非常に役立ちます。ご購入は、上記の青色のリンクをクリックしてお申し込みください。

サポートが必要な場合や、アプリケーションに関する特定のアドバイスや機器の詳細情報が必要な場合は、アジレントのエキスペートスタッフにご相談ください。特に新人スタッフや技術的初心者のトレーニングには、Agilent University もご利用ください。また、アジレントの機器を最適な条件で使用するための点検サービスを提供しているほか、お客様のニーズに合わせたメソッドとアプリケーションのコンサルティングも実施しています。

著者について

Gareth Pearson (ICP-MS 消耗品製品マネージャ、
アジレント・テクノロジー、オーストラリア)



Pearson 博士は英国のハル大学で分析化学と毒物学の化学学士号を取得し、2003 年に卒業しました。その後、2007 年に ICP-MS を用いて論文「Elemental Speciation and Miniaturised Sample Introduction Studies for ICP-MS」を執筆し、博士号を取得しました。2007 年以降は、英国とオーストラリアで分光分析およびサンプル前処理機器の製品マネージャを務めました。現在は、オーストラリアのメルボルンにあるアジレントの Spectroscopy Technology Innovation Centre で、ICP-MS 消耗品製品マネージャとして勤務しています。Pearson は、分析化学および分光分析分野における 15 年以上の豊富な経験があります。

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. 2019
Printed in Japan, April 11, 2019
5994-0860JAJP