

Agilent ICP-MS MassHunter による 二価イオン干渉補正の簡素化

自動化された高速 M^{2+} 補正ルーチンで
Zn、As、Se のデータ精度を向上



著者

Tetsuo Kubota

Agilent Technologies, Inc.

はじめに

現行のほぼすべての四重極ベースの ICP-MS システムは、コリジョン/リアクションセル (CRC) 手法を用いて、ヘリウムコリジョンモード (He モード) で多原子干渉を制御します。He モードは最も広く使用されている技術の 1 つであり、運動エネルギー弁別 (KED) を使用して、CRC 内で多くの分析対象イオンの多原子イオン干渉を解決します。しかし、KED は一部の重要な元素に影響を及ぼす二価イオン干渉 (M^{2+}) には対応できないため、代わりに水素 (H_2) などの反応性のセルガスがよく使用されます。しかし、高いサンプルスループットレベルを維持するために、多くのラボは複数のセルガス使用を可能な限り避けようとしています。また、反応性ガスに関連する安全性の懸念から、ラボ内で使用できるガスを制限している施設もあります。

バリウム (Ba) および希土類元素 (REE) は第 2 イオン化ポテンシャルが相対的に低いため、プラズマで二価イオンを容易に形成します。四重極マスフィルタがイオンを各質量電荷比 (m/z) に基づいて分離するため、これらの M^{2+} イオンは実際の半分の質量として現れます。つまり、 Ba^{2+} および、ネオジム (Nd)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、ジスプロシウム (Dy) の REE $^{2+}$ イオンは m/z 65 ~ 82 の間で現れ、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、およびセレン (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。例えば、 $^{150}Nd^{2+}$ および $^{150}Sm^{2+}$ は $^{75}As^+$ と、 $^{156}Gd^{2+}$ および $^{156}Dy^{2+}$ は $^{78}Se^+$ と、 $^{132}Ba^{2+}$ は $^{66}Zn^+$ と干渉することがあります。

大部分の M^{2+} イオンは強度が比較的低いため、問題はありません。しかし、サンプルが Ba または REE を高濃度で含んでいる場合、二価イオン干渉がカウント数の大幅な増加の原因となり、偽陽性の結果を招きます。Ba、Nd、Sm、Gd、および Dy の同位体をモニターすることによって、Zn、As、および Se への M^{2+} イオンからの潜在的な干渉を推定し、式を使用して補正できます。しかし、このタイプの二価イオンの補正は、複数の手順を必要とし、設定に時間がかかります。一価イオンを使用して二価イオンの生成率を推定する方法もありますが、例えばサンプルマトリックスの違いによるイオン化条件の変化のために、誤差が生じやすくなります。二価イオンの直接のモニターに基づく自動化手法であれば、分析を効率化し、精度を向上できる可能性があります。

干渉補正式

ICP-MS に使用されている四重極マスフィルタは、質量電荷比 (m/z) に基づいてイオンを分離します。 $^{66}\text{Zn}^+$ と $^{132}\text{Ba}^{2+}$ は m/z が同じ 66 のため、四重極マスフィルタではこの 2 つのイオンを識別することはできません。He モードは $^{132}\text{Ba}^{2+}$ の除去には有効ではありませんが、 m/z 66 の $^{132}\text{Ba}^{2+}$ 寄与の強度を計算することが可能です。Ba には複数の同位体 (^{130}Ba 、 ^{132}Ba 、 ^{134}Ba 、 ^{135}Ba 、 ^{136}Ba 、 ^{137}Ba 、 ^{138}Ba) があり、すべての同位体がプラズマ内で二価イオンを形成します。すべての同位体について二価イオンの生成率は一定であるため、 M^{2+} イオンは一価 M^+ イオンと同じ天然同位体存在比で生じます。 $^{135}\text{Ba}^{2+}$ は m/z 67.5 で現れるため、どの一価イオンによっても直接オーバーラップされることはありません。同位体存在比 ($^{132}\text{Ba} : ^{135}\text{Ba} = 0.1 : 6.59$) に基づいて、 $^{135}\text{Ba}^{2+}$ よりもカウント数が 0.0152 倍小さい $^{132}\text{Ba}^{2+}$ が生じるはずですが、この情報を使用し、図 1a に示すように、補正式を使用して $^{135}\text{Ba}^{2+}$ のカウント数と既知の同位体存在比を基に $^{132}\text{Ba}^{2+}$ のカウント数を計算できます。この補正式を適用して、 $^{132}\text{Ba}^{2+}$ が $^{66}\text{Zn}^+$ に与える影響を差し引きます。

^{66}Zn の干渉補正式

$$Mc(66) = M(66) - M(67.5) \times 0.0152$$

($Mc(X)$ は質量 X の補正済みカウント数、 $M(X)$ は質量 X の測定カウント数)

同様に、図 1b および 1c にそれぞれ示す情報を使用し、 $^{75}\text{As}^+$ と $^{78}\text{Se}^+$ に影響を与える二価イオン干渉を計算して補正することができます。 $^{75}\text{As}^+$ に関しては、 $^{145}\text{Nd}^{2+}$ と $^{147}\text{Sm}^{2+}$ がそれぞれ m/z 72.5 と 73.5 で測定されます。 $^{78}\text{Se}^+$ に関しては、 ^{155}Gd と ^{163}Dy がそれぞれ m/z 77.5 と 81.5 で測定されます。

^{75}As の干渉補正式

$$Mc(75) = M(75) - M(72.5) \times 0.6747 - M(73.5) \times 0.4923$$

^{78}Se の干渉補正式

$$Mc(78) = M(78) - M(77.5) \times 1.3841 - M(81.5) \times 0.0024$$

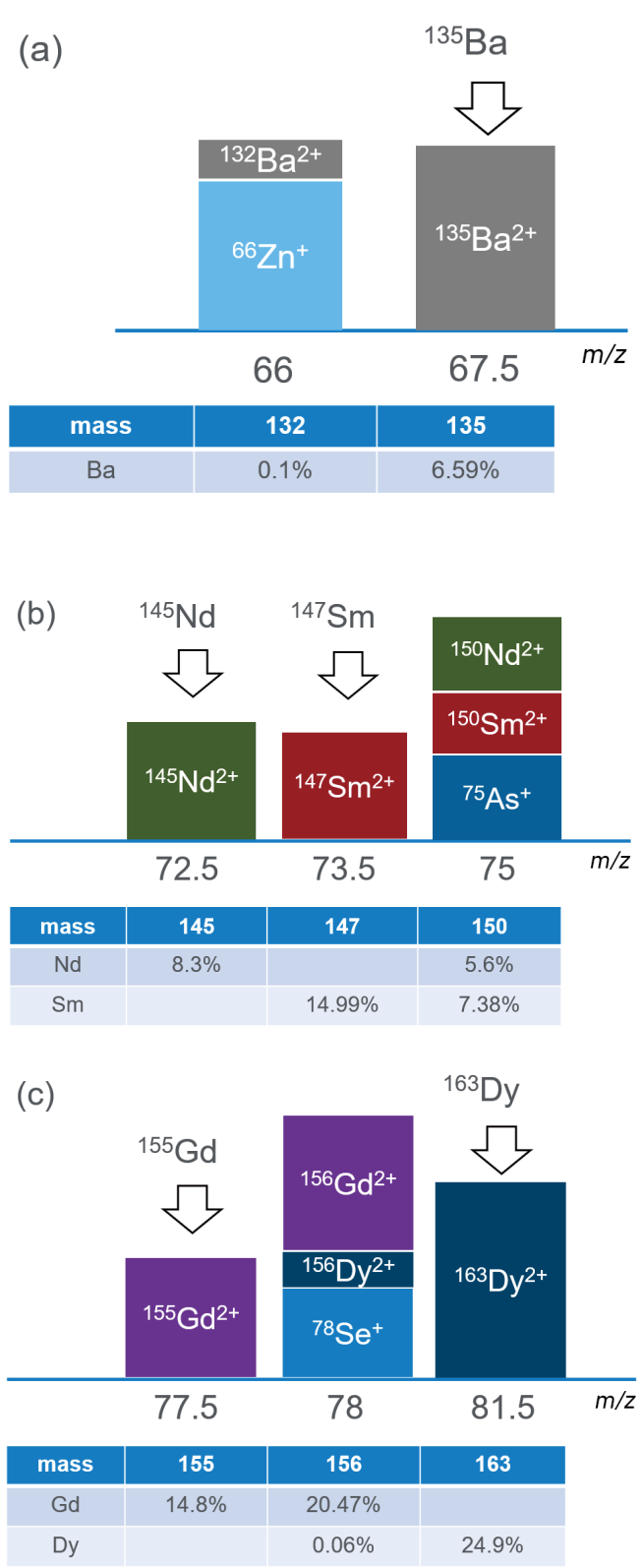


図 1. (a) ^{66}Zn 、(b) ^{75}As 、および (c) ^{78}Se への二価イオン干渉および、(a) Ba、(b) Nd と Sm、(c) Gd と Dy の相対同位体存在比の表

ナローピークモード

ICP-MS 測定では通常、四重極は約 0.7 u のピーク幅で動作するため、ハーフマス（例えば m/z 67.5 の $^{135}\text{Ba}^{2+}$ ）は、隣（ m/z 67 および 68）のピークの「テール」とオーバーラップします。Agilent ICP-MS の高性能双曲面四重極による分析なら、狭く高分解能なピークに対応した「ナローピークモード」で、ソフトウェアにて「+0.5 u」を選択できます。この設定により、ピークがオーバーラップすることなく、 $m/z = 67.5$ 、72.5、73.5、77.5、81.5 で各イオンを測定できます。

Agilent ICP-MS が採用している双曲面四重極は、向上した分離能条件下で高いイオン透過率を実現します。四重極性能を Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアの自動化された「二価イオン補正」ツールと組み合わせています。このツールにより、 M^{2+} 干渉レベルを日常的にモニターし、データを自動補正することができます。

実験方法

装置およびバッチ設定

二価イオン補正は、ICP-MS MassHunter ソフトウェアのバージョン 4.5（以降）の詳細測定を使用した、Agilent 7800 ICP-MS および Agilent 7900 ICP-MS に適しています。ICP-MS MassHunter で新しい分析メソッドを設定する場合、一連の質問と選択肢によってユーザーをガイドするメソッドウィザードを使用すると、プロセスを簡略化できます。

今回の実験では、7800 ICP-MS と標準サンプル導入システムを用いました。 M^{2+} 補正のためのすべてのメソッドバッチパラメータおよび設定は、メソッドウィザードで「レアアース二価イオン補正」を選択することにより、自動的に設定されます。図 2 および 3 に示すように、ソフトウェアにより、ナローピークモード、+0.5 u、および補正式が自動的に適用されました。

Tune Mode		#1: No Gas	#2: He
Quick Scan		☐	☒
Stabilization Time [sec]		0	5
Resolution		Standard	Narrow Peak

Mass	Element Name	Monitor	+0.5 u	IntegTime /Mass [sec]	+0.5 u	IntegTime /Mass [sec]
66	Zn	☐	☐	N/A	☐	1.0000
67		☐	☐	N/A	☒	1.0000
72	Ge	☐	☐	0.5000	☒	1.0000
73		☐	☐	N/A	☒	1.0000
75	As	☐	☐	N/A	☐	1.0000
77		☐	☐	N/A	☒	3.0000
78	Se	☐	☐	N/A	☐	3.0000
81		☐	☐	N/A	☒	3.0000

図 2. ナローピークモードと +0.5 u を自動設定する ICP-MS MassHunter のスクリーンショット

データ採取後に、Zn、As、および Se に関する補正式がバッチ結果に自動的に適用されました。

Batch Table : FullQuant									
Sample:		Sample Type: <All>		Analyte: 78 Se [He]					
Conc		$\hat{f}_c$ Correction Equation(s) 66 Zn [He] : $Mc(66) = M(66) * 1.0000 - M(67.5) * 0.0152$ 75 As [He] : $Mc(75) = M(75) * 1.0000 - M(72.5) * 0.6747 - M(73.5) * 0.4923$ 78 Se [He] : $Mc(78) = M(78) * 1.0000 - M(77.5) * 1.3831 - M(81.5) * 0.0024$							
			Type	Sample Name	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS
1	☐	☒	$\hat{f}_c$ Sample	water1	8005.11	0.2	266.67	0.0	0.0
2	☒	☐	$\hat{f}_c$ Sample	water2	8008.78	0.2	266.67	0.0	0.0

図 3. Zn、As、および Se の補正式を自動で適用する ICP-MS MassHunter のスクリーンショット

ナローピークモードのピーク分離度

図 4 に示すように、ナローピークモードで、ホールマス値とハーフマス値のピーク間が明確に分離されています。この優れたピーク分離能により、ピークが重なることなく、すべての必要な m/z 設定でイオンを測定できます。

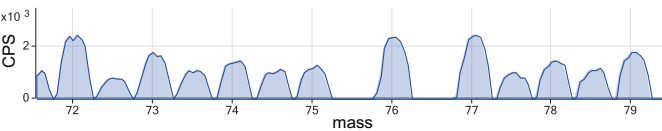


図 4. ナローピークモードでのピークの形状と分離を示す ICP-MS 質量スペクトル

二価イオンの補正モードの評価

M^{2+} イオンの存在下での Zn、As、および Se の分析における二価イオンの補正モードの性能をテストするために、補正がある場合と補正がない場合でデータを採取しました。7800 ICP-MS 操作パラメータを表 1 に示します。

表 1. ICP-MS の操作パラメータ

パラメータ	M^{2+} 補正なし	M^{2+} 補正あり
プラズマモード	汎用	
レンズ (V)	オートチューン	
ヘリウムセルガス流量 (mL/min)	4.3	
分離能	標準	ナローピーク

サンプル前処理

電子工業用 EL グレードの HNO_3 および Zn、As、Se、Ba、Nd、Sm、Gd、Dy の 1,000 mg/L 単元素標準液は、関東化学株式会社（日本）から購入しました。Zn、As、および Se の検量線用標準液を、0、0.1、1、5、10 ppb で調製しました。 M^{2+} オーバーラップが生じる分析対象物と代表的なサンプルタイプに含まれるマトリックス元素との相対濃度を示すために、3 組の添加済みサンプルを準備しました。5 ppb Zn 標準溶液には、Ba を 0、50、500、5000 ppb で添加しました。5 ppb As 標準溶液には、Nd と Sm を 0、0.5、5、50 ppb で添加しました。5 ppb Se 標準溶液には、Gd と Dy を 0、0.5、1、5 ppb で添加しました。10 ppm の ^6Li 、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi を含むアジレントの内部標準混合液（ISTD）（部品番号 5183-4681）は 1 ppm に希釈しました。オンラインの三方コネクタを使用し、ISTD 溶液を添加済みサンプルと混合しました。ブランク、標準溶液、サンプルのすべてが 1 % の HNO_3 を含んでいました。

結果と考察

Zn、As、Se への M^{2+} の干渉

二価イオン補正がある場合とない場合で、Ba および REE を含む添加済みサンプル中の Zn、As、および Se を測定しました。Zn、As、および Se の添加回収率の結果を、それぞれ図 5、6、7 に示します。

図 5 から、二価イオン補正がある場合もない場合も、Ba 濃度が 500 ppb までのマトリックスでは Zn が良好な回収率（ $\pm 10\%$ ）で測定されたことが分かります。これらの結果は、これらの濃度レベルのプラズマ内では二価の Ba イオンがほぼ生成されなかったことを示しています。しかし、補正なしの場合、Ba の添加レベルが 5000 ppb では、Zn の添加回収率の結果が 130 % で示されるように、 $^{132}\text{Ba}^{2+}$ による ^{66}Zn への大きな干渉が引き起こされました。自動化された二価イオン補正ルーチンを使用した場合、5000 ppb Ba マトリックス中の Zn について良好な精度が得られました。回収率 96 % という結果は、補正メソッドの有効性を示しています。

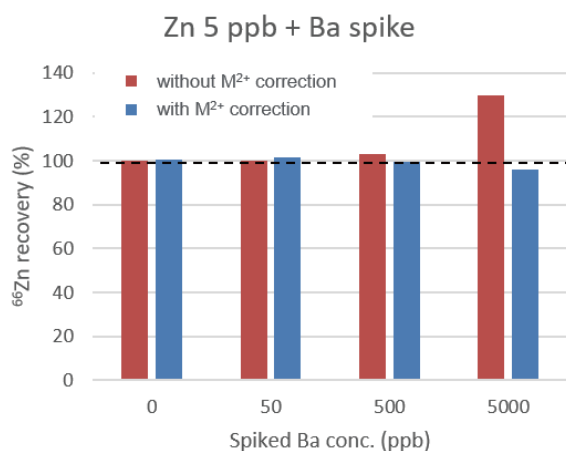


図 5. 二価イオン補正なし（赤棒）および二価イオン補正あり（青棒）での ^{66}Zn 回収率

図 6 に示すように、補正なしでの Nd と Sm の 50 ppb 添加は As への干渉を引き起こし、期待された結果よりも高い回収率（148 %）を示しました。二価イオン補正の適用によって、As の正確な測定結果（106 % の回収率）を得ることができました。

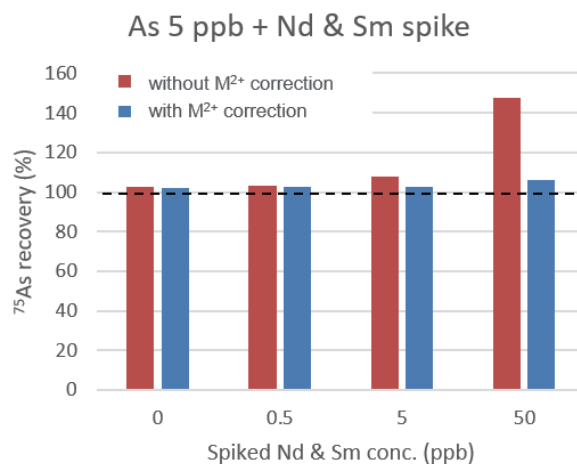


図 6. 二価イオン補正なし（赤棒）および二価イオン補正あり（青棒）での ^{75}As の回収率

図 7 に示すように、Se 測定の精度は、比較的低い Gd および Dy 濃度による影響を受けます。補正なしの場合、5 ppb の Gd および Dy が存在する中で 5 ppb Se は精度が低下しました（215 % の回収率）。しかし、二価イオン補正を適用すると、Se で良好な精度（107% の回収率）を得ることができました。

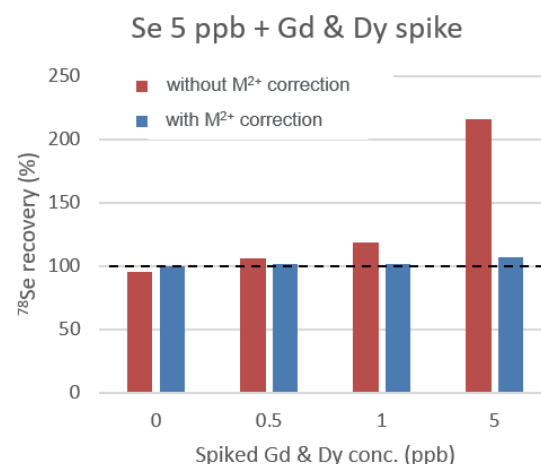


図 7. 二価イオン補正なし（赤棒）および二価イオン補正あり（青棒）での ^{78}Se の回収率

Ba/REE マトリックス元素の存在下で、Zn、As、および Se について優れた添加回収率が得られました。これは、ICP-MS MassHunter の二価イオン補正機能を使用することで、測定の精度が向上することを明確に示しています。また、今回の実験では、重大な M2+ の影響を招いた各マトリックス元素の濃度が、Ba (5000 ppb)、Nd および Sm (50 ppb)、Gd および Dy (5 ppb) について異なることが示されました。二価イオンの影響は、同位体存在比および一価イオン分析対象物と二価イオン干渉物質の感度の違いに依存します。

結論

今回の実験では、Agilent 7800 または 7900 ICP-MS と ICP-MS MassHunter ソフトウェアを使用して二価イオン干渉を補正する簡単な方法を概説しました。Ba または REE に起因する M^{2+} イオン干渉が、Zn、As、および Se の正確な測定に影響を与え、測定結果に誤りをもたらす可能性があります。ICP-MS MassHunter メソッドウィザードで「レアアース二価イオン補正」を選択することで、 M^{2+} 干渉の原因となる十分な量の Ba や REE を含む未知サンプルに対するリアルタイム補正が可能です。

7800 ICP-MS を使用して、さまざまな濃度の潜在的干渉物質を含む一連のサンプル中の Zn、As、および Se を測定しました。二価イオン補正メソッドは、 M^{2+} 干渉レベルを測定してデータを自動的に補正します。すべてのマトリックスサンプル中の Zn、As、および Se の優れた回収率によって、このメソッドの有効性が示されました。

Agilent ICP-MS では、標準補正式の計算を 1 つずつ手作業で行う必要はなく、ICP-MS MassHunter の二価イオン補正ツールを簡単に使用できます。 M^{2+} 干渉補正プロセスの全面的な自動化により、あらゆる潜在的なメソッドエラーを低減して、分析時間の短縮およびデータ品質の向上を実現します。

詳細情報

二価イオン補正では次のオプションが必要です。

- Agilent 7800 ICP-MS または Agilent 7900 ICP-MS
- 7800 または 7900 用 ICP-MS MassHunter
- 7800 および 7900 用の詳細測定ソフトウェア (部品番号 G5713A)

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. 2019

Printed in Japan, November 21, 2019

5994-1435JAJP