

2021 年 8 月 - 第 85 号



## 1 ページ

ICP-MS のメソッドと性能の最適化

## 2-3 ページ

Agilent 8900 ICP-QQQ のホットプラズマおよび m-レンズを用いた超純水中の不純物の分析

## 4-5 ページ

ICP-MS での空間電荷：その原因と分析への影響

## 6 ページ

消耗品の最新情報：水分析用のワークフローガイドと新しいイーザーフィットポンプチューブ

## 7 ページ

標準液と消耗品情報を掲載した新しい周期表

離乳食中の重金属に関する規制の再検討

## 8 ページ

Agilent Academia Insights ニュースレター、最新の Agilent ICP-MS 関連資料

## ICP-MS のメソッドと性能の最適化

本号の Agilent ICP-MS ジャーナルで、1998 年 9 月に第 1 号の「The Hot Source (ザ・ホットソース)」が発行されてから約 23 年となります。第 1 号では 500 台の HP 4500 ICP-MS の出荷（1998 年 6 月）を記念して関連記事を掲載しました。これは最初の HP/Agilent ICP-MS が全世界で発売されてから 4 年目の快挙でした。

以来、Agilent ICP-MS システムはめざましい進化を遂げ、世界初のヘリウムモードコリジョン/リアクションセルや世界初の ICP-MS/MS などのイノベーションによって、無機分析の新基準を打ち立ててきました。しかし、アジレントの基軸となる目標は当時から変わっていません。すなわち装置、メソッド、消耗品、サポートの提供を通じて、研究者や分析者が正確で信頼性の高い各種サンプルの分析結果を一貫して得られるようにするということです。

本号では、超微量レベルの分析用の新規メソッド、ハードウェア開発と ICP-MS の性能向上の関連性、新しい消耗品注文用リソースに関する記事を提供します。



図 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS。微量元素の分析で比類ない性能を発揮

# Agilent 8900 ICP-QQQ のホットプラズマおよび m-レンズを用いた超純水 (UPW) 中の不純物の分析

Kazuhiro Sakai and Yoshinori Shimamura, Agilent Technologies, Inc.

## はじめに

Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ または ICP-MS/MS) は、半導体産業で使用される高純度のプロセス試薬の分析手法として、急速に定着しつつあります。8900 は高感度、低バックグラウンドという特長と干渉除去機能を備えているため、微量元素と超微量元素の分析に関する業界ニーズに対応できます。

8900 は複数のモードで柔軟に操作でき、さまざまなアプリケーションで最適な性能を発揮できます。例えば半導体ラボでは、よくクールプラズマ条件を使用して、干渉元素やイオン化しやすい元素 (EIE) の最低バックグラウンド相当濃度 (BEC) および検出下限 (DL) を達成します。クールプラズマは、 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{ArH}^+$ 、 $\text{ArO}^+$  のような高強度アルゴンベース干渉物の EIE バックグラウンドを低減させ、その形成を抑制するため、 $^{40}\text{Ca}$ 、 $^{39}\text{K}$ 、 $^{56}\text{Fe}$  の微量分析をそれぞれ行うことができます。

クールプラズマを使用すると、UPW、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  などの低マトリックスサンプルで優れた分析結果を得ることができます (1)。ただし、シリコン分解物や金属分解物などの高マトリックスサンプルはマトリックス抑制レベルが高いため、クールプラズマによる分析が困難です。このようなサンプルには、より堅牢性の高いホットプラズマ条件が適しています。

最近の研究では、8900 とオプションの m-レンズを組み合わせて、10 ppm と 100 ppm の Si で調製した 2 種類の分解ケイ素サンプルに含まれる 38 種類の元素を測定しました (2)。m-レンズとスキマーコーンは最適な形状で組み合わせられているため、標準的なホットプラズマ条件で使用したときに EIE バックグラウンドを最小限に抑制できます。8900 で m-レンズを使用すると、クールプラズマを使用しなくても、Si マトリックス中の必要な元素をすべて ppt レベルで測定できました。

8900 と m-レンズを組み合わせると、標準的なホットプラズマ条件のみを用いて、UPW などの低マトリックスサンプル中の半導体元素を分析することもできます。

## 業界要件

ASTM International と Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI) は、半導体試薬の仕様に関する規格を公開しています。UPW の規格 (ASTM D5127-13 (2018) および SEMI F63-0521 (2021)) では、BEC が 1 ppt 未満 (B の場合は 50 ppt)、DL が 0.5 ppt 未満 (B の場合は 15 ppt) の大半の元素を測定できる ICP-QQQ のような手法が必須となっています。

## 実験方法

### 装置

8900 半導体仕様 ICP-QQQ と標準の PFA-100 マイクロフローネブライザ (200  $\mu\text{L}/\text{min}$ )、石英製スプレーチャンバ、2.5 mm インジェクタ石英製トーチ、および Pt サンプルングコーンを使用して分析しました。8900 にオプションの m-レンズ (部品番号 G3666-67500) を装着し、m-レンズには Pt 製 Ni ベースのスキマーコーン (部品番号 G3666-67501) を使用しました。

今回の研究では 3 つのセルモードを使用しました (表 1)。すべての元素を標準的なホットプラズマ条件 (CeO/Ce 比が 2 % 未満) で測定しました。

表 1. ICP-QQQ の操作パラメータ

|                             | ノーガス | $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ | $\text{O}_2$ |
|-----------------------------|------|----------------------------|--------------|
| RF 出力 (W)                   |      | 1600                       |              |
| サンプリング深さ (mm)               |      | 8.0                        |              |
| ネブライザガス (L/min)             |      | 0.70                       |              |
| メークアップガス (L/min)            |      | 0.48                       |              |
| He 流量 (mL/min)              | 0    | 1                          | 0            |
| $\text{H}_2$ 流量 (mL/min)    | 0    | 2                          | 0            |
| * $\text{NH}_3$ 流量 (mL/min) | 0    | 2.0 (20 %)                 | 0            |
| $\text{O}_2$ 流量 (mL/min)    | 0    | 2                          | 0.45 (30 %)  |

\*10 % の  $\text{NH}_3$  を含む He

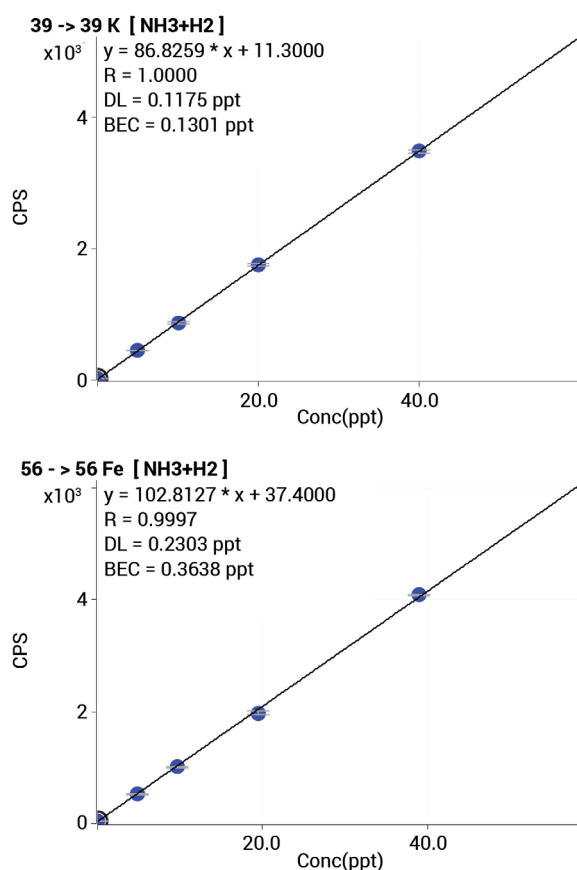


図 1. K と Fe の典型的な MSA 検量線

### サンプル前処理とキャリブレーション

68 % の高純度  $\text{HNO}_3$  で、UPW サンプルを 0.1 % に酸性化しました。8900 ICP-QQQ は標準添加メソッド (MSA) を用いてキャリブレーションしました。これは高純度半導体サンプルの一般的な分析方法です。混合多元素標準液 (SPEX CertiPrep 社、米国ニュージャージー州) を用意し、UPW に標準添加して、それぞれ 5 ppt、10 ppt、20 ppt、40 ppt としました。バックグラウンド除去やブランク補正は実行しませんでした。K と Fe のキャリブレーション例は図 1 のとおりです。

### DL と BEC

SEMI が指定する (B を除く) 26 種類の元素すべてについて、ASTM と SEMI が指定する UPW の下限値を十分に達成する BEC (0.5 ppt 未満) と DL (0.3 ppt 未満) を得ることができました (B の BEC は 1.11 ppt、DL は 1.18 ppt)。この結果 (図 2) から、高純度の半導体プロセス試薬中の超微量混入異物の分析にはホットプラズマと m-レンズを用いた、8900 ICP-QQQ が最適であることがわかります。

### 参考文献

1. Determination of Ultratrace Elements in High Purity Hydrogen Peroxide by ICP-QQQ, [5991-7701EN](#)
2. CP-QQQ による高ケイ素マトリックスサンプル中の超微量不純物の分析 [5994-2890JAJP](#)

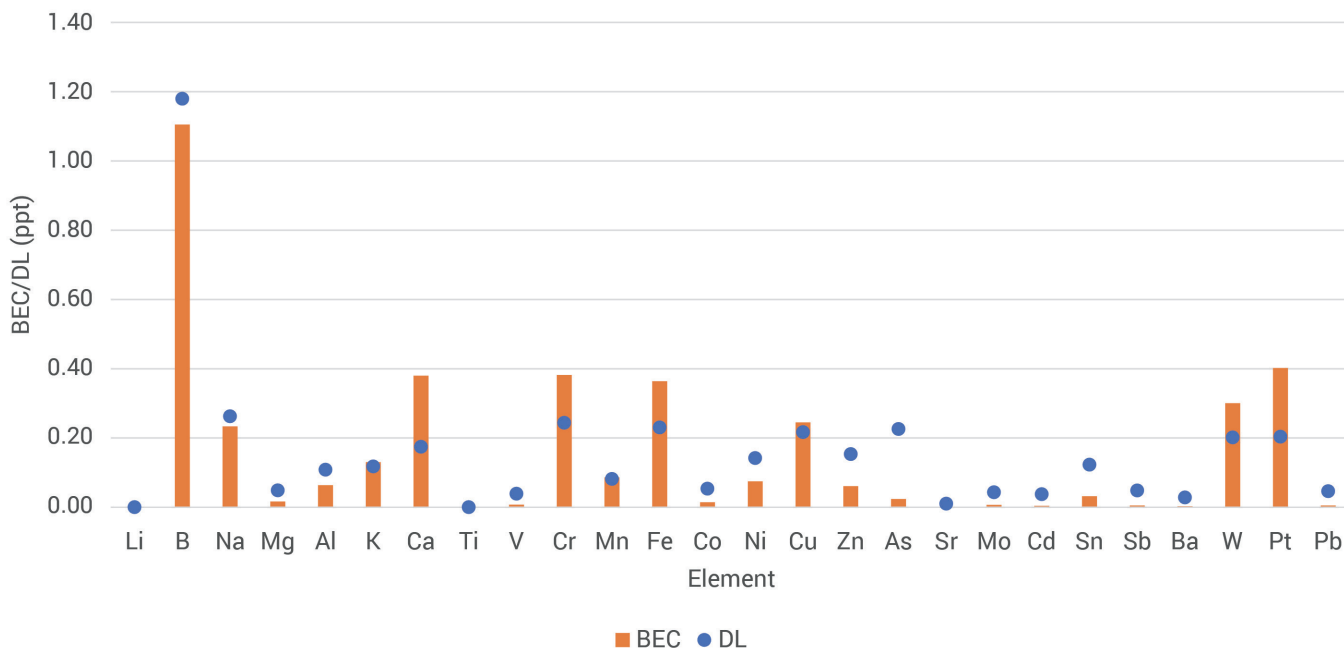


図 2. 8900 ICP-QQQ のホットプラズマ条件で測定した、SEMI で規定されている UPW 中の元素の BEC と DL

# ICP-MS での空間電荷：その原因と分析への影響

Ed McCurdy, Agilent Technologies Inc.

## ICP-MS での空間電荷

「空間電荷」は、おそらく大半の ICP-MS ユーザーが耳にしたことのある言葉ですが、その原因と分析への影響についてはあまり理解されていないかもしれません。空間電荷はイオンビームの基本特性です。ICP-MS における空間電荷の原因は、イオンがプラズマから抽出されて高真空領域に渡された後に発生する電荷不均衡です。

プラズマは実質的にはイオン化ガスです。イオン化ガスでは遊離電子数によって正電荷イオン数のバランスが調整されるため、全体のポテンシャルがニュートラルに近くなります。ICP-MS プラズマは主に Ar サポートガスからのイオンと、(通常の水溶液分析では) 周囲空気とサンプル溶液からの N、O、H、C で構成されます。その他のイオンは、サンプルと溶液の調製または安定のために使用されるその他の化学物質の元素に由来します。

イオンビームの組成は、サンプリングコーン経由でインタフェース領域に抽出された後もほぼ変わりません。ただしスキマーコーンの後ろでは、さらなる圧力損失が発生し、ビーム密度が低下して、荷電粒子の可動性が上がります。電子はイオンよりはるかに軽量で可動性が高く、(通常は) レンズの負電圧によってはじかれます。このため、電子はすぐにイオンビームから放射状に拡散します。

この図 1 のプロセスは「電荷分離」と呼ばれます。電荷分離では電子が失われ、イオンビーム全体が正電荷の状態に残ります。残った正電荷イオンは互いに反発するため、ビームの拡散、デフォーカス、透過率の低下につながります。ICP-MS システムのイオンレンズは一般的に、このビーム拡散を制御して高いイオン透過率を維持し、高感度を実現できるように設計されています。ビーム拡散の制御能力は、真空圧、スキマーコーンとイオンレンズの形状、およびこれらにかかる電圧によって決まります。

ICP-MS 全体の性能のためには高いイオン透過率と感度を維持することが重要ですが、空間電荷はすべてのイオンに等しく影響を及ぼすわけではありません。イオンの運動エネルギー (KE) はその質量に比例するため、軽 (KE が低い) イオンには重 (KE が高い) イオンより偏向、拡散しやすいという性質があります。つまり図 2 のように、軽 (質量の小さい) イオンはイオンビームの外側に移動しやすいため、中心軸付近には残りにくくなります。

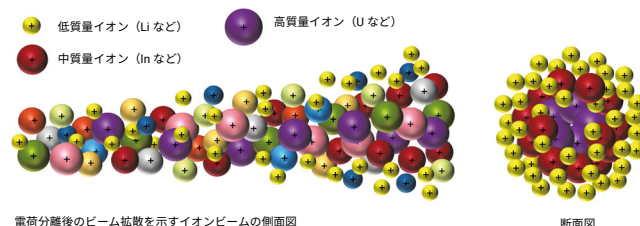


図 2. 空間電荷は質量依存イオンビーム拡散の原因となり、軽イオンのデフォーカスや透過率の低下につながります。



図 1. イオンビームがスキマーコーンを通して高真空領域に入った後に発生する電荷分離のプロセス

空間電荷による質量依存のデフォーカスは、一般的な ICP-MS 質量/レスポンス曲線において、中および高質量元素よりも低質量元素のほうが感度が低くなる主な理由の 1 つです。ICP-MS で測定される元素濃度は一般的に wt/vol または wt/wt ベースで計算されますが、それでもこの問題は発生します。このため濃度単位あたりのイオン数は、低質量元素のほうが高質量元素より格段に多くなります。

例えば 1 ng の Li (原子量 6.941) には、1 ng の U (原子量 238) の約 34 倍の原子が含まれています。イオン透過率がすべての質量で等しかった場合、ppb あたりの Li の数は U の 34 倍になります。詳しくは図 3 の上のグラフをご覧ください。このグラフは、すべての元素の ng あたりの原子数を示しています。一般的に、ICP-MS の質量応答曲線はまったく異なる形状になります (赤の挿入図)。空間電荷によって、多くの低質量イオンが失われるためです。

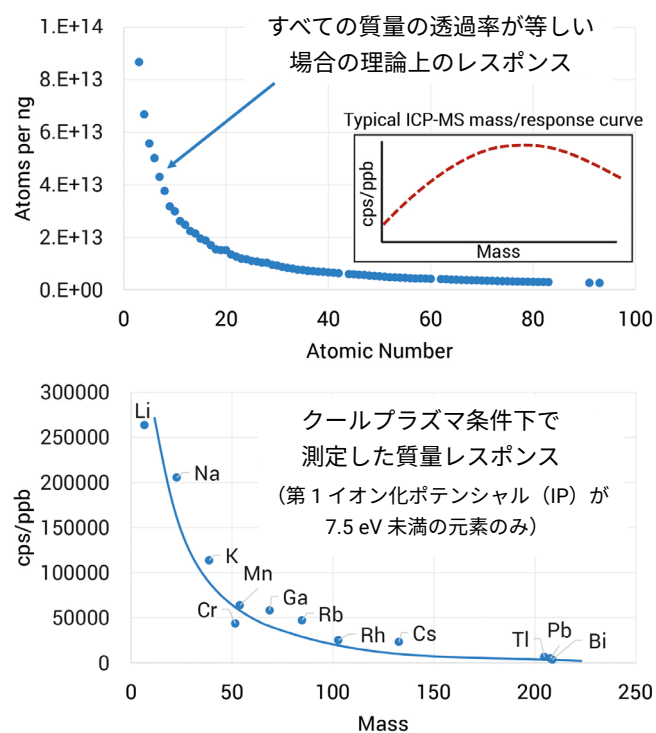


図 3. 上: すべての元素の ng あたりの原子数。下: クールプラズマ条件下でのイオン化されやすい元素 (第 1 IP が 7.5 eV 未満) の質量/レスポンスの測定値 (cps/ppb、同位体アバUNDANCEに対して補正)

ただしクールプラズマ条件下では、イオン化されやすい元素に限っては、質量レスポンス曲線 (図 3 の下のグラフ) が、すべての質量の等しい透過率の理論上のレスポンス曲線とほぼ一致します。クールプラズマ条件ではイオン化のエネルギーが小さく、イオン化されにくい元素への影響が大きくなるためです。このような元素には、「ガスおよび溶媒」元素 (Ar、N、O、H、C) と、これらの元素から形成される分子種 (N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO、ArH、ArO、Ar<sub>2</sub> など) が含まれます。クールプラズマから抽出されるイオンビーム中にこれらのイオンがなければ、ビーム全体に含まれるイオンが大幅に少なくなるため、空間電荷の影響がほぼなくなります。

クールプラズマは、すべての ICP-MS アプリケーションに適しているわけではありません。エネルギープラズマが低くなるとマトリックス耐性が低下し、第 1 IP が高い成分のイオン化効率が低くなるためです。ただし、クールプラズマは半導体アプリケーションには適しています。高感度と低バックグラウンドによって、UPW などの低マトリックスサンプル中の微量分析が可能となるためです。

## 性能向上のしくみ

ICP-MS のスキマーコーンとイオンレンズの形状を最適化すると、イオン透過率が上がり、質量バイアスが下がります。このため、プラズマとインタフェースをさらに最適化して性能を上げることができます。図 4 をご覧ください。

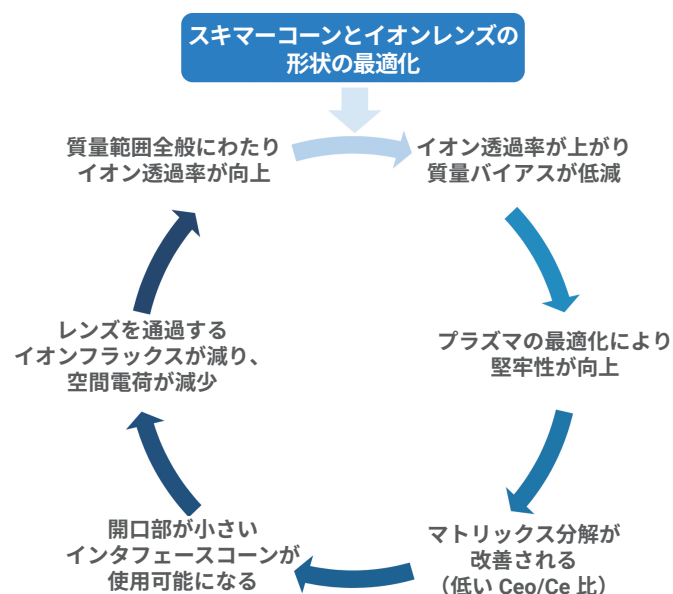


図 4. Agilent ICP-MS のスキマーコーンとイオンレンズの形状を最適化すると、システムの全体的な性能を上げることができます。

## 結論

ICP-MS では、イオンビーム内で正電荷イオン同士が反発し、軽イオンの偏向が大きくなることで、空間電荷が発生します。空間電荷効果は、スキマーコーンとイオンレンズの形状と使用条件の影響を受けます。Agilent ICP-MS システムでは、最適化された設計によって空間電荷を制御し、イオン透過率を上げて質量バイアスを減らすことで、軽元素の DL を大幅に下げています。

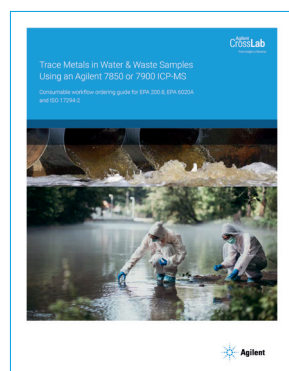
クールプラズマによって質量バイアスが低下します。つまり、空間電荷の主な原因は、高濃度のサンプルマトリックスイオンではなく、通常の (ホットプラズマ) イオンビーム中に存在するガスイオンと溶媒イオンです。



# 消耗品の新情報：水分析用のワークフローオーダーガイド、新しいイーजीフィットペリスタルティックポンプチューブ

Gareth Pearson, Agilent Technologies, Inc.

## EPA 200.8、EPA 6020A、ISO 17294-2 のワークフローと消耗品ガイド（英語版）



この新しいガイドには規制対象の水および廃棄物分析用の Agilent ICP-MS ワークフローソリューションがすべて掲載されており、関連する消耗品を簡単に特定できます。

資料番号：[5994-3274EN](#)

規制、装置のソリューション、ハードウェアオプション、一般的なチューニング条件、水と廃棄物の分析用メソッドの情報、および関連参考文献のリンクが掲載された、8 ページのガイドです。

このガイドには、Agilent 7850 または 7900 ICP-MS を用いた分析に必要なすべての消耗品と標準液へのリンクが掲載されています。

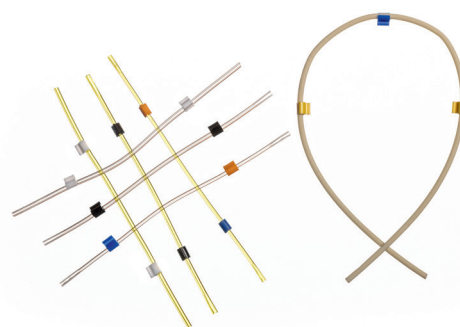
## 最適化されたイーजीフィットペリスタルティックポンプチューブ

イーजीフィットペリスタルティックポンプチューブは、あらかじめ最適な長さにカットされておりトリミングする必要がないため、使いやすさと生産性が向上します。イーजीフィットペリスタルティックポンプチューブの範囲を適正なものにするため、アジレントは次の点を検証しました。

- ・ 低浸出金属と高速洗浄による、汚染の防止とキャリーオーバーの低減
- ・ 安全なタブ付着（硝酸洗浄液に前浸漬されていたチューブでも同様）
- ・ 安定した流量による、チューブの使用期間全体にわたる長期的な信号安定性
- ・ 圧縮からの高速回復により、ポンプ速度の変更時の信号安定性をより速く確保

- ・ 正確にカットしたフレアエンドによるサンプル取り込みチューブの簡単かつ安全な挿入

チューブ範囲が拡張され、PVC 溶媒フレキシブルオプション（Solvaflex と呼ばれる）が含まれるようになっています。これらのオプションは、汎用的な有機溶媒に対する耐性があります。



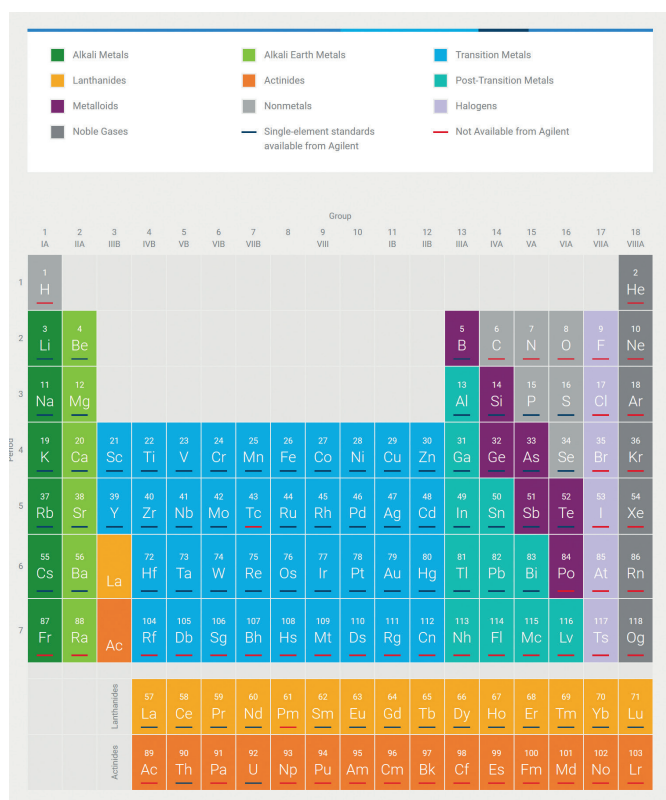
| 部品番号        | 製品概要                                                                                                                 |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5005-0020   | <b>サンプル取り込み、水性、酸性、またはアルカリ性マトリックス</b> [7xx0 と 8x00 で標準]。透明 PVC、2 ストップ、白/白タブ、内径 1.02 mm、12 個入り 1 パック                   |
| 5005-0021   | <b>オンライン内部標準 (ISTD) 取り込みと水溶液</b> [7xx0 と 8x00 で標準] 透明のフレアエンド PVC、2 ストップ、青/オレンジタブ、内径 0.25 mm、12 個入り 1 パック             |
| 5005-0022   | <b>スプレーチャンバドレイン</b> [7xx0 と 8x00 で標準]。ベージュ色の熱可塑性エラストマー、3 ストップ、黄/青タブ、内径 1.52 mm、12 個入り 1 パック                          |
| 5005-0023   | <b>高マトリックス取り込み、水性、ISTD によるオンラインサンプル希釈 (1:1) 用に推奨</b> 透明のフレアエンド PVC、2 ストップ、黒/黒タブ、内径 0.76 mm、12 個入り 1 パック              |
| 5005-0025   | <b>有機溶媒マトリックスによるサンプル取り込み</b> 。黄色の PVC 溶媒フレキシブル、2 ストップ、白/白タブ、内径 1.02 mm、12 個入り 1 パック                                  |
| 5005-0026   | <b>高マトリックス取り込み、有機、ISTD によるオンライン有機溶媒サンプル希釈 (1:1) 用に推奨</b> 黄色のフレアエンド PVC 溶媒フレキシブル、2 ストップ、黒/黒タブ、内径 0.76 mm、12 個入り 1 パック |
| 5005-0027   | <b>オンライン内部標準 (ISTD) 取り込みと有機溶媒マトリックス</b> 黄色のフレアエンド PVC 溶媒フレキシブル、2 ストップ、青/オレンジタブ、内径 0.25 mm、12 個入り 1 パック               |
| 5042-4799   | <b>キシレンマトリックス中のサンプルによるサンプル取り込み</b> 。黒、フルオロエラストマーポリマー、3 ストップ、黄/青タブ、内径 1.52 mm、12 個入り 1 パック                            |
| G1820-65217 | <b>高純度サンプル取り込み、自吸ネプライザを使用しない微量分析用に推奨</b> シリコン、3 ストップ、白/白タブ、内径 1.02 mm、12 個入り 1 パック                                   |

# 単元素標準液とその他の消耗品の情報を掲載した新しい周期表

Gareth Pearson, Agilent Technologies, Inc.

## 直感的に操作できるシンプルなインタフェースで、分光分析用標準液を簡単に確認

アジレントは ICP-MS 分析の精度と一貫性を確保するため、キャリブレーションおよび品質管理用の単元素および多元素標準物質の幅広いポートフォリオを提供しています。2019 年はドミトリ・メンデレーエフが最初の元素周期表を作成してから 150 周年となります。アジレントはこれを記念して新しい周期表注文ページを立ち上げました。このページでは、ISO 17025 および 17034 認定の高品質な標準液と認証標準物質を簡単に見つけれられるので非常に便利です。



こちらのサイトを参照してください。

<https://explore.agilent.com/periodic-table-standards-jp>

## 元素記号に隠れた情報

周期表の元素記号をクリックすると、その元素の原子分光分析に関連する情報のページが開きます。このページには、ICP-MS 分析用に推奨される質量数と、保管方法、安定性、およびマトリックス互換性に関する便利なヒント、および対象元素が含まれるアジレントの標準液へのリンクが掲載されています。

33

74.92

As

9.79

18.59

616

616

Arsenic

Atomic weight: 74.9216

Chemical form in solution:  $H_3AsO_4$  and  $HAsO_2$

Isotope abundance: 75 (100%)\*

\* Highlighted isotope is the recommended mass number for ICP-MS analysis

Oxidation states: +5/+3/mix, -3

Property definitions

Storage conditions

Store at room temperature (15° to 30°C)

Stability

2-100 ppb levels—stable for months alone or mixed with other elements at equivalent levels—in 1%  $HNO_3$ /LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-5%  $HNO_3$ /LDPE container.

Matrix compatibility

- Aqueous/ $HNO_3$
- $H_2O$  at pH 7
- $H_2SO_4$
- $H_3PO_4$  (not commonly used due to attacking containers)

Single element inorganic standards

AA | MP-AES Standards at 1,000 ug/mL+

MP-AES | ICP-OES Standards at 10,000 ug/mL+

ICP-OES | ICP-MS Standards at 1,000 ug/mL+

ICP-OES | ICP-MS Standards at 10 and 100 ug/mL+

Single element lamps +

## 離乳食中の重金属に関する懸念事項

米国下院の調査委員会は、2021 年 2 月に報告書を発行しました。その内容は、米国のスーパーマーケットで販売されている多くの離乳食に、基準値を超える高濃度の As、Cd、Pb、Hg が含まれているというものです。この結果を受けて、Baby Food Safety Act 2021 が制定されました。この法令では米国で販売される離乳食で許容される無機 As、Cd、Pb、および Hg の最大濃度が新たに定められており、米国に輸入される原料や最終製品にも影響を与えます。

詳しくは、アジレントのアプリケーションノート (5994-3713EN) を参照してください。

## Agilent Academia Insights ニュースレター



Agilent ICP-MS チームは、世界中の多くの大学や研究所と緊密に連携しています。この分野の関係者や、この領域の開発に興味をお持ちの方は、ぜひ Agilent Academia Insights ニュースレター（英語）をご購読ください。登録ページでは、ご自身の研究や関心のある装置に関する情報に絞って自由に選択できます。ニュースレターは年に 4 回、メールで送信されます。

[Agilent Academia Insights ニュースレター購読のご登録はこちら](#)

### 最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- **分光分析の概要**：Use of Microwave Digestion and ICP Methods for Elemental Analysis of Food Samples、[ダウンロード](#)
- **アプリケーション総覧**：ICP-QQQ Applications in Geochemistry, Mineral Analysis, and Nuclear Science、[5994-3155EN](#)
- **アプリケーションノート**：Fast and Accurate Speciation of Mercury in Milk and Honey Food Products by HPLC-ICP-MS: Method compliant with FSSAI regulations using an Agilent 7850 ICP-MS with HPLC、[5994-3628EN](#)
- **アプリケーションノート**：Analysis of Inorganic Arsenic, Cadmium, Lead, and Mercury in Baby Foods by ICP-MS: Addressing new action limits in US Baby Food Safety Act 2021 using an Agilent 7850 ICP-MS and HPLC-ICP-MS、[5994-3713EN](#)
- **アプリケーションノート（改訂版）**：ICP-MS 用 ISO メソッド 17294-2 による 28 元素の高速かつ正確な分析、[5994-2804JAJP](#)
- **アプリケーションノート（改訂版）**：Routine Analysis of Fortified Foods using Single Quadrupole ICP-MS、[5994-0842EN](#)
- **アプリケーションノート（改訂版）**：Ultra-Trace ICP-MS Analysis of Metals in Mineral Reference Materials、[5991-6406EN](#)
- **アプリケーションノート（改訂版）**：ヘテロ原子を元素標識として使用した HPLC-ICP-MS による医薬品有効成分の定量分析、[5991-5445JAJP](#)
- **技術資料**：ICP-MS Ion Lens Design、[5994-3527EN](#)
- **技術資料**：Controlling Cell-Formed Product Ions in ICP-QQQ、[5994-3548EN](#)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**[email\\_japan@agilent.com](mailto: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, July 13, 2021  
5994-3758JAJP  
DE44386.2003472222