Agilent ICP-MS ジャーナル

Agilent
Trusted Answers

2022 年 2 月 - 第 87 号

1 ページ
ICP-MS サンプル前処理および高マトリックスサンプル分析

2-3 ページ
ICP-MS による高マトリックスサンプル分析の実践的なアプローチ

4-5 ページ
ICP-MS インタフェースコーン：最適な分析性能を実現する設計上の考慮事項

6 ページ
ICP-MS を用いた微量分析のための優れたサンプル前処理の重要性

7 ページ
Winter Conference on Plasma Spectrochemistry のニュースとハイライト

8 ページ
ラボに最適な元素分析装置の選択についてのウェビナー、最新の ICP-MS 関連資料

ICP-MS サンプル前処理および高マトリックスサンプル分析

本号の Agilent ICP-MS ジャーナルでは、直近の Winter Conference on Plasma Spectrochemistry について報告します。また、ICP-MS による微量分析のサンプル前処理に関する最近の e-セミナーを振り返ります。高周波分解システムの大手サプライヤの代表者とともに、アジレントのアプリケーションケミストが、汚染を制御し、広範なサンプルタイプを効果的に分解する方法のヒントを説明します。

また、引き続き ICP-MS の基本原則に関する一連の記事を掲載していますが、今回は ICP-MS 真空インタフェースの重要な役割に焦点を当てています。優れた設計のインタフェースが、真空の品質を損なうことなく、どのように高いイオン透過率を実現するのかを明らかにしています。無希釈海水の分析に関する最新のアプリケーションノートを要約し、最新の ICP-MS の優れた機能を示しています。

図 1. Agilent 7900 シングル四重極 ICP-MS の内部

ICP-MS による高マトリックスサンプル分析の実践的なアプローチ

Tetsuo Kubota and Ed McCurdy, Agilent Technologies, Inc.

ICP-MS による高マトリックスサンプル分析

初期の ICP-MS は、高レベルの総溶解固形分（TDS）に対する耐性が低いという点で、大幅な制限がありました。このような初期の装置では通常、最高の感度を得るためにサンプル導入やプラズマ条件を最適化しますが、それによりマトリックス耐性が損なわれていました（図 1）。

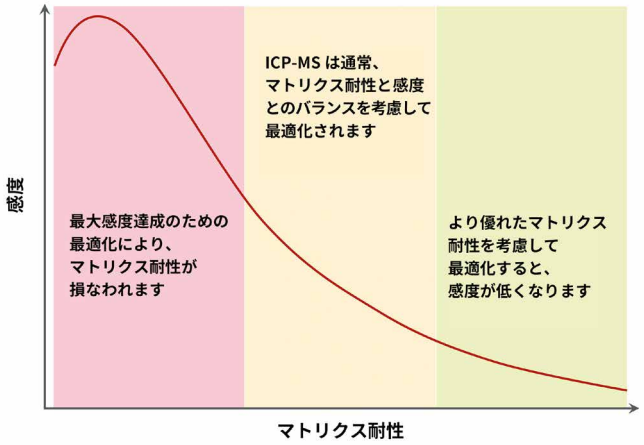


図 1. ICP-MS ハードウェアの設計と動作条件は、感度とマトリックス耐性を両立させる必要があります。

初期の ICP-MS システムの比較的低いマトリックス耐性により、ルーチン分析に対する推奨の最大マトリックスレベルは 0.2 % 未満、または 2000 ppm TDS でした。このような制限というのは、多くの場合、分析の前に手動またはオンライン自動希釈装置でサンプルを希釈しなければならないということでした。オフラインのサンプル希釈は時間がかかり、エラーが起こりやすく、汚染が生じる可能性があります。一方、オンライン自動希釈装置は高価かつ複雑で、リークや詰まりのリスクが向上します。

0.2 % TDS という従来の制限は、最新の多数の ICP MS にも適用され、プラズマ条件は依然として、マトリックス耐性を犠牲にしつつ感度を最大限に高めるために最適化されます。

ただし、ICP-MS は現在、幅広い業界で、多元素分析の好ましい技術として認められています。結果として、ICP-MS は高マトリックスサンプルを分析するためによく使用されています。ICP-MS は高スループットの民間ラボでも広く使用されています。それらのラボでは、高い生産性と時間の短縮に対するプレッシャーから、分析前のサンプル処理を回避しようとしています。

これらの変化する要件に対応するために、アジレントの R&D エンジニアは、ルーチン分析で大量の高マトリックスサンプルを処理できるよう、ICP-MS マトリックス耐性の向上に注力しました。開発では、画期的なサンプル導入やエアロゾル処理、より効率的なプラズマからのエネルギー転移、インタフェース、イオンレンズ、質量分析装置を通じたイオン透過率の向上などに取り組みました。その結果、Agilent ICP-MS ユーザーは、堅牢性がより低い他の ICP-MS システムに匹敵、またはそれ以上の感度を達成しつつ、優れたマトリックス耐性を実現するプラズマ条件を利用できるようになりました。

プラズマの堅牢性とマトリックス耐性

高マトリックスサンプルのルーチン分析に関する ICP-MS の性能は、主にプラズマの堅牢性に依存しています。プラズマは、成分をイオン化させる十分なエネルギーを保持しつつ、サンプルマトリックスを分解し、干渉する分子イオンを解離できなければなりません。ICP-MS のプラズマの堅牢性は、CeO^+ と Ce^+（CeO/Ce）の信号の比率を使用してモニタリングされます。CeO/Ce 比は、プラズマが結合の強い CeO 分子を分解できる効率を示します。

Agilent ICP-MS の堅牢なマトリックス耐性プラズマは通常、約 1 ～ 1.5 % の CeO/Ce 以下で動作します。より堅牢性の低い条件での動作（より高い CeO/Ce 比）ではマトリックスの分解が不十分になり、ICP-MS インタフェースコーンにマトリックスが蓄積し、信号ドリフトの原因となります。

イオン化抑制

高サンプルマトリックスの分解には多くのプラズマエネルギーが必要となり、分析対象物をイオン化させるためのエネルギーが少なくなります。これは特に、イオン化により多くのエネルギーを必要とする As、Se、Cd、Hg など、イオン化しにくい成分に影響を及ぼします。Na や K などイオン化しやすいマトリックス元素は、成分のイオン化にさらに大きな影響を与えます。これらのマトリックス元素は、イオン化されると、多数の遊離電子を生成するからです。遊離電子はイオン化しにくい分析対象イオンと優先的に再結合するため、イオン化が抑制され、感度が低下します。

イオン化抑制と呼ばれるこの効果は、高塩マトリックスがある場合に、イオン化しにくい成分の大幅な信号の抑制につながる可能性があります。堅牢なプラズマは全体でより多くのエネルギーを有しているため、高濃度の塩を含むサンプルマトリックスを分解した後でも、イオン化しにくい成分をイオン化するためのエネルギーをより多く保持しています。

高マトリックスサンプルのルーチン分析

高濃度のイオン化しやすいマトリックス元素を含むサンプル中の、イオン化しにくい微量元素の分析は、ICP-MS の「最悪の」シナリオと考えることができます。しかしこれこそまさに、海水中の有害な微量元素である As、Cd、Hg の分析に必要とされることです。例えば、沿岸漁場の日常的なモニタリングではこのような分析が求められます。

Agilent 7850 ICP-MS を Agilent 超高マトリックス導入（UHMI）エアロゾル希釈システムと組み合わせ、無希釈海水サンプルを分析しました。UHMI は、ICP-MS マトリックス耐性をパーセントレベルの TDS に拡大するためのロバストでシンプルなアプローチとして幅広く受け入れられています（1）。

分析対象の海水サンプルとして、合成海水、自然海水、海水 CRM（海水中の NMIA MX014 微量元素）が含まれました。各海水サンプルに対してスパイクサンプルを調製しました。詳細は参考文献に記載されています（2）。

無希釈海水の添加回収率と安定性

無希釈海水のルーチン分析に対する 7850 ICP-MS の堅牢性を示すために、120 の海水サンプル、30 の標準および QC サンプルを 7 時間にわたり繰り返し分析しました。2 つの海水サンプルの添加回収率、および海水 CRM 中の認証元素の回収率を図 2 に示します。

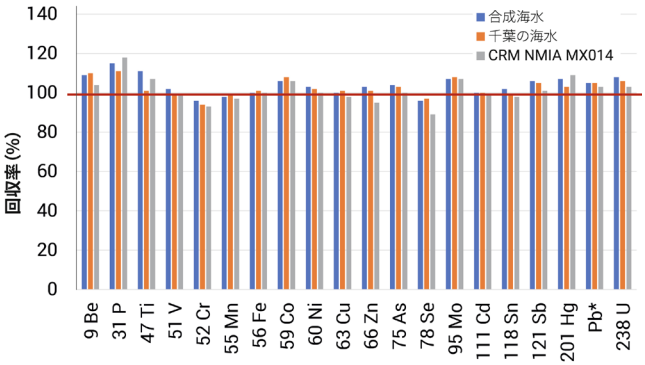


図 2. イオン化しにくい元素を含む、無希釈海水サンプル中の成分の正確な添加回収率。* Pb は存在比の高い 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計により測定しました。

回収率は主にスパイクの ±10 % または認証濃度の範囲内に収まり、7850 ICP-MS メソッドのマトリックス耐性と精度が確認されました。

7 時間の測定にわたり安定していた内部標準（ISTD）信号を図 3 に示します。ISTD 信号が高くおよび低く変動するパターンは、物理的なサンプル移送と噴霧プロセスに対する高塩マトリックスの効果を示しています。ISTD 補正により、測定全体を通じて正確な定量分析を確保しました。

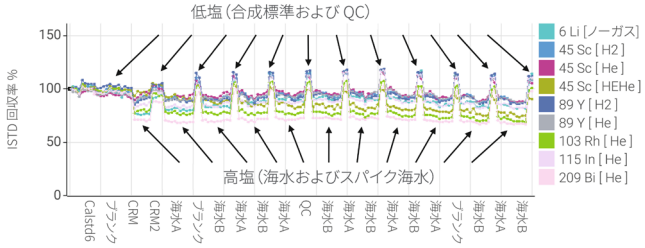


図 3. 無希釈海水分析の内部標準信号

結論

今回の研究では、無希釈海水サンプル中の複数元素の長時間分析に対する、UHMI とオプションで Agilent ISIS 3 DS システムと組み合わせた Agilent 7850 ICP-MS の安定性が示されました。

参考文献

1. Ultra High Matrix Introduction (UHMI), Agilent ICP-MS technology brief, 5994-1170EN
2. ICP-MS と超高マトリックス導入およびディスクリートサンプリングを用いた無希釈海水の分析, 5994-4467JAJP

ICP-MS インタフェース：最適な分析性能を実現する設計上の考慮事項

Ed McCurdyand Abe Gutierrez, Agilent Technologies, Inc.

ICP-MS 真空インタフェース

質量分析装置（MS）とイオン検出器は、高真空（低圧）の条件下で使用した場合に最適に機能します。低圧で MS を使用することによりイオンの分散が低減され、透過率が向上し、ピーク形状が改善し、バックグラウンドノイズが抑制されます。多くの MS 機器は一体型のシステムで、イオン源が真空チャンバの内部にあるため、最適な MS 動作に必要な低圧を比較的簡単に維持できます。しかし、ICP-MS のプラズマイオン源は大気圧で動作し、ラボ環境に開放されているため、イオンはインタフェースを通過して高真空領域に入る必要があります。したがって、ICP-MS 真空インタフェースは 2 つの相容れない機能を果たさなければなりません。

1. プラズマ（大気圧）から MS（高真空領域）へイオンを移送する
2. 最適な MS 性能発揮のために真空領域で可能な限り低圧を維持する

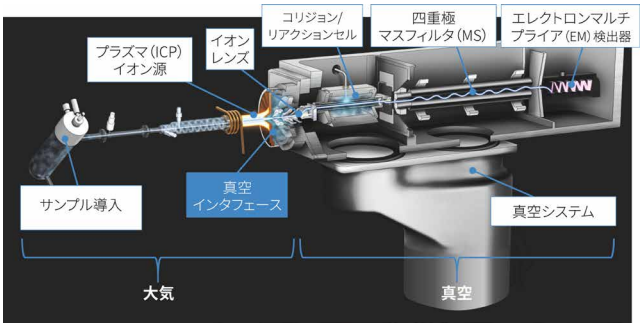


図 1. ICP-MS 真空インタフェースがプラズマから高真空領域へイオンを移送します。

ICP-MS インタフェースは、小さな開口部がある一連のコニカルプレート、すなわち「コーン」で構成されています。コーンは高温のプラズマによる損傷を防止するために水冷式で、通常は固体ニッケル（または、電気および熱伝導性を向上させる銅ベースのニッケル）でできています。

Agilent ICP-MS システムで標準として使用されるインタフェースコンポーネント（半導体構成を除く）は、図 2 に示されているように、銅ベースの Ni サンプリングコーンと固体 Ni スキマーコーンで構成されています。

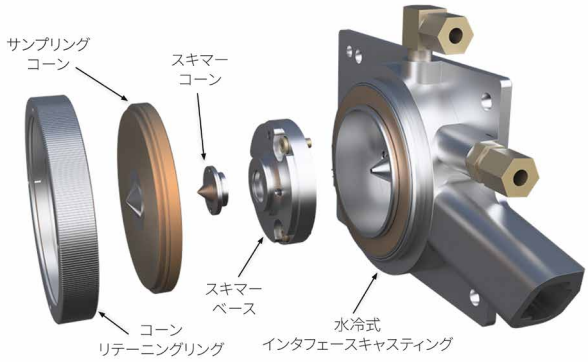


図 2. Agilent ICP-MS のインタフェースコンポーネント

最高の耐腐食性を必要とするアプリケーションには、白金製およびニッケルめっきコーンを使用できます。

ICP-MS 真空インタフェースの設計上の考慮事項

理想的な（最も低い）真空圧はコーンに開口部がなくても達成できますが、イオン透過ができないため、明らかに現実的ではありません。マトリックス耐性、感度、バックグランドおよび MS 性能を最高の組み合わせで実現するために、優れた設計のインタフェースは、ICP-MS システムの残りと連携できなければなりません。

その他、最適なインタフェース設計には、次のような要件があります。

- 真空チャンバに入るサンプルマトリックスの量を制御し、高真空領域のメンテナンスを低減する。
- プラズマガスイオン（Ar^+、ArH^+、O^+、O_2^+、NO^+、など）の移送を制限して空間電荷効果を抑制しつつ、分析対象イオンの透過を維持する。低い空間電荷により質量バイアスが低減され、感度と、軽イオンの検出限界が向上します。

インタフェース設計とマトリックス耐性

大きなインタフェースコーン開口部により、マトリックスの堆積が防止されて、信号ドリフトが低下する、というのはよくある誤解です。実際には、インタフェースコーンへのマトリックスの堆積は、主にプラズマの堅牢性によって制御されます（1）。プラズマの堅牢性が低い（CeO/Ce 比 >2 %）ICP-MS システムでは、信号ドリフトの原因となるコーンの詰まりを遅らせるために、より大きなコーン開口部が必要な場合があります。しかし、図 3 に示すように、より大きなコーン開口部では、より多くの分解されていないマトリックスがインタフェースを通過し、高真空領域に入ってしまいます。

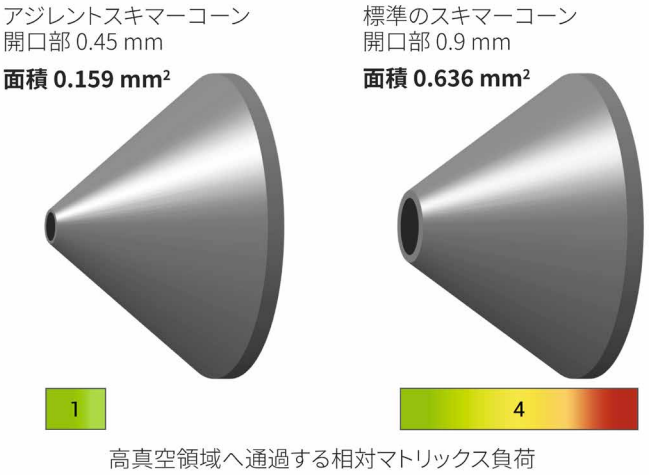


図 3.開口部の直径が 2 倍のスキマーコーンでは、4 倍の量のサンプルマトリックスが高真空領域に入ることが可能となります。

インタフェースコーンのマトリックス堆積を制御するためのより優れた方法は、より堅牢性に優れたプラズマ条件（より低い CeO/Ce 比）を使用することです。堅牢性の高いプラズマは、より効率的にサンプルマトリックスを分解するため、コーンに堆積する、分解されていない材料が低減されます。Agilent ICP-MS システムは、ICP-MS の中で最も堅牢性に優れたプラズマ条件でルーチン操作されます。多くの場合、通常のサンプルの種類に対し CeO/Ce 比は約 1.0 % で、高マトリックスサンプルに対しては 0.3 % の低さです。このような CeO/Ce 比は、一部の他社製 ICP-MS システムで通常達成されるレベルの約 10 倍の低さであり、サンプルマトリックスの分解が 10 倍優れていることを示しています。

サンプルマトリックスの分解が 10 倍優れており、スキマーを通過するマトリックスが 4 分の1 であるということは、うまく設計されていないシステムと比較し、Agilent ICP-MS は真空システムに入るマトリックスが 40 倍少ないということです。

マトリックスの分解によるドリフトを防ぐためのさらなるアプローチは、スキマーコーンチップの動作温度を制御することです。スキマーコーンチップが精密に制御された高い温度で動作することを確保するために、Agilent ICP-MS システムは、厳選された材料と、最適化されたスキマーベースデザインを採用しています（図 4）。

図 4.左：Ni スキマーコーンに使用するステンレススキマーベース。右：Pt 製スキマーコーンに使用する真ちゅうスキマーベース。

スキマー先端の温度を慎重に制御することにより、残留マトリックス材料の凝縮とインタフェースを通過する分子種を防止できます。このように動作温度を制御することで、スキマーがより低温で動作しているシステムで見られるマトリックスの堆積が低減されます。

結論

ICP-MS 真空インタフェースは、真空領域でできるだけ低圧を維持しつつ、プラズマから質量分析装置へイオンを移送する必要があります。サンプル導入とイオンレンズ間のその他のコンポーネントとともに、インタフェースは、マスフィルタと検出器の最高の性能を達成するために、最適な条件を提供する機能を果たします。

以前の記事で説明したとおり（2）、優れたマトリックス耐性と高い感度の理想的な組み合わせを実現するために、ICP-MS のさまざまな部分は連携する必要があります。Agilent ICP-MS システムでは、インタフェースの設計で堅牢なプラズマと、効率的で高透過率の軸ずらし型イオンレンズを組み合わせており、卓越した全体的なシステム性能特性を提供します。

参考文献

1. Agilent ICP-MS ジャーナル 第 81 号、5994-2203JAJP
2. Agilent ICP-MS ジャーナル 第 85 号、5994-3758JAJP

ICP-MS を用いた微量分析のための優れたサンプル前処理メソッドの重要性

Bert Woods and Jenny Nelson, Agilent Technologies, Inc.

ICP-MS による低い検出限界の実現

ICP-MS を用いた元素分析で高品質データと低い検出限界を得るために、サンプル前処理は不可欠です。微量元素の検出限界：分光分析の専門家が知っておきべきことというタイトルの最近のバーチャルシンポジウムで、サンプル前処理の重要性について詳細に議論されました。

午後のセッションでは、Milestone Inc. の製品スペシャリスト Eric Farrell が、より優れた微量金属元素の検出限界の達成における、高周波分解の役割について説明しました。

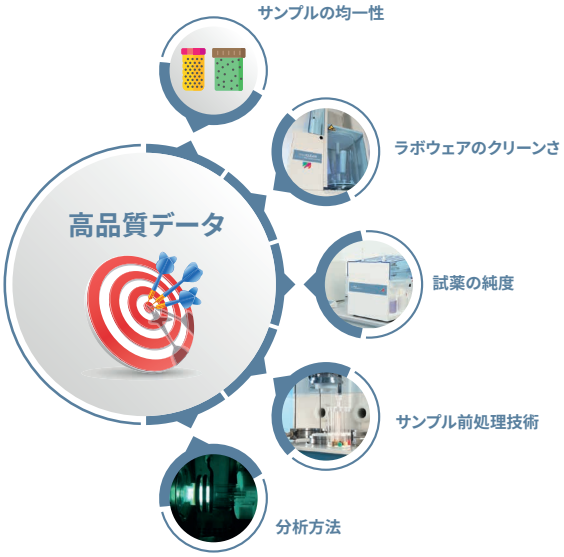


図 1.分析データの品質に影響を及ぼす要因
© Milestone Inc., 2021. 許可を得て転載しています。

単に希釈するのではなく、分解する必要があるサンプルの場合、乾式灰化、ホットプレート分解および Parr bomb などのその他の技法に先立ち、高周波酸分解の使用が広がっています。

閉容器高周波分解は、開容器分解以上に高い温度と圧力（T/P）を提供するため、多くの場合により少ない酸で、完全な分解が確保されます。

高周波分解の手順は代替の手法よりも迅速で一貫性に優れており、閉容器により Hg などの揮発性元素の損失が防止されます。高周波システムの選択は（ローターベースまたはシングルリアクションチャンバ（SRC））、サンプルの種類とアプリケーション要件に基づきます。ウェビナーでは、以下のような、検出限界に影響を及ぼすいくつかの主な要因について説明しています。

- サンプルベッセル、バイアルおよび酸の選択を含む、サンプル前処理技術
- 試薬の品質/グレード、およびサンプル前処理/分解装置のクリーンさ
- 分解に最適なサンプル質量の選択
- 希釈係数

食品サンプルの高周波酸分解

食品分析に関する最近のウェビナーで、CEM のシニアアプリケーションケミスト Elaine Hasty は、ICP-MS による多元素分析に対応可能な高周波酸分解を使用した、さまざまな食品サンプルの前処理方法について説明しました。

10 種類の食品タイプの繰り返し、高濃度および低濃度でスパイク添加した 2 つの食品サンプル、3 つの NIST SRM を含め、合計で 40 のサンプルを調製しました。バッチには、高濃度添加および低濃度添加したメソッドブランクと、添加していないメソッドブランクも含まれています。すべてのサンプルとブランクは、MARS 6 高周波分解システムを使用して 1 回のバッチで分解しました。

Elaine はプレゼンテーションで、均一なサンプルを調製する最良の方法に関するヒントと、なぜサンプルの計量と分解ベッセルへの分注で注意が必要なのかを説明しました。高周波分解メソッドの詳細は、アジレントアプリケーションノート 5994-2839JAJP に記載されています。

2022 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry のニュースとハイライト

Chuck Schneider, Agilent Technologies, Inc.

米国アリゾナ州ツーソン、2022 年 1 月 16 ～ 21 日

Covid-19 により 2020 年と 2021 年に多数のイベントがキャンセルされましたが、ツーソンでの Winter Conference on Plasma Spectrochemistry に再び参加することができました。オープニングレセプションに色を添え、カンファレンス主催者である Ramon Barnes 博士を称えるために、アジレントチームは鮮やかなアロハシャツを着用しました。継続中の移動制限により、全体的に参加者が少なかったものの、この週にアジレントのイベントに参加した方々は楽しんでいるように見受けられました。メソッド開発、メソッドの最適化、レポート作成などのスキルを向上させるための実用的なソフトウェアワークショップなど、さまざまな見所がありました。

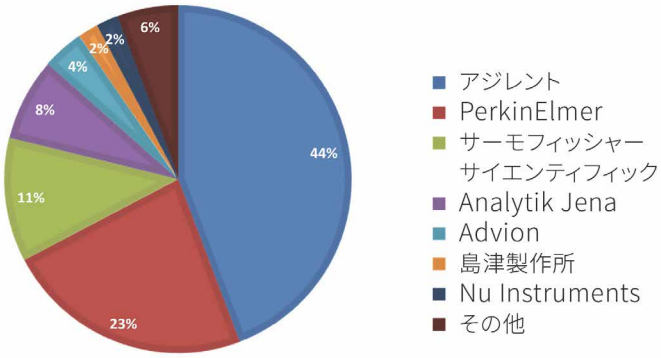
Agilent ICP-OES スペシャリストの Steve Wall と Chris Conklin は、「スマートな」ICP-OES 機能による事業成功の促進についてランチセミナーを行いました。Agilent ICP-MS スペシャリストの Abe Gutiérrez、Jenny Nelson、Mark Kelinske は、シングル四重極およびトリプル四重極 ICP-MS（ICP-QQQ）における最新の開発について、ランチセミナーでプレゼンテーションを行いました。ICP-QQQ ユーザーグループミーティングの基調講演では、アリゾナ州立大学の Melanie Barboni 博士に素晴らしいプレゼンテーションを披露していただきました。Agilent ICP-MS プロダクトマネージャの杉山尚樹が ICP-QQQ の最新情報を紹介し、多くの時間を非公式のディスカッションにあてました。水曜の夜には、Agilent Customer Appreciation Event に参加したゲストがダンス、天体観測、素晴らしい食べ物で、ICP-QQQ の 10 周年をお祝いしました。

22 回目を迎える 2 年に 1 度のカンファレンス

カンファレンスでは、シングルナノ粒子および単一細胞分析、生体医学研究、レーザーアブレーション、スペシエーション、同位体比、および同位体希釈など、人気の高いテーマが取り上げられました。大麻分析に関するワークショップも行われました。ICP-QQQ は引き続き、プラズマを使用する装置において関心の高いトピックです。今回のカンファレンスで初めて、ICP-QQQ のポスターの数が、シングル四重極 ICP-MS のポスターを上回りました。

ポスター発表の概要

カンファレンス中のポスタープレゼンテーションのレビューでは、臨床研究、医薬品、レーザーアブレーション、核、食品、環境、単一細胞、ナノ粒子が関心の高い主要トピックであることが明らかになりました。ポスター数により、アジレントの ICP-MS は最も広く使用されていることが確認され、44 % のポスターで言及されていました。

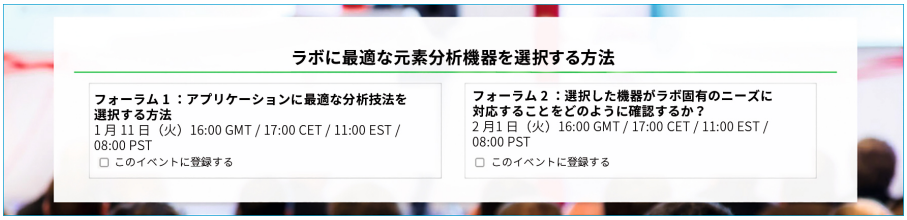


手を取り合って

アジレントの原子分光分析チームは 25 のポスターや講演でプレゼンテーションを実施し、カンファレンスセッションとワークショップの議長を務め、6 つのお客様向けイベントを主催しました。

今後の予定：European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry がスロベニアのリュブリャナで開催されます。日程は 2023 年 1 月 29 日～ 2 月 3 日です。

どちらの元素分析機器がラボに最適？
アジレントの原子分光分析チームからの内部情報



ラボのニーズに最適な原子分光分析の技法を選択するのは難しい場合があります。機器の機能が重複していたり、時間とともにラボや規制の要件が変化したりします。一連のオンラインフォーラムで、アジレントの原子分光分析チームの経験豊かなメンバーが、複数の一般的なアプリケーションやラボのシナリオについて議論します。個々のシチュエーションに対して、原子分光分析の各技法のメリットとデメリットを説明します。このディスカッションフォーラムは次の点で役立ちます。

- 原子分光分析の技法の主な違いを理解する
- 装置間の重要な違いを認識するのに役立つ、ラボのルーチンワークに適切な評価を計画する方法を学ぶ

司会者：Ross Ashdown、**プレゼンター：**Ed McCurdy、ICP-MS 製品マーケティング、Elizabeth Kulikov 博士、ICP-OES 製品マネージャ、Milos Ridesic、ICP-OES、MP-AES、AAS のアプリケーションケミスト。

Select Science 主催の録画済フォーラム 2 つのリンク：https://view6.workcast.net/AuditoriumAuthenticator.aspx?cpak=6140127235089763&pak=5932768662768021

最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- **アプリケーションノート：**Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water by Ion Chromatography (IC)-ICP-MS, 5994-4295EN
- **アプリケーションノート：**ICP-MS による抽出物および浸出物の元素測定、5994-4340JAJP
- **アプリケーションノート：**ICP-MS と超高マトリックス導入およびディスクリートサンプリングを用いた無希釈海水の分析, 5994-4467JAJP
- **アプリケーションノート（更新）：**ICP-MS による原乳および粉乳の高スループットルーチン多元素分析、5991-6185JAJP

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カスト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。

DE43294262

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, January 27, 2022
5994-4529JAJP

Agilent
Trusted Answers