

2022年5月 - 第88号



1 ページ

ICP-MS の 10 年、学習リソース、
レーザーチューニングのヒント

2 ページ

レーザーアブレーション ICP-MS の
チューニング条件の最適化

3 ページ

アジレントが祝う ICP-QQQ 10 周年

4-5 ページ

ICP-QQQ における MS/MS の操作：
2012 年以降の ICP-MS リアクション
モード性能の再定義

6 ページ

Agilent University における
Agilent ICP-MS および ICP-QQQ の
ラーニングパス

7 ページ

Agilent Cool Clear : ICP-MS の
冷却回路の保護

8 ページ

ウェビナー : ICP-MS をより簡単に
操作する方法、最新の ICP-MS
関連資料

トリプル四重極 ICP-MS の 10 年、 学習リソース、レーザーチューニングの ヒント

本号の Agilent ICP-MS ジャーナルでは、レーザーアブレーション ICP-MS の最適化に関して専門家ユーザーからチューニングのヒントをご紹介します。また、Agilent University ラーニングパスで利用可能な Agilent ICP-MS の学習リソースについても紹介します。

世界初のトリプル四重極 ICP-MS である Agilent 8800 が、2012 年にアリゾナ州ツーソンで開催された Winter Conference で発表されてから 10 年が経ちます。これに関連する今後のアクティビティとリソースについてお伝えします。現在に至るまで、数十のアプリケーションノートや何百ものジャーナル記事が公開されており、その数は、ICP-QQQ の性能の向上から恩恵を受けたアプリケーションと業界がいかに幅広いかを物語っています。

また別の記事では、ICP-QQQ を用いて要求の厳しいアプリケーションに対処可能なタンデム MS (MS/MS) モードの操作原理について解説します。



図 1. Agilent 8900 ICP-QQQ のタンデム MS (MS/MS) 構成

レーザーアブレーション ICP-MS (LA-ICP-MS) のチューニング条件を最適化するヒントとコツ

Contribution from Bundoora Research Centre, Rio Tinto; University of Tasmania (CODES); Adelaide Microscopy Unit, Adelaide University; Queensland University of Technology; and Macquarie University, Australia

LA-ICP-MS の性能の最適化

ICP-MS システムは通常、高感度と優れたマトリックス耐性のバランスが取れるように最適化されています。液体サンプルの分析の場合、感度はチューニング溶液中の複数の元素をモニタリングし、マトリックス耐性はプラズマのロバスト性 (CeO^+/Ce^+) 比を使用して測定されます。Ce は金属酸化物結合が強いため、このチェックに用いられます。CeO/Ce 比が低いと、プラズマが CeO を解離するのに必要な高いエネルギーを持っていることを示しています。

LA-ICP-MS では、溶媒がないためにプラズマ温度が高くならざるを得ませんが、感度とプラズマのロバスト性も重要です。LA-ICP-MS の最適化は通常、NIST 61x Glass Standard Reference Materials (SRM) の微量元素を使用して行われます。SRM は、NIST 610 では ~ 450 ppm、NIST 612 では ~ 40 ppm、NIST 616 では ppm 以下のレベルの濃度で 61 種類の元素が添加された一連のガラスビーズで構成されます。NIST 610 および 612 は、LA-ICP-MS ラボでのチューニングとキャリブレーションに一般的に使用されます。

NIST 610 および 612 には、感度の最適化に適した多くの元素が含まれていますが、SRM にはすべての希土類元素 (REE) が含まれています。したがって、溶液モードで酸化物比をモニタリングするために使用される CeO イオン (質量数 156) は、 ^{156}Gd (および ^{156}Dy) からのオーバーラップのため、LA-ICP-MS には使用できません。LA-ICP-MS では、 ThO^+/Th^+ 比がプラズマのロバスト性をモニタリングするのに用いられます。



図 1. NIST 612 ガラスの LA チューニングライン。
画像提供: Maxwell Morrisette, CODES Analytical Laboratories, オーストラリア、タスマニア大学

システムのがスラインがしばらくの間ベントされたままになっていると空気が蓄積するため、装置を最初に起動したときに ThO^+/Th^+ 比が高くなることが頻繁に起こります。この影響は、装置全体でガスをパージすることで減らすことができます。

LA-ICP-MS ユーザーは、プラズマ動作の有用な指標である U/Th 比も確認します。NIST ガラスには Th と U がほぼ等しい濃度で含まれています。例えば、NIST 612 の認証値は Th が $37.79 \pm 0.08 \text{ mg/kg}$ (ppm)、U が $37.38 \pm 0.08 \text{ mg/kg}$ です。どちらの元素も、一次同位体である Th-232 (100%) と U-238 (99.27%) でアバンダンスはほぼ 100% であり、どちらも第 1 イオン化ポテンシャル (IP) が低いため、ほぼ 100% イオン化されています。したがって、U/Th 信号比は 1 となるはずですが、

表 1. トリウムとウランの性質

元素	質量	第1 IP	融点 (°C)	酸化物結合の解離エネルギー (eV)
トリウム	232	6.31	1750	9
ウラン	238	6.19	1132	7.8

LA-ICP-MS で測定された NIST 61x の U/Th 比が 1 から大幅にずれている場合は通常、トーチを通るガスの流れが十分に最適化されていないことを示しています。キャリアガスのフローには、アブレーションチャンパーを通るヘリウムフローと、チャンパーの後で付加されるアルゴンメイクアップフローが含まれます。これらのフローの合計が大きすぎる場合、U と Th の間のイオン化および酸化物結合解離エネルギーの差により、U/Th 比が 1 より大きくなります。ガス流量が多いとプラズマの有効温度が低下するため、Th のイオン化が U に比べて不十分となり、未解離の酸化物イオンとして残る Th が多くなります。U/Th 比が 1 になるように、キャリアガスの流量を減らして調整します。

注: U は Th よりも揮発性が高いため、U と Th の相対的信号は、プラズマ条件だけでなくレーザー条件の影響も受けます。

トリプル四重極 ICP-MS の 10 年を振り返って： 技術の変革と性能の再定義

Ed McCurdy, Agilent Technologies, Inc.

ICP-QQQ 開発の背景

シングル四重極 ICP-MS は非常に強力な技術であり、優れた検出下限と広いダイナミックレンジで、高速な多元素分析を行うことができます。日常のアプリケーションで用いる技法の中でも最も顕著な制約となるマトリックス耐性とスペクトルのオーバーラップは、2010 年には大幅に解消されました。その頃までには、エアロゾル希釈技術により、%レベルの溶解固形分を含むサンプルを日常的に分析できるようになり、一方でヘリウム (He) モードのコリジョン/リアクションセル (CRC) が一般的な多原子イオンに対応できるようになり、精度が向上しました。

ただし、効果的な He セルモードを使用した場合でも、一部のスペクトル干渉が、要求の厳しいアプリケーションの性能に影響を与えることがありました。問題となる干渉には、多原子イオンからの強いバックグラウンド、同重体オーバーラップ、二価イオン干渉、およびピークテールオーバーラップなどがありました。

これらの干渉の一部は、シングル四重極 ICP-MS の CRC で反応性セルガスを使用すれば理論的には対処することが可能でした。しかし、反応化学の完全な制御ができる装置はありません。反応性セルガスを使用した CRC メソッドの可能性を最大限に引き出すには、ICP-MS の新しい構成が必要とされていました。

2012 年の Agilent ICP-QQQ 発売時のインパクト

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) は、2012 年にアリゾナ州ツーソンで開催された Winter Conference プラズマ分光化学学会で発表されました。Agilent 8800 は好評を博し、権威ある業界賞を複数獲得しました。例えば、IBO 2012 Product of the Show、Outstanding New Scientific Instrument Product of 2012、SelectScience Best New Spectroscopy Product of 2012、R&D 100 2013 Analytical Instruments award などを受賞しました。

この新製品は、ICP-MS ユーザーやより幅広い分析コミュニティからも大きな関心を集め、要求の厳しいアプリケーションにおける性能向上の可能性が直ちに明らかとなりました。メソッドの公開も

すぐに始まり、アジレントの ICP-QQQ アプリケーションハンドブック第 1 版が 2013 年に発行されました。定期的な改訂版が出され、第 5 版が 2022 年後半にリリースされる予定です。



図 1. 2022 年に発行予定の ICP-QQQ アプリケーションハンドブック第 5 版

ユーザーによる出版物もすぐに登場し始め、アジレントは 2017 年以降、Agilent 8800 または 8900 ICP-QQQ を使用した出版物の [オンライン参考文献集](#)の管理を行っています。

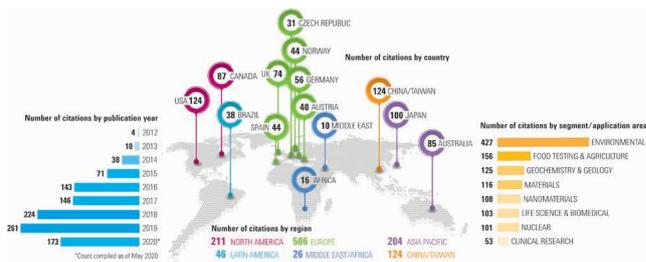


図 2. インタラクティブな Agilent ICP-QQQ オンライン参考文献集

これらの文献の対象範囲は幅広い業界とサンプルタイプをカバーしています。ライフサイエンス、臨床研究、医薬品などの研究分野における Si、P、S などの「困難な」分析対象物に関連するアプリケーションに焦点を当てた論文が多くあります。ただし ICP-QQQ は、半導体、材料、地球化学、核、食品、および環境分析など、他にも多くの分野で使用されています。最新の ICP-QQQ の参考文献集 (2022 年にリリース予定) には、現在 1700 を超える引用が含まれています。

ICP-QQQにおけるMS/MSの操作： 2012年以降のICP-MSリアクションモード性能の再定義

Ed McCurdy and Glenn Woods, Agilent Technologies, Inc.

タンデム質量分析計の原理

タンデム質量分析 (MS/MS) は、有機質量分析でよく知られ、広く用いられている手法であり、有機分子の構造を研究するために使用されています。さまざまな種類の MS/MS 構成が存在しますが、そのうちトリプル四重極 MS (ICP-QQQ、または TQ) が ICP-MS に最も関連があります。有機 QQQ MS では、第 1 のアナライザである四重極 Q1 が、対象のプリカーサイオンの質量を選別し、通過してフラグメンテーション用のコリジョンセルに到達します。得られたフラグメントは、2 番目の質量分析計 Q2 (四重極がセルでも使用されている場合は Q3) によって選別され、検出器に渡されます。

ICP-MS は元素イオンを測定するため、分析対象イオンはフラグメント化されません。代わりに、ICP-MS/MS のセルは通常、反応性ガスで満たされ、分析の目的は、スペクトルのオーバーラップがあればそこからプリカーサイオンを分離することです。

ICP-MS/MS の原理は、プリカーサ (分析対象物) イオンと任意のオンマス干渉イオンの反応性の違いに基づいており、使用するリアクションガスはアプリケーションによって異なります。

ICP-MS/MS の動作モード

図 1 に、ICP-MS/MS の動作モードを示します。

- オンマスモード測定：**分析対象のプリカーサイオンはセルガスと反応しないため、元の質量のままです。分析対象の質量と重なる干渉イオンは反応するため、中性化されるかまたは質量が変わります。
- マスシフト測定：**分析対象のプリカーサイオンは反応するため、新しいプロダクトイオン質量に変化します。干渉イオンは反応しないため、元の質量のままです。Q2 は分析対象物のプロダクトイオン質量に設定されるため、オリジナルとのオーバーラップは回避されます。

**MS/MS
オンマスモード
測定により
干渉を除去**



**MS/MS
マスシフト
測定により
干渉を回避**

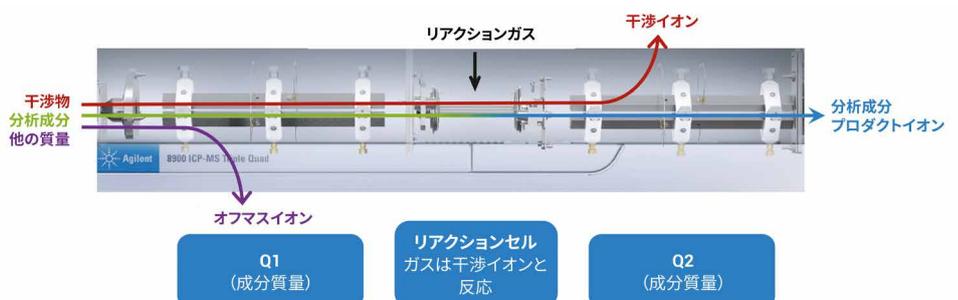


図 1. ICP-MS/MS の動作モード。上の図：オンマスモード測定。分析対象物は非反応性であり、元の質量のままです。干渉イオンは反応して、中性化されるか、別の質量に移動します。Q2 は元の分析対象物の質量に設定されているため、干渉プロダクトイオンはリジェクトされます。下の図：マスシフト測定。分析対象イオンは反応性があり、異なる質量で反応プロダクトイオンを形成し、元のオンマスオーバーラップが回避されます。

反応性セルガスは、シングル四重極またはバンドパス ICP-MS で使用できます。ただし、Q1 マスフィルタがないと、オフマスイオンがセルに侵入するおそれがあり、予測できない化学反応によって、新しいプロダクトイオンのオーバーラップが発生する可能性があります。ICP-MS/MS では、二重のマスセレクションを使用してリアクションセルのプロセスが制御されるため、複雑で多様なサンプルでも信頼性の高い一貫したリアクションモードの結果が得られます。

すべての ICP-MS には、優れた基礎性能が求められます。すなわち、ロバストなプラズマ、質量範囲全体にわたる高い感度、およびヘリウムコリジョンモードによる多原子干渉の優れた制御などです。しかし MS/MS を用いれば、反応性セルガスを確実に使用できるようになり、ICP-MS の新しい可能性が開かれます。MS/MS リアクションガスメソッドは、多原子干渉を除去し、以前は ICP-MS では困難だった Si、P、S などの元素を含む多くの分析対象物の検出下限を向上させることができます。ICP-MS/MS は、同重体オーバーラップ、二価イオンオーバーラップ、ピークテールオーバーラップなど、他のタイプのスペクトルオーバーラップにも対応できます。これらはすべて、従来の ICP-MS では対応が困難です。

ICP-MS/MS の性能

図 2 に MS/MS のオンマスモード測定の例を示します。このメソッドでは、NH₃ リアクションガスを使用して Pb-204 との Hg-204 同重体オーバーラップを解消し、微量の Pb 同位体をオーバーラップなしで測定できるようにします。Pb-204 同位体は、地質年代学における一部の Pb 同位体比測定で必要となります。同重体のオーバーラップの解消は、ICP-MS ユーザーにとって極めて有用であり、地球化学、原子力科学、および環境モニタリングにおける数多くの新しいアプリケーションを可能にします。

図 3 は、MS/MS マスシフトメソッドを示しています。ここでは、O₂ セルガスを使用して硫黄を低濃度で測定しました。O₂ リアクションガスは S⁺ 分析対象イオンを SO⁺ プロダクトイオン (³²S⁺ → ³²S¹⁶O⁺) に変換するため、S の主要な同位体は m/z 48 で測定されます。MS/MS では、質量 48 の既存のイオン (⁴⁸Ca⁺、⁴⁸Ti⁺、³⁶Ar¹²C⁺ など) が Q1 によってリジェクトされるため、SO⁺ プロダクトイオンとオーバーラップすることはありません。

結論

10 年前のトリプル四重極 ICP-MS の開発により、ICP-MS の能力が劇的に拡大しました。アジレントの ICP-MS/MS メソッドは、ICP-MS ユーザーに刺激的な新しいアプリケーションの可能性を数多くもたらしました。

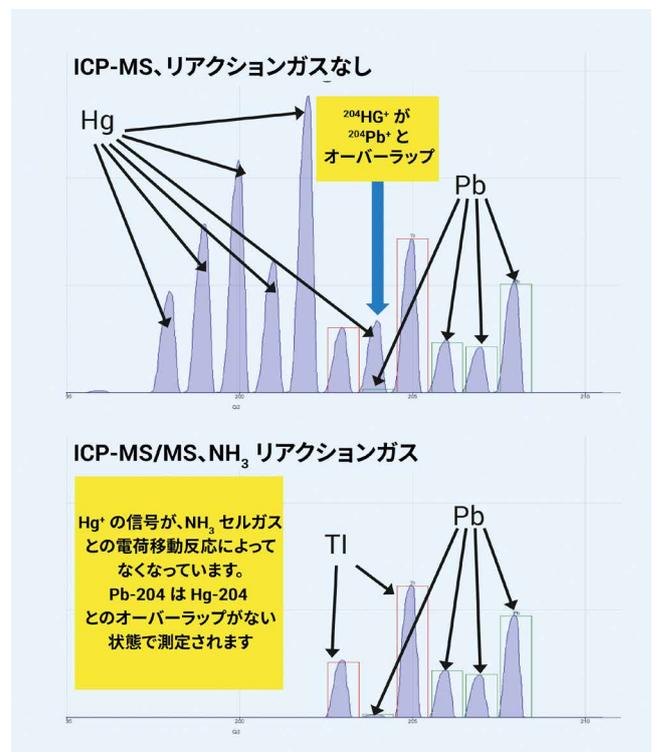


図 2. 上の図：シングル四重極 ICP-MS。Pb-204 が Hg-204 とオーバーラップしています。下の図：ICP-MS/MS。Hg 信号が、NH₃ セルガスとの電荷移動反応によって中性化されています。Pb-204 はオンマスモードで測定されます。

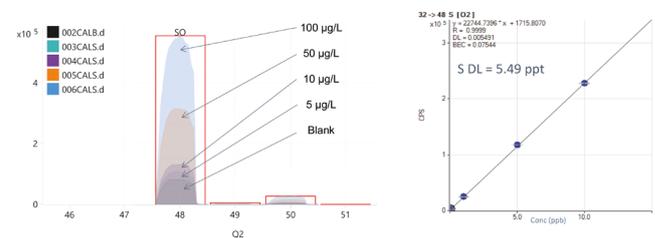
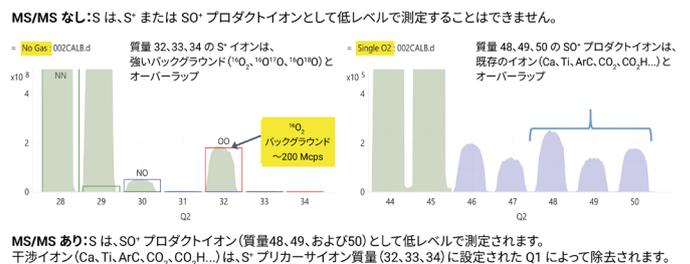


図 3. 上の図：シングル四重極 ICP-MS。バックグラウンドが強いいため、S の分析は困難です。SO⁺ プロダクトイオン質量に既存のイオンがあるため、O₂ リアクションモードはうまく機能しません。下の図：ICP-MS/MS。O₂ リアクションガスは低レベル S 分析にうまく利用されています。

詳細情報

Handbook of ICP-QQQ Applications using the Agilent 8800 and 8900, Agilent publication, 5991-2802EN

Agilent University における Agilent ICP-MS および ICP-QQQ のラーニングパス

Alan Lynch and Jandee Kahl, Agilent Technologies, Inc.

自分のペースで進められる Agilent ICP-MS のオンライン学習

Agilent ICP-MS システムの性能を最大限に発揮させる方法をご紹介します。シングル四重極 (7800、7850、7900) およびトリプル四重極 (8800、8900) を対象とした Agilent University の Agilent ICP-MS システム用ラーニングパスをご利用ください。完全に自分のペースで学習を進められます。コースの内容は、ICP-MS MassHunter のバージョン 4.6 までか、それ以降のバージョン 5.1 を使用している初心者から中級レベルの分析技術者に適しています。

シングルおよびトリプル四重極 ICP-MS システム用の学習パスでは、論理的に順序立てて重要な情報が提供されるように、オンライン学習が組み立てられています。モジュールには、ICP-MS の基本原理の紹介や装置の各部分の機能の説明、一般的なソフトウェア操作の実例が含まれています。

バッチの作成、最適化、データ処理とレビュー、さらにメンテナンスとトラブルシューティングについて学習します。装置の前に座って自分のペースでコースを進められるので、学習内容の定着率を最大化できます。分析ソフトウェアを習得し、高度な機能を使用してサンプルスルーットを向上させることにより、ラボの生産性が向上します。

自分のペースで進められるオンラインコースは、学習環境をより細かく管理したい人にとっては、最も柔軟で便利なトレーニングの仕方です。1 つの e-Learning モジュールを完了するための平均時間は 20 分で、大半のコースには理解度チェックが含まれています。各コースは、購入後すぐにまたは後から数日にわたって、お客様のスケジュールに最も合うような形で受講を進めることができます。ICP-MS に関する知識を広げて、キャリアアップを図るとともに、ラボの将来のニーズに最適な学習コースを設計できるよう、ぜひ上司の方とご検討ください。

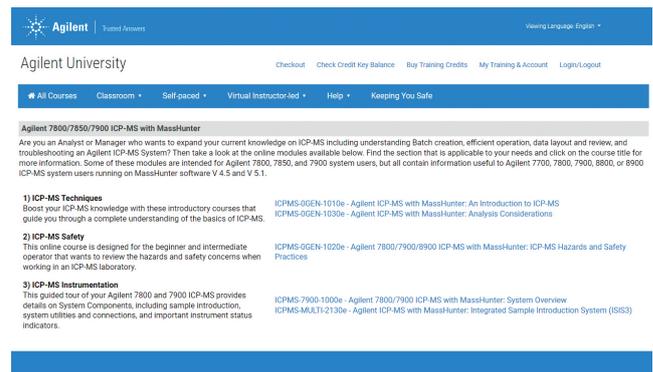


図 1. Agilent University のシングル四重極 ICP-MS 用のセルフペース学習モジュール

Agilent University に登録してコースにアクセス

コースのアクセスには通常、**トレーニングクレジット**を購入する必要があります。コースクレジットは個別に購入することもできます。あるいは、すべての製品ラインのコンテンツに無制限にアクセスできる Agilent University ePass を使用すれば費用の節約になります。Agilent University の ePass には、3 か月 (600 トレーニングクレジット) および 1 年 (1200 トレーニングクレジット) のオプションがあります。**トレーニングクレジットコンバーター**を使用すれば、お客様の所在地に基づいてクレジットのコストを見積もることができます。(一部の地域のみ対応) 学習モジュールは、ラップトップ、デスクトップ、またはタブレットの画面で最適に表示されます。モバイルデバイスはお勧めしません。コースの登録と閲覧については、**セルフペースの参加者ガイド**をご覧ください。

注：Agilent.com のアカウントをすでにお持ちの場合でも、トレーニングコースに登録するには、Agilent University 用に別途アカウントを作成する必要があります。

日本でのトレーニングコースについては、ホームページをご覧ください。

[Agilent University のホームページ](#)

Agilent Cool Clear : ICP-MS の冷却回路を保護する冷却液

Gareth Pearson, Agilent Technologies, Inc.

質量分析計の冷却回路で適切な流体を使用することの重要性

最適な装置性能を確保し、計画外のダウンタイムを回避するには、分光計の冷却器または熱交換器で目的に合わせてブレンドされた冷却液を使用する必要があります。既製の冷却液、水道水、また脱イオン水には、最適な冷却回路性能に必要な腐食防止剤などの化学物質が含まれていません。適切なレベルの腐食防止化学物質が適切に配合されていないと、腐食が起こったり、冷却水回路に堆積物が蓄積したりするおそれがあります。これらの堆積物は冷却効率の低下や閉塞につながることもあり、計画外のダウンタイムを引き起こします。



図 1. Agilent Cool Clear 冷却液、部品番号 5799-0037。パックは 2 ガロンの冷却液入りで、分光計の冷却回路を保護するための高純度の水と浄化剤を組み合わせた腐食防止剤が含まれています。

冷却液の比較

Agilent Cool Clear を、腐食防止剤を含まない未承認の冷却液と比較しました。図 2 (左) は、他社製の冷却液を使用してから 2 か月後の Agilent ICP-MS の冷却水マニホールドです。冷却水中に Cu と Zn の腐食生成物が確認され、マニホールドの内面に堆積物が見られます。図 2 (右) は、Agilent Cool Clear を 3.5 か月使用した後のマニホールドを示しています。冷却水マニホールドの内面に腐食の兆候は見られず、Cool Clear に優れた保護作用があることがわかります。



図 2. 冷却回路でさまざまな種類の流体を使用して数か月間運転した後の ICP-MS 冷却水マニホールド。左：非承認の冷却液を 2 か月使用した後。右：Agilent Cool Clear を 3.5 か月使用した後。

ICP-MS の冷却液は 1 年に 1 回の交換をお勧めします。アジレントのサービスエンジニアが、装置の点検サービスの一環として冷却液を交換します。

詳しくはこちら：アジレント テクニカルノート、[5994-4576EN](#)

ICP-MSの可能性を最大限に引き出していますか?このオンデマンドウェビナーでは、Agilent ICP-MS スペシャリストによる役立つヒントやコツをご紹介します。

SeparationScience
PREMIER LEARNING FOR ANALYTICAL SCIENTISTS

Knowing How to Make ICP-MS Easier

適切な情報を適切なタイミングで入手できれば、ラボの生産性を向上させることができます。アジレントはユーザーからのフィードバックに基づいて、直感的で強力なソフトウェア、多岐にわたる Easy-fit 消耗品、そしてアジレント ICP-MS の操作をシンプルにする包括的な分析ワークフローを開発しました。

この 1 時間のウェビナーでは、アジレントのスペシャリストが ICP-MS アプリケーションの実行や装置の保守を容易にするための情報を提供します。

- Agilent Easy-fit 消耗品でワークフローを簡素化する方法を紹介します。
- サンプルタイプに合わせて ICP-MS 構成を最適化するのに役立つ選択ツールについて説明します。
- ICP-MS MassHunter ソフトウェアの機能について理解を深められます。
- ICP-MS ワークフローを簡素化するソフトウェアツールと時間節約のヒントを紹介します。

発表者: Gareth Pearson (ICP-MS 消耗品製品マネージャー)、Glenn Woods (ICP-MS MassHunter 製品マネージャー)、James Dellis (消耗品製品開発の R&D アプリケーションケミスト)

SeparationScience 主催の録画ウェビナーへのリンク:

[Knowing How to Make ICP-MS Easier \(sepscience.com\)](https://sepscience.com)

最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- **アプリケーションノート:** ICP-MS Analysis of Trace and Major Elements in Drinking Water According to US EPA Method 200.8, [5994-4744EN](#)
- **アプリケーションノート:** ICP-MS および Agilent Mass Profiler Professional ソフトウェアによる茶の原産地の真正性判定, [5994-4583JAJP](#)
- **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 ディスクリッ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:** Evaluation of the Elemental Content of a Single Cell using Fast Time-Resolved Analysis (TRA) ICP-MS, [5994-4460EN](#)
- **アプリケーションノート:** Analysis of Platinum Group Elements (PGEs), Silver, and Gold in Roadside Dust using Triple Quadrupole ICP-MS, [5991-6768EN](#)
- **技術概要:** The ICP-MS Vacuum Interface, [5994-4695EN](#)
- **技術概要 (更新版):** Agilent I-AS Clean Autosampler, [5988-2992EN](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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。

DE34326792

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, April 28, 2022

5994-4801JAJP

