Agilent ICP-MS ジャーナル



2023年5月、第92号



1ページ

ルーチンおよび高度なアプリケーション 向け ICP-MS のメソッド最適化方法

2-3 ページ

ICP-MS アプリケーションにおける 元素の安定性の確保とウォッシュ アウトの向上のヒントとコツ

4-5 ページ

レーザーアブレーション(LA) ICP-MS アプリケーションにおける Agilent ICP-MS システムの安定性

6-7 ページ

2023 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry のハイライト

8ページ

EWCPS 23 のアジレントの技術 ポスターとセミナー 新しい ICP-MS 関連資料

ルーチンおよび高度なアプリケーション 向け ICP-MS の最適化方法

ICP-MS は非常に優れた、パワフルな技法です。これは、ルーチンの委託分析を高スループットで行うラボでも、特異的な未知のアプリケーションの調査を手がける研究機関でも同様です。しかし、このように広範な測定でも、最適化すると分析の成功に大きく貢献する、特定のパラメータがほぼ例外なく存在します。

Agilent ICP-MS ジャーナル第 92 号では、取り扱いの難しい一部の成分の化学的安定性を向上させ、標準的な酸性サンプルの分析でウォッシュアウトを最適化する方法について、いくつかのヒントを紹介します。別の記事では、レーザーアブレーション (LA) ICP-MS アプリケーションで Agilent ICP-MS システムを大きく役立てるための、重要な要素について説明します。

最近開催された European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry のレポートでは、拡大し続ける ICP-MS アプリケーションについて詳しく解説します。このカンファレンスで発表されたアプリケーションでは、主要研究機関における Agilent ICP-MS および ICP-QQQ (MS/MS) の新たな活用法に焦点を当てています。



図 1. Agilent 8900 ICP-QQQ には MS/MS 選択性があり、きわめて困難な ICP-MS アプリケーション にも対応できます。

Agilent ICP-MS Journal 2023 年 5 月、第 92 号

ICP-MS アプリケーションにおける元素の安定性の向上と効果的なウォッシュアウトのヒントとコツ

Glenn Woods and Ed McCurdy, Agilent Technologies, Inc.

多元素分析の要件

ICP-MS は多元素分析の手法で、微量元素の測定によく使用されます。この組み合わせにはいくつか課題があります。互換性のない物質を確実に、同じ溶液中で化学的に安定させる一方で、サンプルと標準の微量レベルの汚染を防止する必要があるためです。

ICP-MS ではこれまで、HCI、HCIO $_4$ 、H $_2$ SO $_4$ など、他の酸による多原子干渉を原因とするエラーのリスクを回避するために、サンプルの安定化には HNO $_3$ のみを使用するように推奨されていました。ただし、As、Se、Mo、Sn、Sb、Hg、TI などのいくつかの元素は、硝酸溶液中で不安定になる場合や、完全に溶解しない場合があります。そのために、土壌抽出物からの Sn の回収率の低さや、Mo と TI の不安定さ、不十分なウォッシュアウト(キャリーオーバー)、および図 1 に示されているように比較的長い Hg の安定化時間など、分析で複数の問題が発生します。この酸の種類の制限は、ヘリウム(He)モードで効率的に稼働可能なコリジョンリアクションセル(CRC)の開発により解消されました。He モードでは、CI ベースと S ベースの干渉など、多原子イオン干渉をシンプルかつ確実に処理できるからです(1)。したがって、ICP-MS ユーザーは、サンプルの分解と成分の安定化のために最適な酸を使用できるようになりました。

サンプル安定化のための HCI

ICP-MS によるルーチン分析では、He モードにより CI の干渉を解消できるほか、サンプル安定化のために HCI と HNO $_3$ を添加して、Hg の不安定性などの長年にわたる問題に対処できるようになりました。HCI が Hg を錯体化することで $[HgCl_4]^2$ が形成され、図 2 の ppt レベルの検量線に示されているように、確実にバックグラウンドが制御されます。Hg は、他の規制対象成分とともに、ICP-MS を使用して低濃度で測定できるようになった重要な元素です。これによりラボは、例えば Hg 用の別の単元素技術が不要になるなど、ルーチン分析ワークフローを簡素化および効率化できます。

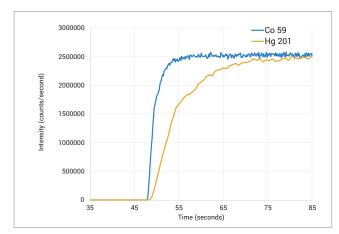


図 1. Co および Hg の洗浄シグナル。化学的な不安定性とサンブル取り込みチューブでの吸収により、Hg の安定化に時間がかかっています。

すべての溶液(分析対象サンプル、キャリブレーションブランク、標準溶液、QC など)に約 0.5% の濃度で HCI を添加することにより、最も一般的な元素安定性の問題が確実に解消されます。サンプルの洗浄とウォッシュアウトがより短時間で済むようになるため、回収率が上昇し、検量線の直線性がより確実になり、サンプルスループットが向上します。

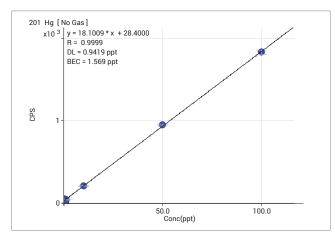


図 2.HCl 安定化によって実現された、低いバックグラウンド (BEC 1.6 ppt) と 検出下限 (0.9 ppt) を示す Hg 検量線

一般的に、サンプル溶液に HCl を添加すると、一部の成分が化学的に不安定になると考えられています。Ag は塩化物と相性の悪い元素としてよく挙げられます。

2023 年 5 月、第 92 号 Aqilent ICP-MS Journal

微量の CI により、不溶性 AgCI として Ag が沈殿するのは事実ですが、過剰な CI は、一般式 $AgCI_n^{(n-1)}$ により可溶性のアニオン性錯体の形成を促します。数 $\mu g/L$ (ppb) の濃度までなら、Ag を安定化するには($1\sim2\%$ の HNO_3 に加え)0.5% の HCI 濃度で十分です。ただし、この錯体の溶解度は Ag^+ と CI^- の相対量によって異なります。したがって、Ag の濃度が高くなるほど、より高濃度の HCI が必要になります。より高濃度の Ag 標準溶液の安定性に対する、不十分な濃度の HCI の影響を示したものが、図3 の直線が得られていない検量線です。

洗浄化学とプロトコルの最適化

化学的溶解度は、分析シーケンス中のサンプル間のフラッシングまたは洗浄のプロセスを最適化するために考慮すべき重要なポイントです。ICP-MS の経験が浅いユーザーは、サンプル間のキャリーオーバーを防ぐには脱イオン水または希釈 HNO₃ 洗浄溶液で十分だと考えがちです。しかし、一部の元素は取り込みチューブやサンプル導入システムに吸着しやすく、バックグラウンドの上昇や不安定な信号の原因となります。図 4 に、強酸性と強塩基性の溶液を切り替え、多数の元素のウォッシュアウトを大幅に向上させる、複数ステップの洗浄プログラムを示します。ポンプ洗浄ステーションの「チップ洗浄」は、オートサンプラプローブの外側に残っている可能性があるサンプル溶液を取り除きます。

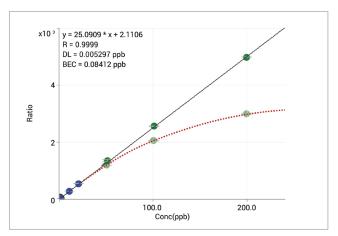


図 3.銀の検量線。高濃度の標準溶液を安定化させるには HCI が不十分であるため、赤の点線は非直線性を示しています。黒の実線は HCI の濃度がより高いため、Ag に対し優れた直線性を示しています。

この手順で後続の洗浄溶液の汚染を防止します。エタノールとマンニトール(ボロンのため)、および Au(III)CI (Hg のため)を添加することにより、これらの特定の成分の除去がさらに向上します。最後の洗浄ステップでは、サンプルと同じ酸混合溶液によりサンプル導入システムをコンディションし、次のサンプル導入の際の迅速な平衡化を確実にします。

参考文献

1. McCurdy, E., and Woods, G., J. Anal. Atom. Spectrom., **2004**, 19, 607–615.

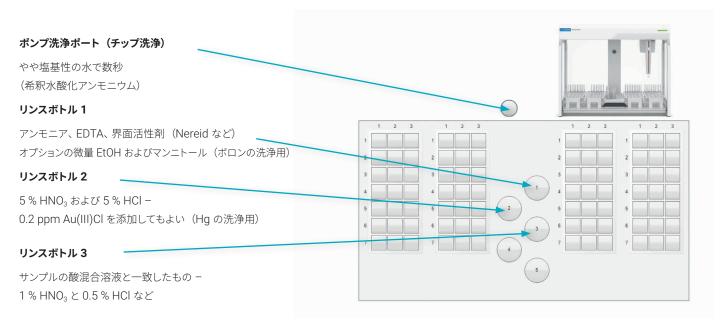


図 4. 酸性と塩基性の洗浄液を切り替える洗浄シーケンスにより、洗浄しにくい「粘着性の高い」元素のウォッシュアウトが向上します。最後の洗浄液はサンプルの組成に非常に近い酸混合溶液で、次のサンプル分析のためにスプレーチャンパが確実に平衡化されます。図に、Agilent SPS 4 オートサンプラでのリンスボトルのレイアウトを示します。同様の洗浄プログラムは、他のオートサンプラにも適用できます。

Agilent ICP-MS Journal 2023 年 5 月、第 92 号

レーザーアブレーション(LA)ICP-MS アプリケーションにおける Agilent ICP-MS システムの安定性

Fred Fryer, Bastian Georg, and Ed McCurdy, Agilent Technologies, Inc.

レーザーアブレーション ICP-MS

ICP-MS は主に液体サンプルを分析するために使用されますが、適切なアクセサリを使用すれば、固体や気体の直接分析も可能です。固体サンプルの分析の場合、最も一般的な手法は、ICP-MS の初期から使用されている、レーザーアブレーション(LA)です。LA-ICP-MS 分析では、閉鎖チャンバにセットされたサンプルに激しいパルス光線(通常は UV)を照射します。図1に示されているように、高品質の光学系により、直径数ミクロン(μm)もの小さなスポットサイズにレーザービームを集光させることが可能です。パルス光線のエネルギーによって、ヘリウムキャリアガス中でサンプル表面上にマイクロプラズマが生成されます。このプラズマがサンプルを「アブレート(溶発)」し、液体サンプルの液滴と同じように、分解、原子化、イオン化するために ICP に導入される物質を除去します。

レーザーとサンプル表面との相互作用に影響を及ぼす重要なパラメータには、レーザー波長、エネルギー密度 (フルエンスとして知られる)、パルス継続時間、繰返し周波数のほか、サンプル組成や表面形状などがあります。このように多様なパラメータにより、サンプルタイプが異なれば最も有効に機能するレーザーも異なり、最適なレーザーシステムもアプリケーションによって異なります。



図 1. Analyte Excite エキシマーレーザーアブレーションによるクレーター (直径 50 µm)。画像提供:Teledyne Photon Machines

LA-ICP-MS 最適化および取り込み

最適な条件の下で、アブレーションによるサンプル由来の蒸気と微粒子から、安定で組成を代表する雲が形成されます。プラズマで効果的に処理されるためには、粒子のサイズは約100nm未満である必要があります。

レーザーエネルギーまたはフルエンス (J/cm² 単位で測定) が高いほど、より大きなサンプル質量を除去でき、信号が向上します。しかし、フルエンスが高くなると、プラズマでは完全に分解されないより大きな粒子も溶発され、酸化物の増加、安定性の低下、元素分別の原因になります。また高フルエンスはより大きな損傷をサンプルにもたらすため、イメージングなど、径の小さなスポットによるアプリケーションには不向きです。

LA-ICP-MS 分析を成功させるためには、高感度、低バックグラウンド、優れたマトリックス耐性、効果的な干渉の抑制、高速取り込み、広い直線ダイナミックレンジを実現する ICP-MS が必要です。これらは、液体サンプル分析に対しても重要な要素となります。

Agilent ICP-MS システムは、レーザーアブレーションの特徴である「ドライ」プラズマ(液体エアロゾルなし)状態で、高 S/N 比を実現します。高 S/N 比には 2 つの大きなメリットがあります。

- 1. アブレーションの条件を、サンプルタイプと分析目標に合わせて最適 化できます。分析に十分な信号を得るために、スポットサイズ、フルエ ンス、または繰返し周波数で妥協する必要がありません。
- 2. アプリケーションに合わせて ICP-MS 条件も最適化できます。信号を 最大化するために堅牢性を犠牲にする必要も、微量成分の積分時間 を長くする必要もありません。

Agilent LA ICP-MS では通常、サンプルの損傷を最小化し、同じ部位での複数の照射から安定した信号を得るために、フルエンスが約 $0.2\sim2.5$ J/cm² となるようにレーザー条件を最適化します。反対に、Agilent LA-ICP-MS 以外のシステムでは、適切な感度を得るために、100 倍高いフルエンス(20 J/cm^2)が必要とされる可能性があります。

2023 年 5 月、第 92 号 Agilent ICP-MS Journal

同様に、Agilent ICP-MS システムでは通常、約 0.001 (0.1 %) 以下の酸化物生成比(ThO^+/Th^+)で ICP-MS を最適化し、堅牢なプラズマ条件を獲得します。非 Agilent ICP-MS システムでは、微量分析で十分な感度を得るために、分析の堅牢性を 5 分の 1 (0.5 % oThO/Th) にまで低下させなければならない可能性があります。

バルク分析と局所分析およびイメージングとの比較

LA-ICP-MS はバルク分析に使用できます。その場合は、取り込みごとに広いサンプル領域を溶発し、全体的なサンプル組成を測定します。バルクサンプルの LA-ICP-MS 分析では、液体分析と同様に、図 2 に示されるように定常状態信号が生成されます。十分に特性解析された固形標準がある場合は、繰り返し測定および外部のキャリブレーションを使用して、多量から微量までの元素(ppm 以下)を定量できます。

LA-ICP-MS は局所分析にも使用されます。その場合、局所/包含物を個別に溶発します。詳細なプロファイリングとイメージングのためには、サンプルの溶発中に時間分析(TRA)データを収集します。このような時間ベース測定の場合、取り込み速度が重要な要素になります。ただし、取り込み速度が速くなるほどドウェルタイムが短くなり、各成分のカウントが少なくなります。したがって、非常に短時間の TRA 信号を多元素分析する場合は、高い ICP-MS 感度がより重要になります。これを示したのが図3です。5 ms および0.1 ms のドウェルタイムを用いた、ASTM標準メソッド E2927-16E1(測定された合計40質量)で規定されている元素の信号を比較したものです(1)。ドウェルタイムが長くなるほど検出下限(DL)が向上し、信号がより滑らかになり、ドウェルタイムが短くなるほど時間分解能は向上しますが、信号とDLが低下します。Agilent ICP-MSシステムにより、短い積分時間を使用した場合でも、微量成分(Au など、図3の右側挿入図)を測定することが可能です。

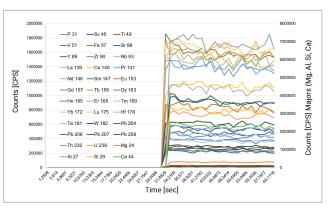


図 2. Agilent 7900 による、NIST 610 の線状アブレーションからの 36 質量の信号:30 秒のガスブランク後に 30 秒のアブレーション。193 nm エキシマーレーザー、40 µm スポット、5 Hz、2 J/cm²。データ提供:CODES Analytical Laboratories、タスマニア大学、オーストラリア

参考文献

 ASTM Standard E2927, **2022**, DOI: 10.1520/E2927-16E01, http://www.astm.org

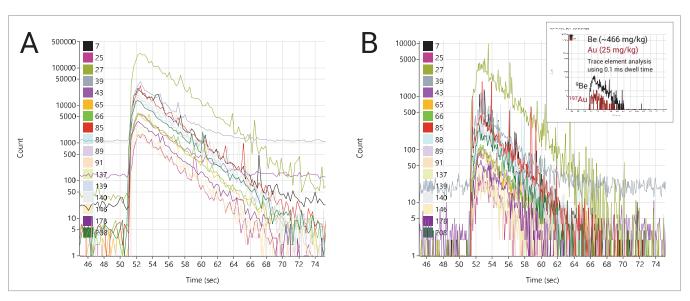


図 3. NIST 610 の 1 s アブレーション中に測定された ASTM E2927-16E1 元素。合計 40 質量。**(A)**:質量あたり 5 ms のドウェルタイムが、優れた S/N 比と低 DL を実現します。**(B)**:質量あたり 0.1 ms のドウェルタイムでは、時間分解能は向上しますが、DL が損なわれます。挿入図: 非常に高い感度とマスパイアスの適切な制御は、Agilent ICP-MS が 0.1 ms ドウェルタイムでも、微量レベル(Au)や低質量(Be)の成分を測定できることを意味します。

Agilent ICP-MS Journal 2023 年 5 月、第 92 号

2023 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry のハイライト

Sébastien Sannac, Uwe Noetzel, Fred Fryer, Alain Desprez, Matthias Balski, and Ed McCurdy, Agilent Technologies, Inc.

EWCPS 2023、スロベニア、リュブリャナ

2023 年の 1 月末、スロベニアの首都、リュブリャナで開催された第 19 回 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCPS) には、およそ 550 人の参加者が集まりました。



図 1. 壮大な城から見下ろしたリュブリャナ市の景色

European Winter Conference は 1985 年に初回が開催され、現在も、プラズマ分光化学に関する新しい装置やアプリケーションの情報を交換するための主要なフォーラムとなっています。近年、数多くの対面形式のイベントが縮小されたり中止されたりしている中、さまざまな先端科学の取り組みや活発な社会的活動のために、このように暖かく友好的な場に再び集まることができました。

今年のカンファレンスの主要トピックには、疾患研究のアプリケーション、新規汚染物質(ナノ材料を含む)のモニタリングと制御での ICP-MS の使用、レーザーアブレーション(LA)ICP-MS による高分離能イメージングなどがありました。同位体比分析に関するアプリケーションについても紹介されました。地球化学、地質年代学、および核科学分野で確立されているアプリケーションの他にも、臨床研究での安定同位体比分析がさらに広く報告されるようになっています。

マルチコレクタ ICP-MS と熱イオン化(TIMS)は高精度の同位体比分析の絶対標準となっています。一方で四重極 ICP-MS は、多数のアプリケーションに対して依然として不可欠の手法であり、特に、問題となるスペクトル干渉を MS/MS によって解消することが可能です。

アジレント後援の研究賞

アジレントは 2003 年以来、European Winter Conference で科学賞を 授与することにより、プラズマ分光化学分野の優れた研究者による取り組 みを評価し支援しています。

今年のカンファレンスでは、英国の LGC の Heidi Goenaga-Infante に European Award for Plasma Spectrochemistry が、ベルギーのゲント大学の Thibaut Van Acker に European Rising Star Award が贈られました。アジレントは両受賞者を温かく祝福いたします。



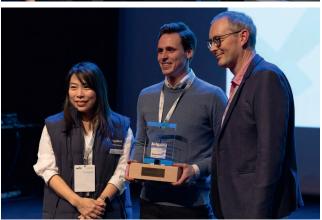


図 2. アジレントの Yuri Tanaka (左) と EWCPS 2023 議長の Vid Simon Šelih (右) から賞を授与される Heidi Goenaga-Infante (上) と Thibaut Van Acker (下)。画像提供:Tine Lisjak、EWCPS 2023

2023年5月、第92号 Agilent ICP-MS Journal

アジレントの技術ポスターとランチセミナー

代替タンパク質に含まれる潜在的な毒性微量元素の測定から、リチウムイオン電池の製造で使用される原材料の品質管理のための ICP-MS の使用まで、アジレントは多様な新規 ICP-MS アプリケーションのポスターを発表しました。詳細については、8 ページをご覧ください。

また、ICP-MS/MS によって実現した斬新なアプリケーションに関するランチセミナーも開催しました。アジレントが 2012 年に最初の ICP-MS/MS、Agilent 8800 を発売してから、このセミナーは 10 年以上継続されています。



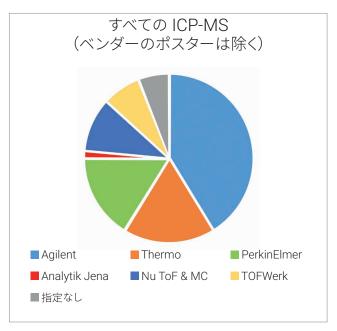
図 3. 最初のトリプル四重極 ICP-MS 発売から 10 年以上経過したことを祝う、ランチセミナーケーキ

セミナーには大勢が参加し、ICP-MS/MS に関する幅広いトピックが発表されました。

- トリプル四重極 ICP-MS の最初の 10 年の振り返り: ICP-MS/MS により困難なアプリケーションに対応。Ed McCurdy (アジレント・テクノロジー、英国) によるプレゼンテーション
- ICP-QQQ による非金属と半金属のスペシエーション分析。Simone Braeuer 博士(グラーツ大学、オーストリア)によるプレゼンテーション
- MS/MS モードによって実現可能な核 ICP-MS アプリケーション。Ben Russell 博士(イギリス国立物理学研究所、英国)によるプレゼンテーション

ゲストスピーカーの Simone と Ben に感謝します。また、予定されていたスピーカーがカンファレンスに参加できなくなったため、直前に代役を引き受けてくれた Ben に特段の謝意を表したいと思います。

これまでのカンファレンスと同じように、すべての化学分析機器ベンダーが供給している ICP-MS システムを対象に、ベンダーごとにユーザーが発表したポスターの数をカウントしました。ポスターの数(図 4)は、Agilent ICP-MS が研究に最も広く使用されているシステムであるとともに、ルーチン分析の牽引役としてよく認知されていることを示しています。四重極 ICP-MS と MS/MS でのアプリケーションに関するポスターの半数以上で、アジレントのシステムが使用されていました。



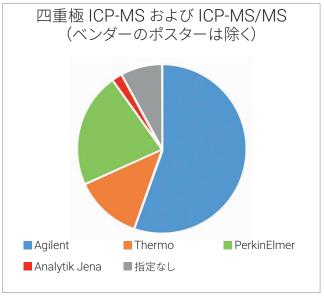


図 4. EWCPS 2023 におけるポスター数の内訳、すべての ICP-MS (上)、 四重極 ICP-MS のみ (シングル四重極および MS/MS、下)。 化学分析機器ベンダーが発表したポスターは除く。

EWCPS 23 のアジレントの技術ポスターおよびランチセミナー



今回の European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCPS) では、アジレントの科学者たちが、さまざまな新しいアプリケーションに関するポスターを発表しました。現在、Agilent.com の conference resources ページから、ICP-MS の PDF 版転載記事を入手できます。このリソースページには、イベント中にライブストリーミングされた、Agilent ICP-MS/MS ランチセミナーのビデオへのリンクも掲載されています。

選定された Agilent 8900 ICP-MS/MS ポスター

- 単一粒子 ICP-MS/MS を用いた、UV 劣化シミュレーション中のマイクロプラスチック粒子の大きさと数の変化の調査
- シスプラチン感受性および耐性細胞モデルにおける Pt 系医薬品の蓄積パターンの単一細胞およびバルク ICP-MS 研究
- 単一粒子(sp) ICP-MS/MS メソッドを用いた、2 つの高純度グレード N-メチル-2-ピロリドン (NMP) の粒子分析
- 検量線標準液として NIST 612 Glass SRM と、100 % 正規化メソッドを用いた、新しいガルバノミラー搭載 fs-LA-ICP-MS による金属直接分析

選定された Agilent 7850 ICP-MS ポスター

- リチウムイオン電池用の電解液に含まれる元素不純物の高精度標準添加 ICP-MS 分析
- ICP-MS を用いた、代替タンパク質食品中の重金属と栄養素元素の測定
- ICP-MS と Agilent Mass Profiler Professional 計量化学ソフトウェアによる、インド北東部の 茶に関する産地の真正性検証

最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- アプリケーションノート: Analysis of 50 nm Silica Nanoparticles in Semiconductor Process Chemicals by spICP-MS/MS、5994-5866EN
- アプリケーションノート: フェムト秒レーザーアブレーション (LA-) ICP-MS による純金属および 合金中の元素分析 5994-5540JAJP
- ・ 技術フライヤー:ICP-MS MassHunter ソフトウェア:Intelligent Sequence quality control module、5994-5865EN
- **技術フライヤー**(改訂版): ICP-MS によるナノ粒子分析、5991-8828JAJP

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。

DE69585854

アジレント・テクノロジー株式会社 © Agilent Technologies, Inc. 2023 Printed in Japan, April 11, 2023 5994-5934JAJP

