

2020年7月 - 第81号



1 ページ

Agilent ICP-MS の新たな活用分野

2-3 ページ

タンデムレーザーアブレーションとレーザー誘起ブレイクダウン分光法を組み合わせた LA-ICP-MS の機能拡張

4-5 ページ

MS/MS マスシフトモードを使用した ICP-QQQ による河川水中の新規汚染物質の測定

6-7 ページ

プラズマのロバスト性の概要と ICP-MS 分析性能における重要性

8 ページ

最新情報：Agilent ICP-QQQ Bibliography、Agilent ICP-MS に関する最新資料

Agilent ICP-MS の新たな活用分野

Agilent ICP-MS のユーザーと提携企業は、興味深く革新的な研究やルーチンアプリケーションの新規開発を続けています。今号の Agilent ICP-MS ジャーナルでは、レーザーアブレーション ICP-MS とレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) の組み合わせによる固体の新しい直接分析方法を紹介します。

また、天然水に含まれる微量濃度の希土類元素 (REE) の新しいモニタリング方法も紹介します。REE は「技術上重要な意味を持つ元素」(TCE) の 1 つであり、新規製品や工業プロセスでの使用が増えています。これらの元素を使用および処理するには、環境サンプル中のこれらの元素濃度を、超低濃度でもモニターできる新しい技法が必要です。

最後に、ICP-MS の基本的な特長であるプラズマのロバスト性が性能に与える影響を説明します。



図 1. Applied Spectra Inc. から送られたレーザー画像を表示する ICP-MS MassHunter モニターと Agilent 8900 ICP-QQ

タンデムレーザーアブレーションとレーザー誘起ブレークダウン分光法を組み合わせた LA-ICP-MS の機能拡張

Alan Koenig, Applied Spectra Inc., West Sacramento, California, USA

固体直接サンプリングの新規開発

レーザーアブレーション (LA) -ICP-MS は、固体サンプルの直接分析および元素組成の定量に広く使用されている方法で、サンプル溶解が不要です。LA-ICP-MS は、固体の ppt ~ ppm レベルの広いダイナミックレンジを持つ高感度な多元素分析手法です。LA と Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を組み合わせると、さらに性能が向上します。ICP-QQQ は、シングル四重極 ICP-MS と比べて感度が高く、低バックグラウンドで、干渉を効率的に制御する MS/MS 機能を有しています。このため、Agilent 8900 を用いた LA-ICP-QQQ は、工業原料、地質サンプル、およびライフサイエンスアプリケーションの分析に適しています。

レーザーサンプリング技術の進化によって、LA-ICP-MS と LA-ICP-QQQ の機能は向上しています。Applied Spectra, Inc. はレーザーアブレーションとレーザー誘起ブレークダウン分光法 (LIBS) を、タンデムレーザーアブレーションシステム J200 という 1 つのアナライザに統合しました。このシステムは、アジレントのあらゆるシングルまたはトリプル四重極 ICP-MS システムと組み合わせることができます。

レーザーアブレーションでは、パルス状の高エネルギーな集光レーザービームとサンプル材料の相互作用により、サンプル表面から材料が除去または「アブレート (溶発)」されます。レーザーパルスの高エネルギー密度によってサンプル表面上のガス (通常はヘリウム) がイオン化され、プラズマが生成されます。このプラズマによってサンプル表面から粒子が溶発し、含有元素が気化およびイオン化します。プラズマの膨張および冷却時に、溶発した成分が凝結し、生成された粒子と蒸気が ICP-MS に運ばれ分析されます。

光学発光データは、サンプル表面で生成されるプラズマからも生成されます。レーザー誘起プラズマにはサンプル中に存在するすべての元素の情報が含まれています。これらの中には主成分元素や非金属など、

ICP-MS では分析が難しい元素も含まれます。従来のレーザーアブレーションシステムではこのスペクトル情報が活用されていませんでしたが、LA-LIBS-ICP-MS では LA-ICP-MS と LIBS の分析機能を組み合わせて、サンプル中のより多くの元素を測定できます。

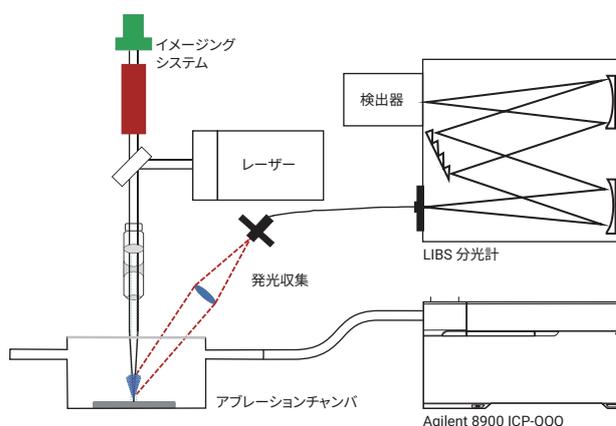


図 1. J200 LA-LIBS システムと Agilent 8900 ICP-QQQ の接続概略図

LIBS では、特殊設計の集光光学系と分光計のタイミング制御によって、個々のレーザーパルスからの発光スペクトルを測定しながら ICP-MS 質量スペクトルを収集します。レーザー誘起プラズマのイオン化エネルギーは ICP より高くなります。このため、ICP-MS では測定できない F、C、H、O、N などの元素でも LIBS なら分析できます。

図 1 の LA-LIBS システムの概略図は、アブレーション箇所からの LIBS スペクトルの収集と ICP-MS への粒子の移動を示しています。

タンデム LA の柔軟な動作モード

J200 タンデム LA システムは、タンデム (LA および LIBS) モードで LA 分析のみに使用できます。また ICP-MS が使用中の場合は LIBS のみのアナライザとして使用できます。

図2は、LIBS スペクトル情報のみを使用して作成された隕石サンプルの3Dマップを示しています。深度方向の各層は、個々のレーザーパルスのスペクトル情報を表しています。LIBSは粒子の移動による影響なく各パルスから情報を収集できるため、(CやNaなどの)気化しやすい元素の測定に最適です。LIBS分析では、より多くの元素結果の取得、確認測定、ICP-MSデータの補正が可能です。

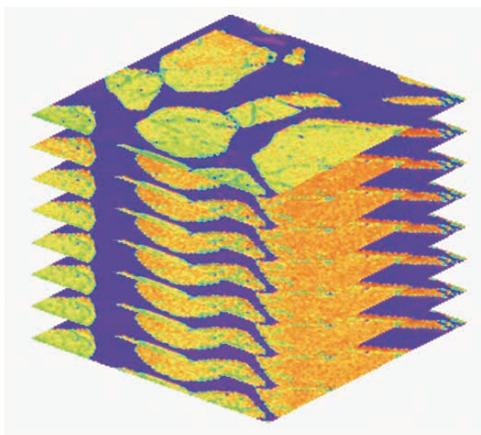


図2. パラサイト隕石の3D LIBS マグネシウムデータ。鉄ニッケル合金とかんらん石（マグネシウムが多く含まれるケイ酸塩鉱物）が構成物質です。

LA-LIBS-ICP-QQQのアプリケーション

当社は米国カリフォルニア州ウエストサクラメントにある Applied Spectra の Applications and Demonstration Lab に設置されている 8900 ICP-QQQ を用いて LA-LIBS-ICP-QQQ の特性について調査を始めました。この組み合わせを利用した初期アプリケーションとしては、次のようなものがあります。

- Ni合金中のPの低濃度測定。
 $^{31}\text{P}^+$ への $^{62}\text{Ni}^{++}$ の干渉は、8900のMS/MSモードで除去しました。
- Zrマトリックス中のScの測定。 $^{45}\text{Sc}^+$ への $^{90}\text{Zr}^{++}$ の干渉は、8900のMS/MSモードで除去しました。
- 燐灰石（歯、骨を構成するリン酸カルシウム鉱物、および天然鉱物）における、LIBSによるFとICP-MSによる微量元素の同時分析。

これらの各アプリケーションの詳細情報は、近日中にご提供します。



図3. Applied Spectra のアプリケーションラボ。左から RESOLUTION SE 193 nm LA システム、J200 IX Femtosecond Tandem LA-LIBS システム、Agilent 8900 ICP-QQQ。

豊富な種類の LA システム

Applied Spectra はタンデム LA-LIBS システムのほか、193～1064 nm のナノ秒レーザー、フェムト秒レーザー（複数波長）など、さまざまな LA 機器を提供しています。すべての LA システムは LIBS と互換性があり、Agilent ICP-MS または ICP-QQQ システムに接続することができます。LIBS と LA-ICP-MS の組み合わせにより、周期表全体の補完的検出が可能です。通常は ICP-MS で測定できない C、H、O、N、F、Cl などの元素も検出できます。

LA-LIBS と ICP-QQQ を組み合わせると、従来のシングル四重極 ICP-MS より感度と検出限界が向上します。この組み合わせはすでに、さまざまな生物材料、地質材料、および工業材料の分析に使用されています。LIBS によって、これらすべてのアプリケーションで LA-ICP-MS の対応元素が増え、独自の有用なデータセットを提供します。

詳細情報

<https://appliedspectra.com/>

MS/MS マスシフトモードを使用した ICP-QQQ による河川水中の新規汚染物質の測定

Naoki Sugiyama, Agilent Technologies, Inc.

希土類元素の工業使用が環境中の濃度に与える影響の評価

希土類元素 (REE) (別名ランタノイド) は、表流水では超低濃度で自然に発生するものです。その一方で、REE は工業プロセス、および触媒、磁石、テレビやスマートフォンの画面などの高度材料で多用されるようになってきました。このような REE 使用の増加により、REE の人為的発生による環境への影響が懸念されています。REE が環境に与える影響を把握するにはより多くの証拠が必要であり、水流への REE の廃棄を制限する規制が導入される可能性があります。

廃水や天然水に含まれる REE の測定は、従来のシングル四重極 ICP-MS では困難です。REE の自然バックグラウンド濃度は多くの場合、ICP-QMS の検出下限を下回ります。また Eu^+ への BaO^+ 、 La^+ への BaH^+ などのスペクトル干渉や、高質量 REE への低質量 REE 酸化物イオンからの干渉が、分析の妨げとなる場合もあります。

キレート樹脂を使用して REE を予備濃縮し、通常はずっと高濃度で存在する Ba から分離できます。ただしこの方法はサンプルマトリックスごとの最適化が必要であるため、時間、スキル、およびリソースが必要となり、ルーチンラボでは対応できない場合があります。

この実験では、Agilent 8900 ICP-QQQ を使用して河川水中の超微量 REE を直接分析しました。

実験

O 原子添加による ICP-MS/MS を使用した REE 分析

Agilent 8900 タンデム質量分析計 (MS/MS) は Q1 (セル前) を使用して、セルに入り反応する可能性があるイオンを制御します。このため、隣接質量でマトリックス元素が存在しても、各成分から生成されるプロダクトイオンを明確に同定できます。

O_2 または N_2O リアクションガスによる O 原子移動を用いた MS/MS マスシフトによって、REE への Ba ベースおよび質量の低い REE 酸化物の干渉を解消できます。REE⁺ と N_2O ($\text{REE}^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{REEO}^+ + \text{N}_2$) が反応すると、すべての REE で発熱反応が起こります。 N_2O での感度は O_2 (1) と同等かそれ以上であるため、この実験では N_2O リアクションガスを使用しました。

装置

この実験では Agilent 8900 ICP-QQQ (アドバンス仕様モデル #100) を使用しました。装置には標準石英製ダブルパススプレーチャンバ、内径 2.5 mm インジェクタ石英製トーチ、Ni インタフェースコーンを取り付けました。サンプル供給にはペリスタルティックポンプと、オプションの低デッドボリューム PFA マイクロフローネブラライザ (G3139-65100) を使用しました。

サンプルはきれいな天然水であるため、Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアでは「低マトリックス」プリセットプラズマ条件を選択しました。プリセットプラズマ設定によって、総溶解固形分が 0.1 % 未満のサンプルのルーチン分析に最適なプラズマ条件が自動的に設定されます。主要使用条件を表 1 に示します。

表 1. ICP-QQQ の装置条件

パラメータ	設定値
RF 出力 (W)	1500
サンプリング深さ (mm)	8.0
ネブラライザガス流量 (L/min)	1.05
メークアップガス流量 (L/min)	0.0
N_2O セルガス流量 (フルスケールの %)	20
軸方向の加速 (V)	1.0

メソッド検出限界 (MDL)

REE のメソッド検出限界 (MDL) は、低濃度標準液 (1 % HNO_3 中にそれぞれ 0.3 ppt の REE) の 9 回繰り返し測定 of 3 シグマから算出しました。結果を表 2 にまとめます。

すべての MDL はサブ ppt レベルであり、天然環境水のバックグラウンドレベルでの REE の測定に 8900 ICP-MS/MS メソッドが適していることがわかります。

表 2. 0.3 ppt の標準 (n = 9) の 3 回の SD から算出された REE MDL

元素	Q1/Q2	MDL (ppt)	元素	Q1/Q2	MDL (ppt)
Sc	45/61	0.127	Gd	157/173	0.078
Y	89/105	0.053	Tb	159/175	0.059
La	139/155	0.062	Dy	163/179	0.073
Ce	140/156	0.061	Ho	165/181	0.100
Pr	141/157	0.057	Er	166/182	0.092
Nd	146/162	0.066	Tm	169/185	0.079
Sm	147/163	0.096	Yb	172/188	0.096
Eu	153/169	0.082	Lu	175/191	0.052

結果と考察

日本の多摩川の 4 か所で河川水サンプルを収集しました。うち 2 つの測定場所は、廃水処理施設 (WWTP) の排水地点です。測定場所ごとに 3 つのサンプルを収集し、0.45 μm のフィルターでろ過してから 1% の HNO₃ に酸性化しました。

8900 ICP-QQQ で各水サンプルを 3 回分析しました。各場所の REE の平均濃度は図 1 (上) のとおりです。REE は化学的に類似した元素群であるため、ふるまいに一貫性があります。ただし、ほとんどの天然素材では REE の濃度が高低を繰り返し、プロファイルがのこぎり歯状になり、異常値の確認が困難です。このため地球化学者は多くの場合、サンプル中の各測定対象 REE の濃度を、標準物質中のその元素の値で割ることで、REE データを正規化します。この実験では、Post-Archean Australian Shale (PAAS) (2) を標準物質として使用しました。図 1 (下) を参照してください。

河川のさまざまな地点から採取した水の正規化した REE 結果を見ると、ガドリニウム (Gd) 以外は低濃度でも一貫したなめらかなプロファイルを示しています。上流地点 (御岳) で採取した河川水では、Gd と他の REE の間に一貫性があります。しかし、その他の 3 地点で採取したサンプルでは、Gd 濃度が突出して高くなりました。この結果は Gd 化合物が WWTP によって除去されず、河川に排出されることで汚染が発生することを示しています。原因の 1 つは、広く使用されている Gd 系核磁気共鳴イメージング (MRI) 造影剤であると思われます。

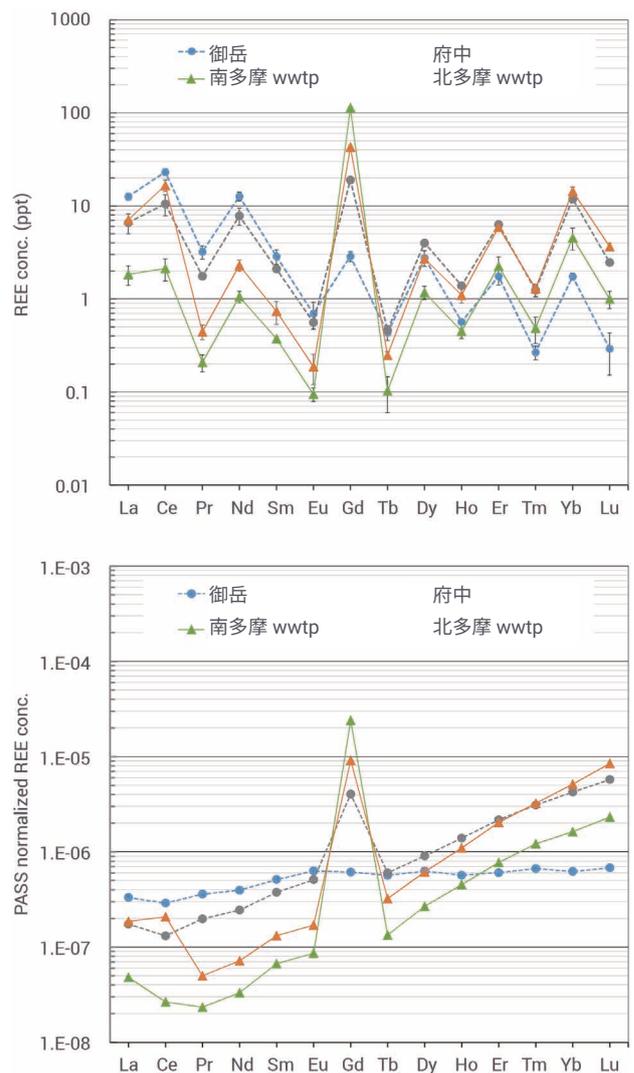


図 1. ICP-QQQ による多摩川の水サンプル中の REE の濃度。上：各地点から採取した 3 つのサンプルの平均。エラーバーはその標準偏差の 2 倍 (±2SD) を示しています。下：PAAS 値に正規化された同じ REE の結果

参考文献

1. Naoki Sugiyama, Agilent publication, [5994-1785EN](#)
2. W.B Nance and S.R Taylor, Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40, issue 12, **1976**, 1539-1551

プラズマのロバスト性の概要と ICP-MS 分析性能における重要性

Ed McCurdy, Agilent Technologies, Inc.

プラズマのロバスト性とその重要性

多くの一般的な ICP-MS アプリケーションで重要な性能特性は次のとおりです。

1. 装置がサンプルを処理できるか。
2. 装置で必要な検出下限を達成できるか。
3. 装置があらゆるスペクトル干渉を解消できるか。

これら相互に関連する3つの要素は、「ICP-MS 分析の成功のための3本柱」と呼ばれます。

この3つのうち1本目の柱である ICP-MS による一般的なサンプルタイプの処理能力は、主にプラズマによるサンプルマトリックスの分解能力によって決まります。これはプラズマの「ロバスト性」とも呼ばれ、通常は CeO/Ce 比を用いてモニターされます。酸化物生成比によって、プラズマの強結合 Ce-O 分子の分離能力がわかります。これが、サンプルマトリックスや他の分子イオンの分解を示します。

Agilent ICP-MS システムは通常、約 1.0 % の酸化物生成比で動作します。一方、他の ICP-MS システムは 2 % ~ 3 % の濃度の CeO/Ce で動作します。しかし多くのユーザーは、酸化物生成比のわずかな変化が分析性能に大きく影響していることを理解していません。ここでは、プラズマのロバスト性の最適化（低い CeO/Ce）が、多くの ICP-MS ラボにとっていかに有益であるかについて説明します。

ICP イオン源 – ICP-MS の重要部分

ICP-MS のプラズマには優れた機能があります。スプレーチャンバからエアロゾル液滴を運ぶガスは約 1 L/分に設定されているため、液滴は数ミリ秒でプラズマを通過します。この間に、図 1 で示すように、プラズマがサンプルを乾燥、分解、解離、原子化、イオン化する必要があります。

市販の ICP-MS システムで使用されるトーチインジェクタの内径 (ID) は、通常 1.5 ~ 2.5 mm です。これによって生じる、トーチ内を通過する気体の線速度の違いについては、表 1 を参照してください。

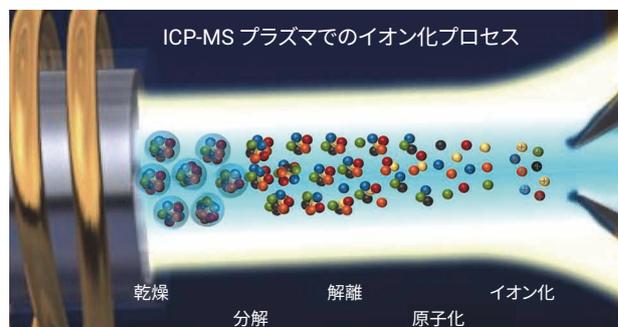


図 1. ICP-MS のプラズマのプロセスの概略図

トーチインジェクタの断面積は内径の 2 乗に比例して増加するため、内径が少し変わるだけでガス速度に大きく影響します。例えばトーチの ID を 2.5 mm から 2.0 mm に (20 %) 減らすと、ガス速度が 3.4 m/s から 5.3 m/s に (55 % 以上) 増加します。

表 1. さまざまな ICP トーチインジェクタの直径およびキャリアガス流量を使用した場合の気体の線速度。揮発性有機溶媒やシングルナノ粒子分析などのアプリケーション用の特殊トーチは除く。

キャリアガス流量 (L/min)	トーチインジェクタ内径 (mm)	気体の線速度 (m/s)
1	2.5	3.395
1	2	5.305
1	1.8	6.550
1	1.5	9.431
0.9	2.5	3.056
1.1	2.5	3.735

トーチのインジェクタチューブから放出されるキャリアガスは、プラズマの中心を突き抜けます。キャリアガスの速度が低下すると、プラズマの背後の冷却ゾーンが小さくなり、液滴がプラズマの最高温度部分を通過する距離（および時間）が長くなります。このように有効プラズマ温度が上昇すると、マトリックス分解能が向上し、残留分子（多原子）イオンの濃度が低下し、イオン化が進みます。イオン化が進めば感度が上がります。

トーチンジェクタの内径が大きくなると、プラズマの背後が冷却されにくくなるだけでなく、エアロゾルの密度が低下します。低流量ネブライザとダブルパスプレーチャンバを使用すると大きいエアロゾル液滴が多く除去され、エアロゾル密度が低下します。

エアロゾル密度は ICP-MS の性能にとって重要です。各エアロゾル液滴が蒸発時にエネルギーを吸収し、周辺領域の温度が低下するためです。液滴同士が近接していると互いに冷却し合い、図1のプロセスの妨げとなります。

ICP-MS マトリックス耐性が % レベルに向上

Agilent ICP-MS システムは通常、約 1 % という低い CeO/Ce 比で動作します。これは他社製の ICP-MS システムの通常の数値より 2 ~ 3 倍低いものです。このため、最も一般的なサンプルタイプなら長期のルーチン分析でも問題ありません。ただしアプリケーションによっては、最大数 % という非常に高濃度の総溶解固形分 (TDS) を含むサンプルの分析が必要な場合があります。

Agilent ICP-MS システムでは、高マトリックス導入 (HMI/uHMI) 技術を使用して、パーセントレベルの TDS サンプルをルーチン分析できます。HMI では、追加のアルゴンガスによってエアロゾルがトーチに達する前に希釈されるため、十分に校正された自動エアロゾル希釈機能を備えています。またプラズマのロバスト性が向上し、マトリックス抑制が大幅に減少し、イオン化しにくい元素が安定的にイオン化されます。図2の各種塩類マトリックスにおける Cd 回収率を参照してください。

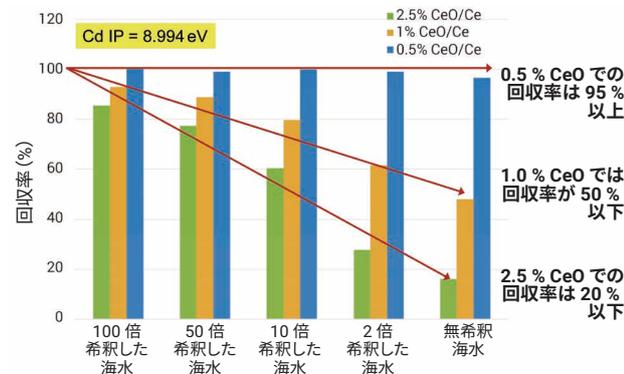


図2. さまざまな CeO/Ce 比における各種塩類マトリックスサンプルでの Cd 回収率の比較。Agilent HMI (0.5% の CeO/Ce) では抑制を除去するため、すべてのマトリックスレベルで Cd 回収率が一貫しています。

ロバストな低 CeO/Ce プラズマは、マトリックス抑制を減らすだけでなく、成分のイオン化を促進します (すなわち感度が向上します)。

ICP-MS プラズマでのイオン化効率

主要微量元素のイオン化に対するプラズマ温度の影響については、図3および図4を参照してください。

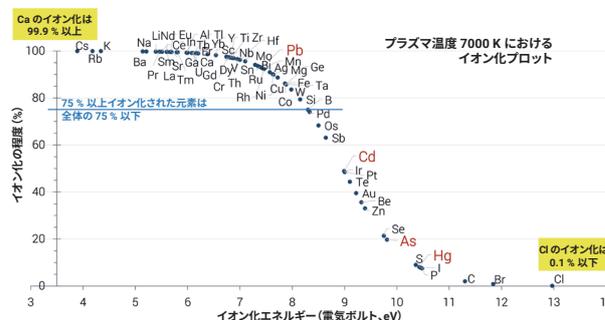


図3. すべての元素の第一イオン化エネルギー (eV) に対するイオン化の程度。As, Cd, Hg, および Pb をハイライト表示しています。

図3に、すべての元素の第一イオン化エネルギー (またはイオン化ポテンシャル (IP)) に対するイオン化の程度を示します。第1 IP は第1電子を除去して中性原子をイオン化するのに必要なエネルギー量です。

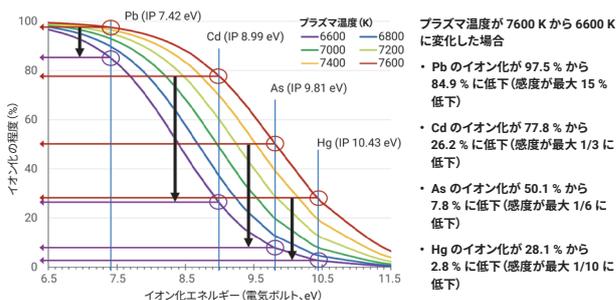


図4. プラズマ温度の少しの変化がイオン化、すなわち As, Cd, Hg, Pb の感度に与える影響

図4は、図3のプロットの中央部分 (6.5 eV ~ 11.5 eV) を、6600 ~ 7600 K の各プラズマ温度別に簡略的な線で示したものです。4つの重要な ICP-MS 分析成分 (As, Cd, Hg, Pb) について、プラズマ温度がイオン化に与える影響を示しています (第1 IP は 7.43 ~ 10.43 eV)。4つの元素すべてについて、プラズマ温度の低下によるイオン化の減少 (黒の矢印) が見られます。

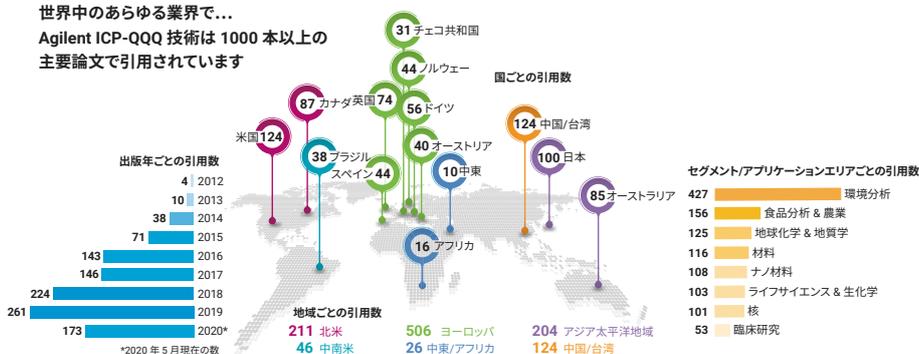
ICP-MS 分析が成功するには、安定した高イオン化が重要です。ロバストプラズマにより、マトリックス抑制を最大限に抑え高い感度を実現できます。

最新情報：Agilent ICP-QQQ Bibliography

Agilent 8800 は世界初の商用トリプル四重極 ICP-MS として 2012 年に発売されました。以来、アジレントは Agilent ICP-QQQ を用いた記事や出版物のインタラクティブなオンライン文献の拡充に努めています。ICP-QQQ 参考文献の最新版は、2018 年 5 月の最終更新から新たに 500 以上の出版物が追加されており、現在オンラインで閲覧可能です。Agilent ICP-QQQ の使用が増えていることは、過去 2 年間に公開された記事がその前の 6 年間より多いことでも明らかです。

世界中のあらゆる業界で...

Agilent ICP-QQQ 技術は 1000 本以上の
主要論文で引用されています



関連文献のページ「[Agilent ICP-QQQ Bibliography \(英語\)](#)」には、各発行物のリファレンス、タイトル、著者、機関、国、および抄訳または全文へのリンク（オンラインの場合）が記載されています。著書は業界セグメント/アプリケーション分野別に整理されています。また執筆者の所属機関を見れば、Agilent ICP-QQQ が世界中のラボで科学者の問題解決に役立っていることがわかります。

最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- **カタログ (改訂版)**：Agilent 7900 ICP-MS：とどまることなく進化する次世代 ICP-MS、[5991-3719JAJP](#)
- **カタログ (改訂版)**：Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS：干渉除去により究極の性能を実現する MS/MS テクノロジー、[5991-6900JAJP](#)
- **アプリケーションノート**：Measurement of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios in Rocks by ICP-QQQ in Mass-Shift Mode: The direct Agilent 8900 ICP-QQQ method removes need for chromatographic separation of ^{87}Sr and ^{87}Rb 、[5994-2019EN](#)
- **アプリケーションノート (更新版)**：Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for High Salt Matrix Analysis: Extending the matrix tolerance of ICP-MS to percent levels of total dissolved solids、[5991-4257EN](#)
- **アプリケーションノート**：Analysis of Trace Elements in Palm Oil using ICP-MS: Future proof the quality control of vegetable oils with an Agilent 7800 ICP-MS、[5994-1953EN](#)
- **フライヤー**：Agilent ICP-MS IntelliQuant Software: For greater sample insight and confidence in results、[5994-1677EN](#)
- **フライヤー (更新版)**：医薬品中の元素不純物試験を効率化
アジレントの認証標準液：ICH Q3D/USP <233> 標準液、[5991-8177JAJP](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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. 2020
Printed in Japan, July 23, 2020
5994-2203JAJP
DE.1586458333

 **Agilent**
Trusted Answers