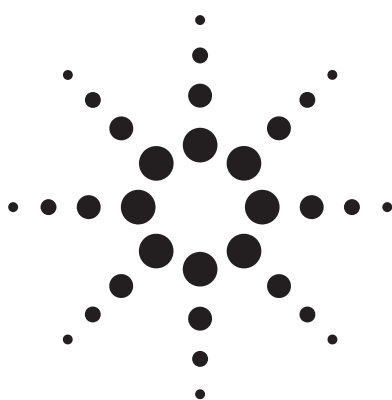




Agilent 7500c オクタポールリアクションシステム ICP-MS (プラズマ質量分析装置)の概要

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

要約

Agilent 7500c オクタポールリアクションシステム ICP-MS は、複雑なマトリックス試料中の金属元素の微量分析を行うことができます。マトリックスに対して、高い耐性を実現するために、試料導入部やイオンレンズ系を最適化しました。また、コリジョン／リアクションを行う反応セルにはオクタポールを採用し、多原子イオンによる干渉を効果的に低減します。オクタポールは、ICP—インターフェース部—イオンレンズ部の軸に対し斜めに配置し、低バックグラウンドを実現しています。コリジョン／リアクションガスとしては、副生成物を生成しないように、低い反応性を持つガスを用いています。

このオクタポールリアクション ICP-MS は、単一の操作パラメータで、様々なマトリックス試料を分析できます。マトリックスマッチングの必要もなく、その分、試料調製時間を短縮でき、分析処理試料数も増加します。その他、この Agilent 7500c は、四重極型質量分析計、アナログとパルスカウンティングを同時に行える電子増倍管検出器、オートチューンなど操作性に優れたソフトウェア、及び精度管理ソフトウェアなどの特長を備えています。

はじめに

Agilent 7500c ICP-MS は、複雑なマトリックスを持つ試料中の微量金属元素分析のために開発された装置です。Agilent 7500c に搭載されているオクタポールリアクションシステム（ORS）は、今までの四重極型 ICP-MS の特色である多元素同時分析と容易な操作性といった特長を損なうことなくマトリックス起因の多原子イオンを取り除くことができ、ICP-MS の使用範囲を広げます。従来、フレイムレス原子吸光分析法が使用されていた環境分野、医療分野、食品工業分野等における微量元素分析手法として、Agilent 7500c を適用することができます。ICP-MS であるため、多元素同時分析が可能で、高い試料処理能力を持ち、ファーンエスが不要のためランニングコストも低く抑えることができます。さらに、従来の ICP-MS では不可能であった海水の直接分析も、Agilent 7500c では可能となりました。

Agilent 7500c の最も重要な特長は、オクタポールリアクションシステムと反応性の低いガスを使用する点にあります。非常に優れた長期安定性を示すだけでなく、試料マトリックスの種類に応じてセル条件を変更する必要もありません。つまり、Agilent 7500c は、衝突または反応セルを搭載する ICP-MS として、複雑なマトリックスを持つ実試料を日常的に分析処理できるルーチン分析装置といえます。



Agilent Technologies

Agilent 7500c システム設計について

装置本体

Agilent 7500 シリーズ ICP-MS 装置本体は、原子吸光度計と同じくらいの大きさのベンチトップ (卓上) 型ですので、既存の分析室をそのまま利用できます。電源または Ar ガス供給に異常が生じた場合には、保護装置が働いて、装置をシャットダウンします。Agilent 7500c ICP-MS は、イオンレンズ、ORS 及び反応ガス導入システム以外は、他の 7500 シリーズとまったく同じです。全ての 7500 シリーズは、必要であれば ORS 仕様にすることができます。図 1 に Agilent 7500c の構成を示します。

試料導入部

Agilent 7500c の試料導入部は、装置前面部が開けた設計になっているため、さまざまな試料導入系を装着したり、保守点検したりすることが簡単に行えます。

ペリスタルティックポンプは、デッドボリュームを最小にし、且つ試料導入時間を早める為に、ネブライザの近くに設置されています。このペリスタルティックポンプは、脈動のない送液ができるような設計になっています。試料導入、ドレイン排出、そしてオンラインでの内標準添加用の 3 つのチャンネル仕様となっています。

標準ネブライザは、V 字溝型のバビントンネブライザです。これは溶存または不溶存粒子を高濃度含む試料を導入することができます。試料導入量は、マトリックスの完全分解のために、低流量 (0.2 ~ 0.4 mL/min) で操作できます。Agilent 7500c は、極微量分析における高感度分析と、マトリックスに対する高い耐性を両立しています。

Agilent 7500c のスプレーチャンバは、高純度石英製です。スプレーチャンバ温度は、室温の変化によるドリフトやプラズマへの試料導入量の変化を防ぐため、一定に保たれる必要があります。プラズマへの試料導入量をできるだけ低く制限することは、プラズマの温度を高く保てることになりますので、試料マトリックスを完全に分解し、酸化物の生成率を低くすることができます。

Agilent 7500 シリーズの酸化物生成率は、他の ICP-MS 装置について報告されている値に比べて約 1 桁低い値です。低い酸化物生成率は、廃液の様に多量の塩素 (Cl) や硫黄 (S) を含んでいる試料でも低い干渉レベルに抑えることができます (表 1 参照)。Agilent 7500c のプラズマ効率率は、その優れた干渉除去効果に関連しています。そして、ORS により多原子イオンを効果的に低減します。優れた信号の安定性と再現性を得るために、Agilent 7500c ICP-MS には 6 つのガス流量制御装置が標準装備されています (プラズマガス、補助ガス、キャリア、メークアップガス及び 2 つのリアクションガス導入用)。

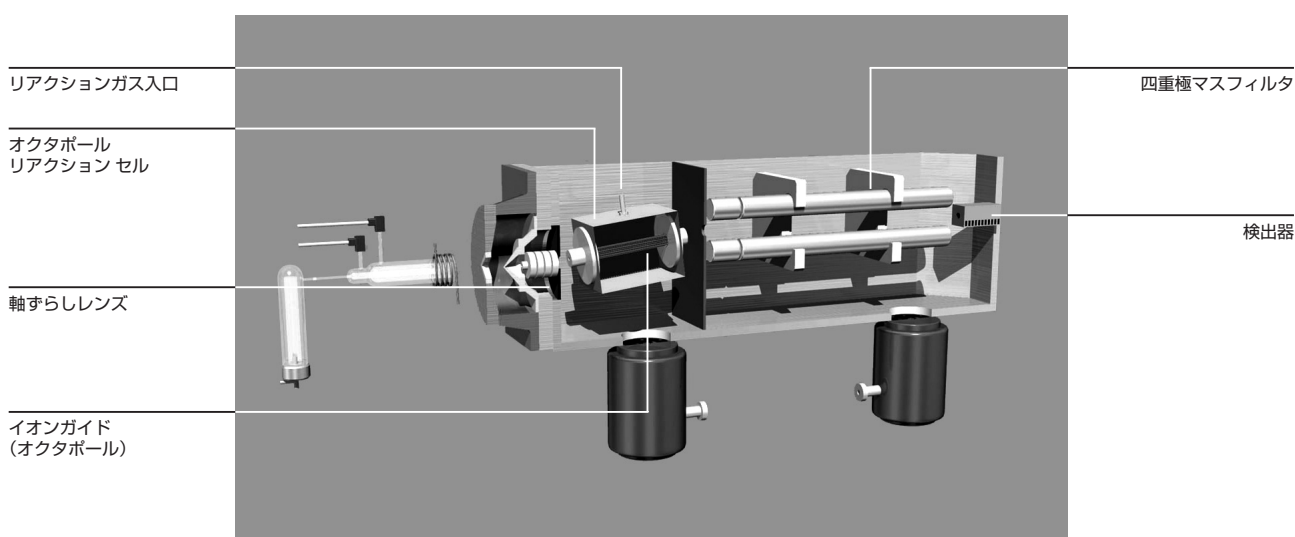


図 1. Agilent 7500c オクタボールリアクションシステム

表1. Cl, Sマトリックス起因の干渉イオン

元素	質量数	干渉イオン
Ti	47	$^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}$
V	51	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
Cl	52	$^{35}\text{Cl}^{15}\text{O}^1\text{H}$
Cl	53	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$
Fe	54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Mn	55	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
Fe	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Co	59	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^1\text{H}$
Ni	60	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$
Cu	63	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$
Cu	65	$^{32}\text{S}^{32}\text{S}^1\text{H}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{21}\text{H}$
Zn	66	$^{32}\text{S}^{34}\text{S}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{14}\text{N}^1\text{H}$
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
Se	82	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3$

プラズマとインターフェース

Agilent 7500cのICPには27.12 MHzの高周波を採用しています。27.12 MHzを用いた方がプラズマ温度を高く維持することができ、プラズマ温度の低い40.68 MHzよりも効率良く試料マトリックスを分解することができるからです。高周波発振部は古いタイプの非効率だった真空管設計のものに比べ、ランニングコストが安くメンテナンスも少なくてすむ半導体素子で構成されています。発振周波数は水晶制御式電源にて制御され、無機溶液から有機溶媒に変わった時の急速なプラズマ状態変化や高濃度の粒子状物質の導入に対するプラズマの状態変化に対して、高速のマッチングネットワークによりプラズマを安定に維持します。

Agilent 7500cのICPトーチの中心管は、プラズマの中心チャンネルにより広く分散させるように広い内径(2.5 mm)になっています。このため、試料マトリックスは、効率良く分解され、サンプリングコーン及びスキマーコーンの詰まりを防ぎます。サンプリングコーンに対するICP位置調整はステッピングモーターにより100 μm 刻みで調整する事ができます。オートチューニングにより、ICPトーチ位置やその他の装置パラメータを迅速に最適化することができます。シールドトーチシステムはAgilent 7500cでは標準装備となっており、優れた分光干渉除去に重要な役割を演じています。シールドトーチはプラズマポテンシャルをおよそ1 eV以下に下げます。

そのためICPからORSセルに導入されるイオンのエネルギーの分散が抑えられ、ORSを効果的に動作する事ができます。インターフェース部の設計とそのコーンの形状は高マトリックス試料測定用に最適化されており、マトリックスによるサンプリングコーン及びスキマーコーンが詰まりにくい設計になっています。例えば、1 % (w/v) の金属溶液や1対1に希釈した海水溶液(1.5 % TDS)を長時間連続的に導入しても塩の析出はありません。Agilent 7500cの標準インターフェースはニッケル製で、取り付け取り外しが容易なネジ式になっており、また優れた熱伝導性により長寿命です。

真空排気部

Agilent 7500cの真空排気部は、2台のターボ分子ポンプと1台のロータリーポンプで構成されています。アナライザーチャンバー部は、 3×10^{-6} mbarという高い真空度により、本装置の優れた高感度が維持されています。装置シャットダウン時には、真空系内の汚染防止と、迅速な再立ち上げのために、アルゴンガスによって真空部をパージします。

イオンレンズ部

スキマーコーンの後ろ側には、軸ずらし型イオンレンズが配置されています。このイオンレンズは単一イオンレンズで見られる低い質量元素の損失が無く、ORSに効率良くイオンを導く設計になっています。この部分は装置使用時以外は大気圧になっているので、真空を破らなくても簡単に点検及び調整ができます。

このイオンレンズ部は、スキマーコーンから導入される試料マトリックスからORSを守るという重要な役割も兼ねています。Agilent 7500シリーズにてすでに定評のある試料導入部は、分解の不十分な試料マトリックスによるイオンレンズや四重極質量分析部への汚染を低減しているのですが、さらに複雑なマトリックス試料を想定しているORSの場合は、この軸ずらし型イオンレンズ部が二重の防止機構として機能しています。このイオンレンズ部はゲートバルブ前に位置していますので、真空を破らなくてもレンズの保守点検ができ、真空系内の検出器や四重極質量分析部を守ります。

オクタポールリアクションシステム (ORS)

ORSでは、8本のポールから構成されているイオンガイド(オクタポール)をリアクションセル内に収納し、

そのセル内にガスを導入します。イオンガイドとして、オクタポールを採用したのは、イオン透過性がヘキサポール（6本のポール）や四重極（4本のポール）に比べて高いからです。このオクタポールは、中性粒子または光によるノイズを防ぐため、ICP—インターフェース部—イオンレンズ部の軸に対し斜めになるように配置されています（図1参照）。この結果、ランダムバックグラウンドは通常2 cps以下と、軸ずらし型イオンレンズであるオメガレンズを用いた他のAgilent 7500 ICP-MSとほぼ同レベルのバックグラウンドを実現しています。

オクタポールでは電圧のスキャンを必要としないように、反応性が小さい H_2 及びHeガスを使用しています。このような反応性の低いガスを用いると、試料マトリックスと反応してできる副生成物はほとんど生成されません。 NH_3 の様な反応性の高いガスを用いると、多原子イオンを除去できますが、また副生成物も多量に生成します [1]。したがってこのような場合には、発生する副生成物イオンをいかに除去するかが問題となります。試料マトリックス及び測定元素に応じて最適なバンドパス条件を設定して四重極のスキャンに同期して条件を変えるなどの工夫が必要です。この場合でも、試料マトリックスや測定元素濃度が変わり、セル内の反応平衡が変化すると、正確なデータが得にくくなります。様々なマトリックス試料のルーチン分析には、あまり適していないと言えます。それに比べて H_2 とHeは試料マトリックスとの反応性が低いので、副生成物がほとんど生成しません [1]。ORSでは、ガスの種類の選択とガス流量以外に調整の必要はありません。

ORSは、操作性に優れているだけでなく、フレキシビリティにも富んでおり、いくつかのモードにより多原子イオン分子干渉の除去ができます。Heをセルガスに使用した場合、衝突解離とエネルギー分別効果によって多原子イオン干渉と測定対象元素イオンが分離されます。エネルギー分別効果は、同じ質量と同じ運動エネルギーを持った多原子イオンと測定対象元素イオンについて起こります。大きなイオン半径を持つ多原子イオンとHeガスとが衝突すると大きなエネルギーが損失しますが、測定対象元素のイオン半径は多原子イオンに比べて小さいため、損失するエネルギーが小さくなります。このためORS内で同じ質量を持った多原子イオンと測定対象元素イオンが分離され、多原子イオンは排除され測定対象イオンのみ四重極に導入されます。図2はオクタポールリアクションセルを示します。

Agilent 7500cは、分析処理能力に優れています。高

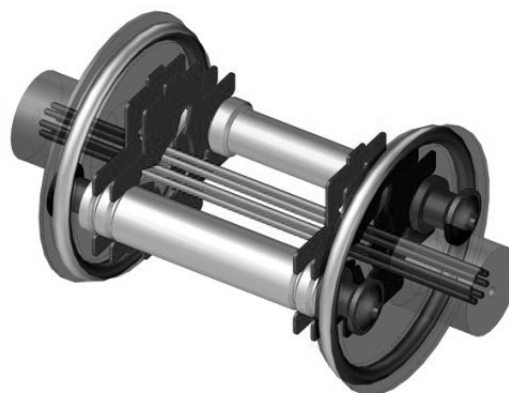


図2. リアクションセルの内部。中心部の8本のロッドがオクタポール。

感度なORSと低い反応性のガスを採用したことで、ORSによる測定時間の遅れはありません。セルガスを使用する時もしない時も最小の滞在時間は100 μ secと高速です。また、オクタポールの径は、四重極またはヘキサポールに比べて小さく、デッドボリュームも小さくなりました。 H_2 やHeガスは他のガスに比べて熱的速度が非常に速いので、数10秒程度で入れ替わります。ガス交換時間が短い分、分析時間も節約でき、その分より多くの試料を測定できることになります。

Arに起因する干渉イオンの除去には、リアクションが用いられます。この例には、 H_2 ガスモードでSeに干渉する Ar^{2+} の除去があります。 Ar^{2+} の除去効率ほぼ100%に達し、その時のm/z 80のバックグラウンドは10 cps以下となり、数pptのSeの定量分析が可能です。図3に示すように、m/z 80におけるSeについて、最適なガス流量を自動的に得ることができます。バックグラウンドが10 cps程度で、BECは1 pptです。この干渉除去効果をわかりやすく示した例を図4に示します。2つのスペクトルを同じスケールで表していますが、上の図が反応ガスなしの500 ppmのC, Na, S, Cl及びCaがマトリックスとして含まれた擬似試料のスペクトルです。下の図は H_2 を反応ガスとして導入した時の測定結果です。

試料中の不純物である微量のBrとArガスからのコンタミネーションのKrのピークが観測できるだけです。ORSは Ar^2 , ArS , $ArCl$ などの干渉を同時に除去することができます。 H_2 モードにおける分析元素の感度は、 H_2 との衝突分散のため、10%程度低減しますが、この大きな干渉除去効果からすればほんの少しの割合です。一方、高い反応性のガスを用いると、分析目的元素も顕著に減感してしまいます [1]。なお、 H_2 を使用しているにも

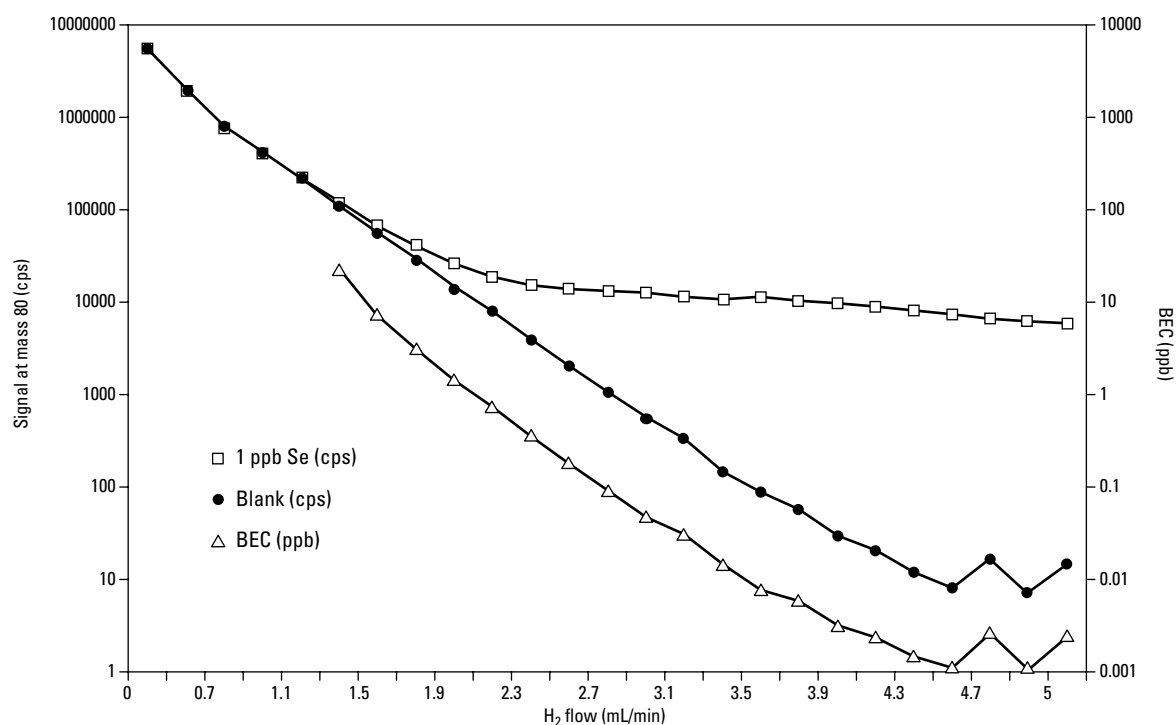


図3. ORSの最適化支援ツール。Seに干渉するAr²の除去。

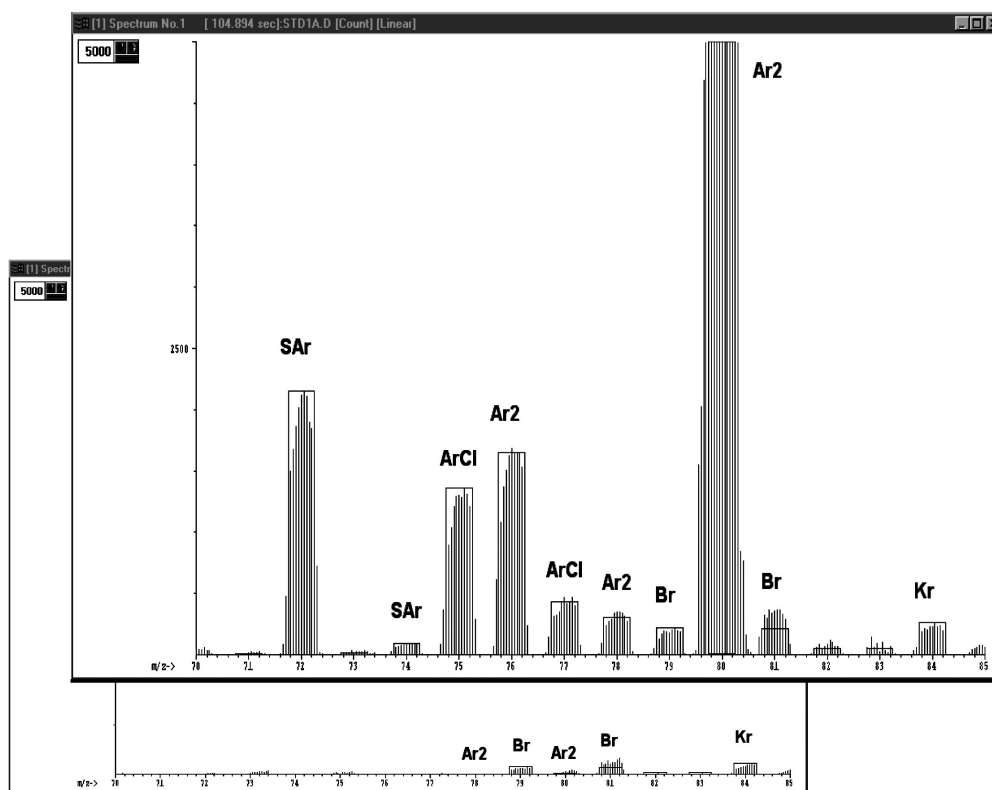


図4. 高マトリックスサンプル中の干渉の除去。上のスペクトル：セルガスなし、下のスペクトル：H₂ 4 mL/min

かわらず、1 amu 離れた所に観測される水素化物 MH⁺ の発生はほとんどないこともわかります。図5は10倍に希釈した NASS 5 の海水試料中に添加した ⁷⁸Se の検量線

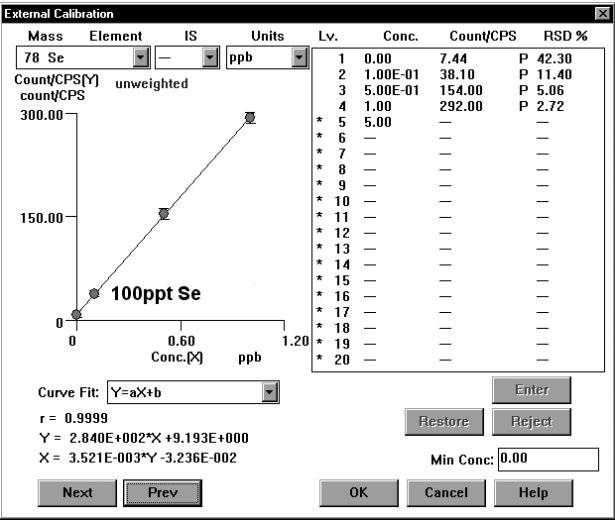


図5. Se (78) の検量線 (10倍希釈海水 NASS 5)

を示しています。この図から、このような高マトリックスの環境試料の場合にも、干渉除去効果が非常に効果的に得られることが分かります。

試料中のマトリックスに起因する様々な多原子イオンがバックグラウンドになってしまうような条件の場合では、He ガスモードだけで多原子イオンを除去し、ほとんど全ての元素の微量分析を行うことができます (Se に対しては、H₂ モードが最適ですが)。図6に500 ppm の C, Na, S, Cl 及び Ca をマトリックスとして含んだ擬似試料に1 ppb の元素を添加したときに得られたスペクトルを示します。このスペクトルは同じマトリックスの無添加試料をブランクとして差し引いて得られたスペクトルです。今までの四重極型 ICP-MS では、この質量範囲において多くの多原子イオンが観測されました (典型的なものを表2に示しています)。しかし、図6の各元素の自然同位体比との重ね書きに見られるように、1 ppb レベルのこれら元素が干渉効果を受けずに測定されていることが分かります。従来1 ppb レベルの Fe は、マトリックスによる多原子イオン干渉 (CaO 等) を受けて、正確に

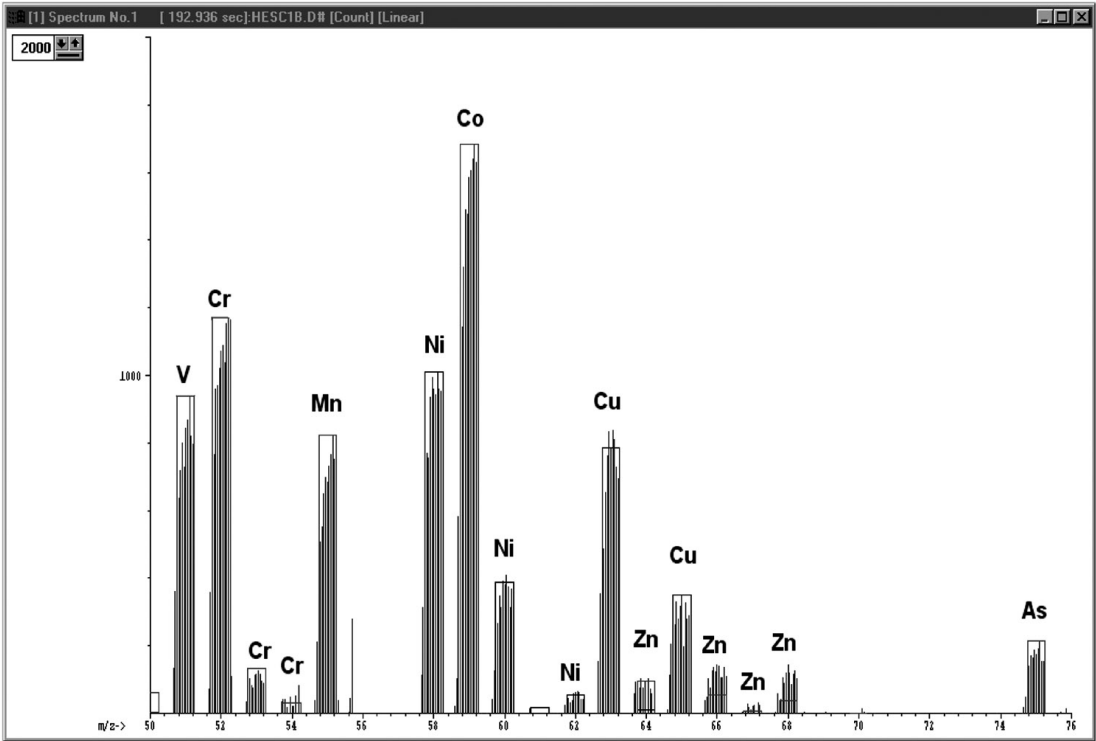


図6. 1 ppb 添加した、高マトリックスサンプル (He ガスモード)。干渉の除去により、スペクトルが安定同位体比に一致している。

測定することができませんでした。さらにCr（ArCが⁵²Crに、ClOが⁵³Crに干渉）とCu（ArNaが⁶³Cuに干渉）が正確に測定されていることから、優れた干渉除去効果が認められます。

表2. 干渉イオン

元素	質量数	干渉イオン
V	51	³⁵ Cl ¹⁶ O
Cr	52	⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H
Cr	53	³⁷ Cl ¹⁶ O
Mn	55	²³ Na ¹⁶ O ₂
Ni	58	⁴² Ca ¹⁶ O
Ni	60	⁴⁴ Ca ¹⁶ O
Cu	63	⁴⁰ Ar ²³ Na
Zn	64	³² S ¹⁶ O ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁶ O
As	75	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl

ORSは、様々な試料に対し、効果的に多原子イオンによる干渉を除去します。ORSを用いれば、通常のICP-MS操作条件にて土壌分解試料、海水、食品及び医薬品中の微量元素分析をすることができます。マトリックスマッチングも必要ありません。例えば、海水試料を測定するにも標準溶液の外部検量線を使用して分析できます。このORSによってより広い分野での微量元素分析が簡単に行えるようになりました。

四重極質量分析部

四重極質量分析部には、理想的な双曲場を形成するために高い精度の双曲面を持ったロッドが使用されています。新設計のデジタルスキャン回路によって、より安定にかつ高速に質量スキャンする事ができるようになりました。そのスキャンスピードは5200 amu/secで、低質量にて 5×10^{-7} 、高質量にて 1×10^{-7} というアバンダンス感度を実現しています。

検出部

Agilent 7500cの検出器は、パルスカウンティングモードとアナログモードの同時検出（デュアルモード）機構を備えています。ユニークなlogアンプ回路によりダイナミックレンジは9桁に広がりました。高速アナログモード（最小dwell timeが100 μ s）は、時間分析に適しています。このAgilent高速デュアルモード検出器は、

四重極の質量走査スピードとマッチングが取れています。旧式の検出器では、アナログ測定 of 最小Dwell timeは数十msで、これではHPLCを用いたクロマトグラムの測定やレーザーアブレーションには、十分とは言えませんでした。Agilentのシステムでは、このような時間分析でも優れた性能を発揮し、新しいアプリケーションに応用することができます。

ORSはイオン透過率が高く、かつ反応性の低いガスを使用していますので、測定 of スピードは変わりません。ORSモードでもデータの質を落とすことなくとても速いdwell time（100 μ sec）にて測定することができます。一方、スキャンングまたはダイナミックセルシステムでは、四重極の質量スキャンとリアクションセルの質量スキャンを同期させる必要がありますので、データ収集速度が制限されてしまいます。

ソフトウェア

Agilent 7500 シリーズ ICP-MS は、ケミステーションにより、チューニング、試料測定、データ処理、そしてレポート出力を含む全ての装置操作が可能です。ケミステーションは、Microsoft Windows 2000 上で動作し、操作性に優れたグラフィックなソフトウェアです。データ解析機能としては、定性分析、半定量分析、定量分析、そして時間分析、同位体比、同位体希釈分析があります。オートチューンによって、トーチ位置、イオンレンズ電圧、リアクションガス流量、マス軸調整、分解能調整、検出器電圧などを自動的に最適化できます。このオートチューンはICP-MSを使用し易くするだけではなく、経験の有無に依らずAgilent 7500システムを常に最適状態に保つことができます。さらに、ケミステーションは、特殊な干渉補正、データ処理、マクロプログラム、LIMSへの接続等、様々な拡張性を持っています。

また、Agilent 7500cは、強力な精度管理ソフトも搭載しています。精度の高い分析に必要な検量線作成からQA/QCチェックまで、すべての操作をコントロールします。精度管理ソフトは一般的に用いられている様々なQA/QCサンプルに対応し、試料の分析結果の異常判別や装置の状態変化を自動的にチェックします。必要であれば、独自のQC試料タイプを作成することもできます。また、チューンシーケンスと呼ぶ、分析条件を変えて一連の連続分析を複数回実行する分析モードも用意しています。さらに、インテグレート式サンプル導入システム - ISIS (Intelligent Sample Introduction System) を組み合わせて使用すれば、オーバースケールした時など、自動的に希釈し、分析し直すということもできます。

周辺装置

Agilent 7500cには標準の試料導入システム以外にも、様々な試料導入装置を使用することができます。ISISを装着すれば、定流量送液、自動希釈、フローインジェクション、マトリックス除去、そして水素化物発生法などができます。また耐フッ酸導入キット、微量元素分析用のオートサンプラ (Agilent インテグレートオートサンプラ)、多検体オートサンプラ (ASX-510)、レーザーアブレーションシステム (266, 213 nm)、LC インターフェースと GC インターフェースもラインナップされています。

Agilent 7500 シリーズ各種モデルの特長

Agilent 7500 シリーズ ICP-MS は、次のような各種のモデルを取り揃え、様々な分析ニーズの要求に的確に対応します。

- Agilent 7500a は標準仕様で、今日の微量元素分析において要求される高い操作性能を発揮し、ルーチン分析を確実にこなします。
- Agilent 7500c は ORS 技術を搭載し、高マトリックス試料の微量金属分析に最適です。マトリックス成分に起因する多原子干渉を低減し、微量レベルの重要な元素の測定が可能になります。
- Agilent 7500s は、シールドトーチを搭載し、半導体産業における高純度試料中の極微量元素分析に最適です。また、7500s は、最高分析感度を持つため、例えばレーザーアブレーションのシングルレーザーショット分析など、高感度が必要な分析にも適します。
- Agilent 7500i は、ISIS を内蔵し、多くの試料を分析するためのシステムです。ISIS は、他の 7500 シリーズにも組み込む事もできます。

参考文献

1. Hattendorf B. and Guenther D., Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 1125-1131.

詳細な情報について

装置及びサービスの詳細な情報については、当社ホームページ www.agilent.co.jp/chem/yan をご参照ください。

記載内容は、おことわりなく変更することがありますので、ご了承ください。

© Agilent Technologies, Inc. 2002

2002.7.26
5988-4508JAJP



Agilent Technologies