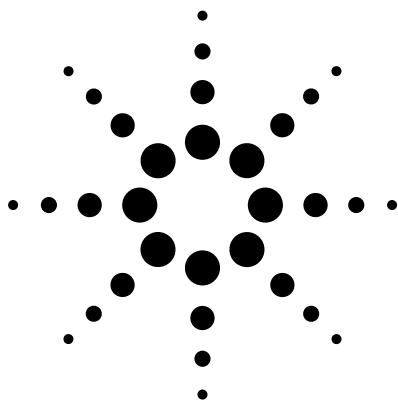




インテグレート試料導入装置を 搭載したAgilent 7500c ICP-MSによる環境分析

原子吸光／ICP発光分析に代わる、
広ダイナミックレンジを活かした分析手法

アプリケーション

環境

著者

Steven M. Wilbur
Agilent Technologies Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

■概要

Agilent 7500c誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）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）を用いると、環境試料中のヒ素やセレンなど超微量元素の分析の際生じる干渉成分を低減できます。また、Na,K,Ca,Mg等の高濃度マトリクス成分を希釈せずに測定することができます。その結果、ORSによって、グラファイト炉原子吸光光度計（GFAA）と誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES）を組み合わせた従来の分析手法では不可能だった範囲にまで、ICP-MSのダイナミックレンジ（測定濃度範囲）を拡大することが可能となります。また、インテグレート試料導入装置（ISIS）と併用することにより、ダイナミックレンジおよび生産性がさらに向上されます。

■はじめに

ICP-MSは環境中の金属分析における一般的な方法として普及し続けています。しかし、濃度やマトリクス

が非常に高い試料については、分析に先立って試料の希釈が求められる場合もあり、試料の濃度範囲には留意が必要です。GFAAとICP-OESを用いている環境分析ラボの要求にあったダイナミックレンジを満足するために、無希釈の試料に対応できるマトリクス耐性、そして、ICP-OESで分析される高濃度帯（～100ppm）と、GFAAで分析される低濃度帯の両方を測定範囲としてカバーする必要があります。

■ICP-MSにおけるダイナミックレンジ

「ダイナミックレンジ」の定義は、使用状況やアプリケーションによって様々です。たとえば、あるマトリクス性の試料の分析においては、“装置から直線的な応答が得られる濃度範囲”を指すこともあります。また、“検出器の応答の直線性範囲”を指すこともあり、これは試料やその他の装置条件に影響されないことから一般的な定義となっています。しかしながら、ICP-MSによる環境分析においては、これらとは違った定義が適切です。環境試料の分析では、測定に求められる濃度帯が広く、微量（ppb）あるいは超微量（ppt）領域の元素から、高濃度領域の元素まで測定できなければなりません。実際のところ、環境分析においては、従来のICP-MSのダイナミックレンジは、多くの要因から制限されます。



■ダイナミックレンジの限界

検出器によって測定範囲は左右されます。パルスモード、アナログモードの2つのカウント方式により、現在ではICP-MS検出器の測定範囲は9桁に達しています。元素にもよりますが、これはサブpptから数百ppmの濃度範囲を意味します。なお、各元素の応答は、同位体存在比、イオン化ポテンシャル、マトリクス成分の組成、およびイオンの透過効率に影響を与える装置各部やチューニング状態といった多くの要因に、依存しています。

実際、ダイナミックレンジに影響を与える要因として、マトリクスの影響も含まれます。たとえば、NaやKといったイオン化しやすい元素を多く含むマトリクスの存在下では、HgやSeなどイオン化しにくい元素のイオン化を妨げる可能性があります。また、高質量イオンの濃度が高い場合、イオンレンズシステム内での空間電荷効果により、低質量イオンの信号が低減される可能性があります。

また、メモリ効果（キャリアオーバー）も、ダイナミックレンジを制限する大きな要因となります。元素や装置の状態にもよりますが、高濃度の試料の導入後には1分程度の洗浄により、メモリは通常2～4桁低減されます。分析時間が重要なケースでは、このようなメモリ効果は元素あたりのダイナミックレンジを制限します。また、その他にも、インタフェースまたはイオンレンズ部でマトリクスの蓄積の影響が考えられます。

さらに、ICP-MSの感度は非常に高いため、それに見合ったクリーンなブランク試料を用意できるかによってもダイナミックレンジは制限されます。ルーチン分析を行う環境分析ラボでは装置のバックグラウンドと同等のブランクを用意することは簡単ではありません。たとえば、現在、ppmあたり毎秒100万カウント（100Mcps/ppm）という感度、バックグラウンド1～5cpsがで可能になっています。そのようなS/N比では、装置のバックグラウンド相当濃度（BEC）は10～50ppqに相当します。この場合、ブランクレベルが数pptから数10pptレベル、あるいはそれ以上が一般的な環境分析ラボでは、装置が本来有している最大ダイナミックレンジより3桁も損をしていることになります。

ほとんどの環境分析ラボでは、求められる定量下限や濃度帯から、各単独元素についてのダイナミックレン

ジは3桁から4桁で十分です。しかしながら、複数の元素にまたがるダイナミックレンジに対してはより高い要求が求められるでしょう。たとえば、水銀のような毒性の高い元素については定量下限が低い一方で、同一試料中のCaやNaなどマトリクス元素については高い濃度帯をカバーするダイナミックレンジを持つことが必要です。つまり、単一元素に対して要求される測定範囲は3～4桁にとどまりますが、複数元素トータルのダイナミックレンジは、下はHgに対する1～5ppt、上はNaやCaに対する数100ppm、つまりおよそ9桁のオーダーが要求されます。もし干渉やブランク汚染に起因するダイナミックレンジ下限での制限も考慮すると、これは検出器の応答範囲を超えることになります。こういった制限を緩和するために、特定の元素のバックグラウンド、およびその他の元素のカウントを抑える必要があります。また、プラズマやインタフェース部に対する試料マトリクス導入の影響を最小限に抑えることも必要となります。

■ダイナミックレンジの最大化

Agilent 7500シリーズICP-MSでは、インテグレート試料導入装置（ISIS）、そして、Agilent 7500cが搭載するオクタポールリアクションシステム（ORS）を活用することにより、最適なダイナミックレンジを得ることができ、さらに、以下のような利点もあります。

1. メモリ効果を抑える。
2. ブランクバックグラウンドを抑える。
3. マトリクス起因の干渉（分光干渉）を抑える。
4. マトリクスによる分光干渉以外の干渉を抑える。
5. 微量試料に関しては最大の感度を維持したまま、高濃度の試料に関しては信号を最小限に抑える。
6. 試料導入部やインタフェース部におけるマトリクスの蓄積を最小限に抑える。

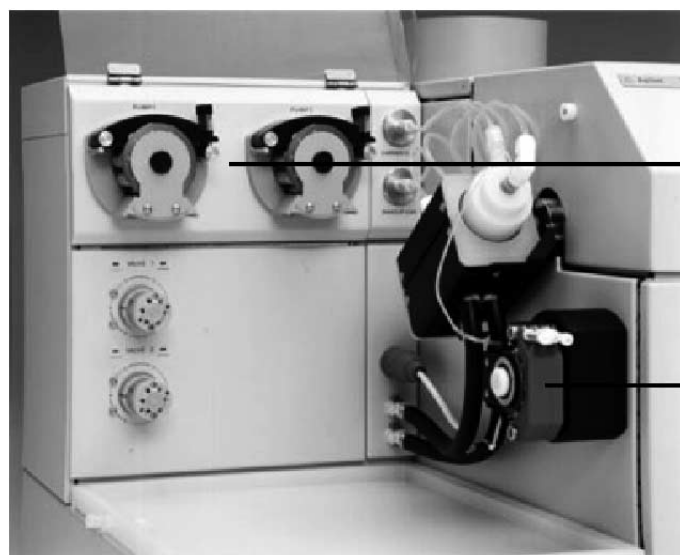
■インテグレート試料導入装置 (ISIS)

ISIS (図1 参照) では次の2つの特長により、ダイナミックレンジや装置の性能へのマトリクスの影響を最小にします。その2つの特長とは、ネブライザへの定流量送液と試料の高速置換です。ネブライザとペリスタルティックポンプを互いに近傍に配置することを利用して、ISISではネブライザへの一定流量送液を実現します。また、流路の体積を最小化することにより、試料導入や流路洗浄のために、流量を大きく設定する必要がありません。一方、スプリットフロー形式の流路の採用により、ネブライザへの試料送液を行うペリポンプに対しては、高速で試料を送ることができます。

このように、ネブライザへの試料送液と試料置換送液が別系統に分けられているため、試料導入系 (ネブラ

イザ、スプレーチャンバ、トーチ) やインタフェース (サンプリングコーン、スキマーコーン、イオンレンズ) に負荷をかけずに、試料導入および試料置換が短時間で完了できます。その結果、ICP-MSに対するマトリクスによる負荷が全体的に大きく減少できます。なお、元々、Agilent ICP-MSはすべて低流量ネブライザを前提として最適設計されているため、上記の手法のために、分析性能が犠牲にされることはありません。

ISISはまた、必要に応じて高濃度試料を自動希釈する機能も備えており、マトリクスの影響をさらに減少させることが可能です。効率的な低流量ネブライザとISISを組み合わせることにより、前述の1、4、6の課題が達成できます (さらに詳しい説明は、Technical Note (5968-1897E) をご参照ください)。



試料／希釈液用ポンプ

ネブライザへの送液ポンプ

図1 ISISの左上は試料導入ポンプと希釈液用ポンプ。右下は3チャンネルのネブライザへの送液ポンプ

■ORS

ORSでは、プラズマ、試料マトリクスによる干渉、および高濃度試料による過度の信号に起因する問題に対処できます（図2参照）。

オクタポールは、8本の丸棒が平行に配置されて細い円筒形を形成したものです。オクタポールはセルに納められ、そのセル内にはリアクションガス（水素またはヘリウム）が少量導かれています。このオクタポールは、イオンを集束するイオンガイドとしての役割を担うと同時に、コリジョン／リアクションセルとして

も機能します。コリジョン／リアクションモードでは、ORSは、アルゴンやマトリクス起因の多原子イオンによる干渉を大きく低減します。干渉に留意する必要がないため、より存在比の高い質量数で測定をできるようになります。例えば、40amuと80amuにおけるアルゴンによる干渉を抑えることにより、ORS無しではほとんど測定不可能なCa(40)やSe(80)の主要同位体の測定が可能になります。また、Cu測定の際、NaAr(63)を低減することによって、最も存在比の高い63amuでCuを測定することが可能となります。

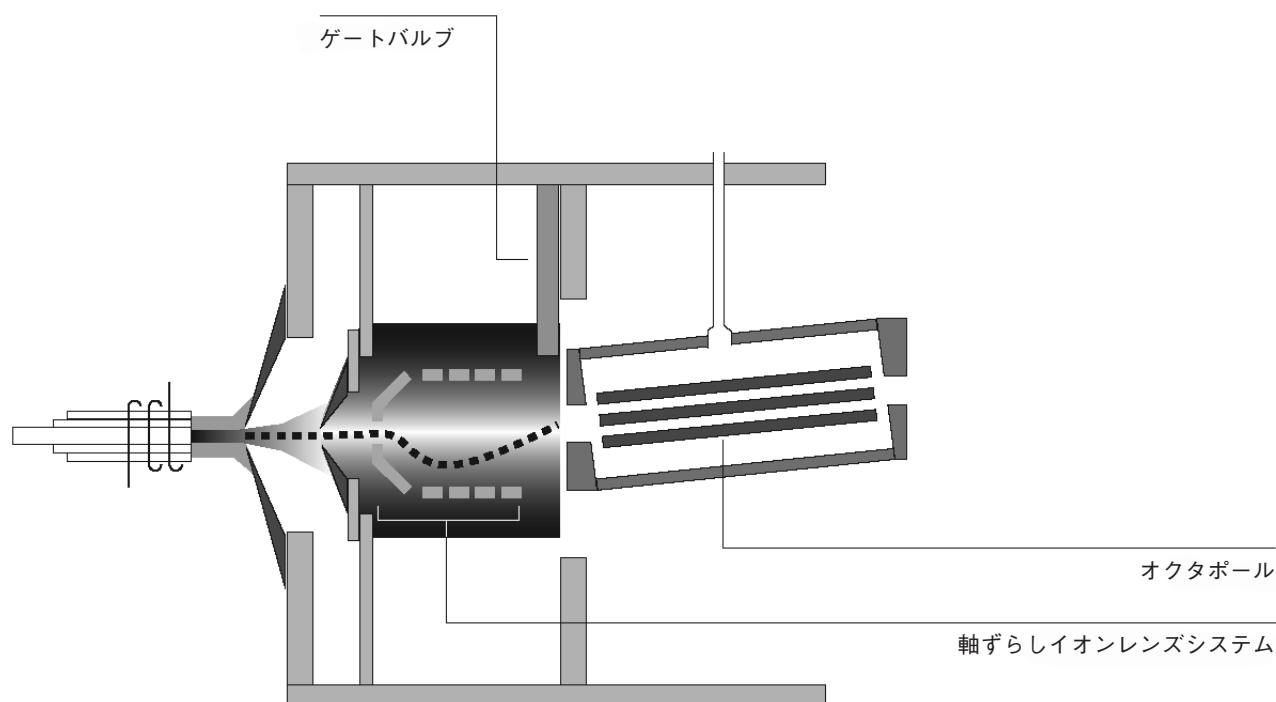


図2 オクタポールコリジョン／リアクションセルを搭載したAgilent 7500cのイオンレンズシステム。点線はイオンの経路

■分析結果

Na(23)、Mg(25)、K(39)、Ca(40)、Fe(56)、Se(78)の6つの検量線を図3～8に示します。

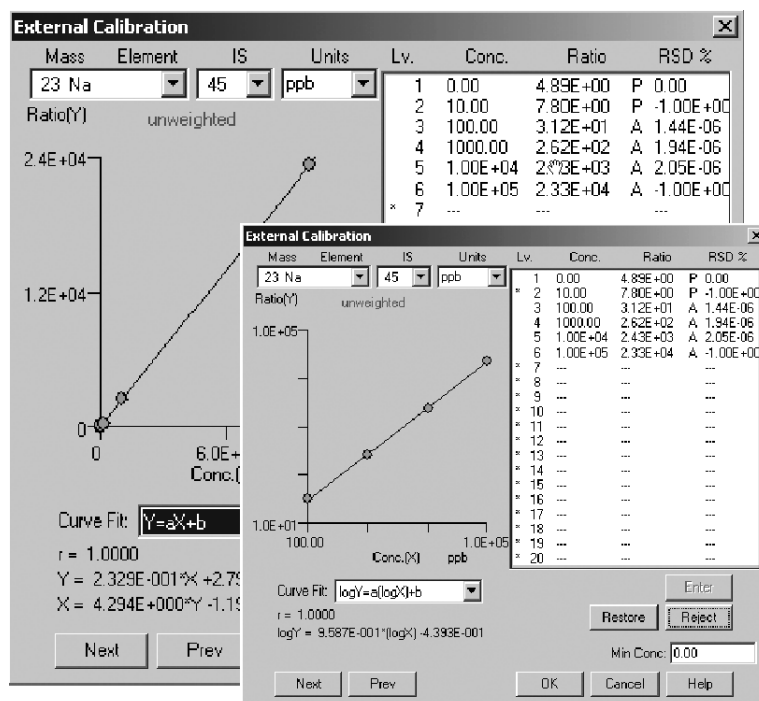


図3 ナトリウムの検量線（100 ppb～100 ppm、水素モード）

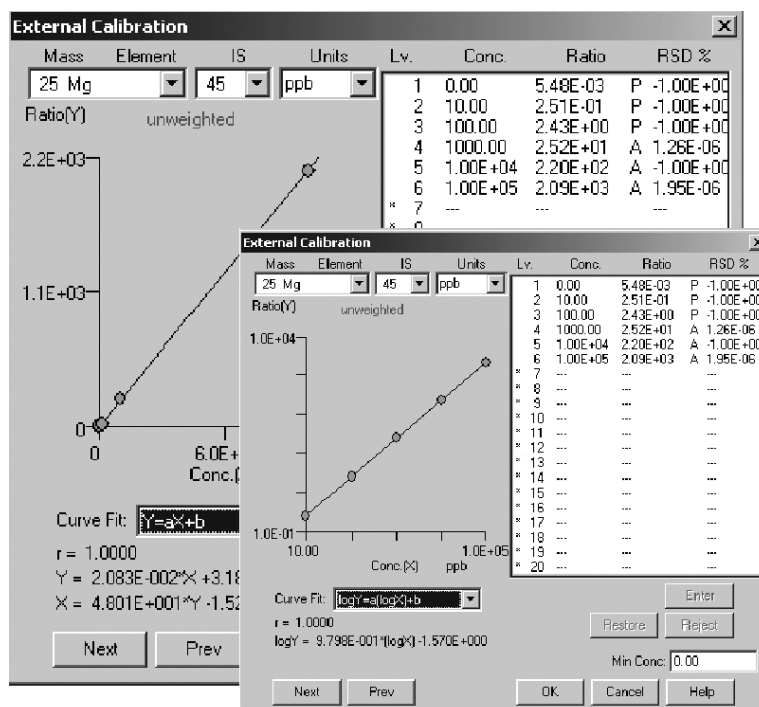


図4 マグネシウムの検量線（10 ppb～100 ppm、水素モード）

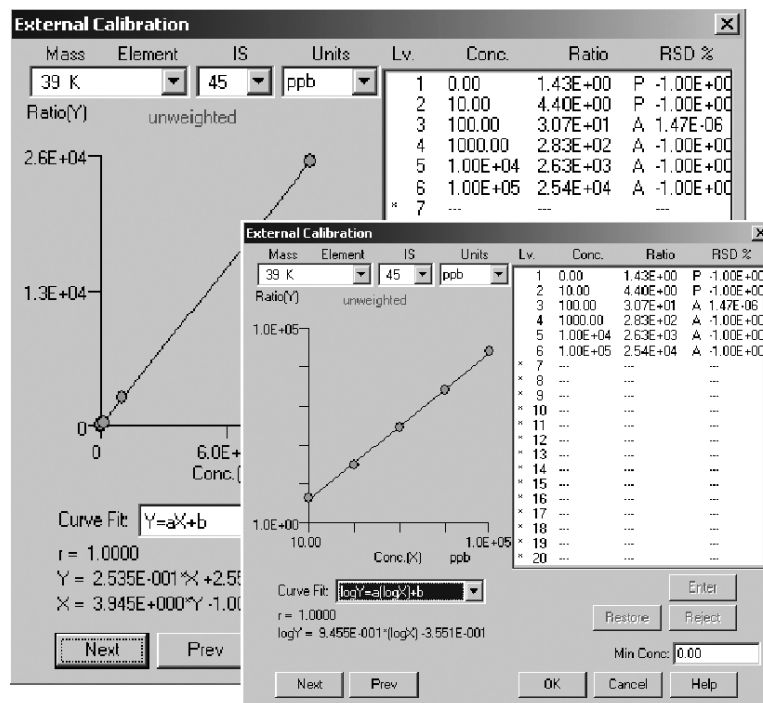


図5 カリウムの検量線（10 ppb～100 ppm、水素モード）

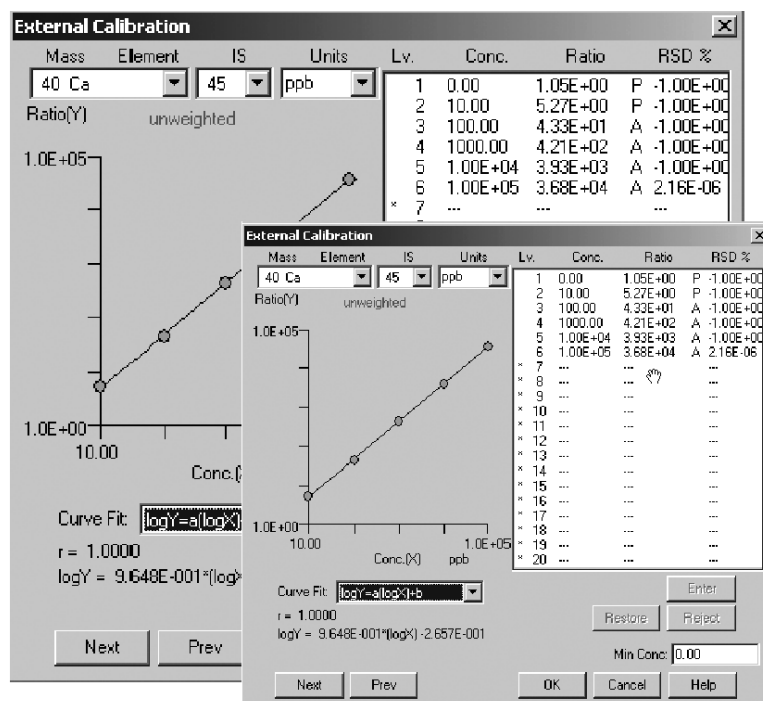


図6 カルシウムの検量線（10 ppb～100 ppm、水素モード）

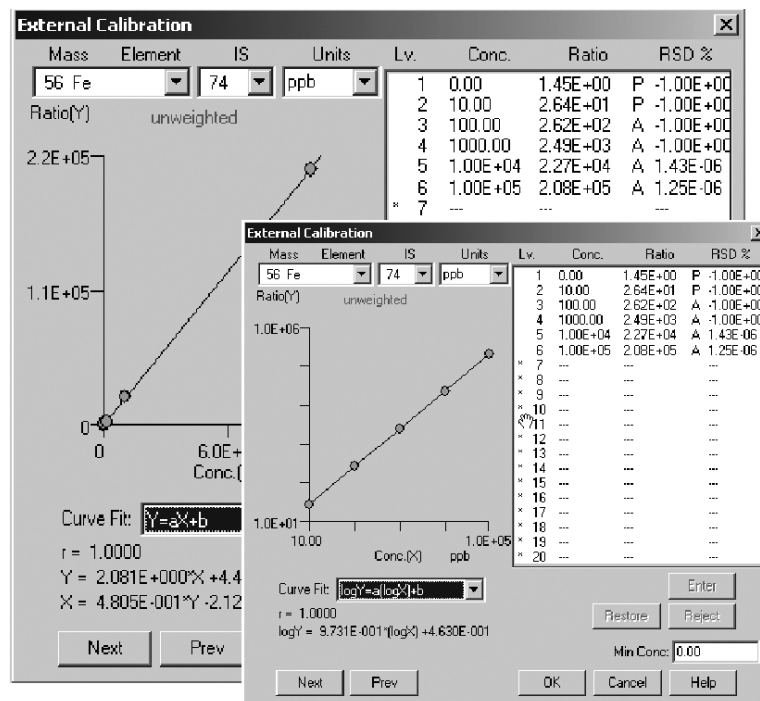


図7 鉄の検量線（10 ppb～100 ppm、水素モード）

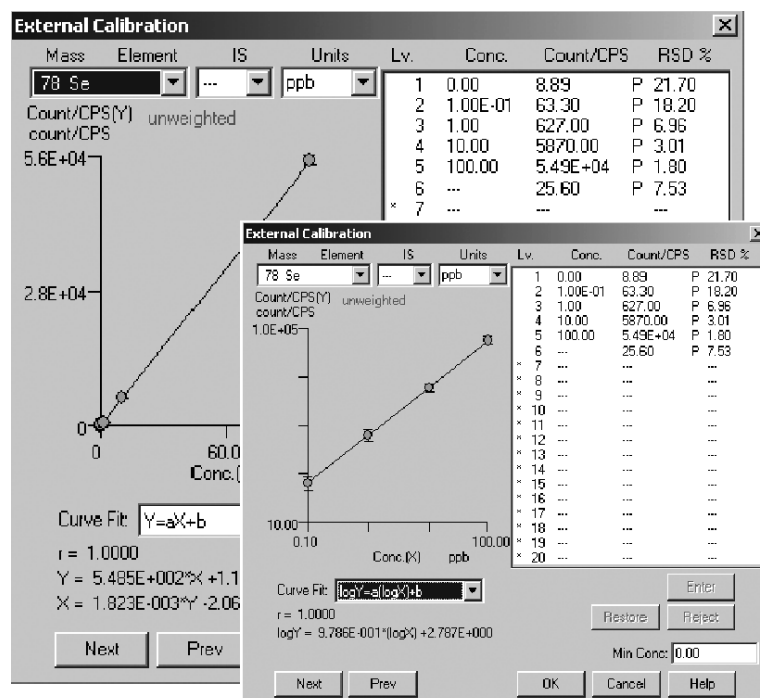


図8 セレンの検量線（100 ppt～100 ppb、水素モード）

図9は、6つの異なる検量線レベルにおけるスカンジウム内部標準液のプロットです。

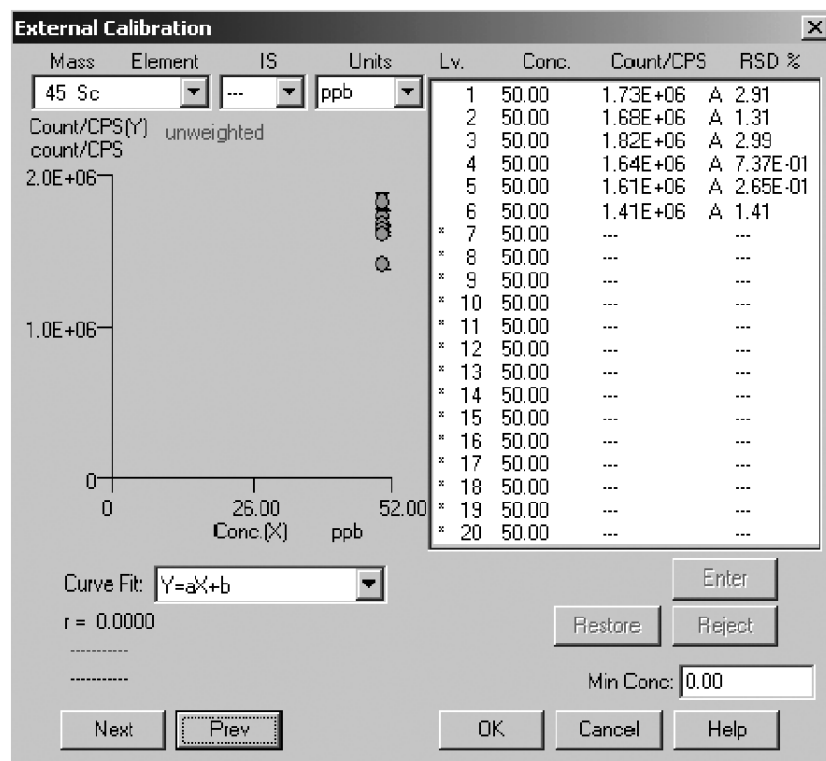


図9 6つの検量線レベルにおけるスカンジウム内部標準液のプロット

■ダイナミックレンジの拡大

ORSの特性を利用して、ICP-MSのダイナミックレンジを上下双方向に広げることが可能です。ORSを水素モードで使用すると、以下の効果が得られます。

●Se(78)やSe(80)に対するアルゴン起因の干渉の低減

Se(78)やSe(80)は、Seの同位体の中で存在比のより大きな同位体ですが、ArArの干渉を受けるため、従来、SeはSe(77)、Se(82)で測定していました。しかし、Se(77)とSe(82)は、Se(78)やSe(80)よりは存在比が少ないことに加え、Se(77)はArClに、Se(82)はKrまたはHBrにそれぞれ干渉を受けます。アルゴン干渉を低減するORSでは、Se(78)やSe(80)で測定することができるようになるため、環境試料中に通常存在するSeをpptレベルでの測定が実現されます。

●セル中での水素ガスとのコリジョンに起因する低マス元素の信号の減衰

NaやKのように環境試料中での存在量が多く、通常、大きな信号出力を与える元素は、ORSによって、四重極マスフィルタや検出器に入る前に減衰させることができます。これを利用して、測定範囲を上限方向に10倍広げることができます。また、検出器の消耗を抑える効果もあります。

このように、ミネラル元素であるNa,K,Ca,Mg,Fe,Seなどの微量元素に対しては、ORSを水素モードで使用するにより、単一条件下でのICP-MSのダイナミックレンジを、Seでは下限が10倍以上、その他のミネラル元素に対しては上限が10倍以上広がります。その他のほとんどの試料元素は、セル中にガスを導入しない標準モードで分析可能です。なお、マトリクス起因の干渉を受ける元素の場合は、ヘリウムモードが有効です。

図10は分析パラメータ設定画面を、表1は標準河川水 NIST 1640の分析結果を示しています。従来、このような試料の場合、微量元素（Ag等）とマトリクス元素（Na等）の両方を測定するためには、2回に分けて分析を行う必要がありました。また、Feに対するCaOやArOの干渉を抑えることは困難でした。本例では、

試料は希釈せずに、また、干渉補正式も使用せずに、1回の分析で測定することができます。ダイナミックレンジについては、ナトリウムを希釈無しで30ppm測定する一方で、微量元素をppbレベルで測定するのに十分でした。また、As、Fe、Cu、Vへの干渉は低減されています。

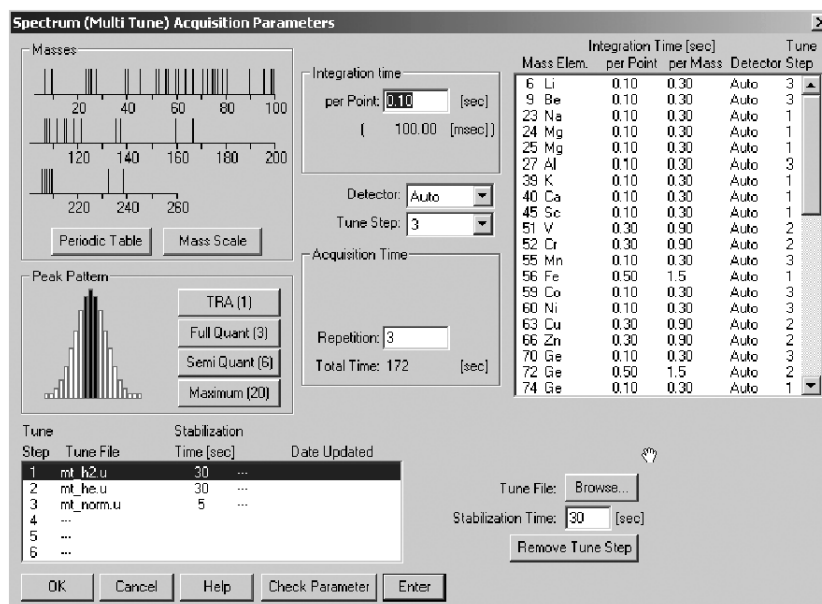


図10 マルチチューン測定の分析パラメータ設定画面。ステップ1は水素モード、ステップ2はヘリウムモード、ステップ3は標準モード（セルにガスを導入しない状態）

表 1 NIST 1640の分析：マルチチューン分析による水中の微量金属の分析（無希釈）

Sample :	NIST 1640		
Date/Time :	2/12/2002 17:05		
Method :	ENV7500C.M		
元素	測定値	保証値	回収率 (%)
Be 9	35.49	34.94	101.6
Na 23	29250	29350	99.7
Mg 24	5679	5819	97.6
Mg 25	5686	5819	97.7
Al 27	52.49	52	100.9
K 39	966.6	994	97.2
Ca 40	6938	7045	98.5
V 51	12.81	12.99	98.6
Cr 52	36.07	38.6	93.4
Mn 55	113.5	121.5	93.4
Fe 56	31.18	34.3	90.9
Co 59	21.41	20.28	105.6
Ni 60	26.9	27.4	98.2
Cu 63	84.64	85.2	99.3
Zn 66	59.69	53.2	112.2
As 75	28.98	26.67	108.7
Se 78	22.13	21.96	100.8
Mo 95	44.89	46.75	96.0
Mo 98	47.07	46.75	100.7
Ag 107	7.954	7.62	104.4
Cd 111	22.41	22.79	98.3
Cd 114	22.7	22.79	99.6
Sb 121	13.8	13.79	100.1
Ba 135	147.2	148	99.5
Ba 137	145.7	148	98.4

図11は、水素モードにおける、ブランク (A) と、
Na (1000ppm) + Se (10ppb) 混合試料 (B) のチューニング画面です。

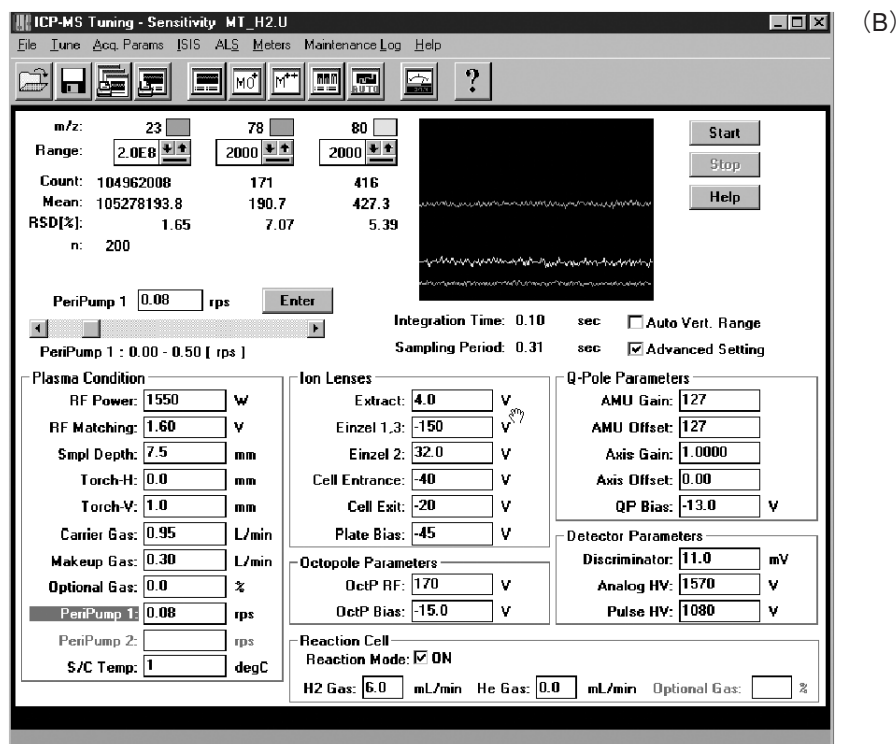
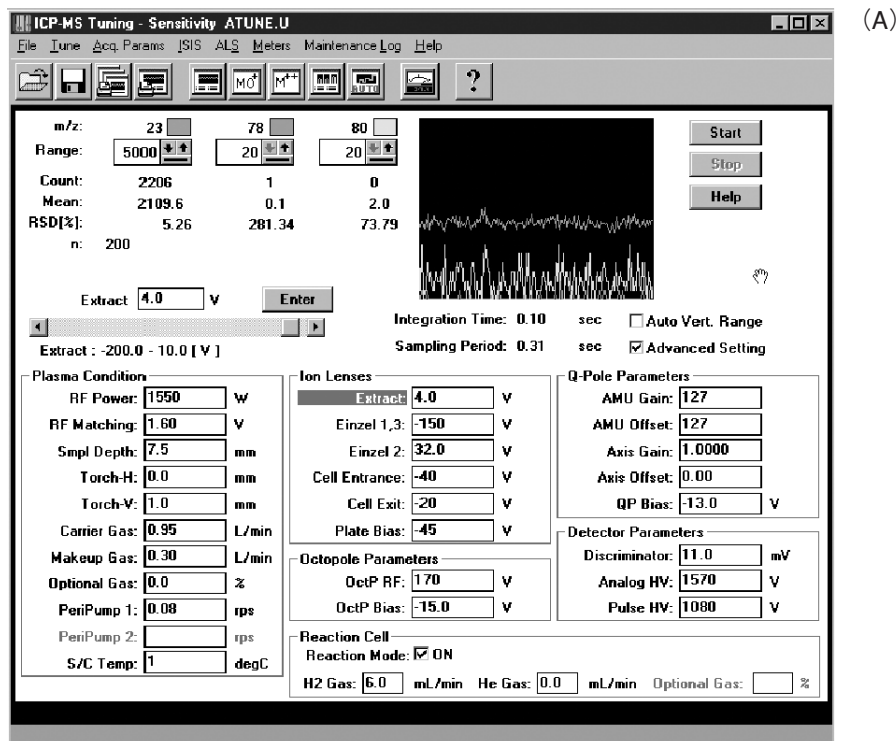


図11 水素モードでのチューニング画面
(A) ブランク試料

図12は、3つの元素、Fe(56)、Se(78)、Pb(208)について、リアクションガスの自動最適化画面です。最も

低いBECを与える水素ガス流量を自動的に求めることができます。

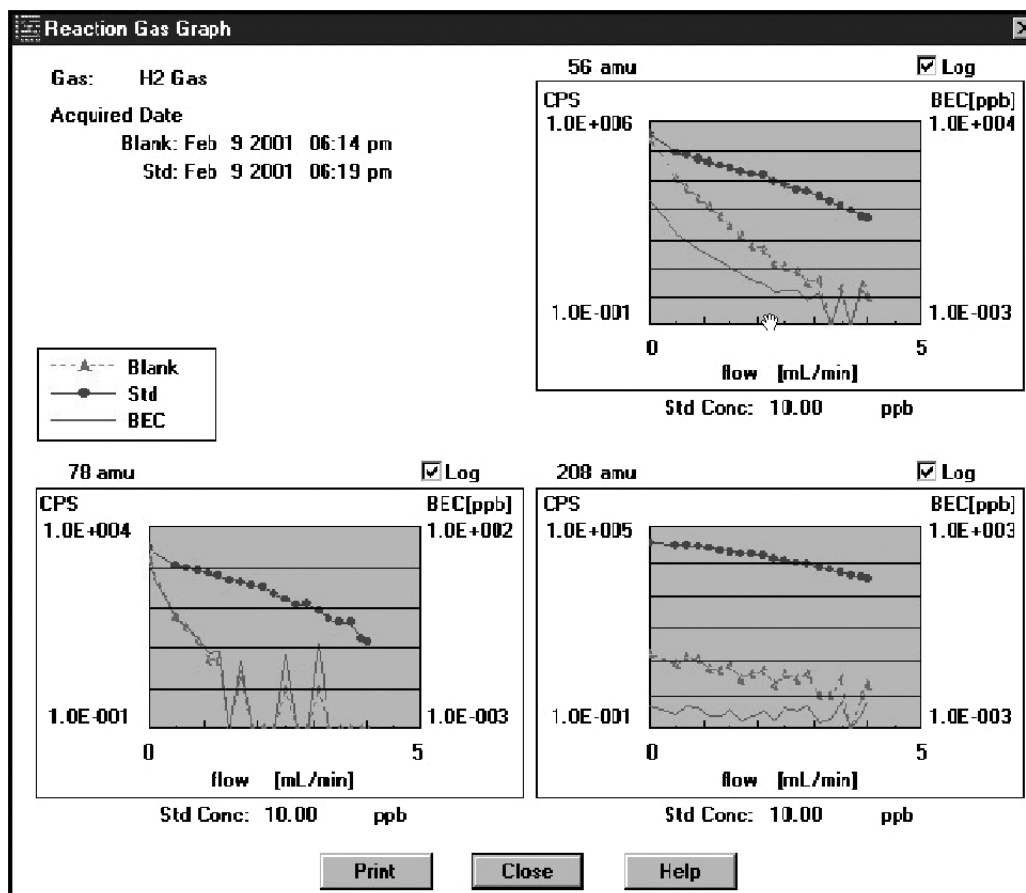


図12 最適リアクションガスの自動測定画面

図13は、様々な分析手法のダイナミックレンジを比較したものです。

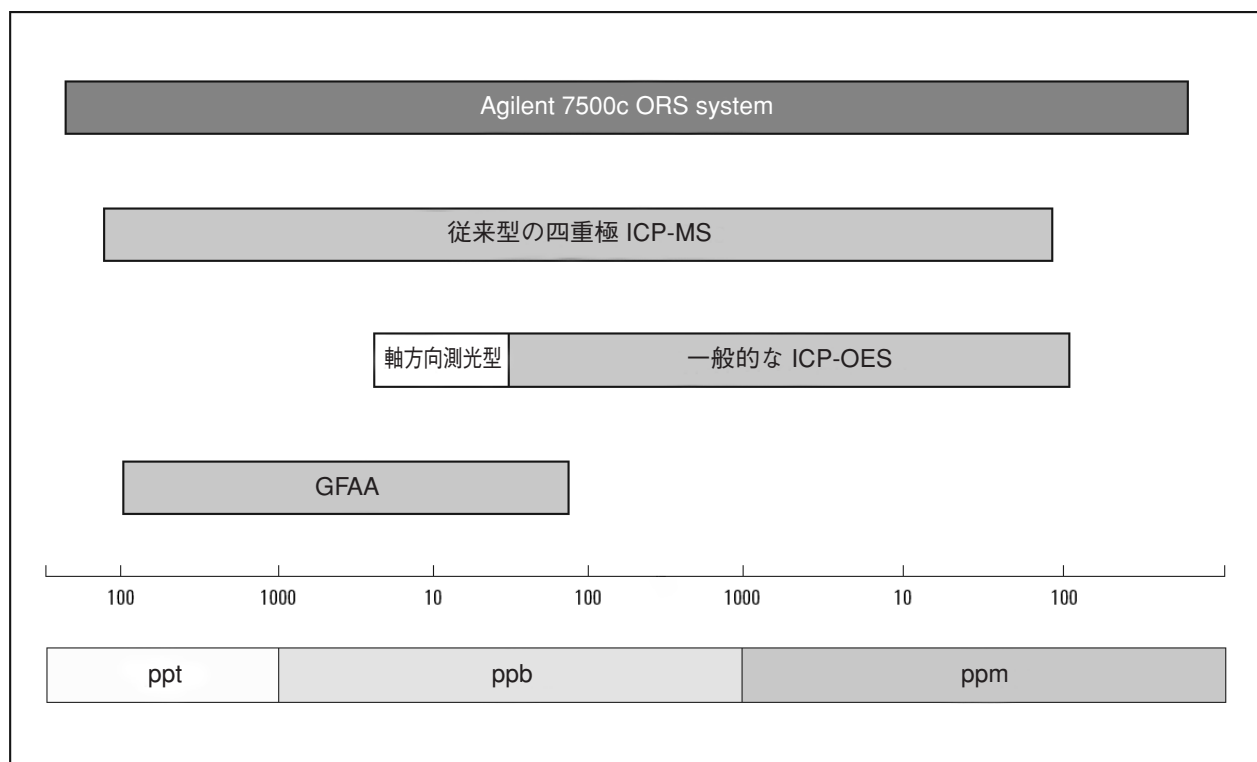


図13 環境分析におけるGFAA、ICP-OES、ICP-MS、Agilent 7500cのダイナミックレンジの比較

■まとめ

Agilent 7500c ICP-MSを用いると、ルーチン分析が主体の環境分析ラボにおいて、GFAAとICP-OESの両方を用いた手法と同等のダイナミックレンジ条件を満たすばかりか、それ以上の条件を満足することができます。二重に軸ずらしされた構造のオクタポールリアクションシステムのもたらすマトリクス耐性や、試料の低流量導入用に最適化された設計、さらにISISを利用

することによって、Agilent 7500cはICP発光分析法並みの耐マトリクスレベルを実現し、数100ppmレベルでミネラル元素を定量することができます。高感度、低バックグラウンド、そしてスペクトル干渉の低減を可能にするAgilent 7500cでは、As, Seなど、これまで測定が難しかった超微量元素を1回の分析で同時に測定できるようになります。

www.agilent.co.jp/chem/yan

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
5988-6628JAJP



Agilent Technologies