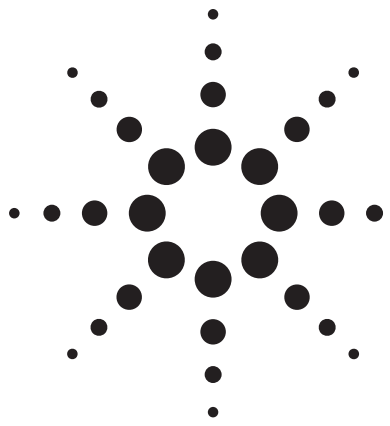


Agilent 7500シリーズICP-MS用アクセサリ 高マトリクス導入(HMI)キットの特長



製品概要

はじめに

高マトリクスサンプル中の微量多元素定量は困難な分析課題です。ICP-発光分光分析法(OES)は、マトリクス許容範囲が広く、多元素分析が可能です。感度が低く、複雑なスペクトル干渉に悩まされます。ICP-MSは感度が非常に高く、干渉は少ないものの、サンプル中のTDS (Total Dissolved Solids) の濃度を約0.1%以下に制限する必要があります。

安定性の低下などパフォーマンスに関する問題を起こさずにTDSを許容できる特性は、堅牢性(ロバストネス)と呼ばれています。ICP-MSの堅牢性は、調整時の CeO^+ と Ce^+ の比で表すことができ、 CeO^+/Ce^+ 比が低いほど、プラズマの堅牢性が高いことを意味します。

アジレントは、低流量サンプル注入システム、広径(2.5mm)のトーチインジェクタ、デジタル式27 MHz RFジェネレータなど、さまざまな革新的な技術により、ICP-MSシステムの堅牢性を向上させてきました。このような技術の統合により、あらゆるICP-MSの中でも高マトリクスサンプルに対して最高の分析パフォーマンスを実現するのが、オクタポールリアクシヨ

ンシステム(ORS)を備えたAgilent 7500 ICP-MSです。Agilent 7500では、他の分析装置では通常2%~3%程度の CeO^+/Ce^+ 比が、1%前後にまで減少します。

しかし、このような革新的技術をもってしても、高いパフォーマンスを安定して実現するには、TDSを制限する必要があります。そのためには、サンプルを希釈する必要があり、希釈には、下限値の上昇、サンプル汚染リスクの増加、前処理時間の増加、廃液の増加などの問題が生じます。

これらの問題を回避し、高マトリクスサンプルを容易に扱うため、アジレントは新しい希釈法、「エアロゾル希釈」法を開発しました。7500 ORS ICP-MSの高い堅牢性と、エアロゾル希釈の技術を利用した新しい高マトリクス導入(HMI)キットを用いることで、7500 ORSはTDSが1%(マトリクスによっては1%を超える)のサンプルを直接分析できます。希釈の必要がないため、これに伴う問題を回避できます。従来のICP-MSに比べてプラズマの堅牢性が飛躍的に向上(0.2% CeO^+/Ce^+)したAgilent 7500cxは、高マトリクスサンプル分析の信頼性と正確性を向上させました。

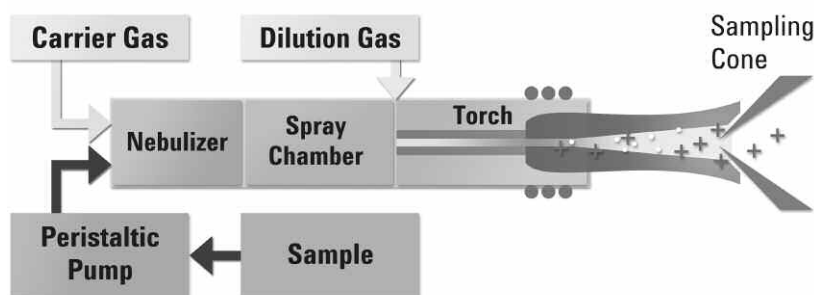


図1. HMIの構成図



Agilent Technologies

HMIの原理

7500 ORS/HMIは、従来の希釈を行わず、7500 ORS ICP-MSの堅牢性とオンラインエアロゾル希釈を組み合わせることで、ICPインタフェースでマトリクスと溶媒濃度をリアルタイムで低下させます。これにより、希釈に伴う問題を回避し、利点のみを享受できます。マトリクスによる減感度はほぼ無くなり、 CeO^+/Ce^+ はかつてないほど低いレベルにまで低下します。HMIハードウェアは、スプレイチャンバとトーチの間から希釈ガスを導入するように、改良されたトーチアセンブリで構成されています(図1)。サンプル導入量を下げると、ネブライザガス流量を減らし、トーチインジェクタを流れるトータルのガス流量は一定に保つように、メイクアップガス(希釈ガス)を添加します。サンプル溶液をTDSが1%以上にすることもできますが、プラズマに導入されるエアロゾル量を制御し、高TDSのサンプルが導入された場合でも、プラズマがサンプルマトリクスで過負荷にならないようにします。従来の希釈装置と比較した場合のエアロゾル希釈の利点は、水などの溶媒も「希釈」されるため、プラズマが、より高温でロバストなものになることです。ロバスト性の向上が、高TDS濃

度のマトリクスサンプルを常に正確に分析するためのICP-MSの性能向上の鍵となります。

実験結果の例

1% HNO_3 と無希釈のNASS-5(海水標準物質)に各元素10ppbを添加し、1% HNO_3 中各元素の強度に対する(1% HNO_3 中各元素の強度を100%とした時の)、無希釈NASS-5中各元素の強度を相対強度として図2に示します。7500cx ORS ICP-MSを用い、2% CeO^+/Ce^+ (一般的なICP-MSシステムの分析条件)、1% CeO^+/Ce^+ (通常の7500cxの分析条件)、0.2% CeO^+/Ce^+ (HMI使用時の条件)の3つのプラズマ状態を比較しました。図2に示すように、2% CeO^+/Ce^+ では、NASS-5海水マトリクスにより大きなシグナル損失(減感)が観察され、ScおよびBaでは50%の減感が、Zn(イオン化ポテンシャルが高い元素)では85%の減感(15%のシグナルのみ)が観察されました。より堅牢性の高い7500cxのプラズマでは、マトリクスは処理されますが、すべての対象元素について50%~65%の減感が見られます。一方、HMIを用いるとほとんど減感がなく、最も減感が大きかったInでも15%に抑えられています。

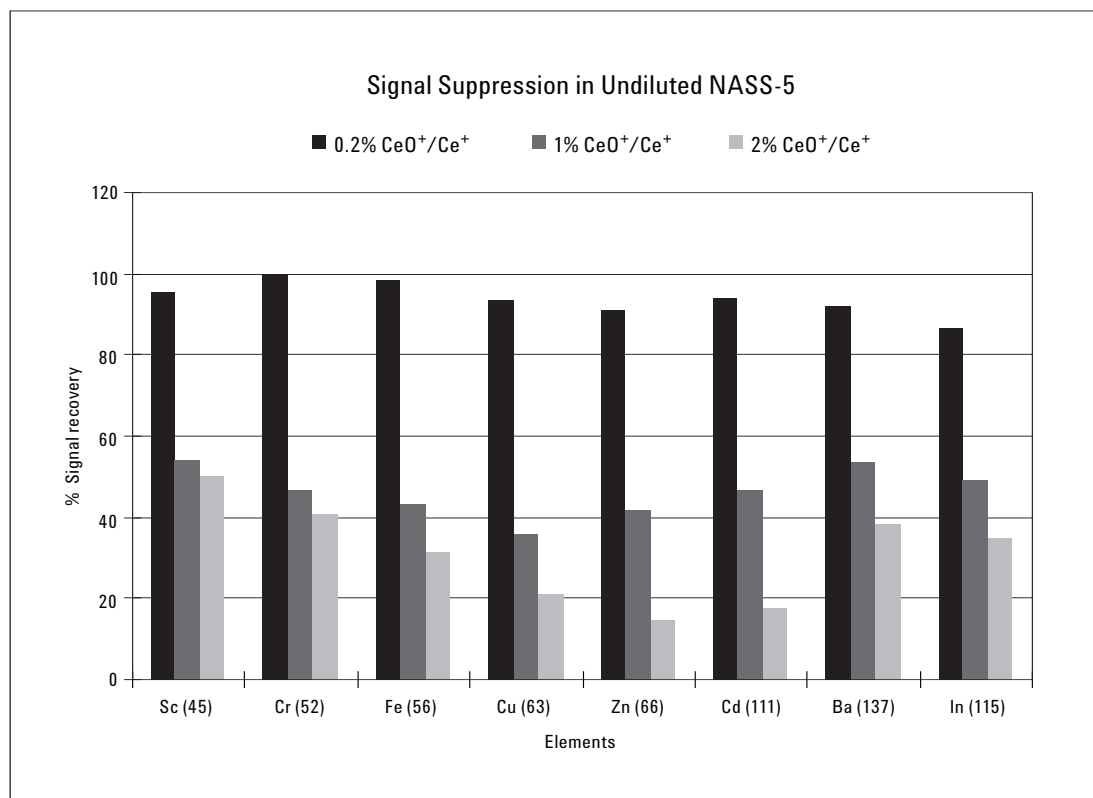


図2. 3つの異なる CeO^+/Ce^+ レベルで測定した、無希釈NASS-5海水での減感例。
 CeO^+/Ce^+ レベルは、2% (通常のICP-MSの場合)、1% (7500cxの場合)、および0.2% (HMIの場合)です。

図2のデータには内標準補正を使用していません。つまり、HMIを使用すれば、無希釈の海水を1% HNO₃溶液の検量線で分析しても、許容範囲の回収率が得られます。これは、ICP-MS 以外の分析法では不可能です。イオン化しやすい元素が高いレベルで存在する場合（この場合、約3%のTDSで、ほとんどがNaCl）、Znシグナルにわずかな影響がありますが、HMIによりプラズマの堅牢性は向上しています。

HMIを使用して堅牢性が向上したもう1つの例が図3です。このグラフは、Zn濃度を0ppmから1% (10,000ppm) の範囲で増加させた溶液を用いて測定した、いくつかの元素のシグナル回収率です。0 ppmのZnマトリクスに対する微量元素のシグナルが現れています。内標準溶液は補正していないものの、1% Znマトリクスでも減感率は20%未満です。また、すべての元素は同様の減感率を示し、質量依存性はありません。Zn濃度の0から10,000ppmへの段階的上昇は2回実施しました。両サンプルセットについてプロットにずれがない点に注目してください。

減感が小さく、質量に依存して起こる感度変化も低いということは、HMIが1回の水溶液検量線により範囲0%~1%の金属（ここではZn）のサンプルマトリクスを測定できることを意味しています。内標準補正を用いる場合、補正の必要度がより低くなるため、精度が向上し、適切な内部標準元素を選択しやすくなります。また、標準液のマトリクスマッチングが不要なので、生産性が向上します。

インタフェースコーンとレンズにマトリクスが付着すると、長期的な分析安定性が下がり、頻繁にメンテナンスと調整が必要になります。HMIキットでは、マトリクスの付着が大幅に減少するため、長期的な分析安定性が高まり、最低限のメンテナンスと調整でシステムを維持できるようになります。図4に、1% Cu (10%硝酸) 溶液を150以上にわたり、H₂およびHeモードで5つの内部標準元素を測定し、規格化した内標準元素の回収率を示します。

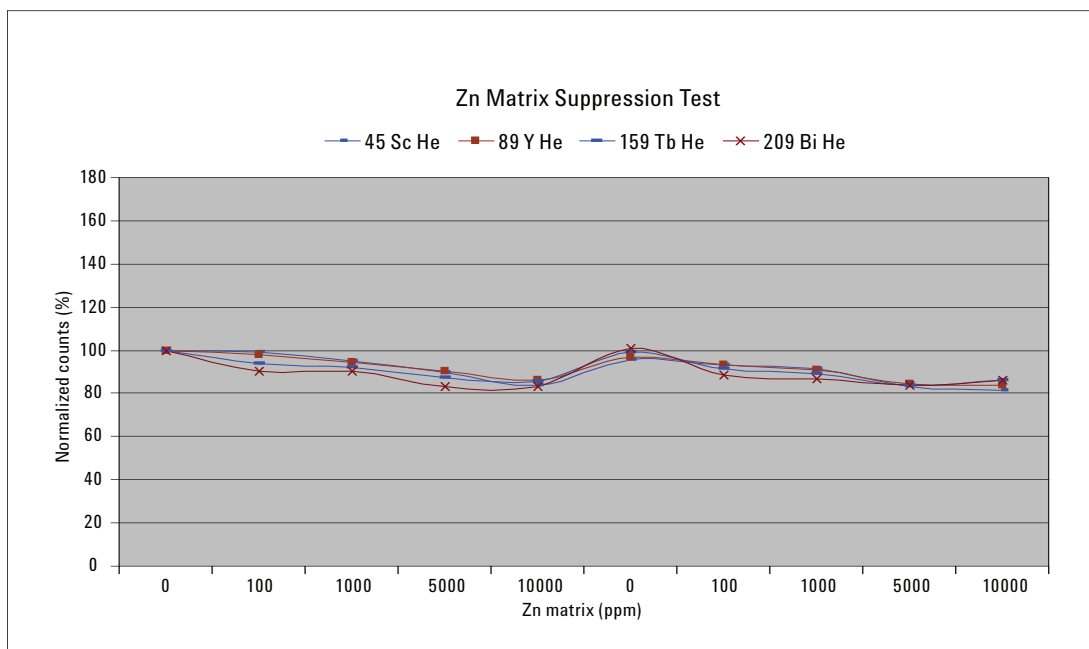


図3. 0~10,000ppmの範囲で増加する濃度の亜鉛溶液にスパイクした4つの元素（質量範囲：Sc、Y、Tb、およびBi）を規格化したレスポンス。分析は順番に行い、0~10,000ppmに増やして繰り返しました。

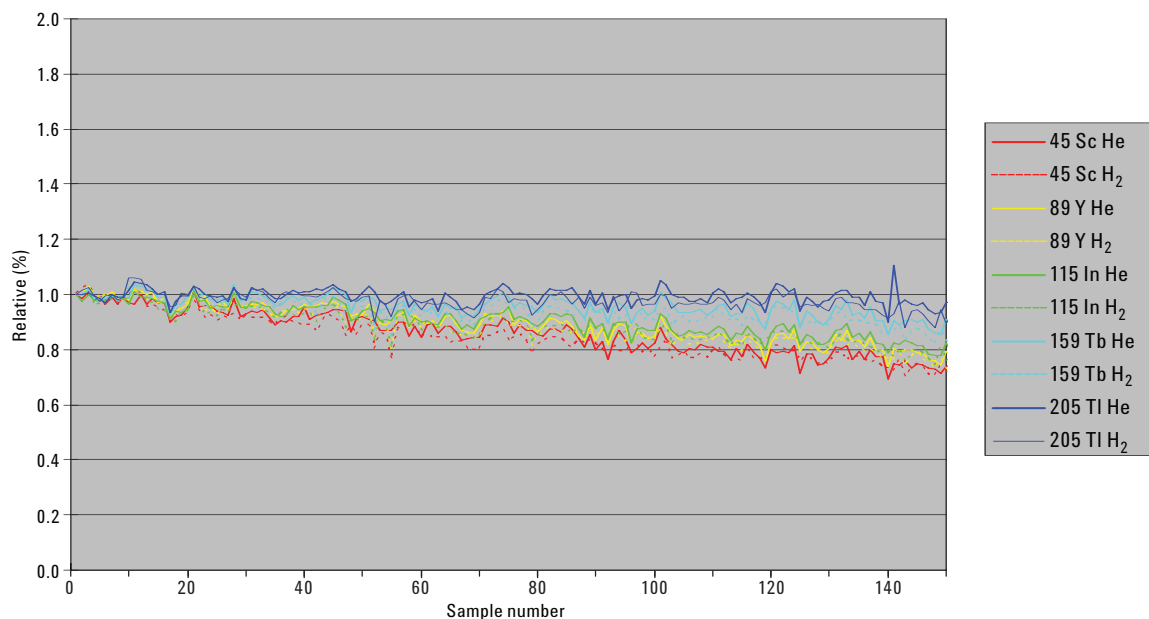


図4. 1% Cu (10%硝酸) 溶液の内標準元素を150回測定したときの信号強度の安定性

酸化物イオン生成率が低いことの利点

一般的に、 CeO^+/Ce^+ 比 (酸化物イオンの生成率) はプラズマの堅牢性を示す指標として用いられますが、低い酸化物イオンの生成率は、干渉が減少するという分析上の利点も持ち合わせています。図5に標準的な7500cxおよびHMIキットを取り付けた7500cxにおける、 MoO のCdへの干渉の影響を示しています。7500cxの CeO^+/Ce^+ 比は1%と既に低い値ですが、HMIキットにおいて、 CeO^+/Ce^+ は0.2%に下がり、Mo存在下でのCd分析の正確性が大きく向上します。

Moが2ppm存在する場合、通常の7500 cx条件では、Cdの1-ppb標準液の測定値は、5ppbに近くなります。一方、HMIを使用すると、Moの存在が少なくとも2ppmまでは、1ppbのCdを正確に測定できます。地質学関連アプリケーションにおいて、 CeO^+/Ce^+ レベルが低いと BaO^+ からの干渉物および低質量の希土類酸化物が大幅に減少するため、中～高質量の希土類元素 (REE) の定量分析の精度が向上します。

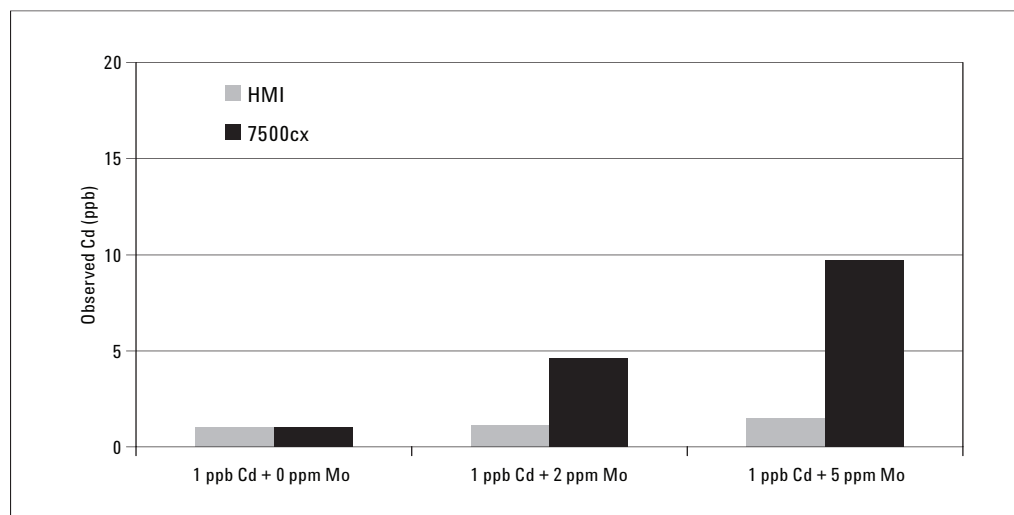


図5. Mo濃度を変化させた場合 (0ppm、2ppm、5ppm) の、 MoO の1-ppb Cdスパイクへの干渉の影響。標準の7500cxおよびHMIを搭載した7500cxの両方について示しています。

シンプルな操作

HMIの設定および操作は、非常に簡単です。ソフトウェアで、調整と最適化を自動で実行します。必要なプラズマの堅牢性レベルを選択すると、レベルに合った設定がChemStationソフトウェアによって自動的に読み込まれます。HMIを取り付けた後でも、低マトリクスサンプルについては標準モードで7500 ORS ICP-MSを操作することも可能です。標準モードとHMIモードの条件はガスのチューブを切断することなくシームレスに切り替え可能です。HMIは希釈のためのシステムなので、使用には感度の低下が伴います。とはいえ、プラズマの堅牢性向上により、希釈によって低下する精度の幅は従来より低くなっています。さらに、これまでサンプル希釈や前処理ブランクにつきものだった不正確性や汚染の可能性がなくなったことで、全体的な精度は高まり、検出下限値が低下しました。

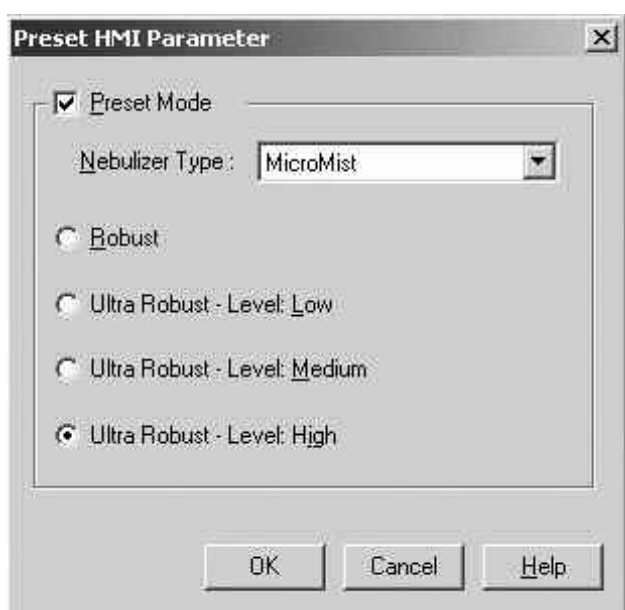


図6. HMIコントロールパネル。ロバスト(エアロゾル希釈)、または超ロバスト(3つのレベルのエアロゾル希釈)から選択できます

HMIのアプリケーション

マトリクスによる減感を実質的に無くすことは、ICP-MSにとって非常に重要な前進であるといえます。つまり、イオン化の抑制を補正するためのマトリクスマッチングが不要になります。変動する未知マトリクスサンプルを測定する場合の分析値の正確性は大幅に改良され、内標準元素の選択が簡単になります。多くの場合、OES分析用に調製された高マトリクスサンプルであっても、HMIを搭載したICP-MSで測定できます。そのため、追加のサンプル前処理が不要になります。さらに、プラズマが堅牢なので、サンプルマトリクスの分解がより効率的に促進されます。このため、インターフェースおよびイオンレンズのメンテナンス頻度の減少も期待できます。HMIのアプリケーションには以下のものがあります。

- 高純度金属内の不純物
- 土壌 (ICP-OES分取)
- 無希釈海水の直接的な分析
- RoHSサンプル
- 土壌溶出分析 (TCLP)
- 地質学関連サンプル
- 高TDSを含む地下水
- 食品
- 医薬品
- 高塩濃度バッファを必要とするHPLC-ICP-MSアプリケーション

詳細情報

HMIキットを取り付けたAgilent 7500cx ICP-MSによるアプリケーションデータは、次のAgilent Literature Libraryから入手できます。

www.agilent.com/chem/icpms

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

また、本文書掲載の機器類は薬事法に基づく登録を行っておりません。
本書に記載されている情報、説明、および仕様は予告なく変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan
January 25, 2008
5989-7737JAJP



Agilent Technologies