



Agilent ICP-MS ジャーナル

2012 年 3 月 – 第 49 号

本号の内容

- 2-3 新製品 Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS :
ハードウェアと技術の紹介
- 4-5 Agilent 8800 ICP トリプル四重極 : 測定モード
- 6 Agilent 8800 ICP-QQQ を用いたセレンの
オンライン同位体希釈法
- 7 8800 ICP トリプル四重極の MS/MS モードを
用いた高純度化学物質の分析
- 8 新登場 : スペシエーションハンドブック第 2 版、
WPC 2012 で注目を集めた
Agilent 8800 ICP-QQQ、
イベント情報、
Agilent ICP-MS 関連資料

8800

トリプル四重極 ICP-MS 特集号



新製品 Agilent 8800 トリプル 四重極 ICP-MS : ハードウェアと技術の 紹介

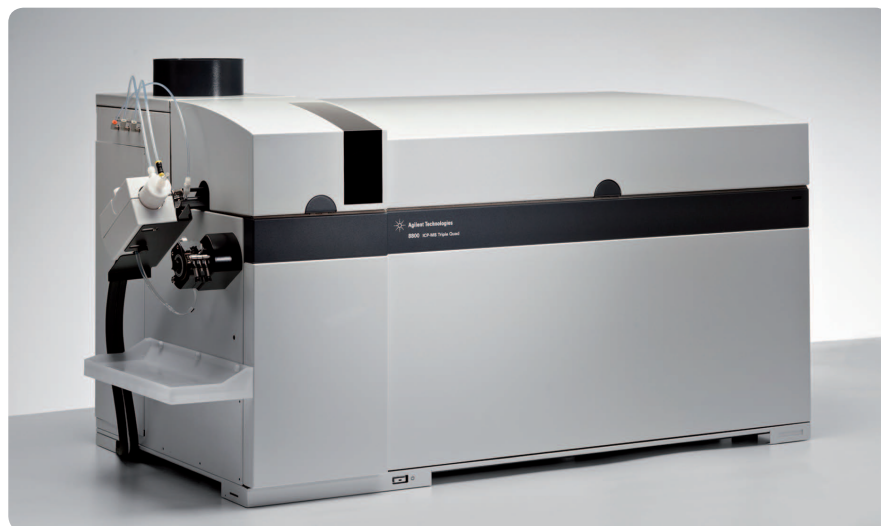
Ed McCurdy、山田 憲幸、杉山 尚樹
アジレント・テクノロジー

アジレントは、市場をリードする 7700 シリーズ ICP-MS の成功をもとに、ICP-MS 技術に変革をもたらす革新的な装置を発表しました。それが、Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS です。

現在の ICP-MS 技術

世界で販売されている ICP-MS の大部分 (約 90 %) では、四重極質量分析計 (ICP-QMS) が用いられています。その他の構成 (二重収束型、飛行時間型) が、残りの 10 % を占めています。ほぼすべての業界で、微量金属分析の主要メソッドとして ICP-QMS が使用されていることからわかるように、QMS には、感度、シンプルさ、コスト、スピード、柔軟性という点で明らかな利点があります。

過去 10 年でコリジョン/リアクションセル (CRC) 技術が開発され、普及したことで、ICP-MS の応用範囲がさらに広がり、これまでは対応が困難だったサンプルや干渉を受けやすい元素でも、より微量レベルかつ高い信頼性で測定できるようになっています。



CRC を用いた干渉除去

四重極 ICP-MS のコリジョン/リアクションセルでは、以下のいずれかを利用できます。

- コリジョンモード、不活性セルガス (通常はヘリウム) を使用
- リアクションモード、 H_2 、 O_2 、 NH_3 などのリアクションガスを使用

現在のシングル四重極 7700 シリーズ ICP-MS におけるヘリウム (He) モードについては、複雑で単一マトリックスでなくかつ高マトリックスのサンプルにおいて、信頼性の高い多元素同時分析を実施できるという利点が論文などで示されています。He モードは、世界中の幅広い業界やアプリケーションで使用されていますが、いくつかの制限もあります。He モードは、同重体オーバーラップ (^{40}Ca における ^{40}Ar など) を除去することは難しく、二価イオンの干渉除去には効果的ではありません。リアクションガスを用いれば、一部のきわめて強い干渉をより除去することがで

きます。高純度半導体材料のような、干渉を受ける元素を極微量 (ppt) で測定することが求められるアプリケーションでは、リアクションガスが必要となることがあります。しかし、従来の四重極 ICP-MS で用いられているリアクション法には、以下のような理由から、複雑で単一マトリックスでないサンプルの分析において欠点がありました。

- 特定の干渉除去を目的とする反応により、他の副生成物イオンに起因する新たな干渉が生まれる可能性がある。
- 反応性の高い測定元素を別の質量へ移動させ、元の干渉から分離するマスシフト法でも、移動させた質量数において他の元素、マトリックス、副生成物イオンが存在する可能性がある。

イオンやセルにおける反応はサンプル組成による影響を受けるため、これらの欠点は、未知サンプルや単一マトリックスでないサンプルにおいて特に問題となります。

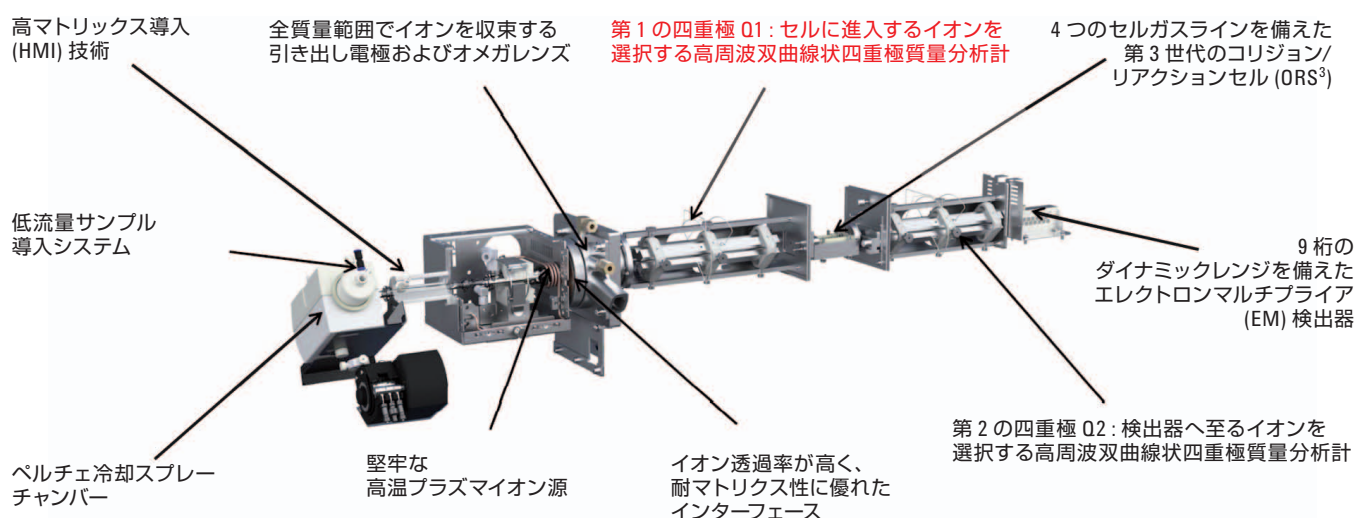


図 1. Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS の概略図

8800 ICP トリプル四重極

新機種 Agilent 8800 は、四重極 ICP-MS におけるリアクションセルガスのこうした問題を解消するために開発されたもので、タンデム質量分析計構成により MS/MS モードでの使用が可能です。MS/MS モードでは、第 1 の四重極 (Q1) がユニットマスフィルターとして機能し、測定元素および同じ質量数の干渉以外の全ての質量数を除去します。そのため、セルに進入するイオンがシンプルになるだけでなく、サンプルマトリックスや他の元素の濃度が変化した場合でも、イオンが一定に保たれます。ICP-MS/MS は、リアクションモードを現在の限定的な役割から、応用性の高い信頼できる分析ツールに変える技術なのです。

Agilent 8800 は、世界初で唯一のトリプル四重極 ICP-MS ですが、基本的な機器構成は、ORS³ セルの前に配置された Q1 を除き、7700 と同じです。7700 と同様、セルにはオクタポールイオンガイドが使用されています。「トリプル四重極」という用語は、コリジョン/リアクションセルの前後に 2 つの四重極質量分析計を用いた有機タンデム質量分析計における慣習に基づいています。概略が図 1 に示されています。8800 においても 7700 と変わらないサンプル導入部と Q2/検出器が構成されています。

インターフェースと真空システムの改良により、8800 を「シングル四重極」モードで使用する際には、7700 に比べて感度が 2 倍に向上し、バックグラウンドが 5 分の 1 になります。

8800 は、高性能 (次の記事を参照) と柔軟性が両立するように設計されています。このシステムは、4 つのアルゴンガスマスフローコントローラ (プラズマガス、補助ガス、メイクアップ/希釈ガス、ネブライザガスに対応) のほか、O₂/Ar (有機溶媒分析用)、He キャリアガス (レーザーアブレーション用)、N₂ (プラズマ条件の補正用) などのオプションガスに対応する第 5 のガスラインも備えています。



図 2. Agilent 8800 ICP トリプル四重極の MassHunter 画面

柔軟性の高いセルモード機能を実現しているのが、4 チャンネルのセルガスフローコントローラです。1 つのチャンネルが 7700x に匹敵する He モード性能を提供し、他の 3 つのリアクションガスラインのうち、2 つが高流量 (最高 10 mL/min) に、1 つが低流量 (最高 1 mL/min) に対応することで、究極の柔軟性が実現しています。

実績のある 7700 プラットフォームがベース

実績のある 7700 シリーズ ICP-MS のサンプル導入およびプラズマ技術を踏襲しているため、優れた信頼性があり、メンテナンスがしやすく、共通の消耗部品を用いることが可能です。堅牢性のあるプラズマと高マトリックス導入システム (HMI) により、8800 でも 7700 と同様、比類のないマトリックス耐性が実現しています。

この共通性のある装置構成により、サンプル導入オプションとオートサンブラも両方の機器で共通になります。新しいバイオイナート LC やキャピラリー LC システムなどの Agilent LC および GC モジュールをはじめ、他の 7700 周辺機器も 8800 に対応しています。

これらの LC および GC モジュールは、8800 のソフトウェアから直接コントロールできます。このソフトウェアは、7700 シリーズで使われている定評のある MassHunter をベースにしています。8800 用 MassHunter (図 2) により、システム最適化およびメソッド開発ツールが、一貫した動作と信頼性の高いデータを提供することを可能にします。7700 と同様、スタートアップ機能により、システムハードウェア (トーチ軸や EM 設定など) を自動的に最適化し、オートチューン機能により、任意のバッチやアプリケーションに応じた他のシステムパラメータを最適化できます。

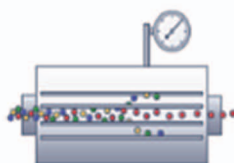
結論

比類のない He モード性能を備え、幅広い業界やアプリケーションの複雑かつ単一マトリックスでないサンプルを確実に分析できる 7700 が、高性能四重極 ICP-MS の代表格であることは変わりません。その 7700 に新たに加わった 8800 ICP トリプル四重極は、ICP-MS 技術に変革をもたらし、リアクションモードの性能を一新する画期的なシステムです。



Q1 – セルに進入するイオンを選択

- ・ サンプル組成が変化しても反応がシンプルかつ理論的



ORS³ – コリジョン/リアクションガスを付加

- ・ イオンが反応し、中性化または移動
- ・ プロダクトイオンを生成



Q2 – 目的元素の質量を選択

- ・ 干渉のない分析対象イオンが EM へ到達

Agilent 8800 ICP トリプル四重極： 測定モード

Ed McCurdy、Glenn Woods、
山田 憲幸
アジレント・テクノロジー

新しい Agilent 8800 では、従来の四重極 ICP-MS に比べて性能が向上しているほか、トリプル四重極構成を備えていることから、いくつかの独自の測定モードを利用できます。この新しいモードにより、最先端の研究に対応する比類のない柔軟性に加えて、これまでの四重極 ICP-MS では不可能だったレベルの性能が実現しています。

独自の測定モード

新しい Agilent 8800 のトリプル四重極構成は、セル内の反応プロセスをこれまでにないレベルで制御することで、リアクションガス使用時において予測可能でより信頼性の高いデータを提供します。トリプル四重極構成により実現する最先端の MS/MS モードについてはあとで説明しますが、8800 は従来の四重極 ICP-MS でなじみのモード（ノーガス、He モード、ホットおよびクールプラズマなど）でも使用できます。この設定では、8800 は第 1 の四重極 (Q1) がイオンガイドとして機能する「シングル四重極」モードで測定します。

シングル四重極モード

従来の四重極 ICP-(Q)MS メソッドが必要な場合、8800 を「シングル四重極」モードで使用することができます。このモードでは、Q1 が以下のいずれかとして機能します。

- シンプルなイオンガイド（質量選別なし）。すべての質量がセルに進入するので、7700 などのコリジョンセルを備えた従来のシングル四重極 ICP-MS と同様に機能します。
- 調節可能なバンドパスフィルター (Q1 低質量および高質量カットオフを Q2 質量と同期的にスキャン)。このモードでは、バンドパス枠外のイオンは Q1 により除去され、セルに進入しませんが、それ以外の点については、四重極イオンガイドをベースにした「スキャン」セルを備えた従来の四重極 ICP-MS と同様に機能します。



MS/MS モード

8800 のまさに画期的な性能を生み出しているのは、トリプル四重極構成です。8800 は MS/MS モードで測定する独自機能を備えています。MS/MS モードでは、Q1 と Q2 の両方がユニットマスフィルターとして機能します。このモードでは、Q1 がコリジョン/リアクションセルに進入するイオンを制御するため、ターゲット以外の質量が排除され、共存する他の分析対象物やマトリックス元素が変化しても、その質量における干渉の除去に用いられる反応プロセスが乱されることはありません。これにより、リアクションモード ICP-MS の性能と応用性が革新的に進化しています。

8800 の MS/MS モード性能は、図 1 および 2 の検量線とスペクトルに示されています。図 1 は、高純度 H_2SO_4 に含まれる V の検量線を示しています (1:10 w/w で希釈後、9.8 % で直接測定)。NH₃ セルガスの使用により、質量 51 で V に干渉する SO^+ と SOH^+ が迅速かつ効果的に除去され、 $^{51}\text{V}^+$ をきわめて低濃度で直接測定することが可能になっています。バックグラウンド相当濃度 (BEC) と検出下限 (DL) は 0.13 ppt です。

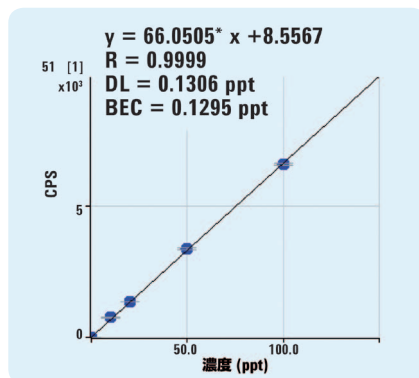


図 1. 9.8 % H_2SO_4 中に含まれる V の検量線。
BEC および DL は 0.13 ppt

分析対象物の反応性が高く、干渉の反応性が低い場合は、質量シフトを用いた MS/MS モードを使えば、新たにセルで生成されたプロダクトイオンとして、干渉を受けない質量で分析対象物を測定することができます。このモードを用いた硫黄の分析を図 2 に示しています。この分析では、 O_2 セルガスを用いた反応により生成された SO^+ イオンとして硫黄が測定されています。 O_2^+ は O_2 セルガスと反応して O_3^+ を生成しないので、元の質量で干渉する $^{16}\text{O}_2^+$ から ^{32}S を分離することができます。図 2 で示す SO^+ の質量スペクトルでは、S 同位体アバundanceが SO^+ ピークパターンで維持されていることが見てとれます。

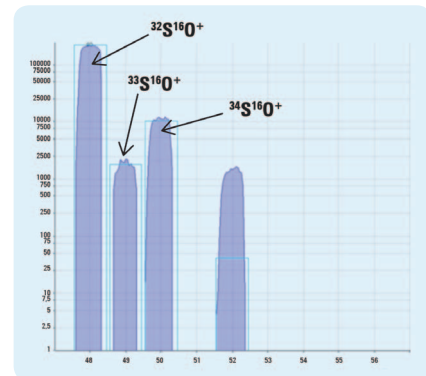


図 2. SO^+ プロダクトイオンのスペクトル。
S 同位体テンプレート適合を表示

リアクションガスと質量シフトモードは、従来の四重極 ICP-MS でも使用できますが、いくつかの制約により、精度が低下したり、これらのモードを使用できるアプリケーションの範囲が狭くなったりすることがあります。S 分析の場合、主要な ^{32}S 同位体由来する SO^+ プロダクトイオンは質量 48 に現れますが、この質量には Ca と Ti の天然同位体も存在するため、こうした元素が高濃度または可変濃度で存在すると、 SO^+ 分析で干渉が生じる可能性があります。有機溶媒を用いる場合には、質量 48 で $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ も SO^+ に干渉します。

MS/MS モードでの同位体分析

従来の四重極 ICP-MS では、各反応プロダクトイオンが、干渉する複数の同重体が混在した状態になることがあります。SO⁺ の例では、プロダクトイオン ³⁴S¹⁶O⁺ (質量 50) に ³²S¹⁸O⁺ が干渉するため、³⁴S と ³²S の相対アバンダンスの変化を区別することはできず、同位体希釈法や同位体トレーサー法の信頼性が低くなります。しかし、8800 の MS/MS モードでは、一度に 1 つのターゲット同位体質量のみをセルに導入させ、特定の反応イオン (+¹⁶O) をモニタリングし、ターゲット元素の相対同位体アバンダンスを維持することが可能です。³²S¹⁶O⁺ を質量 48 で測定するときには ³⁴S はセルに導入せず、³⁴S¹⁶O⁺ を質量 50 で測定するときには ³²S はセルに導入しないため、同位体パターンの混合が生じることはありません。

ニュートラルゲインスキャン

上の例で説明した SO⁺ 測定は、ターゲットのプロダクトイオンがあらかじめわかっているため、通常のピークジャンピングモードを用いておこなうことも可能です。しかし、図 2 のスペクトルは、MS/MS モードのトリプル四重極構成により実現する別の効果的なモードを示唆しています。それが、ニュートラルゲインスキャンです。このモードでは、Q1 と Q2 の両方がスキャンされますが、各設定質量の質量差をユーザーが定義することができます。たとえば、O 原子が付加されたプロダクトイオンを測定する場合、Q2 を Q1 + 16 amu でスキャンします。ニュートラルゲインスキャンの別の例を図 3 に示しています。この図は、O₂ セルガスを用いた Ti 分析について、質量 62 ~ 66 で生成された TiO⁺ プロダクトイオンを示しています。4 つのスペクトルを重ねて表示しています。この図を見ると、単一元素の標準でも、Ni、Cu、Zn といった他の元素が存在する場合でも、1 ppb Ti について一貫した同位体パターンが得られていることがわかります。すべてのサンプルにおい

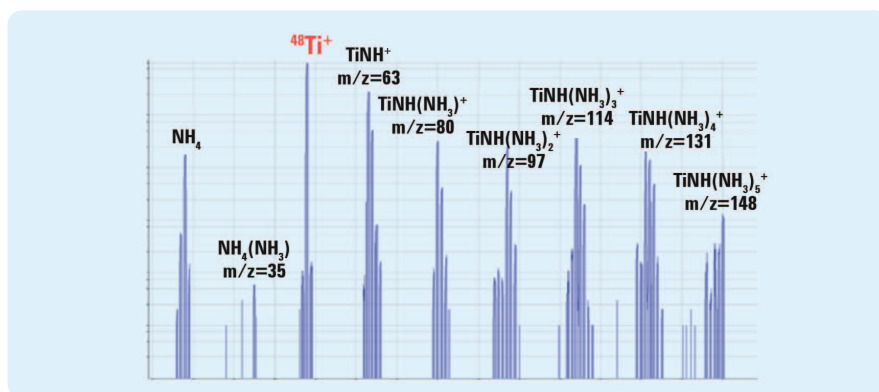


図 4. NH₃ セルガスを用いた Ti 分析の 8800 MS/MS モードによるプロダクトイオンスキャン

て、Ti 同位体パターンがテンプレートに完全に適合していることは、Ni⁺、Cu⁺、Zn⁺ が干渉する可能性のある TiO⁺ プロダクトイオン測定における MS/MS モードの比類のない性能を裏付けています。従来の四重極 ICP-MS では、TiO⁺ プロダクトイオンを生成することはできませんが、生来の質量で TiO⁺ ピークに ^{62/64}Ni、^{63/65}Cu、^{64/66}Zn の同位体が干渉する可能性があります。

プロダクトイオンスキャン

プロダクトイオンスキャンモードでは、Q1 をユーザーの定義した質量に設定し、ターゲットのプレカーサイオン質量のみをセルに導入させると同時に、選択した質量範囲を Q2 でスキャンし、セル内で生成されたすべてのプロダクトイオンを測定することができます。セル内で生じる反応プロセスについて独自の枠を設定できることに加えて、Q1 でセルへの進入を許された単一の質量に由来するプロダクトイオンのみを測定できるプロダクトイオンスキャンモードは、きわめて有効な分析モードといえます。

このモードでは、複雑で多様なサンプルの分析において、NH₃ などの反応性の高いセルガスを用いることが可能です。他の元素に由来する天然イオンやクラスターイオンが、測定するプロダクトイオンに干渉することはありません。この点は、すべてのイオンがセルに

進入し、共存するあらゆる元素やマトリックスイオンから反応プロダクトイオンが生成する可能性のある従来の四重極 ICP-MS 分析と比べると、大きな利点となります。

図 4 の MS/MS モードのプロダクトイオンスキャン図は、NH₃ セルガスを用いて ⁴⁸Ti を測定した際に生成されたクラスターイオンを示しています。多くのクラスターイオンが生成され、スペクトルは複雑に見えますが、Q1 で他のすべての質量が排除されるため、すべてのクラスターイオンピークは ⁴⁸Ti のみから生成されています。従来の四重極 ICP-MS を用いた NH₃ クラスターイオン分析では、分析上有効な Ti クラスターイオンである ⁴⁸TiNH⁺ (質量 63)、⁴⁸TiNH(NH₃)₃⁺ (114)、⁴⁸TiNH₂(NH₃)₃⁺ (115) のすべてに、他の複数の元素が干渉します。たとえば、⁴⁸TiNH⁺ クラスターには ⁶³Cu が干渉し、¹¹⁴Cd、¹¹⁴Sn、⁶⁴ZnNH₂(NH₃)₂⁺、⁶³Cu(NH₃)₃⁺ が質量 114 に現れます。

プレカーサイオンスキャン

プレカーサイオンスキャンモードは、プロダクトイオンスキャンと同様ですが、こちらのモードでは、Q2 がユーザーの定義したターゲットイオンに設定され、選択した質量範囲を Q1 でスキャンして、セルに導入して反応するプレカーサイオンを選別します。

このモードを使えば、Q1 のスキャン範囲内にあるすべてのイオンについて、特定のプロダクトイオン質量をモニタリングすることができます。

結論

この概要では、新しい Agilent 8800 ICP トリプル四重極、特にリアクションモードにおいて実現できるデータ品質と一貫性の向上を説明しています。MS/MS モードによりリアクションモード分析にもたらされる比類のない柔軟性も紹介しました。8800 は、独自のアプローチにより干渉を除去し、反応化学を把握し、ICP-MS の歴史においてエキサイティングな新章の扉を開くものです。

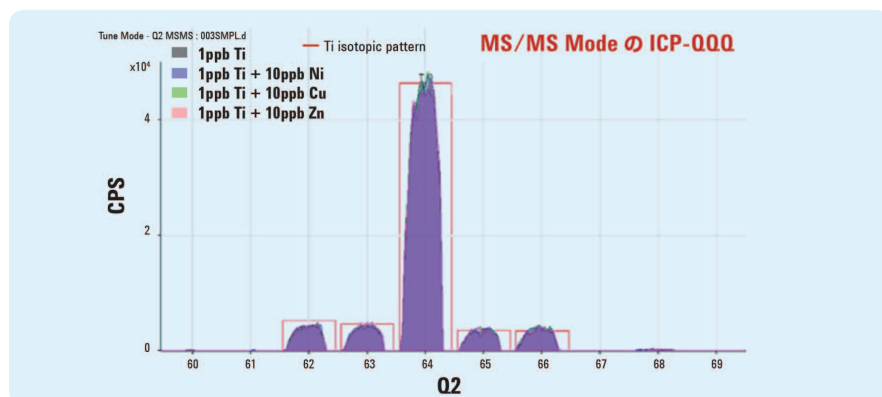


図 3. O₂ セルガスを用いた Ti 分析における 8800 MS/MS モードのニュートラルゲインスキャン

Agilent 8800 ICP-QQQ を用いたセレンの オンライン同位体 希釈法

杉山 尚樹

アジレント・テクノロジー、日本、東京

はじめに

セレン (Se) は、従来の ICP-MS 法では正確な定量が難しい元素です。それにはいくつかの理由があります。まず、Se に必要とされる定量下限 (LOQ) が、たいていの場合はきわめて低いという点です。また、Se のイオン化ポテンシャルが高く (IP = 9.75 eV)、血漿中でのイオン化が制限されるため、感度が低くなり、マトリックスによる減感の影響を受けやすくなるほか、適切な内部標準元素を見極めるのが難しくなるという点があります。さらに、すべての Se 同位体が深刻な多原子イオン干渉を受けてしまいます。

同位体希釈 (ID) 法は、ICP-MS の一般的な問題であるシグナルドリフトとマトリックス減感の影響を最小限に抑え、高い精度が得られることで定評があります。しかし、Se の定量に関する同位体希釈のアプリケーションは、分析上有効な 4 つの Se 同位体のすべてに影響を与える干渉が数多く存在することから、限定的なものにとどまっていた。同位体希釈法では、2 つの同位体が干渉を受けないことが必要です。

セルガスモードの検証

最適な 8800 ORS³ セルガス条件と、オンライン同位体希釈分析 (OIDA) メソッドにおける最良の Se 同位体を決定するための検証をおこないました。セルで生成したプロダクトイオン SeO^+ の測定においては、 O_2/H_2 混合セルガスを用いたときに、各ガスを個別に用いた場合よりもバックグラウンド相当濃度 (BEC) が低くなる (^{80}Se (アバンダンス 49.61 %),

^{78}Se (23.77 %), ^{82}Se (8.73 %)) ことがわかりました。

RF パワー (W)	1550
サンプリング深さ (mm)	8
キャリアガス (L/min)	1.05
スキャンモード	MS/MS
KED (V)	-6
セルガス	O_2 および H_2
セルガス流速 (mL/min)	$\text{O}_2 = 0.4$ $\text{H}_2 = 2$

表 1. 8800 ICP-QQQ 測定条件

O_2 セルガスを用いた SeO^+ 測定は、従来のコリジョン/リアクションセル ICP-MS でも可能ですが、サンプルに Zr, Mo, Ru が含まれている場合は、これらの同位体が m/z 94, 96, 98 でターゲットの SeO^+ イオンにオーバーラップするため、このメソッドは限定的なものになります。それに対して、8800 の MS/MS モードでは、第 1 の四重極 (Q1) がオーバーラップする可能性のあるすべてのイオンを排除するため、サンプルの組成にかかわらずすべてのサンプルにメソッドを適用することが可能です。

セレンのオンライン同位体希釈法

Oak Ridge National Laboratory (米国) から購入した ^{82}Se を濃縮した標準物質 (^{82}Se 97.43 %, ^{80}Se 1.65 %, ^{78}Se 0.51 %) を超純度 HNO_3 に溶解し、適切な濃度に希釈しました。その後、オンライン内標準混合キットを用いて、この添加溶液をすべてのサンプルに加えました。血漿中の Se のイオン化を向上させるために、イソプロピルアルコール (IPA) を添加溶液に加え、サンプル中の最終濃度が約 1 % になるようにしました。同位体希釈法の詳細については参考文献 1 をご覧ください。

分析結果

開発した同位体希釈メソッドを用いて、12 種類の標準物質 (CRM) における Se の濃度を測定しました。分析対象サンプルをすべて希釈し、予想される Se 濃度が 100 ppt ~

5 ppb になるようにしました。3 つの Se 同位体それぞれで積分時間を 1 秒とし、10 回繰り返し分析の平均を算出しました。これにより、測定した同位体比の値 $^{\text{R}}\text{R}_m$ を算出しました。その後、同位体希釈法の式を適用して Se 濃度を計算しました [1]。

図 1 では、Se の定量結果を認定値に対する回収率として示しています。希土類の 2 価イオン干渉により誤差が生じる可能性のあるものを含むすべてのサンプルで、Se の測定値が 認定値と良好に一致しています (90 ~ 112 %)。

結論

新しい Agilent 8800 ICP トリプル四重極を用いたオンライン同位体希釈法により、セレンを正確に測定できることが実証されました。セルの前に配置された Q1 を用いて、ORS³ に進入するイオンを制御できる 8800 の機能により、ICP-MS における反応化学が根本から覆されます。Agilent 8800 は、複雑で可変的なサンプルでも一貫した反応プロセスを実現し、従来の四重極 ICP-MS よりもずっと選択的な干渉除去を可能にします。

この研究では、ORS³ でリアクションガスとして O_2/H_2 を用いることで、希土類の 2 価イオンにより生じる Se 同位体への干渉を効果的に除去できることがわかりました。

この新メソッドでは、Zr, Mo, Ru など第 1 の四重極で除去されるため、これらの元素を含むサンプルにもメソッドを適用できます。また、Agilent 8800 ICP トリプル四重極と O_2/H_2 セルガスを用いたオンライン同位体希釈法を使用することにより、さまざまな標準試料に含まれる Se を正確に定量できることも実証されました。

参考文献

1. Giuseppe Centineo, et al, Agilent publication, 5990-9171EN, 2011 (www.agilent.com/chem/icpms で閲覧可能)
2. A. Henrion, Fresenius J Anal Chem, 1994, 350, 657-658

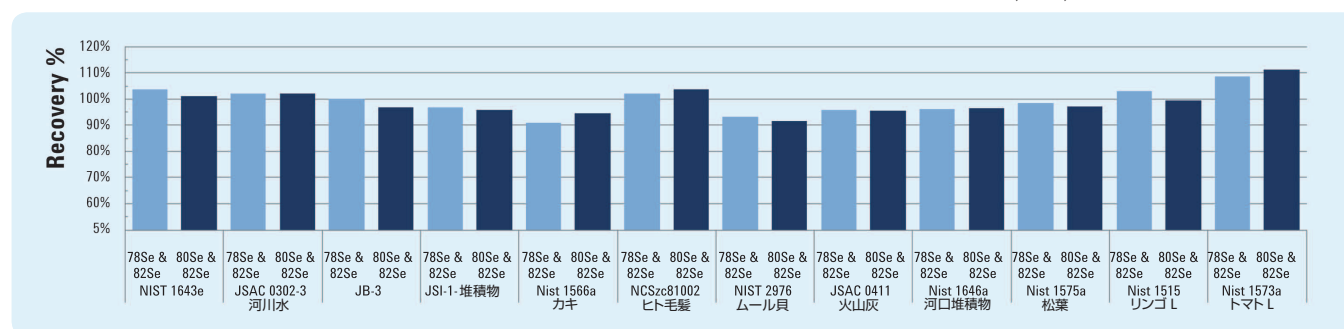


図 1. $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 質量シフトメソッドを用いた、同位体希釈法による 12 種類の標準物質中 Se の測定結果

8800 ICP トリプル 四重極の MS/MS モードを用いた 高純度化学物質の分析

高橋 純一、山田 憲幸
アジレント・テクノロジー

はじめに

半導体業界では、半導体装置製造に用いられる幅広い高純度化学物質に含まれる元素を微量レベルで測定できる分析評価手法が求められています。高感度かつ多元素分析できる ICP-MS は、そうした用途の標準分析手法として現在広く用いられています。しかし、ある種のマトリックスに含まれる一部の元素については、従来の四重極 ICP-(Q)MS では多原子イオン干渉により、微量レベルの分析が困難な場合があります。Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS により、こうした分析の難しい元素も確実に測定できるようになりました。

使用機器

測定装置は Agilent 8800 を使用しました。HCl および H₂SO₄ の分析には、PFA ネプライザ、標準石英スプレーチャンバー、2.5 mm インジェクタ石英トーチを使用し、HF を含むサンプルの分析には、PFA スプレーチャンバーと白金インジェクタトーチで構成される HF 導入キットを使用しました。インターフェースの材質は、Cu ベースの Pt サンプリングコーンと Ni ベースの Pt スキマーコーンを使用しました。ORS³ リアクションガスとしては、酸素 (100 %)、水素 (100 %)、アンモニア (He 中で 10 %) を使用しました。分析に用いたすべての試薬の金属不純物レベルは、各元素の濃度が 100 ppt 未満であることがメーカーにより保証されているものを用いました。

	V	Cr	Ge		As
ORS ³ ガス	NH ₃	NH ₃	O ₂	O ₂	O ₂
Q1/Q2	⁵¹ V/ ⁵¹ V	⁵² Cr/ ⁵² Cr(NH ₃) ₂	⁷⁴ Ge/ ⁷⁴ Ge ¹⁶ O	⁷⁴ Ge/ ⁷⁴ Ge ¹⁶ O ₂	⁷⁵ As/ ⁷⁵ As ¹⁶ O
BEC (ppt)	0.4	13	4	3	20
DL (ppt)	0.4	8	1.5	2.5	2.5

表 1. 8800 ICP トリプル四重極を用いて分析した 20 % HCl 中の V、Cr、Ge、As の BEC と DL

20 % HCl 中の V、Cr、Ge、As

Cl マトリックスで懸念される主なスペクトル干渉としては、⁵¹V (³⁵Cl¹⁶O)、⁵²Cr (³⁵Cl¹⁶OH)、⁷²Ge (³⁵Cl³⁷Cl)、⁷⁴Ge (³⁷Cl³⁷Cl)、⁷⁵As (⁴⁰Ar³⁵Cl) があります。8800 の MS/MS モードを用いて分析した、20 % HCl 中のこれらの元素のバックグラウンド相当濃度 (BEC) と 3 シグマ検出下限 (DL) は、1 ppt または ppt 以下のレベルでした (表 1)。

10 倍希釈 H₂SO₄ 中の P、Ti、V

一部の元素については、H₂SO₄ 中で ppt レベルでの分析が困難です (⁴⁸Ti に対する ³²S¹⁶O 干渉や ⁵¹V に対する ³⁴S¹⁶OH 干渉など)。これらの元素とリン (¹⁴N¹⁶OH と ¹⁵N¹⁶O による干渉を受ける) については、8800 の NH₃ リアクションモードを用いて、H₂SO₄ を 9.8 % になるように希釈して分析しました。得られた測定結果を、Agilent 7700s ICP-MS の He コリジョンモードを用いた場合に得られる BEC と比較しました (表 2)。

	³¹ P	⁴⁸ Ti	⁵¹ V
ORS ³ ガス	NH ₃	NH ₃	NH ₃
Q1/Q2	³¹ P/ ³¹ P ¹⁴ NH ₃	⁴⁸ Ti/ ⁴⁸ Ti ¹⁴ NH	⁵¹ V/ ⁵¹ V
BEC	0.16 ppb	2 ppt	0.1 ppt
7700s BEC	20 ppb	60 ppt	3 ppt

表 2. 8800 の NH₃ リアクションモードを用いて分析した 9.8 % H₂SO₄ 中の P、Ti、V の BEC

2000 ppm Si マトリックス中の P と Ti

半導体関連メーカーでは、HF を含有し、Si マトリックス濃度が 2000 ppm にもなることがある Si VPD サンプルを分析することがあります。このマトリックスでは、³¹P に対しては ³⁰SiH、⁴⁸Ti に対しては ²⁹Si¹⁹F および ²⁸SiFH が干渉します。8800 において低流量ネプライザ (50 uL/min) を使用して分析しました。高 Si マトリックスサンプルには、ロバストプラズマ条件を適用しました。図 1 および 2 の検量線は、2000 ppm Si マトリックスにおいて、P (リアクションガスとして H₂ を使用) および Ti (リアクションガスとして NH₃ を使

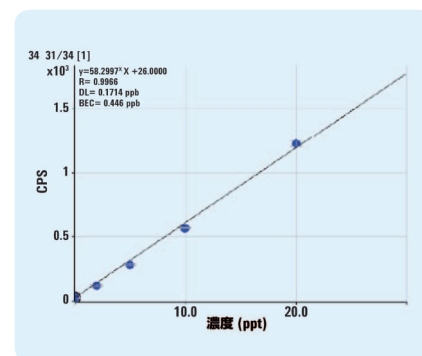


図 1. Si 2000 ppm 中の ³¹P の検量線

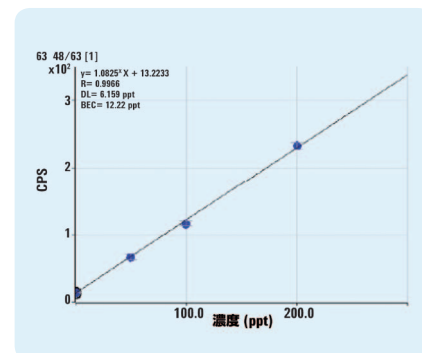


図 2. 2000 ppm ケイ素マトリックス中の ⁴⁸Ti の検量線

用) に対するすべての干渉が効果的に除去されていることを示しています。

結論

8800 ICP-QQQ を使えば、ICP-QMS コリジョン/リアクションセル技術では解決できないスペクトル干渉を効果的に除去することができます。8800 独自のタンデム MS 構成により、MS/MS 測定が実現することで、ORS³ 内での反応プロセスを精密に制御し、干渉をより効果的に除去することが可能になります。これにより、従来の四重極 ICP-MS で用いられる同等のセルガスモードよりも分析データの信頼性が高まります。MS/MS モードでは、セルに進入するイオンが制御されるため、HF、HNO₃、HCl、H₂SO₄、H₃PO₄ などの複雑な高純度化学物質マトリックスや、VPD サンプルでよく見られる高 Si マトリックスでも、超微量不純物を測定することができます。

新登場： スペシエーション ハンドブック第2版

Steven Wilbur シニアアプリケーション
ケミスト、アジレント・テクノロジー



アジレントが提供するスペシエーション ICP-MS アプリケーションハンドブックの第2版(英語版)が、登場しました。

新しいハンドブックは、各スペシエーション分析(LC-ICP-MS、GC-ICP-MS)をベースにした章で構成されています。各章では、世界各国の著名研究者による分析方法の紹介に続き、研究者が寄稿したアプリケーションノートが収録されています。GC および LC のセクションには、詳細なトラブルシューティングセクションも盛り込まれています。

詳しくは担当営業、あるいはカスタムコンタクトセンタ(0120-477-111)までお問い合わせください。

WPC 2012 で注目を集めた Agilent 8800 ICP-QQQ



1月にアリゾナ州ツーソンで開催された2012 Winter Plasma Conferenceのランチョンセミナーでは、アジレントのEd McCurdyによる新しいAgilent 8800 シリーズトリプル四重極ICP-MSの紹介を聞くために、80人以上の参加者が集まりました。会議で参加者から寄せられたフィードバックはきわめて好評で、既存のICP-MSシステムでは対応できない分析上の難問を解決する8800の可能性を、多くの参加者に認めていただきました。

アジレントのICP-MS スペシャリストは、さらに2件の口頭発表と5件のポスター発表により、8800の技術やアプリケーション機能を説明しました。また、アジレントのICP-MS ケミストによるAgilent 7700 シリーズ ICP-MS に関する6件のポスター発表もおこなわれました。Agilent 7700 シリーズ ICP-MS は、He モードにおける比類のない干渉除去性能を備えた高性能でコスト効率の良いICP-MSの代表格という評価を得ています。

8800の詳細については、www.agilent.com/chem/icpqqq:jp をご覧ください。

国際会議、ミーティング、セミナー

- **NEMC 2012**: 8月6～10日、ワシントンDC、www.nemc.us
- **Asia Pacific Winter Conference**:
8月26～29日、韓国、チェジュ、<http://apwc2012.dankook.ac.kr/>
- **JASIS (IH JAIMA)**: 9月5～7日、幕張メッセ、www.jasis.jp/2012/english/index.html
- **21st International Symposium of Forensic Sciences ANZFSS (第21回法医学国際シンポジウム ANZFSS)**: 9月23～27日、タスマニア、ホバート、www.anzfss2012.com.au

Agilent ICP-MS 関連資料

最新のICP-MS 関連資料の閲覧、ダウンロードは、www.agilent.com/chem/icpms の「Library Information (ライブラリ情報)」から検索してください。

- **アプリケーションノート**: Low-level speciated analysis of Cr (III) and Cr (VI) using LC (IC)-ICP-MS (LC (IC)-ICP-MS を用いた Cr (III) および Cr (VI) の微量スペシエーション分析)、5990-9366EN (英語版)
- **アプリケーションノート**: Benefits of the HPLC-ICP-MS coupling for mercury speciation in food (HPLC-ICP-MS による食品中の水銀分析)、5991-0066EN (英語版)
- **アプリケーションノート**: Trace elemental analysis of distilled alcoholic beverages using 7700x ICP-MS (7700x ICP-MS を用いた蒸留酒中の微量元素の分析)、5990-9971EN (英語版)

Agilent ICP-MS ジャーナル編集者

Karen Morton、アジレント・テクノロジー、
e-mail: icpms@agilent.com

本書に記載の情報は予告なく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. 2012
Printed in Japan March 27, 2012
5990-9942JAJP



Agilent Technologies