Agilent 700 シリーズ ICP-OES アキシャルビュー専用機とラディアルビュー専用機による分析速度と性能の向上

技術概要



はじめに

Agilent 700 シリーズ ICP-OES アキシャルビューおよびラディアルビュー専用機の優れた設計により、卓越した分析速度と性能が実現しました。1 回の測定で全波長範囲を網羅する光学系と、マトリックス干渉を大幅に軽減した冷却コーンインターフェースを備えた Agilent 700 シリーズは、真のマルチ ICP-OES です。

Agilent Technologies

プラズマ構成

さまざまなアプリケーションに対応するために、ICP-OES メーカーはプラズマ配置と観測方向に関して数種類のシステムを提供しています。以下のような構成のシステムがあります。

- 垂直方向配置プラズマ - ラディアルビュー (横方向観測)
- 水平方向配置プラズマ - アキシャルビュー (縦方向観測)
- 水平方向配置プラズマ - デュアルビュー (横方向および軸方向観測)

特に、ラディアルビューかアキシャルビューかの選択は、分析の検出下限を重視するか、マトリックスに対する影響を重視するかによって決まります。アキシャルビューはより低い検出下限を達成できます。また、ラディアルビューはより複雑なマトリックスを含む試料のルーチン分析に使用されます。油、金属および地質サンプルなどのアプリケーションにおいては、ラディアルビューの検出下限で十分測定できる場合が多く、簡単にルーチン分析を行うことができます。

一方、デュアルビューシステムの場合、プラズマ配置は水平方向で横方向から測光します。しかし、これは、垂直方向配置のラディアルビュー専用装置と異なりいくつかの問題点を含んでいます。

プラズマ

誘導結合プラズマは、高周波によって生成された磁場にガス (通常はアルゴン) を導入することで生成されます。高いエネルギーを持ったガスのイオンと電子から形成されます。通常は、エアロゾルとしてサンプルがプラズマに導入され、プラズマの高温によって完全に分解され原子とイオンになります。

プラズマには、温度によって 3 つのゾーンがあります (図 1)。このゾーンは、高濃度のイットリウム溶液を導入することで観測できます。3 つのゾーンは次のとおりです。

- サンプルエアロゾルの脱溶媒、解離および原子化後に生じる原子イットリウムからの発光を表す下部の赤い原子発光ゾーン
- イオン化したイットリウム原子からの発光を表す中央の青いイオン発光ゾーン
- イットリウムの酸化物などの分子種からの発光を表す上部の赤い低温のプラズマテール

原子発光ゾーンの上部とイオン発光ゾーンは分析上重要ですが、低温のプラズマテールは分析性能にマイナスの影響を与えます。原子またはイオンの自己吸収によって検量線の直線範囲が狭まると同時に、低い温度によってイオン化干渉などのマトリックスに関する干渉が大きくなります。

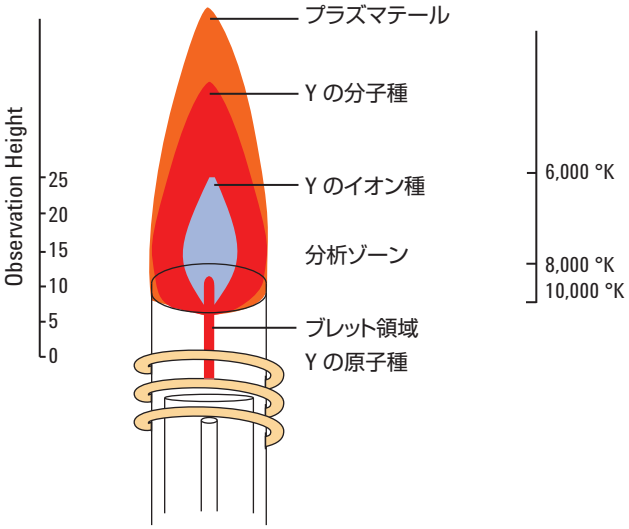


図 1. 1000 mg/L イットリウム溶液をプラズマに吸引したときに見られるプラズマのさまざまな領域と温度

アキシャルおよびラディアルビューシステム

最初に市販された ICP-OES は、垂直方向配置プラズマ - ラディアルビューシステムを使用し、光学系によりプラズマの側面方向を観測していました (図 2 上)。現在も広く使用されているこのようなシステムは、フレキシブルかつロバストなシステムです。フレーム原子吸光分析法 (FAAS) と同等、またはそれ以上の優れた直線性と検出下限を提供します。プラズマ内部の温度が高いため、FAAS に比べて、化学干渉、イオン化干渉も大幅に減少します。

ラディアルビューシステムにおいては、観測位置とプラズマ条件を最適化する機能が重要になります。測定元素の発光線を最適化することにより、感度を最大にし、干渉を最小限に抑えることができました。低温のプラズマテールが光路上に無い観測方式であることや、試料および高温のプラズマガスが垂直に排気ダクトによって排出されるためトーチへの試料の析出も少なく、複雑なマトリックスを含む試料のルーチン分析に理想的であると考えられます。

アプリケーションの変化とともに、低い検出下限を求める傾向が高まり、水平方向配置プラズマ - アキシャルビューシステムが開発されました。このシステムではプラズマを軸方向から観測します (図 2 下)。ラディアルビューよりも高感度で測定できるため、ほとんどの元素で検出下限が 5〜10 倍と大幅に向上しました。水平方向配置プラズマ - アキシャルビューシステムを設計するメーカーが直面している最大の課題は次のとおりです。

- 高温のプラズマガスからのプレ光学ウィンドウの保護
- 光路からプラズマテールを除去することによる直線性の向上とマトリックス干渉の軽減

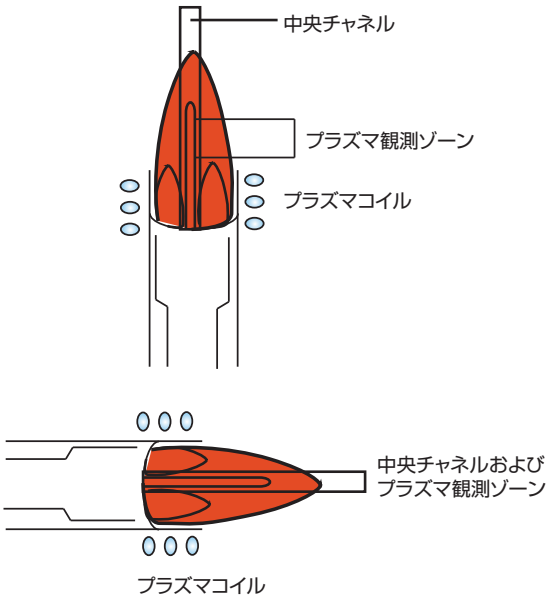


図 2. 垂直方向配置プラズマ - ラディアルビューシステム (上) および水平方向配置プラズマ - アキシャルビューシステム (下)

アキシャルビューインタフェース

これらの課題を克服するために次のインターフェースが開発されました。

- 冷却コーンインターフェース (図 3 上) でプラズマテールとプラズマによる熱が光路から取り除かれます。カウンターガス (コーンの内側からプラズマに向かってアルゴンガスが噴き出します) が熱、試料による汚染および空気の侵入を防ぎ光学ウインドウを保護します。
- 空気または窒素などのガス (遮断ガス) を早い速度で流し、プラズマテールを吹き飛ばし光路から取り除きます (図 3 中央)。窒素は、190 nm 未満の波長域の測定 (硫黄、リン、アルミニウムなど) をするために必要であり、最大で 20 L/min の流量を要します。
- エクストラクションシステム (図 3 下) がプラズマの熱を光学ウインドウから遮断します。また、カウンターガスが空気の侵入を抑え、190 nm 以下の波長域の測定をする際の感度低下を軽減します。

カウンターガスとコーンインターフェースの設計では、光学ウインドウも保護され、さらにプラズマテールも光路から取り除かれます。エクストラクションシステムの場合は、光学ウインドウは保護されますが、プラズマテールを光路から除去することはできません。従って、このような設計では検量線の直線性が悪くなり、かつイオン化干渉が増加します。

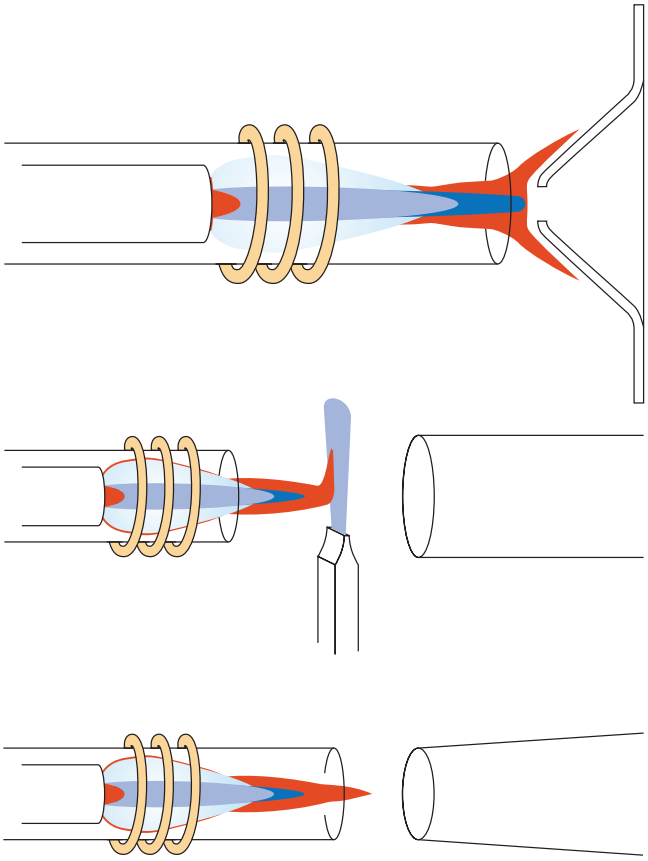


図 3. ICP-OES で使用されているアキシャルビューインターフェースの例
上 : 冷却コーンインターフェースによりプラズマテール (先端赤) が除去されます。中央 : 遮断ガスによりプラズマテールが吹き飛ばされます。下 : エクストラクションシステムではプラズマの熱だけが取り除かれます。プラズマテールは取り除かれません

マトリックス干渉

プラズマ内で見られる最も一般的なマトリックス干渉は、イオン化干渉です。これは、おもに容易にイオン化される元素 (EIE : Easily Ionized Element) で発生します。

イオン化干渉は、カリウムやナトリウムのようなアルカリ金属元素や、干渉を及ぼす割合は小さくなりますがカルシウムやマグネシウムといったアルカリ土類金属など、イオン化しやすい元素が高濃度でサンプル中に含まれる場合に発生します。

これらの元素はイオン化エネルギーが低く、高いプラズマ温度によって容易にイオン化されます。高濃度で含まれる場合、プラズマ内でこれらの元素のイオンが増加し、その結果他の元素の原子 - イオン化平衡に影響を及ぼします。これは、常に起こるわけではありませんが、標準溶液とサンプル溶液のマトリックスマッチングが推奨される理由の一つです。

サンプル中の EIE の濃度が上がると測定元素の発光強度が増大または抑制され、分析値は高値または低値となります。一般には、ほとんどの元素で発光強度は抑制されますが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属元素では発光強度が上がる傾向があります。多くの場合、抑制を示す元素は、適切な内標準元素を適用することで補正することができます。一般に、イットリウム、スカンジウム、インジウムなどの元素が内標準補正に使用されます。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属元素で観察される発光強度の変化には様々な要因があり、これらの元素に適切な内標準元素を使用することは困難です。フレーム原子吸光分析法で一般に使用されるセシウムなどのイオン化干渉抑制元素を利用することでイオン化干渉を大幅に軽減することができます。セシウム自体は EIE であり、これを標準溶液とサンプル溶液に同量かつ大量に加えることで、サンプル中に存在する別の EIE の影響を打ち消す (緩衝作用) ことができます。セシウムはイオン化が容易なだけでなく、発光強度も非常に小さいため、他の元素への分光干渉も無く理想的なイオン化干渉抑制元素です。セシウムは容易に高純度のものを入手できます。また、デュアルビューシステムで測定する場合のアルゴン使用量の増加によるコスト増大と比較すると、使用コストが大幅に抑えられます。セシウムが測定対象元素の場合は、Li が使用されます。

イオン化干渉抑制元素と内標準元素の、標準溶液およびサンプル溶液への添加は、単一の干渉抑制元素/内標準元素溶液を調製し、これをオンラインでサンプルの流れに加えることで大幅に簡略化することができます。

サンプル中の EIE の濃度が非常に高い場合は、ほとんどの元素がある程度はイオン化干渉の影響を受けることに注意が必要です。この現象はラディアルビューとアキシャルビューの両システムで発生しますが、アキシャルビューの方が顕著です。

アジレント冷却コーンインターフェース (CCI : Cooled Cone Interface)

前述のように、低温のプラズマテール除去にはいくつかのアプローチがあります。

アジレントのアキシャルビューシステムの革新的な CCI は、遮断ガスまたはエクストラクションシステムを使用した場合よりも EIE による干渉を大幅に軽減します。プラズマテールを光路から取り除くことに加え、CCI には遮断ガスインターフェース上の急激な温度低下がないため、イオン化干渉がさらに軽減され検量線の直線範囲が改善されます。

インターフェースにかかわらず、イオン化干渉が顕著な場合は、最終的にはマトリックスマッチングや干渉抑制剤を使用して干渉を取り除く手段が必要になります。

デュアルビューシステム

1990年代までに、光電子増倍管 (ホトマル) を使用したラディアルビュー専用機が ICP発光分光分析装置として確立されました。アキシャルビューシステムは検出器として半導体検出器 (CCD、CID) が導入された直後に開発されました。最初は、セグメント型検出器の測定波長範囲に制限があるなど、これらの第一世代の検出器が持つ限界を回避することを考慮してデュアルビューシステムが開発されました。低感度の波長を使用できないことによりダイナミックレンジが狭くなってしまいますが、デュアルビューでは、同一波長でプラズマの軸方向と側面方向から観測することによりダイナミックレンジを広げることができました。

元来、環境サンプルを対象としていたため、初期のアキシャルビュー設計では顕著だったイオン化干渉による影響も、側面方向観測により緩和することができました。

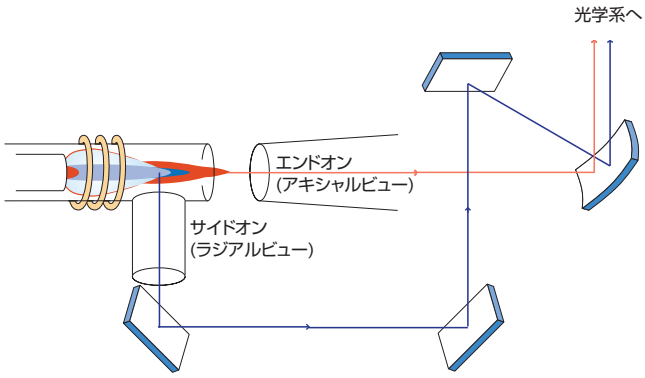


図 4. 側面方向観測が可能なデュアルビューシステムの光学系

優れた設計のアキシャルビュー専用機やラディアルビュー専用機と比べて、現在のデュアルビューシステムには解決するべき問題がいくつかあります。例えば、次のような点が挙げられます。

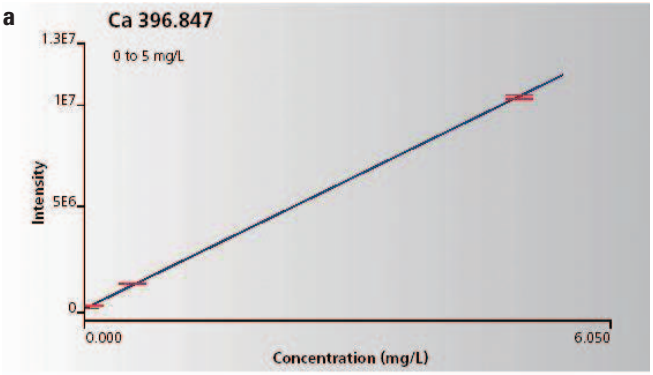
- デュアルビュー測定 (アキシャルビュー測定とラディアルビュー測定) を個別に行う必要があるため分析時間と分析コストが増加します。さらに、一部の ICP 装置は、一度に全ての波長範囲をカバーすることができません。マルチ測定とは言え、実際はシーケンシャル測定になります。
- 測定元素の標準溶液と内標準の補正測定がビューごとに必要です。溶液の前処理時間が増え、一部の標準溶液を両方のビューで 2 回測定しなければならないこともあります。
- ラディアルビューの場合の測光位置の調整が制限されるため、干渉を軽減し、感度を最大化するための最適化が困難です。
- 最適なアキシャルビューの性能を得るためのプラズマの条件、ガス流量およびトーチの形状はラディアルビューでの最適条件と大きく異なります。デュアルビューの配置により、いずれか、または両方の性能が著しく低下します。

アジレントのアキシャルビュー専用機およびラディアルビュー専用機

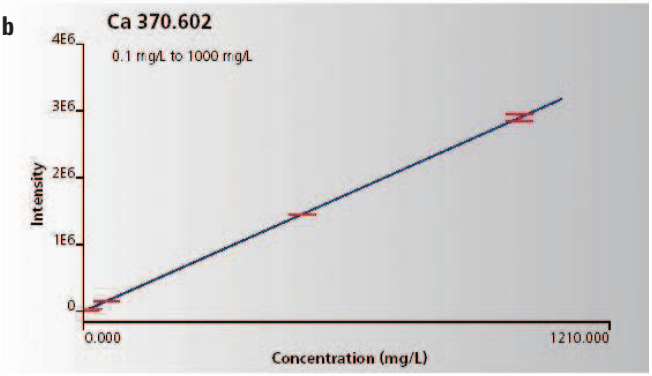
Agilent 700 シリーズ ICP-OES は、究極の速度と性能を念頭に置いて設計されています。コンピュータで最適化されたエシェル光学系は、少数のコンポーネントを使用して高い光スループット、低い検出下限、優れたスペクトル分解能を実現しています。光学系によって生成されるエシェル画像は 1 個の CCD 検出器にフォーカスされるため、167 nm～785 nm の波長範囲全体を 1 回の真のマルチ測定で取りこむことができます。この独自のCCD検出器は優れた技術を使用しており、全ての元素を同時に測定できます。リストに含まれる 33,000 を超える波長にアクセスできるため、感度の良いまたは悪い発光線を使用して、ppb から % レベルまでの測定を、1 回の真のマルチ測定で行うことができます。

優れた技術とともにソフトウェアの機能も向上しています。たとえば、MultiCal (マルチキャル) によってダイナミックレンジが拡張され、分析の信頼度が高くなります。図 5 (a および b) に、高感度の 396.847 nm と低感度の 370.602 nm の波長を使用して行った、0～1000 mg/L のカルシウムの検量線を示します。結果を図 5 (c) に示します。表の 1 列目に、水および溶液中に Ca が微量、少量、および大量に含まれている場合の、3 本の Ca 波長の範囲内平均値の結果を示します。

a



b



c

サンプルラベル	Ca 平均値 mg/L	Ca 396.847 mg/L	Ca 315.887 mg/L	Ca 370.602 mg/L
上水ブランク	0.00082	0.00082		
河川水	0.811	0.805	0.810	0.817
下水排水	29.64		29.47	29.80
産業排水	30.25		30.20	30.29
ボーリング孔内水	175.0		175.1	174.9

図 5. 革新的な Agilent ICP エキスパート II ソフトウェアの機能、「MultiCal」によりダイナミックレンジが拡張され、結果の信頼性が向上します。a) 高感度の 396.847 nm と b) 低感度の 370.602 nm 波長を組み合わせて、0～1000 mg/L の範囲で実施した Ca の検量線。c) Ca 396 nm、Ca 315 nm、および Ca 370 nm の輝線を組み合わせることで、ダイナミックレンジを拡張し、干渉のない結果を確実に提供します

まとめ

デュアルビューシステムの ICP-OES と比較して、Agilent 700 シリーズ ICP-OES、アキシャルビュー専用機およびラディアルビュー専用機は分析速度および性能に優れています。

700 シリーズ ICP-OES アキシャルビューシステムでは、革新的な冷却コーンインターフェースがプラズマテールを除去します。その結果、ダイナミックレンジが拡張され、EIE によるマトリックス干渉が軽減されます。冷却コーンインターフェースは、高温のプラズマからプレ光学ウインドウも保護します。最高感度が必要な場合は、700 シリーズ ICP-OES アキシャルビューシステムを推奨します。

700 シリーズ ICP-OES ラディアルビューシステムでは、低温のプラズマテールが光路上に無い観測方式であることや、試料および高温のプラズマガスが垂直に排気ダクトによって排出されるためトーチへの試料の析出も少なく、複雑なマトリックスを含む試料のルーチン分析に理想的です。

今現在製品化されているデュアルビューシステムの ICP-OES とは異なり、700 シリーズ ICP-OES では分析時間が短縮され、分析のランニングコストが削減されます。優れた光学系により 1 回の測定で全波長領域をカバーできる世界で唯一のマルチ ICP-OES です。卓越したプラズマ生成、プラズマインターフェースおよび光学、検出システムにより、デュアルビューシステムがかかえていた解決すべき多くの制約が排除されます。

www.agilent.com/chem/jp

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。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2012
Published August 1, 2012
5991-0842JAJP

Agilent Technologies