

AAS の基本の再検証： 機器メンテナンスと分析のヒントとコツ

適切なメンテナンスとシステム検証プロトコルによる
分析結果の一貫性維持についてのアドバイス



著者

Eric Vanclay,
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

原子吸光分光分析（AAS）のさまざまな製品は、元素分析の主要な機器として知られています。AAS はフレームシステムまたはグラファイトファーネスシステムのどちらを基本にしている場合でも、操作が簡単であると同時に、再現性の高い高感度で正確な分析結果をタイムリーに提供します。ただし、すべてのタイプの分光分析機器と同様に、AAS システムが確実に分析性能を保持するためにはある程度のメンテナンスが必要になります。AAS メンテナンスの基本的な側面によって、システム操作の点で高収率のメリットが得られ、ダウンタイムを最小限に抑えることができます。具体的には、ネブライザの手入れ、導入系のクリーニング、正確な標準物質の前処理、光軸調整、分析感度の検証です。グラファイトファーネスシステムと比較して、フレームシステムの方が普及しているため、本書ではフレーム AAS のメンテナンスに関する内容に注目して、すべての AAS 機器に適用できる推奨事項とともに示します。

ネブライザの性能を維持するためのメソッド

AAS の操作ではネブライザを適切に機能させることが重要になるため、ネブライザの詰まりが一般的な問題になる場合があります。残留サンプル溶液がネブライザのサンプルキャピラリー内に残されている場合は、結晶化してネブライザを詰まらせる可能性があります。さらに、堆積物、沈殿物、ほこり、ラボで使用されている拭き取り用の布および紙のほこりなどのさまざまな発生源により、サンプル溶液内の未溶解の粒状物質による詰まりも発生する場合があります。メンテナンス効率の観点から、最も簡単なアプローチはネブライザの詰まりを防止することであり、詰まりが発生した際の詰まりの除去に時間を費やすことはありません。フレームを消火する前にサンプル導入ラインをブランク溶液で確実に洗浄することが、詰まりを防止するのに有効な 1 つのシンプルなアプローチです。溶液中に懸濁粒子が存在するサンプルについては、吸引する前に懸濁粒子をろ過、遠心分離、または沈下させることが必要になる場合があります。ただし、ネブライザが詰まった場合は、詰まりを除去することが可能です。この場合、ネブライザを完全に分解してから、超音波処理して脱イオン水で洗浄し、再組み立てしてから、詰まりが除去されていることを確認する必要があります。

サンプルハンドリングに対するこれらのアプローチとともに、特定の AAS システムとメソッドパラメータを使用することで、詰まりを最小限に抑えると同時に、アプリケーションごとに必要に応じて感度と選択性のバランスを取ることができます。最適な性能を実現するための一般的な推奨事項として、スプレーチャンバ内へのミキシングパドルの取り付け、インパクトビードを配置することによる感度の最大化などがあります。ただし、高感度が必要な低濃度のサンプルを吸引する際には、これらのメソッドコンポーネントを変更して感度を向上させる必要があります。また、総溶解固形分の含有量が高い溶液の場合は、インパクトビードがネブライザにより近づくように調整して、キャピラリーを通して吸引される懸濁粒子の影響を最小限に抑える必要があります。さらに、毎日の分析終了後、フレームがまだ動作している状態で酸洗浄溶液を吸引してシステムを完全に洗浄してから、スプレーチャンバアセンブリに水を流す必要があります。

サンプル導入システムのクリーニング

ダウンタイムをさらに最小限に抑えて機器の寿命を延長するには、スプレーチャンバ、バーナーコンポーネントなどのサンプル導入および原子化システムの清潔さを保つように特別の注意を払う必要があります。スプレーチャンバをクリーニングするには、システムを分解してコンポーネントを洗浄溶液で洗浄してから、すすいで乾燥させます。スプレーチャンバを再組み立てする際には、各コンポーネントの状態を調べる必要があります。スプレーチャンバの動作部分は最適な感度と機能を得るために重要であるため、ガラス製インパクトビードの表面のへこみ、O-リングの傷やその他の損傷など、損傷や摩耗の兆候が見られたら、このコンポーネントは損傷を受けており交換する必要があります。フレーム AAS で使用するバーナーの場合、第一の考慮事項はバーナーズロットに関する項目です。多燃料フレームを使用するか、または高濃度の溶解固形分を含むサンプルを測定すると、バーナーに堆積物が生成される場合があります。これにより原子化の効率が下がり感度が低下する可能性があります。このタイプの残留物をバーナーの表面から除去するには、真鍮のクリーニングに適した金属研磨剤を使用して、バーナーズロットの内側と外側を研磨します。特別な非金属バーナークリーニングストリップを使用して、研磨剤をバーナーズロットに導入できます。バーナーズロットを研磨したら、十分に水をかけて流し、乾燥させてから機器に再取り付けします。

標準物質の正確な前処理

AAS 信号と成分濃度の相関性は検量線データの精度に応じて異なるため、定量結果の精度は調製した標準液の精度とほぼ同程度になります。成分定量のエラーは、前処理、汚染、サンプルソースの問題など、多数の箇所が発生する場合があります。不適切な参照標準を使用すると、生成される結果が不適切になる可能性があるほか、トラブルシューティング、過度の機器のダウンタイム、新しい標準を前処理してサンプルを再分析する必要が生じ、時間を浪費する可能性があります。さらに、標準の前処理でエラーが発生すると、機器コンポーネントの劣化を早め、品質管理監査での不合格、ISO 認定の失効を引き起こす可能性もあります。

これらの課題を克服するには図 1 に示すように、アジレントの製品など、高品質な認証標準物質を計画的に選択します。アジレントの認証標準物質は、使用可能な最大純度である、通常 > 99.999 % の精製溶媒中で高純度の原料成分を使用して、ISO 9001、ISO Guide 34 に準拠した施設で製造されています。これらの新しい製造条件は、米国国立標準技術研究所 (NIST) が開発した高性能分光分析プロトコルを使用した品質保証試験により確認されています。アジレントの認証標準物質は、最大 68 の微量不純物の濃度を報告している分析証明書が付属した ISO/IEC 17025 認定を受けています。それに対応して、アジレントの認証標準物質の濃度と不確かさの値は、NIST SRM 3100 参照標準に対して直接トレースすることが可能であるため、最高の精度とトレーサビリティが保証されます。さらに、アジレントの認証標準物質はすべて、洗浄済み PTFE または HDPE 容器内にパッケージされています。アジレントでは、認証標準物質を製造する際に厳格な注意を払っているため、使用期限が長期にわたり、大部分は 18 か月以上です。

複雑なマトリックスでは、適切な前処理メソッドを用いないと溶液の分解が不十分である場合があります。

最適な認証標準物質を選択すること、そして標準液を使用する際に適切なサンプルハンドリングメソッドとプロトコルを実施することが、最終使用まで認証標準物質の真度と精度を維持するのに不可欠です。使用する標準物質はすべて規定の有効期限内である必要があり、期限を超えると化合物の安定性と純度がメーカーの認定限度内であることを保証できなくなります。実際のサンプルハンドリングによるエラーを最小限に抑えるには、ピペットを定期的にキャリブレーションしてクラス A の計測用ガラス容器を使用します。それと同時に、溶媒の汚染を最小限に抑えるには、18 MΩ 脱イオン化水または高純度有機溶媒を使用します。希釈プロセスで、濃縮原液のキャリブレーション生成時に濃度が大幅に低下する場合は、ターゲット濃度に達するまで段階希釈ステージで置き換える必要があります。希釈したら、低濃度 (ug/L) の標準液を定期的に作り直して濃度を一定にし、酸を追加したプラスチック製の PFA または FEP 容器に保管して成分を安定化させる必要があります。

最高の ISO 認定	ISO 9001、ISO Guide 34 に準拠した施設で製造、ISO 17025 の試験ラボで認定
高純度	不純物に関する試験を実施した高純度の原材料および溶媒から製造
NIST トレース可能	NIST 高性能 ICP-OES 試験プロトコルを使用して認定 SRM の NIST 3100 シリーズに直接トレース可能
コンタミネーションの心配なし	洗浄済みの高純度 HDPE ボトルにパッケージ 密封ポリ袋で出荷
長寿命	大部分は使用期限が 18 か月 短期および長期安定性試験によりサポート
徹底的な確認	Agilent ICP-MS を使用して分析した不純物をトレース CoA に最大 68 の微量不純物の実際の濃度を報告

図 1. アジレントの認証標準物質の特長

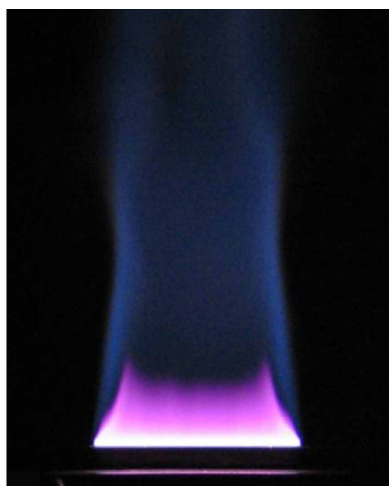
サンプルの汚染と不正確さを引き起こし得るその他の経路は、サンプル材料と容器の外側にも存在する可能性があります。着色されたディスプレイピペットチップや遠沈管のようなプラスチック製コンポーネントは、使用を避けることをお勧めします。プラスチック製品中の着色剤は、サンプルの前処理時または保管時に溶液中に溶出する場合があります。これは Cu、Fe、Zn、および Cd 不純物が混入する一般的な原因となる経路です。同様に、ピペットチップは原液（特に酸含有）に挿入しないでください。さらに、粉末の付着した手袋および空気中のほこりから、異物粒子が発生する場合があります。揮発性の高い化合物では、成分が損失する場合があります。さらに、複雑なマトリックスでは、適切な前処理メソッドを用いないと溶液の分解が不十分である場合があります。サンプルバッチ内の試薬とメソッドブランク、サンプルへのスパイク（分解前と分解後）、およびサンプル前処理プロセスを通じた同様のマトリックスの標準物質の取り込みを組み合わせることはすべて、前処理メソッドで導入された問題を認めるための有用な方法ですが、作業に使用している試薬と容器から汚染が発生する可能性もあります。

AAS システムの使用条件と感度

一般的な交絡因子を明確にした後、AAS システムの動作を全体として検証し、最大使用条件内に収まっていることを確認する必要があります。システム全体を最適に動作させるために機器の各動作コンポーネントについて検討する必要がありますが、特にバーナー、ネブライザ、インパクトビードの位置、およびフレームの組成に注意を払う必要があります。フレームから最大の成分が入射光線にさらされるように、バーナーを位置合わせする必要があります。Agilent AAS システムに付属しているバーナー位置合わせカードには、バーナーを最適な位置にするために有用なターゲット領域が含まれています。バーナーを所定の位置に配置して、適切な吸引量（5 mL/min 前後）で標準的な噴霧を行い、最大出力信号をモニタリングしながら、高さ、回転、および前後方向の位置を調整することにより、バーナー位置を最適化します。同様の方法で、インパクトビードの位置をネブライザに近づくようにまたは離れるように調整することにより、標準溶液の吸引時に生成された信号を基にして感度を最大化できます。フレームに亜酸化窒素-アセチレンガス混合物を使用している AAS システムでは、理想の信号強度を実現するためにアセチレンの流量を 8 L/min まで高くすることが必要になる場合があります。多数の耐火性元素に適した「リッチな」フレームを達成するには、高流量のアセチレンが必要で（図 2）、この場合 Al、Mo、Si のような亜酸化窒素-アセチレンフレームが必要になります。



低すぎる状態
アセチレン流量を減らす必要がある



適切な状態



高すぎる状態
アセチレン流量を増やす必要がある

図 2. 亜酸化窒素/アセチレンフレームの最適化

最適な性能を実現するためのランプの選択

AAS 性能を向上させる最後の方法は、ホローカソードランプの適切な選択と最適化です。アジレント製のホローカソードランプには、元素識別機能ありと元素識別機能なしの両方のタイプが用意されており、元素識別機能付きのタイプにはアジレントのシステムによる元素の自動判定用としてベースに追加のピンが搭載されています。アジレントの元素識別機能なしタイプのホローカソードランプでは自動元素識別は実行できませんが、このようなランプは全体として最大限の価値を提供しており、他の大部分の AAS メーカーの AAS システムと互換性があります（ただし、PerkinElmer を除く - アジレントでは、PerkinElmer AAS 機器専用の幅広いランプも提供しています）。Agilent UltraAA ランプシリーズのような高輝度ランプは微量分析に有用です。これは、ランプの輝度が高くベースラインノイズが低いことにより、分析対象物の感度が向上して検出が低下するためです。アジレントのランプは寿命が顕著に長く、従来のホローカソードランプでは > 5000 mAh、UltraAA ランプでは > 8000 mAh ですが、これは独自の処理アプローチによるもので、ガスの充填を最大化して高材料純度を維持しています。それに対応して、アジレントのホローカソードランプを搭載した AAS システムは、光源が安定してスペクトルのノイズが低いため、一貫した測定が実行できます。アジレントのホローカソード

ランプは短期的および長期的に安定しているため、他社製品と比較してランプの予想される動作には信頼性があります（図 3）。同様に、鉛、カドミウムという 2 つの元素の例に示すように、アジレントのホローカソードランプは、それほど高価ではない他社製のランプと比較して、競争力の高いダイナミックレンジと低い検出下限を実現しています（図 4）。

ホローカソードランプに関して誤解されている別の側面として、単元素ランプと多元素ランプの選択があります。多元素ランプは寿命が短く分析性能が低いという認識に基づいて、多くの場合単元素ランプが選択されていますが、実際の使用データによるとこのような考え方は誤っていることがわかります。アジレントが提供している幅広い多元素ランプには Co/Mo/Pb/Zn、Cu/Zn、Na/K、Ag/Cd/Pb/Zn、Cr/Co/Cu/Fe/Mn/Ni のような組み合わせがありますが、すべての寿命が 7500 mAh を超えています。つまり、従来の単元素ホローカソードランプと比較して寿命が 1.5 倍延びています。同様に、多元素ランプは、図 5 に示す推奨使用条件に従って動作している際に、同等の分析感度と測定精度を実現しています。

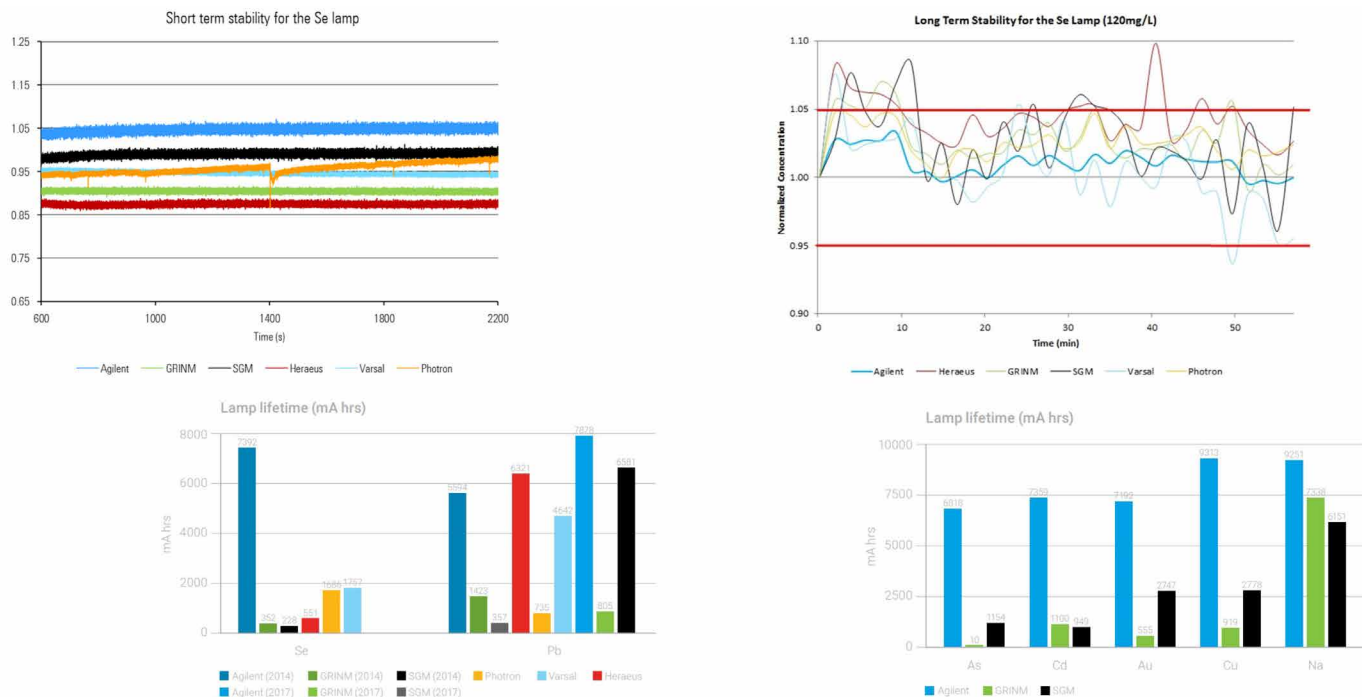


図 3. Agilent HC ランプの性能。10 分間のウォームアップ後に測定した短期安定性、および 1 時間にわたって繰り返し良好な S/N を実現した標準を読み取ることで測定した長期安定性。ランプ寿命は、故障するまで連続してランプを動作させることにより決定しました。

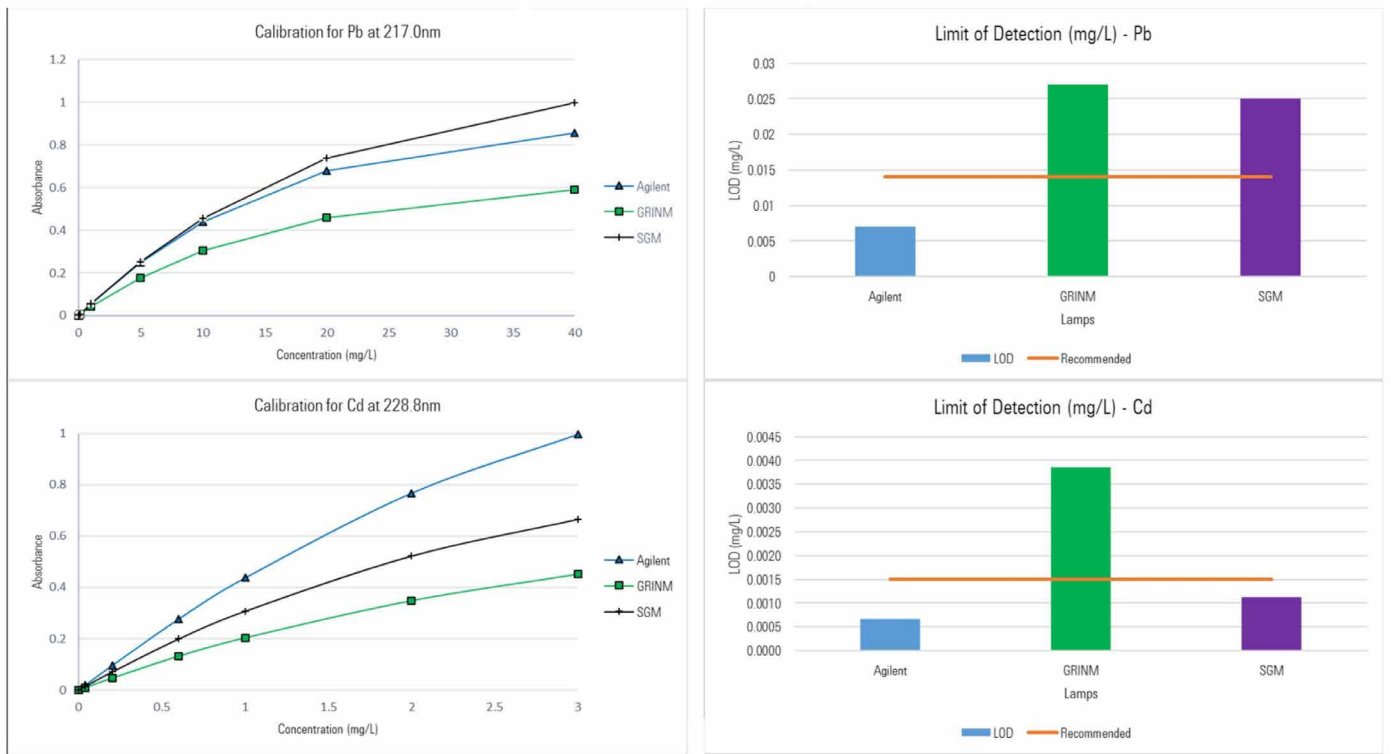


図 4. Agilent HC ランプの性能。Pb と Cd の検量線の比較。機器検出下限 (3 シグマ) も示しています。

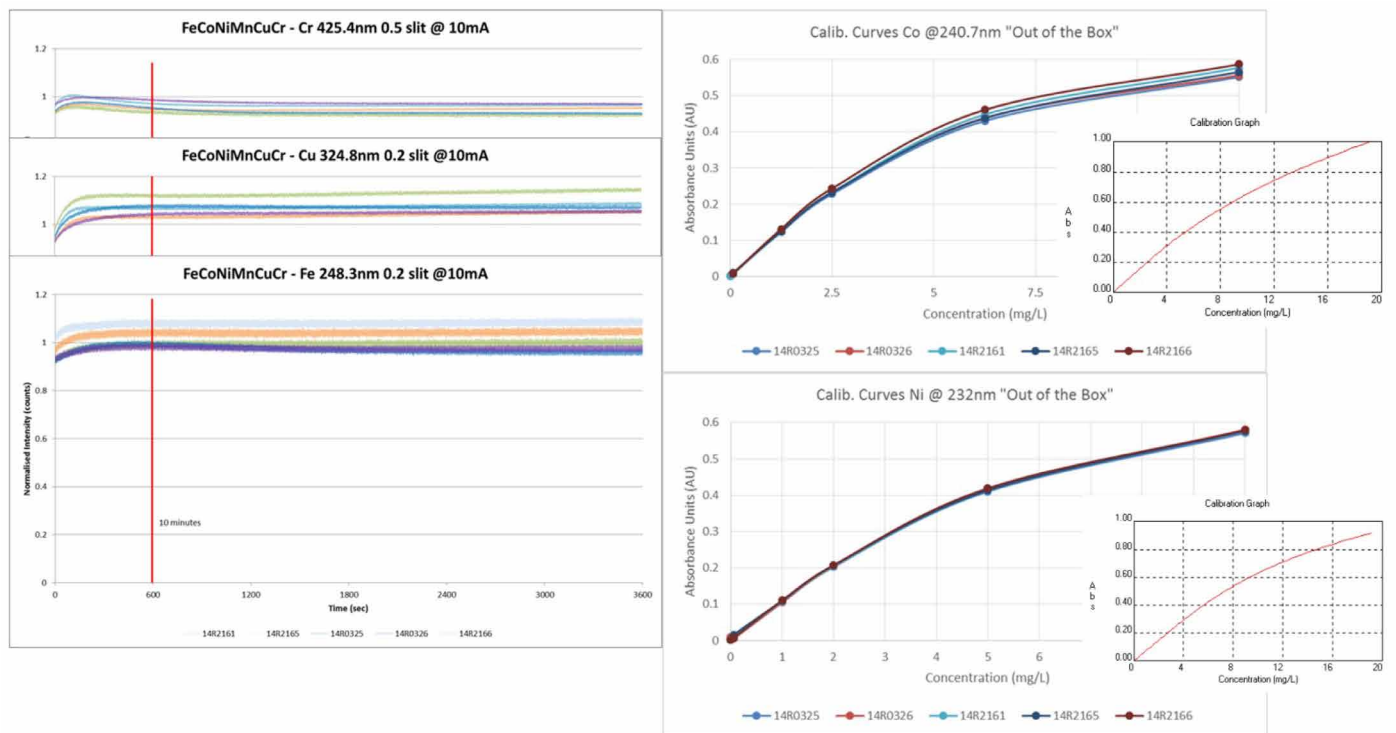


図 5. 多元素 HC ランプ。10 分間のウォームアップ後の Co/Cu/Cr/Fe/Mn/Ni の性能は良好な安定性を示しており、各元素についてフレーム AAS の「マニュアル」に示されている予測性能に一致しています。

グラファイトファーネス AAS システムの 性能の最大化

フレイムシステムは多くの場合 AAS で実施されていますが、別の一般的な原子化手法としてフレイム AAS よりも感度が高いグラファイトファーネス AAS があり、AAS を使用した微量金属元素分析アプリケーションに最適です。グラファイトファーネス AAS システムはフレイム AAS と同様に、認証標準物質から作成された正確な標準液の前処理と、ホローカソードランプの最適化によるメリットがあります。ただし、サンプル注入パラメータ、ファーネス温度プログラム、グラファイトファーネス AAS 固有のその他の特性など、最適化の複数の側面を、特にグラファイトファーネスシステムに合わせて調整する必要があります。グラファイトファーネスへサンプルを注入する際には、ワークヘッドの位置が適切であることを確認して、光源ビームがグラファイトチューブの中心を通過するようにする必要があります。これを実行するには、ワークヘッドなしでランプの位置を合わせて、ワークヘッドを配置してから全体の位置合わせを再確認します。注入プロセス自体は、事前にイソプロパノールで外面をクリーニングした分注キャピラリーを使用して、ファーネスに合わせて注意深く調整した深さで実行する必要があります。また、グラファイトファーネス AAS オートサンブラで使用する洗浄溶液は、10 滴の硝酸と 5 滴の最適な界面活性剤 (Triton X-100 など) で酸性化して、注入間で分注キャピラリーをクリーニングし、分注特性を向上させることを推奨します。ファーネス温度プログラムに関しては、注入した溶液を沸騰させずに均一でスムーズな方法で乾燥させるために、最適化段階で最初に条件を調整してサンプルを乾燥させる必要があります。マトリックス除去は灰化段階で実行できますが、この際の灰化温度はマトリックスに依存します。目的は、グラファイトチューブ中に目的成分が保持されている間に、可能な限り多くのマトリックスを除去することです。さらに、急速に加熱して目的成分の原子化を実行することにより、強い信号を確保する必要があります。最適な灰化温度と原子化温度は SRM ウィザードによって自動的に決定され、アジレントのグラファイトファーネス AAS 機器のソフトウェアに組み込まれます。SRM ウィザードでは 12 回の実験の分析結果に基づいた数学的モデルを使用して、特定のサンプルマトリックスに最適な灰化温度と原子化温度を決定します。これらのシステムを使用する前に、グラファイトチューブ内の表面汚染を除去して、分析に使用するチューブをコンディショニングする必要があります。同時に、選択したモディファイヤ (メソッド内で選択する場合) でチューブの内側をコーティングして、原子化効率も向上させます。これにより、分析の最初から確実に効果的に動作します。

結論

フレイム AAS とグラファイトファーネス AAS はともに高感度で正確なシステムですが、すべての機器と同様に、ピーク性能を維持するには特定のメンテナンスおよび最適化手順に従う必要があります。サンプル導入と噴霧、標準物質の正確な前処理、システム操作パラメータの最適化、およびホローカソードランプの選択はすべて、ダウンタイムを最小限に抑え、システムを問題なく稼働させるために欠かせない重要な事項です。

詳しくはこちら：

アジレント原子分光分析技術情報

explore.agilent.com/spectro-resource-hub-jp

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, September 2, 2021

5994-3979JAJP

DE44413.8783449074