

ICP-MS分析上の注意点 装置管理のポイント

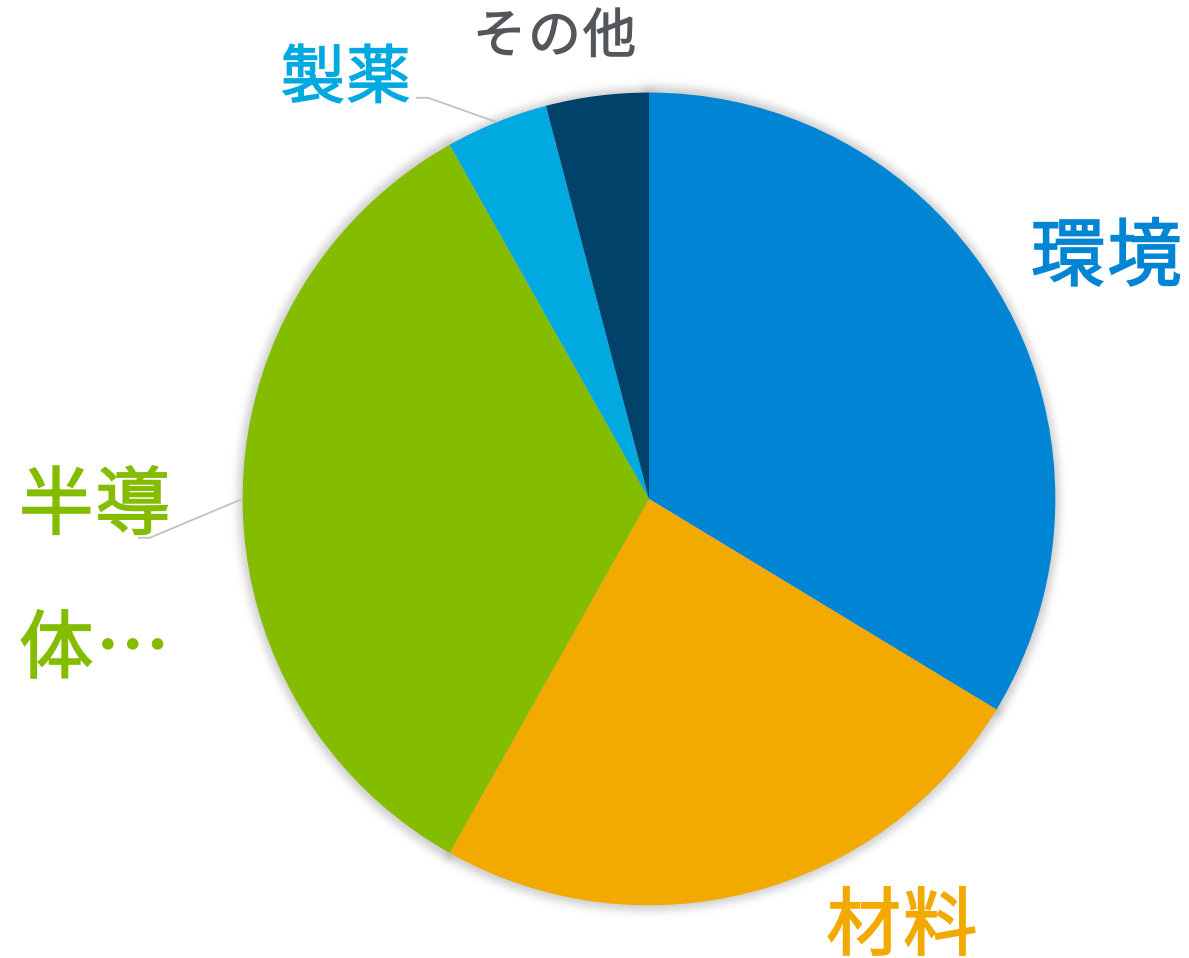
2020年7月17日（金） Webinar
16：05～16：50

アジレント・テクノロジー株式会社
分光分析営業部／島村佳典

弊社の許可なく本資料に掲載されている文書、イラスト、画像等を
無断使用、複製、転載、改変、印刷配布することを禁止します。

ICP-MSが使用されている分野

ICP-MSのアプリケーション割合



内容

- ◇ 問い合わせが多い質問への回答
 - 検量線関係
 - 内標準が安定しない（前回のセッションを参照）
 - 繰り返し測定した時のばらつきが大きい
 - 検量線のBECが高い

- ◇ 微量元素分析における汚染の実際

- ◇ 装置管理のポイント

質問をいただいたときに私が最初に考えること



どのような装置の仕様で分析しているのか？
装置の基本性能は出ているのか？

どのようなサンプルを分析しているのか？
Tuning条件は？

検量線（直線性、感度、BEC）は妥当かどうか？
再現性のある事象かどうか？

試料導入系の部品のメンテナンスをどのようにしたか？

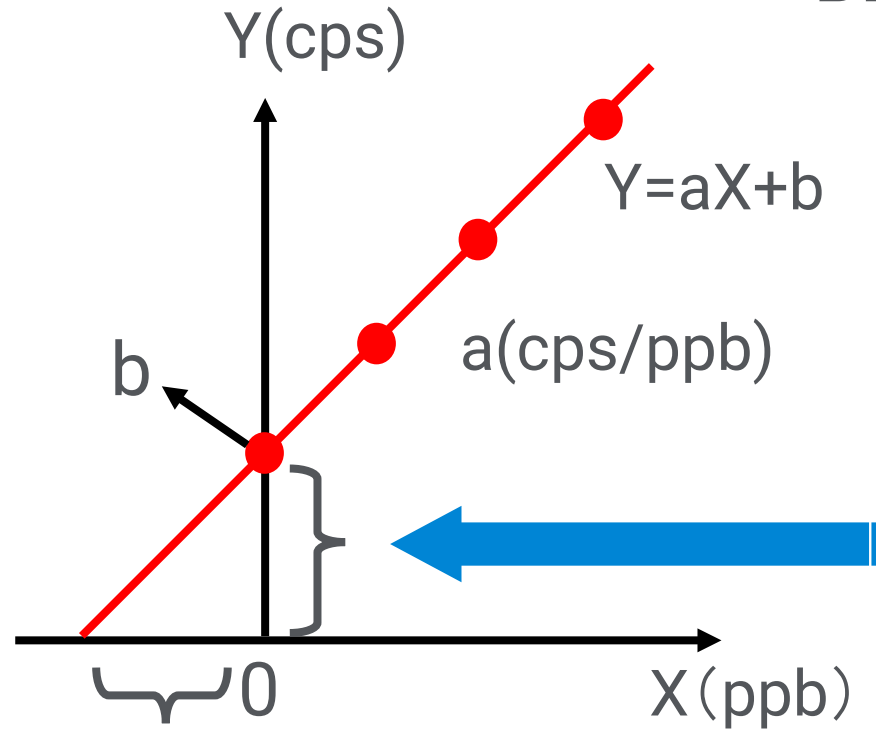
他に何か検証したことはないか？

問い合わせの多いご質問への回答

- 検量線関連
- 内標準リカバリが安定しない
- 繰り返し測定のばらつきが大きい
- BECが下がらない

【重要】検量線とBEC

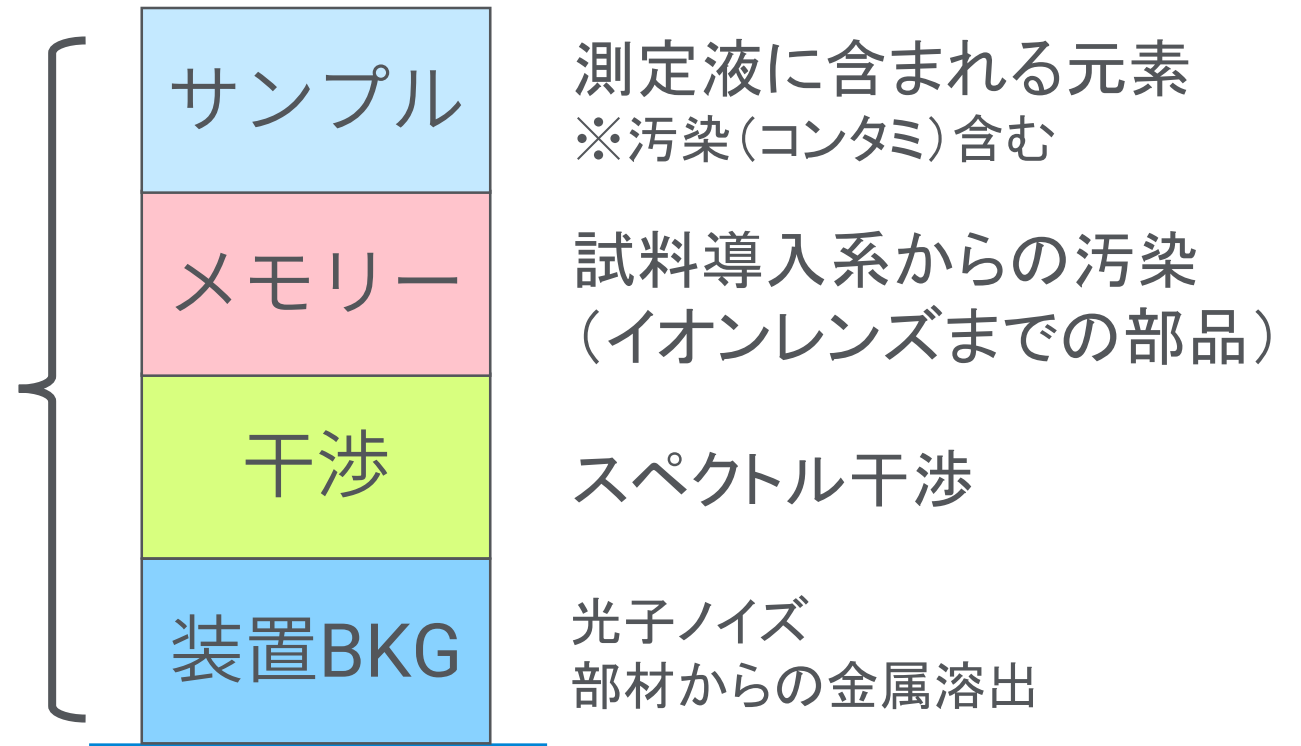
BECは検量線ブランクのCPSの濃度換算値



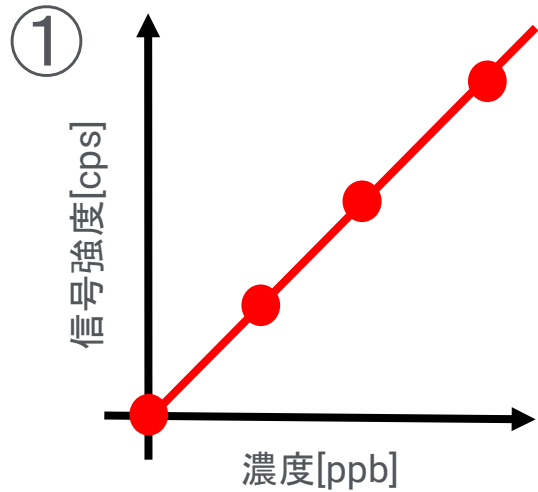
BEC

バックグラウンド相当濃度

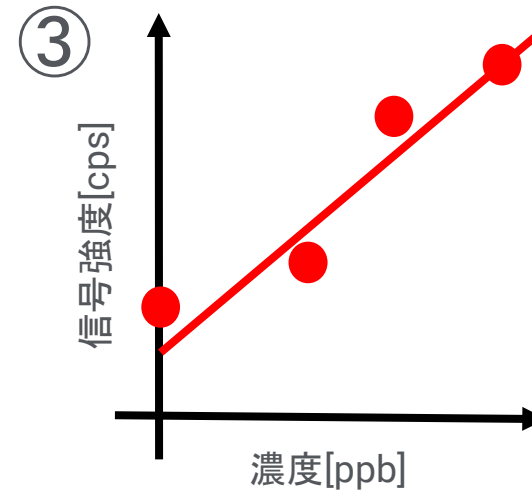
Background Equivalent Concentration



検量線のパターンと考えられる要因

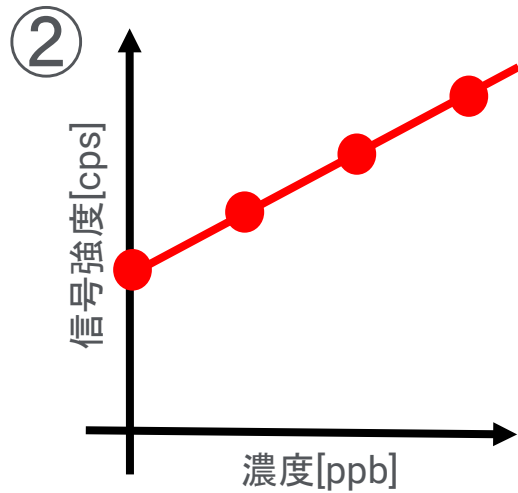


理想的



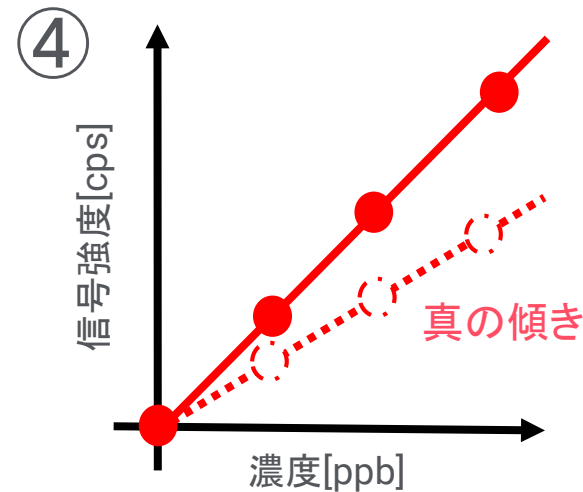
直線性が悪い

ランダムな要因(汚染)
RSDが大きい



BECが高い

汚染、メモリー
スペクトル干渉



見かけ上、理想的で
気づきにくい

スペクトル干渉
($^{44}\text{Ca}^+$ への $^{88}\text{Sr}^{2+}$ など)
ランダムな要因
(チューブからの汚染)

繰り返し3回測定した時のばらつきが大きい

要因	状況	対策
CPSが少ない	検出されているカウントが少ない	目的元素の積分時間を長めに設定
安定待ち時間不足	信号が安定する前にデータ取込が始まっている（1回目が外れ値となる）	サンプル置換やチューン移行の安定待ち時間を長めに設定
メモリーを検出	元素が試料導入部に残っている 通液により元素が溶出	洗浄プログラムの検討（液性、時間） 測定試料の希釈倍率を上げる
チューブに 気泡が混入	ペリポンプチューブに気泡が入ると スパイク信号が検出される	ペリポンプチューブの締め付け具合調整 ペリポンプチューブの交換
粒子成分を検出	パーティクルが検出されるとスパイク 信号を与える	フィルターによる粒子除去 積分時間を長めにしてデータを平均化

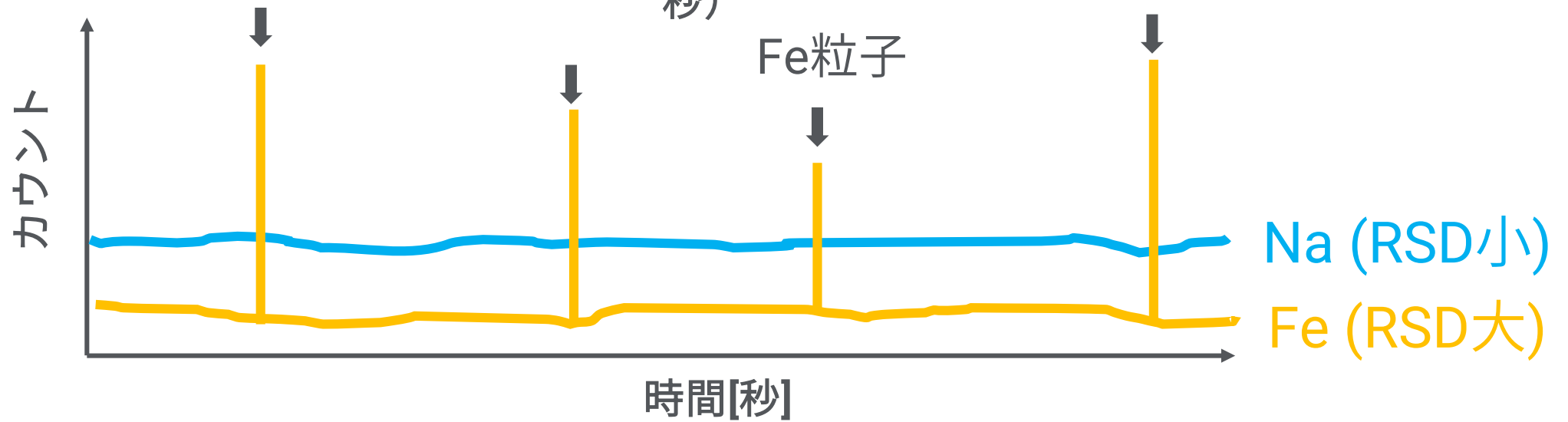
ケーススタディ：パーティクルの影響

背景：有機溶媒系でNa, Feの定量分析をしている

Feのみ繰り返し再現性が悪い

装置：Agilent 7900 ICP-MS #200 (Micro Flow Nebulizer 負圧吸引)

有機溶媒を噴霧した時の ^{23}Na , ^{56}Fe のシグナルモニター (積分時間0.01~0.1秒)



検量線のBECが高いとき

汚染の部位	状況	特徴や診断方法（例）
イオンレンズ スキマーコーン サンプリングコーン	プラズマの熱で汚染している元素が溶出	超純水を噴霧してもCPSが大きい* CoolやWarmプラズマでBECが下がる**
トーチ	プラズマの熱でメモリーが溶出 通液した時に接液部から汚染	超純水と酸ブランクとでCPSが異なる CoolやWarmプラズマでBECが下がる
コネクタ管 スプレーチャンバー エンドキャップ ネブライザー	通液した時に接液部から汚染	超純水と酸ブランクとでCPSが異なる （一般に、超純水の方がCPSが小さい） CoolやWarmプラズマでもBECが高い
サンプルチューブ ペリポンプチューブ	通液した時に接液部から汚染	液性によって溶出の程度が異なる 新品に交換して洗浄した後にBECが下がる （ペリポンプチューブからの汚染に注意）
測定溶液	容器に接液した時に測定溶液が汚染	汚染の少ない溶液を準備

*特定の酸を導入した時のみ元素が溶出する場合があります。メモリーしている元素に応じて診断・洗浄方法を変更するのが望ましい。

**例外はありますが、一般に、Cool, Warmプラズマはマトリクス濃度が低い試料でのみ使用可能です。

ケーススタディ：Sbのメモリーはどこ？

背景：普段は硝酸系で定量分析している（SbのBECは1ppt未満）

今日はHCl系でSbの定量分析。SbのBECが200pptと高い。

SbのBECを下げるにはどうすれば良いのか・・・。目標BECは10ppt未満

装置：Agilent 7900 ICP-MS #200（MFN 負圧吸引）

各溶液を噴霧した時の¹²¹SbのCPSの濃度換算値[ppt]

測定溶液	1.最初の状態	2.石英部品を塩酸で加温洗浄	3.希塩酸を数時間噴霧
超純水	<1	<1	<1
1%HNO ₃	<1	<1	<1
3.6%HCl	200	20	<10
考察	インターフェースより手前側を疑う ⇒石英ガラス部品を洗浄	接液部分を疑う ⇒塩酸でMFNを洗浄	目標BECを満足



※メモリーの箇所、メモリーしている元素や汚染の程度により、診断・洗浄方法や手順を変更するのが望ましいです。

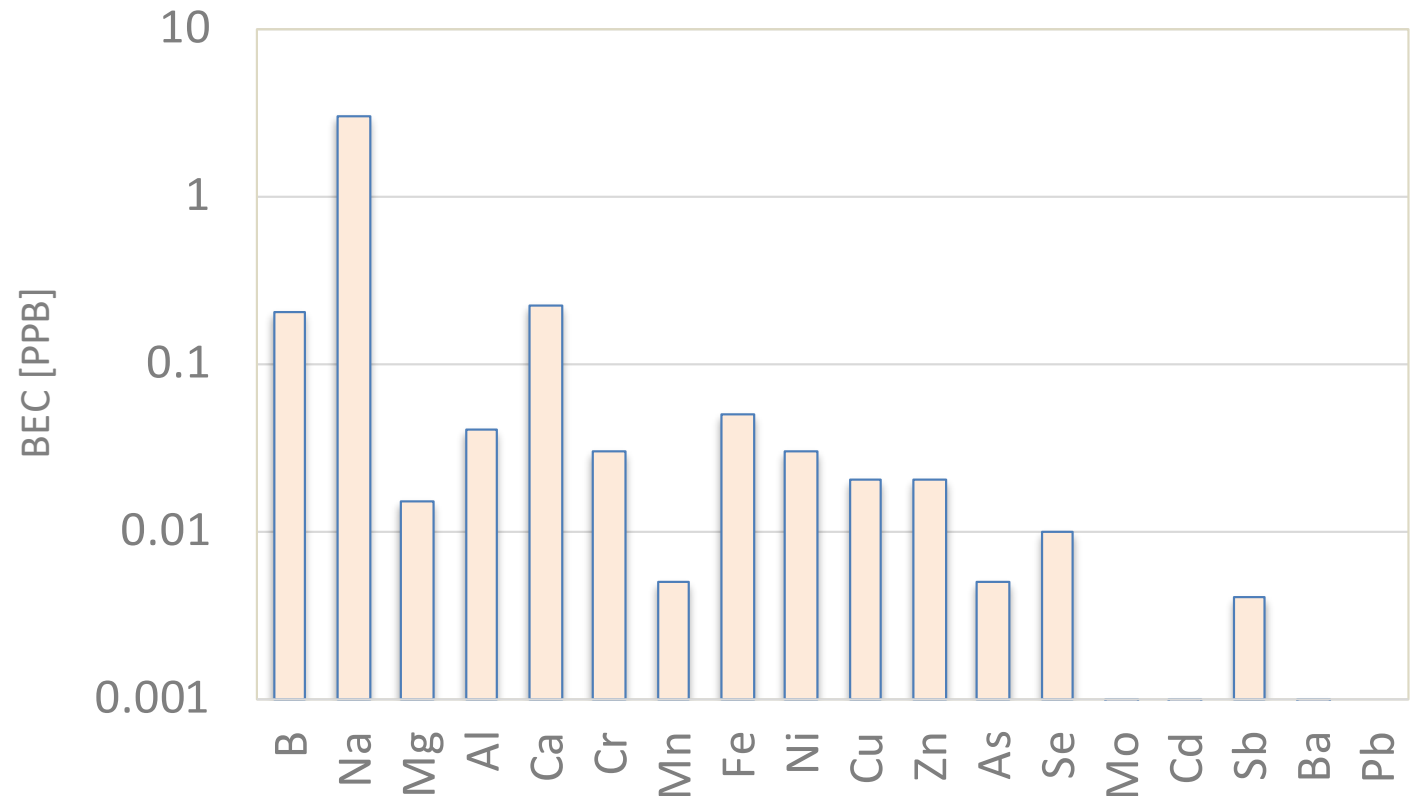
検量線のBECの例 (Agilent 7800 ICP-MS)

装置：Agilent 7800 ICP-MS 標準仕様

主な測定試料：環境サンプル（上水、海水、土壌、排水など）

液性：1% HNO_3 +0.5% HCl

Tuning：低マトリクス条件



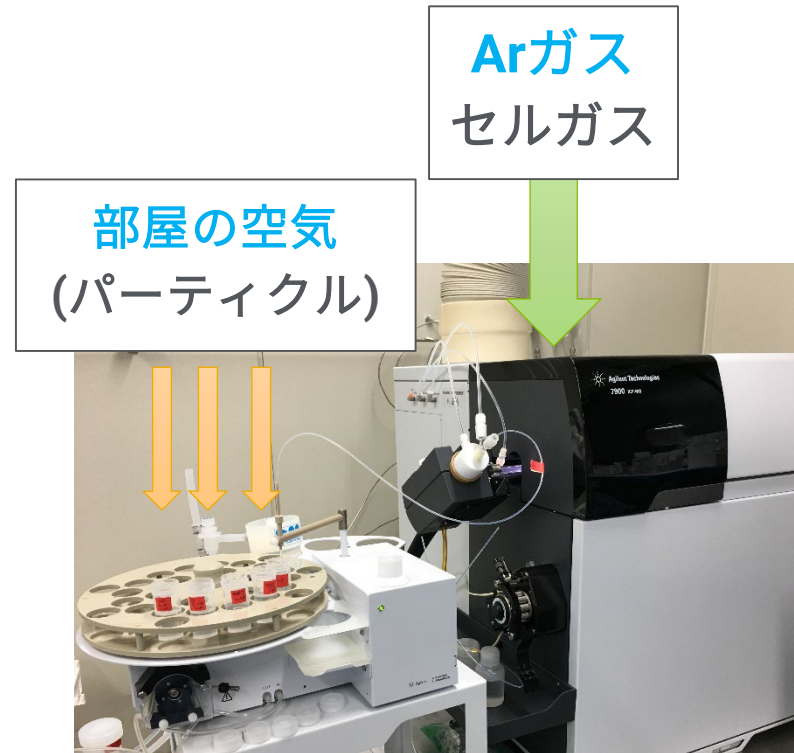
微量元素分析における汚染の実際

元素が汚染するポイント

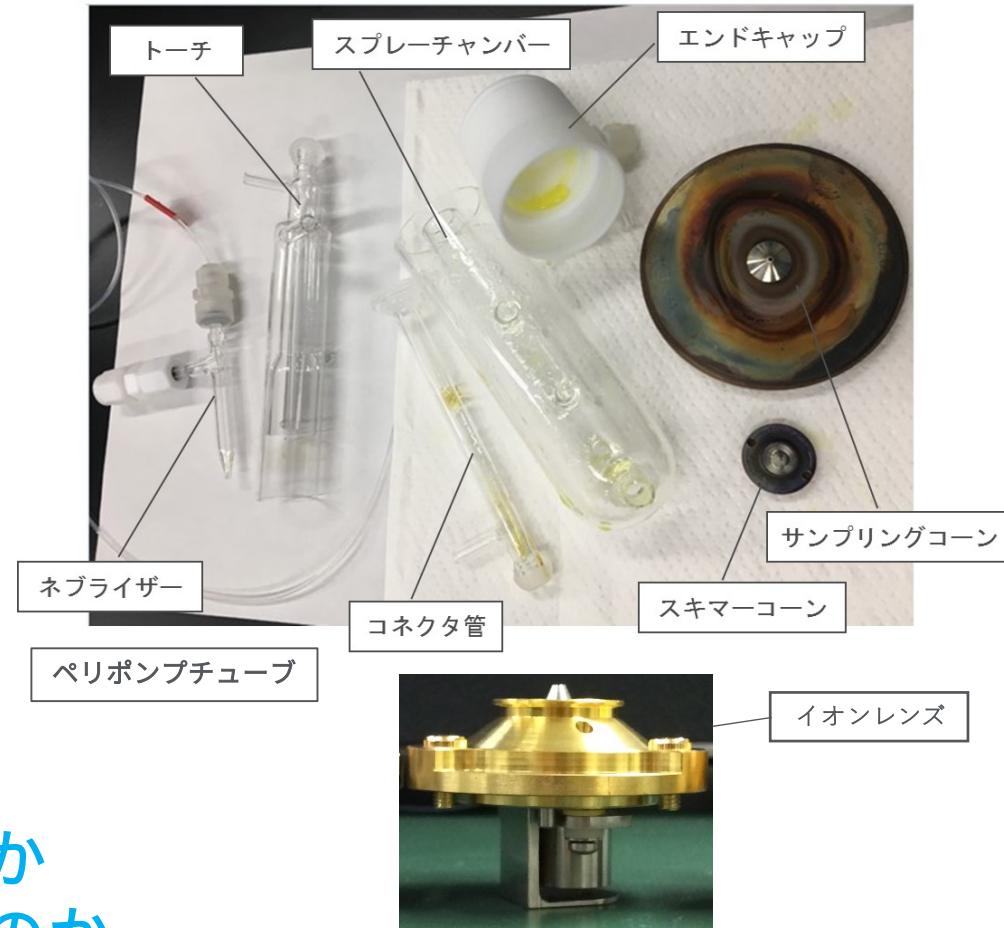
① 試料調製過程

超純水
酸試薬
有機溶媒
標準液
樹脂容器/測定容器
ピペットのチップ
保護手袋
クリーンワイプ

② 試料調製・測定環境



③ 試料導入系



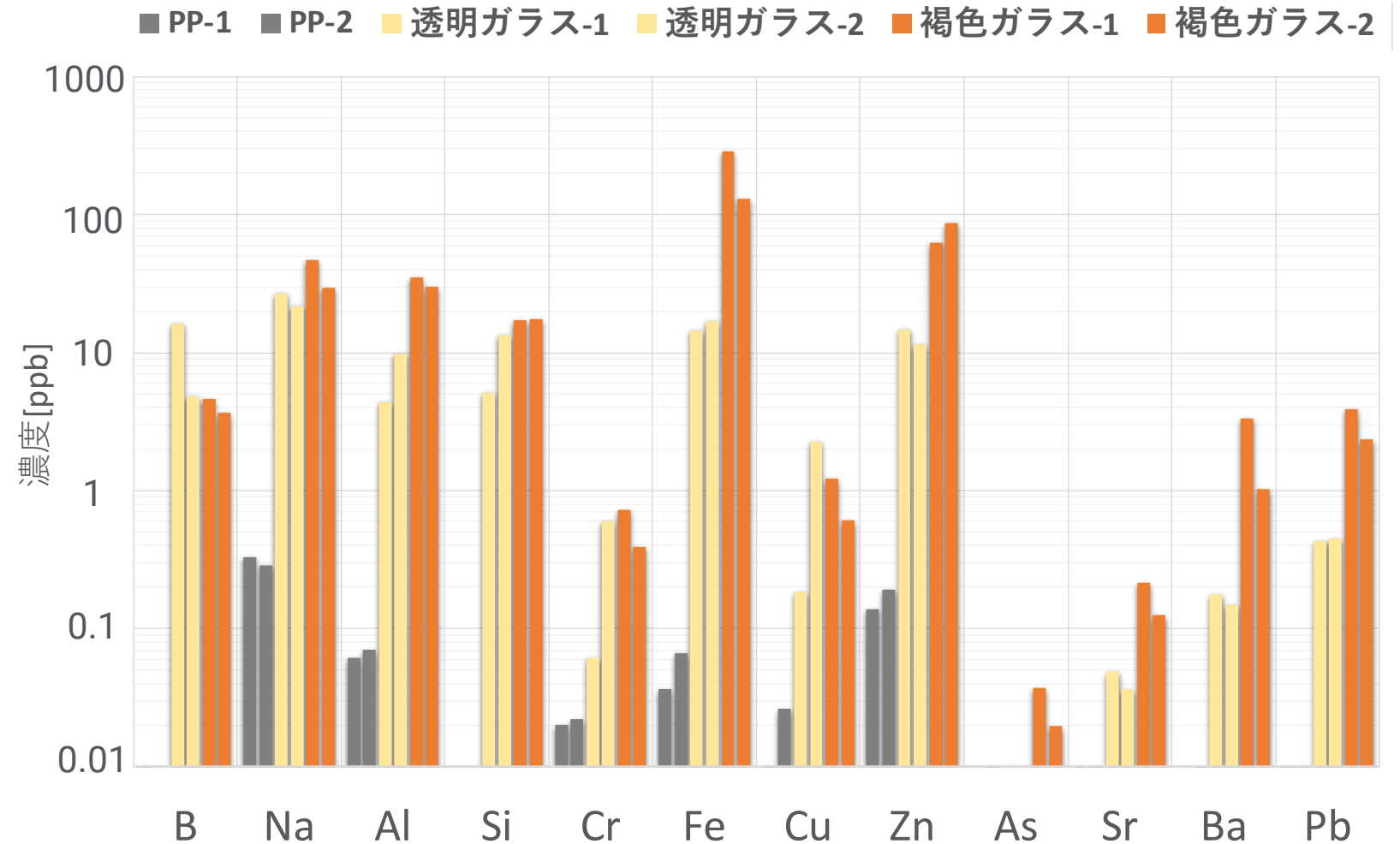
汚染の程度は測定濃度に対して十分に低いか
元素の汚染が何からどの程度影響しているのか

ガラス容器からの汚染



履歴不明のメスフラスコ

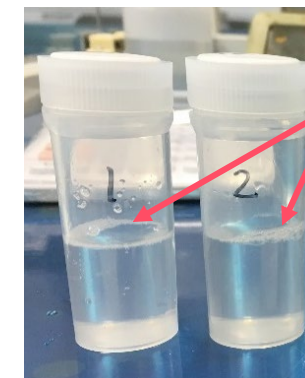
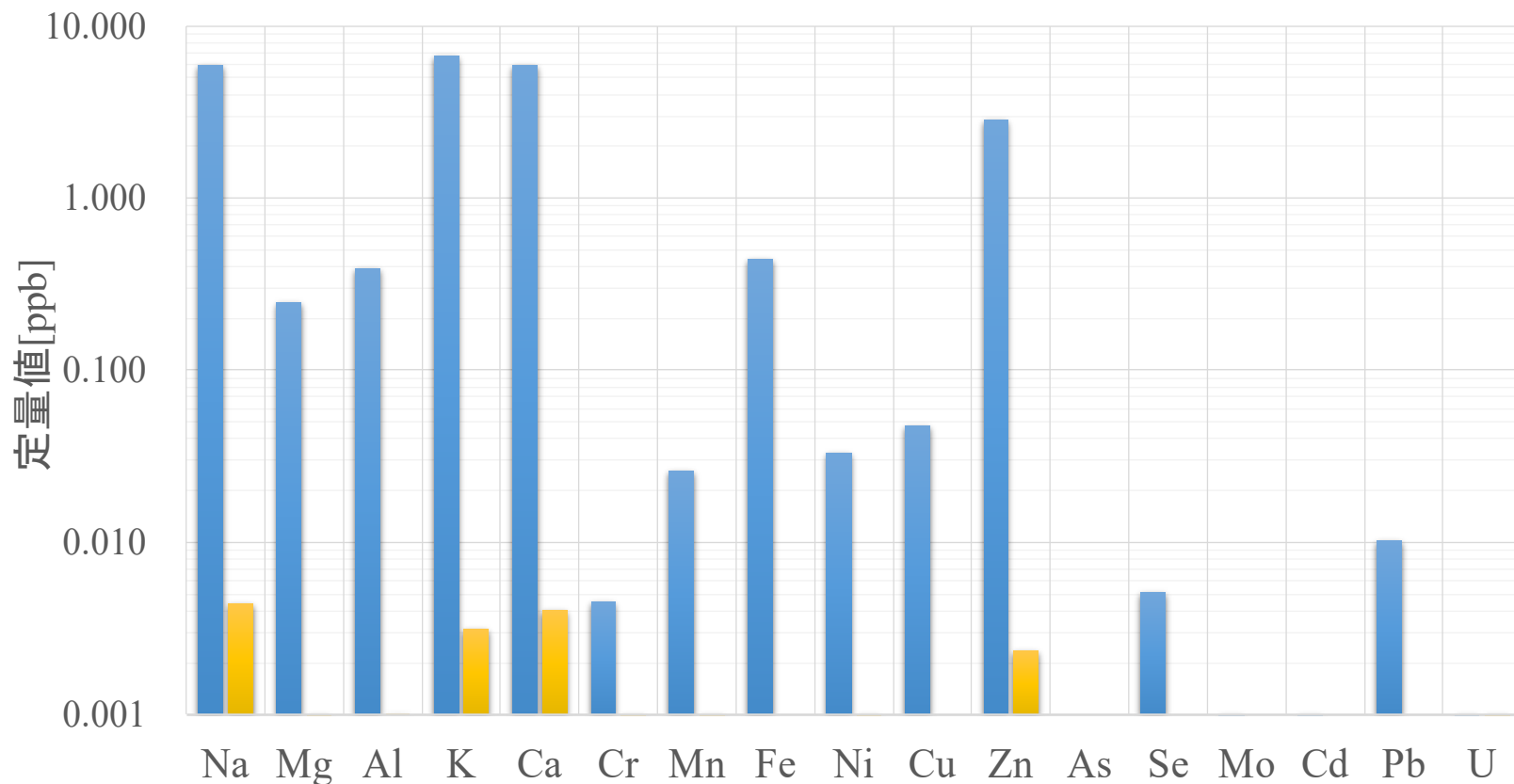
- ①dil.高純度中性洗剤で洗浄
- ②1% HNO_3 で洗浄
- ③UPWで洗浄
- ④1% HNO_3 を標線まで入れて24時間後に定量



樹脂容器からの汚染

新品のポリプロピレン(PP)製容器の洗浄前後の金属溶出

■ PP容器-未洗浄 ■ PP容器-洗浄後



泡立ち
(有機物汚れ)

新品PP製容器

洗浄方法 (例)

- 超純水を加えて超音波10分以上
- 超純水で漱ぎ洗い
- 希硝酸の酸槽に半日浸漬
- 使用前に超純水で漱ぎ洗い

(Point)

容器は事前に洗浄してから使用
洗浄方法や容器材質は試料の液性
や定量分析の濃度に応じて異なる

測定容器（PP製）の洗浄方法の例

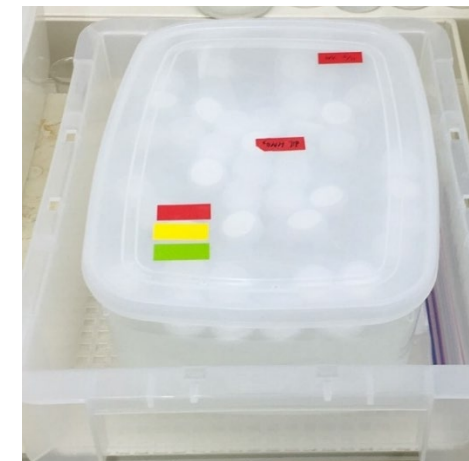
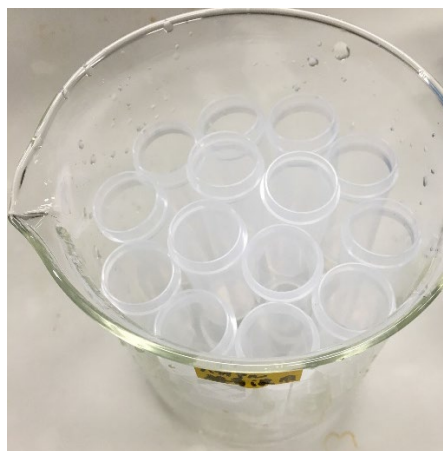
有機溶媒や有機アルカリ,界面活性剤による有機物の汚れを洗浄

希硝酸に半日以上浸漬
使用前に超純水で洗浄

容器をビーカーに入れる

超純水を加える

超音波洗浄10分以上



サンプリングコーンなどを超音波洗浄したビーカーを十分に洗浄しないまま使用してしまうと, 測定容器にNiやCuが汚染する場合があります

5分後に超純水を入れ替え

測定試料が塩酸の場合は希塩酸に浸漬する洗浄法を勧めます

測定環境由来のメタル汚染 その1

測定装置：7900s

測定環境：一般的な実験室

清浄度：

Class 8 (ISO 14644規格)

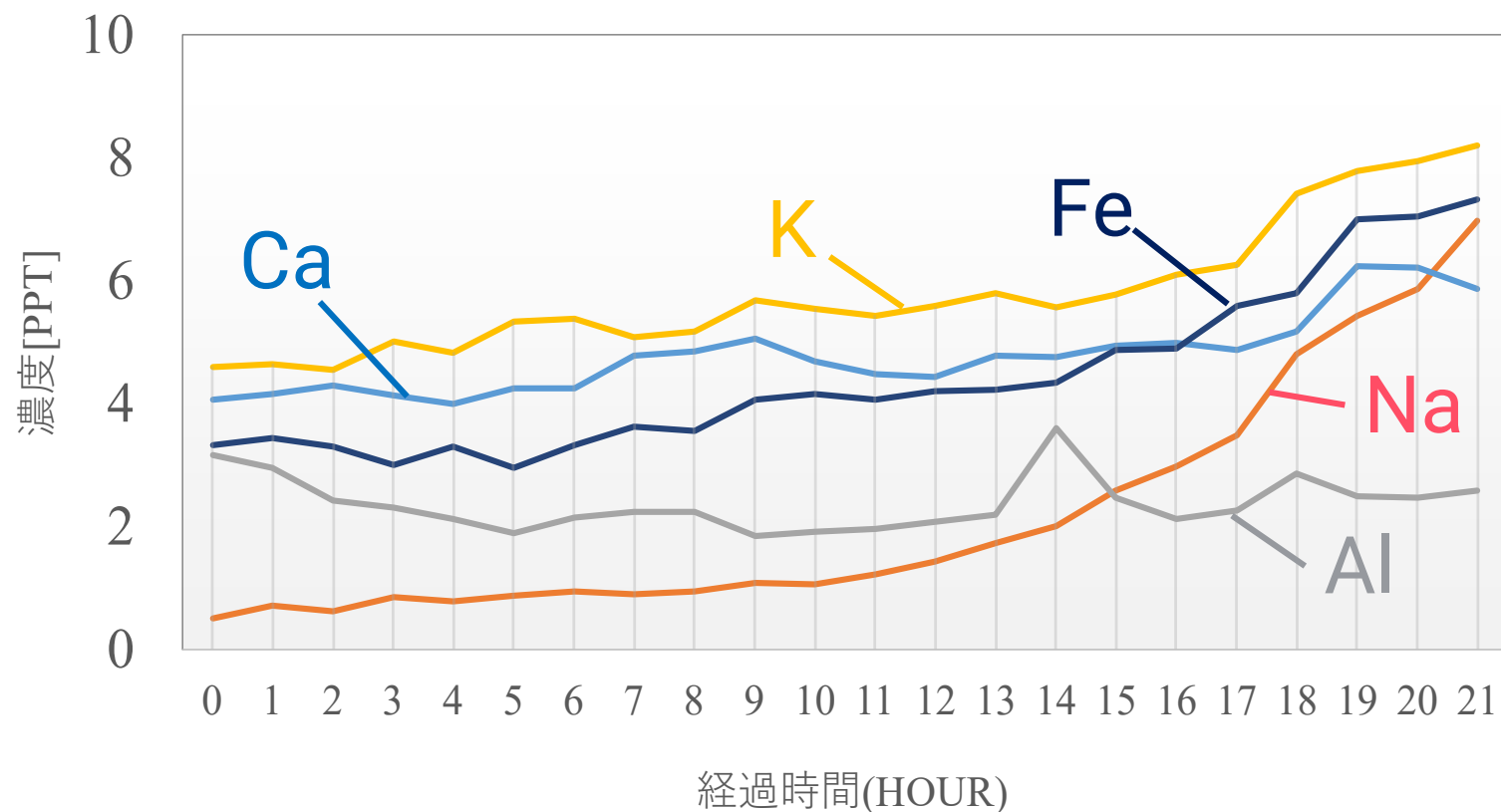
クラス100,000 (米国規格)

評価方法

オートサンプラーに静置した
1% HNO_3 を20時間連続測定

濃度は装置BKGなどを含む値

一般的な実験室における金属汚染 (20時間)



測定環境由来のメタル汚染 その2

測定装置：7900s

測定環境：クリーンルーム

清浄度：

Class 5 (ISO 14644規格)

クラス100 (米国規格)

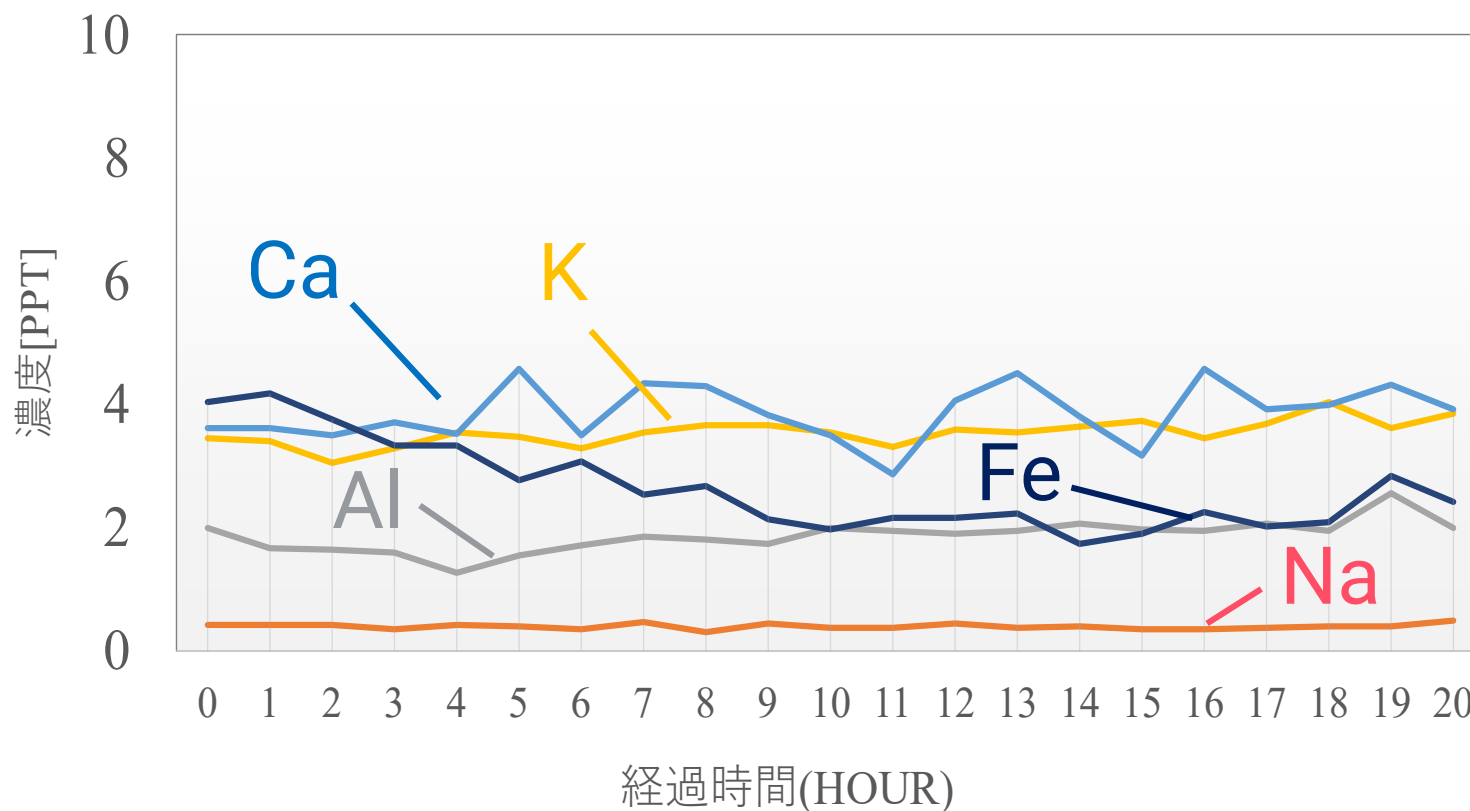
評価方法

オートサンプラーに静置した
1% HNO_3 を20時間連続測定

濃度は装置BKGなどを含む値

※Feは導入系からの汚染が減少中

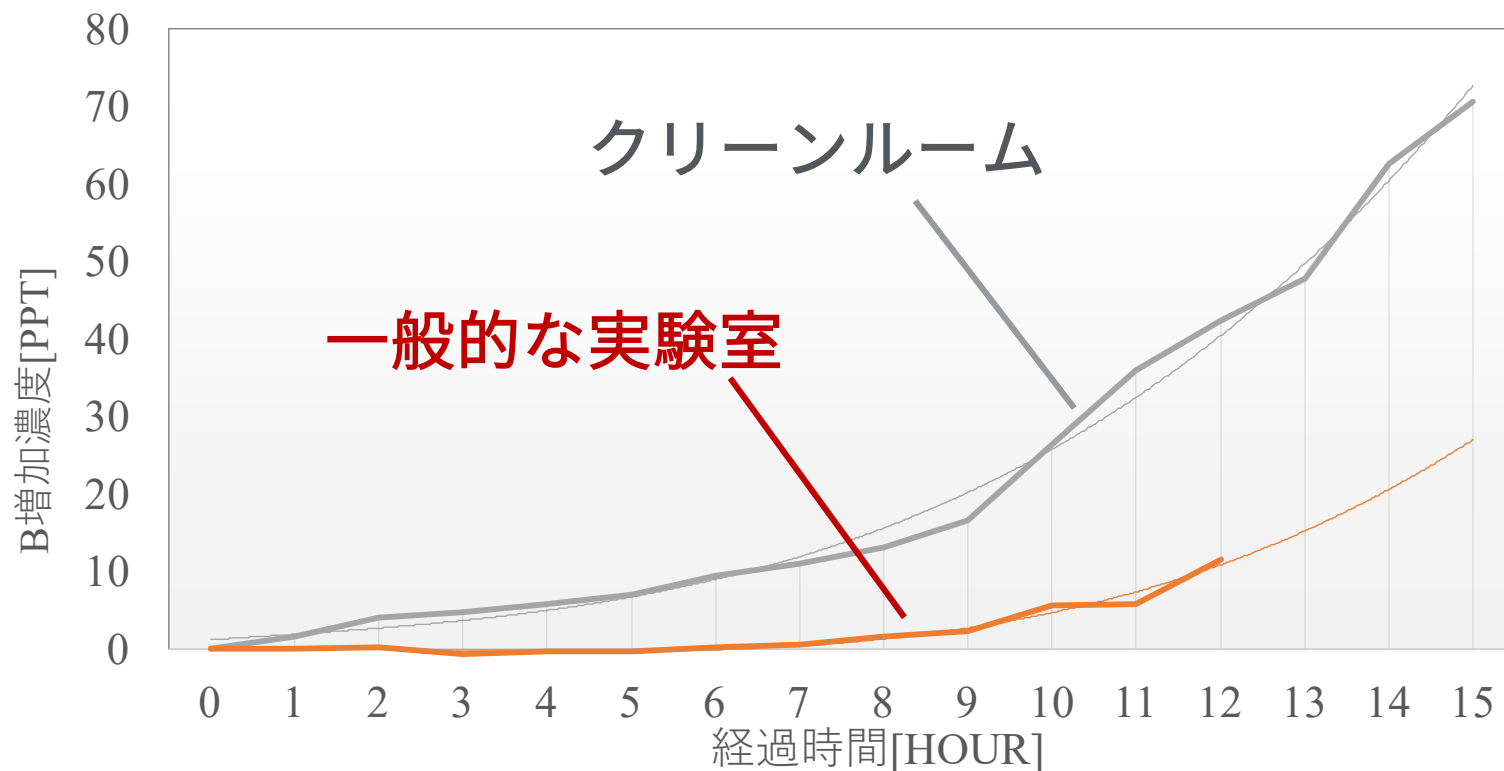
クリーンルームにおける金属汚染 (20時間)



測定環境由来のホウ素汚染

クリーンルームでガラス製フィルタが使用されている場合、ホウ素汚染の影響が大きくなる場合がある

B汚染量比較 一般的な実験室vs.クリーンルーム



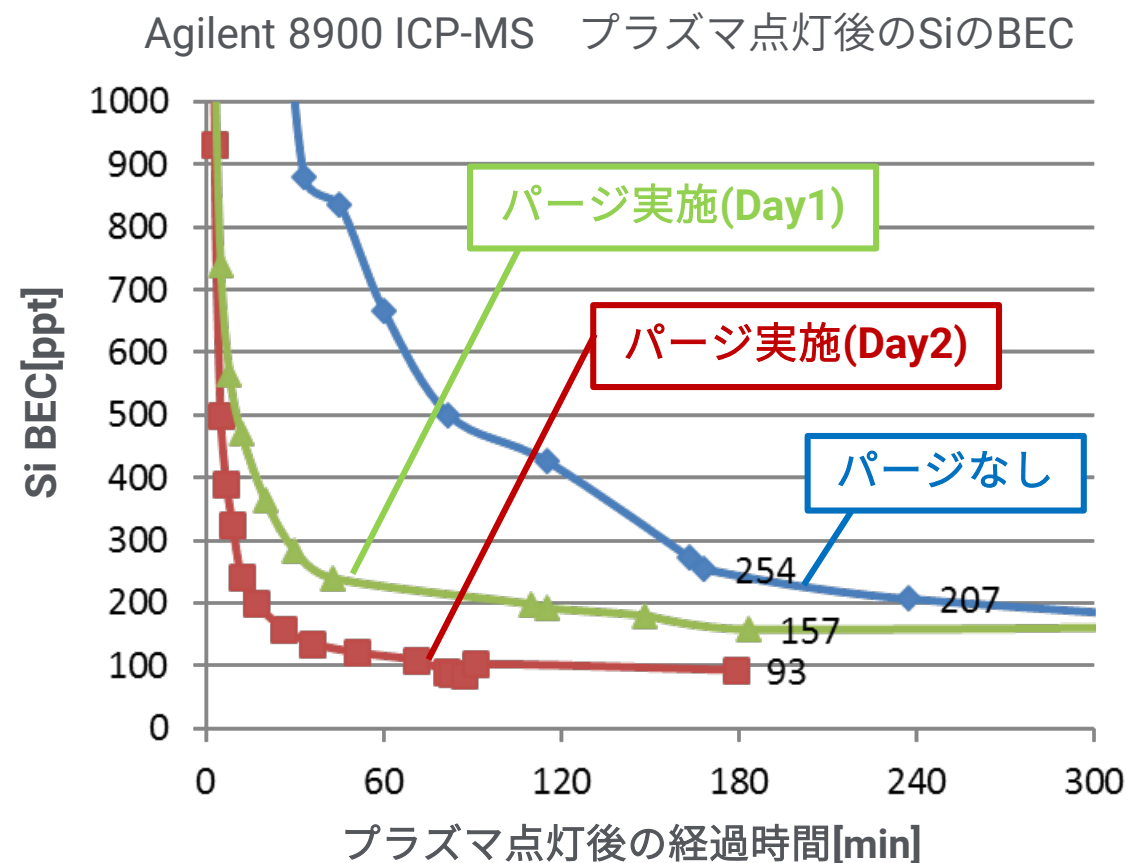
Si, SのBECが高い（ガス配管からの汚染）

「超微量分析の場合, 清潔なガスレギュレータ（全金属製）とEPグレードのステンレス配管, 純度99.999%以上のアルゴン」を推奨 ※8900据付前要領書より

プラズマ点灯後, Si, SのBKGは減少傾向
Arガスパーズすると改善

(実際にあった事例)

- Arガス配管からのSi, S汚染
- 測定容器からのSi汚染
- 超純水からのSi汚染



装置管理のポイント



スタートアップによる装置校正
パフォーマンスレポートによる基本性能確認
実際の測定条件における性能確認
メンテナンス

スタートアップによる装置の基本校正

スタートアップ	
キューに追加	カスタム設
ハードウェア設定	オン
タッチ軸	<input checked="" type="checkbox"/>
EM	<input type="checkbox"/>
プラズマ補正	<input checked="" type="checkbox"/>
標準レンズチューン	<input checked="" type="checkbox"/>
分解能/マス軸	<input checked="" type="checkbox"/>
パフォーマンスレポート	<input checked="" type="checkbox"/>
フルスペクトル	<input type="checkbox"/>
P/Aファクタ	<input type="checkbox"/>

トーチ位置のXY軸を自動調整

検出器にかける電圧を自動調整（月1回を目安）

プラズマ条件の最適化（Xレンズのみ実施）

イオンレンズに関して基本的な性能状態に自動調整

分解能とマス軸を自動調整
（分解能-10%幅：0.65~0.80, マス軸：M±0.10）

パフォーマンス測定を行い, レポートデータ採取

全質量数のスペクトル測定（普段は使用しなくてもよい）

検出器のパルスとアナログの係数調整
（一般にはバッチ内の設定でP/Aファクタ調整に)

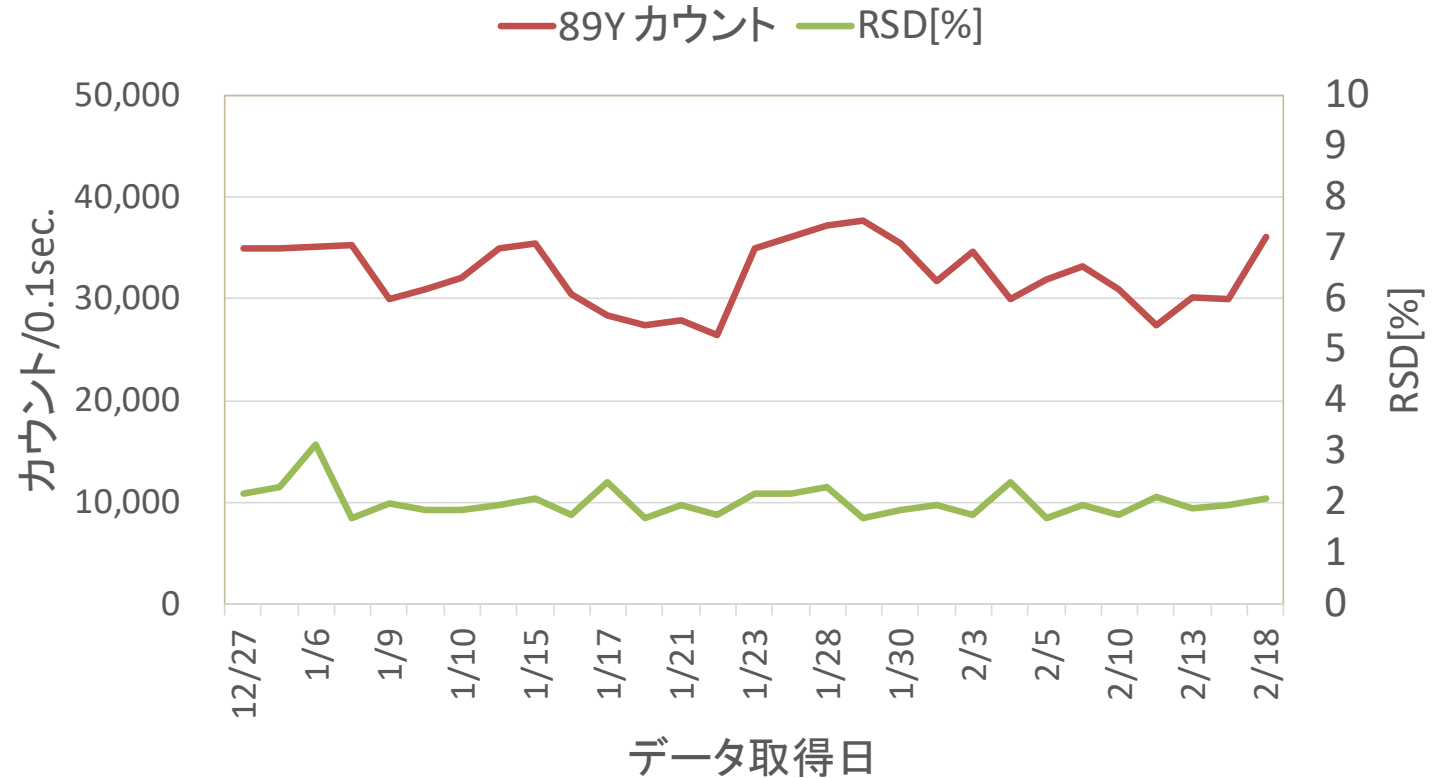
パフォーマンスレポートによる基本性能確認

基本性能と傾向を確認

- 感度とRSD[%]
- 酸化物生成比
- 二価イオン生成比
- バックグラウンド
- マス軸, 分解能

上記の性能は機種や装置仕様,
試料導入系により異なります

パフォーマンスレポート集計 (Agilent 7900 ICP-MS_Xレンズ仕様)



※測定サンプルに応じて試料導入系を適宜
変更・洗浄する運用をした時の結果です。

実際の測定条件における性能確認

使用条件における感度, 酸化物生成比, 二価イオン生成比を確認

ヒント-H₂モードの二価イオン生成比の目安は, No Gasの1/2以下程度

-Heモードの酸化物生成比の目安は, No Gasの1/2以下程度

Agilent 7900 ICP-MS_Xレンズ仕様 プラズマ条件：低マトリクス チューニングレポート結果

チューン	感度 ⁷ Li [カウント/0.1sec]	感度 ⁵⁹ Co [カウント/0.1sec]	感度 ⁸⁹ Y [カウント/0.1sec]	感度 ²⁰⁵ Tl [カウント/0.1sec]	酸化物生成比[%] ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺	二価イオン生成比 [%] ¹⁴⁰ Ce ²⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺
No Gas	6,000	-	32,000	28,000	1.1	0.9
H ₂	-	2,400	25,000	32,000	1.1	0.3
He	-	5,700	5600	20,000	0.4	0.9
HEHe	-	3,000	4,400	12,000	0.5	0.9

※性能に関する基準値は, 機種, 仕様, 試料導入系の種類, カスタムチューンの有無, 装置の運用方法, などの状況により異なります。

メンテナンスのタイミング

- 感度が低下してきた
- BECが高い
- 信号のばらつきが大きくなってきた
- 部品の消耗時期が近付いてきた

注意

- メンテナンスの仕方によってはBECが上がる場合があります
(例：Ni製サンプリングコーンを超純水で超音波洗浄した後、そのままビーカー内で1日放置)
- 試料が接液する新品の導入系は初期洗浄が必要
(例：ペリポンプチューブからZnの溶出)

FAQ

調べたい情報	情報の場所・問い合わせ先
ICP-MSの基本原理	e-Familiarization disk（装置に付属するDVD）内の動画
ソフトウェアの基本操作方法	e-Familiarization disk（装置に付属するDVD）内の動画
一般的なメンテナンス項目と周期	ハードウェアメンテナンスマニュアル
メンテナンス方法	メンテナンスDVD内の動画
ICP-MSのパラメータの説明	ソフトウェア内のヘルプ
キーワードの意味	ソフトウェア内のヘルプ

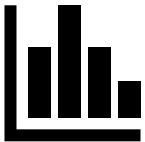
まとめ



よくある問い合わせ内容とその回答



あらゆる箇所から元素は汚染（容器からの汚染には要注意）



装置の基本性能を確認する習慣



お困りの際はご相談ください

事前アンケートのお問い合わせ内容

お問い合わせ内容	回答
メンテナンス（特にコーンやネブライザなど）	実際のメンテナンス方法のハンドリングは付属のメンテナンスビデオを参照ください メンテナンスする方法や頻度は汚れの程度や元素の種類によって異なる場合があります
メソッドの組み方、定量分析後に全く一から解析する方法(現在は元々あるメソッドを使用している)。また、河川水や土壌などのサンプルを分析する際のポイントも教えてほしい(例えば前処理など)。現在は水道水など比較的夾雑が少ない試料を分析しています。これまでLCMSやGCMSの使用経験はありますが、ICP-MSは今年4月から初めて使用しております。	ICP-MSでは前処理における汚染の影響を小さくすることが求められます。ガラス器具の使用は推奨されません。空試験により汚染の程度を確認されることをお勧めします。前処理による元素の損失などがいないかを確認したい場合は添加回収試験を行います。
7700x ICP-MSを使用中です。ICP-MSに導入するサンプルのろ過は、通常はメンブランフィルタを使用しているのですが、5Cのろ紙でも問題ないでしょうか？	5Cのろ紙で不溶成分を除去できていれば使用すること自体に問題はありませんが、大なり小なり元素が汚染しますので、空試験の分析値を確認してからご判断いただくのが良いと思います。

チャットによる問い合わせへの回答 (5~10分)

Q&A

