

新川電機メンテナンスセミナー

ICP-MSの基礎とメンテナンス

アジレント・テクノロジー株式会社
テクニカルソリューション本部
尾形 洋昭

本日の内容

- ICP-MSの基本原理と装置構成
- 最適なICP-MSの装置と導入系の選択
- メモリーについて
- 装置の日常点検とメンテナンス

元素分析

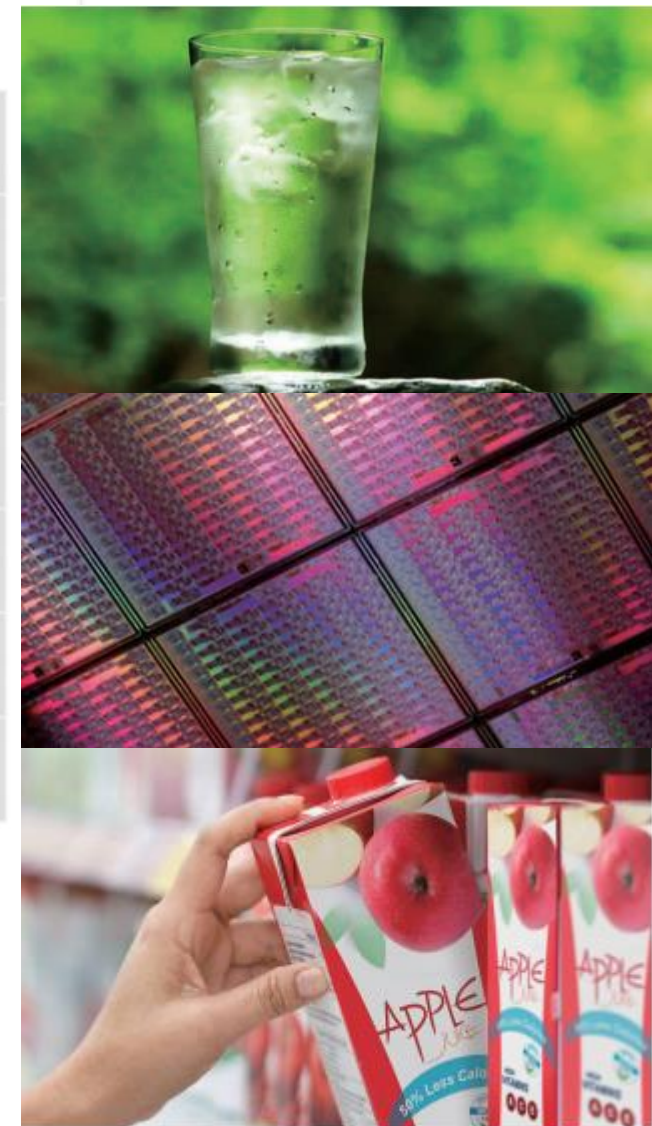
元素分析

試料中に含有する元素の組成や濃度を求める手法

元素分析の導入事例

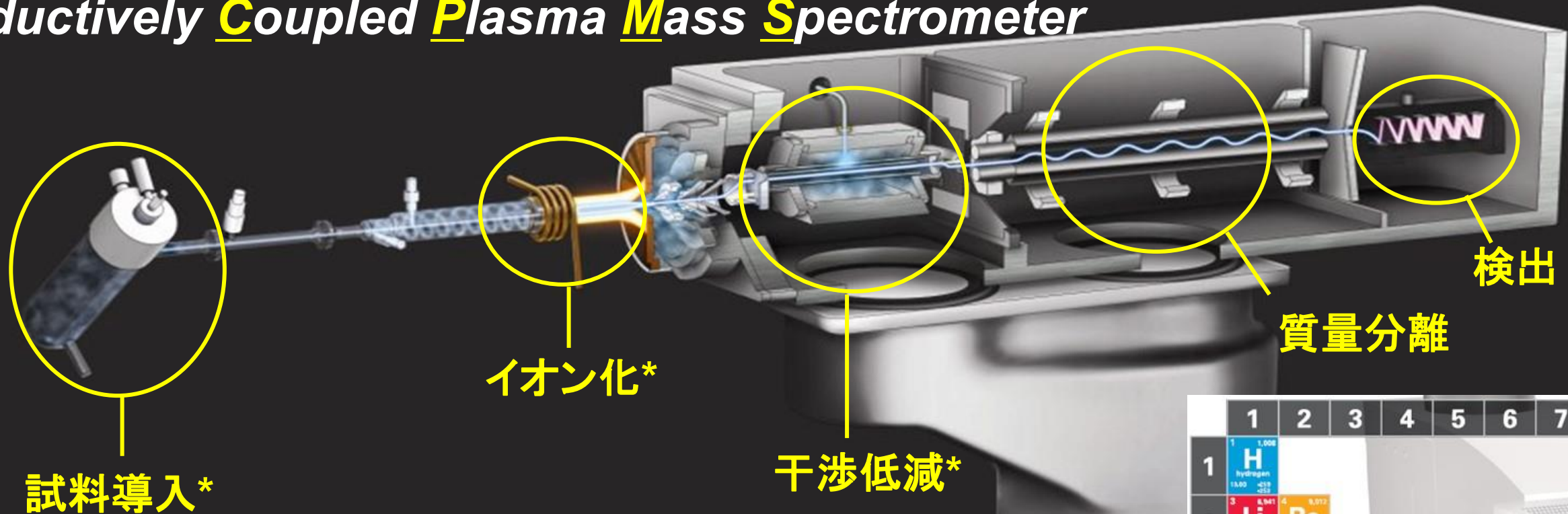
- ・ 環境：水道水分析、環境分析
- ・ 材料：化学品、半導体、電子材料、金属の分析
- ・ 食品：食品中の有害元素分析、産地判別
- ・ 放射性元素：同位体比分析
- ・ アカデミア：多くの文献にて採用
- ・ 製薬：製剤中の有害元素

ICP-MSや高感度・迅速な分析手法として
広い業界、アプリケーションで多くの実績



ICP-MSとは

誘導結合プラズマ質量分析装置
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer



質量数 → 元素
信号強度 → 濃度

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1, 008 H hydrogen							
2	3, 041 Li lithium	4, 012 Be beryllium						
3	11, 22, 99 Na sodium	12, 24, 31 Mg magnesium						
4	19, 39, 10 K potassium	20, 40, 38 Ca calcium	21, 44, 96 Sc scandium	22, 47, 87 Ti titanium	23, 50, 94 V vanadium	24, 52, 96 Cr chromium	25, 54, 94 Mn manganese	26, 55, 85 Fe iron
5	37, 85, 47 Rb rubidium	38, 87, 82 Sr strontium	39, 88, 91 Y yttrium	40, 91, 22 Zr zirconium	41, 92, 91 Nb niobium	42, 95, 96 Mo molybdenum	43, 98, 93 Tc technetium	44, 101, 1 Ru ruthenium

質量数とは

Relative Isotopic Abundance Table

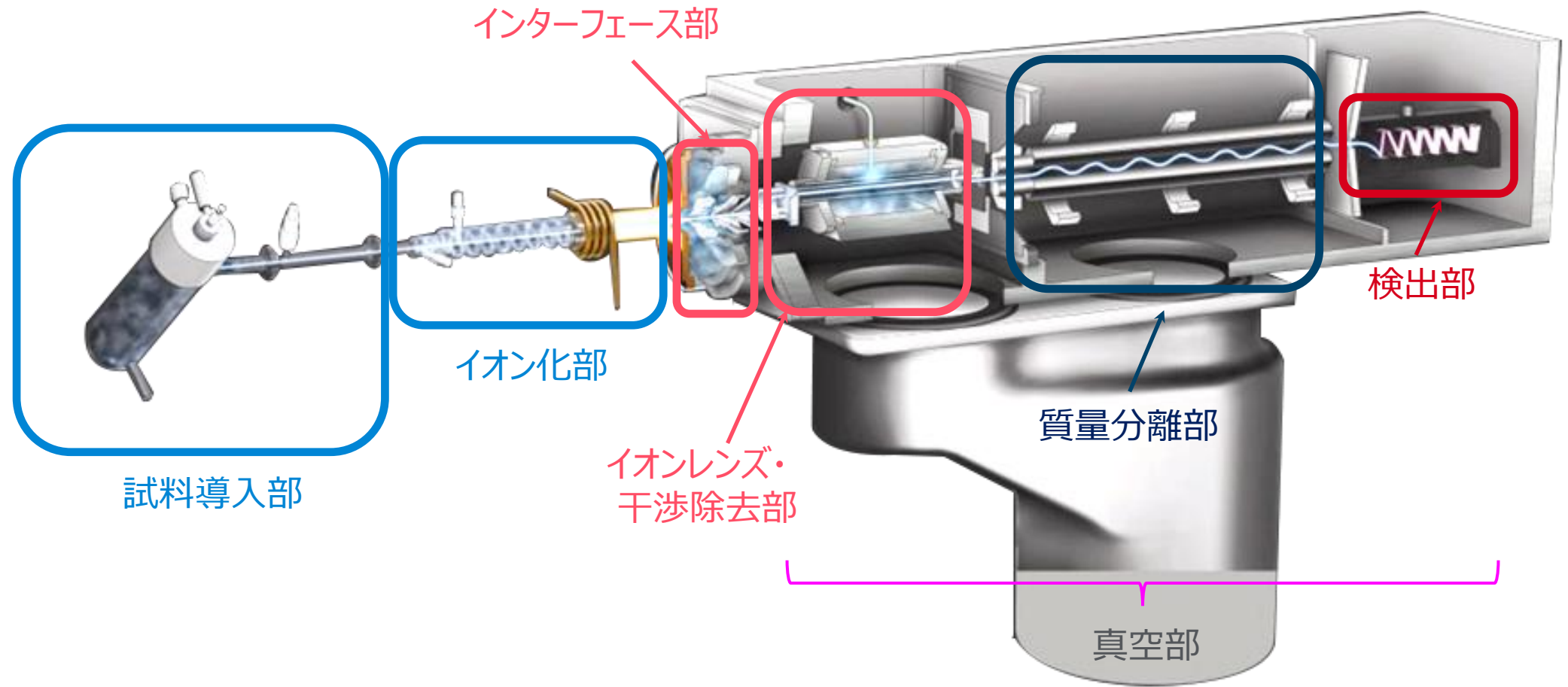
(unit: %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
H	99.99	0.01														
He			100													
Li						7.59	92.41									
Be										100						
B									19.9	80.1						
C											96.93	1.07				
N													99.64	0.36		
O																99.76
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
O	0.04	0.2														
F		100														
Ne			90.48	0.27	9.25											
Na						100										
Mg							78.99	10.00	11.01							
Al										100						
Si											92.22	4.69	3.09			
P														100		
S															94.99	
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
S	0.75	4.25		0.01	24.24											
Cl			75.76													
Ar				0.34		0.06										
K							93.26	0.01	6.73							
Ca								96.941								
Sc																
Ti													8.25	7.44	73.72	
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
Ti	5.41	5.18														
V		0.25	99.75													
Cr		4.345		83.79	9.50	2.365										
Mn							100									
Fe						5.85		91.75	2.12	0.28						
Co											100					
Ni										68.08		26.22	1.14	3.63		0.93
Cu															69.15	
Zn																48.27
	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Cu	30.85															
Zn		27.98	4.10	19.02		0.63										
Ga					60.11		39.89									
Ge						20.38		27.31	7.76	36.72		7.83				
As											100					
Se										0.89		9.37	7.63	23.77		49.61
Br														50.69		
Kr														0.35	2.29	
	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96
Se		8.73														
Br	49.31															
Kr		11.59	11.50	58.99		17.28										
Rb							27.83	7.00	82.58							
Sr			0.56		72.17	9.86										
Y										100						
Zr											51.45	11.22	17.15		17.38	2.90
Nb													100			
Mo												14.77		9.23	15.90	16.68
Ru																5.54

Yellow cells: recommended mass number for ORS (ORS: Octopole Reaction System)

	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
Mo	9.56	24.19		9.57												
Ru		1.87	12.76	12.60	17.06	31.55			18.62							
Rh							100									
Pd						1.02		11.14	22.33	27.33		26.46		11.72		
Ag												51.84	0.89	48.16		
Cd										1.25				12.49	12.80	24.13
Sn															0.97	
	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128
Cd	12.22	28.73		7.49												
In	4.29		95.71													
Sn		0.66	0.34	14.54	7.68	24.22	8.59	32.58		4.63			5.79			
Sb											57.21		42.79			
Te								0.09		2.55	0.89	4.74	7.07	18.84		31.74
I															100	
Xe													0.09	0.09		1.91
	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
Te		34.08														
Xe	26.40	4.07	21.23	26.91		10.44		8.86								
Cs					100											
Ba			0.11		0.10	2.42	6.59	7.85	11.23	71.70						
La										0.09	99.91					
Ce								0.19		0.25		88.45		11.11		
Pr													100			
Nd														27.2	12.2	23.8
Sm															3.07	
	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
Nd	8.3	17.2			5.7	5.6										
Sm			14.99	11.24	13.82	7.38			26.75		22.75					
Eu							47.81			52.19						
Gd								0.20			2.18	14.80	20.47	15.65	24.84	21.86
Tb															100	
Dy													0.06	0.09		2.33
	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176
Dy	18.89	25.47	24.90	28.26												
Ho					100											
Er		0.14		1.60		33.50	22.87	26.98		14.91						
Tm											100					
Yb									0.13	3.04	14.28	21.83	16.13	31.83		12.76
Lu															97.41	2.59
Hf														0.16		5.26
	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192
Hf	18.60	27.28	13.62	35.08												
Ta				0.01	99.99											
W				0.12		26.50	14.31	30.64		28.43						
Re									0.02				62.60			
Os										1.59	1.96	13.24	16.15	26.26		40.78
Ir															37.3	
Pt														0.014		0.782
	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208
Ir	62.7															
Pt		32.97	33.83	25.24		7.163										
Au					100											
Hg				0.15		9.97	16.87	23.10		13.18	29.86		6.87			
Tl											29.52					
Pb													1.4	70.48	24.1	22.1
	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224
Bi	100															
Th																
U									100							
											0.005	0.720		99.274		

ICP-MSの装置構成



試料導入部

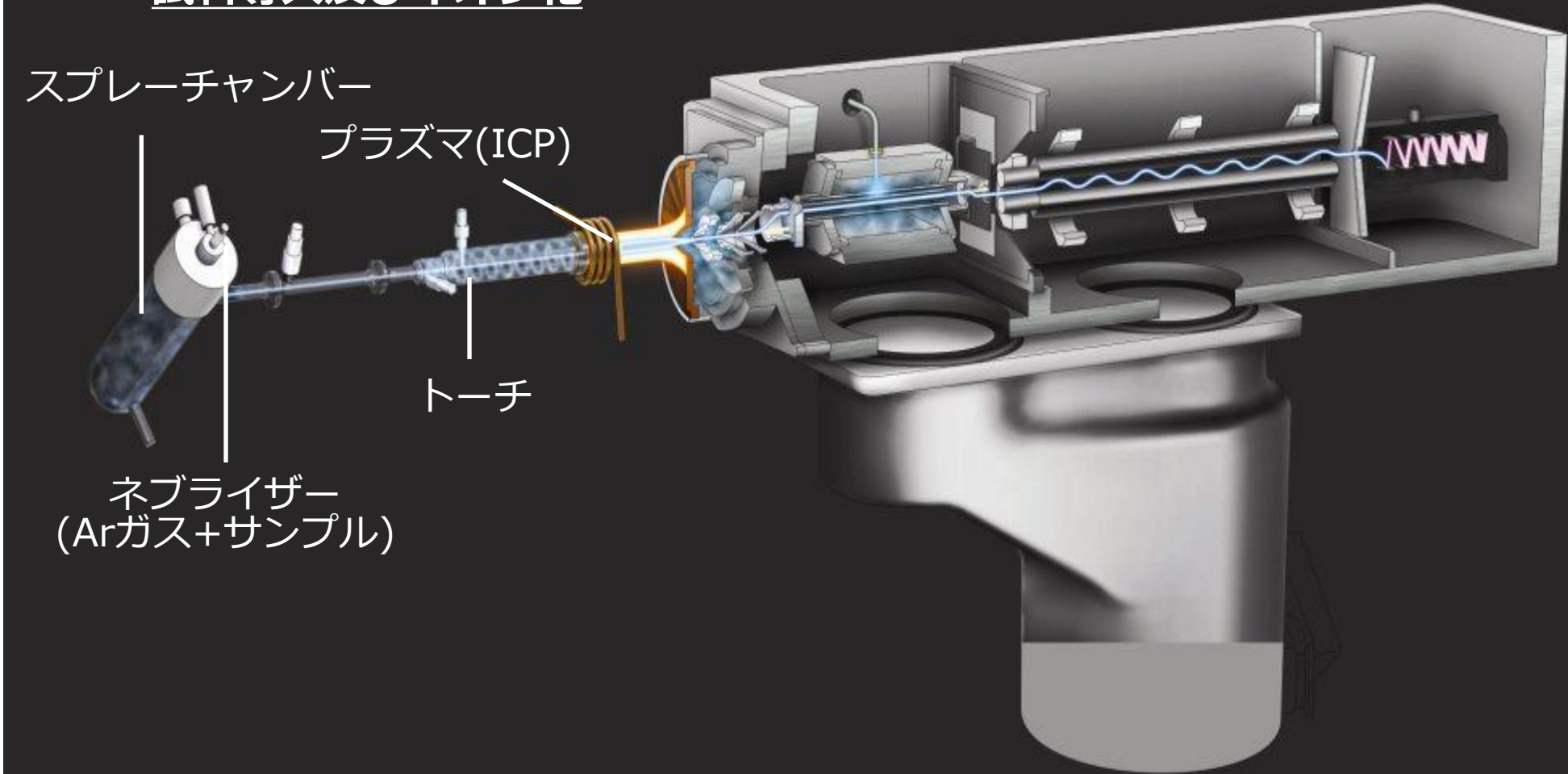
試料導入及びイオン化

スプレーチャンバー

プラズマ(ICP)

トーチ

ネブライザー
(Arガス+サンプル)



試料導入及びイオン化部

■ 試料導入フロー

① サンプル噴霧

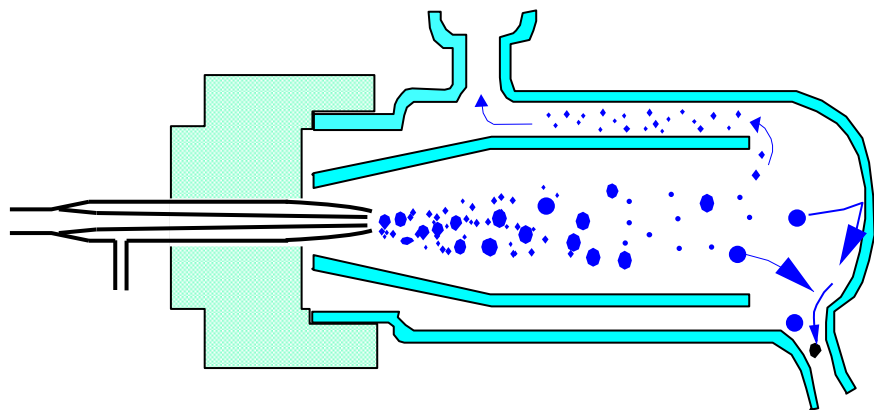
液体試料をエアロゾル化



ネブライザ

② 液滴の粒径選別

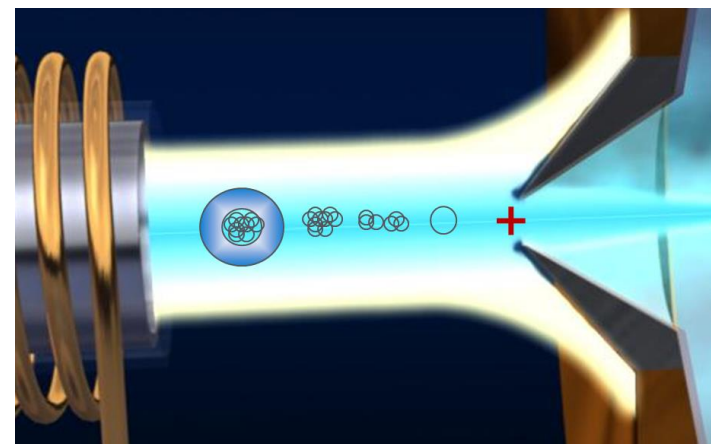
大きい液滴を除去



スプレーチャンバ

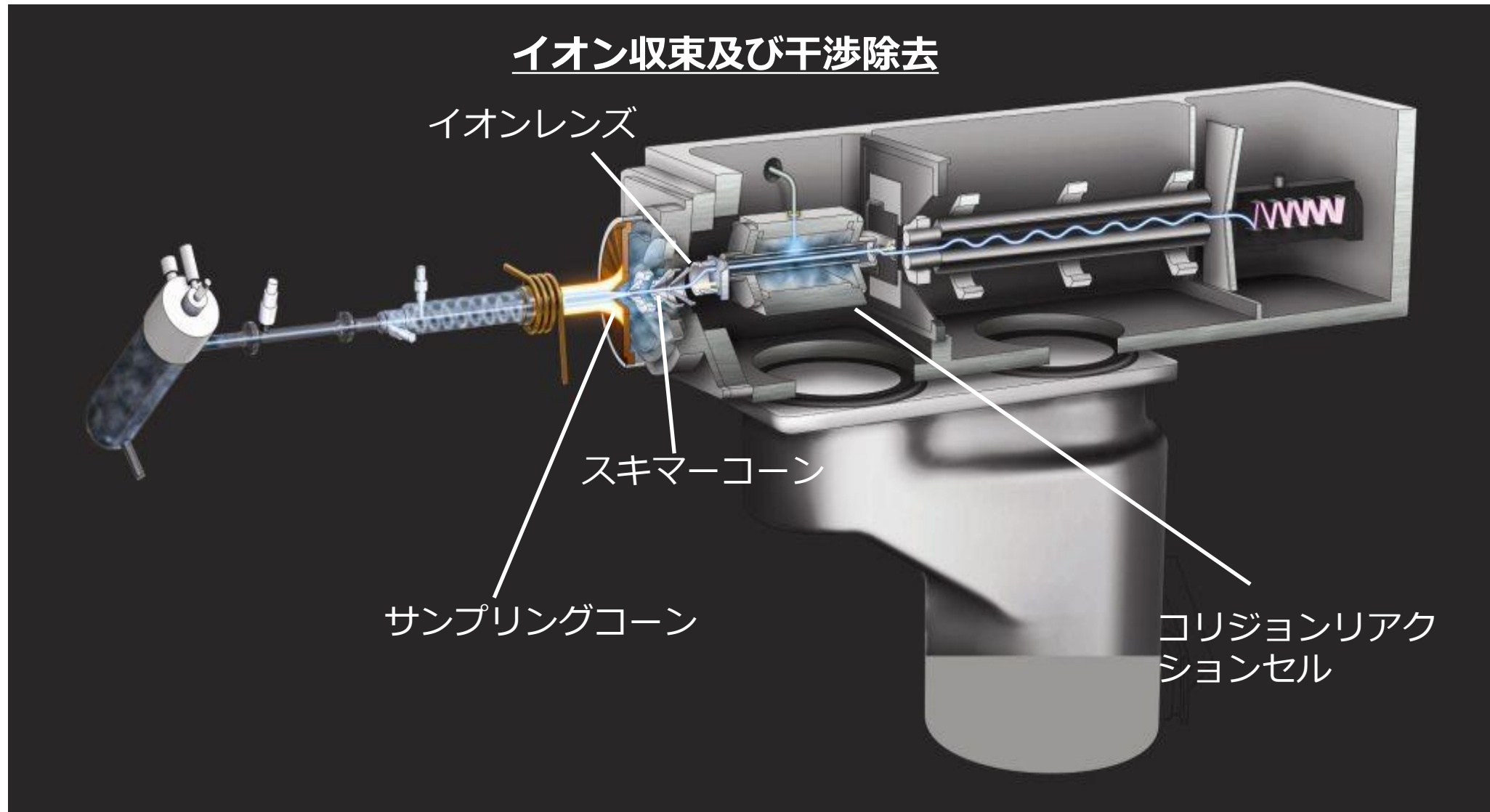
③ ICPでイオン化

質量分析計で測定できる形態に



ICP

ICP-MSの装置構成



イオン収束および干渉除去部

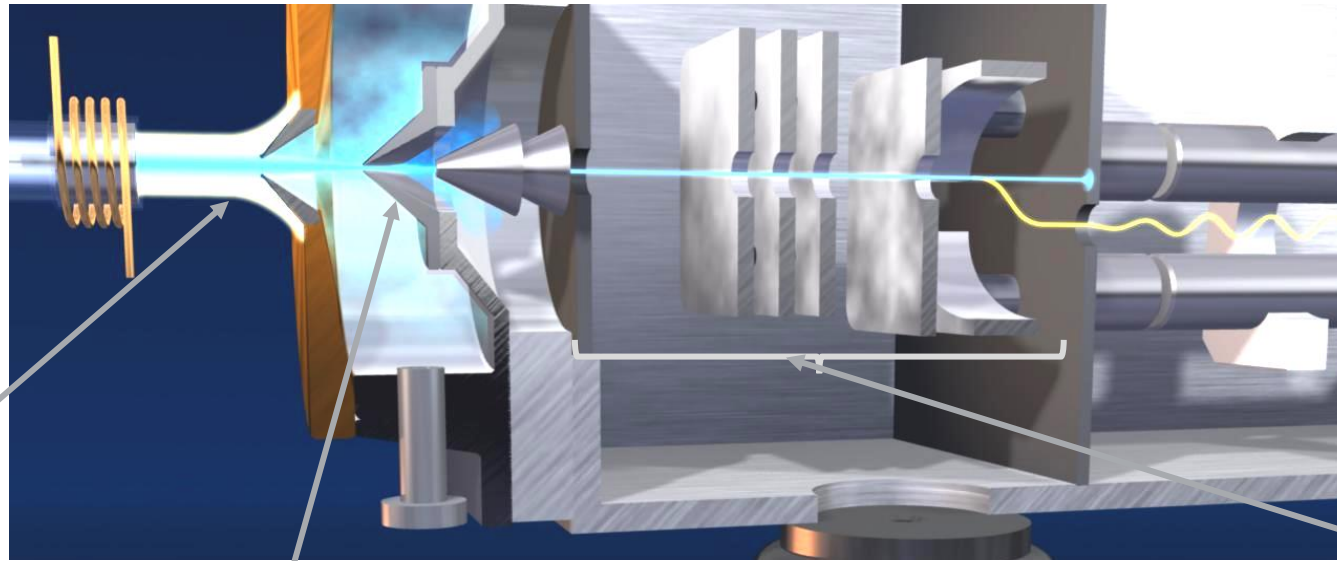
■ コーンとは

ICP-MSは検出器を真空に保つ必要がある。コーンと呼ばれる先端に微小な穴（オリフィス）を有する部品を通じて、真空を保ちながら分析イオンを検出器に取り込む。

■ イオンレンズとは

スキマーコーン後段のレンズ群であり

- ①電位の印加によってプラズマからイオンを引き出し
- ②プラズマからの紫外線や未分解粒子から測定イオンのみを偏向によって分離する目的を有する



サンプリングコーン

スキマーコーン

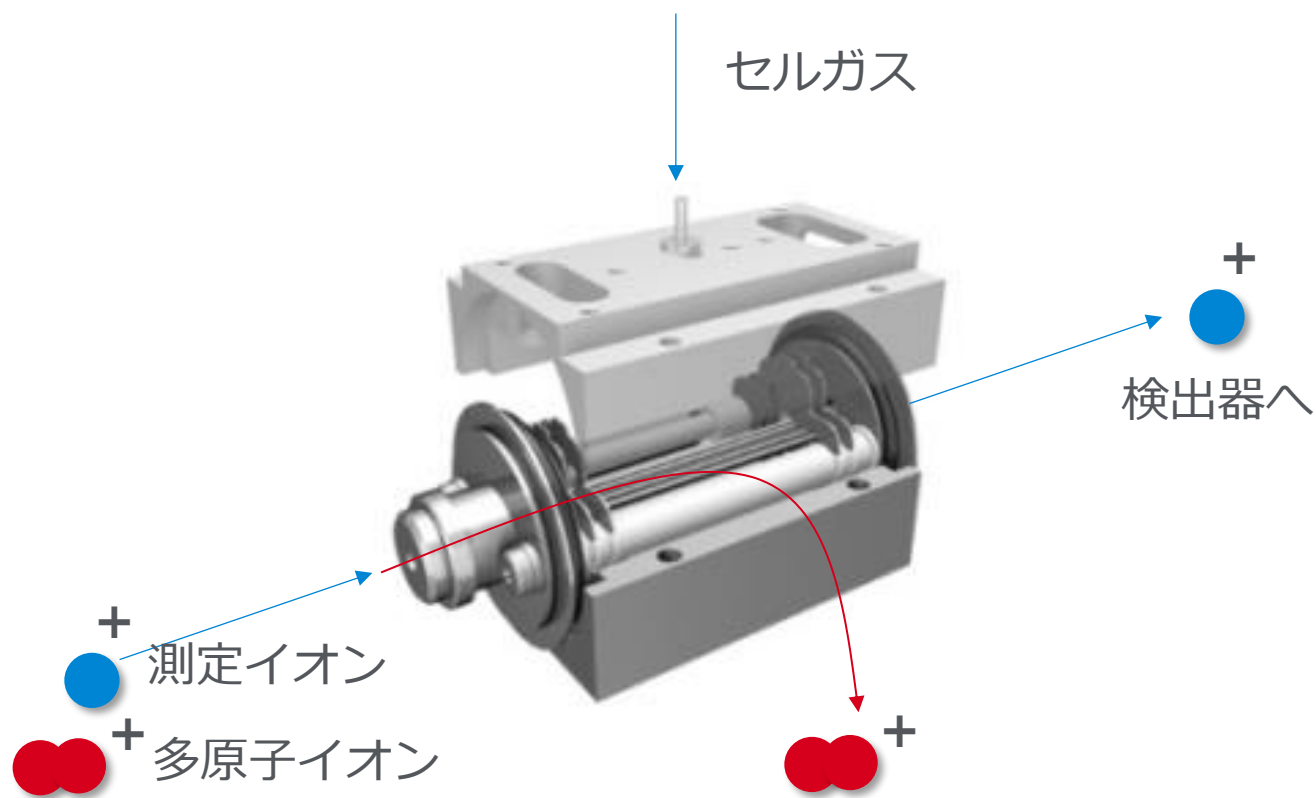
イオンレンズ



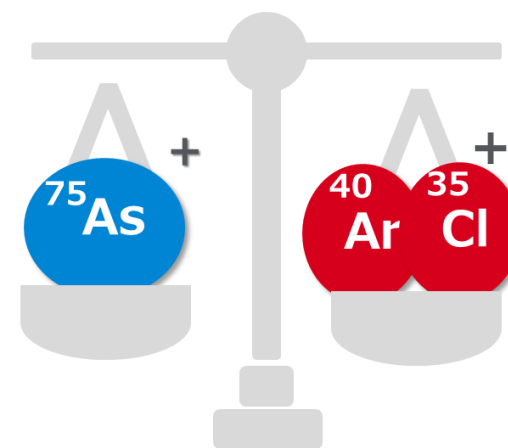
コリジョンリアクションセル

■コリジョンリアクション技術とは

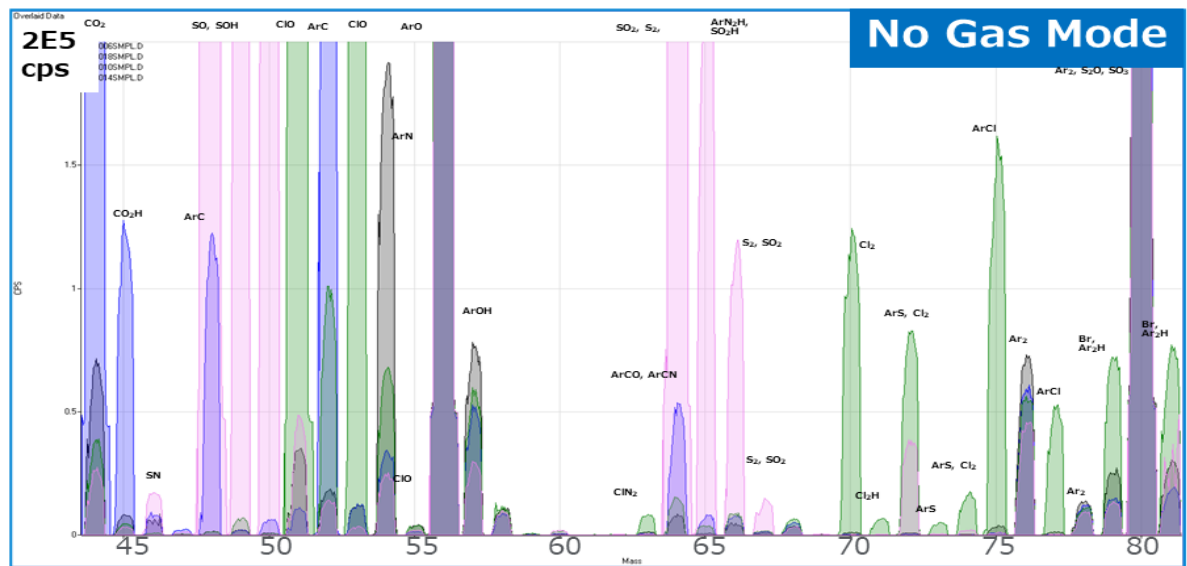
主に多原子イオンを除去する技術である。イオンがコリジョンリアクションセルを通過する過程で、セルガスとの衝突や反応を起こすことで干渉イオンを除去し測定対象イオンを単離する。



スペクトル干渉の一例



コリジョンリアクションによる多原子イオン干渉の除去



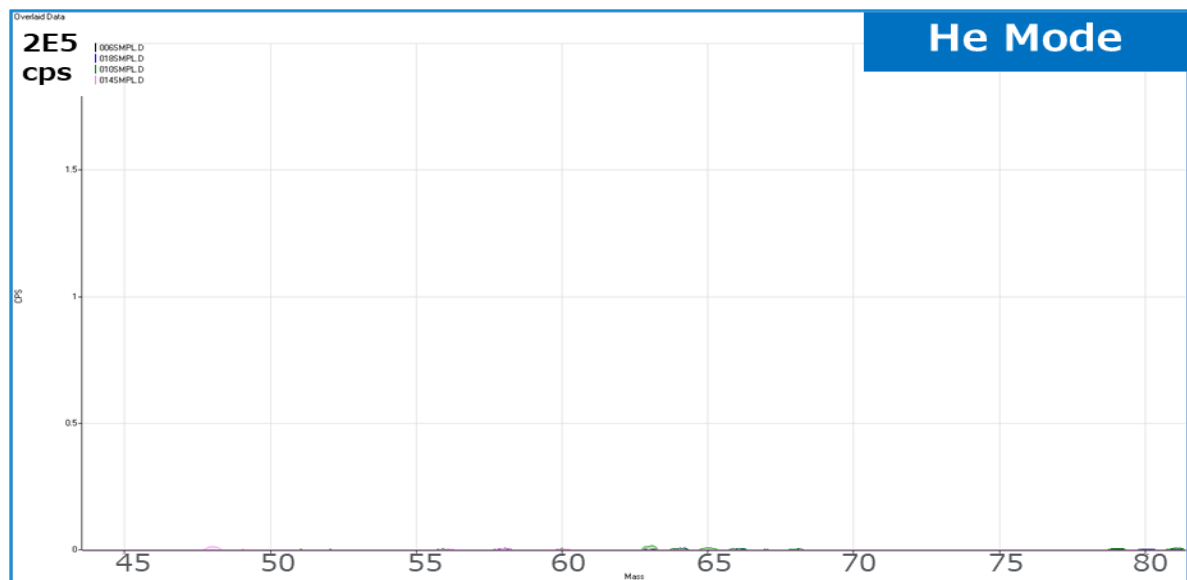
5% HNO₃

5% HCl

1% IPA

1% H₂SO₄

溶媒から生じる多原子イオン干渉が
多くのm/zに出現



5% HNO₃

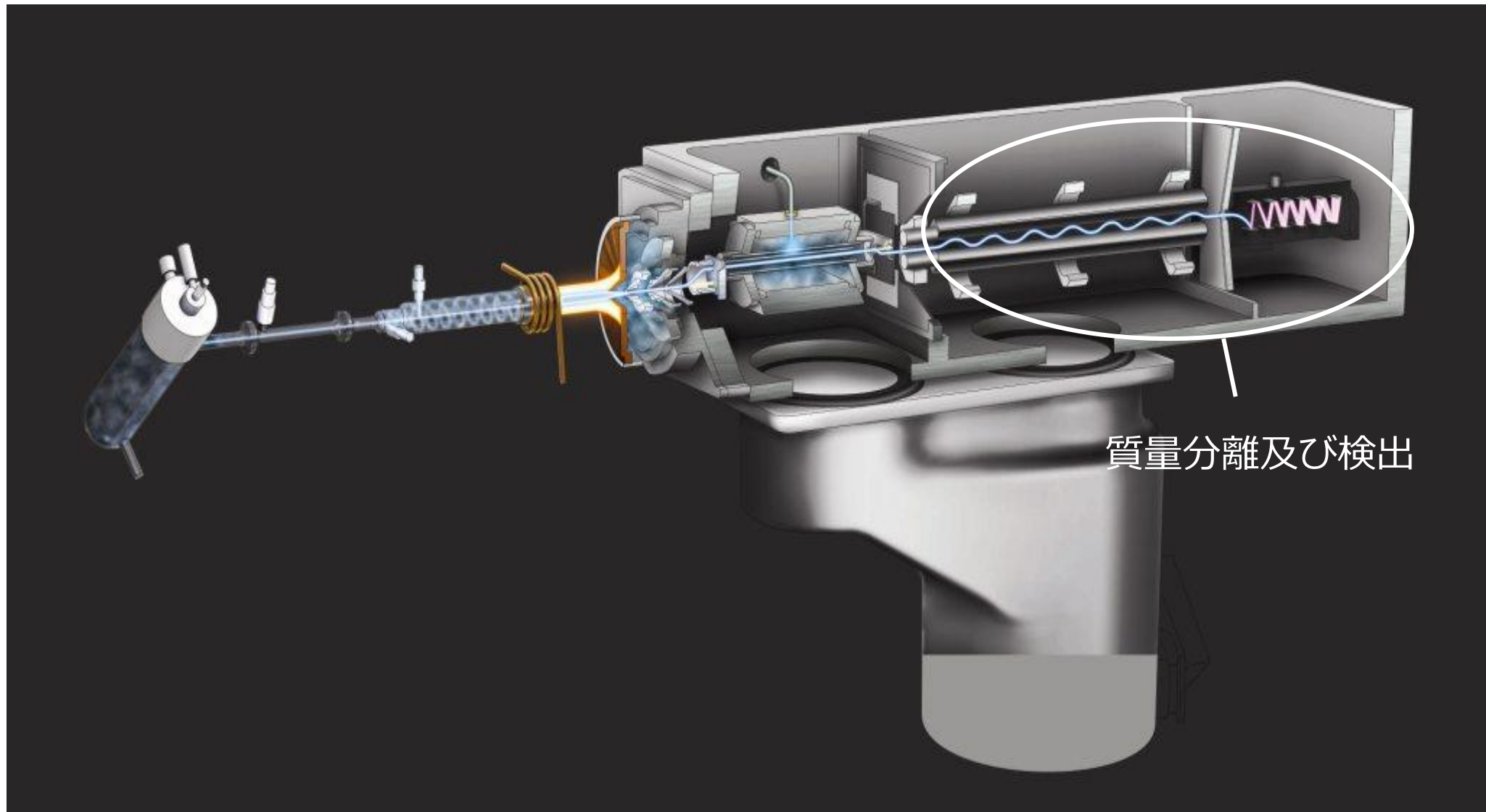
5% HCl

1% IPA

1% H₂SO₄

Heをセルガスに用いた
コリジョンにより多原子イオン干渉を除去

ICP-MSの装置構成



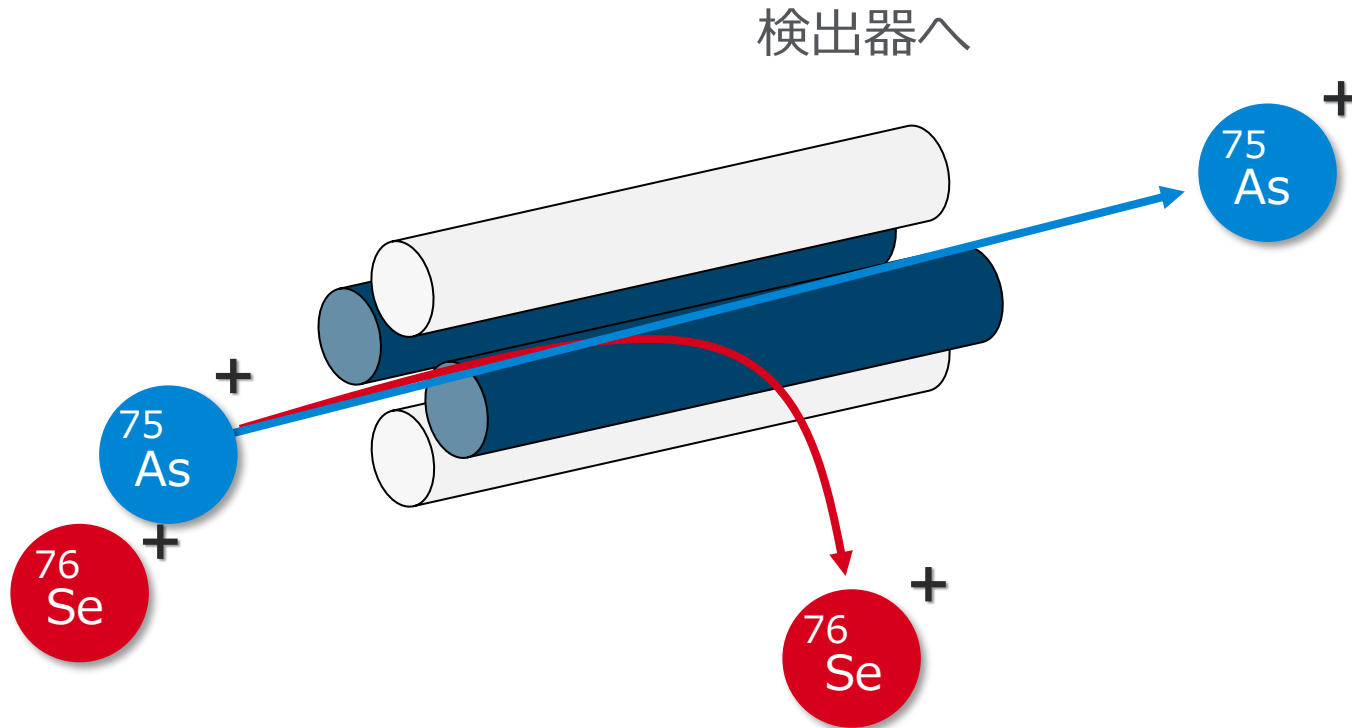
質量分離及び検出

質量分離部

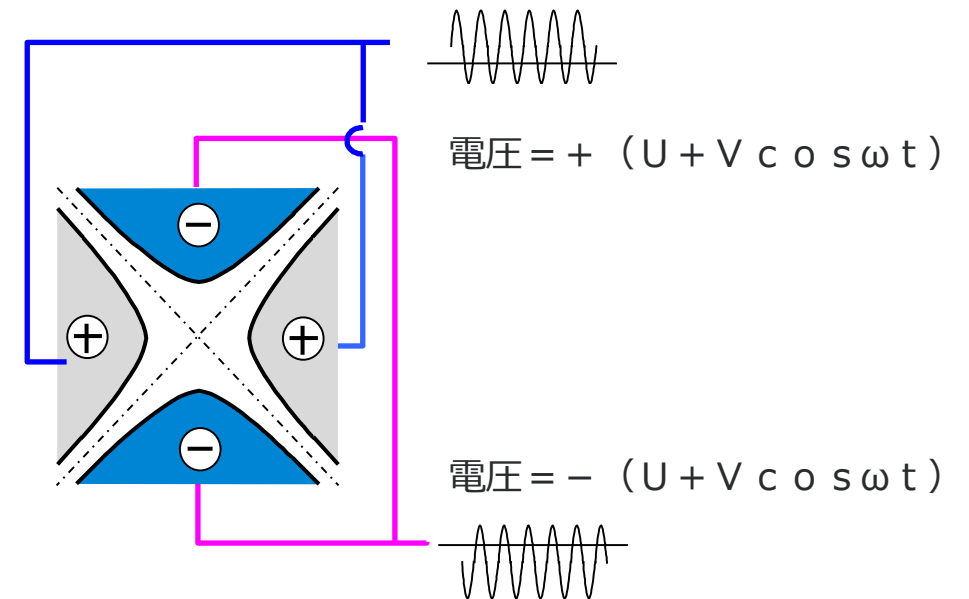
■ 四重極質量分析計(QMS)

電場、磁場の効果を利用してイオンの質量ごとに分離して測定する

周波数と電圧の組み合わせによって、特定の質量数だけが斥力と引力のバランスを保ちポールを通過



四重極（電極）への印加電圧



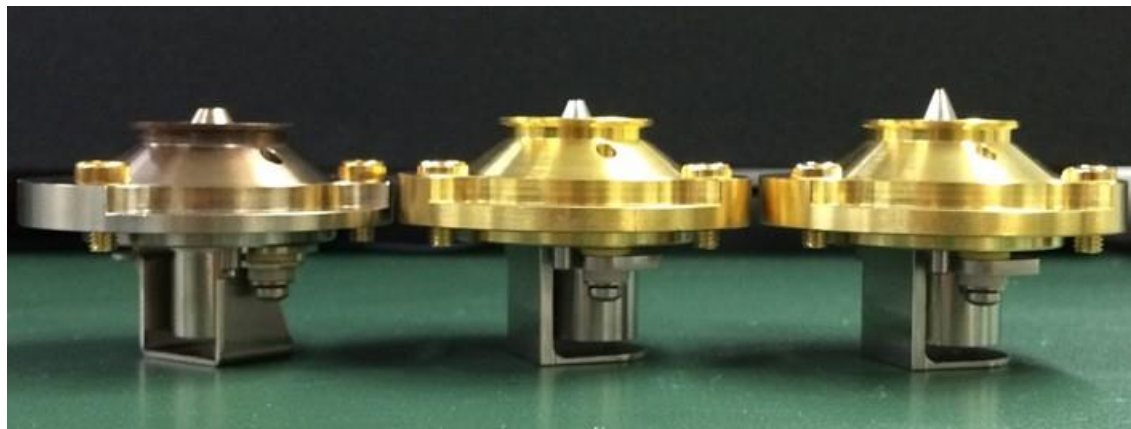
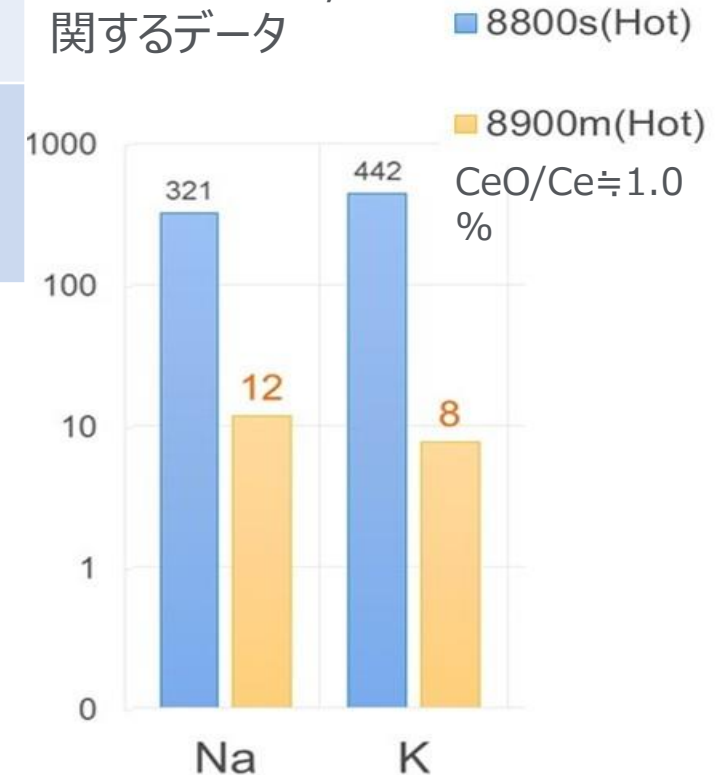
本日の内容

- ICP-MSの干渉除去
- 最適なICP-MSの装置と導入系の選択
- メモリーについて
- 装置の日常点検とメンテナンス

最適なイオンレンズの選定

レンズ種類	特徴	マトリクス濃度の目安	定量下限の目安	アプリケーション例
X-レンズ	マトリクス耐性が高い フルオートチューニング	～数%	ppt～サブppb	環境、製薬、食品、材料
S-レンズ	マトリクスの無いサンプルで究極のBEC 最も高感度 Coolプラズマが使用できる	～500ppm	ppt以下	半導体試薬等
M-レンズ	Hotプラズマで導入系からのNa,K等の溶出を抑えられる (※7900もしくは8900モデルの専用オプション)	～1000ppm	サブppt ～10ppt前後	高純度材料

M-レンズのNa,Kに関するデータ



X-lens

S-lens

M-lens

その他の導入系の選定の注意点

<ネブライザ>

MicroMist : x-レンズの標準仕様(ガラス製のため**HF**厳禁)

MiraMist : **MicroMist**より詰まりにくい、**RSD**、感度は**MicroMist**の方が良

MicroFlow : 負圧吸引での使用でペリポンプチューブからの汚染を回避

<コーン>

Ni製 : 安価、先端温度が高くなるのでマトリクス耐性が高い(硫酸、リン酸、**HF**厳禁)

Pt製 : 耐酸性が高い、**Ni**に比べて不純物濃度が低い

<スプレーチャンバ、トーチ>

HF、強アルカリサンプル測定時には耐フッ酸導入系を使用

サファイアトーチ : 安価、**Al**の溶出の可能性あり、**Al**の微量測定時には**Pt**製トーチ使用

本日の内容

- ICP-MSの干渉除去
- 最適なICP-MSの装置と導入系の選択
- メモリーについて
- 装置の日常点検とメンテナンス

メモリー効果 (Memory Effect)

以前に分析した試料や検量線用標準液に含まれていた元素がICP-MSや付属の装置内に残り、その一部が現在分析中の試料の測定対象元素の信号に重なる現象

100 mg/L (ppm) → 1 µg/L (ppb) 10^5 の濃度差

100 mg/L (ppm) → 1 ng/L (ppt) 10^8 の濃度差

ICP-MSの検出器のダイナミックレンジは約 10^9

多くの元素に対してのICP-MSの装置検出下限: 1 ng/L (ppt) レベル
(他の測定法では見えていなかったメモリーが検出できてしまう)

極微量分析の注意点:

現在分析中の試料中には極微量しか含まれない測定対象元素が、過去に分析した試料中に高濃度に含まれることがある

→ブランクの確認の重要性

メモリーの種類

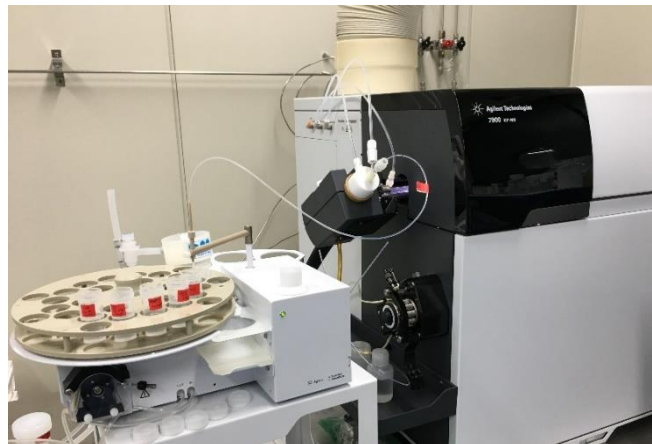
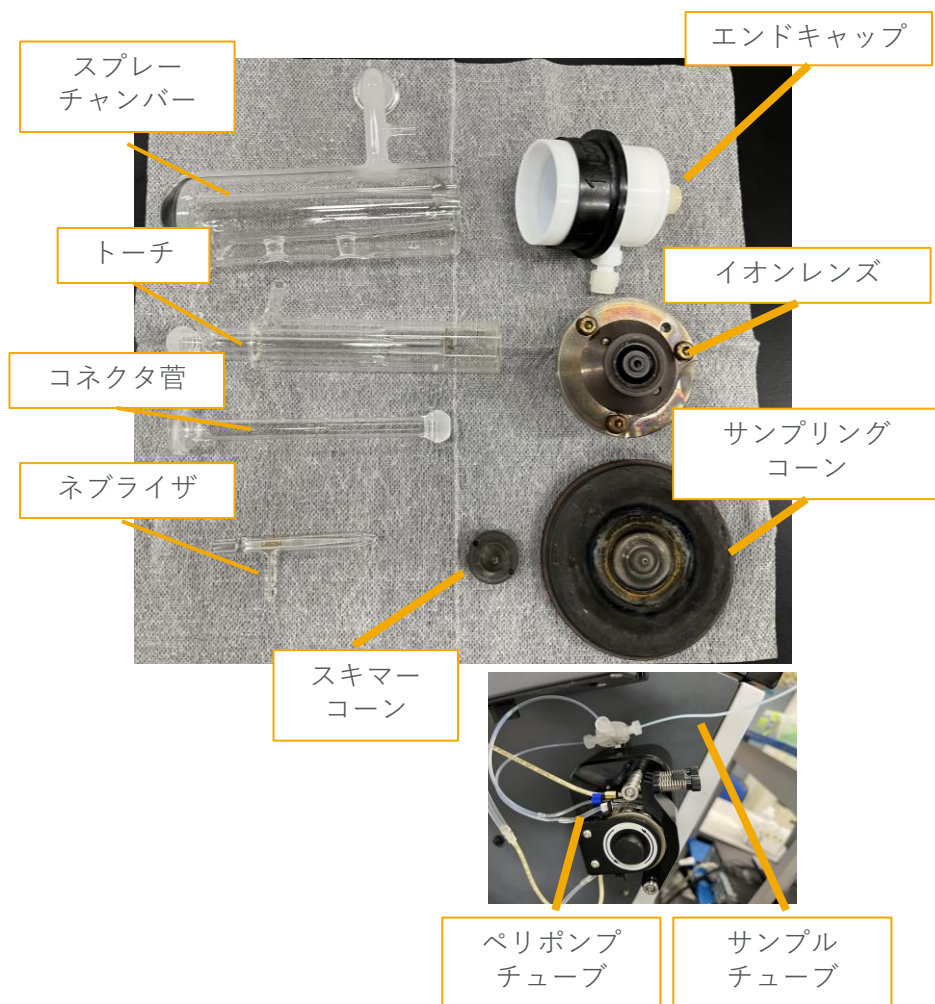
①マトリクスサンプルの主成分による汚染

1%Cu溶液中の微量元素を定量した後に別のサンプル中のCuの微量が測りたい
前処理にホウ酸リチウムを使ったサンプル測定後にB,Liのバックグラウンドが落ちない

②高濃度の標準液、サンプルを測定した後、次のサンプルの定量値が高く出る

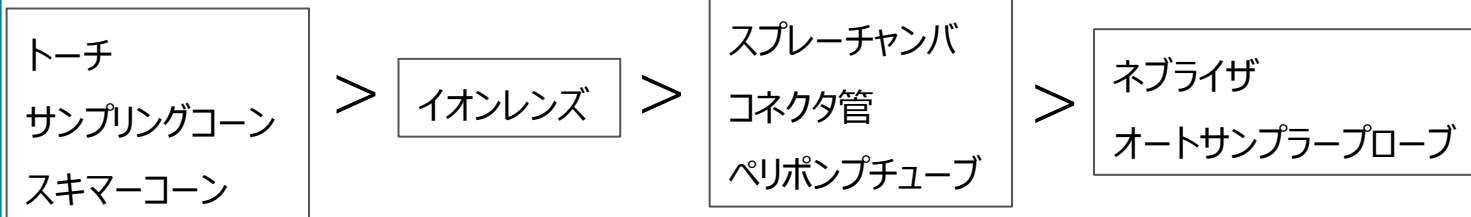
Bの検量線を1ppmまで引いたら直後のブランクでBの定量値が10ppbになる

①マトリクスサンプルの主成分による汚染



サンプルが通るすべての場所に汚染が蓄積
できる限りマトリクスごとに導入系を分けることを推奨
分けられない場合にはとにかく洗浄

汚染の影響度



②高濃度の標準液、サンプルからの汚染

①標準液の濃度を下げる、サンプルを希釈する

②メモリーの残りにくい液性にする

B、ハロゲン等 : アルカリ性○

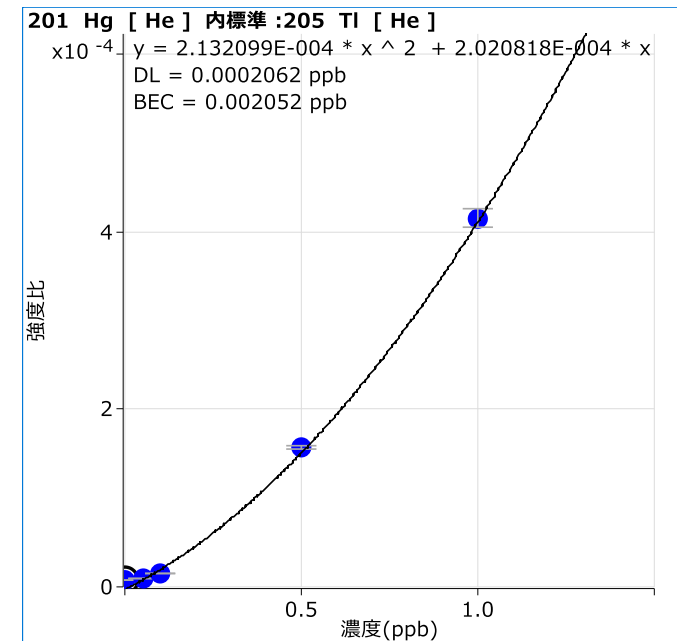
Au,Hg,Os等 : 塩酸○

B,As,Se : 塩酸ではメモリーが激増×

U,Th : 酸の濃度を濃くする(硝酸なら5%以上)

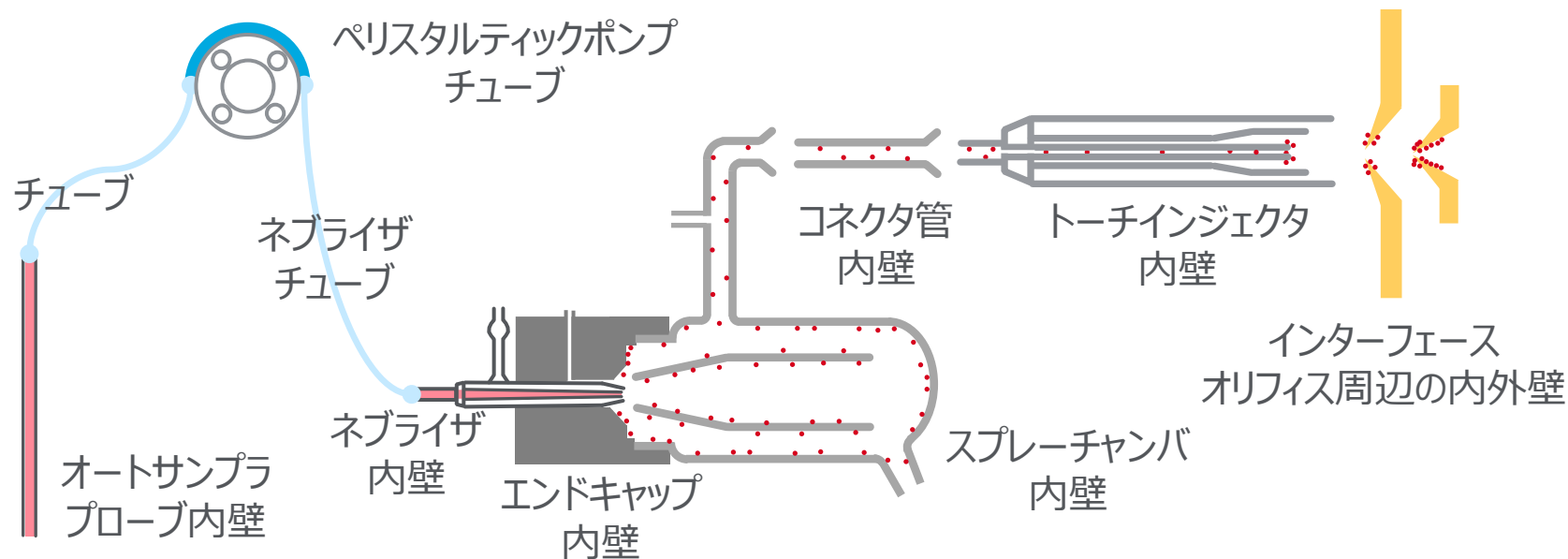
③導入系の汚染があるとメモリーがひどくなる

吸着も起こり検量線の直線性が悪化



メモリー効果への対応方法

メモリーの除去には、試料溶液が通過する部分の洗浄または交換が必要



- 測定の始めに必ず検量線ブランク液を測定し、メモリー効果の有無を確認する
- 極端に濃度差がある試料測定は、サンプル導入系の部品一式を区別する

本日の内容

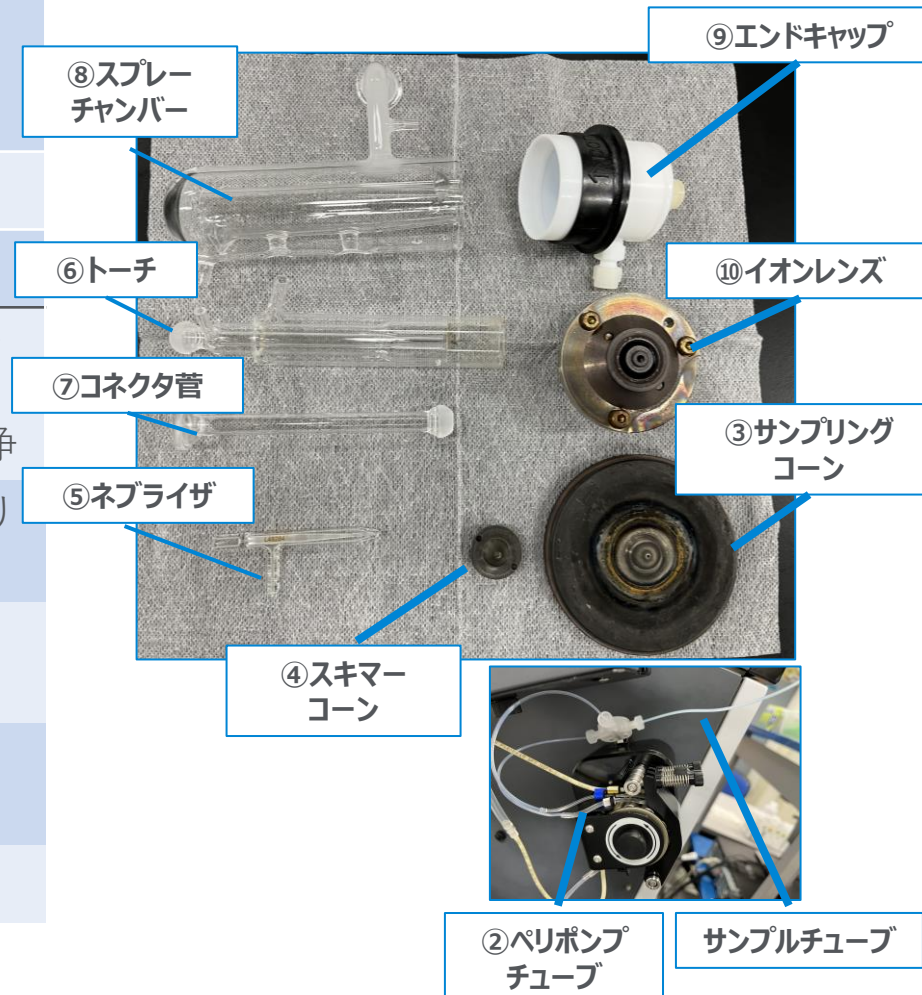
- ICP-MSの干渉除去
- 最適なICP-MSの装置と導入系の選択
- メモリーについて
- 装置の日常点検とメンテナンス

ICP-MSにおけるメンテナンス項目

①ガスの1次圧・2次圧の確認



メンテナンス項目	頻度	内容
①ガス関連 アルゴン・ヘリウム・水素ガス など	毎日	供給圧と残量
ドレインタンク	毎日	廃液で満タンになっていないか
②ペリポンプのサンプルチューブ	毎日	損傷および劣化を確認
③サンプリングコーン、 ④スキマーコーン	1週間ごと	汚染の付着、オリフィスの変形・ 閉塞 必要に応じて超純水で超音波洗浄
⑤ネブライザ	1か月ごと	ネブライザテストを行い、つまり の無いことを確認
⑥トーチ ⑦コネクタ管	1か月ごと	酸によるつけ置き洗浄
⑧スプレーチャンバー ⑨エンドキャップ	1か月ごと	酸によるつけ置き洗浄
⑩イオンレンズ	半年ごと	研磨および超純水による洗浄

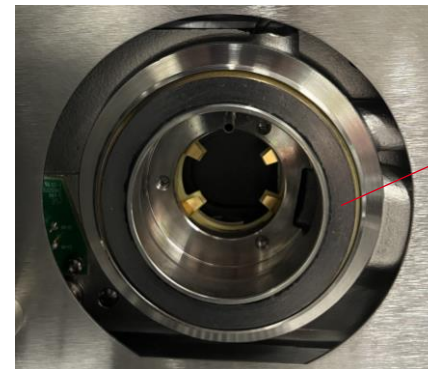


ICP-MSにおけるメンテナンス項目

メンテナンス項目	頻度	内容
フォアラインポンプのオイル交換	半年ごと	オイル交換※
フォアラインポンプのフィルター交換	1年ごと	オイルミストフィルターの点検及び交換
冷却水ストレーナー	1年ごと	損傷などを点検し、洗浄
冷却水	1年ごと	冷却水を交換
オクタポール	必要に応じて	Agilentエンジニアによる交換を推奨
二次電子増倍管(EM) 検出器	必要に応じて	Agilentエンジニアによる交換を推奨
グラファイトガスケット	必要に応じて	形状や表面に損傷が見られた場合に交換

※サンプルによってオイルの劣化を早める場合がある。

冷却水循環装置



グラファイト
ガスケット

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☑）

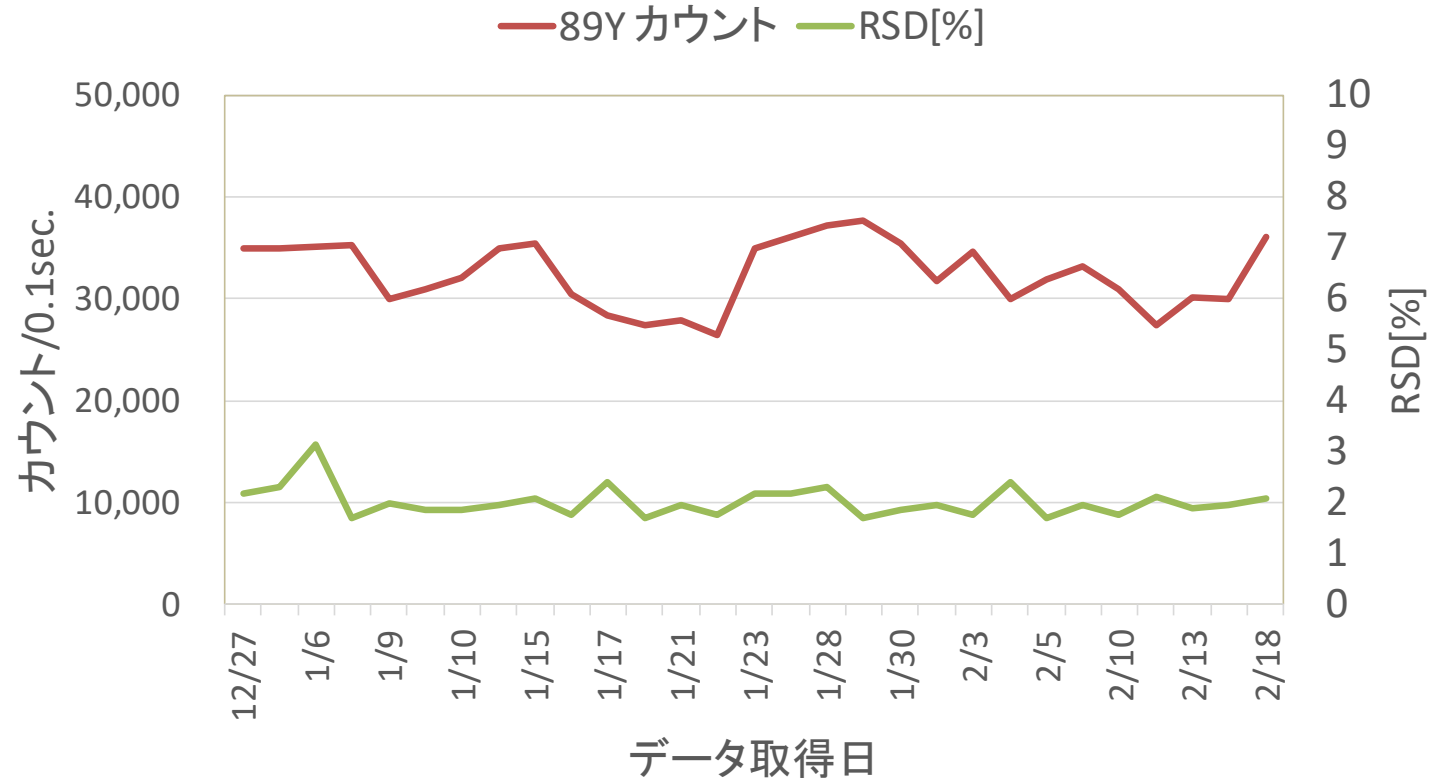
パフォーマンスレポートによる基本性能確認

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、元素がメモリーしている
- ✓ 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

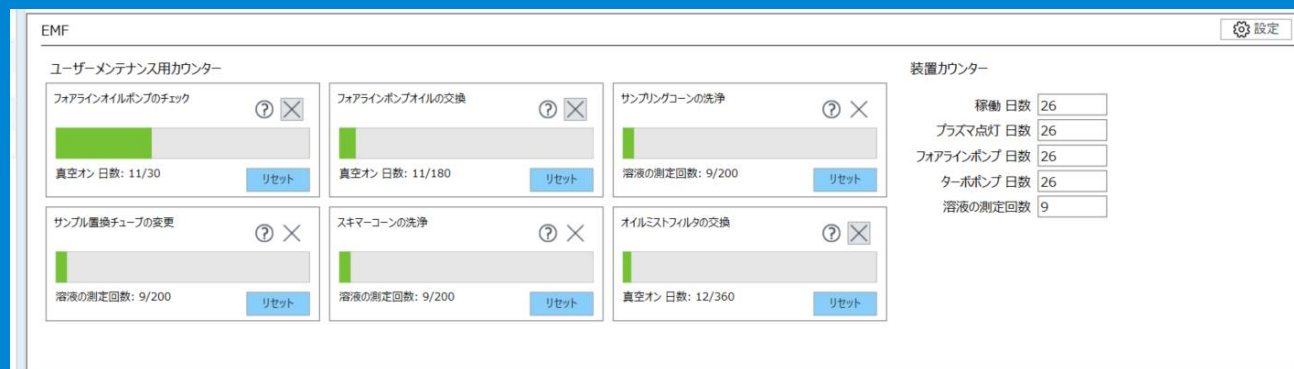
注意

- 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)

ソフトウェア機能によるメンテナンスの管理

ICPMSマスハンターの機能

アーリーメンテナンス
フィードバック (EMF)



色分け

緑→良
黄色→警告
赤→交換時期

EMF

分析前にメンテナンス状況を確認

再測定の原因となる消耗品の使用回数をモニタリング
分母の限度値はユーザーによって変更可能

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）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）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

MassHunter5.1以降は「？」マークから「ヘルプ&ラーニングセンター」を起動して確認可能

ご清聴ありがとうございました



Agilent

Trusted Answers