

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

統合コリジョンリアクションセル (iCRC) の原理と機能

はじめに

PlasmaQuant® MS に搭載された新しく改良された統合コリジョンリアクションセル (iCRC : integrated Collision Reaction Cell) は、四重極型 ICP-MS で観測される多原子イオンによるスペクトル干渉を除去するために、さらに高いレベルの性能に達しました。

特許技術である iCRC は、コリジョンガスとしてヘリウムガスを、リアクションガスとして水素ガスを導入することで動作します。スキマーコーンの先端にヘリウムもしくは水素ガスを導入し、プラズマ中に存在する試料マトリックスやプラズマ起因の干渉種を取り除きます。As, Se, Cr, V, Ca, Fe などの重要な元素は干渉を受けて検出限界が悪くなりますが、iCRC を用いることにより複雑なサンプルマトリックスを導入しても、これらの元素はさらに低い検出限界が得られます。

他のセル技術を用いた干渉除去システムと比較すると、iCRC は質量分離部前のマルチポールにガスを加えることはありません。コリジョンやリアクションのメカニズムは似ていますが、イオンレンズからイオンを引き出す前に干渉を取り除くアプローチは革新的です。

さらに、高効率な真空ポンプシステムにより、ガスモードとノーガスモードの切り替えがとても迅速に行え、複数の最適化された装置状態を 1 回の測定で設定することが出来ます。

PlasmaQuant® MS に搭載された iCRC の特長:

- 最新のガスボックス設計によりガスの体積を減少させ、ページ時間を短くしました。
- 高い容量を持った真空システムにより高速なガスモードの切り替えを実現しました。
- ステンレス鋼のガスラインにより、ガス漏れや汚染を防ぎます。
- 最適化されたインターフェースコーンにより、高い検出感度と低い干渉をもたらします。

特長

- スペクトル干渉の効果的な除去
- 簡単で腐食しない水素とヘリウムガスの使用
- ガスの高速切り替えによる高い生産性
- 高マトリックスサンプルで優れた長期安定性
- 質量分析計に入る前に干渉種が除去されるため、メンテナンスは必要ありません

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

Application

iCRC の基本的な原理

図 1 に示された通り、iCRC はスキマーコーン先端でコリジョン/リアクションガスをプラズマ中に導入して、干渉イオンとの衝突（コリジョン）やイオン分子反応（リアクション）を誘導させることによって簡単に動作します。インターフェースコーンの開口部におけるプラズマ状態はコリジョン/リアクションを生じさせるために理想的です。高いプラズマ密度と温度は干渉イオンと導入されたガスの中でコリジョン/リアクション発生頻度を高めます。その結果、大抵のアルゴン起因の多原子干渉種はイオン光学系に導入される前に破壊もしくは取り除かれます。水素とヘリウムが iCRC ガスとして用いられます。これらのガスは効果的に干渉を低減します。メタンやアンモニアのような複雑な副生成物を作り出す高価で腐食性のあるガスを用いる必要はありません。コリジョン/リアクションガスがプラズマに導入された際、衝突誘起解離、電荷移動反応、プロトン移動反応、電子-イオン反応、イオン-分子相互作用などの多くの過程が生じます。

例えば、水素ガスが導入された場合、 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ や $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ （それぞれ ^{80}Se と ^{78}Se の測定に干渉を与えます）の様な多原子干渉イオンは H_2 分子と反応します。 H_2 分子のプロトンが Ar_2^+ イオンに移動し、 ArH^+ 、中性 H 原子、中性 Ar 原子を形成します。その後 ArH^+ イオンは他の H_2 分子と反応し、そして H_2 分子のプロトンがイオンから分子へ移動し、中性 Ar 原子と H_3^+ イオンを形成します。 H_3^+ イオン ($m/z=3 \text{ amu}$) は ICP-MS で観測されるどの同位体とも干渉を起こしません。

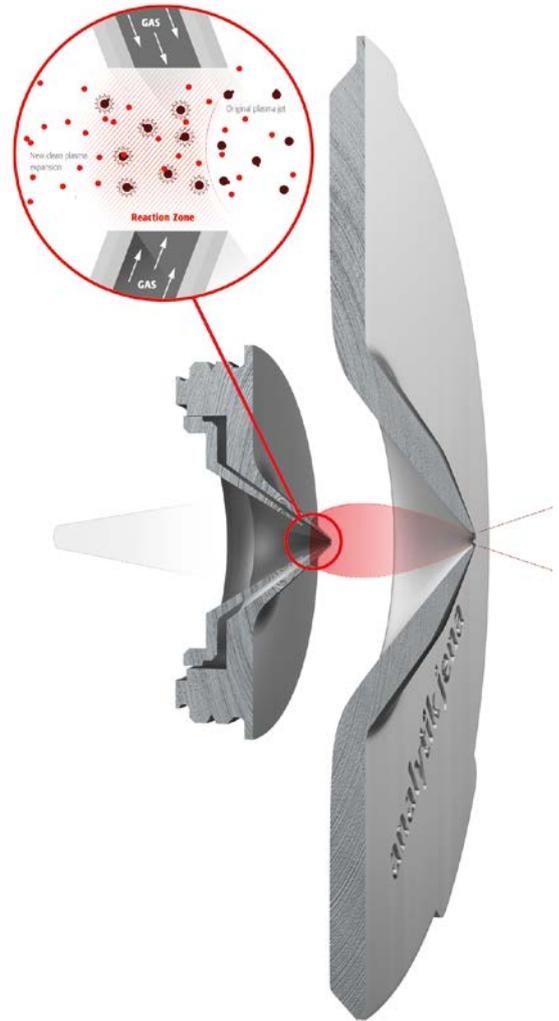
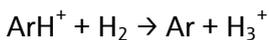


図 1 : iCRC の動作原理



水素の反応性と iCRC を用いたコリジョン/リアクションによる干渉種の指数関数的な減少は、この単純なガスが干渉を、特にアルゴン由来の干渉を除去するのに十分であることを意味します。

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

iCRC に反応性ではないヘリウムガスを導入すると、ヘリウム原子の電子雲と干渉する多原子イオンの電子雲の相互作用により、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ($^{51}\text{V}^+$ の測定に干渉を与えます) のような多原子干渉イオンが回転励起や振動励起されます。その後の衝突では、励起された $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ イオンは、分子の解離を引き起こすのに十分なエネルギーを受け取り、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ の干渉を ^{51}V の測定から除去することができます。干渉イオンとヘリウムの衝突が必ずしも完全な解離をもたらすとは限りませんが、典型的な干渉種 (例えば、 $^{75}\text{As}^+$ に干渉する $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ と $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$) は干渉されるイオン種よりも大きい衝突断面積をもち、その結果、より多くの運動エネルギーを低減させる衝突をもたらします。干渉を起こすイオンの運動エネルギーは ReflexION 光学系によって簡単に除去される点まで減少させられます。

一方、測定対象のイオンは非反応性であり、iCRC 機構によって取り除かれることはありません。測定対象のイオンは iCRC ガスと衝突する際にいくらかのエネルギーを失うことがありますが、物理的に大きな干渉イオンよりもエネルギーの損失ははるかに少ないです。多くの測定対象イオンは、ReflexION 光学系によって集束され、質量分析部へ導入されるように十分な運動エネルギーを保持します。

最適な iCRC ガス

干渉除去のためのコリジョン (衝突) ヘリウムガスおよびリアクション (反応性) 水素ガスの有効性は、一般的に干渉の性質に関係します。前述したように、セレンに対するアルゴンの干渉の除去は、最も低い検出限界を達成するために水素ガスとアルゴン二量体を反応させることによって最も良く取り除かれます。

一方、 $^{51}\text{V}^+$ に干渉する $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ のような試料マトリックスに起因する干渉種は、ヘリウムガスを使用したコリジョンによって効果的に取り除く事が可能です。

iCRC に必要なガス

iCRC はきわめて小さなセル容積でより多くのコリジョンおよびリアクションを促進させるために約 80-150 mL/min のヘリウムまたは水素ガス流量を必要とします。ガス流量は、従来のコリジョン/リアクションシステムより多いかもしれませんが、一般的なガスポンベの容量から考えると非常に少量です。

iCRC に必要なガス純度は >99.996 % であり、汚染の影響を受けないため追加のガスフィルターシステムは必要ありません。ガスフィルターを定期的に交換する必要がないため、運用コストが安いというメリットがあります。

水素ガス発生器

iCRC の頑丈な設計により、水素発生装置の使用に適しており、より安全な実験環境と、最良の分析性能のためにヘリウムガスと水素ガスの両方が選択できます。研究所や実験室では、安全性の面から高圧水素ガスポンベを使用することに消極的か禁止していますが、iCRC は必要に応じて少量の水素ガスのみを生成する包括的な安全システムを提供する市販の多くの水素発生器と十分な互換性があります。

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

iCRC の性能と最適化

iCRC は、面倒な干渉除去において、シンプルで強力なパフォーマンスを提供します。例として、セレンに干渉を生じさせるアルゴン二量体 Ar_2^+ の干渉除去を図 2 に示します。タイムスキングラフは、1 μ g/L のインジウムを含む溶液およびプラズマガスから生成したアルゴン二量体イオンについて測定したシグナルを示します。図 2 には ^{115}In の測定対象イオンとアルゴン二量体干渉の信号比も示します。

信号が段階的に変化していく様子を示すために、水素ガスを iCRC に徐々に加えました。水素ガス流量を 0, 20, 50, 80, 100, 120 mL/min と段階的に 50 秒ごと増加させていきました。iCRC を用いた干渉除去の効果は、水素ガス流量の増加に伴って、干渉種からの信号が次第に減少していき、干渉を受ける測定対象元素の信号比が改善していく様子から、はっきりと示されました。120 mL/min の水素ガス流量において、アルゴン二量体 Ar_2^+ からの干渉が取り除かれ、それでいて測定対象元素 $^{115}In^+$ の良好な感度は保たれています。この時のセレンの検出限界値は ppt (ng/L) 以下でした。

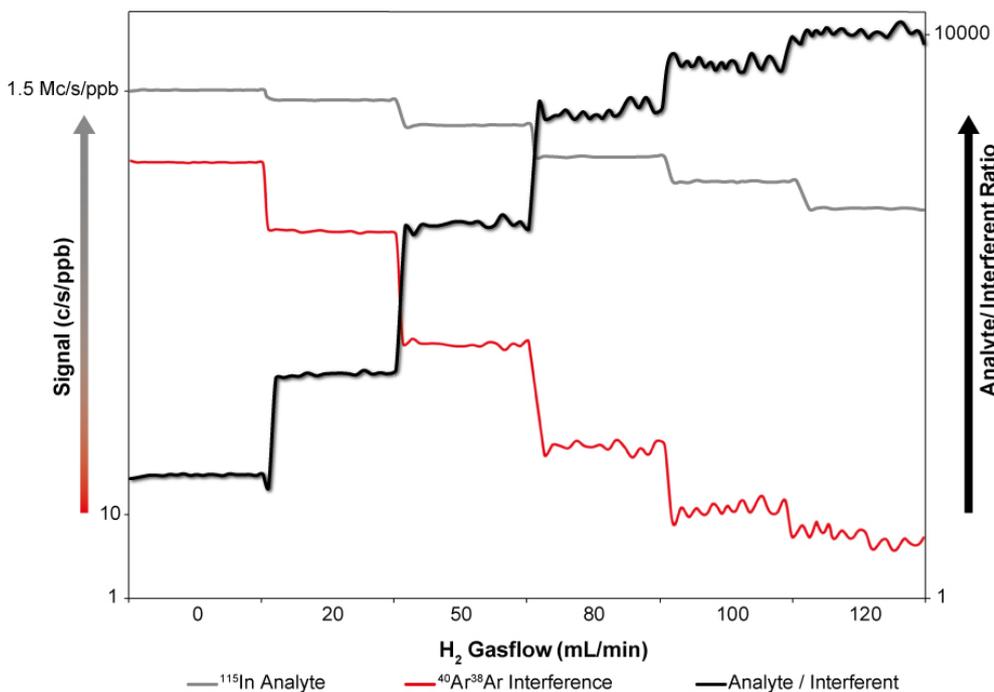


図 2 : iCRC を用いた測定対象元素 ($^{115}In^+$) とアルゴン二量体干渉種 (Ar_2^+) の比率の増加

簡便さとスピード

iCRC の優れた点は、簡単な使いやすさにあります。それは、簡単な最適化、分かりやすい操作、手軽なメンテナンスです。設定するセル電圧は無く、元素ごとにガス流量を決める必要もありません。予想される干渉種に対して最適なガスを選択し、ASpect MS ソフトウェアにより最適なガス流量を見つけるだけです。

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

iCRC のもう 1 つの大きな特長は、図 3 に示すように、異なるガスモードとノーガスモードを素早く切り替えることができることです。図 3 は 1% HCl 溶液中の 1 µg/L In をタイムスキャンモードで測定した結果です。iCRC ガスを止めたととき (ノーガスモード)、⁷⁵As と ⁷⁸Se に干渉を与える ⁴⁰Ar³⁵Cl と ⁴⁰Ar³⁸Ar の干渉種が存在していることがわかります。最適な流量の水素ガスを iCRC に導入すると、ただちに ⁴⁰Ar³⁵Cl と ⁴⁰Ar³⁸Ar の干渉種が取り除かれますが、¹¹⁵In⁺ の強い信号強度は保持されています。再びガスを止めると、次の測定の準備のために、真空システムによって数秒の間にガスが素早く取り除かれます。

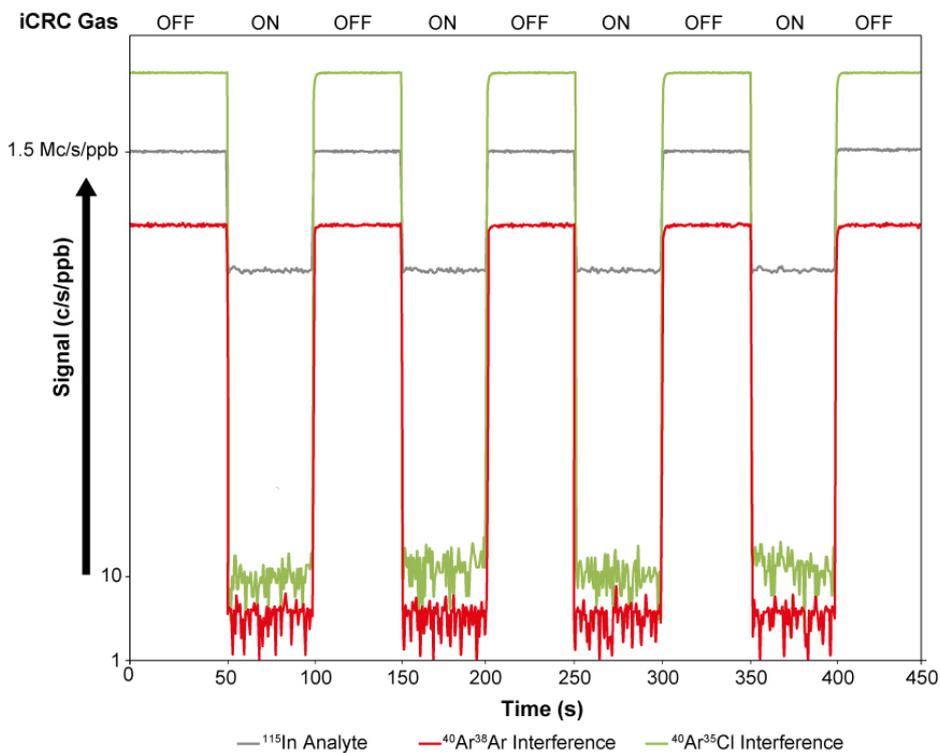


図 3 : ガスモードの高速切り替え

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

結果

iCRC モードの典型的な検出限界値

干渉除去技術の主な利点は、主要元素の一般的な干渉を取り除き、それによって装置の検出限界 (IDL : Instrument Detection Limits) を大幅に改善することです。表 1 に、プラズマおよび主要なサンプルマトリックス成分から生じる分光干渉を受ける元素の典型的な検出限界を示します。すべての検出下限値は、ブランク溶液 (1% HNO₃) の 10 回の測定値から求めた標準偏差の 3 倍に対応する濃度です。測定はクリーンルームの環境下ではなく、一般的な実験室の雰囲気下で行われました。それゆえ、表 1 に示された検出限界値は一般的な実験室条件下で日常的に達成できる値です。

表 1 : iCRC により得られる一般的な検出限界値 - 信号強度飽和

Isotope	IDL with iCRC ng/L	IDL without iCRC (ng/L)	Major Interference	Recommended iCRC Gas
³⁹ K	<43	500	³⁸ Ar ¹ H ⁺	H ₂
⁴⁰ Ca	<3	-	⁴⁰ Ar ⁺	H ₂
⁴⁴ Ca	<7	81	¹² C ¹⁶ O ²⁺	H ₂
⁵¹ V	<0.2	3	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺	He
⁵² Cr	<0.6	8	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹² C ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺	H ₂ or He
⁵⁶ Fe	<2	4000	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺	H ₂
⁷⁵ As	<0.6	20	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ , ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl ⁺	H ₂ or He
⁷⁸ Se	<2	400	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ³⁸ Ar ⁴⁰ Ca ⁺	H ₂
⁸⁰ Se	<9	-	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca ⁺	H ₂

iCRC のマトリックス耐性

実際のサンプルに関する研究では、マトリックス耐性に関して iCRC が優れていることが実証されています。高レベルの総溶解固形分 (TDS : Total Dissolved Solids) を含むサンプルを取り扱う能力だけでなく、分析中に様々なマトリックスをどのように扱うかという点でも、iCRC は優れています。

図 4 は、iCRC モードでの高マトリックス TDS の長期信号安定性を示します。様々な元素を 1 µg/L 含む溶液に NaCl を 0.1 % (1000 mg/L) となるようにスパイクした試料を 5 時間にわたって装置に導入し、iCRC の安定性を試験しました。図 4 の結果は、iCRC モードで動作する PlasmaQuant® MS は、複雑なマトリックスを分析する際に非常に安定していることを示しています。5 時間にわたる分析において、ほとんどの測定した元素の相対標準偏差は 5% 以内に収まりました。

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

表 2 は、単一のユニバーサルキャリブレーションから求められた異なるマトリックスを有する生体サンプルの測定結果を示します。低レベルおよび高レベルの全血、血漿、尿、血清標準物質に含まれる As、Se、V、Cr を 1 回の測定で分析しました。試料に含まれる高い有機物、アルカリ金属、塩化物イオンから生じる試料マトリックス由来の多原子イオン干渉やアルゴン由来の干渉が、これらの重要な生体元素に対する ICP-MS 分析において生じます。サンプルマトリックスの異なる 4 つの重要な元素のすべての測定結果が、認証値の範囲内に収まっており、サンプルマトリックスが変化しても、iCRC の優れたマトリックス耐性により測定できることが実証されました。

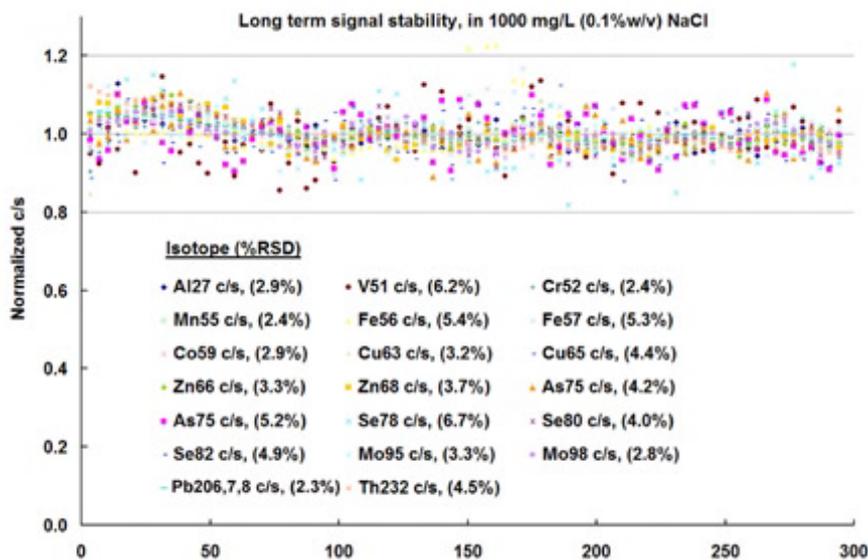


図 4 : iCRC 水素ガス流量 100 mL/min における 1000 mg/L NaCl 溶液の長時間安定性

表 2 : 単一のユニバーサルキャリブレーションによる 4 つの生体標準物質の測定結果

試料	As	認証値レンジ (µg/L)	Se	認証値レンジ (µg/L)
尿	39.6	35.7 – 53.5	24.3	23.4 – 35.2
血漿コントロール	48.0	38.2 – 57.4	85.0	64.0 – 96.0
血清	11.0	9.04 – 13.6	61.3	50.6 – 76.0
全血	5.51	4.42 – 6.62	79.1	59.5 – 89.2

試料	V	認証値レンジ (µg/L)	Cr	認証値レンジ (µg/L)
尿	19.9	15.7 – 23.5	16.3	16.2 – 24.4
血漿コントロール	11.5	8.00 – 12.0	12.7	8.88 – 13.3
血清	24.5	19.6 – 29.4	7.9	5.24 – 8.74
全血	-	NA	12.4	9.52 – 14.3

Tech Note

PlasmaQuant® MS Series: iCRC

まとめ

iCRC の利点は、様々なマトリックスに対して素早く簡単に柔軟に妥協することなく干渉を取り除けることであり、低い検出限界で精確な結果を提供します。

さらなる情報

アプリケーションノートや技術資料をお探しの場合は、アナリティクイエナのホームページ www.analytik-jena.co.jp をご覧ください。

Reference: TechNote_ICP_MS_iCRC_jp.docx

This document is true and correct at the time of publication; the information within is subject to change. Other documents may supersede this document, including technical modifications and corrections.

Content may be used without written permission but with citation of source. © Analytik Jena AG