



Agilent ICP-MS ジャーナル

2017 年10 月 – 第 70 号

本号の内容

- 2-3 ICP-MS で反応性セルガスメソッドを用いた MS/MS の利点
- 4-5 ASTM が石油留分製品分析用の ICP-MS メソッドを発行
- 5 注目の教育用リソース: 神経変性疾患の調査で ICP-MS が担う役割
- 6-7 LC-ICP-QQQ によるワイン中のヒ素種的高速分析
- 7 オンデマンドウェビナー: 単一粒子モードか、ハイフネーテッド ICP-MS か: 複雑なマトリックス中のナノ粒子の分析について
- 8 オンデマンドウェビナー: ヒ素スペシエーションは成熟段階へ、医薬品のための新たな元素不純物テスト、2つの Winter Plasma Conference でのアジレントイベントのご案内、カンファレンス/会議/セミナー、Agilent ICP-MS 関連資料



Agilent Technologies

ICP-MS で反応性セル ガスメソッドを用いた MS/MS の利点

Ed McCurdy

Agilent Technologies, UK

はじめに

四重極 ICP-MS は誕生から 30 年以上が経ちます。そのほとんどの間、市販機器では、検出器を通るイオンの質量数を選択するためにシングル四重極マスフィルタが使用されてきました。シングル四重極 MS はシンプルで良好な性能が得られますが、オーバーラップするスペクトルの分離に関してはあまり期待できません。

1999 年にコリジョンリアクションセル (CRC) が開発され、ICP-MS に新たな時代が到来しました。CRC により、不活性なセルガス (通常はヘリウム) と運動エネルギー弁別 (KED)、またはイオン/分子と選択的に化学反応する反応性セルガスを使用して、干渉の問題を解決できるようになりました。

He モードが、幅広い分析対象物を確実に測定できるメソッドとして地位を確立するまでにその時間はかかりませんでした。一方、化学反応アプローチの道のりは決して平坦ではありませんでした。当初、あらゆる干渉を解決する汎用ソリューションとして売り出されたものの、理論的には有効でも、実際のサンプルでは信頼性の高い結果を得られないケースが多いことにユーザーはすぐに気付きました。ほとんどのサンプルにはターゲット化合物以外にも分析対象物やマトリックス成分が含まれ、これらのイオンがセルガスと反応して新たなプロダクトイオンを形成し、ターゲット化合物や分析対象物のプロダクトイオンと同じ質量数になる可能性があるからです。また、セルガスの反応性が高いほど化学反応は複雑になり、オーバーラップするプロダクトイオンが形成される可能性は高まります。

では、どうすればよいのでしょうか。ターゲット化合物以外の分析対象物やマトリックスイオンがセルに入らないようにするための手段が必要なのは明らかでした。2012 年、この問題は世界初のトリプル四重極 ICP-MS という形で解決を迎えました。Agilent 8800 です。8800 (および新しい 8900) ICP-QQQ は、CRC の前に追加の四重極マスフィルタ (Q1) を搭載しています。Q1 は真のマスフィルタです。セルへと通過させる特定の質量数を選択でき (MS/MS)、それ以外の質量数、すなわちそれ以外の成分はすべてここで排除されます。つまり、MS/MS でセルに進めるのは、ターゲット化合物イオンとオンマス干渉イオンのみです。この追加の質量

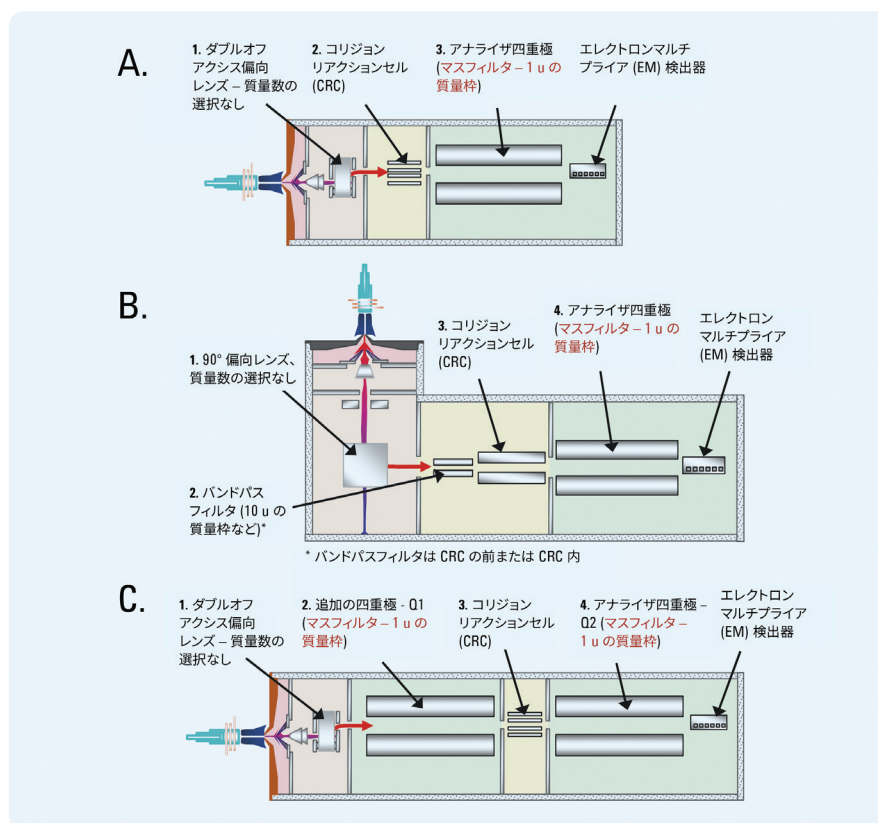


図 1. 四重極 ICP-MS の構成。A: 従来のシングル四重極、B: バンドパスフィルタ搭載のシングル四重極、C: ダブルパスフィルタ搭載のトリプル四重極。この構成により MS/MS が可能になります。

数選択ステップにより、化学反応を予測できるようになり、セルで一貫した反応が得られるようになります。MS/MS モードは、サンプルの組成 (マトリックスや他の分析対象物) の複雑さや多様性にかかわらず、より正確で信頼性の高い結果へと導きます。

では、ICP-MS 機器のすべてがトリプル四重極でないのはなぜでしょうか。主なマイナス面は、QQQ 機器のコストが大幅に高いことです。明らかに、QQQ には追加の四重極と、それに伴う電力および制御エレクトロニクスが必要です。また、真の 1 u のマスフィルタ動作と高いイオン透過率を実現するには、Q1 を低圧真空チャンバに収容する必要があります。これがなければ、MS/MS は成り立ちません。エンジニアリングにおいては、2 つの四重極真空チャンバのポンプ圧力を、それに挟まれた CRC よりも低くするための真空システムの設計が課題になります。この問題は、アジレントが取得した米国特許 2013/0175442 A1 により解決されました。

ICP-MS の構成

従来のシングル四重極および新しいトリプル四重極 ICP-MS システムの他に、CRC の前または CRC 内で質量数を部分的に排除するバンドパスフィルタを搭載したシングル四重極システムがあります。図 1 に 3 つのシステムの構成を示します。図では、真空要件の違いが色分けされています (緑色はマスフィルタに必要な真空圧が最低の領域)。バンドパスフィルタシステムには、直交偏向レンズがあることがわかります。これは、現在の市販機器で使用可能な構成を表しています。偏向レンズの機能は他のシステムに示されているオフアクシスレンズと同じで、光子および中性化合物からイオンを分離します。

性能の比較

従来のシングル四重極 ICP-MS のヘリウムコリジョンモードは、一般的な ICP-MS アプリケーションに十分過ぎるほどの性能を発揮します。多くの場合、Agilent 7800 や 7900 などの最新の機器を使用すれば、分析対象物に必要なとされる検出下限を容易に達成できます。そのため、環境、食品、医薬品、臨床研究、石油化学、鉱業など幅広い分野において、シングル四重極は今もルーチン分析手段の主流です。

ただし、一部のサンプルタイプやアプリケーションには、He モードを超える性能が求められます。これは、半導体プロセス化学薬品や高性能材料など、より低い検出下限が業界で求められていることが一因です。S、P、Si など「分離困難」な元素の分析が必要になる場合もあります。また、特定のサンプルでは、二価イオンや同重体のオーバーラップなど He モードでは対処できない干渉の問題が生じることもあります。このような場合は、化学反応を利用したメソッドが解決策になり得ます。しかし、シングル四重極システムやバンドパスシステムで反応性の高いセルガスを使用すると、結果に大きなばつぎが生じます。セルに入るイオンをコントロールできなければ、反応プロセスは予測不能になり、生成されるプロダクトイオンがサンプルの組成によって変化することになります。

トリプル四重極構成では、追加の四重極マスフィルタが信頼性の高い化学反応に不可欠なコントロールを担い、MS/MS 動作を実現します。MS/MS では、ターゲット以外のプリカーサイオンのセルへの進入を阻止することにより化学反応プロセスをコントロールし、ターゲット以外の分析対象物やマトリックス成分からオーバーラップする可能性のあるプロダクトイオンが生成されないようにします。

アプリケーション例

分析を成功させるために必要なコントロールが MS/MS (CRC の前に 1 u のマスフィルタを搭載) でなければ得られないアプリケーションは多数あります。例をいくつか表 1 に示します。比較的単純な物質に対して H₂ や O₂ などのリアクションガスを使用した場合でも、反応により不要なプロダクトイオンが生成される可能性があります。水素化物プロダクトイオンがオーバーラップする場合や、微量同位体の酸化物により同位体同士がオーバーラップする場合などです。

実は、MS/MS の利点は、NH₃、CH₄、CH₃F など反応性の高いセルガスを使用した場合に顕著に現れます。セルガスの反応性に伴い、オーバーラップするプロダクトイオンが形成される

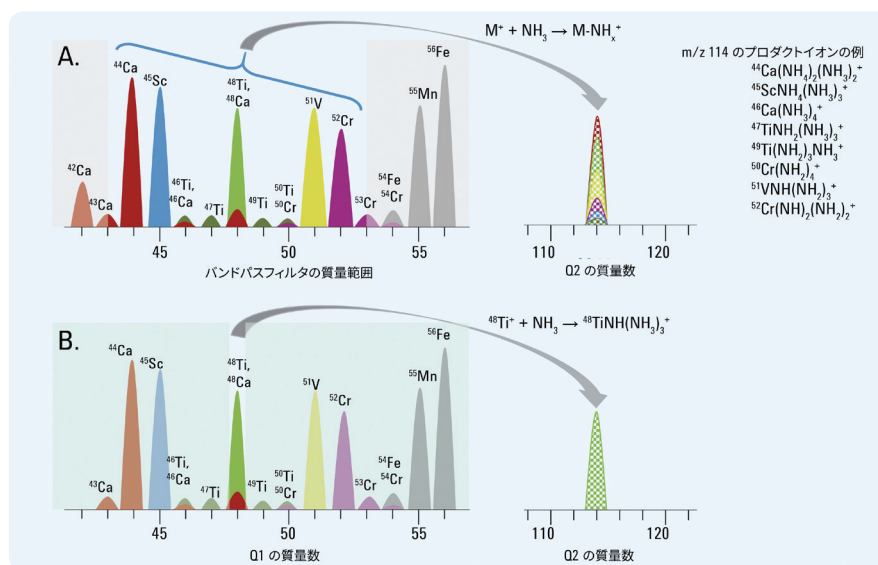


図 2. NH₃ リアクションモードでのバンドパス (A) および MS/MS (B) による Ti の分析結果の比較。バンドパスフィルタでは、セルに進入するイオンが十分にコントロールされないため、ターゲット以外のプロダクトイオンが形成され、分析対象プロダクトイオンにオーバーラップする可能性があります。

可能性が低減するからです。例えば、NH₃ リアクションモードで Ti-48 を測定する場合、一般的には m/z 114 の ⁴⁸TiNH(NH₃)₃⁺ がターゲットプロダクトイオンになります。MS/MS では、質量スペクトルから Cd-114 を排除できるため、Cd-114 がオーバーラップしていない状態で Ti プロダクトイオンを測定できます。Cd-114 の質量数は Ti-48 プリカーサイオンから大きく離れているため、10 u のバンドパスフィルタでも Cd-114 を除去できます。

しかし、バンドパスフィルタではターゲットプリカーサイオンの質量数に近い他のイオンを排除できません。この場合、m/z 43 ~ 53 の範囲にある他のイオンもセルに進入し、NH₃ との反応によって形成されるプロダクトイオンが m/z 114 でオーバーラップする可能性があります。例を図 2 に示します。反応によって形成され、結果に Ti として報告されるプロダクトイオンは、サンプルの組成によって変わってきます。これに対し、MS/MS では、セルに入ることができるのは Ti-48 (およびオノマス干渉イオン) のみであるため、一貫した化学反応とプロダクトイオンが得られます。図 2 から、バンドパ

スと MS/MS では、NH₃ セルガスを用いた化学反応のコントロールが大きく異なることがわかります。

結論

通常、反応性の高いセルガスが必要になるのは、ヘリウムモードでは求める結果を達成できない ICP-MS アプリケーションのみです。これらのアプリケーションでは求められる要件が厳しく、きわめて高いデータインテグリティが要求されます。信頼性の高い一貫したデータを得るためには、CRC へ進入できるイオンを MS/MS によりコントロールすることが不可欠です。反応性の高いセルガスで正確かつ信頼性の高い結果を確保するためには、MS/MS に、それぞれ 1 u の分離能を備えた高性能のマスフィルタが 2 つ必要です。また、Q1 で 1 u の質量分離能を達成するためには、真のマスフィルタと、より高圧の CRC チャンバの前後に低圧の分析チャンバをそれぞれ備えた専用の真空システムが必要です。

推奨参考文献

L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano and F. Vanhaecke, *Anal Chim Acta*, 894, 2015, 7–19

表 1. ICP-MS で干渉のコントロールに使用されるリアクションモードの例。セルの前のバンドパスフィルタにより、化学反応をある程度コントロールできますが、質量数の近いノンターゲットイオンによるプロダクトイオンへのオーバーラップや同位体同士のオーバーラップは解決できません。

干渉の種類	ターゲット化合物				質量数分離の可否	
	セルガス	イオン/プロダクトイオン	質量数	干渉イオン	バンドパス	MS/MS
分析対象プロダクトイオンと同じ質量数の既存イオン*	O ₂	⁷⁵ As ¹⁸⁰ +	91	⁹¹ Zr ⁺	可	可
質量数の離れた** ノンターゲットイオンとのオーバーラップ	NH ₃	⁵² Cr ⁺	52	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	可	可
質量数の近い** ノンターゲットイオンとのオーバーラップ	NH ₃	⁴⁸ TiNH(NH ₃) ₃ ⁺	114	⁴⁵ ScNH ₃ (NH ₃) ₃ ⁺	不可	可
隣接するノンターゲットイオンとのオーバーラップ	H ₂	³⁹ K ⁺	39	³⁸ ArH ⁺	不可	可
同位体プロダクトイオン同士のオーバーラップ	O ₂	³⁴ S ¹⁶⁰ +	50	³² S ¹⁸⁰ +	不可	可

* ターゲット化合物のプリカーサ (親) イオンとプロダクトイオン (水素化物プロダクトイオンなど) の質量数に十分な差がない場合は分離できません。

** バンドパスシステムでは、質量数の離れたイオンは排除できますが、近いイオン (10 u の範囲内) はセルに進入して反応します。

ASTM が石油留分製品分析用の ICP-MS メソッドを発行

Jenny Nelson and Ed McCurdy

Agilent Technologies, USA and UK

はじめに

ASTM International では、消費者向け製品の品質および安全性の向上を目指し、自発的合意基準となる試験メソッドを開発し、公開しています [1]。

2017 年 7 月、ASTM は、ICP-MS 向けの ASTM 初の試験メソッド「ASTM D8110 - 17 Standard Test Method for Elemental Analysis of Distillate Products by ICP-MS」を発行しました。この試験メソッドは、ICP-MS による石油軽質留分および中間留分製品中の微量元素の測定手順を規定したものです。

すでに多くのラボがほとんどの微量分析に ICP-MS を使用していることから、このメソッドは業界に歓迎されるものと予測されます。ICP-MS は、ICP-OES など他の元素分析法よりも検出下限が大幅に低いため、石油製品中に低濃度で存在する微量元素を検出することが可能です。

石油業界にとって微量元素分析は重要です。一部の元素が最終製品の性能や価値を左右するからです。また、触媒を失活またはその作用を妨害するなど、石油精製プロセスに悪影響をおよぼす可能性のある元素もあります。

ASTM は業界からの要望と機器の進歩を踏まえ、原油の元素分析用 ICP-MS メソッドの公開も予定しています。

この記事では、有機溶媒 α -キシレンで単純希釈したさまざまな原油サンプルに含まれる複数の元素を測定するための ICP-MS メソッドについて取り上げます。

今回の調査では、石油精製業界、特にサンプル量が多く、分析時間が重視される施設でのルーチン分析に適したメソッドを開発することを目的としました。

分析方法

分析には、Agilent 7900 ICP-MS と Agilent ASX-520 オートサンブラを使用しました。使用条件を表 1 に示します。

表 1. 7900 ICP-MS の使用条件

パラメータ	設定
RF 出力 (W)	1550
キャリアガス流量 (L/min)	0.45
メークアップガス流量 (L/min)	0.1
オプションガス (O ₂ :Ar, 20:80) 流量 (%)	10
サンプリング深さ (mm)	8
スプレーチャンバ温度 (°C)	-2
ペリスタルティックポンプスピード - 分析時 (rps)	0.04
ペリスタルティックポンプスピード - 洗浄時 (rps)	0.5
He セルガス流量 (mL/min)	3.4
H ₂ セルガス流量 (mL/min)	5

干渉除去

7900 ICP-MS には、第 4 世代のコリジョンリアクションセル ORS⁴ が搭載されています。このセルは、幅広い元素に対する一般的な多原子干渉を除去できる He セルガスラインを標準装備しています。今回検証したアプリケーションには、オプションの H₂ セルガスラインを使用しました。これは、H₂ モードが、Mg (m/z 24 - C₂ に干渉)、Si (m/z 28 - CO/N₂)、Ca (m/z 40 - Ar)、Fe (m/z 56 - ArO)、Se (m/z 78 および 80 - Ar₂) など、特定の元素にオーバーラップするプラズマまたはマトリックス由来の著しい多原子干渉を除去する能力に優れているからです。

標準物質

認証元素 Ni および V と参照元素 As および Se に対するメソッドのバリデーションには、SRM NIST 1634c 燃料油中の微量元素 (米国メリーランド州ゲイザースバーグ) を使用しました。分析前に、NIST 1634c を α -キシレンで約 1:60 に希釈しました。

サンプル

今回の研究では、合計 18 種類の原油サンプルを測定しました [2]。Ca、Fe、Ni、および V は、原油中に最も豊富に含まれる金属であり、業界で広く調査されている元素であることから、今回の調査ではこれらの元素に焦点を当てました。

結果と考察

検量線

どの元素についても、相関係数が 0.998 を超える直線性の高い検量線が得られました。図 1 に、Ni、V、As、および Se の代表的な検量線を示します。Ni および V については最大濃度 1 mg/kg (ppm)、As および Se については 0.1 mg/kg で測定しました。4 種類の元素の検出下限は、0.01 ~ 0.1 μ g/kg (ppb) の範囲でした。

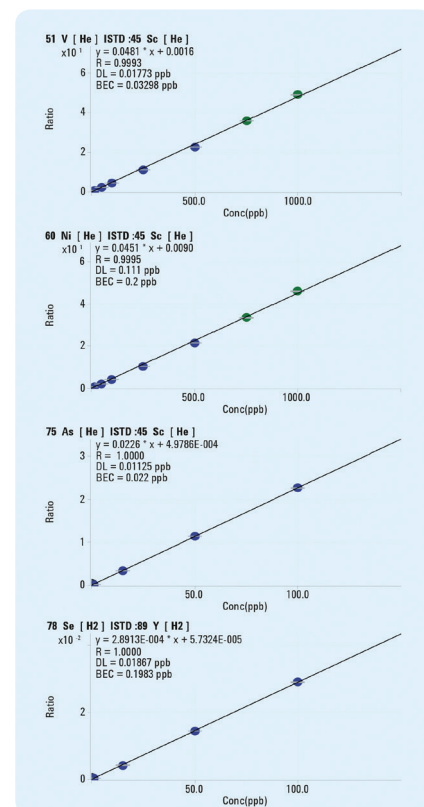


図 1. Ni、V、As、および Se の検量線

認証標準元素 V および Ni の回収率

NIST 1634c には、Ni および V の認証値があります。通常、これらの元素は非常に高濃度で存在するため、原油の分析において重要になります。また、V 化合物は油炉に深刻な損傷を引き起こす可能性があります [1]。7900 ICP-MS がこれらの重要な元素を一貫して正確に測定できることを確認するために、希釈した NIST 1634c 標準物質中の Ni および V を 6 日間にわたって合計 18 回測定しました。

表 2 に示すように、どちらの元素についても、認証値の 10 % 以内という優れた回収率が得られていることがわかります。また、2 つの同位体 ⁶⁰Ni および ⁶²Ni で個別に求めた Ni の値についても良好に一致しています。これは、Agilent 7900 のヘリウムセルモードによりもたらされる大きな利点の 1 つです。すなわち、1 つのセル条件セットで一般的な多原子干渉を

表 2. NIST SRM 1634c 中の V、Ni、As、および Se の回収率

元素	質量数	平均濃度および SD、mg/kg	認証値または *参照値、mg/kg	回収率 %
V	51	*30720 + 835	28190 + 400	109
Ni	60	*18897 + 380	17540 + 210	108
Ni	62	*17544 + 287	17540 + 210	100
As	75	^b 128.1 + 5.3	142.6 + 6.4*	90
Se	78	^b 106.8 + 5.8	102 + 3.8*	105

*6 日間にわたる 18 回の測定をもとに計算

^b12 か月にわたる 147 回の測定をもとに計算

すべて解消でき、二次またはクオリファイア同位体の結果をもとに、主同位体を用いた測定結果を確認することができます。

定量結果

18 種類の原油サンプルを Agilent 7900 ICP-MS で測定しました。サンプル S1 ~ S9 はすべて金属濃度の低い軽質原油、残りのサンプルは幅広い種類の原油をカバーしています。すべてのサンプル中の Ca、Fe、Ni、および V の定量結果を表 3 に示します。この結果から、これらの重要な元素の濃度がサンプルによって大きく変動していることがわかります。最大の変動は V で見られ、0.07 ~ 301 mg/kg の範囲におよんでいます。

結論

ORS⁴ セルを搭載した Agilent 7900 ICP-MS を使用して、*o*-キシレンで希釈した原油サンプルの直接多元素分析を実施しました。Agilent 7900 の効率的な周波数マッチング型 RF ジェネレータにより、堅牢性と安定性に優れたプラズマが形成され、有機サンプルの分析において高い信頼性と精度が長期にわたって維持されます。

He または H₂ ガスモードを使用することにより、すべての分析対象物に対する干渉が低減されました。ORS⁴ の高速ガス切り替えにより、取り込み時間に大きな影響を与えることなく、1 回の測定で複数のガスを使用することができます。

Agilent 7900 ICP-MS の優れた感度と低いバックグラウンド、有機マトリックスのシンプルなスペクトルにより、ICP-OES などの従来の分析法よりも広範囲の元素に対して格段に低い検出下限を達成できました。

7900 ICP-MS では、長期にわたり数日に分けて実施した測定において、NIST 1634c (燃料油中の微量元素) に含まれる認証元素および参照元素をきわめて正確に測定することができました。

表 3. ICP-MS で測定した 18 種類の原油サンプル中の Ca、Fe、Ni、および V の定量結果 (単位はすべて mg/kg)。サンプル S1 ~ S9 は金属含有量の低い軽質原油、残りのサンプルは幅広い種類の原油をカバーしています。

原油サンプル	Ca	Fe	Ni	V
S1	9.59	2.13	4.92	0.45
S2	5.12	2.46	4.83	4.83
S3	< LOQ	1.54	6.02	0.07
S4	< LOQ	0.96	0.99	0.85
S5	0.87	1.05	5.86	12.98
S6	0.86	1.10	3.33	7.64
S7	0.75	2.33	3.41	7.64
S8	1.24	1.13	2.81	6.75
S9	< LOQ	0.63	6.25	9.29
S10	41.21	8.39	67.82	194.44
S11	8.22	4.39	32.83	41.96
S12	8.23	2.21	43.82	234.03
S13	8.94	2.14	39.09	209.30
S14	< LOQ	0.26	49.42	301.09
S15	< LOQ	0.40	18.68	47.89
S16	< LOQ	1.22	9.67	25.29
S17	9.59	2.13	4.92	0.45
S18	0.52	1.23	0.21	0.42

定量下限 (LOQ) は、ブランク溶液 (マトリックス移動相溶媒および内部標準を含む希釈液) の 10 回の測定をもとに計算されています。

参考文献

1. ASTM International, www.astm.org
2. J. Nelson, E. McCurdy, Multi-Element Analysis of Petroleum Crude Oils using an Agilent 7900 ICP-MS, Agilent application note, 2017, [5991-7826EN](#).

神経変性疾患の調査で ICP-MS が担う役割

Florey Institute of Neuroscience and Mental Health は、世界上位 10 機関に数えられる脳機能研究センターです。オーストラリアのメルボルンを拠点に、脳機能の研究を通して生活の質の向上に取り組んでいます。Blaine Roberts 博士率いるニューロプロテオミクスおよびメタロプロテオミクス臨床研究ラボ (Neuro-proteomics and Metalloproteomics Clinical Research Laboratory) グループでは、プロテオミクスに基づく神経変性疾患の臨床研究を行っています。

Roberts 博士のラボには、Agilent 7700 ICP-MS および 8800 ICP-QQQ をはじめ、幅広い高速液体クロマトグラフ (HPLC) および質量分析システムが導入されています。これらの機器により、金属分析とタンパク質分析を同じラボ内で実施できるため、タンパク質中の金属の役割に関する研究の大きな推進力となっています。

8800 ICP-QQQ は通常、元素パイオイメージングのためレーザーアブレーション (LA) システムと一緒に、また 7700 ICP-MS は HPLC と組み合わせで使用されています。タンパク質は、多様なクロマトグラフィー相により未変性条件下で分離され、その流出物中の Cu、Fe、および Zn が ICP-MS によって直接モニタリングされます。この手法は、Cu/Zn を豊富に含むタンパク質の変異により発症する可能性のある運動ニューロン疾患の研究に用いられてきました。Roberts 博士は、変異タンパク質の金属状態を調べることで、この疾患におけるタンパク質の役割を特定することができました。この調査から、同グループはタンパク質が必須金属を完備していないことに気づき、Cu および Zn を補充して完全な状態に戻す方法を開発しました。試験動物は変異タンパク質が多かったにもかかわらず、治療によりタンパク質を完全な金属状態にすることで長生きしました。この治療法は現在、地域のバイオテクノロジー企業による治験段階にあります。

同グループは、アルツハイマー病やパーキンソン病に関連する臨床研究にもプロテオミクスを役立てています。

詳細はこちら

本製品は一般的な研究開発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おりません。

LC-ICP-QQQ によるワイン中のヒ素種の高速分析

Courtney Tanabe^{1,2}, Susan E.

Ebeler^{1,2}, Jenny Nelson^{1,3}

¹Food Safety and Measurement Facility および

²Department of Viticulture and Enology, University of California, Davis, USA

³Agilent Technologies, Inc., USA

はじめに

ヒ素は、食品および飲料に多様な形態で存在し、すべての形態が同じ毒性を有するわけではありません。As (III) (亜ヒ酸塩) および As (V) (ヒ酸塩) からなる無機形態の As (iAs) は毒性が最も高く、発がん物質第1群に分類されています。これに対し、新鮮な魚介類に最も豊富に含まれる As 形態であるアルセノベタイン (AB) は、基本的に人体に対して無害です。このように、As は種によって毒性が大きく異なり、iAs が健康被害を及ぼす可能性があることから、食料品に含まれる As の濃度を総 As 濃度だけでなく種ごとに測定することが重要です。

米国食品医薬品局 (FDA) は、リンゴジュースに含まれる iAs の処置限界を 10 µg/kg (ppb) に定めています [1]、ワイン中の As 含有量に対する規制は米国にはまだありません。カナダ (ワイン卸商品質同盟、VQA、オンタリオ州) および欧州 (国際ブドウ・ワイン機構、OIV) では、ワイン中の総 As の最大許容限界をそれぞれ 100 µg/L (ppb) および 200 µg/L (ppb) に規定しています [2, 3]。

As 種の分析は、HPLC により分離し、その後 ICP-MS で定量するのが一般的です [4]。ここで説明するメソッドは、Jackson により開発された、HPLC とトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を組み合わせた既存の As スペシエーションメソッド [5] に基づいています。この調査には、HPLC-ICP-QQQ も使用しました。ただし、iAs 種は別々に分析せず、分析前に過酸化水素により意図的に As (III) を As (V) に酸化しました [6, 7]。このメソッドでは、As (III) を変換して無機種をすべて As (V) として分析することにより、モノメチルアルシン酸 (MMA) およびジメチルアルシン酸 (DMA) を iAs (As (V)) から 2 分未満で分離できました。この分析時間は、As のスペシエーションに用いられている現行の FDA メソッドの 1/10 です [8]。

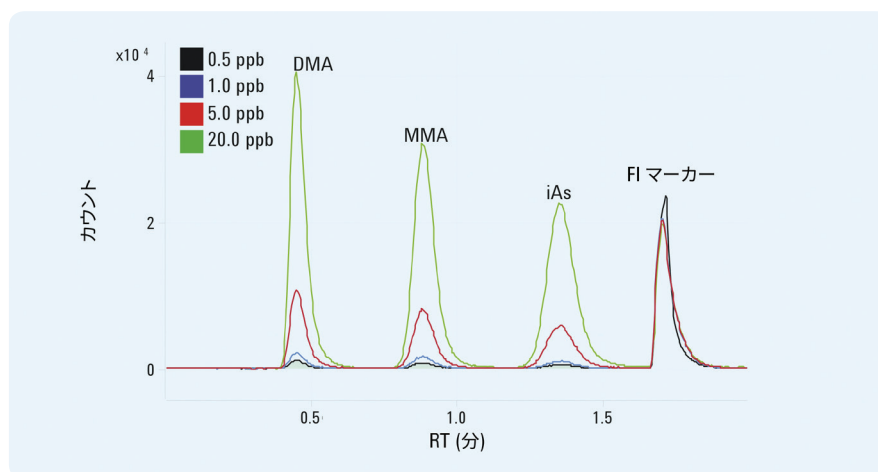


図 1. 0.5、1.0、5.0、および 20.0 µg/kg の標準液のクロマトグラムの重ね表示。AB 内部標準 (フローインジェクションマーカー、4 番目のピーク) が外部スイッチングバルブによりポストカラムに追加されています。

分析方法

サンプル

バリデーション (V) 調査には、5 種類のカリフォルニアワインを使用しました。各ワインは、ワインの主な 5 つのタイプ (赤、白、ロゼ、スパークリング、デザート) を代表するものです。また、マーケットバスケット (MB) 調査のため、さらに 5 種類のカリフォルニアワインを分析しました。

サンプル前処理

すべてのサンプルに H₂O₂ を 1:1 の割合で加え、As (III) を As (V) に酸化しました。各サンプルをさらに脱イオン水で希釈し、最終的な希釈倍率を 5 倍または 6 倍にしました。その後、各サンプルを 0.45 µm のシリンジフィルターでろ過し、粒子を取り除きました。

機器

Hamilton PRP-X100 5 µm 50 x 2.1 mm カラムを装着した Agilent 1260 HPLC を Agilent 8800 ICP-QQQ と組み合わせて使用しました。移動相には、40 mM 炭酸アンモニウム ((NH₄)₂CO₃、微量金属グレード 99.999 %、Sigma Aldrich 社) を使用しました。この溶液は 3% v/v のメタノール (Optima LC/MS グレード、Fisher Chemical 社) を含み、水酸化アンモニウム (Optima グレード、Fisher Scientific 社) で pH 9.0 に調整しました。ICP-QQQ には、内径 2.5 mm のインジェクタを備えた石英製トーチ、石英製スプレーチャンバ、ガラス製同軸ネブライザ、およびニッケル製インタフェースコーンからなる標準的なサンプル導入システムを装着しました。ピーク積分は、FDA EAM § 4.10 および 4.11.15 [8] に従って行いました。機器の使用条件を表 1 に示します。

表 1. LC-ICP-QQQ の使用条件

パラメータ	設定
ICP-QQQ	
RF 出力 (W)	1550
サンプリング深さ (mm)	8.0
スプレーチャンバ温度 (°C)	2
キャリアガス流量 (L/min)	0.95
メークアップガス (L/min)	0.20
セルガス (O ₂) 流量 (mL/min)	0.31
エネルギー弁別 (V)	-7
HPLC	
移動相流量 (mL/min)	0.5
注入量 (µL)	5
サンプル温度 (°C)	4
内部標準注入量 (µL)	5

高速メソッドの開発

メソッド開発では、サンプルあたりの分析時間を短縮することに重点を置きました。Jackson のメソッドに従い、少量の注入量、短いイオン交換カラム、酸素セルガス、および高い移動相線速度を使用しました [5]。

図 1 は、0.5、1.0、5.0、および 20 µg/kg の標準液のクロマトグラムの重ね合わせたものです。すべての As 種が 2 分未満で明確に分離されています。As (III) を酸化して As (V) にし、すべての iAs を As (V) 形態で分析するだけで、分析時間は現行の FDA 規制メソッド [8] より大幅に短縮されました。

結果と考察

定量結果

10 種類のすべてのワインを新しい HPLC-ICP-QQQ メソッドで分析しました。表 2 に、DMA および iAs の濃度測定値を示します。MMA の濃度については、計算された LOD (0.026 µg/kg)

表 2.5 種類のバリデーション (V) ワインと 5 種類のマーケットバスケット (MB) ワインの分析結果 (2 箇所のラボで測定) と FDA EAM § 4.10 拡張メソッドによる結果の比較。回収率 (カッコ内に記載) は「測定値」を「EAM § 4.10」で除算し、総 As については「種の合計」を「合計」で除算して求めました。

サンプル	DMA (µg/kg)		iAs (µg/kg)		総 As (µg/kg)	
	EAM § 4.10	測定値	EAM § 4.10	測定値	合計	種の合計
V-1	0.81 ± 0.1*	0.72 ± 0.04 (89%)	14.4 ± 1.0	16.0 ± 0.5 (111%)	16.5 ± 0.02	16.7 ± 0.5 (101%)
V-2	0.74 ± 0.04*	0.72 ± 0.06 (98%)	10.7 ± 0.2	11.4 ± 0.4 (107%)	12.6 ± 0.16	12.1 ± 0.3 (96%)
V-3	0.75 ± 0.1*	0.83 ± 0.04 (111%)	9.2 ± 0.4	9.5 ± 0.6 (103%)	10.4 ± 0.11	10.3 ± 0.5 (99%)
V-4	1.70 ± 0.1	1.86 ± 0.06 (109%)	2.1 ± 0.3	2.3 ± 0.4 (109%)	4.5 ± 0.01	4.1 ± 0.4 (92%)
V-5	0.45 ± 0.01*	0.47 ± 0.04 (105%)	1.5 ± 0.3	1.7 ± 0.3 (113%)	2.4 ± 0.03	2.2 ± 0.3 (90%)
MB-1	<LOD	<LOD	30.2 ± 1.3	32.9 ± 0.8 (109%)	34.4 ± 0.4	32.9 ± 0.8 (96%)
MB-2	0.33 ± 0.04*	<LOD	7.57 ± 0.49	9.1 ± 0.4 (120%)	9.1 ± 0.3	9.1 ± 0.4 (100%)
MB-3	0.71 ± 0.08*	1.1 ± 0.0 (155%)	24.64 ± 0.40	27.6 ± 0.7 (112%)	28.9 ± 0.9	28.6 ± 0.7 (99%)
MB-4	1.16 ± 0.09*	1.0 ± 0.1 (86%)	26.3 ± 0.89	27.5 ± 0.9 (105%)	27.9 ± 0.9	28.5 ± 0.9 (102%)
MB-5	<LOD	<LOD	3.5 ± 0.25	4.5 ± 0.1 (129%)	4.7 ± 0.1	4.5 ± 0.1 (96%)

平均 ± 1σ, n=3.* EAM § 4.10 メソッドの LOD (0.17 µg/kg) から LOQ (1.3 µg/kg) の範囲にある値を示します。

LOD 測定値: DMA = 0.018 µg/kg, MMA = 0.026 µg/kg, iAs = 0.022 µg/kg, LOQ 測定値: DMA = 1.1 µg/kg, MMA = 1.5 µg/kg, iAs = 1.3 µg/kg。

をすべて下回っていたため定量できませんでした。濃度測定値を、FDA EAM § 4.10 拡張メソッド [9] により得られた値と比較しました。これらの測定値は、ほとんどが ±10 % 以内の範囲で一致しました。iAs はすべてのワインで As の大半を占めていました。また、明らかに LOQ (1.1 µg/kg) を超える DMA が含まれていたワインサンプルは 1 つのみ (MB-3) でした。

全体での iAs の濃度範囲は、1.7 ± 0.3 ~ 32.9 ± 0.8 µg/kg でした (最大濃度は、FDA がリンゴジュースに対して規定している処置限界 10 µg/kg を超えています)。すべての As 種の合計 (表 2) は、最小の 2.2 ± 0.3 µg/kg から最大の 32.9 ± 0.8 µg/kg の範囲でした。これは、カナダのガイドラインで定められている限界濃度 100 µg/L および OIV の限界濃度 200 µg/L を下回っています。

結論

シンプルかつ堅牢で高速な HPLC-ICP-QQQ メソッドを使用することにより、最も毒性の高い無機 As 種 (As (III) および As (V)) と 2 種類の有機 As 種の合計を 2 分未満で測定できました。ワインでは、幅広い濃度の iAs が検出されました。その最大濃度は、FDA がリンゴジュース中の iAs に対して規定している処置限界を超えましたが、ワイン中の総 As は現行の規制濃度を下回っていました。

参考文献

1. U.S. FDA Guidance for Industry Arsenic in Apple Juice: Action Level (draft), 2013
2. Canada Ontario, V. Q. A., Wine Standards. 1999 Regulations/Standards
3. OIV—Compendium of International Methods of Analysis, 2011, Europe
4. B. Sadee et al, J. Anal. At. Spectrom, 2015, 30, 102–118
5. B. P. Jackson, J. Anal. At. Spectrom., 2015, 30, 1405–1407
6. S. Musil et al, Anal. Chem., 2014, 86 (2), 993–999
7. H. R. Hansen et al, J. Environ. Monit., 2011, 13, 32–34
8. K. M. Kubachka 他、アクセス日 2017 年 8 月、<https://www.fda.gov/downloads/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/UCM479987.pdf>
9. C. K. Tanabe et al, J. Agric. Food Chem., 2017, 65 (20), 4193–4199

詳細情報

Patrick J. Gray, Courtney K. Tanabe, Susan E. Ebeler, and Jenny Nelson, A fast and fit-for purpose arsenic speciation method for wine and rice, J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32, 1031–1034; DOI: 10.1039/C7JA00041C

Agilent publication **5991-8454EN**

オンデマンドウェビナー： 単一粒子モードか、ハイ フネーテッド ICP-MS か

複雑なマトリックス中のナノ粒子の分析について

無機ナノ粒子は、色や香りの改善、保存、および製造プロセス促進のための食品添加物として長年使用されてきました。多様な用途に広く使用される一方、ナノ粒子が製品から無制御に放出される可能性や、これが人体や環境に及ぼし得る影響から、その安全性が懸念されています。こういった潜在的リスクを考慮し、規制および科学的評価により、市販品に含まれるナノ粒子の物理化学的特性を解明することが求められています。ICP-MS は、溶液中のナノ粒子を検出および特性解析する際に一般的に選ばれる分析手法となっています。ただし、リスク評価のための標準化されたプロトコルや、複雑なサンプル中の関連ナノ材料を特性解析するための検証済みメソッドはまだ確立されていません。

このウェビナーでは、製造されたナノ材料の特性解析における ICP-MS の可能性について学びます。ICP-MS では、1 回の高速分析でナノ粒子のサイズ、サイズ分布、元素組成、個数濃度に関する情報を獲得できるという点で、他の手法より優れています。また、ICP-MS はナノ粒子の分析に 2 つのモードを使用できます。個々の粒子の特性解析には単一粒子モードを使用し、バルクサンプルの特性解析には、フィールドフロー分離やキャピラリー電気泳動などの分離手法と組み合わせて使用します。それぞれの方法にはメリットと制約がありますが、併用することで補完されます。

このウェビナーでは、ナノ粒子の分析理論を紹介し、単一粒子分析およびフィールドフロー分離 ICP-MS の両方を使用した実例を示します。また、両モードの利点と制約について説明します。

プレゼンター: Susana Cuello Nuñez 博士¹

および Steve Wilbur²

¹LGC Limited, UK, ²Agilent Technologies, USA

分光分析: オンデマンドウェビナーにご登録いただいた方に、ウェブキャストの要約を無料でお送りします。

オンデマンドウェビナー ヒ素スペシエーションは 成熟段階へ:

多様な食品マトリックスのための堅牢な
ハイスループットメソッドの検証



食品検査アプリケーションにおいて As 種を高い信頼性で正確に測定できる堅牢な検証済みのメソッドを中心に、ヒ素のスペシエーションメソッドの最新動向を紹介します。

プレゼンター: Susan Ebeler¹、Courtney Tanabe¹、Jenny Nelson^{1, 2}

¹University of California, Davis, USA、

²Agilent Technologies, USA

分光分析ソリューション:

[オンデマンドウェビナーへのご登録](#)

医薬品のための新たな 元素不純物テスト

準備は万全?



医薬品メーカーには、USP <232>/<233> および ICH Q3D への準拠を 2018 年 1 月までに完了することが求められています。このウェビナーでは、サンプルの分解からデータ解析およびレポート作成までのワークフローを最適化する方法を学びます。

プレゼンター: Mark Kelinske
Agilent Technologies

c&en: [オンデマンドウェビナーへのご登録](#)

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おりません。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. 2017
Printed in Japan, October 10, 2017
5991-8559JAJP

Agilent ICP-MS 誕生 30 周年記念イベント APWC 2017 および WCPS 2018

第 7 回 Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (APWC) が 2017 年 11 月 12 ~ 17 日に日本の松江市で開催されます。ぜひアジレントのイベントにご参加ください。世界中のお客様をアジレントのブースでお待ちしております。また、平日のランチタイムイベントでお会いできることを楽しみにしています。

2018 年 1 月 8 ~ 13 日に米国フロリダ州アメリア島で開催される Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (WCPS) でアジレントチームが皆様のご参加をお待ちしています。第 20 回 WCPS で、アジレントの ICP-MS の歴史は記念すべき節目を迎えます。ICP-MS 分野で 30 年以上続く技術革新および開発を祝い、科学的セミナー、交流イベント、その他サプライズをご用意しています。アジレントのブースで原子分光分析のエキスパートチームがお待ちしております。アジレントの製品を心ゆくまでご覧ください。この他、次のイベントを予定しています。

- 日曜日: アジレント短期コース
- 月曜日: アジレントワークショップ
- 火曜日: アジレントワークショップ
- 水曜日: アジレント交流イベント
- 木曜日: アジレントワークショップ

カンファレンス/会議/セミナー

第 7 回 Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry

2017 年 11 月 12 ~ 17 日、日本 松江市、<http://www.apwc2017.org/>

2018 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry

2018 年 1 月 8 ~ 13 日、米国フロリダ州アメリア島

http://icpinformation.org/Winter_Conference.html

Agilent ICP-MS 関連資料

ICP-MS に関する最新の文献を参照およびダウンロードいただけます。

www.agilent.com/chem/jp

- アプリケーションノート: Accurate Determination of TiO₂ Nanoparticles in Complex Matrices using the Agilent 8900 ICP-QQQ、[5991-8358EN](#)
- アプリケーションノート: Rapid Analysis of Radium-226 in Water Samples by ICP-QQQ、[5991-8324EN](#)
- アプリケーションノート: Fast Analysis of Arsenic Species in Wines using LC-ICP-QQQ、[5991-8454EN](#)
- アプリケーションノート: Validating performance of an Agilent 7800 ICP MS for USP <232>/<233> and ICH Q3D/Q2(R1): Elemental Impurity Analysis in Pharmaceuticals、[5991-8335EN](#)

半導体関連の最新アプリケーションノート:

- Trace Elemental Analysis of Trichlorosilane by Agilent 7700s/7900 ICP-MS、[5990-8175EN](#)
- Direct Measurement of Metallic Impurities in 20% Ammonium Hydroxide by Agilent 7700s/7900 ICP-MS、[5990-7914EN](#)
- Direct Analysis of Trace Metallic Impurities in High Purity Hydrochloric Acid by Agilent 7700s/7900 ICP-MS、[5990-7354EN](#)

Agilent ICP-MS ジャーナル編集者

Karen Morton、アジレント・テクノロジー
E メール: icpms@agilent.com



Agilent Technologies