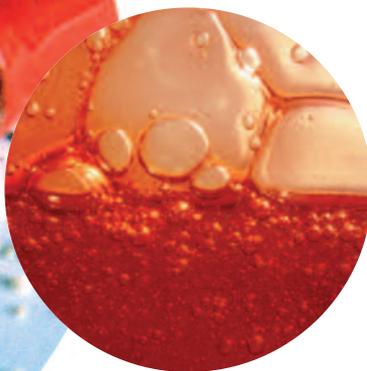


Agilent ICP-MS ジャーナル

2010年2月 – 第40号と41号の合併号



本号の内容

- 2 7700 シリーズ ICP-MS の受注に応え、製造ラインを拡充
- 3 サクセスストーリー：7500 シリーズ ICP-MS の正確な分析結果により、ラボ認定までの時間を短縮
- 4-5 フィールドフローフラクショネーション ICP-MS を用いたナノ粒子のキャラクタリゼーション
- 6 ICP-MS のクオリファイアイオンによるデータバリデーション
- 7 米国薬局方の新基準施行を前に ICP-MS を導入する製薬ラボ
- 8-9 ICP-MS と ISIS-DS を用いた全血中鉛のハイスルーブット分析
- 10 ユーザー記事: O₂ セルガスをを用いた7500ceによる Fe、Zn、S、P の一斉スペシエーション分析
- 11 検量線なしで優れた精度が得られる IDEA™ - MS
- 12 Winter Plasma Conferenceを振り返って、新着 Webinar、展示会と国際会議、最新 ICP-MS 関連資料



Agilent Technologies

7700 シリーズ ICP-MS の 受注に応え、製造ラインを 拡充

2009年7月の発売以来、7700シリーズは大きな注目を集め、おかげさまで多くのお客様から好評をいただいています。販売開始から3ヶ月で、7700シリーズは140件を超えるご注文をいただきました。

それまで好評を博してきた7500シリーズに加えて、7700シリーズが順調にみなさまに受け入れられていることは、ロバスト性や使いやすさを組み合わせた高い性能が、ICP-MSを検討されているお客様にとって重要であることを物語っています。

7700の受注にお応えするため、東京都八王子市にあるアジレントの製造/テスト施設では、ICP-MS製造チームがフル稼働に近いペースで作業を進めています(図1)。

第1号機の出荷

開発、製造に携わったメンバーが集まり、最初の7700 ICP-MSの出荷を祝いました(図2)。

写真の7700は、新薬の開発を推進する米国ニュージャージー州ユニオン市のSchering Plough Research Institute (SPRI)様に出荷されました。



図1. Agilent 7700 シリーズ ICP-MS の最終テストライン



図2. 7700 ICP-MSの第1号機の出荷を祝うアジレントのICP-MSチーム

サクセスストーリー：7500シリーズ ICP-MS の正確な分析結果により、ラボ認証までの時間を短縮

Envirolab Services、シドニー、オーストラリア

環境試験ラボにとって、「認証」を受けることは、正確で信頼性の高い分析結果を顧客に提供できることを示す指標であり、多くの場合、収益を上げるための前提条件となります。オーストラリアにある Envirolab Services の経営陣は、新たに導入した Agilent 7500 シリーズ ICP-MS を導入してからわずか 2 か月で、この「認証」を受けることができました。これは離れ業ともいえる成果で、認証機関の担当者さえ、訪問前には、これほど早期の達成は不可能だと考えていました。主要元素の検出下限に悪影響を与えることがある分子干渉を除去するオクタポールリアクションシステム (ORS) を搭載した 7500 シリーズ ICP-MS は、今も Envirolab Services のラボに正確な分析結果を提供し、ビジネスの拡大を支援しつづけています。

Envirolab Services について

Envirolab Services は、環境分野の分析を行うハイテク科学ラボです。最高経営責任者の Tania Notaras 氏により 4 年前に創設されたばかりですが、急速な成長を遂げ、いまでは従業員 40 名を擁するニューサウスウェールズ指折りの環境分析サービスサプライヤになっています。郊外にある Envirolab Services の 2 階建てラボでは、1 か月に数千ものサンプルが分析されています。このラボは、2008 年にワールドクラスの基準を満たして建てられた専用の分析施設です。

顧客サービスを向上させる アジレントの ICP-MS

Envirolab Services はもともと、ICP-OES や AA 機器を使用し、それほど規制の厳しくない分析を行っていました。しかし 3 年前、顧客から微量金属分析の依頼があった際に、サンプルを第三者企業に送り、より感度の高い ICP-MS を用いた分析を依頼することを余儀なくされました。受注から注文処理までの時間が長かったことから、最終的に Envirolab のチームは、より上質なサービスを顧客に提供するために、自社で ICP-MS を購入することを決断しました。

経験豊富な Envirolab の技術開発マネージャー、Giovanni Agosti 氏によれば、Envirolab は Agilent 7500ce ICP-MS を選ぶ前に、分析困難な各種のテスト用サンプルを多くのベンダーに送ったそうです。その際に、もっとも優れた分析結果を提供したのがアジレントでした。「装置の選定に

あたり、堅牢性と信頼性も調べました。その結果、アジレントがもっとも相性が良いと判断しました。初めから今に至るまで、アジレントは常に行き届いた対応をしてくれています」と Notaras 氏は語っています。

迅速な認定

Envirolab は、国際的に認められているオーストラリアの全豪検査機関協会 (NATA) による認定を迅速に受けることができました。Agosti 氏は次のように語っています。「装置の設置後、約 2 か月間トレーニングを受け、すべてのメソッドのバリデーションを完了することができました。これは、私たちにとっては偉業です。バリデーション期間には、1000 サンプル近くを分析しました。2 か月で「認証」を受けられたことは、収益の高いサンプルをきわめて短時間で分析できることを意味しています」

Notaras 氏は次のように語っています。「2 か月というのは極めて短期間でした。査察担当者も、実際に訪れるまでは認証に署名するつもりはありませんでした。たった 2 か月でトレーニングとバリデーションを完了できるとは思っていなかったからです。査察担当者は、私たちの専門的な技能とバリデーション結果に驚嘆し、すぐに制限なしで認証を授与してくれました。これは極めて珍しいことです」

分析困難なサンプルをより 正確に分析

Envirolab が ICP-MS を用いて行っている微量金属分析のうち、もっとも分析困難なマトリックスの 1 つが海水です。海水サンプルの分析が難しい理由の 1 つとして、ヒ素やセレンといった金属で生じる多原子干渉があります。Agilent 7500 シリーズ ICP-MS システムは、高マトリックスサンプルに含まれる微量金属を正確に測定できるように設計されています。きわめて効率の高いコリジョン/リアクションセル (CRC) を採用した独自の ORS により、多原子干渉の大部分を除去します。

Agosti 氏は、これまでも ICP-MS を使用したことがあったと語っています。しかし、アジレントのシステムで初めて、コリジョンセルを経験しました。ORS により難しい元素やサンプルマトリックスの分析が向上したかどうか訊ねると、Agosti 氏は次のように断言しました。「間違いありません。この機器は本当に素晴らしいものです。実際のサンプルを用いたバリデーションがすべて終わったときに、申し分のない結果を手に入られると確信しました。この装置を信頼しています」

成長し続けるビジネス

Notaras 氏と Agosti 氏は、7500ce の導入により、埋め立てごみや地下水といった新たなタイプの分析を受注できるようになり、



Giovanni Agosti 氏と Agilent 7500ce ICP-MS

ICP-MS 分析でも他の分析でも収益が増加したと語っています。「いまでは、以前よりも多くのサンプルを分析しています。つまり、装置そのものが利益を上げているといえます。この装置により、ビジネスを拡大することが可能になっています」と Notaras 氏は語っています。

この装置で驚いたことはと訊ねると、Agosti 氏は次のように答えました。「コリジョンセルの優れた働きには、たいへん驚いています。いまでは、複雑なサンプルに低濃度で含まれるヒ素やセレンを正確に分析できるようになっています」

Notaras 氏は、次のように付け加えました。「多くの場合で、競合他社よりも優れた分析結果を得られています。顧客のなかには、比較のためにサンプルを複数社に分割するところもあります。ORSのおかげで、当社はつねに優位に立っています」

詳細情報

Envirolab Services の Web サイト：
www.envirolabservices.com.au

アジレントの e-ニュースレター、 AccessAgilent

この記事は、アジレントの e-ニュースレター Access Agilent でお客様にお届けしたものです。AccessAgilent は、お客様にとってためになる読み物や専門的な技術解説、新製品情報、キャンペーン/イベント情報などをお届けするニュースレターです。

Access Agilent では、お客様の興味分野に基づいてコンテンツをお届けします。メールの配信は月 2 回程度で、特別号もお届けします。タイムリーな情報を手に入れることができます。

ご購読はもちろん無料です。ご登録はホームページ (www.agilent.com/chem/jp) から、「ライブラリ」 - e-Newsletter にお進みください。

フィールドフローフラクシヨネーション ICP-MS を用いたナノ粒子のキャラクタリゼーション

Ximena Diaz、William P. Johnson、Diego Fernandez、David L. Naftz
 ユタ大学地質・地球物理学科、
 米国ユタ州ソルトレイクシティ

はじめに

近年、環境中のナノ粒子の分析に関心が集まっており、なかでも人工粒子の影響の研究に重点がおかれているようです。しかし実際には、水域には天然のナノ粒子が存在しています。グレートソルト湖 (GSL) は、ナノ粒子の分析方法をテストするのに適した場所です。塩濃度の高い末端湖である GSL は、溶解している固形物の濃度が高く、その多くの相では、主成分元素および微量元素が過飽和状態になっています。北側の密

度の高い水 (1160 kg/m³) から南側の密度の低い水 (1100 kg/m³) への流れにより、有酸素塩水の表層と無酸素塩水の深層からなる層状態が維持され、深さ 9 m にわたって著しい対照をなしています。

GSL には多くの鳥類の群れが生息しています。しかし、食物連鎖に天然のナノ粒子が関係することで、こうした鳥類が Se、Ag、Hg などの微量元素や他の元素の影響を受ける可能性があります。実験では、GSL の食物連鎖の基礎となる混合栄養性植物プランクトンが無機ナノ粒子を直接摂取することが確認されています。

本研究では、有酸素層と無酸素層では粒子径および元素分布が大きく異なるという仮説をもとに、GSL の有酸素サンプルと無酸素サンプルに含まれるナノ粒子の粒径分布および元素組成を分析しています。

実験手法

フローフィールドフローフラクシヨネーション (FIFFF) は、流体力学の原理を用い、細い長方形チャンネルを用いて粒子径により粒子を分離します。非対称流フローフィールドフローフラクシヨネーション (AF4) では、台形チャンネルを使用します。台形チャンネルは対称形チャンネルよりもサンプル希釈が少なくすみ、優れたナノ粒子のサイズ分離能が得られます。分画した粒子の微量元素の測定には、オクタポールリアクションシステム (ORS) セルを搭載する Agilent 7500ce ICP-MS と AF4 を組み合わせて使用しました。7500ce用の検量線用標準溶液は、AF4 キャリア溶液に混合標準溶液を添加して作成しました (内部標準の 1 mg/L Cs を添加)。サンプルではなくキャリアに内部標準を添加することで、フラクシヨネーション時に検出器へ向かう溶液の流速に起因する変動を補正することができます。Se や As といった微量元素の感度を高めるために、メタノールをキャリア溶液に

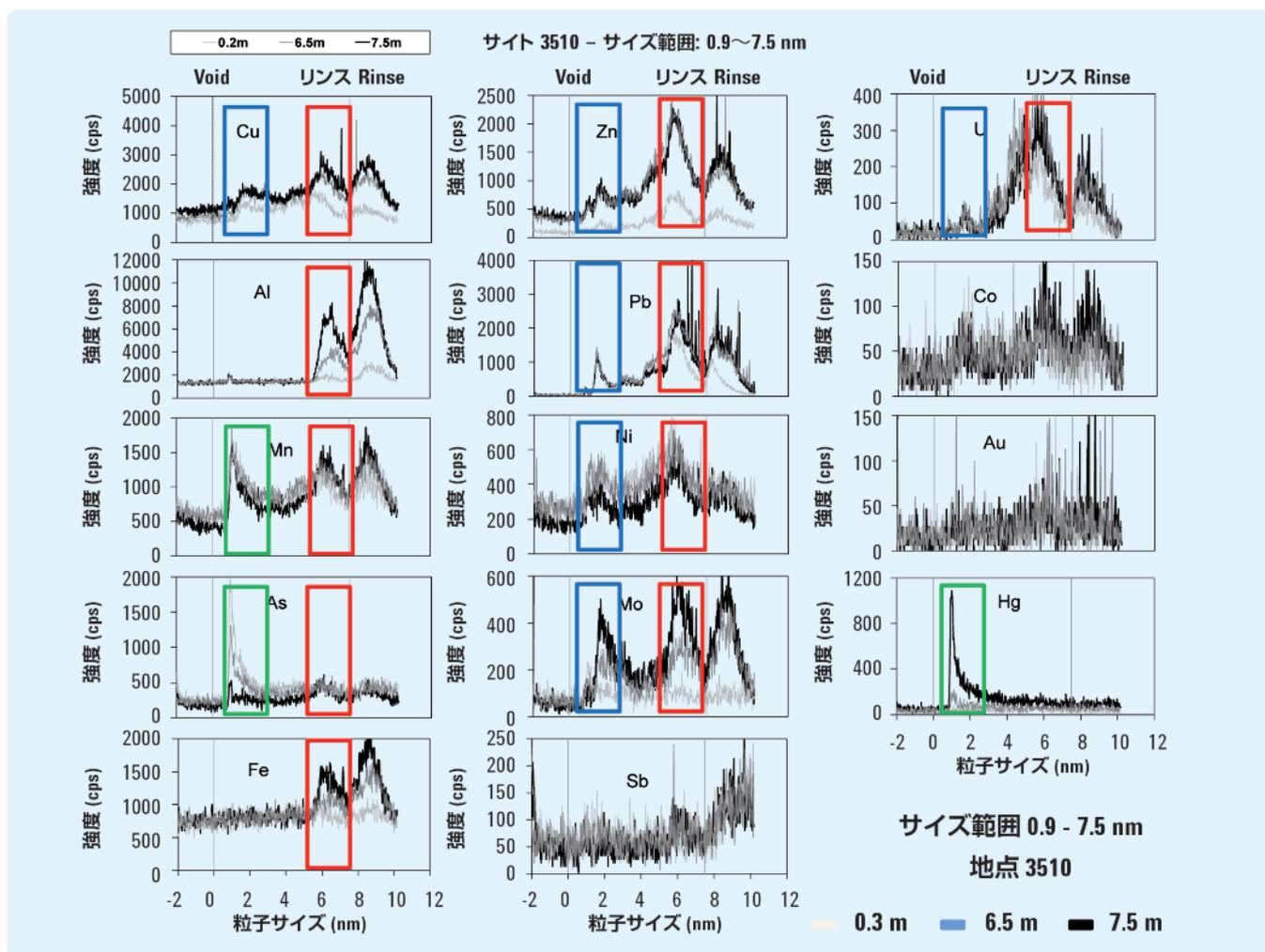


図 1. GSL の深層塩水サンプルのフラクトグラム (サイト 3510、深度 7.5 m; 10/26/07 にサンプル採取)。サイズ範囲: 0.9~7.5 nm

添加しました(3% v.v)。全部で16種類の元素(Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sb, Au, Hg, Pb, U, Cs)をAF4-ICP-MSで測定しました。

結果

Mn, Pb, Zn, Cu, U, Ni, Coといった微量元素は、サイズ範囲1~2 nm(図1、青および緑の棒)とサイズ範囲5~7.5 nm(図1、赤の棒)のナノ粒子に含まれていました。このような結果は、深層水と表層水の両方で観察されました。図1は、これらの元素における連続したシグナル強度を示しています。シグナル強度は深度(O₂の減少と硫化物の増加)に伴い増加し、硫化物が形成されていることがわかります。アルミニウムのピークはサイズ範囲5~7.5 nmでのみ観察され(サイズ範囲1~2 nmでは観察されず)、ピークは表層水よりも深層水のほうが大きくなりました(図1)。酸素の少ない深層水では、サイズ範囲1~2 nmで多量の水銀が確認されました(図1)、表層水には存在しませんでした。それに対して、ヒ素はサイズ範囲1~2 nmのナノ粒子に含まれており、ほとんどは表層水に存在し、深層水にはほとんど含まれていませんでした。なお、図1のシグナル強度(生のシグナル)については、イオン化効率の影響を補正していない点に注意する必要があります。イオン化効率の影響は、以下で述べる結果では補正されています。

図2では、粒子に含まれる各元素の濃度と、深度および粒子サイズとの関連性を示しています。450 nmを超える微小粒子では、ほぼすべての関連元素の濃度が深度とともに増加しています(図2上)。10~250 nmのナノ粒子(Co, As, Sbを除く)でも、同じ傾向が観察されました(図2中)。また、0.9~7.5 nmの範囲では、Al, Mo, Hg以外のほとんどの微量粒子の濃度は、深度が上昇しても増加しませんでした(図2下)。3つの粒子サイズ範囲の測定濃度の比較からわかるように(図2)、微量元素の大部分は、450 nmを超えるサイズ範囲の粒子に含まれるものでした。サイズ範囲10~250 nmの粒子に含まれる元素の量は、450 nmを超えるサイズ範囲と比べると、著しく小さいものでした(一部の元素では、数桁の違いがありました)。サイズ範囲0.9~7.5 nmについても同じことが言えますが、サイズ範囲0.9~7.5 nmでは、サイズ範囲10~250 nmに比べて、Ni, Zn, Au, Pbの濃度が大きくなりました。

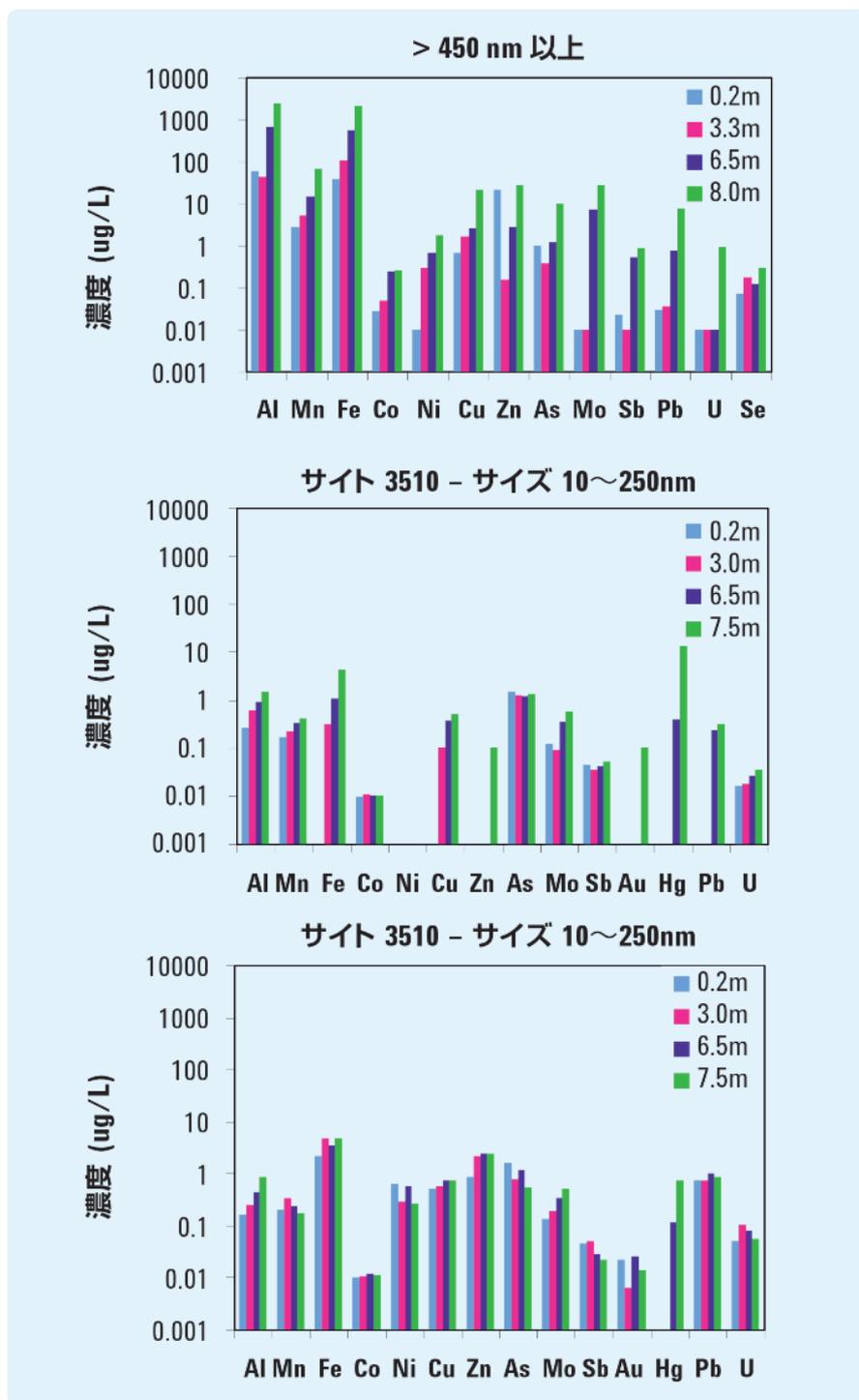


図2. サイト3510の深度0.2、3.0、6.5、7.5 mにおける微量元素の濃度。上: サイズ範囲 >450 nm。中: サイズ範囲10~250 nm。下: サイズ範囲0.9~7.5 nm

結論

本研究の結果は、複雑な水域環境に存在するナノ粒子の微量元素組成の測定において、ORSを組み合わせたAF4-ICP-MSがシンプルかつ強力な手法となることを示しています。グレートソルト湖における表層の有酸

素塩水層および深層の無酸素塩水槽のサイズ分画と元素組成の関連性を調べれば、有毒元素や他の元素の食物連鎖への影響を解明することができます。

ICP-MS のクオリファイア イオンによる データバリデーション

Ed McCurdy

ICP-MS プロダクトマーケティング、
アジレント・テクノロジー

Agilent 7700x ICP-MS は、ヘリウム (He) モードで効率的に稼動する第 3 世代のコリジョン/リアクションセル (CRC) を搭載しています。特定の反応性干渉のみ効果を発揮するリアクションセルガスとは異なり、He モードは汎用的で、イオンの反応性にかかわらず、あらゆる多原子イオンを効果的に除去します。複雑で可変的な未知サンプルマトリックスの多原子分析における He モードの利点については、すでに広く報告されていますが、He モードでは、各分析対象物の同位体から、すべての多原子干渉を同時に除去することができます。そのため、多くの分析対象物で 2 次イオン (同位体) が発生し、これを利用することができます。

このクオリファイアイオンを用いたターゲット化合物の同定は、ターゲットイオンの質量では同定が困難な有機質量分析で広く行われています。ICP-MS スペクトルは比較的単純なので、1 次の同位体により、ターゲット化合物を確実に同定することができます。しかし多くの場合、元素の定量は、マトリックスに起因する多原子干渉の影響を受けます。1 次および 2 次の同位体の両方を用いて個別に元素を定量すれば、その結果を比較することができます。結果が一致すれば、その濃度は干渉の影響を受けていないと判断できます。これにより、データの有効性を確認することが可能です。

同位体対の結果の比較

ここに示すデータでは、He、リアクション (H₂ガス)、ノーガスの各モードを用いて、7700x により 10 種類の疑似サンプルマトリックスを分析しています。各マトリックスにおいて、Relative % Difference (RPD) を計算し、複数の分析対象物の 1 次およびクオリファイア同位体から得られた結果を比較しました。良好に一致 (RPD がゼロに近い) している場合は、両同位体から干渉が効果的に除去されていると考えられます。

図 1 を見ると、He モード (緑のグラフ) では、すべてのマトリックスで ⁶⁵Cu/⁶³Cu の結果が良好に一致していることがわかります (He モードの結果はすべて <2 % RPD でした)。これに対して、ノーガスモード (青のグラフ) とリアクションモード (H₂セルガス、赤のグラフ) では、いずれかの同位体で干渉

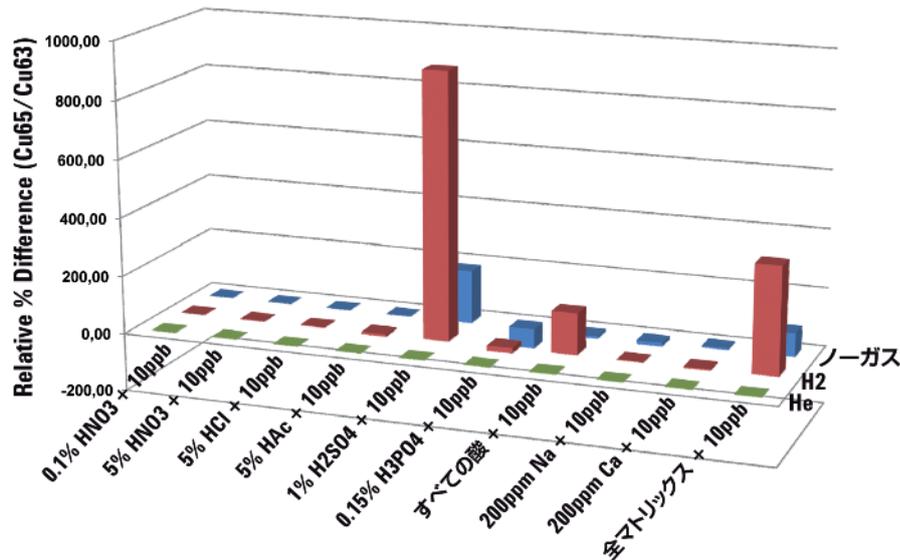


図 1. 3つのモードおよび 10 種類のマトリックスにおける ⁶⁵Cu/⁶³Cu の分析結果の比較

が完全に除去されておらず、結果の差異が大きくなっています (⁶⁵Cu および ⁶³Cu の分析結果の差異は、ノーガスモードで最大 182 % RPD、リアクションモードで最大 915 % RPD でした)。マイナスの RPD 値 (H₂ およびノーガスモードで測定した H₃PO₄ の ⁶⁵Cu/⁶³Cu など) は、1 次同位体の干渉 (このケースでは PO₂) を示しています。

図 2 では、⁵³Cr/⁵²Cr に関して同様に比較しています。ここでも、He モードで測定した 2 つの同位体の結果が良好に一致しています (すべてのマトリックスで差異 <3 %)。Cu と同様、ノーガスおよびリアクションモードでは、干渉が残され (または新たに生じ)、Cr 同位体の分析結果に差異が生じています (H₂ モードで最大 453 %、ノーガスモードで最大 744 % RPD)。

結論

7700x ORS³ を He モードで使用すれば、マトリックス起因の多原子干渉を簡単かつ効果的に除去し、多くの化合物でさらなる同位体測定を行うことができます。

2 次 (クオリファイア) の同位体を測定すれば、1 次の同位体の測定結果の有効性を確認し、複雑なサンプルマトリックスにおける ICP-MS データの品質を向上することができます。

7700x の詳細については、アジレントの Web サイトをご覧ください。

www.agilent.com/chem/icpms

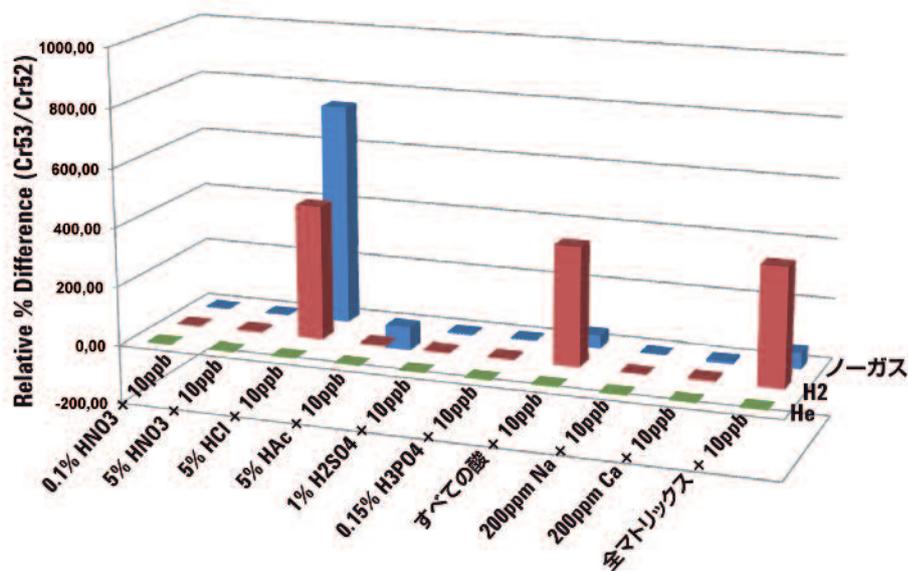


図 2. 3つのモードおよび 10 種類のマトリックスにおける ⁵³Cr/⁵²Cr の分析結果の比較

米国薬局方の新基準施行を前に ICP-MS を導入する製薬ラボ

Jérôme Darrouzès and Amir Liba

ICP-MS プロダクトスペシャリスト、
アジレント・テクノロジー

製薬会社ではまもなく、製品中の元素不純物の管理に関して、米国薬局方 (USP) の推奨する現行の標準メソッドである古い湿式分析である比色試験 (USP<231>) に代わり、機器分析の手法が導入されることになります。

USP は、製薬会社や購入者の従うべき基準を定める非営利の非政府組織です。USP の定めた基準は、米国食品医薬品局 (FDA) により施行されます。USP は、医薬品中の金属成分を規制する現行基準を改善し、主要な金属不純物に関して広く合意された安全基準とその適切な測定法を定めることで、公衆衛生の保護に取り組んでいます。この目的を達成するために、USP は製薬関連物質中の元素不純物測定に関して、パフォーマンススペースの新メソッド USP <232> (ターゲット化合物および基準値) と USP <233> (手順) を策定しました。

今回の改訂では、2 つの分野に重点が置かれています。

- ・最新の分析技術を用いた分析など、製剤原料および医薬品中の元素不純物測定に関する新たな「パフォーマンススペース」の手法の導入
- ・金属不純物の許容レベルに関する上限の設定

現在、改訂版は協議中で、コメント期限は 2010 年 4 月 15 日までとなっています。最終版は 2010 年 6 月に発表される予定で、2013 年 9 月の施行が見込まれています。

新基準の要点

- ・製薬会社は、正確度、感度、選択性を実証できる場合にかぎり、任意の分析手法または機器を選択できる。
- ・機器分析 (ICP-MS/OES など) が推奨される。
- ・16 元素のリストが編纂され、現行 USP<231> メソッドの性能に制限されず、毒性にもとづく限界値が設定される。
- ・すべての医薬品について、クラス 1 元素不純物 (As, Cd, Hg, Pb) に関して定められる基準値の遵守が求められる。

- ・リスクベースのアプローチを用いて、各種のサンプルにおいて分析すべき他の元素 (クラス 2 元素不純物) を定義できる。
- ・分析の利点の評価方法に関するガイダンスとともに、サンプル前処理手順などの推奨手法の詳細が提供される。
- ・栄養補助食品中の総含有量が規定の基準値を超える場合は、As および Hg のスペシエーション分析が求められる。

*USP は、栄養補助食品およびその成分に関する新たな一般則「栄養補助食品に含まれる元素不純物 (Elemental Contaminants in Dietary Supplements)」(USP<2232>) の導入も進めています。

製薬における ICP-MS の役割

無機不純物は、微量でも薬剤の安定性に悪影響を与え、医薬品の保存期間を縮めます。そのため、無機不純物の管理は製薬業界にとって重要な問題です。こうしたことから、USP プロトコルの変更在先立ち、ICP-MS が製薬業界で広く使用されるようになっていきます。一般的なアプリケーションとしては、工程内管理における原料や、医薬品有効成分 (API) に至るまでの分離中間物質中の金属不純物や残留触媒の定量などがあります。また、創薬や開発、商用化プロジェクトでも幅広い微量金属分析アプリケーションにおいて、HPLC や GC での化合物分離手段と接続した ICP-MS による分析が行われています。

新 USP メソッドにおける ICP-OES と ICP-MS の利点の比較

USP メソッドに記載されている 2 つの推奨テクニック (ICP-OES と ICP-MS) のうちでは、ICP-MS のほうが ICP-OES よりも製薬アプリケーションに適しているでしょう。ICP-MS では、USP <232> メソッド案で定められたすべてのクラス 1 元素 (As, Cd, Pb, Hg) およびクラス 2 元素 (触媒として使用される遷移金属およびプラチナ族元素) を、1 回の分析で低濃度まで容易に測定することができ、感度も ICP-OES より優れています。また、USP <2232> メソッド案 (栄養補助食品関連) では、As と Hg が規定値を上回る場合にスペシエーション分析を行うことが求められていますが、感度や干渉除去性能に優れている ICP-MS は、ICP-OES よりもスペシエーション分析に適しています。1 種類の機器のみを購入する予定で、ICP-MS か ICP-OES のどちらかを選ばなければならないラボの場合、ICP-MS なら、投資を上回る優れた柔軟性と性能を手に入れることができます。



図 1. Agilent 7700x ICP-MS – 製薬関連のルーチンアプリケーションのほか、研究開発施設での高度な研究にも対応します。

製薬アプリケーションにおける Agilent ICP-MS の利点

- ・高感度および 9 桁のダイナミックレンジ
- ・HMI (高マトリックス導入) による優れたマトリックス耐性
- ・毎日多数のサンプルを安定して分析できる信頼性
- ・多原子干渉を効果的に除去できるヘリウムモードを用いた半定量スクリーニング
- ・Agilent OpenLab ECM により 21 CFR Part 11 に対応
- ・有機溶媒分析への高い耐性を備えていることに加えて、スペシエーション分析における LC および GC との連結が容易であること

関連情報

- ・ www.usp.org

ICP-MS と ISIS-DS を 用いた全血中鉛の ハイスループット分析

Amir Liba, Craig Jones and Steve Wilbur

アジレント・テクノロジー、米国
Ryszard Gajek, Flavia Wong
カリフォルニア州公衆衛生部、米国

はじめに

鉛中毒は何世紀にもわたって世界を悩ませています。鉛の使用については、これまで以上に厳格な規制が導入されているものの、現在でも鉛は多くの製品に混入しています [1]。鉛への過度の曝露は鉛中毒につながり、全身の機能に影響が出るおそれがあります。特に子どもへの悪影響は大きく、認知機能や発達に障害が生じることがあります。こうした毒性の強さにより、生体液中の鉛分析が重要視されています。

全血中の Pb 分析では、汚染を最小限に抑えるために、最小限度のサンプルを扱うことが重要となります。複雑なサンプルマトリックスに起因するシグナル抑制やドリフトを最小限に抑えるためには、きわめて堅牢で安定性の高い機器が不可欠です。さらに、臨床ラボでは通常、血中鉛のルーチンスクリーニングで生じる多数のサンプルを処理するため、できるかぎり高いサンプルスループットが求められます。

本アプリケーションでは、フローインジェクションを組み合わせた ICP-MS の分析上の利点を調べました。アジレントのフローインジェクション搭載インテグレートサンプル導入システム (ISIS-DS) では、サンプルスループットを向上するだけでなく、ICP-MS 装置内に導入するサンプルマトリックスの総量を減らしています。これにより、この種の複雑なサンプルマトリックスにおける長期的な安定性が向上します。その結果、機器メンテナンスの手間が減り、全体的なサンプルスループットがさらに向上します。

使用機器

ISIS-DS は Agilent 7500 (および 7700) シリーズ ICP-MS 本体と一体化されており、ICP-MS 本体のソフトウェアでコントロールできます。ISIS-DS はスイッチングバルブとサンプルループという基本要素で構成されているため、設定は簡単です。再現性と分析精度を高めるために、ICP-MS を一般的なロバストプラズマ条件に調整しました。

実験手法

酸化物生成比 (CeO⁺/Ce⁺) が 1 % 以下のロバストプラズマ条件になるように機器パラメータを最適化しました- 表 1。

機器パラメータ	ノーガスモード
RFパワー (W)	1550
サンプリング位置 (mm)	8
キャリアガス (L/min)	0.85
メイクアップガス (L/min)	0.15
引き出し電極 1 (V)	0
ISIS ループ長 (cm)	50
ISIS ループ ID (mm)	0.8
ISIS ループ容積 (μL)	250
ISIS 安定化時間 (秒)	20

表 1. 7500cx および ISIS-DS の動作パラメータ

サンプルはカリフォルニア州公衆衛生部 (CADPH) から入手し、全血を 50 倍に希釈するとして CADPH メソッドに従って分析しました。7500cx はマトリックス耐性が高いため、10 倍に希釈した全血でもルーチン分析が可能で、多くのラボではこの測定法が採られています。しかし、本アプリケーションでは、CADPH メソッドに準拠し、50 倍に希釈する測定法を採用しました。サンプルは以下の成分で構成されています：ベース血液、1 ppb 添加ベース血液、1 ppb CCV、CCB (希釈剤のみ)、および以下の CADPH 認証標準物質 (SRM)：低濃度血液 QC サンプル (4.98±0.17 μg/dL* Pb)、中濃度血液 QC サンプル (9.66±0.12 μg/dL Pb)、高濃度血液 QC サンプル (19.03±0.29 μg/dL Pb)。これらのサンプルを繰り返し分析し、全部で約 300 回の分析を行いました。検量線はブランク、0.01、0.05、0.1、1 μg/dL Pb で構成され、マトリックスマッチングは行いませんでした。機器の検出下限は 3.09 x 10⁻⁴ μg/dL (3.1 ppt) でした (表 1)。

標準液は 2 % NH₄OH、4 % 1-ブタノー

サンプル名	測定回数 (n)	平均 Pb 濃度 (μg/dL)	標準偏差	RSD %	回収率 %
ベース血液	52	0.004	0.0003	6.09	NA
添加ベース血液 (1 ppb)	45	0.097	0.0011	1.20	97%
CCB	26	0.0002	0.00010	46.5	NA
CCV	26	0.099	0.0014	1.36	99%
低濃度血液 SRM	45	4.911	0.0687	1.40	99%
中濃度血液 SRM	44	9.696	0.1136	1.18	100%
高濃度血液 SRM	44	18.947	0.2231	1.18	100%

表 3. 全血サンプル (CCV/CCB を除くすべてのサンプルを 50 倍に希釈しました。NA -標準無添加のため計算対象外)

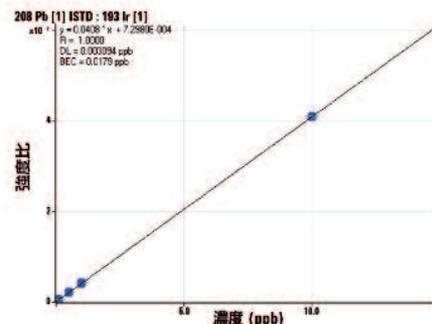


図 1. Pb の検量線 *注: 1 μg/dL = 10 ppb

ル、0.1 % EDTA、0.1 % Triton X-100 溶液で調製しました。

結果と考察

感度と精度

Pb 分析メソッドの感度と精度を評価するために、0.01 μg/dL サンプルを 7 回繰り返し分析し、標準偏差を 3.14 倍 (スチューデント t 検定の 99 % 信頼限界) して希釈液の検出下限 (DL) を求めました。表 2 に、計算に用いた濃度と標準偏差を示しています。

サンプル	Pb 濃度 (ppb)	Pb 濃度 (μg/dL)
1	0.0997	0.00997
2	0.0985	0.00985
3	0.0968	0.00968
4	0.1001	0.01001
5	0.0985	0.00985
6	0.0952	0.00952
7	0.0972	0.00972
標準偏差	0.001734	0.0001734
DL	5.445x10 ⁻³	5.445x10 ⁻⁴

表 2. 鉛分析における精度と検出下限



図 2. ISTD 回収率 (スペース上の制約により、X 軸上にはすべてのサンプル名を表示していません)

この計算により、機器上の DL は 5.4×10^{-4} $\mu\text{g}/\text{dL}$ (5.4 ppt) と算出されました。サンプルにおけるメソッドの検出下限については、サンプル前処理の希釈率 (この例では 50 倍) に応じた補正が必要となります。ただし、アジレントの標準手順で規定されている 10 倍の希釈では、MDL は 54 ppt になります。

全血の分析結果

3 種類の CADPH SRM、添加ベース血液、CCV/CCB (定期チェック用標準液: Continuing Calibration Verification/ブランク: Blank) を繰り返し分析し、全部で 301 回の分析を行いました。1 サンプルあたりの分析回数は 40 回以上でした。ただし、CCV/CCB については、10 回ごとに分析しました。分析全体の所要時間は 259 分で、サンプルあたりの分析時間は 52 秒でした。表 3 に分析結果の詳細を示しています。

SRM	認証値 (無希釈) $\mu\text{g}/\text{dL}$	認証値 (50 倍希釈) $\mu\text{g}/\text{dL}$
低濃度血液 SRM	4.98 ± 0.17	0.0996
中濃度血液 SRM	9.66 ± 0.12	0.1932
高濃度血液 SRM	19.03 ± 0.29	0.3806

表 4. CADPH 認証標準物質の認証値

SRM サンプルの認証値を表 4 にまとめています。ICP-MS に導入したサンプルの濃度が約 0.099~0.381 $\mu\text{g}/\text{dL}$ (約 1~4 ppb) の範囲であることに注目してください。このことは、複雑なマトリックスに含まれる低濃

度の化合物を正確に測定できる 7500cx の性能を示しています。

内部標準 (ISTD) 回収率

時間に対する ISTD 回収率をモニタリングすれば、長期間の機器安定性を調べることができます。図 2 は、分析時間全体における ISTD 回収率を示しています。ここでは ^{103}Rh と ^{193}Ir の両方をプロットしましたが、すべての計算に用いたのは ^{193}Ir のみでした。しきい値 (赤の点線) を 85~105% に設定しました。分析全体において ISTD 安定性は良好で、大きなドリフトは観察されませんでした。また、50 倍に希釈した全血マトリックスに起因する ISTD の減感は最小限に抑えられており、7500cx の堅牢性が示されています。プロット中に見られる若干の上昇ポイントは、非マトリックス QC サンプル (CCB および CCV) を測定した際のネブライザ噴霧効果の小幅な上昇によるものです。

結論

全血のハイスループット分析を ICP-MS で行う場合、いくつかの困難が伴います。分析を成功させるためには、高速サンプル処理、高感度、優れた長期間安定性、複雑なマトリックスへの高い耐性が不可欠です。ISIS-DS 搭載 7500cx なら、高速 (52 秒) の連続サンプル分析が可能で、キャリアオーバーを最小限に抑えられるほか、300 サンプル以上の連続分析で優れた長期間安定性が得られます。7500cx ICP-MS の堅牢性の高いプラズマにより、標準物質とブランクのマトリックスマッチングが不要になり、分析がさらに単純化されます。

参考文献

- Centers for Disease Control and Prevention, National Center for Environmental Health online resource, US, www.cdc.gov/nceh/lead

詳細情報

Agilent ISIS-DS の詳細については、Agilent 7700 シリーズ Web ページ (www.agilent.com/chem/icpms) の ICP-MS サンプル導入セクションをご覧ください。

O₂ セルガスを用いた 7500ce による Fe、Zn、S、P の 一斉スペシエーション分析

Daniel P. Persson, Jan K. Schjørring
and Søren Husted

植物および土壌科学研究室、生命科学部、
コペンハーゲン大学、デンマーク

はじめに

近年、植物科学分野において、穀物中の生体吸収される無機物の分析が大きな注目を集めています。これは、穀物を主食とする人がミネラル不足に陥ることが多くなっているためです。特に Fe や Zn の不足は深刻です。Fe と Zn は、穀物組織から人体に吸収されにくく、総含有濃度よりも各元素の化学形態が重要となります。サイズ排除クロマトグラフィ (SEC) などの分離手法と連結した ICP-MS は、こうした有機金属錯体を同定および定量し、生体への吸収度を評価するための手法の一つとして用いられています。マクロ元素の P と S は、Fe や Zn を取り込む配位子としての重要な指標となります。そのため、本アプリケーションでは、SEC-ICP-MS を用いて Fe、Zn、P、S を同時に分析するメソッドを開発しました。Agilent 7500ce の ORS (オクタポールリアクションセル) に O₂ と He の混合 (O₂/He) ガスを導入することで、従来は分析が困難だったこれらの元素の分析において、優れた感度と精度、再現性が得られました。

P を多く持ち貯蔵分子として知られるフィチン酸は、すべての穀物中に存在し、穀物中の Fe や Zn の生体吸収を抑制するのに主要な役割を果たしていると考えられています。フィチン酸は強いキレート作用を持つため、生体内において金属イオンと強く結合します。この結合をヒトの消化システムでは分解できないため、フィチン酸と結合した金属イオンを吸収することができません。タンパク質などの他の配位子も、重要な役割を担っている可能性があります。ほとんどの穀物タンパク質は S を含有する (アミノ酸のシステインおよびメチオニン中に存在) ので、S は、タンパク質の指標とするのに適しています。

ORS を用いない標準モードで分析すると、Fe、S、P といった分析対象元素は、主要同位体に多原子イオン干渉の影響を受けます。ORS に H₂ ガスを使用 (H₂ モード) すれば、⁵⁶Fe⁺ に対する ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ の干渉を効果的に除去できます。しかし、H₂ モードでは、S や P に対する強い多原子イオン干渉を除去することはできません。S の存在比

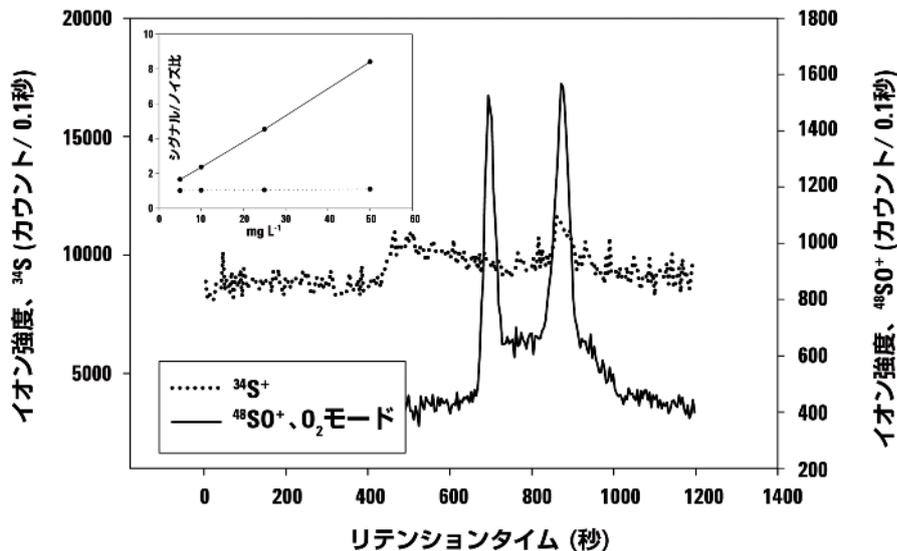


図 1. 左上: O₂ を ORS に追加した場合の S の S/N と濃度。このメソッドにより、標準モード (³⁴S シグナル) では観察されなかったピーク (⁴⁸SO₄²⁻ シグナル) の同定が可能になります

の最も多い同位体 m/z 32 は ¹⁶O₂⁺ の強い干渉を受け、代替となる同位体 ³⁴S⁺ は 4.3% しか存在しません。それに加えて、S はイオン化ポテンシャルが高い (10.36 eV) ため、感度はきわめて低く、これらの要因は植物組織に含まれる S のスペシエーション分析の障害となっています。

実験手法

こうした問題を克服するために、He/O₂ ガスを ORS に加える手法の効果を調べました。³²S⁺ 同位体成分の大部分は、⁴⁸SO₄²⁻ としてモニタリングすることができます。これは、本アプリケーションの条件下では熱力学的に酸化物形成反応が生じやすいためです。Bandura ら (2002) 4 は、S の単一元素分析で同様のアプローチを用いていますが、ORS を用いた複数元素のスペシエーション分析でこのメソッドを使用するのは、本アプリケーションが初めてです。

O₂ (He 中で 10%) の流速は 0.5 mL/min に設定し、オクタポールおよび四重極バイアス電圧を -16V に固定したうえで、m/z 48 (³²S¹⁶O⁺) でイオン強度をモニタリングして最適化しました。その後、理想的な設定を得るためにバイアス電圧設定を最適化し、酸化物形成が最大化されると同時に、m/z 66 で Zn のイオン透過率が最高になるようにしました。

結果と考察

⁴⁸SO₄²⁻ における S 検出のシグナル/ノイズ比 (S/N) は、標準モードの ³⁴S 測定に比べて大幅に向上しました。S の検出限界値 (LOD) は 25 から 3 μg/L に下がり、クロマトグラム上で S のピークをモニターすることができました (図 1)。S の酸化物形成のほか、他の元素の酸化物形成についても調

べました。Fe と P を m/z 72 (⁵⁶Fe¹⁶O⁺) および m/z 47 (³¹P¹⁶O⁺) で酸化物としてモニタリングしました。Fe の S/N は標準モードと比べて著しく向上し、LOD はほぼ 20 分の 1 にあたる 0.5 μg/L になりました。⁴⁷PO⁺ の S/N は標準モードの ³¹P と同様に、LOD もわずかな向上にとどまりました。m/z 82 (⁶⁶Zn¹⁶O⁺) での Zn 検出は、⁶⁶Zn⁺ シグナルよりも大きく低下しました。

m/z 48 に対し干渉を与える可能性のあるマトリックス起因の多原子イオンや同重体には、³⁴S¹⁴N⁺、¹⁴N¹⁶O¹⁸O⁺、³¹P¹⁶O¹H⁺、⁴⁸Ca⁺、⁴⁸Ti⁺ などが考えられます。同様に、m/z 72 に対し干渉を与える可能性のあるイオン種は、⁴⁰Ar³²S⁺、⁴⁰Ar¹⁶O²⁺、³⁵Cl³⁷Cl⁺、⁷²Ge⁺ が考えられます。そこで、Zn/S や Fe/S 比が既知の金属タンパク質を数多く分析して、メソッドの精度と堅牢性の評価を行い、理論上の硫黄/金属比と良好な一致が確認されました。

結論

新たな手法を用いて、米および大麦粒に含まれる Fe および Zn のスペシエーション分析を行うことができました。Fe はおもにフィチン酸オリゴマーに、Zn はペプチドに由来していました。穀物に含まれる微量栄養素の化学分析において、このメソッドが効果的な手法であることが証明されました。また、穀物中の生体吸収可能な Fe および Zn 成分の改良を目的とした 5 植物バイオテクノロジーおよび植物育種の基礎研究も、この新たな手法により大きく前進するものと考えられます。

検量線なしで優れた精度が得られる IDEA™ - MS

Matt Pamuku

CEO, Applied Isotope Technologies,
matt@sidms.com

環境衛生および産業モニタリングにおける自動同位体希釈 (IDEA) を組み合わせた ICP-MS の機能例

過去 50~60 年のあいだに、同位体希釈質量分析法は大きく進歩してきました。しかし、複数化合物の精密分析などでは、その技術的な複雑さのためにルーチン分析に幅広く利用されるまでには至っていません。そうした障害を克服する測定手法の 1 つとして、自動同位体希釈 (IDEA) があります。

IDEA-MS は、基礎的な数学手法を組み込んだ独自の検量線不使用定量 (CCFQ™*) パッケージを持ち、優れた精度、複数化学種を分析できる機能、短時間で単純化されたアプリケーションなどを実現する自由度を備えています。CCFQ ソフトウェアは、スパイク最適化ツールも搭載しています。これを用いれば、適切な誤差伝播係数とそれに対応するスパイク量を選択し、各元素について必要な精度を実現および維持することができます。サンプル処理の主要自動化ツールとしては、フロー内スパイクおよび平衡化に使用する i-Spike™ 吸着剤カートリッジがあります。これを使えば、分析サイクルを迅速化し、ハイスループットワークフローに対応することが可能です。

現在 CCFQ-SIDMS は正確かつ法的に正当化できる複数化合物の分析結果を得るためのもっとも精密な分析手法として、世界的に認められています。世界的な科学的検

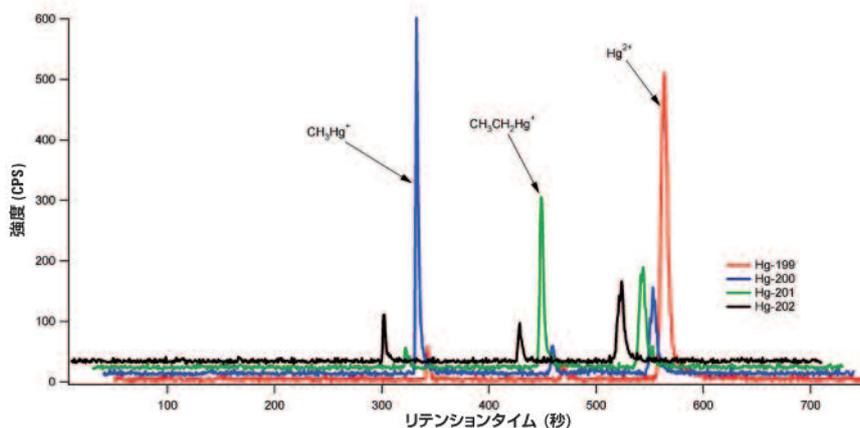


図 2. AIT の 3Hg-SPC キットを用いた水銀種 3 種類の CCFQ ベースの同時分析。GC 条件の最適化とメソッド 6800 の導入により、金属 Hg の形成が最小限に抑えられ、3 つの水銀種の ppt レベルにおける同時定量が実現しています。データ提供：Kingston 教授、M. Rahman 博士、デューク大学、ペンシルベニア州ピッツバーグ

証により優れた性能が実証されたことを受け、IDMS/SIDMS の有用性を認識した米国 EPA は、資源保護回復法 (RCRA) メソッド (メソッド 6800) として、同手法を公開しています。このメソッド 6800 は、同位体希釈法のために策定され、現在ではスペシエーションの標準手法として認められています。

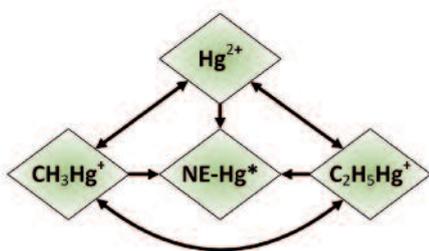
Applied Isotope Technologies (AIT) の 3Hg-SPC™ キットは、3 種類の水銀種の同時精密分析を可能にします。また、金属水銀 (Hg⁰) を含む抽出不可能 (NE) Hg グループに関しては、1 つの同じ抽出サンプルが使用されます。近い将来、AIT はこのメソッドを拡張し、NE グループの Hg 種をメソッドに含める予定です (図 1)。このアプリケーションは、精油業界の強い関心を引いています。というのも、精密な Hg 種データを得られれば、精油プロセスを最適化し、触媒毒を最小限に抑え、ひいては利益を増加させることができるためです。

このメソッドと 3Hg-SPC キットは、疾病管理センターでも血液サンプル中の主要産業金属を精密に分析する目的で使用されています。こうした分析のなかでも、精密な Hg スペシエーションはきわめて重要となります (図 2)。

IDEA の課題は、環境モニタリングから Biochemimarker™ の発見、生物学サンプルの定量分析まで対応するソリューションを幅広く提供することです。

Biochemimarker は近い将来、より正確な疾病の早期診断を支援するようになるものと期待されています。IDEA (図 3) を使えば、自閉症や癌といった疾病に関して、これまでは得られなかった情報を得られるようになります。

IDEA、CCFQ、i-Spike、SPC、Biochemimarker は、Applied Isotope Technologies, Inc. の商標です。



*NE-Hg: 抽出不可能水銀グループ、Hg⁰ を含む

図 1. Hg-SPC キットは、メソッド 6800 に準拠した 4 種類の測定手法と、9 つの化学種の変換値に対応しています。この研究には、Agilent GC-ICP-MS を使用しました (参考、Spectroscopy 2010 年 1 月)

*CCFQ-SIDMS アルゴリズムは、EPA メソッド 6800 ドキュメントに記載されています：
<http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6800.pdf>

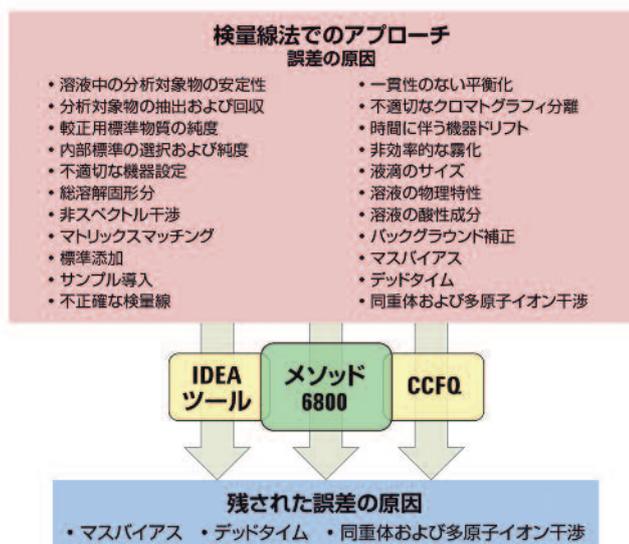


図 3. 高度な IDEA 手法と CCFQ により、さまざまな原因による誤差が最小化または排除され、化学種測定の精度が大幅に向上します。

2010 年 Winter Plasma Conference を振り返って

David Judd

アメリカ ICP-MS ビジネスチームマネージャ、
アジレント・テクノロジー



1980 年から、欧州と米国で交互に開催されている Winter Plasma Conference (冬季プラズマ会議: WPC) は、ICP-MS 等に特化した学会の中では最大級です。

今年の WPC は、フロリダ州フォートマイアーズの美しい Sanibel Harbour Marriott Resort (サニベルハーバーマリオットリゾート) で、1 月 4 ~ 9 日に開催されました。この会議には、世界各地のプラズマ質量分析の研究者や関係者が数多く出席しました。



アジレントは今回も、好評の ICP-MS ユーザーミーティングを火曜日の夜に会場のリゾートホテルで開催しました。このイベントには、100 人を超えるユーザー様にご参加いただきました。司会を務めたアジレントの Chris Scanlon (写真左) が、Agilent 7700 ICP-MS に関する知識を問う「What Do You Know about the Agilent 7700 ICP-MS」ゲームによりミーティングに華を添えました。

2011 年 1 月 30 日~2 月 3 日にスペインのサラゴサで開催される次回の Winter Plasma Conference を楽しみにしています。

本文書に記載の情報は、予告なく変更されることがあります。また、発行時点で終了しているイベントやキャンペーンが含まれる場合があります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2010
Printed in Japan March 3, 2010
5990-5335JAJP

研究分野の機器として選ばれ続ける Agilent ICP-MS

2010 年の WPC では、幅広い有意義な技術セッションが開催されました。フォートマイアーズの WPC で掲示された ICP-MS 関連のポスターには、アジレントの ICP-MS がもっとも多く登場しました。オーストリアのグラーツで開催された 2009 年の WPC でも、同様の傾向が見られました。このことは、研究アプリケーションやルーチンアプリケーションにおける Agilent ICP-MS の性能と柔軟性を裏付けています。

図 1 のグラフは、WPC で掲載された 160 件以上のポスターを調べてまとめたものです。左のグラフは、Agilent ICP-MS がポスター作成者にもっとも広く使用されている四重極システムであることを示しています。また、右のグラフは、高性能 (HR) およびマルチコレクタ (MC) ICP-MS と比べても、Agilent ICP-MS がもっとも広く使われていることを示しています。

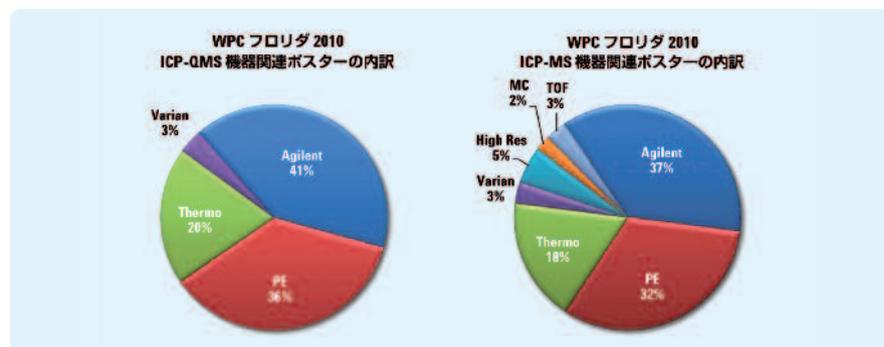


図 1. 2010 年 WPC ポスターに登場した ICP-MS 機器

7700 ICP-MS Webinar に、2 つの新セミナーが加わりました

Spectroscopy Now が提供する Webinar に 7700 のビデオが新たにアップされました(英語版)。

パート 1: スペクトル純度および複数同位体確認における He モードの干渉除去

パート 2: クロロファイア同位体を用いた複雑なサンプルマトリックスにおける複数元素 ICP-MS データのバリデーション

www.spectroscopynow.com で「Webinars」リンクをご覧ください。

国際会議、ミーティング、セミナー

2010 分析展

2010 年 9 月 1~3 日

千葉県、幕張メッセ

www.jaimasis.jp/2010

Agilent ICP-MS 関連資料

最新の ICP-MS 関連資料の閲覧、ダウンロードは、www.agilent.com/chem/jp の「Library Information (ライブラリ情報)」から検索してください。

アプリケーションノート: Accurate Quantification of Cadmium, Chromium, Mercury and Lead in Plastics for RoHS Compliance using the Agilent 7500ce ICP-MS, 5990-5059EN

PR 記事: Qualifier Ions in ICP-MS, 5990-5285EN

表紙写真: Amir Liba 博士、アジレントアプリケーションケミスト、米国デラウェア州ウィルミントン

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-mail: editor@agilent.com



Agilent Technologies