

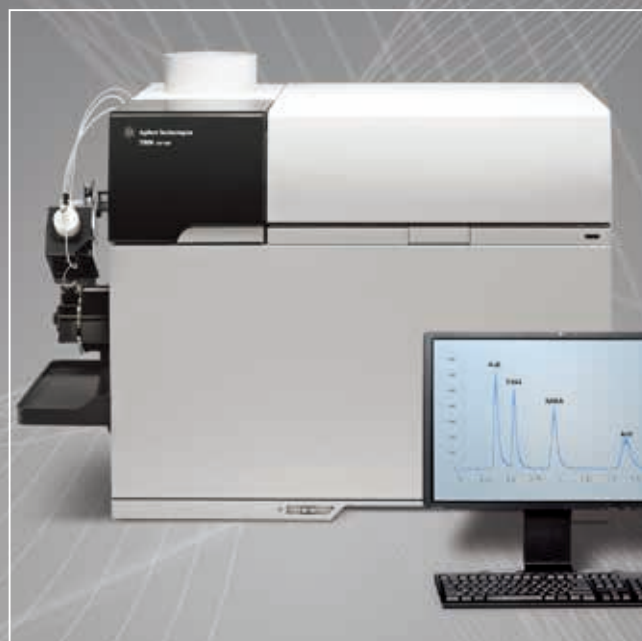


Agilent ICP-MS ジャーナル

2016 年 2 月 – 第 64 号

本号の内容

- 2 Joseph Caruso 教授へのアジレントからの敬意
- 2-5 元同僚および学生たちが語る Joe Caruso 教授との思い出
- 6-7 食品および尿の分析のための高速ヒ素スペシエーション
- 8 科学者の 1 日体験: 次世代の科学者たちとの交流、
新たな 4 元素を IUPAC が確認、2016 年 Winter Conference on
Plasma Spectrochemistry のレビュー、カンファレンス、会議、
セミナー、最新の Agilent ICP-MS 資料



Joseph Caruso 教授 への アジレントからの敬意

Steve Wilbur, Amir Liba, Jenny Nelson,
Agilent Technologies

メタロミクス研究の先駆者であり、微量 金属分析分野の第一人者

Joe Caruso 教授は、シンシナティ大学の化学部に勤務した 40 余年の間に同じ研究者、同僚および学生たちに影響を与えました。それは、彼がこうした人々に、自分の知識、知性、科学へのあらゆる形の絶対的な愛情や、彼に会うことのできた人々すべてに伝えた、周囲をとりこにする純粋な情熱を持って接したからです。

環境モニタリングから神経生理学、植物エンジニアリングに至る研究分野において、Caruso 教授は主に ICP-MS を用いて、個人および彼の研究グループの微量金属研究の第一人者としての地位をしっかりと確立しました。

2007 年以来、アジレントはメタロミクス関連の全分野（金属、金属種の分析ならびにそれらの生体系および生態系内での相互作用）における研究を促進しサポートするために、シンシナティ大学 (UC) と共同研究を行っています。アジレントの松田敏明は Caruso 教授と連携を取り、南北アメリカのメタロミクスセンターを設立しました。共同研究は大きな成功を収め、南北アメリカおよびその他の地域での神経学的研究、メタロプロテオミクス、超微量レベル有機化合物測定のための金属タグ、環境モニタリングなどのアプリケーションの開発を支援することができました。



左から右に：松田敏明、Judy、Joe Caruso、松崎寿文
(アジレント ICP-MS のジェネラルマネージャー)、
松田喜美子。

Caruso 教授の遺産は、何百もの論文 (330 件以上、8000 回を超える引用)、5 冊の本の共同執筆者、招聘講演 (300 回超)、学術的な表彰 (卓越した科学的研究に贈られる Rieveschl アワードなど)、教授が関与した委員会のメンバーシップや編集委員会への参加だけでなく、教授の教え子たちもその遺産です。こうした教え子たちが、教授のもとで愛することを学んだ、科学の新境地を開拓するのです。



2015 年 11 月 23 日に他界した Joseph A. Caruso 教授

1971 年以来、約 80 名の博士号候補が教授のグループを経て、その多くが今や世界中の政府、企業およびアカデミアの分野で影響力のある地位を占めています。彼らは今でも「ファミリー」の一員であり、その多くが教授の家族とも連絡をとり続け、学術的および個人的なレベルで互いに連絡しあっています。

Agilent ICP-MS ジャーナルのこの特集号では、Caruso 教授に敬意を表し、教授の数多くの友人のうちの数名の方々に、博士が彼らにとってどんな存在であったのかを語って頂く機会を設けました。

Gary M. Hieftje、 名誉教授兼 Mann Chair in Chemistry、 インディアナ大学

私は有り難いことに、事実上、全職業人生にわたって Joe Caruso 教授と親交を持つことができました。教授と私はほぼ同じ時期にそれぞれシンシナティ大学とインディアナ大学で研究を開始し、研究分野も重なっていました。私たちはほぼ同じカンファレンスに出席し、同じジャーナルに論文を発表し、同じ編集委員会に属し、同じワインを飲みました。キャリアを積むにつれ、自分たちの妻、Judy と Susan をカンファレンスに伴うことがよくありました。私たちは全員親しい友人になりました。

人物としての Joe

彼を思い出すときに、彼の笑顔や彼からの親切な言葉を思い浮かべない人はいないと思います。カンファレンスや議論の最中にも、Joe の周囲には常に人が集まってきていました。彼の生徒やかつての教え子だけでなく、友人や同僚たちにも囲まれていました。彼はすぐにダンスを踊り、よくアコーディオンやコンサーティーナを上手に演奏しました。Joe は自分がシチリア出身であることを当然誇りにしていたのですが、Joe と Maria Betti が共同主催した、シチリアのタオルミーナで開催された European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry の期間中に、そのことがタイミングよく明らかになりました。Joe についてはっきりしていることは、彼が利己的でないことと、周りを巻き込むユーモアのセンスの持ち主であったことです。彼は喜んで同僚を支援し、時として自らの不利益になる場合でも支援していました。そしてどんな状況下でも、不愉快であろうがなかろうが、常にユーモアを忘れることはありませんでした。

科学者としての Joe

端的に言うと、Joe Caruso は原子分光分析分野における、最も印象深く著名な化学者の 1 人としての名声を確立し維持しました。彼はマイクロ波誘導プラズマの開発、特性評価およびアプリケーションの研究で国際的に最高の評判を得ました。それは原子分光分析、プラズマ源質量分析の技術の調査、元素スペシエーションのための方法論の開発、および他の種類の原子分光機器の設計と開発に寄与しました。教授は水ギセルタバコや電子タバコの喫煙の危険性に関する最近の所見のうちのいくつかを予見していました。彼の公表論文は広く読まれ、高く尊重されており、教え子たちは企業のリクレーターや科学者から強く要望されています。教授は王立化学会 (RSC) (Joe はいつも「ロイヤルズ」と呼んでいました) の原子分光分析ジャーナル (JAAS) の編集委員会で初の非英国人議長を務め、RSC ジャーナルメタロミクスの設立を後押しする原動力となり、こちらも編集委員会初の委員長を務めました。



日本での Joe、Judy Caruso 夫妻と Gary、Susan Hieftje 夫妻

管理者としての Joe

Joe が彼のキャリアの中で歴任した管理責任の数を考慮すると、こうした科学分野での業績はさらに顕著なものがあります。ほとんどの科学者の場合、管理負担を引き受けると、自分の仕事の重要性が下がったり、生産性が落ちたりしますが、Joe の研究はさらに重要性を増し、焦点が絞られ、卓越したものになりました。驚くべきことに、シンシナティ大学で学科長を務める間、彼の科学分野での評判は以前にも増して急速に高まりました。学部長職に就任しても、彼の生産性は落ちることなく、周りが抱く学究的な尊敬も絶えることはありませんでした。

メンターとしての Joe

Joe はラボで働く科学者の「人名録」を持っていました。学生、博士号取得後の研究者および客員に対する彼のトレーニングは卓越したものであり、分析化学の全分野に大きな影響を及ぼしてきました。こうした同僚の成功や彼らが Joe に抱いた愛情は、彼らの仕事、そして彼とのやりとりの中にはっきりと現れています。Joe と Judy はこうした同僚のために、常に自宅に迎え入れる準備や、心に余裕を持っているように見え、きわめて稀で人がうらやむようなグループ「精神」を育みました。

Jon Carnahan、 教授、主任教授、化学および生化学部門、 北イリノイ大学

Joseph A. Caruso 教授 ("ドク") への敬意をこのような形で言葉にすることを悲しく思います。しかし、非常に大きな愛情と賞賛の気持ちを持って私が思うのは、彼自身、彼の人生、彼の家族、

彼の科学に対する貢献、そして彼関わった人々に及ぼした良い影響についてです。

人が他人の人生について考える場合にはもちろん、自分の観点から考えます。しかし、Joe は自分との関係にかかわらず、皆を友人として扱いました。Joe を知る人々のほとんどがきっと私と同じ意見だと思います。

はじめて「Caruso 博士」に会った時に、彼のことを知ったのですが、私はシンシナティ大学で大学院に通うために引っ越す直前に、シンシナティを訪れていました。私は研究室の「ツアー」をしているところで、まったく新しい環境に踏み入れることへの不安を抱きながら、その教員や大学院生と会って話をしました。もちろん、教員はすべて友好的で勇気づけてくれました。UC の学生もそうでした。私は UC には特別な感情を抱きました。振り返って考えると、私の持った印象は Joe が分析学科に及ぼした影響によって形作られていたのだと思います。

私が Joe のグループに参加した時、私たちはプロジェクトと彼のラボが進んでいる方向性について議論しました。その文脈の中で、よく整理されたと思ういくつかのアイデアを頭に描きました。Joe は私の現在のスキルよりも情熱の方がはるかに大きいと感じ、私の持つ最高のものを引き出すことができる、少なくともそれを試みたい考えたのだと思います。

彼は洞察に富んだ研究提案、多くの支援、私に対する大きな忍耐を持ってそれを実行し、さらには Caruso ラボの全メンバーと一緒に実行してくれました。

ドクは自分の研究グループおよび彼らの友人すべての面倒をみました。彼と Judy (「神の Judith 」と素晴らしい夫人のことを彼は呼んでいましたが、我々のグループにとっては「ママ」でした) は、定期的に懇親会を開いてくれました。私たちは話し、楽しみ、多くの場合、Joe と彼のアコーディオンで数時間はみんなで歌を歌って夜を過ごしました。

化学部長としてのリーダーシップ、UC 大学 College of Arts and Sciences の学部長、300 本を超える論文、UC 内外からの数々の受賞、また学外資金提供の素晴らしい経歴など、「博士の」リーダーシップについて語りだしたら枚挙に暇がありません。Caruso 博士に関する最も顕著なことは、彼が、私たちのほとんどが出会えた人の中で、最も人材育成に長けた人物の 1 人であるということです。

私は自分のキャリアパスを追求しましたが、Joe が周りの皆を、特に彼がメンタリングした人々を如何により良い人間に変えたかを忘れることはありませんでした。Joe は、彼が影響を及ぼし訓練した人々は自らの学術的な環境における最も重要な成果物であると常に考えていました。私のキャリア全体を通し、教員のメンターとして、私は常に彼が示した手本に従おうとしました。Joe から受けた良い影響のうちの半分でも生徒に引き継ぐことができれば、私はそれを成功だと思うし、生徒にとっても良いことだと思います。

ドク、あなたの存在に感謝するとともに、寂しく思います。

Fred Fricke、 FDA 法化学センターディレクター、 オハイオ州シンシナティ

Caruso 教授に最初に会ったのは、彼が 1972 年にオハイオ州シンシナティにあるアメリカ食品医薬品局 (FDA) ラボの科学アドバイザーに就任したときでした。当時の FDA の関心事は、食品供給における水銀、鉛、ヒ素、カドミウムなどの有毒物質を測定するための分析操作法を開発することでした。1972 年、Joe は、常に先見性のある人ですが、研究課題を非水系溶媒での電位差滴定から食物中の有毒素および栄養素の検出に方向転換することを決心しました。

1973 年、FDA は Joe と私を選出して Science Advisor Research Associate Program に参加させ、食物中の標識元素測定の実験法の開発についての研究を行わせました。その後、Joe はこの分野で卒業研究をすることに大きな関心興味を持っていた数名の新しい大学院生を勧誘しました。1974 年には、彼は標識元素の検出に関する最初の論文を発表しました [1]。

1974 年末、私たちはコロラド州立大学の教授である Rod Skogerboe による ACS 講義に参加しました。その中で同時多元素分析のためのマイクロ波プラズマの使用について説明されました。Joe は直ちに研究の焦点として、イオン源としてプラズマを用いた多元素分析を行うことを決めました。彼のプラズマに関する最初の論文は、Analytical Chemistry 誌に 1975 年に掲載されました [2]。この論文では、炭素カップとマイクロ波プラズマのインタフェースおよびプラズマからの多元素発光をポリクロメーターからビジコン検出器に集約したことが示されています。

次の 20 年間に Joe と学生たちはクロマトグラフィシステムからの液体、水素化物、および流出物の導入を可能にするためにマイクロ波キャピティを修正しました。さらに、食物および生体組織のプラズマへの導入を可能にするサンプル前処理技術を開発しました。彼のマイクロ波プラズマの研究により、ICP の費用をまかなえない多くの研究者がさまざまなマトリックスで標識元素の検出を追求することができました。

食物内の有毒素および栄養素の検出についての Joe の研究、およびシンシナティでの FDA ラボとの共同研究により、FDA は 1980 年にシンシナティに Elemental Analysis Research Center (EARC) を設立することを決定しました。このセンターは後に FDA の法化学センターになりました。

Joe はマトリックス効果に関してマイクロ波プラズマには限界があり、ICP が液状サンプルの多元素解析の将来を担うことを十分認識していました。そのため、私たちはシンシナティのラボ用に ICP ポリクローメーターを購入することを FDA に進言しました。Joe と私は彼の研究が FDA のミッションと非常に緊密に提携していたため、大学院の学生たちが博士号の研究の一部を FDA の EARC で実施することができる共同研究が確立できれば素晴らしいことだと考えました。この共同研究は今日も継続しており、大学と政府間の協業の模範的なモデルになっています。このプログラムに参加した Joe の生徒たち全員が、博士号の研究をしながら、実社会体験が得られたことに感謝しています。

1987 年には、Joe はマイクロ波プラズマ質量分析に関する最初の論文を発表しました [3]。その後、Joe は ICP-MS を得て、有機スズ化合物のスペシエーションのための高性能液体クロマトグラフを接続し、1989 年にこの研究に関する論文を発表しました [4]。

Joe は元素スペシエーション用のツールとしてプラズマ質量分析を用いた第一人者でした。シンシナティ大学の医学部とパートナーシップを確立して生体組織内の元素種を測定し、元素スペシエーションの分野で世界的に名高い専門家になりました。Joe のラボには世界中から学生が集まり、博士号のための研究や博士研究員の研究を行いました。

2007 年、Joe はメタロミクス・センター・オブ・アメリカズのセンター所長に就任しました。このセンターの憲章は、金属および金属種の分析と、生体系および生態系内におけるそれらの相互作用とに関連する全分野の研究を支援することです。2009 年には Metallomics ジャーナルの編集委員長として同誌を創刊しました。

Joe は学生たちにとって単なるアドバイザーではありませんでした。学生を真に家族の一員として扱い、博士号取得に導きました。そのため、学生たちが博士号を取得して去っていく際に、彼らは素晴らしい気遣いのある人間となり、科学の前進に大いに寄与しました。

Joe は 43 年の間私の親しい友人であり、幸運にも Joe を知る機会のあったすべての人々と同様に、私もより良い人間になりました。彼の科学者、メンター、そして素晴らしい同僚としての貢献は、非常に大きいものであり、彼を失った寂しさを深く感じます。

参考文献

1. H. L. Huffman and J. A. Caruso, Journal of Agricultural and Food Chemistry (1974), 22, 824.
2. F. L. Fricke, O. Rose, J. A. Caruso, Analytical Chemistry (1975), 47, 2018.
3. R. D. Satzger, F. L. Fricke, P. G. Brown, and J. A. Caruso, Spectrochim. Acta (1987), 42B, 705.
4. H. Suyani, J. T. Creed, D. Heitkemper, and J. A. Caruso, Applied Spec. (1989), 43, 962.

Jack Creed、 研究化学者、国立暴露研究センター、 米国環境保護庁

博士は周りに影響を与える精神の持ち主で、一人一人、すべての人の価値を認識している人でした。彼は愉快で頭の鋭い人物で、すべての物事に家族的な雰囲気を作り出す必要性を見い出していました。研究グループを持つ教授はいますが、博士には研究ファミリーがありました。私は彼と Judy がすべての生徒に家族的な雰囲気を広げたのだと思います。私では恩返しすることのできない有り難いことです。最近の彼の誕生パーティーで、私は 5 歳の娘を彼に紹介しました。彼は腰をかがめて娘の目を見つめながら、この子は新入りとはいえ、家族の一員だと言いました。Joe の精神と親切な対応のしかたは常に彼の中心を支えるものでした。私はリーダー、メンターとしての彼に出会えて本当にありがたいと思っています。生涯、Caruso 研究ファミリーの一員であることに感謝します。

Dr. William Heineman、 名誉教授、シンシナティ大学

Joe Caruso は素晴らしい同僚でしたが、もっと重要なことに、彼は信頼できる友人でした。新しい研究プロジェクトについても、彼が主催するカンファレンスも、あるいは彼の研究グループに参加する新入生に関しても、彼は常に楽観的で、前向きで、熱心でした。Joe は教育や研究だけでなく管理者としても優れていたという点で並外れた学者でした。Joe は 28 年の間、活発な研究プログラムを管理しましたが、そのうち 13 年間は McMicken College of Arts & Sciences の学部長も務めました。多くの生徒、客員の学者および博士研究者が彼のラボで働き、全員が彼の家族の一員として扱われました。

シンシナティ大学は彼の貢献の多くに感謝し、最高の表彰のうちの 2 つ、1998 年の卓越した科学研究のための George Rieveschl, Jr. アワード、2004 年の博士課程での優れたメンタリングに対するアワードを彼に授与しました。UC の我々は Joe のリーダーシップ、情熱、優れた研究、同僚との協働が失われたことを寂しく思います。

Maria Montes-Bayón、 物理および分析化学部門、オビエド大学



Joseph Caruso と Maria Montes-Bayón

Joseph Caruso 教授の死によって、私たちの多くが克服しがたい悲しみと孤独感を感じました。分析化学分野、特にプラズマ分光分析化学分野への彼の科学的貢献はデータによって十分に裏付けられています。論文数の多さだけでなく、この分野にとっての科学的意義も十分あります (h 指数 54)。

Joe は学生を監督することと重要な管理業務とをうまく両立していました。シンシナティ大学では、まず部門長 (1981 ~ 1987 年)、次には Arts and Sciences 学部長 (1987 ~ 2000 年) に就任しました。こうした政治的/管理的な仕事は、

魅力と知性を持ちあわせた人のみが行うことができます。こうした時にも、彼の執務室のドアは学生または博士研究者のために常に開放されていました。Joe には、ストレスや緊張状態を感じさせずに、すべての仕事を終わらせるといった特別な能力がありました。

最終的に Joe のカリスマ性が人を引きつけたのです。彼はいかなる状況下でも冗談を言ったり、面白い意見を述べたりして、最も複雑な状況でもくつろいだ雰囲気に対処することができました。彼は良い雰囲気を周囲に広げようとしていました。また、私たちは彼から科学がすべてだとは限らないことを学んだのだと思います。自宅に生徒や友人のための居場所を作ってくれた Joe の家族や夫人の Judy に対して、心からお悔やみを申し上げたいと思います。自国を離れてから最初の数週間に孤独感を感じないようにと作ってくださった、そのような温かい雰囲気は、私のような外国からのビジターには特にありがたく感じられました。

プラズマ分光化学のコミュニティは、優れた科学者であり、魅力的な性格の持ち主であった彼を失い寂しく思います。私個人として、優れたメンターであり、親友の 1 人を失ったことを寂しく思います。

**Jenny Nelson、
アプリケーションケミスト、
Agilent Technologies, USA**



Jenny Nelson と Joe, Judy Caruso 夫妻

私は 1998 年にシンシナティ大学で化学の学部学生として、光栄にも Caruso 教授にお会いすることができました。6 年後、私はさらに幸運にも、博士のお世話になることになりました。私は彼のグループへの参加希望を出したものの、ICP-MS についても、グループの研究内容についても知りませんでした。ただ私がわかっていたのは、彼のような人物のそばにいたいということ、彼が確かに私の人生に良い影響をもたらしてくれる人であるということでした。しかし、私はその影響がどの程度のものになるのかは知る由もありませんでした。

私は博士から真のリーダーや上司がどのような人でなければならないかを学びました。彼は自ら具体的に示してくれました。彼は相手のバックグラウンドや過去の課題が何であれ、誰に対しても理解を示し敬意を表しました。学生の請負い仕事、博士号取得後の仕事、さらには恒久的な仕事を見つけるためにあらゆる支援をしました。学生たちがカンファレンスに出席して発表することを奨励し、参加費用を資金提供することも頻繁にありました。シチリアで行われた Winter Plasma Conference への費用を、彼が大学院生全員分支払ってくださったときのことは忘れません。

彼のリーダーシップと誠実さが、大学院とラボの雰囲気を和ませました。プレッシャーの多い学術的環境をもたらしがちな出来事は一切ありませんでした。

博士は奨学金や資金が足りなくなるような場合、あるいは、財政的援助が本当に必要な場合にはいつでも、学生や博士研究者に自ら資金提供しました。彼はそういうタイプの人でした。彼はこのことについて全く話さなかったの、ほとんどの人々はこの事実を知りませんでした。彼はそういうタイプの人でもありました。

彼は、私のような外国人学生には、UC の大学院生活に順応するための苦労もあることを知っており、歓迎の気持ちを伝えようと常に努力を惜しみませんでした。

博士や夫人と共に過ごした時間が、私の最も温かい思い出です。ご自宅でグループディナーやパーティーをしたり、ボートに乗ったり、私の Chevron 社への入社を支援して頂いた後、会いに来てくださったりしました。実際、私が Chevron 社に入社するためにカリフォルニア州パークレーに引っ越した時、初めて会いに来てくださったのは博士でした。私が科学者になるのを支援してくださったこと、さらには今の自分があることについて、永遠に博士に感謝致します。

**Julio A Landero、
研究助教授、シンシナティ大学**

私が Joe に初めて合ったのは 2006 年で、メキシコのグアナフアトで Kasia and Kasimierz Wrobel の大学院 2 年生だった時です。彼の素晴らしい講義の後、私ともう一人の学生が彼のラボに招かれ、サンプルの一部を分析させてもらいました。翌年、2 週間早く大学を訪れた際、ご自宅に宿泊させて頂きました。その結果、論

文 2 本ができました。しかし、もっと重要なことは、第二の家族を見つけたことでした。私、私の妻と 2 人の息子にとって、Caruso 家が私たちのセカンドハウスだったと言っても過言ではありません。



2010 年までに、彼のラボで 1 年間の博士号取得後の研究を始めましたが、その後、私の滞在は 2 年、3 年、4 年、5 年、6 年とさらにその後まで続けました。

私の個人的な自己改善リストには、彼の素晴らしい交渉力、絶えることのない良い雰囲気、さらに親しみやすさといった資質を掲げています。抑圧的にならずに共同研究を成功させ、学生たちとうまくやっていくための方法、各人が持つ最高のものを見出す方法、さらには若い世代の個人的、学術的な成長を楽しむ方法を彼から教わりました。

メンターとして、彼は常に砂漠における日陰のような存在であり、相談すべき知恵を持った人物であり、批判することなく、良いときも悪いときも一緒に過ごせる友人でした。そのおかげで、我々が愛する職業に伴う課題や不確かさに立ち向かいやすくなりました。

彼の軌跡を継承し、彼の代わりを務めることは光栄なことであり、私はこれからも Joe Caruso グループのメンバーであり続けます。

食品および尿の分析のための高速ヒ素スペシエーション

Brian Jackson, Amir Liba

ダートマス大学、ニューハンプシャー州
ハノーバー、米国

Agilent Technologies Inc., USA

はじめに

無機ヒ素 (iAs) はクラス 1 の発癌物質であり、2015 年の米国有害物質・疾病登録局 (ATSDR) の汚染物の優先リストの第 1 位、および主な健康被害物質のうちの 1 つです。ヒトへの主な曝露ルートは水と食物の摂取であり、主な排泄ルートは尿によるものです。ヒ素は環境中にさまざまな形状 (種類) で存在するために、こうした個別種の定量化にはスペシエーション分析が必要です。有機ヒ素は iAs よりも毒性が低いため、総ヒ素量ではなく、iAs の閾値が主に規制対象となります。

数多くのクロマトグラフィーメソッドが As 種の分離のために適用されてきましたが、イオンクロマトグラフィー (IC) と ICP-MS との併用が、よく確立された、現在でも最先端の As スペシエーション分析用のアプローチとなっています。よくみられる分析メソッドは、コリジョン/リアクションセル ICP-MS を接続した陰イオン交換カラムを用いる方法です。しかし、サンプルスループットの制約となるステップはクロマトグラフィーの分離時間の長さです。クロマトグラフィーメソッドや分離対象のヒ素の種類の範囲に依存しますが、通常は 10 ~ 20 分かかります。クロマトグラフィーの分析時間を短縮することは、サンプルスループットを改善するのにきわめて有効です。集団をベースにした人体曝露試験の多くでは、何千もの尿サンプルを測定し、現在のアメリカ疾病予防管理センター (CDC) の方法では 17 分間の分析時間を要します [1]。

EU では乳児と幼児を対象として、白米で 0.2 mg/kg、米製品で 0.1 mg/kg といった iAs に関する食品規制が差し迫っており、iAs 分析の高サンプルスループット能力の必要性が高まっています。個人的な見解では、米国でも同様の規制が予想されます。

今回の研究目的はより小さなクロマトグラフィーカラムと高流量を利用して、迅速なクロマトグラフィーメソッドを開発することです [2]。

クロマトグラフィー

この試験では 250 mm Hamilton (Reno, NV) PRP-X100 カラム用に開発されたメソッドをスケールダウンし、粒子サイズ径 5 μ m の新たな 50 mm のカラムに適用しました。

表 1. 移動相の組成

溶離液 A	溶離液 B
50 mM (NH ₄) ₂ CO ₃	DI H ₂ O
3 % メタノール	3 % メタノール

移動相は ICP-MS の As 感度を高めるために 3 % メタノールに調節しました。溶離液流量は分析中に 1 ~ 2 mL/min の範囲で変動しました。Agilent 1260 Infinity クォータリ LC を、Agilent 8800 ICP-QQQ のネブライザにカラムを直接接続した PEEK チューブを接続して使用しました。1260 LC は、ICP-MS MassHunter ソフトウェアから直接コントロールしました。2 種類の溶出プロファイルが開発されました。1 つは食品中の As 4 種の分析に適したイソクラティック分離法であり、もう 1 つは尿中の As 6 種の分離に適したグラジエントメソッド (表 3) です。

ICP-MS

MS/MS モードで Agilent 8800 ICP-QQQ を使用し、O₂ をリアクションセルガスとして用いました。最初の四重極 (Q1) は 75 amu に設定され、As およびオンマス (*m/z* 75) 干渉を除去して、セルへの侵入を防ぎました。2 番目の四重極 (Q2) は 91 amu に設定され、反応プロダクトイオン AsO⁺ の検出を可能にし、As は O₂ と定量的に反応し、一般的な干渉または二価化学種は反応しませんでした。主な操作パラメータを表 2 に示します。ICP-QQQ ペリスタルティックポンプを 0.5 rps で操作することにより、スプレーチャンバをこうした高流量の溶離液で正しく廃液することができます。

表 2. ICP-QQQ の動作条件

キャリアガス流量 (L/min)	1.1
ネブライザ ペリスタルティックポンプ (スプレーチャンバ 廃液) 速度 (rps)	0.5
O ₂ セルガス流量 (最大測定限界比率 %)	30
ヒ素の積分時間 (75 → 91) (秒)	0.05

試薬

アルセノペタイン (AB)、モノメチルアルソン酸 (MMA)、およびジメチルアルシン酸 (DMA) は、試薬グレードの固体 (Chem Service, West Chester, PA) で入手し、1 mg/L の原液を脱イオン水で調製しました。As (III) および As (V) は、水性標準溶液 (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA) 認証された 1000 ppm を用い、1 ppm のストック溶液は毎日調製しました。アルセノコリン (AC) は米国 FDA の Kevin Kubachka から入手しました。食品分析の品質管理については、MMA、DMA および iAs 認証の NIST (Gaithersburg, MD) SRM 1568b 米粉を用い、尿については NIST 2669 尿 SRM レベル 1 およびレベル II を用いました。移動相に使用した炭酸ナトリウムは、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から購入しました。

サンプル前処理

米粉 (250 mg) を 1.8 % HNO₃ の 9 mL、30 % H₂O₂ の 1 mL 内で 80 °C に加熱し 1 時間かけて抽出しました。抽出液は遠心分離し、一定量を分析前に脱イオン水でさらに 5 倍希釈しました。尿サンプルは脱イオン水で 5 倍希釈しました。

結果と考察

今回の仮説は、50 mm x 5 μ m の陰イオン交換カラムが、これよりも長いカラムで現在分離されているさまざまな As 種に必要な分解能を提供し、短いカラムと高流量を使って、UHPLC に使用される高圧を必要とせずに、クロマトグラフィーを高速化できるであろうということでした。As 種に関して PRP-X100 カラムを用いたクロマトグラフィーの問題点は、早期に溶離する種 (As (III) および DMA) と保持されない化合物 (AB および AC) のための十分な分解能を得ることです。保持されない化合物は一般に弱い溶離液および低流量を必要とします。これらの種を溶離した後、流量および溶離液の強度を高めれば、より強く保持される種である MMA および As (V) を溶離することができます。この方法は、クロマトグラフィーによる分離の前に As (III) を As (V) に酸化することで、大幅に簡略化することができます。この手法は希釈酸抽出が無機 As の酸化状態のメソッド誘導変化を促進するため、食品分析に役立ちます。また、規制当局の視点から必要なことは、他の種から総 iAs 量を分けて定量化することのみです。

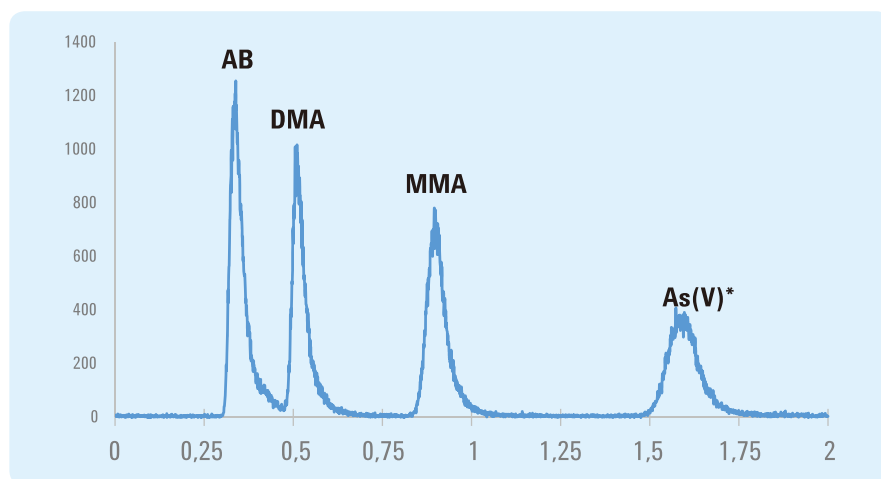


図 1. 500 ng/L (ppt) でのヒ素 4 種のインクラティック分離。流量 1.5 mL/min での 50 mM (NH₄)₂CO₃。カラム温度、35℃。As (V)* は酸化後の As (V) および As (III) の合計。

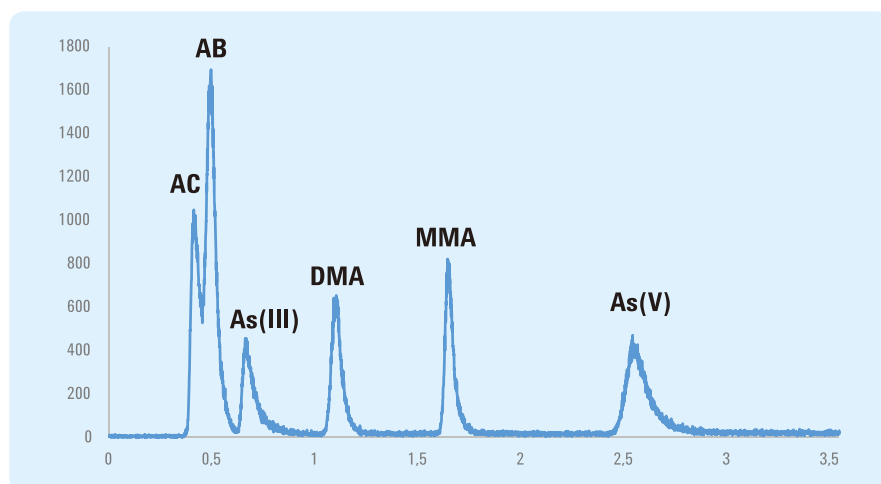


図 2. 表 3 のグラジエント条件を用いた尿内に 400 ng/L (ppt) で添加されたヒ素 6 種の分離。カラム温度、35℃。

表 3. 尿サンプルのグラジエント溶出プロフィール

時間 (分)	溶離液 A: (50 mM の 3 % (NH ₄) ₂ CO ₃ メタノール、%)	溶離液 B: 3 % メタノール、%	流量 (mL/min)
0	20	80	1
1.45	20	80	1
0.46	100	0	2
2.5	100	0	2
2.51	20	80	1
3.5	20	80	1

50 mM (NH₄)₂CO₃ (溶離液 A) と 1.5 mL/min の流量でインクラティック分離法を実施し、AB、DMA、MMA および As (V)* を分離しました。ここでは、As (V)* が総 iAs 量です (図 1)。分離は 1.7 分間で完了しました。AB、DMA、MMA については約 10 ng/L (ppt)、As (V) として測定された iAs については 50 ng/L の機器検出下限が達成されました。SRM 1568b (n = 3) の回収率は DMA、MMA および総 iAs でそれぞれ 104 %、106 %、96 %であり、3 回の CV は各種とも 10 % 未満でした。

尿中の As スペシエーションについては、さまざまな流量と溶離液の強度でグラジエント分離 (表 3) を用いて、AC、AB、As (III)、DMA、MMA および As (V) を分離しました (図 2)。

AC は AB から部分的に分離されましたが、これらの化合物はボイドボリュームで溶出し、「保持されない有機ヒ素」としてひとまとめにされることが多くあります。

実際、ラボで分析された尿サンプルのうちのいずれからでも AC は検出されていません。As (III) と DMA との分解能は高温で向上しましたが、MMA と As (V) のリテンションタイムは伸びしました。As (V) は 2.5 分で溶出し、初期条件を再度確立するにはさらに 1 分間の再平衡化時間がかかりました。合計で 3.5 分の分析時間であり、CDC メソッドの分析時間 17 分と比較して優れた結果となりました。NIST 2669 レベル 1 および II の回収率は一般にきわめて良好な結果でした (表 4)。ただし、この SRM のサンプルの多くで、空气中酸素への曝露が避けられず、As (III) から As (V) への時間誘導による酸化が認められました。As (III) はラボで分析した尿サンプルの多くに検出され、As (III) の添加回収率はほぼ 100 % でした。これが示唆するのは、このメソッドでは酸化は引き起こされず、SRM がある段階で解凍されることによって低下して、As (III) から As (V) への酸化が引き起こされた可能性が高いということです。さらに、トリメチルアルシノキサイド (TMAO) および AC は NIST レベル II に追加されており、この SRM では AB から部分的に分離または未分離の状態になります。

表 4. NIST 2669 レベル 1 および 2 での AB、DMA、MMA、As (V) の回収率。AB の回収率はレベル 1 (n = 14) でのみ報告されており、DMA、MMA、As (V) はレベル I および II (n = 31) の平均が報告されています。

種	回収率 %
AB	102 ± 10
DMA	103 ± 17
MMA	92 ± 9
As (V) (iAs 総合計)	110 ± 16

結論

これらのメソッドは、文献に報告された同等の分離法と比較し 4 ~ 7 倍高速であり、規制事項の変更やバイオモニタリングの必要性の増加に対応した As スペシエーションのためのサンプルスループット向上にきわめて有用です。

参考文献

1. C. P. Verdon, K. L. Caldwell, M. R. Fresquez and R. L. Jones, Determination of seven arsenic compounds in urine by HPLC-ICP-DRC-MS: A CDC population biomonitoring method. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 393(3), 939–947.
2. B.P. Jackson, Fast ion chromatography-ICP-QQQ for arsenic speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2015**, 30, (6), 1405-1407.

科学者の1日体験: 次世代の研究者たちとの交流

東京八王子にあるアジレントの東京分析部門 (TAD) は先頃、分析メソッドとテクノロジーに興味のある高校生 40 名を招いて「科学の日」を開催しました。

学生たちは日本茶のサンプル数種を醸すことから始めました。その後、アジレントのエンジニアがクロマトグラフィーと質量分析を用いて、それぞれのお茶を特定する方法を示しました。さらに、学生たちは ICP-MS を用いた土壌サンプルの検査法も学びました。

アジレント・テクノロジー株式会社の広報担当、関英樹は次のように述べています。「法医学の科学者が実際に行うことを学生たちに示す目的で、社員 17 名がボランティアでこのワークショップを考案しました。クラスはまさしく法医学ラボのようで、セッションの終了時には、学生たちは刺激を受けて満足して帰っていきました。」

新たな 4 元素を IUPAC が確認

原子番号 113、115、117、および 118 の 4 つの新しい化学元素が導入され、周期表の 7 番目の行が完成します。

115、117、および 118 番元素については、ロシアのドブナ合同原子核研究所と米国カリフォルニア州ローレンス・リバモア国立研究所の共同研究チームによる発見が認定されました。113 番元素の発見については、日本の理化学研究所チームが IUPAC からの認定を得ました。

これらの元素は数か月以内に公式に命名されます。IUPAC から発見したチームに名称と記号の命名権が与えられました。詳細については次のサイトをご覧ください。

<http://www.iupac.org/>

本書に記載の情報は予告なく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. 2016
Printed in Japan February 08, 2016
5991-6568JAJP

2016 年 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (WPC) のレビュー

1 月 10 ~ 16 日に米国アリゾナ州ツーソンで開催された 2016 年 WPC には約 500 名が参加されました。技術セミナー、ワークショップ、ソーシャルミーティングなどカンファレンスを全体を通して大いに盛り上がりを見せました。注目のトピックとしてはナノ粒子分析、新しいプラズマ機器、生体および臨床のアプリケーション、およびスペシエーションなどがありました。アジレントは「ICP-OES および ICP-MS テクノロジーのイノベーション」に関するランチミーティングを 2 回開催しました。各セッションに 100 名を超える方々が参加されました。MS/MS テクノロジーを用いた最新のアプリケーションおよびワークフローについて議論する「ICP-QQQ ワークショップおよびユーザーミーティング」も開催されました。カンファレンスの終了間際、アジレントは約 140 名のお客様を招いて、年次のお客様感謝ディナーを開催しました。アジレントチームは、プラズマ分光化学関係者の多くと関わりのあった故 Joe Caruso 博士に対して敬意を表しました。



WPC 2016 のランチセミナー、ICP-MS のイノベーション

参加して下さった皆様に感謝致します。2017 年は、オーストリアのサンクト・アントンでまたお会いできることを楽しみにしております。

https://ewcps2017.boku.ac.at/ewcps2017/EWCPS_2107_Sankt_Anton.html

カンファレンス/会議/セミナー

PDAC、3 月 6 ~ 9 日、カナダ、オンタリオ州トロント、<http://www.pdac.ca>

ACS Spring、3 月 13 ~ 17 日、米国カリフォルニア州サンディエゴ、www.acs.org

European Symposium on Atomic Spectroscopy、3 月 31 日 ~ 4 月 2 日、ハンガリー、エゲル、www.esas2016.mke.org.hu

National Symposium on Environmental Nanotechnology and Nanoimpact、4 月 8 ~ 10 日、中国、アモイ <http://nsenn.xmu.edu.cn/index.asp>

Analytica Germany、5 月 10 ~ 13 日、ドイツ、Messe Munchen、
<http://www.analytica.de/index-2.html>

Spectr' Atom 2016、5 月 24 ~ 27 日、フランス、ボー、<http://www.spectratom.com/>
13th European Workshop on Laser Ablation、7 月 12 ~ 15 日、スロベニア、リュブリャナ、
<http://ewla2016.ki.si/>

ASMS、6 月 5 ~ 9 日、米国テキサス州サンアントニオ、www.asms.org/

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/icpms

- **アプリケーションノート:** Ultra-trace analysis of metals in mineral reference materials using the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI, 5991-6406EN
- **アプリケーションノート:** Gas chromatographic separation of metal carbonyls in carbon monoxide with detection using the Agilent 8800 ICP-QQQ, 5991-6432EN
- **アプリケーションノート:** Routine soil analysis using an Agilent 8800 ICP-QQQ, 5991-6409EN

Agilent ICP-MS ジャーナル編集者

Karen Morton, Agilent Technologies
Eメール: icpms@agilent.com



Agilent Technologies