

本号の内容

- 2-3 性能が向上し、柔軟性が強化された
新製品 Agilent 8900 ICP-QQQ
- 4 革新的な Agilent 8800 ICP-QQQ から引き継がれた
実績ある性能
- 5 単一粒子 ICP-QQQ を用いたナノ粒子成分の特性解析
- 6-7 原子力関連アプリケーションにおける
Agilent ICP-QQQ の利点
- 8 公開中のウェブセミナー : ICP-MS の
干渉は、確実に制御されていますか
(Are You Sure Your ICP-MS
Interferences Are Under Control?)、
European Winter Plasma Conference
で2つの賞のスポンサーに、
最新の Agilent ICP-MS 関連資料

8900 ICP-QQQ リリース特集号



性能が向上し、柔軟性が強化された新製品 Agilent 8900 ICP-QQQ

Naoki Sugiyama, Ed McCurdy

アジレント・テクノロジー株式会社

四重極 ICP-MS (ICP-QMS) の世界市場をリードするアジレントは、現在、トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を提供している唯一のサプライヤです。ICP-QQQ は、2 つの四重極マスフィルタがオクタポールリアクションシステム (ORS) のコリジョンリアクションセル (CRC) で分けられた、タンデム MS 構成です。最初の ICP-QQQ は 2012 年 6 月に発表された Agilent 8800 で、非常に高い評価を受けました。

ICP-QQQ が選ばれる理由

ICP-QQQ では、1 つ目のマスフィルタ Q1 が CRC の前に配置されており、セルに進入するイオンを制御して、セルガスと相互作用させます。MS/MS モードでは、Q1 と Q2 の両方がユニットマスフィルタとして動作します。Q1 では、ターゲット化合物と異なる質量数を持つ化合物 (および、すべてのオンマス干渉) がすべて排除されるため、セルに進入するイオンがサンプルマトリックスの組成に左右されません。すなわち、イオン分子の化学反応が一貫した反応となるため、確実に正確な結果が得られます。また、分析困難なアプリケーションでも、低い検出下限 (DL) を達成できます。

ICP-QQQ を MS/MS モードで動作させた状態を図 1 に示します。例として、セレンの分析を使用しています。

独自のアプリケーション性能

ICP-QQQ では、化学反応の選択性により、独自の分析性能が実現されます。例えば、リアクションガスにより、 ^{204}Hg と ^{204}Pb のように質

量数は等しいが元素自体が異なり、直接オーバーラップする同重体を分離できます。通常、このような直接オーバーラップする同重体の分離には、数十万もの質量分解能 ($M/\Delta M$) が必要です。市販の高分解能 ICP-MS でも最大分解能はせいぜい 10,000 であり、必要とされる分解能に遠くおよびません。

さらに、MS/MS モードでは、アバンドンス感度 (AS) が向上し、ピークテーリングの影響が低減されます。AS は、ピーク分離能を表す指標として、強いピークが隣接する質量数のピークにおよぼす影響を示します。一般的な四重極 ICP-MS の AS 仕様は 10^{-7} です。これに対し、2 つの四重極を持つ ICP-QQQ の AS は Q1 AS x Q2 AS の積となり、理論的な AS は装置全体で 10^{-14} に達します。この優れた AS 性能を利用することにより、ICP-QQQ では、有機溶媒中のホウ素の微量分析、鉄および全血中のマンガンの超微量分析、U-236 や I-129 などの放射性同位体の微量分析など、幅広いアプリケーションできわめて優れたピーク分離能を発揮することが実証されています。

アプリケーション固有の 3 つのモデル

Agilent 8900 ICP-QQQ には、高性能メインフレームからなる標準仕様、アドバンス仕様、半導体仕様があり、研究からルーチンアプリケーションまで幅広いニーズに応えることができます。

- **Agilent 8900 標準仕様:** 四重極 ICP-MS より優れた分析性能を備え、食品、環境、ナノ粒子の特性解析、地質および臨床研究ラボにおける一般的なアプリケーションに適しています。
- **Agilent 8900 #100 アドバンス仕様:** 材料分析、ライフサイエンス、Si および S の微量分析、および研究に適しています。この機器は、標準仕様より高感度でセル性能が高く、Si および S に対する低バックグラウンド、より広いダイナミックレンジといった特長を備えています。

- **Agilent 8900 #200 半導体仕様:** 不活性なサンプル導入、Pt インタフェースコーン、最高感度、最低の DL、およびクールプラズマ機能を備え、高純度の半導体試薬の分析において最高レベルの性能を発揮します。

ICP-QQQ の開発

新たな Agilent 8900 ICP-QQQ は、先行機器からさらに性能および生産性が向上しています。より優れたマトリックス耐性と感度、S および Si に対する低バックグラウンド (8900 #100 および #200 において)、セルガスの柔軟な選択といった特長を備えています。また、単一ナノ粒子の分析に適した高速時間分析 (TRA) 機能と最大 11 桁のダイナミックレンジを備えた新たな検出器も搭載しています。

進歩した技術により、さらに幅広いアプリケーションに対応

Agilent 8900 ICP-QQQ では、より幅広いアプリケーションで優れた性能を実現する、新たなハードウェアとソフトウェア開発が採用されています。

- Agilent 8900 の標準仕様およびアドバンス仕様には、超高マトリックス導入 (UHMI) 機能が搭載されています。UHMI は、アジレント独自のエアロゾル希釈技術により、最大 25% の総溶解固形分 (TDS) に対応できるマトリックス耐性を実現します。これは、市場最高レベルの堅牢性を誇るアジレントの四重極 ICP-MS システムに匹敵します。
- 新しい高ゲインのエレクトロンマルチプライア検出器では、最小ドウェルタイム 0.1 ms での高速 TRA 採取がサポートされるため、単一ナノ粒子の特性解析 (spiICP-MS) が可能です。Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様の検出器は、最大 11 桁のダイナミックレンジを備えています (標準仕様は 10 桁)。

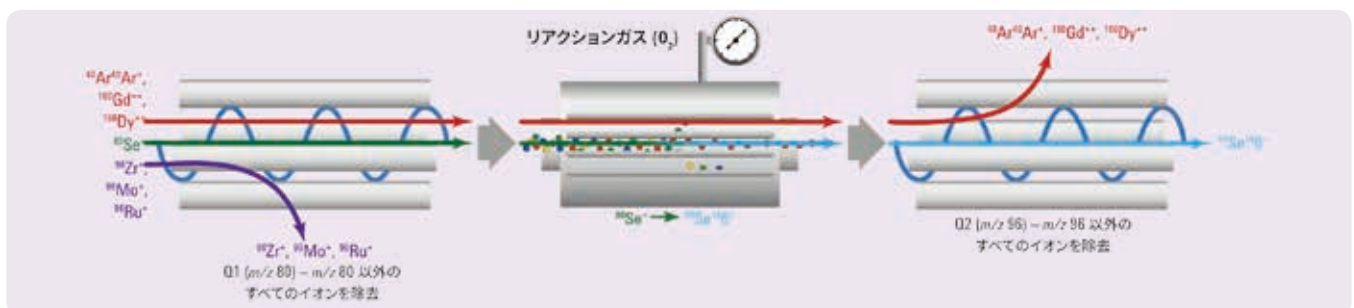


図 1. ICP-QQQ の場合: Q1 により、 m/z 80 のイオンのみがセルに入り、その他すべてのイオンはセルに入りません。 $^{80}\text{Se}^+$ は、セル内で O_2 リアクションガスとの反応により、 $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ となります。Q2 で SeO^+ を m/z 96 で測定します。Zr, Mo, Ru は Q1 を通過しないので干渉しません。



図 2. Agilent 8900 ICP-QQQ の主なハードウェアコンポーネントの概略図

- オプションのインテグレートサンプル導入アクセサリ (ISIS 3) は、Agilent 8900 ICP-QQQ に対応しており、高スループットのルーチンアプリケーションで生産性を高めることができます。
- 最新の ICP-MS MassHunter 4.3 ソフトウェアプラットフォームは、現在提供されているすべての四重極 ICP-MS および ICP-QQQ システムで使用できます。このソフトウェアに搭載されている高度なメソッドウィザードにより、メソッドの設定をすばやく簡単に行えます。豊富なプリセットメソッドとメソッド固有のレポートテンプレートも利用できます。ICP-MS MassHunter のオプションのインテリジェントシーケンス QA/QC ソフトウェアモジュールでは、四重極 ICP-MS に加えて ICP-QQQ もサポートされています。

Agilent 8900 ICP-QQQ 機器の主な機能を図 2 に示します。

Agilent 8900 ICP-QQQ の性能特性

高感度

感度と S/N 比は、ICP-MS の性能を表す基本的なパラメータです。Agilent 8900 ICP-QQQ には、Agilent 7900 四重極 ICP-MS により現場で実証済みの高透過率真空インタフェースが搭載されています。引き出しレンズシステムも、感度に対して最適化されているため、Agilent 8900 ICP-QQQ のアドバンス仕様および半導体仕様では、それに相当する 8800 モデルの 2 倍の感度が実現されます。

Agilent 8900 の半導体仕様には、多様な業界のアプリケーション要件を踏まえ、非常に優れたクールプラズマ性能を実現する、新しい「s-レンズ」が採用されています。この s-レンズにより、標準的なホットプラズマ条件下で、標準仕様およびアドバンス仕様に使用される「x-レンズ」よりも高い感度が実現されます。x-レンズは、高マトリックスサンプル (通常は $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ \leq 1\%$) の測定に用いられる堅牢なホットプラズマ条件下で良好な感度を必要とする一般的なアプリケーションに適しています。

硫黄およびケイ素の微量分析機能

四重極 ICP-MS のヘリウム (He) セルモードでは、一般的に測定される多くの元素について ppt 以下の DL が得られます。ところが、特定の特殊な元素の微量分析については、ICP-QQQ が発売されるまで容易ではありませんでした。Si や S などの元素は、それぞれ CO^+ および N_2^+ 、 O_2^+ のスペクトル干渉を受けます。このようなスペクトル干渉は、ICP-QQQ で MS/MS メソッドを使用することにより効率的に解決できますが、達成可能な DL は、バックグラウンドコンタミネーションにより制限されます。

Si および S は、ラボの消耗品から機器コンポーネントで使用されている多くの材料まであらゆる場所に存在し、これが高いバックグラウンドにつながります。ICP-MS ハードウェアによる影響を最小限に抑えるために、Agilent 8900 のアドバンス仕様および半導体仕様のアルゴンガス流路の主なコンポーネントは、より不活性な材質に置き換えられています。これによ

り、S および Si のバックグラウンド信号が低減され、S、Si、および P について 50 ppt 未満の DL 仕様を実現されます。すべての Agilent 8900 #100 および #200 は、DL が工場試験の一環として確認されています。この DL は、これまでの ICP-MS では達成し得なかった性能であり、Si や S の微量分析を必要とするライフサイエンス、医薬品/生物製剤、石油化学などのアプリケーションにとって大きな前進となります。

単一ナノ粒子分析

Agilent 8900 ICP-QQQ がナノ粒子 (NP) の研究に最適な ICP-MS である理由は 2 つあります。

- 高感度および超低バックグラウンドにより、Ag や Au などの元素をベースとする NP を 10 nm 以下の非常に小さい粒子径で測定できます。
- Agilent 8900 ICP-QQQ では、Si および S の元素バックグラウンドの効率的な除去と、MS/MS モードにおける卓越した干渉抑制により、Si、Ti、Fe、S などの分析困難な元素をベースとする NP の特性解析も可能です。

将来の展望

ICP-QQQ は、世界全体ですでに数百にもおよぶ産業関連、民間、および研究/学術研究ラボにおいて幅広く使用されています。Agilent 8900 では各種性能が向上しているため、MS/MS モードのメリットを受けるアプリケーションの範囲が広がっています。

革新的な Agilent 8800 ICP-QQQ から引き継がれた実績ある性能

Ed McCurdy

アジレント・テクノロジー、英国

四重極 ICP-MS (ICP-QMS) は、さまざまな種類のサンプルに対する多元素分析で幅広く使用されている、非常に強力な手法です。最初に市販の ICP-MS システムが発売されてから 30 年間に渡って、継続的に開発が進められ、次の項目を含む初期の問題の大部分に対応してきました。

- 比較的低いマトリックス耐性
- 多原子イオンのオーバーラップによるスペクトル干渉
- 制限された濃度範囲

Agilent 7800 および 7900 四重極 ICP-MS システムでは、高マトリックス導入 (HMI/UHMI) 技術を採用することにより、最大 25 % の総溶解固形分 (TDS) に対応できるマトリックス耐性レベルを実現しています。ヘリウム (He) コリジョンリアクションセル (CRC) モードでは、大部分の一般的な多原子干渉を低減する、信頼性の高い手法を提供しています。また、新たな検出器技術を採用することにより、最大 11 桁のダイナミックレンジを実現しています。これらを組み合わせることにより、大部分の一般的なサンプルに対して、同じ機器上の同じ条件下でサンプルを 1 回取り込むだけで、微量の分析対象物や主要な元素を正確に測定できます。現在、世界全体の産業関連や民間のラボ、および学術機関において、ICP-MS が「金属」分析のデファクトスタンダードの手法として確立されています。

さらなる課題

ただし、これらのラボのユーザーが求める要件は変化しており、その結果、一部の分析上の課題が残されています。多数のアプリケーションにおいて共通する課題は次のとおりです。

- 複雑なサンプルにおける、より低い検出下限要件
- 二価イオン、同重体のオーバーラップなどのさまざまな干渉を除去する必要性
- Si、P、S、Cl などを含む、幅広い元素に対して微量分析を拡大する必要性

解決方法: ICP-QQQ および MS/MS モード

2012 年 6 月に発売された Agilent 8800 ICP-QQQ は、これらの新たに発生したアプリケーション要件に対応するために、新しい革新的な手法を採用しました。Agilent 8800 のタンデム MS 構成は、干渉を処理するためのまったく新しい手法です。MS/MS モードを使用して CRC に進入するイオンを制御することにより、分析困難な干渉やオーバーラップに対して、化学反応を確実に適用できます。その結果は注目に値するものでした。

Agilent 8800 ICP-QQQ は、発売されてから 4 年間に渡り、地球化学から半導体、医薬品、石油化学、臨床研究、環境分析、食品分析に至る産業界のさまざまな分析困難なアプリケーションに対応してきました。対応しているさまざまなアプリケーションについては、Agilent 8800 ICP-QQQ Application Handbook (Agilent 8800 ICP-QQQ アプリケーションハンドブック) で参照されているノートや関連資料で説明されています [1]。



図 2. Agilent 8800 Application Handbook, 2nd Edition (Agilent 8800 アプリケーションハンドブック、第 2 版)

研究以外の用途でも採用

ICP-QQQ は、従来の四重極 ICP-MS と比較して全体的に性能が向上しており、高感度、低検出下限、および高精度を実現しています。さらに、MS/MS モードでは、研究およびメソッド開発における独自の測定機能も採用しています。その代表的な機能は、次のとおりです。

- **プロダクトイオンスキャン:** Q1 で質量数を固定し、Q2 でスキャンを実行することにより、ターゲット質量とセルガスから生成されるプロダクトイオンを測定します。分析において、有効な分析対象物のプロダクトイオンを同定するのに使用します。

- **プリカーサイオンスキャン:** Q2 で質量数を固定し、Q1 でスキャンを実行することにより、プリカーサイオンが順次セルに進入して反応します。ターゲットイオンやプロダクトイオンの質量数のオーバーラップを同定するのに使用します。

- **ニュートラルゲインスキャン:** Q1 および Q2 が、固定された質量差で同期してスキャンされます。質量トランジションの同定、サンプル成分の反応性の評価、および同位体アバンドランスの正確性の確認に使用します。



図 1. Agilent 8800 ICP-QQQ

これら独自のメソッド開発ツールを採用している ICP-QQQ は、高度な研究および学術機関での最適な選択肢です。ただし、実際には、今日までに出荷された Agilent 8800 機器の半分以上を超える台数が、民間または産業関連ラボに設置されています。これにより、ICP-QQQ の性能の向上に価値があることは明らかです。さらに、新たな Agilent 8900 ICP-QQQ では、いくつかの開発が採用されたことにより、今後も継続して設置されていくと考えられます [2]。

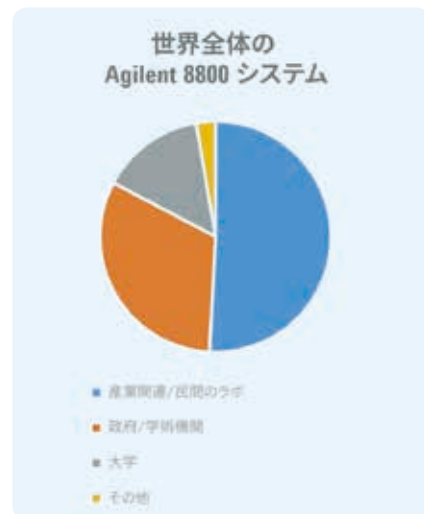


図 3. Agilent 8800 ICP-QQQ ユーザーの産業分野 – 2012 年 ~ 2016 年

参考文献

1. Agilent Publication (Agilent 関連資料) 5991-2802EN
2. Agilent Publication (Agilent 関連資料) 5991-6900JAJP

単一粒子 ICP-QQQ を用いたナノ粒子成分の特性解析

Michiko Yamanaka, Takayuki Itagaki, Steve Wilbur

アジレント・テクノロジー

環境システム、食品安全性、および人間の健康に与える影響を評価するには、ナノ粒子 (NP) を測定する必要があります。微小な NP を正確に分析するための重要な要因として、分析機器の感度とバックグラウンド信号がありますが、ICP-QQQ は両方の特性において卓越した性能を実現しています。

サンプルに含まれる NP を特性解析するには、サンプルが ICP を通過し、原子化およびイオン化するときに、個別の NP の信号を測定します (単一粒子 (sp) ICP-MS)。Agilent 8900 ICP-QQQ ではこの手法がサポートされており、ドウェルタイム 0.1 ms での高速時間分析 (TRA) 機能に対応する検出器が搭載されています。さらに、Agilent 8900 ICP-QQQ では、四重極 ICP-MS (ICP-QMS) よりも効率的に干渉を除去できます。この機器では、ICP-QMS では測定が困難な Si、Ti、S、Fe などの元素から構成される粒子に対応するように NP 分析が拡張されています。

特別な NP ソフトウェア

ICP-MS MassHunter のオプションである単一ナノ粒子アプリケーションモジュールを用いることで、NP のデータ取り込みと分析用のメソッドとバッチ設定が自動化されます。このソフトウェアの単一粒子モードでは、バックグラウンド信号を自動的に同定して、頻度分布をプロットし、測定された信号を粒子サイズに変換します。

SiO₂ NP の分析

シリカ NP は、Si の主要な同位体が質量数 28 で測定され、多原子イオン N₂ および CO とオーバーラップするため、ICP-MS では特に問題となります。さらに、多数の一般的なポリマー、密封剤、洗浄剤、およびその他の実験用試薬には Si が含まれているため、通常、Si の元素バックグラウンド信号は高くなります。

Agilent 8900 #100 (アドバンス仕様) には、不活性な材質を利用して、ICP-MS ハードウェアからの Si (および S) 汚染による信号を最小限にするための、新しいアルゴンガス流路システムが搭載されています。これにより、Si について 50 ppt 未満の検出下限仕様を実現されます。

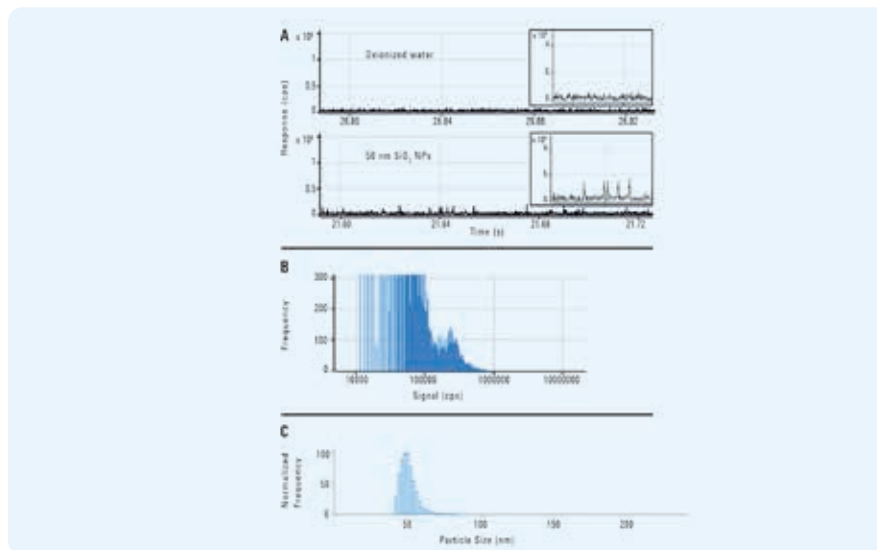


図 1. A: 測定された信号、B: 頻度分布、C: 50 nm SiO₂ ナノ粒子 (40 ng/L) の粒子サイズ

MS/MS モードと H₂ セルガスを使用すると、N₂ および CO 干渉が除去されるため、低レベルの Si でも正確に測定できます。また、図 1 に示すように、微小粒子 (50 nm 以下) の信号をバックグラウンド信号と区別できるため、SiO₂ NP をきわめて高い精度で分析することが可能です。

spICP-QQQ メソッドでは、分析時間が短縮されており、粒子サイズと濃度に対して優れた検出下限が実現されています。また、100 nm 未満の SiO₂ 粒子で正確な結果が得られます [1]。

10 nm の Au NP の分析

金 (Au) は一般的なスペクトル干渉を受けないため、ICP-MS での測定が比較的容易な元素です。ところが、超微小粒子 (20 nm 未満) の場合は、生成される信号強度が弱いため、一般的な spICP-MS では検出が困難です。Agilent 8900 ICP-QQQ は、低バックグラウンド性能 (0.2 cps 未満) と Gcps/ppm までの感度を備え、微小粒子の検出に最適です。

次の 3 種類の NIST Au NP 参照物質に対して、分析を行いました。NIST 8011 (公称粒径 10 nm、透過電子顕微鏡 (TEM) による測定値 8.9 ± 0.1 nm)、NIST 8012 (公称粒径 30 nm、TEM による測定値 27.6 ± 2.1 nm)、および NIST 8013 (公称粒径 60 nm、TEM による測定値 56.0 ± 0.5 nm) の 3 種類を使用しました。粒子サイズ 10 nm、30 nm、および 60 nm の Au NP 溶液を、それぞれ濃度 0.25 ng/L、5 ng/L、および 50 ng/L に調整しました。図 2 は、10 nm、30 nm、および 60 nm の Au NP 混合溶液について計算された粒子サイズの分布です。このプロットから、Agilent 8900 ICP-QQQ を使

用して、混合溶液中の複数の粒子サイズを正確かつ良好な分解能で分析できたことがわかります。最頻値と平均粒子サイズの測定結果は、TEM で測定された参照サイズと良好に一致しています (表 1)。

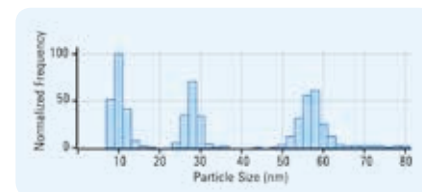


図 2. 10、30、および 60 nm の混合溶液の Au NP で計算された粒子サイズの分布

表 1. Au NP の粒子サイズの測定値。

公称サイズ (nm)	最も頻度が高いサイズ		平均サイズ		TEM による参照粒子サイズ (nm)
	サイズ (nm)	RSD (%)	サイズ (nm)	RSD (%)	
10	10	0.0	9.2	3.3	8.9 ± 0.1
30	28	0.0	27.0	0.3	27.6 ± 2.1
60	56	1.8	57.2	0.4	56.0 ± 0.5

低バックグラウンド性能と優れた感度を備えた Agilent 8900 ICP-QQQ は、最小の NP サイズでの単一粒子分析に最適です [2]。

参考文献

1. Agilent Publication (Agilent 関連資料) 5991-6596JAJP
2. Agilent Publication (Agilent 関連資料) 5991-6944JAJP

原子力関連アプリケーションにおける Agilent ICP-QQQ の利点

Yasuyuki Shikamori, Naoki Sugiyama, Glenn Woods

アジレント・テクノロジー

はじめに

ICP-MS は、1980 年代中頃に発表されて以来、原子力産業で広く採用されてきました。この装置が、高感度、シンプルな質量スペクトルを実現しており、さらに従来の液体サンプル導入にも対応しているためです。最近の ICP-QQQ では、原子力関連アプリケーションの範囲が拡張されており、ヨウ素 129、ウラン 236、ネプツニウム 237 などの放射性同位体の超微量測定にも対応しています。

原子力関連アプリケーションで分析者や研究者が ICP-QQQ を用いる理由

ICP-QQQ は、廃液流出物の分析、職業上の被ばくの監視など、既存の原子力関連アプリケーションにおいて、きわめて優れた性能を実現しています。非常に高いマトリックス耐性により、リアクタ冷却水やウラン燃料内の微量元素分析など、分析困難なアプリケーションも実行可能になります。さらに、ICP-QQQ のタンデム MS 構成では、リアクションセル手法を利用してスペクトル干渉を除去するという、新しいアプリケーションにも対応できます。ICP-QQQ では、超低バックグラウンドノイズ、高感度、比類のないアバundance感度を組み合わせることにより、以前は分析が困難であった元素を低レベルで測定し、直接オーバーラップする同重体を分離できます。

超微量 ^{129}I の測定

^{129}I は ^{129}Xe (アルゴンプラズマガス内に不純物として存在) の同重体スペクトル干渉を受け、さらに ^{129}I はきわめて低濃度で存在するため、 ^{129}I および $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を正確に測定するには、高感度と低バックグラウンドが重要になります。

Agilent 8800 ICP-QQQ を MS/MS モードで O_2 リアクションガスとともに使用して、 ^{127}I および ^{129}I を測定した結果を図 1 に示します。表 1 は、ICP-QQQ を用いて、希釈 NIST SRM 3231 レベル I および II 内の同位対比 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ を測定した結果です。

^{129}I ブランクを減算した後の NIST 3231 SRM の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定値は、認証値 0.981×10^{-6} (レベル I) および 0.982×10^{-8} (レベル II) と良好に一致していました。ICP-QQQ の S/N 比が非常に優れているため、以前の研究と比較して、特に NIST 3231 レベル II の精度が大幅に改善されています [1]。

表 1. ICP-QQQ による NIST 3231 レベル I およびレベル II の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定結果。希釈係数 = 10

NIST SRM 3231	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (平均, n=5)	RSD %
レベル I ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6}$)	0.981×10^{-6}	0.8
レベル II ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$)	1.02×10^{-8}	7.2

微量 ^{236}U 同位体の分析

別の研究では、ICP-QQQ を用いて $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位対比を測定しました。この結果は、濃縮ウラン燃料、消費燃料、および核廃棄物が予期せず放出された際、これらを追跡するために使用できます。

このアプリケーションの主な課題は、水素化物イオン $^{235}\text{UH}^+$ による $^{236}\text{U}^+$ への干渉、および m/z 236 での $^{235}\text{U}^+$ と $^{238}\text{U}^+$ のピークテーリング

による影響です。濃縮されたサンプルには高い割合の ^{235}U が含まれているため、水素化物のオーバーラップとピークテーリングが問題になります。

分析には、Agilent 8900 ICP-QQQ アドバンス仕様を用いました。この仕様では、高感度と拡張された質量範囲により、ウランを酸化物 (UO^+) および二酸化物 (UO_2^+) の反応プロダクトイオンとして測定できるためです。ウランは二酸化物イオン UO_2^+ として測定しました。これは、 O_2 セルガスにより U^+ が UO_2^+ に効率的に変換されるためです (ほぼ 100%)。

この手法は、直接質量測定をする場合 (UH^+/U^+) と比較して、ウラン水素化物 ($\text{UO}_2\text{H}^+/\text{UO}_2^+$) による影響を 3 桁も低減することに成功しました。MS/MS モードで O_2 セルガスを使用することにより、脱溶媒システムを使用しなくても、水素化物比率の範囲が 10^{-8} となりました。 ^{235}U の天然アバundanceがわずか 0.72% であることを考慮すると、今回の結果は、 ^{236}U に対する ^{235}UH の干渉が効率的に低減されており、この手法では $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定が 10^{-10} の範囲で実現可能であることを示しています。この手法では、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の迅速な微量分析を実施して、環境内に放射性物質が予期せず放出された後の、放射性降下物に関する貴重な情報を提供できる可能性があります。

Agilent 8900 ICP-QQQ の超低機器バックグラウンドノイズと高感度により、ウランの DL として 0.34 fg/g を達成できました [2]。

ウランが存在する中でのネプツニウム 237 の分析

ネプツニウム (Np) は、原子力発電の副産物として生成された、長寿命の放射性核種です。主要同位体 ^{237}Np は、環境内できわめて流動性が高い物質です。これは、簡単に水溶液を形成し (その他のアクチニドと比較してもはるかに簡単に)、粒子やコロイドに付着して、土壌などの腐植質の基質には簡単には捕捉されません。

ICP-QQQ の MS/MS モードでのアバundance感度 (AS)

通常、Np を含むサンプルには、高濃度の U が含まれています。環境サンプルおよび放射性物質 (燃料または廃棄物) 内の超微量 ^{237}Np の測定は、高い ^{238}U ピークのピークテーリングによりオーバーラップが発生するため、ICP-MS では分析が困難です。

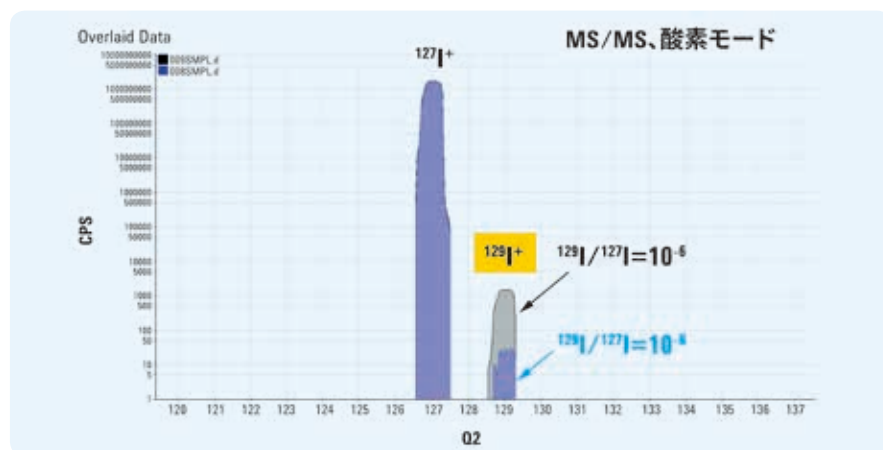


図 1. ICP-QQQ の MS/MS モードで O_2 リアクションガスを使用して測定された ^{127}I および ^{129}I 。NIST 3231 レベル I (黒色) および II (青色) スペクトルを重ねて表示しています

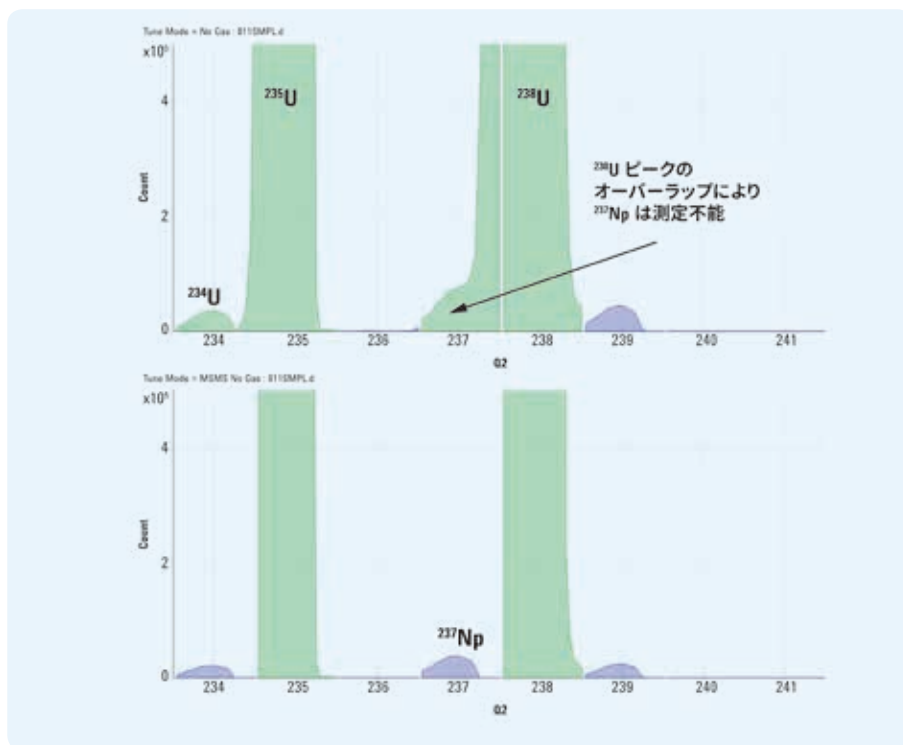


図 2. ICP-QQQ のシングル四重極モード (上側) と MS/MS モード (下側) で測定された、10 ppm U マトリックスサンプル溶液内の 100 ppt Np のスペクトル。MS/MS モードでは、強い ^{238}U ピークの低質量数側のピークテールが除去されています

四重極 ICP-MS 機器では、最大 1×10^{-7} (1×10^7 cps のピークは、隣接する質量数に対して 1 cps の影響を与えます) の AS を達成できるため、強度が 10^7 cps よりはるかに高いピークでは、ピークのいずれかの側に対して大きな影響を与えます。高分解能 (HR-SF) ICP-MS は、ICP-QMS (M/ Δ M は最大 10,000) と比較して分解能は高いですが、AS が低くなってしまいます。このため、質量スケール上では隣接するピークが分離されているように表示されますが、強いピークのピークテールにより、上下の質量数に対して影響を与えている可能性があります。これに対して、ICP-QQQ では、アバダンス感度の性能が 2 つの質量分離の積 (Q1

AS x Q2 AS) となり、機器全体の AS は 10^{-10} よりはるかに小さくなるため、他に類を見ないピーク分離性能が達成されます。

このため、ICP-QQQ では、U が何桁も高い濃度で存在する場合でも、 ^{237}Np を ^{238}U オーバーラップから正常に分離することが可能です。この様子を図 2 に示します。この図では、シングル四重極 (SQ) モード (上側) と MS/MS モード (下側) で測定された、10 ppm U マトリックス内の 100 ppt Np のスペクトルを示しています。この ICP-QQQ によるスペクトルは、MS/MS モードでの優れたピーク分離性能を示しており、質量数 237 に対する質量数 238 の隣接ピークからの影響が明らかに除去されています。

表 2. ICP-QQQ および ICP-QMS を用いた、一連の U マトリックスサンプル内の ^{237}Np の測定値

サンプル名	Agilent 8800 ICP-QQQ		Agilent 7900 ICP-QMS	
	報告された ^{237}Np 濃度 (ug/L)	CPS	報告された ^{237}Np 濃度 (ug/L)	CPS
1 ppm U - スパイクなし	0.0000	1.10	0.0016	570.48
1 ppm U、0.1 ppb Np	0.1021	14942.85	0.1018	36525.19
1 ppm U、1.0 ppb Np	1.0445	152806.38	1.0100	362304.66
10 ppm U - スパイクなし	0.0000	0.83	0.0154	5519.75
10 ppm U、0.1 ppb Np	0.1029	15052.99	0.1152	41339.80
10 ppm U、1.0 ppb Np	1.0486	153402.27	1.0196	365764.86
100 ppm U - スパイクなし	0.0000	3.97	0.1581	56728.76
100 ppm U、0.1 ppb Np	0.0997	14586.02	0.2494	89482.09
100 ppm U、1.0 ppb Np	0.9859	144228.95	1.0597	380137.27

ICP-QQQ の MS/MS モードでの AS 性能について、一連のスパイクしたウラン溶液とスパイクしていないウラン溶液を用いてテストしました。ウランマトリックス溶液は、濃度 1、10、および 100 mg/L (ppm) に調製しました。各濃度レベルにおいて、スパイクしていない状態、および Np のスパイクが 0.1 および 1.0 $\mu\text{g/L}$ (ppb) の状態で、U マトリックス溶液を測定しました。比較する目的で、Agilent 8800 ICP-QQQ および Agilent 7900 ICP-QMS を用いてサンプルを分析し、QQQ 構成で AS 性能が向上したことによる効果について評価しました。

結果を表 2 に示します。これにより、ICP-QQQ で分析したすべての U マトリックスサンプルにおいて、U:Np の濃度比が 1,000,000:1 の場合でも、両方の NP スパイクレベルに対して正確な回収率が達成されていることがわかります。一方、従来の四重極 ICP-MS で測定した NP の結果は、明らかに U マトリックスによるバイアスが存在することを示しています。 ^{238}U の低質量数側のピークテールが原因で、スパイクしていない U マトリックスを含む、U の高マトリックスサンプルの NP に対して、偽陽性の結果を引き起こしています。識別可能な Np 濃度 ($\mu\text{g/L}$ 未満) での U の影響はわずかに増加しただけですが、Np の監視が必要な低レベルでは、この擬似信号が重要になります。この結果からわかることは、ICP-QQQ の AS 性能が優れているため、ICP-QMS では観察されていた干渉の影響が除去されているということです。

結論

主要アプリケーションにおいて、ICP-QQQ が原子力関連アプリケーションに関連のある問題をいかに克服できたかについて示してきました。ICP-QQQ では、高感度、低バックグラウンド、他に類を見ない AS が独自に組み合わせられています。これにより、制御された効率的なリアクションセル手法、および UO_2^+ などの高質量数プロダクトイオンの測定が可能になっています。

参考文献

- 鹿籠康行、中野かずみ、杉山尚樹、角田紳一郎、Agilent Application Note (Agilent アプリケーションノート) 5991-0321JAJP (2012)
- 杉山尚樹、Agilent Application Note (Agilent アプリケーションノート) 5991-6553JAJP (2016)
- Garry Duckworth and Glenn Woods, Agilent Application Note (Agilent アプリケーションノート) 5991-6905EN (2016)

公開中のウェブセミナー： ICP-MS の干渉は、確実に 制御されていますか (Are You Sure Your ICP- MS Interferences Are Under Control?)



ICP-MS では、スペクトルにオーバーラップがある場合、必ず大きな問題が生じていました。干渉はサンプルマトリックスに応じて変わることがあり、同定して修正するのは困難です。干渉は、多数の一般的な種類のサンプルの測定精度に影響を与えるため、ICP-MS の機器メーカーやユーザーにとって、干渉を制御することは非常に大きな問題でした。

2012 年に発表された Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) は、ICP-MS で干渉を処理するための新しい方法を示しました。ICP-QQQ はタンデム質量分析計構成であり、リアクションセルモードで、干渉を制御して一貫して除去する MS/MS 動作をサポートしています。MS/MS モードでは、検出下限が改善されて、測定可能な分析対象物の範囲が拡大されており、複雑なサンプルでも正確な結果が得られます。

7 月 12 日に放映したウェブセミナーのご紹介

現在、ウェブでセミナーの録画が視聴可能になっており、トリプル四重極 ICP-MS が、分析困難な対象物や課題のあるアプリケーションに対して、どのように干渉を除去し、精度を向上させているかについて学習することができます。これらの機能について、幅広いアプリケーションの例を用いて説明しています。

さらに、最新の Agilent 8900 ICP-QQQ に関する情報を得ることもできます。この製品は、高感度と低検出下限を実現しており、新たに発生したアプリケーションに対応するために柔軟性を向上させるハードウェア開発も達成されています。

ウェブセミナーを視聴するには、次のサイトの

「Webcasts」タブをクリックしてください。

<http://www.spectroscopyonline.com>。そして、

次の放映済のセミナーをご覧ください。

「ICP-MS の干渉は、確実に制御されていますか」 (“Are You Sure Your ICP-MS Interferences Are Under Control?”)

本資料に記載の情報は、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. 2016
Printed in Japan, July 19, 2016
5991-7106JAJP

European Winter Plasma Conference において 2 つの賞のスポンサーをアジレントが担当



アジレントは、名誉ある European Award for Plasma Spectrochemistry のスポンサーを、2003 年にこの賞が設立されて以来務めてきました。さらに、このたび、新設された賞 “European Rising Star Award for Plasma Spectrochemistry” のスポンサーも務めています。この賞は、特にプラズマ分光化学分野の若くて活躍が期待される科学者に向けて設立されたものです。

両賞への応募期限は、2016 年 8 月 31 日です。

両賞の詳細、および応募やアプリケーションの送信方法については、www.ewcps2017.at を参照してください。両賞の受賞者は、2017 年 2 月 19 ~ 24 日にオーストリアの

サンクトアントンで開催される European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry で発表される予定です。

カンファレンス/会議/セミナー

第 34 回 National MS Conference of China、9 月 9 ~ 13 日、中国、西寧市、

www.cmss.org.cn/?action=viewevent&nid=207

IImac 2016、9 月 20 ~ 23 日、スイス、バーゼル、

www.ilmac.ch/en-US.aspx

SciX 2016、9 月 18 ~ 23 日、米国ミネソタ州、ミネアポリス、

www.scixconference.org/

European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry、2017 年 2 月 19 ~ 24 日、

オーストリア、サンクトアントン、www.ewcps2017.at

Agilent ICP-MS 関連資料

次のサイトで、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

製品カタログ: Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS (Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS)、5991-6900JAJP

技術概要: Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS (Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS)、5991-6942EN

最新の Agilent 8900 ICP-QQQ アプリケーションノート:

- Ultra-low level determination of phosphorus, sulfur, silicon and chlorine using the Agilent 8900 ICP-QQQ (Agilent 8900 ICP-QQQ を用いた極微量濃度レベルのリン、硫黄、ケイ素、塩素の分析)、5991-6852JAJP
 - Using ICP-QQQ for UO₂²⁺ product ion measurement to reduce uranium hydride ion interference and enable trace ²³⁶U isotopic analysis (ICP-QQQ を用いた UO₂⁺ プロダクトイオン測定による、ウラン水素化合物イオン干渉の軽減とトレース ²³⁶U の同位体比分析)、5991-6553JAJP
 - High sensitivity analysis of SiO₂ nanoparticles using the Agilent 8900 ICP-QQQ in MS/MS mode (Agilent 8900 ICP-QQQ による MS/MS モードでの SiO₂ ナノ粒子の高感度分析)、5991-6596JAJP
 - Analysis of 10 nm gold nanoparticles using the high sensitivity of the Agilent 8900 ICP-QQQ (Agilent 8900 ICP-QQQ による 10 nm 金ナノ粒子の分析)、5991-6944JAJP
 - Benefits of the Agilent 8900 ICP-QQQ with MS/MS operation for routine food analysis (ルーチン食品分析において Agilent 8900 ICP-QQQ の MS/MS 動作を用いるメリット)、5991-6943EN
 - Determination of trace elements in ultrapure semiconductor grade sulfuric acid using the Agilent 8900 ICP-QQQ in MS/MS mode (MS/MS モードの Agilent 8900 ICP-QQQ による、超高純度の半導体グレードの硫酸に含まれる微量元素の測定)、5991-7008JAJP
 - 最新版: Simultaneous quantitation of peptides and phosphopeptides by capLC-ICP-MS using the Agilent 8800/8900 ICP-QQQ (キャピラリー LC-ICP-MS と Agilent 8800/8900 トリプル四重極 ICP-MS を用いたペプチドとホスホペプチドの同時定量)、5991-1461JAJP
- 最新の Agilent 8800 ICP-QQQ アプリケーションノート:**
- FFF-MALS-ICP-QQQ using the Agilent 8800 ICP-QQQ (Agilent 8800 ICP-QQQ を用いた FFF-MALS-ICP-QQQ)、5991-6786EN
 - Accurate analysis of neptunium 237 in a uranium matrix, using the exceptional abundance sensitivity of MS/MS on the Agilent 8800 ICP-QQQ (Agilent 8800 ICP-QQQ の MS/MS モードでの他に類を見ないアバンドランス感度を用いた、ウランマトリックス内のネプツニウム 237 の正確な分析)、5991-6905EN

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