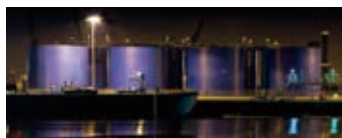


2018年2月 - 第71号



### 1 ページ

リニューアルした  
ICP-MS ジャーナルへようこそ!

### 2-4 ページ

GC-ICP-MS によるガスおよび液  
化ガスサンプル中の揮発性ヒ素  
化合物の分析

### 5-6 ページ

タングステンを豊富に含む化粧  
品サンプル中の微量水銀の ICP-  
QQQ による干渉のない測定

### 7 ページ

日本で再び Asia-Pacific Winter  
Plasma Conference を開催

### 8 ページ

オンデマンドウェビナー、Agilent  
ICP-MS 関連資料

## リニューアルした ICP-MS ジャーナルへ ようこそ!

### Ed McCurdy, ICP-MS Product Marketing, Agilent UK

Agilent ICP-MS ジャーナルは、1998年9月に Hewlett-Packard 社ブランドで創刊されました。以来、ICP-MS 技術は、その対象となる市場、規制、およびアプリケーションの変化とともに数々の進歩を遂げてきました。この躍動的な分野において、アジレントが長年にわたりご報告してきた重要な革新技術およびアプリケーションも多数にのびります。Agilent ICP-MS ユーザーは増え続けており、プラズマ分光化学分野の重要な最新動向をお客様にお届けすることがアジレントの使命だと考えています。

ICP-MS ジャーナルのバックナンバーは、<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1000402> でご覧いただけます。



記事に対するご提案、ご意見・ご感想または  
ご質問などをジャーナル編集者 ([icpms@agilent.com](mailto:icpms@agilent.com)) までお寄せください。

# GC-ICP-MS によるガスおよび液化ガスサンプル中の総ヒ素および揮発性 As 化合物の分析

Laura Freije-Carrelo<sup>1</sup>, Mariella Moldovan<sup>1</sup>, J. Ignacio García Alonso<sup>1</sup>, Thuy Diep Thanh VO<sup>2</sup>, Jorge Ruiz Encinar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Oviedo, Oviedo, Spain; <sup>2</sup>Borealis Polyolefine GmbH, Linz, Austria

## はじめに

天然ガスやバイオガスなど多様なガスおよび液化ガスサンプルには、揮発性金属 (半金属) 元素および化合物が含まれています。このようなサンプルで最も一般的な元素不純物の 1 つがヒ素です。エチレンやプロピレンなどのモノマーガス中に存在するヒ素は、これらのガスを原料とするポリマーの特性に影響を与えます。また、揮発形態の As は高活性の触媒毒であるため、石油化学およびポリマー産業にとって、この元素を注意深く監視し、抑制することが不可欠です。さらに、As の毒性は化学種によって異なり、その中で最も毒性の高い形態がアルシンです。気体サンプル中のヒ素化合物の総量およびスペシエーション分析には、信頼性の高い分析メソッドが必要です。

今回の調査では、ヒ素のスペシエーション分析と総 As の元素測定を 1 回で同時に行える新たな GC-ICP-MS メソッドについて取り上げます。

## 分析方法

**ガス標準物質およびサンプル:** 定量には、N<sub>2</sub> 中のアルシン (AsH<sub>3</sub>) 標準物質 (Linde 社、ドイツ) を使用しました。分析には、N<sub>2</sub> 下で加圧してアルシンを添加した液化ブタン (ISGAS 社、米国) と、熱分解施設から採取した実際のプロピレンサンプル (Borealis 社、スウェーデン) を使用しました。

**使用機器:** 相互接続した 2 つのガスサンプリングバルブと J&W GS-GasPro カラム (60 m、内径 0.32 mm) を装着した Agilent 7890B GC を使用しました。この GC を、アジレントの加熱 GC-ICP-MS インタフェース (G3158D) を使用して Agilent 7900 ICP-MS に接続しました。サンプルおよび標準物質をオンライン希釈するために、ガス希釈装置 GasMix Aiolos II および気化チャンバ (Alytech 社、フランス) を使用しました。最適化後の GC および ICP-MS パラメータを表 1 にまとめます。新しい GC-ICP-MS の構成および使用条件の詳細については、参考文献 1 および 2 をご覧ください。

表 1. 最適後の GC および ICP-MS パラメータ

GC パラメータ	
カラム流量 (mL/min)	3
トランスファーライン流量 (mL/min)	5
オープングラジエント	5 分間で 40 °C から 250 °C に加熱 250 °C で 2 分間
注入モード	スプリット
スプリット比	1:6
GC-ICP-MS インタフェース温度 (°C)	250
ICP-MS パラメータ	
セルガスモード	ノーガス      He
RF 出力 (W)	1600
サンプリング深さ (mm)	8
希釈ガス (L/min)	0.3~0.4
窒素流量 (mL/min)	10
引き出しレンズ 1 (V)	0

## 結果と考察

システムの使用条件の最適化には、窒素中のアルシン標準物質を使用しました。窒素中の 68 ppb (v/v) のアルシン標準物質および N<sub>2</sub> ブランクのクロマトグラムを図 1 に示します。N<sub>2</sub> ブランクのクロマトグラムは、アルシンサンプルの約 1/100 の y 軸目盛で示されています。図からわかるように、アルシン標準物質のクロマトグラムには、0.2 分に最初のピークが現れています。これは、不活性なトランスファーライン (カラムバイパス流) から溶出した総ヒ素を表しています。3.8 分に観察されている 2 番目のピークは、スペシエーション分析 (カラムから溶出したアルシン) を表しています。これらのクロマトグラムは、総量およびスペシエーション分析を 1 回のサンプル注入で同時に行えることを示しています。

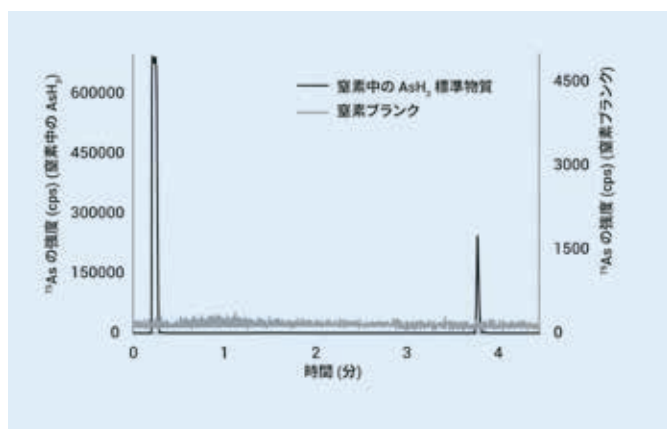


図 1. 窒素中のアルシンのクロマトグラム (68 ppb, v/v) (Laura Freije-Carrelo et al. Anal. Chem., 2017, 89 (11), pp 5719–5724 より許可のもと転載, Copyright 2017 American Chemical Society)

総量およびスペシエーション分析で観察されたピーク面積の差異は、GC インジェクタで使用されたスプリット比 (1:6) によるものです。不活性なトランスファーラインでは、成分の吸着や損失は起こりません。つまり、GC の注入口スプリット比の実験値と予測理論値を比較することで、観察された総 As がすべてアルシン形態なのか、サンプル中に他の As 種も存在するのかを評価できます。検量線の 0.2 ~ 68 ppb (n = 13) 範囲にある各ポイントの「総 As」とアルシンのピーク面積の積分から、アルシンのピークの平均回収率が標準物質中の総 As の 89 ± 11 % であることがわかりました。これは、予測したとおり、As が標準物質中にアルシンとしてのみ存在することを示します。

ただし、これらの質量バランスの計算では、スプリット比が正確かつ精密であると仮定しています。また、総量分析 (カラムバイパス) での測定では、ヒ素のピークがサンプルマトリックスと共溶出するため、直接測定条件と GC 条件で感度が一致していない可能性があります。回収率の計算値で観察された大幅な不確実性 (12 % RSD) は、これらの 2 つの要因によるものと考えられます。

**キャリブレーション:** 濃度 0.2 ~ 68 ppb の AsH<sub>3</sub> 標準物質を使用して、「総 As」およびスペシエーション (AsH<sub>3</sub>) 分析用の検量線を作成しました。これを図 2 に示します。このメソッドでは、調査対象の濃度範囲で、総量 ( $r^2 = 0.9996$ ) およびスペシエーション分析 ( $r^2 = 0.998$ ) の両方について非常に良好な直線性が得られました。また、検出下限は、総 As については 2 ppt、スペシエーション分析による AsH<sub>3</sub> については 12 ppt でした。私たちが知るかぎり、これらの検出下限は、気体サンプル中の総 As の直接分析および AsH<sub>3</sub> のスペシエーション分析に関してこれまで文献で報告されている中で最も低い検出下限です。

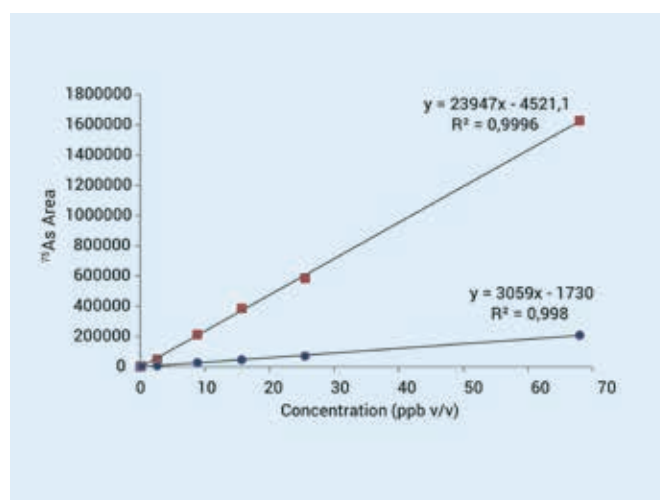


図 2. アルシン標準物質による「総 As」(赤のプロット) およびアルシン (青のプロット) の検量線

**合成サンプルの分析:** 非認証濃度のアルシンを添加した液化ブタンを合成サンプルとして分析しました。多原子干渉の発生を最小限に抑えるために、サンプルの分析には、He セルモードを使用しました。サンプルを気化するために、気化チャンバを 120 °C に設定し、ガス希釈装置にオンライン接続しました。このサンプルを Ar 中に 1:7 で希釈して測定したクロマトグラムを図 3 に示します。また、総量およびスペシエーション分析で得られた結果を表 2 に示します。

この合成サンプルは、生産者 (ISGAS 社) および独立系ラボでも分析され、結果はそれぞれ 218 ppb および 40 ppb でした。これらの結果に見られる大きな隔たりは、信頼性の高い気体および液化ガスサンプルの分析メソッドを開発することの難しさを表しています。ただし、今回の調査で得られた約 95 ppb という結果 (表 2) は、他の 2 つのラボで得られた濃度範囲内にあることから、新しい GC-ICP-MS メソッドの適用性を裏付けています。

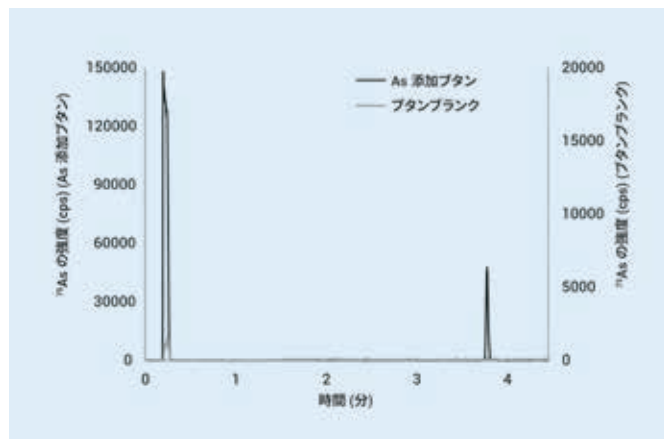


図 3. 1:7 で希釈した添加液化ブタンおよびブタンブランクの As クロマトグラム

**実際のサンプルの分析:** ガス相および液化相を両方含む実際のプロピレンサンプルを分析しました。サンプルの液相を気化するために、気化チャンバを 120 °C に設定し、ガス希釈装置にオンライン接続しました。ガス相の分析では、サンプルをガス希釈装置に直接導入しました。定量結果を表 2 に示します。この結果から、ガス相と液相に分離した液化ガスサンプルの総 As およびその化学種の評価にも新しいメソッドを使用できることが実証されました。

表 2. 液化ブタンおよびプロピレンサンプルで得られた定量結果 (ppb As、v/v)。幅広い不確か性 (信頼度 95 %) が与えられています (アルシン標準物質の不確か性は含まない)。

ヒ素	液化ブタン	プロピレン (ガス相)	プロピレン (液相)
総量分析	92 ± 4	54 ± 4	34 ± 3
スペシエーション分析	95 ± 4	53 ± 13	31 ± 5

**結論**

新しい GC-ICP-MS メソッドは、ガスおよび液化ガスサンプル中に存在する As など、ICP で検出可能な元素の直接的な同時定量分析 (総量およびスペシエーション) に適していることがわかりました。

総 As の測定および As のスペシエーション分析のどちらについても、予備濃縮ステップを用いることなく、低 ppt レベルの検出下限が得られました。

新しいメソッドは高速のため (一注入あたり 5 分)、原ガスの合否の判断材料として汚染物質を迅速に測定する必要のある産業ラボに最適です。

**参考文献と詳細情報**

1. Laura Freije-Carrelo et al., Instrumental Setup for Simultaneous Total and Speciation Analysis of Volatile Arsenic Compounds in Gas and Liquefied Gas Samples, Anal. Chem. **2017**, 89, 5719–5724
2. Agilent publication, 2017, [5991-8799EN](#)

# タングステンを豊富に含む化粧品サンプル中の微量水銀の ICP-QQQ による干渉のない測定

Xiang-cheng Zeng<sup>1</sup>, Ke Wang<sup>2</sup>, Xin-mei Wang<sup>2</sup>, Juan-e Song<sup>1</sup>, and Donna Hsu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Agilent Technologies Co. Ltd, China. <sup>2</sup>Shanghai Institute for Food and Drug Control, China

## はじめに

多くの水銀 (Hg) 化合物は有毒であり、皮膚刺激、頭痛、震えから、神経系の損傷や腎不全まで、さまざまな症状を引き起こします。Hg 化合物は皮膚から容易に吸収されるため、化粧品での使用が規制されています。例えば、米国食品医薬品局 (FDA) は、他に安全かつ有効な防腐剤を利用できない特定の条件下を除き、化粧品への Hg の含有を認めていません [1]。

その一方、「アンチエイジング」または「美白」用として販売されているスクンクリーム、石鹸、ローションなどの化粧品で Hg が検出されるケースが増加しています。

**ICP-MS による Hg の分析:** 低濃度の Hg は、ICP-MS での測定が困難な元素です。Hg は第 1 イオン化ポテンシャルが高く (10.44 eV)、プラズマ中でイオン化しにくいいため、これが低感度の一因になります。また、Hg には自然発生の同位体が 7 種類あり、それぞれのアバンダンスが比較的低いことから、感度はさらに低下します。こういった問題はあっても、ICP-MS であれば Hg の微量分析が可能です。ただし、化粧品の中には、タングステン (W) が大量に含まれるものもあります。タングステンが存在すると、 $WO^+$  および  $WOH^+$  による多原子干渉がすべての Hg 同位体に影響をおよぼす可能性があるため、Hg の測定はさらに困難になります。例えば、アバンダンスの最も高い Hg 同位体である  $^{200}Hg$  と  $^{202}Hg$  には、それぞれ  $^{184}W^{16}O^+$  および  $^{186}W^{16}O^+$  のオーバーラップが影響します。コリジョンリアクションセル (CRC) を搭載した従来のシングル四重極 ICP-MS (ICP-QMS) では、 $WO^+$  および  $WOH^+$  による干渉を十分に解消できないため、微量濃度の Hg を正確に測定することができません。

今回の調査では、 $O_2$  セルガスを使用した MS/MS モードのトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) の優れた干渉除去能力を利用して、タングステンマトリックス中の Hg をオンマス検出しました。 $m/z$  200 の  $^{200}Hg^+$  と  $WO^+$  イオンが CRC に進入すると、 $WO^+$  は  $O_2$  セルガスと反応して  $WO_2^+$  および  $WO_3^+$  になり、より大きな質量数へとシフトします。 $Hg^+$  は反応しないため  $m/z$  200 のままです。Q2 を 200 u に設定することで、干渉のない状

態で  $^{200}Hg^+$  イオンを検出器へ通すことができます。MS/MS では、ターゲット化合物と同じ質量数の化合物のみが CRC へ進入するため、化学反応をコントロールし、一貫した結果が得られます。この機能により、予測可能性と信頼性が大幅に高まり、幅広い元素への干渉を解消することができます。

## 分析方法

**標準物質およびサンプル:** 水銀標準物質は、0.5 % 高純度塩酸 (TAMA-Pure-AA-100、神奈川県) で調製しました。

タングステンを豊富に含む化粧品サンプルは、上海市内の店舗で購入しました。液体サンプル約 0.100 g を計量し、0.5 % HCl で酸性化した Milli-Q 脱イオン水で 100 倍に希釈しました。その後、サンプルを数分間振とうし、完全に均質化しました。

**使用機器:** 分析には、標準構成の Agilent 8900 ICP-QQQ を使用しました。サンプル導入には、ガラス製同軸ネプライザ、石英製ダブルパススプレーチャンバ、2.5 mm インジェクタ付き石英製トーチ、および Ni インタフェースコーンで構成される標準のサンプル導入システムを使用しました。ICP-QQQ の動作モードには、ノーガスモード、He セルガスモード、および  $O_2$  セルガスを使用したシングル四重極 (SQ) モードと MS/MS モードを使用しました。

## 結果と考察

**複数の同位体の分析:** MS/MS による複数の同位体に対する干渉除去能力を実証するために、スキンスペクトルの比較を行いました。単純な Hg 標準溶液と、同濃度の Hg を添加した高 W マトリックス溶液について、Hg 同位体の質量範囲を取得しました。スペクトルの重ね表示を図 1 に示します。この結果から、2 番目のサンプルには高 W マトリックスが存在するにもかかわらず、同位体アバンダンスは自然の Hg 同位体比と一致していることが確認されました。



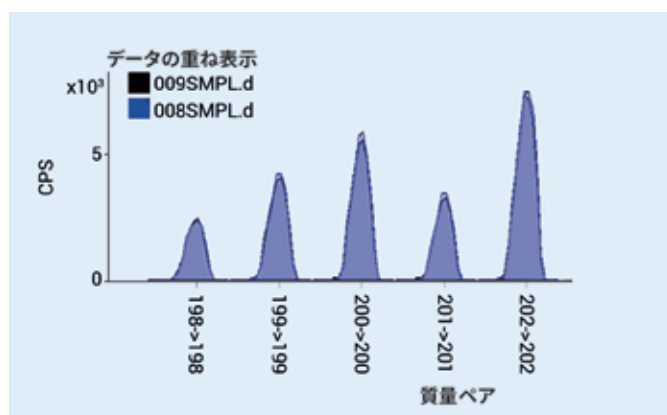


図 1. W マトリックスが存在する場合と存在しない場合の Hg 同位体。この結果から、MS/MS モードの ICP-QQQ により W 由来の干渉イオンが完全に除去されることが確認されました。

**タングステンを含むサンプル中の Hg:** 4 種類のセルガスモードを使用して、タングステンを含む化粧品サンプル中の Hg を測定しました。Hg で最もアブダンスの高い 5 種類の同位体 (198、199、200、201、および 202) について、それぞれの校正結果をもとに、これらの同位体を定量しました。このアプローチは、環境、食品、および医薬品業界にわたる複数の規制メソッドで用いられており、有機質量分析で使用される「クオリファイアイオン」のようなものです。結果を表 1 に示します。

表 1. タングステンを含む化粧品の 100 倍希釈サンプルで測定した Hg 濃度を 5 種類の同位体について個別に定量した結果 ( $\mu\text{g/L}$ )

	198	199	200	201	202
ノーガス	2670	872	1364	47.7	987
He	1732	577	907	24.6	665
O <sub>2</sub> シングル四重極	7.72	2.49	3.99	0.028	2.88
O <sub>2</sub> MS/MS	0.021	0.018	0.024	0.015	0.017

マトリックス由来の干渉イオンがおよぼす影響のレベルは成分の同位体ごとに異なるため、定量結果における誤差の程度もさまざまです。この場合、1 つの元素の複数の同位体から計算した元素濃度を比較することが、報告された濃度が干渉物質の影響を受けているかどうかを判断する際の有効なアプローチになります。O<sub>2</sub> を使用して MS/MS モードで測定した Hg 濃度 (5 種類のすべての同位体について約 0.02  $\mu\text{g/L}$ ) は、他のセルガスモードで測定した結果より大幅に低く、より一貫しています。また、5 種類の同位体について得られた結果が良好に一致していたことか

ら、O<sub>2</sub> を使用した MS/MS モードにより、5 種類すべての Hg 同位体の多原子干渉を同時に除去できることがわかります。O<sub>2</sub> セルガスモードを使用したシングル四重極モードによる結果でも、<sup>201</sup>Hg に対する WO<sup>+</sup> および WOH<sup>+</sup> の干渉が効果的に低減されています (報告濃度 0.028  $\mu\text{g/L}$ )。ただし、他の 4 種類の Hg 同位体については結果にばらつきがあったことから、化学反応の完全なコントロールには、MS/MS が不可欠であることがわかりました。

**添加回収試験:** 希釈サンプルに Hg を 30 ppt 添加して、添加回収試験を実施しました。回収率は 104 % でした。この結果は、このメソッドの優れた干渉除去能力とマトリックス耐性を裏付けています。

## 結論

8900 ICP-QQQ を、O<sub>2</sub> セルガスを使用して MS/MS モードで動作させることで、5 種類の主要 Hg 同位体に対する酸化/水酸化タングステンの多原子干渉を非常に効果的に除去できました。

- O<sub>2</sub> リアクションセルガスを使用した MS/MS オンマスメソッドにより、W の存在下で微量濃度の Hg について正確かつ一貫した測定結果が得られました。
- 従来のシングル四重極 ICP-MS と比べ、ICP-MS/MS では、干渉物質が 2 桁以上低減されました。
- 8900 ICP-MS/MS メソッドは、タングステンを含む化粧品サンプル中の Hg の微量分析の要件を優に満たしています。

## 参考文献

1. Federal Food, Drug, and Cosmetic Act (FD&C Act), accessed December 2017, <https://www.fda.gov/Cosmetics/GuidanceRegulation/LawsRegulations/ucm2005209.htm>
2. N. Sugiyama and G. Woods, Agilent publication, 2012, 5991-0892JAJP.
3. J. Song, X. Zeng, D. Yan and W. Wu, Agilent publication, 2015, 5991-5400EN.
4. L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano, F. Vanhaecke, Anal. Chim. Acta, **2015**, 894, 7–19.

# 日本で再び Asia-Pacific Winter Plasma Conference を開催

Sayuri Otaki, Global Marketing Manager – ICP-MS, Agilent Technologies International Japan

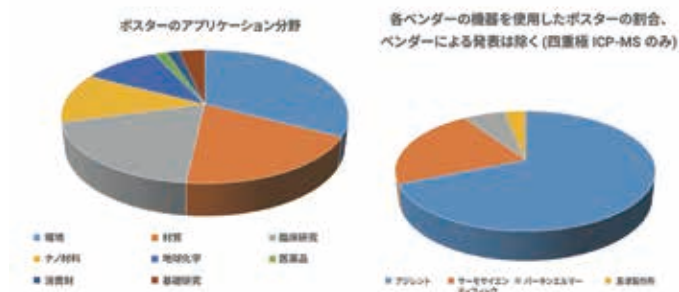
## はじめに

2005年にタイで開催された第1回 Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (APWC) を皮切りに、このイベントは日本、中国、および韓国で開催されてきました。2017年11月、第7回 APWC は会場を再び日本に移し、歴史ある沿岸都市である松江市に世界中の210名を超える参加者が一堂に会しました。

今回のカンファレンスでは主に、発展するプラズマ分光化学の幅広い動向を反映したトピックが取り上げられました。これには、単一ナノ粒子およびシングルセル分析、レーザーアブレーション、同位体比および同位体希釈、スペシエーションなどが含まれ、一般セッションと、国際的トップ研究者である Gary Hieftje、Ryszard Lobinski、Jörg Feldmann、Marcel Burger、および Frank Vanhaecke 各氏による5つの基調講演が行われました。

## ポスターを振り返って

90件のポスター発表のうち、25%以上が環境関連のアプリケーションに関するものでした。材料分析および臨床/ライフサイエンス研究も大きな割合を占め、ICP-MSの成長分野であることが示されました。また、半数を超えるポスターで Agilent ICP-MS および ICP-QQQ システムが使用されていました。



## アジレントの貢献 - チームとしての取り組み

Agilent ICP-MS 製品ラインの日本拠点は、松江市から短時間で飛行機移動できる東京にあります。この近さもあり、アジレントから経験を積んだ日本チームおよびその他アジア諸国のフィールド担当者からなる十分な代表団がカンファレンスに派遣されました。

## ホットトピック: 単一ナノ粒子 (SNP) 分析

単一ナノ粒子 (SNP) 分析に関するアジレントのランチョンセミナーへの参加者は100名を超え、SNP分析に対する研究者および業界の関心の広さが浮き彫りになりました。

## MS/MS を選ぶ理由 - 独自のメリット

講演において、アジレントのシニアアプリケーションケミストである山中理子は、MS/MS とバンドパス MS を技術面および性能面から比較し、MS/MS によって化学反応をより厳密にコントロールできる仕組みについて説明しました。

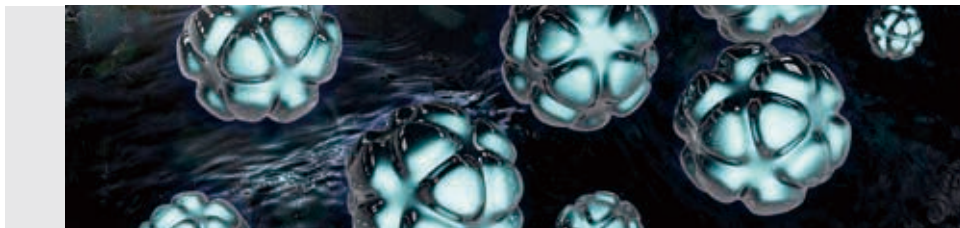


APWC で講演するアジレントの山中理子

次回 APWC の詳細は、近々お知らせいたします。

## オンデマンドウェビナー

### 生体サンプルと環境水サンプルに含まれる単一ナノ粒子の特性解析に関する ICP-MS のアプリケーション



このウェビナーでは、ナノ粒子測定のための新たな分析法である単一粒子 (sp-) ICP-MS について取り上げます。サンプル前処理、メソッドの最適化、およびデータ解析について説明します。

**講師:** Arturo Keller 氏、カリフォルニア大学生物地球化学教授、米国、サンタバーバラ

spectroscopyNOW: [オンデマンドウェビナーへのご登録](#)

### ICP-MS によって環境ラボの生産性と収益性を高める方法

このウェビナーでは、環境分析ラボがルーチン操作の中で日常的に遭遇する多様なマトリックスの分析に役立つ ICP-MS の実用的な構成方法について考察します。キャリブレーションの安定性を確保し、干渉を効果的に抑制する手法を説明します。

**講師:** Richard Burrows 氏、TestAmerica 社 Corporate Technical Director、米国

spectroscopyNOW: [オンデマンドウェビナーへのご登録](#)

## Agilent ICP-MS 関連資料

ICP-MS に関する最新の文献は、[www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms) で参照およびダウンロードいただけます。

- **アプリケーションノート:** Simultaneous Total and Speciation Analysis of Volatile Arsenic Compounds in Gas and Liquefied Gas Samples using GC-ICP-MS、[5991-8799EN](#)
- **アプリケーションノート:** Direct Analysis of Trace Metal Impurities in High Purity Nitric Acid using ICP-QQQ、[5991-8798EN](#)
- **アプリケーションノート:** Multielement Analysis and Selenium Speciation in Cattle and Fish Feed using LC-ICP-QQQ、[5991-9015EN](#)
- **アプリケーションノート:** Absolute Quantification of Proteins in Snake Venom Using capLC-ICP-QQQ and Online Isotope Dilution Analysis、[5991-9016EN](#)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

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. 2018

Printed in Japan, February 14, 2018

5991-8993JAJP