Agilent ICP-MS ジャーナル



2019年11月-第78号



1ページ

ICP-MS のさらなる可能性を追求

2-3 ページ

河川水サンプル中のパーフルオロアルキル化合物 (PFAS) の同定

4-5 ページ

有機溶媒中のリンの ICP-QQQ に よる干渉のない分析

6ページ

アジレント主催の第5回ICP-QQQ ユーザーイベントに半導体業界の 100名が参加

7ページ

ポーランドの学会でメタロミクスの 発展について議論

8ページ

イベント情報、ICP-MS に関する 最新論文

ICP-MS のさらなる可能性を追求

Ed McCurdy, Agilent Technologies Inc.

ICP-MSでAs、Se、Fe、K、Caなど特定の元素を低濃度で測定することは、他の元素の測定より困難です。このような成分は、強いスペクトル干渉を受けるか、またはイオン化されにくいために感度が低くなる場合があります。クールプラズマおよびコリジョンリアクションセルなどの機器の開発により、性能は向上しましたが、Si、P、S、Cl などいくつかの元素は、トリプル四重極 ICP-MS が市場に出るまでは測定が難しいままでした。MS/MS 法により、これらの分析困難な元素の分析が一変し、新しいアプリケーションの開発が急速に進みました。

フッ素はイオン化エネルギーが高く(第一イオン化ポテンシャルは 17.423 eV)、陽イオンがほぼ形成されないため、ICP-MS ではさらに検出が困難です。しかし、アバディーン大学の研究者により報告された間接法を用いることで、ICP-MS/MS によるフッ素の測定が可能となりました。



図 1. Agilent 8900トリプル四重極 ICP-MS

河川水サンプル中のパーフルオロアルキル化合物 (PFAS) の同定

T. N. Nxumalo, A. Akhdhar, A. Raab, E. M. Krupp, J. Feldmann, TESLA, University of Aberdeen, Scotland, UK

はじめに

ポリフルオロアルキル化合物およびパーフルオロアルキル化合物 (PFAS) は、消費者製品、火炎抑制剤、特定の工業プロセスに使用される合成化学物質です。また、PFAS は、焦げ付き防止コーティング、繊維保護剤、食品包装にも使用されます。PCB や PBDE などの他の有機ハロゲン化合物と同様に、PFAS は長持ちし、環境や生体系に蓄積します。そのため、食品や飲料水などのサンプル中の PFAS の濃度が注目されています。

フッ素は、イオン化ポテンシャルが 17.423 eV と Ar の 15.76 eV よりも高いため、ICP-MS で分析される全元素のうち、最も分析が難しい元素です。しかし、ICP プラズマ中でフッ素が金属-フッ素イオンを生成する化学反応を利用して、フッ素を間接的に検出することができます (1)。プラズマ内で F^- と Ba^{2+} が結合し強力な陽イオン BaF^+ を生成します (2)。

ICP-QQQ は、リアクションセルで O_2 リアクションガスと反応させることによって、プラズマ内で生成する BaF^+ と同じ質量の $Ba(^{18}OH)^+$ による干渉を解決しています。 RP(逆相)-HPLC のフッ素専用検出機として Agilent 8800 ICP-QQQ を使用した場合のフッ素の検出下限は約 0.05 mg/L でした。この方法により、淡水中の低濃度(ppb)PFAS の分離と定量が可能となります (3)。

実験方法

ワークフロー

2連の河川水サンプル 250 mL に、4つの異なる濃度の 5 種類のパーフルオロ酸とメタノール (MeOH) の混合液 500 μL を添加しました。試験した酸は、パーフルオロヘキサン酸 (PFHxA)、パーフルオロオクタン酸 (PFOA)、パーフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)、パーフルオロデカン酸 (PFDA)、パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) です。

- Taniyasu らの方法を応用し、弱アニオン交換(WAX)カートリッジでサンプルを抽出しました(4)。
- ・ 抽出液を N_2 ガス下で 40 °C で乾燥し、 $500~\mu$ L のメタノールに再溶解させました。
- 分析の前にサンプルを遠心分離しました。

装置構成

成分の分離には、ACE Excel 1.7C 18-amide カラムを装着した Agilent 1290 LC システムを用いました(表 1 参照)。成分の分離後、ICP-MS/MS (Agilent 8800) およびエレクトロスプレーイオン化質量分析計 (ESI-MS、Thermo Fisher Scientific 社製)を用いて、同時に成分を検出しました。ESI-MS は陰イオンモードで動作させました。HPLC からの溶出液は分画され、ICP-MS/MS に流量 0.4 mL/min で、ESI-MS に 0.1 mL/min で導入しました。

表 1. PFAS 分離に用いた RP-HPLC パラメータ

緩衝液 A	2 mM 酢酸アンモニウム、0.1% ギ酸水溶液/アセトニトリル (90:10 v/v)
緩衝液 B	2 mM 酢酸アンモニウム、0.1 % ギ酸水溶液/アセトニトリル (10:90 v/v)
流量	0.5 mL/min
容量	20 μL
温度	40 ° C
グラジエント	0~0.5分: 25% B、0.5~5分: 50% B、 5~10分: 70% B、10~27分: 70% B

BaF⁺ の生成を促進するため、T-コネクタを介しライン内で、標準または サンプルを 50 ppm の Ba と 1:1.5 の割合で混合しました。8800 ICP-MS/MS により、フッ素を BaF⁺ として検出しました。8800 ICP-MS/MS は、最大感度を m/z 157 (138 Ba 19 F⁺) に合わせて調整しました。硫黄 (32 S 16 O⁺) を検出するため、質量 48 もモニタリングしました。

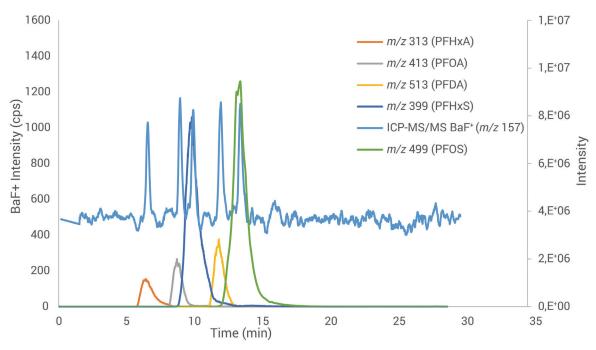


図 1. ESI-MS で得られた抽出されたパーフルオロ酸の単一イオンクロマトグラムと ICP-MS/MS で得られた BaF* (m/z 157) のクロマトグラムの重ね表示

結果と考察

添加濃度約 7 mg/L (抽出前) の PFASを分離して BaF [†] として検出した ICP-MS/MS のクロマトグラフから各成分の保持時間 (RT) を図 1 のと おり示しました。 ESI-MS のデータにおける抽出された各 PFAS のモノ アイソトピック質量の単一イオンクロマトグラムと比較し、RT の一致に基づき、PFAS をそれぞれ同定しました。質量精度が 5 ppm 未満の ESI-MS により、分子式を決定しました。ICP-MS/MS による SO [†] のモニタリングにより、パーフルオロスルホン酸化合物である PFHxS および PFOS の同定を確認しました(図 2)。

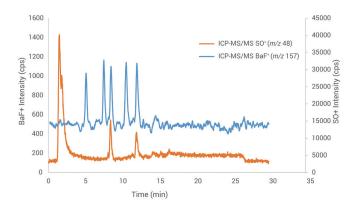


図 2. ICP-MS/MS で得られた BaF⁺ (m/z 157) と SO⁺ (m/z 48) の クロマトグラムの重ね表示

参考文献

- N.L.A. Jamari, J.F. Dohmann, A. Raab, E.M. Krupp, J. Feldmann, Novel non-target analysis of fluorine compounds using ICPMS/ MS and HPLC-ICPMS/MS, J. Anal. Atom. Spectrom., 2017, 32, 942–950
- N.L.A. Jamari, A. Behrens, A. Raab, E.M. Krupp, J. Feldmann, Plasma processes to detect fluorine with ICP-MS as M-F⁺: an argument for building a negative mode ICPMS/MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2018**, 33, 1304-1309
- N.L.A. Jamari, J.F. Dohmann, A. Raab, E.M. Krupp, J. Feldmann, Novel non-targeted analysis of perfluorinated compounds using fluorine-specific detection regardless of their ionisability (HPLC-ICPMS/MS-ESI-MS). Anal. Chim. Acta, 2019, 1053, 22–31
- 4. S. Taniyasu *et al.*, Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota, *J. Chromatog. A*, **2005**, 1093, 89–97

詳細はこちら

アバディーン大学 Trace Element Speciation Laboratory のアジレントケーススタディをご覧ください。 Tracing the Effects of Trace Elements, 5994-0979EN

有機溶媒中のリン分析における ICP-QQQ の干渉除去効果

Katsuo Mizobuchi and Kazuhiro Sakai, Agilent Technologies, Inc.

はじめに

リン (31 P) は、従来の四重極 ICP-MS (ICP-QMS) による低濃度での分析が最も困難な元素の 1 つです。これは、NO $^{+}$ (15 N 16 O $^{+}$ 、 14 N 17 O $^{+}$) や m/z 31 の 14 N 16 OH+ などの多原子イオンによるスペクトル干渉が原因です。有機溶媒など炭素の含有量が多いサンプルでは、さらに炭素ベースの多原子イオンが生成する可能性があります。これらの干渉は、m/z 31 の P $^{+}$ にオーバーラップする 13 C 18 O $^{+}$ および COH $^{+}$ (12 C 18 OH $^{+}$ 、 13 C 17 OH $^{+}$) によるものです。

リンは、半導体用薬品、太陽エネルギー、医薬品、石油化学薬品、ライフ サイエンス、高度な研究プロジェクトなどのさまざまなサンプルの種類や アプリケーションに含まれる重要な元素です。

本研究では、Agilent 8900 ICP-QQQ を MS/MS モードで動作させ、イソプロピルアルコール(IPA)中の P のバックグラウンド相当濃度 (BEC) を抑えるメカニズムを調べました。次の異なる 2 種類のリアクションモードで評価を行いました。

- 酸素マスシフトモード。酸化プロダクトイオン PO⁺ が m/z 47 で測定されます。
- ・ 水素モード。水素化物プロダクトイオン(主に m/z 34 の PH^{3+} および m/z 35 の PH_4^+)が、 H_2 セルガスとの反応により生成します。

実験方法

試薬およびサンプル: 電子グレードの IPA および SPEX 水性リン標準液 (PLP9-3Y) を使用しました。

装置構成

内径 1.5 mm の石英トーチ、石英スプレーチャンバ、PFA ネブライザ (MFN 100) を装備した Agilent 8900(#200 半導体仕様)ICP-QQQ を使用しました。サンプルは、流量 0.17 mL/min で自動吸引しました。

動作条件を表1に示します。

表 1. ICP-QQQ の動作条件

パラメータ	値
RF 出力(W)	1500
サンプリング位置(mm)	18
キャリアガス流量(L/min)	0.7
メークアップガス流量(L/min)	0.55
オプションガス(20% O_2 添加アルゴンガス)流量(L/min)	0.25

結果と考察

初めに、酸素セルガスを異なるセル条件で試験しました。最適なセル条件を決定するために、さまざまなセルガスの流量で、リンの BEC をオクタポールバイアスの関数として測定しました。

低い衝突エネルギーはセル内の反応を抑制することが予想されるため、低い衝突エネルギーとなる条件が適しています。例えば、 13 C 18 O $^{+}$ +O $_{2}$ \rightarrow 13 C 18 O 16 O $^{+}$ +O という反応は、干渉イオンを生成し、m/z 47 の 31 P 16 O $^{+}$ とオーバーラップします。

衝突エネルギーを低くするために、オクタポールバイアスを-5 V と比較的高くし(負数の絶対値が小さい)、流量0.075 mL/min の酸素と12 mL/min のヘリウムから成る混合セルガスとなるように設定しました。

このようなヘリウムと O_2 の相対流量 (12/0.075) であるとき、セル内の ヘリウム原子の密度は酸素原子の密度に比べ 160 倍高くなります。結果として、セルに入る大半のイオンは、酸素と衝突する前にヘリウムと衝突します。したがって、ヘリウムは、Pイオンが O_2 セルガスと反応する前にイオンの運動エネルギーを低下させるバッファガスとして機能します。表 2 に示すように、このような最適化した O_2 /He セルモード条件では、0.027 ppb (27ppt) のリンの BEC が最小になりました (1)。

	Q1→Q2 (m/z)	O ₂ (mL/min)	He (mL/min)	H ₂ (mL/min)	オクタポール バイアス(V)	軸方向の 加速(V)	BEC (ppb)	DL (ppb)	感度 (cps/ppb)
O ₂	31 → 47	0.45	0	0	0	0	0.082	0.009	9150
O ₂ +He	31→47	0.075	12	0	-5	+1.5	0.027	0.006	6660

-30

-30

-18

0

0

10

10

0

表 2.8900 ICP-QQQ を異なるセルガスモードで動作させた場合の IPA 中の 31 P の BEC および感度

0

0

5

次に、水素モード(PH_3^+ および PH_4^+ としてリンを検出)を調べました。 反応エンタルピー ΔHr に基づき、 PH_3^+ および PH_4^+ の生成が推定される 一連の反応 (2) は、以下のとおりです。

0

0

P⁺ + H₂ → PH⁺ + H (Δ*H*r = +1.13 eV、吸熱)

31**→**34

31→35

31→31

 H_2

 H_2

Не

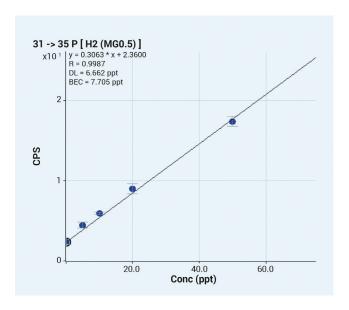
PH⁺ + H₂ → PH₃⁺ (ΔHr < -2.69 eV、会合反応)

PH₃⁺ + H₂ → PH₄⁺ + H (Δ*H*r = +0.05 eV、無視できる程度の吸熱)

これらの反応のうち、吸熱反応である第一の反応を促進するために、-30 V のオクタポールバイアスを使用し、セル条件に高衝突エネルギーを与えました。

表 2 に示すように、測定された最も低い H_2 セルガス中 IPA の 31 P の BEC は、 O_2 /He セルガスを用いた場合の最低値より低くなりました。図 1 に示すように、 H_2 モード ($P^+ \to PH_4^+$) のときの P の BEC は、0.008ppb (7.7ppt) でした。 この BEC は、 O_2 /He モード ($P^+ \to PO^+$) で得られた 0.027 ppb (27 ppt) の値よりも約 3 倍低くなりました。しかし、 O_2 /He モードで得られた感度は、 H_2 モードと比較して約 6 倍高くなりました。

最適化した 8900 ICP-MS/MS の H_2 リアクションメソッドを使用した場合のリンの BEC は、He コリジョンモードの場合の BEC と比較して、5 桁低い値になりました。 H_2 および O_2 /He セルガスモードでの分析感度 (cps/ppb) も He モードでの感度と比較して非常に高くなりました。



0.038

0.008

800

0.017

0.007

11.339

1220

1150

56

図 1. 8900 ICP-QQQ で H_2 セルガスを使用し、BEC が 7.7 ppt の IPA 中の P の 検量線

参考文献

- K. Mizobuchi, N. Yamada and M. Yukinari, The Japan Society for Analytical Chemistry, 2017 66th Nenkai, G4002
- 2. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol 17,1988 Supplement No.1, Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry

アジレント主催の第 5 回 ICP-QQQ ユーザーイベントに 半導体業界の 100 名が参加

Masahiko Endo, Agilent Technologies, Inc.

はじめに

アジレント・テクノロジーの ICP-MS チームは長年にわたり、半導体業界と強固な関係を築いてきました。緊密に連携することで ICP-MS 機器、ソフトウェア、アプリケーションの数々を開発し、互いにその恩恵を受けてきました (1)。半導体業界における極めて低い検出下限を求める声が、初のトリプル四重極 ICP-MS の開発を強く後押しする要因となりました。2012年に Agilent 8800 が発売され、2016年には Agilent 8900 がリリースされました。

Agilent ICP-QQQ は、従来のシングル四重極 ICP-MS と比べて高感度、低バックグラウンド、干渉抑制機能などの点が優れています。ICP-QQQ の導入により、数多くの半導体関連アプリケーションで分析性能が向上し、超低濃度でも正確な分析が可能になりました。この結果、多くの半導体メーカーや化学製品供給業者がこの技術に投資するようになりました。半導体業界におけるユーザーコミュニティの拡大を受けて、アジレントは今年、半導体ユーザーに向けて第 5 回 ICP-QQQ 会議を開催しました。

第5回ICP-QQQ ユーザーイベントのプログラム



イベント当日は、業界からの招待講演者とアジレントのアプリケーションケミストに よるプレゼンテーションが行われました。

直近の ICP-QQQ イベントは 2019 年 7 月 24 日に東京都八王子市にあるアジレントのサイトで開催されました。 会場の制約上、参加者は 100 名までとさせていただきました。



BASF Taiwan Ltd. の無機物事業部の品質管理部アシスタントマネージャーである Jones Hsu 博士が招待講演を行いました。プレゼンテーションは「台湾における半導体分析の傾向: 安定性の高いデータと低濃度測定の新時代」と題し、業界内で「ppq」レベルの分析が求められている現状について説明しました。Hsu 博士の研究チームで、硫酸などのサンプルの ppq オーダーのコンタミネーションを SPS 4 オートサンプラ付き 8900 ICP-QQQ を用いて分析する手法について紹介しました。さらに、8900 ICP-QQQ を使用してシリコンウエハ上のパーティクル汚染を迅速にスキャンできることも説明されました。

Hsu 博士の分析施設では、試薬ごとに専用化された ICP-QQQを用いて 分析することで、より低い BEC と優れた安定性を示す良質のデータを取 得することができます。

アジレントのシニア ICP-MS アプリケーションケミストである溝渕勝男は、ICP-QQQ を最適化して有機溶剤中の ³¹P を測定する方法について説明しました。また、アジレントの島村佳典は半導体アプリケーションにおけるシングルパーティクル分析について述べました。このトピックの重要性については多くの参加者から同意が得られました。参加者の声を紹介します。「高純度溶媒を用いたシングルパーティクル分析は極めて重要であり、そのための準備が必要であることをあらためて認識しました。」

参考文献

 Measuring Inorganic Impurities in Semiconductor Manufacturing, 5991-9495EN

ポーランドの学会でメタロミクスの発展について議論

Sayuri Otaki and Yolande Abdelnour, Agilent Technologies, Inc.

2019 年 6 月 30 日~ 7 月 3 日にポーランドのワルシャワで開催された 第 7 回 International Symposium on Metallomics に約 275 名が参加し、メタロミクスの発展について議論しました。 2007 年に名古屋で 第 1 回目が開催されて以来、2 年ごとに開催され、世界有数の学術研究 グループが参加してきました。本学会は生体系における金属イオンの役割と相互作用および化学構造に対する理解を深めることを目的としています (1)。 今年も引き続きメタロドラッグの開発が主な研究分野として 取り上げられ、さまざまな測定装置や分析メソッドを用いた幅広い研究が発表されました。

ポスタープレゼンテーションの分析

3 つのポスターセッションで発表された 157 件のポスターのうち、ICP-MS を使用していたのは 64 件 (40 %) でした。ICP-MS を用いたポスターのうち 24 件 (38 %) でアジレントの ICP-MS 機器が引用されていました。シングル四重極 ICP-MS とトリプル四重極 ICP-QQQ の使用割合は同等でした。

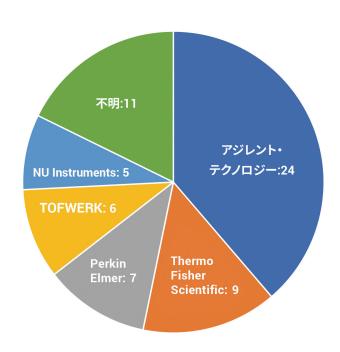


図 1. メタロミクスに関する 64 件のポスター発表で引用された ICP-MS 機器のメーカーの割合

複数のポスターでレーザーアブレーション (LA)-ICP-MS によるバイオイメージングについて述べられました。LC-ICP-MS などの他のハイフネイティッド技術も ICP-MS を用いたポスターで広く取り上げられました。新しい研究分野としては、単一細胞-ICP-MS 分析やシングルパーティクル-ICP-MS 分析なども紹介されました。

単一細胞の多元素分析

アジレントの ICP-MS 製品スペシャリストである Yolande Abdelnour は、「Multi-element determination in populations of single cells by Agilent 8900 ICP-QQQ」(Agilent 8900 ICP-QQQ による単一細胞集合体の多元素測定)と題する論文を発表しました。この研究では、8900 ICP-QQQ にインジェクタ内径 1.0 mm の石英製トーチと標準のニッケル製コーンを装着しました。ICP-MS に細胞を壊さずに導入するために ICP-MS 用単一細胞サンプル導入システム(Glass Expansion 社製)を使用しました。ごく低流量のサンプルを安定して ICP-MS に導入するための制御装置として、MVX-7100 Micro-Volume Workstation (Teledyne Cetac 社製)を使用しました。

Agilent MassHunter ワークステーションソフトウェアを使用すれば、単一細胞アプリケーションに必要なすべての関連情報を得ることができます。また、「高速多元素ナノ粒子解析」オプションでは、同一バッチで最大16種類の元素を測定することができます。

酵母細胞に含まれる Mg、Zn、P、S、Fe などの複数の元素を、図 2 に示すように scICP-QQQ メソッドを用いて測定しました。

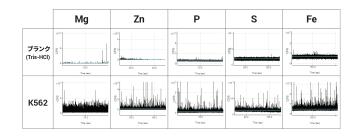


図 2. 酵母細胞の複数の元素を示すタイムスキャンデータ

参考文献

1. カンファレンスウェブサイト: http://metallomics2019.pl/

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。

WPC 2020

2020 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry

- 短期コース: ソフトウェアブートキャンプ、2020年1月12日(日)
- ランチセミナー: ICP-OES の発展、2020年1月13日(月)
- ランチセミナー: ICP-QQQ に関する疑問をすべて解消、2020年1月14日(火)
- ランチセミナー: SQ-ICP-MS の近年の進歩、2020年1月15日(水)
- カスタマーイブニングイベント: 2020年1月15日 (水)
- Agilent トリプル四重極 ICP-MS をお使いのお客様向け ICP-QQQ ユーザーランチタイムミーティング、 2020 年 1 月 16 日 (木)

カンファレンスウェブサイト: http://icpinformation.org/Winter_Conference.html

最近の ICP-QQQ ウェビナーのエグゼクティブサマリ



タイトル: ICP-MS/MS - 現在の課題と将来的な新規汚染物質に対処できるデータ品質の実現 (How ICP-MS/MS Improves Data Quality in Everyday Analytical Challenges and for Emerging Contaminants)

発行元: Spectroscopy. ダウンロードはこちら

オンデマンドウェビナー: 登録はこちら

最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- ・アプリケーションノート: Solving Doubly Charged Ion Interferences using an Agilent 8900 ICP-QQQ、5994-1155EN
- アプリケーションノート: Routine Elemental Analysis of Dietary Supplements using an Agilent 8900 ICP-QQQ、5994-1156EN
- ・ アプリケーションノート: Analysis of Nanoparticles in Organic Reagents by Agilent 8900 ICP-QQQ in spICP-MS Mode、5994-1306EN
- カタログ (更新版): 信頼性の高い分析結果を簡単に実現できる ICP-MS: Agilent 7800 四重極 ICP-MS、 5991-5874JAJP
- ・ フライヤー: Agilent ICP Go Software: Elemental analysis made easy、5994-0213EN
- ケーススタディ: Tracing the Effects of Trace Elements: Agilent aids research into environmental processes、5994-0979EN

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマコンタクトセンタ

0120-477-111

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。

