

2021 年 5 月 - 第 84 号



1 ページ

多様な ICP-MS アプリケーションで
性能を最適化

2-3 ページ

乾燥食品サンプル中の微量元素汚染
物質濃度に対する粉碎と洗浄の影響

4-5 ページ

従来のソフトウェアプラグインに
代わる HDIP LA-ICP-MS のデータ
取り込み/解析プラットフォーム

6-7 ページ

ICP-QQQ でのヘリウムセルガスに
よる運動エネルギー弁別の応用

8 ページ

最新の電子書籍と Agilent ICP-MS
関連資料

多様な ICP-MS アプリケーションで 性能を最適化

この 1 年、私たちの生活は公私ともにさまざまな変化を強いられました。いまだ制約下にある地域や業界もあれば、通常の状態に戻つつある業界もあります。一方、きわめて重要なサービスを担う多くのラボは、途切れることなく稼働し続けています。この困難な時期に稼働を継続している皆様に、アジレントの ICP-MS チーム一同より、心からの感謝を表します。

今号の Agilent ICP-MS ジャーナルでは、異なるサンプル前処理が食品中の微量元素濃度におよぼし得る影響について取り上げます。また、ICP-MS MassHunter に統合された新しいソフトウェアインターフェースについて紹介します。このインターフェースにより、レーザーアブレーションアクセサリを使用した分析のコントロールとデータ解析が大きく改善されます。最後に、反応性の高いセルガスメソッドが一般的に用いられているトリプル四重極 ICP-MS において、その優れた性能にヘリウムセルガスがどんな効果をもたらすのかを説明します。

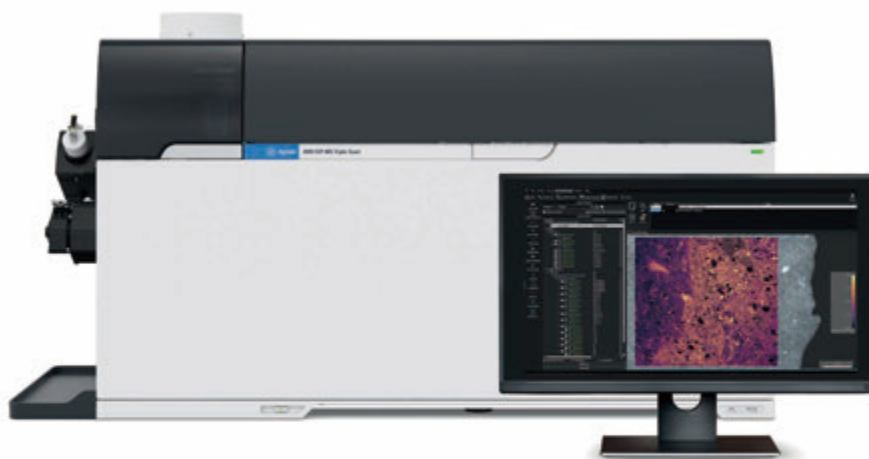


図 1. Agilent 8900 と HDIP LA-ICP-MS のメイン画面 - 4 ページの記事をご覧ください。

乾燥食品サンプル中の微量元素汚染物質濃度に対する粉碎と洗淨の影響

Shuofei Dong, Agilent Technologies, Inc.

食品サンプルの前処理および均質化手順

分析を成功させるためには、サンプル前処理を適切に行うことが不可欠です。これは、分析に用いる手法に関わらず、すべての分析者が痛感していることでしょう。まず、適切なサンプルサイズを選択しなければなりません。また、元の物質の代表的な分析結果が得られるよう、十分に均質化することが必要になります。サンプル前処理中に目的成分の損失や汚染を防ぐための措置も必要です。ICP-MS など高感度の分析法で微量成分を測定する場合は、汚染をいかに抑制するかが大きな課題になることもあります。

食品サンプルは、均質化と分解を促進するために、微粉体に粉碎するかペースト状に混合するのが一般的です。穀物粒、豆類、ナッツ類、ホール状の香辛料などの乾燥食品の前処理では、通常、粉碎や分解の前に、サンプルを脱イオン水 (DIW) で洗淨して表面の汚染物質や塵を取り除きます。ただし、サンプルの処理ステップが増えるほど、サンプルが試薬、ラボウェア、サンプル前処理機器に触れる機会が多くなり、微量元素が混入する (または除去される) 可能性は高くなります。

サンプル前処理法の比較

LC/MS や GC/MS などの有機手法を使用している食品分析ラボであれば、通常、サンプル前処理中に微量元素によって汚染される可能性を考慮する必要はありません。つまり、抽出前に、ステンレス製ロータまたはブレードが装着された装置で食品サンプルの粉碎と均質化を日常的に行ってもかまわないわけです。また、微量元素を含むさらに広範囲の成分を分析対象としているラボでも、特に米やその他の穀物粒など比較的柔らかい物質を前処理する際に、金属汚染の可能性が考慮されていないことがあります。

米国食品医薬品局 (FDA) は、食品サンプルの前処理および均質化手順に関する一般的なガイダンスを Elemental Analysis Manual (EAM) for Food and Related Products として公開しています (1)。EAM 4.7 では、ICP-MS についてさらに具体的に、「特に食品が酸性か容易に粉碎できない場合、ステンレスから対象元素 (Cr, Ni, Mo, Co, Fe など) が浸出し、食品を汚染する可能性がある」と述べられています。こういった汚染を防ぐため、ステンレス製の粉碎部品は、チタン製またはタングステンカーバイド製の部品に交換することが推奨されます。



図 1. 乾燥食品は、通常、サンプルの分解前に粉体に粉碎されます。

今回の研究では、Agilent 7900 ICP-MS を使用して、米粒サンプル中の 24 種類の元素を測定しました。サンプルの前処理では、マイクロ波オープンでの酸分解前に次の 3 通りのアプローチを行いました。

1. 最初の 3 つのサンプルセットは、分解前にステンレス製ブレードを搭載したロータミルで粉碎しました。
2. 2 番目のサンプルセットは、分解前に DIW で 3 回洗淨しました。
3. 最後のサンプルセットは、事前の処理を行わずにそのまま分解しました。

装置の操作パラメータ、マイクロ波オープンプログラム、およびメソッドのその他の詳細については、近々公開予定のアプリケーションノートで報告します。

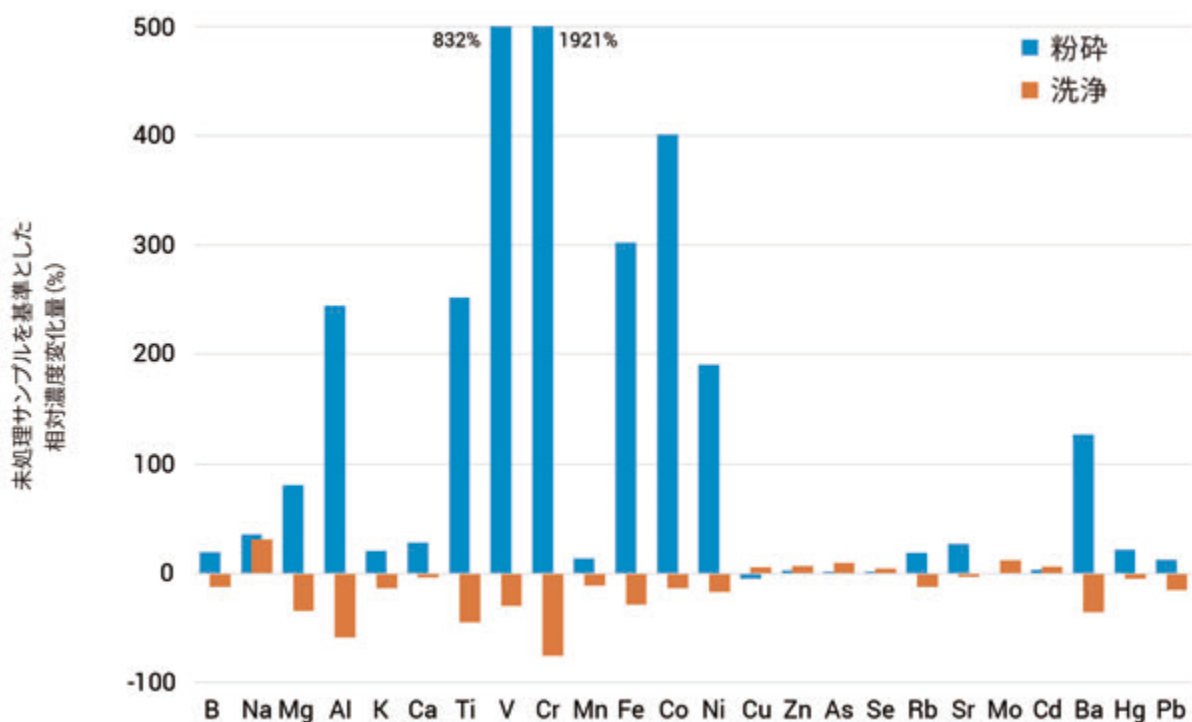


図 2. 分解前に処理を行わなかった米サンプルを基準とした、分解前に粉碎または洗浄処理した米サンプル中の元素 24 種類の濃度変化量を示す相対パーセント値 (n=3)

図 2 は、未処理サンプル（サンプルセット 3、 $y = 0$ ）を基準としたサンプルセット 1（粉碎）および 2（洗浄）中の全元素の濃度変化量を相対パーセント値で示したものです。粉碎によって、Cu を除くすべての元素の濃度が増加し、一部の元素では大幅な変化が観察されました。粉碎の影響は Cr で最も顕著に現れ、濃度が未処理サンプルの 20 倍に達しました。Al、Ti、V、Fe、Co、Ni、および Ba についても、粉碎後の濃度は 2 倍を超えました。これらの元素のほとんどはステンレスと関連性があります。

洗浄による元素の濃度変化量は、サンプルを粉碎した場合と比べてはるかに小さい結果となりました。ほとんどの元素は洗浄によって濃度が若干減少し、それ以外の元素はわずかに増加しました。観察された相対濃度変化量が最大だったのは、約 60% 減少した Al と、75% 減少した Cr です。これらの元素は、米粒表面に微量汚染物質として付着していたものと考えられます。表面汚染物質は、生産工程で米の加工に一般的に使用される金属製の精米装置に起因している可能性があります。

以上の結果から、ICP-MS 分析を行う米サンプルの分解前に、洗浄および粉碎をどちらも行わないことが推奨されます。食品安全性評価には、通常の食品加工の過程で混入する汚染物質も含めた、微量元素の正確な組成が必要だからです。完全な ICP-MS 微量元素データから得られる元素プロファイル（フィンガープリント）は、米をはじめとする食品の産地の真正性を証明するためにも使用できます。

参考文献

1. US FDA, Elemental Analysis Manual (EAM) for Food and Related Products, アクセス日 2021 年 4 月, <https://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/elemental-analysis-manual-eam-food-and-related-products>

従来のソフトウェアプラグインに代わる HDIP LA-ICP-MS のデータ取り込み/解析プラットフォーム

Ciprian Stremtan, Stijn Van Malderen, and Damon Green, Teledyne CETAC Technologies, Omaha, NE, USA

レーザーアブレーション ICP-MS の開発

近年、レーザーアブレーション (LA) ICP-MS は大きな進化を遂げ、レーザーハードウェア、特にサンプルチャンバはスピード (1)、柔軟性、および信頼性が向上しました。サンプル移送、データ取り込み、およびキャリブレーションの開発が並行して進んだことも相まって、いまや LA-ICP-MS は最も有益な分析法の 1 つとなっています。

データ取り込み/解析ソフトウェアの統合に関しては、最近まで、これらのハードウェアの開発に遅れを取っていました。ラボでは、最新のハードウェアを活用することでサンプルスループットを高めてきましたが、従来のバルク分析アプリケーションであっても、それに伴うサンプル数やデータ量は当然ながら増大しています。イメージングアプリケーションでは、さらに大量のデータセットが生成されます。

そのため、オペレータがメソッド設定、データ取り込み、およびデータ処理を最適化し、能率化できる統合ソフトウェアソリューションが、LA-ICP-MS ワークフローにおいて重要な役割を担うようになってきました。このようなソフトウェアプラットフォームでは、さらにデータセットの可視化および解釈が簡略化されることから、有効なレポートをタイムリーに作成するうえでも役立ちます。

Frank Vanhaecke 教授率いる ゲント大学 Atomic and Mass Spectrometry (A&MS) 研究部門では、数十年前から LA-ICP-MS が使用されてきました。HDIP (HDF ベースのイメージ処理) は、A&MS 部門内のデータ整理ソフトウェアとしてスタートしました。その後、継続的な開発を経て強力なソフトウェアプラットフォームへと進化し、現在では他の Teledyne Cetac 社製 LA-ICP-MS ユーザーにも活用されています*。

HDIP (図 1) は、データ取り込み条件の設計および最適化から高度な統計解析にいたる分析プロセスのあらゆる段階でオペレータを支援します。オペレータは、データ品質に影響する各パラメータにアクセスし、手動でチューニングすることができます。または、設定、データ取り込み、および解析を全自動化し、スループットを高めることも可能です。

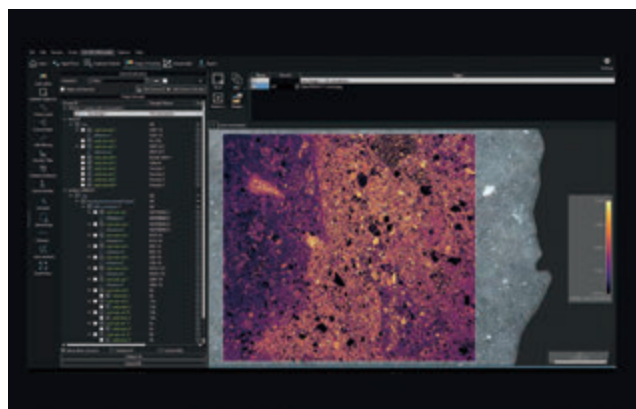


図 1. HDIP のデータ取り込みおよびイメージング画面インターフェース

従来の LA-ICP-MS プラグインに代わるアプローチ

アクセサリを ICP-MS システムに接続する手段として、ソフトウェアプラグインが広く使用されてきました。レーザーアブレーションについては、プラグインが、レーザースキャン情報を ICP-MS に転送したり、1 回または複数回のサンプルスキャンによるデータ取り込みを調整するための唯一の選択肢である場合がほとんどです。

HDIP は、LA と ICP-MS を統合する優れたソリューションであり、従来のソフトウェアプラグインよりもはるかに高度な機能を備えています。最新世代のレーザーアブレーションシステムは、周波数 1 kHz で動作し、ベースライン分離した個々のアブレーションピークをわずか 1 ms で生成することが可能です。その結果、サンプルスループットは格段に向上し、従来であれば数時間かかっていた分析を数分で完了できるようになりました。

こういった高スループット化とそれに伴うデータ量の増大傾向を背景に、従来のレーザーアブレーションプラグインを超えるスピードと品質を実現する統合ワークフローが待ち望まれていました。HDIP を使用すれば、データの取り込み中または取り込み後に ICP-MS データをアブレーション箇所に関連付けることができます。サンプルごとのトリガを使用しない場合でも、個々のアブレーション箇所/照射のデータを TRA ファイルから抽出し、レーザーログファイルに保存されたメタデータをもとにアブレーション箇所に関連付けることが可能です。



図 2. HDIP インタフェースのさまざまな機能を示すソフトウェア画像

HDIP では、高度なアルゴリズムによってレーザー照射と ICP-MS データとの時間差が特定されるため、レーザーと ICP-MS 信号を自動で同期できます (図 2)。このきわめて正確なアプローチにより、オーバーヘッドの低減とスループットの向上が同時に実現し、運用コストが削減されます。また、レーザーとプラグイン間の伝送損失によるデータ転送エラーも回避されるため、分析の信頼性が高まります。

効率的なデータ解析ワークフロー

最近まで、多くの LA-ICP-MS ラボにとって、データ処理は、多数の手動ステップを伴う多大な時間と手間を要する作業でした。一般に、ICP-MS のデータファイルは、別のソフトウェアパッケージにエクスポートして処理するために、特定のスプレッドシートレイアウトに書式設定する必要があります。HDIP なら、手動での設定または全自動での同期、データ処理、視覚化、およびレポート作成が可能のため、データ解析および解釈のための柔軟かつ効率的なワークフローが実現します。

HDIP から ICP-MS MassHunter メソッドにアクセスし、質量数ごとのドウェルタイムなどの情報を抽出して、データ解析のための計算に使用できます。バックグラウンドの差し引きや信号ドリフトの補正、さらに外部キャリブレーションを全自動化したり、バッチ分析用にワークフローをカスタマイズすることも可能です。

メソッド設定の最適化

レーザーアブレーションではサンプルが微細破壊されることから、まったく同じ領域を 2 回分析することが必ずしも可能なわけではありません。つまり、貴重なサンプルの場合は、1 回の分析で有効なデータをできる限り多く収集することがきわめて重要になります。ただし、経験を積んだオペレータであっても、適切な測定パラメータの設定は容易な作業ではありません。レーザーアブレーション自体の複雑さと、HDIP では、高度なアルゴリズムによって最適化を必要とする多数の相互依存レーザーパラメータに苦戦することもあります。HDIP では、簡略的な試験測定をもとにレーザーアブレーション分析に最適な条件を計算できるため、時間のかかる手動での最適化はもう必要ありません。

この最適化ツールは、スロベニア国立化学研究所で実施された研究をもとに構築されており (2、3)、サンプルの種類を問わず、望ましい解像度とコントラストで元素イメージを生成することができます。分析から推測を排除することで、オペレータは多様なサンプルにわたって一貫した性能をすばやく引き出すことができます。

Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアへの HDIP の直接統合は、Agilent ICP-MS システムで生成されたマルチチャンネル信号を HDIP でリアルタイムにストリーミングし、処理できることを意味します。また、レーザー照射ごとに信号レスポンスを解析できるため、ライブフィードバックをもとに機器の性能をリアルタイムにチューニングすることも可能です。HDIP は、既存のソフトウェアプラグインの自然進化形であり、同時に LA-ICP-MS 統合システムの将来的な潜在能力を示唆する画期的なアプローチです。

参考文献

1. S. J. M. Van Malderen, T. Van Acker, F. Vanhaecke, *Anal. Chem.* **2020**, 92, 8, 5756–5764
2. J. T. van Elteren, V. S. Šelih, M. Šala, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 1919–1931
3. S. J. M. Van Malderen et al., 2017, *Spectrochim Acta Part B: At. Spect.*, 140, **2018**, 29–34

詳細情報

* HDIP は、Chromium オペレーティングソフトウェアが稼働する Teledyne Cetac 社製レーザーアブレーションシステムに対応しています。詳細については、<https://la-icpms.com/> をご覧ください。

ICP-QQQ でのヘリウムセルガスによる運動エネルギー弁別の応用

Ed McCurdy, Yan Cheung, and Kazuo Yamanaka, Agilent Technologies, Inc.

ICP-MS における干渉イオン

多原子イオンによるスペクトルのオーバーラップが、多くの ICP-MS アプリケーションにおいて主要な誤差原因となっています。トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) では、高強度の多原子イオンによるオーバーラップを適切に解決できるため、さらに多くの微量成分を正確に測定することが可能です。また、同重体および二価イオンによるオーバーラップや、ピークテールとのオーバーラップにも対処できます。

ICP-QQQ での研究およびメソッド開発では、主に ICP-MS アプリケーションの範囲を広げることに重点が置かれてきたと言えるでしょう。そのために、多くの新しい ICP-QQQ メソッドでは、反応性の高いセルガスが使用され、QQQ のタンデム質量分析計 (MS/MS) によってセル内での化学反応がコントロールされています。

それでも、ヘリウム (He) コリジョンモードが ICP-MS 分析に重要なツールであることに変わりはありません。He モードでは、運動エネルギー弁別 (KED) により一般的な多原子干渉イオンが抑制されます。KED メカニズムは、多原子イオンが同じ質量数の分析対象イオンよりも大きいことを利用して機能します。多原子イオンは、そのイオンがオーバーラップする分析対象イオンよりもセルガスと衝突しやすく、この衝突によってより多くの運動エネルギーを失います。さらに、バイアス電圧を印加することで、セル出口での残余エネルギーの差によって多原子干渉イオンを排除できます。

He の KED を用いた適用範囲の拡大

He コリジョンモードは、多原子イオンと原子 (分析対象) イオンを区別する能力が限定的であると一般的に考えられています。確かに、He モードで排除できる干渉イオンが比較的低強度のイオンに限られ、より高強度のオーバーラップへの対処にリアクションモードを必要とする ICP-MS システムもあります。ただし、He モードの性能は、ICP-MS の設計とコリジョン/リアクションセル (CRC) の使用条件に大きく左右されます。つまり、セルに進入するイオンのイオンエネルギーのコントロールと、効果的な KED に必要な高いセルガス圧で高いイオン透過率を達成できるセルの設計がきわめて重要になります。

Agilent 8900 ICP-QQQ の最適化された He モードなら、有機溶媒中で $^{52}\text{Cr}^+$ にオーバーラップする ArC^+ など、高強度の多原子干渉イオンを 6 桁または 7 桁分の 1 にまで低減できます。

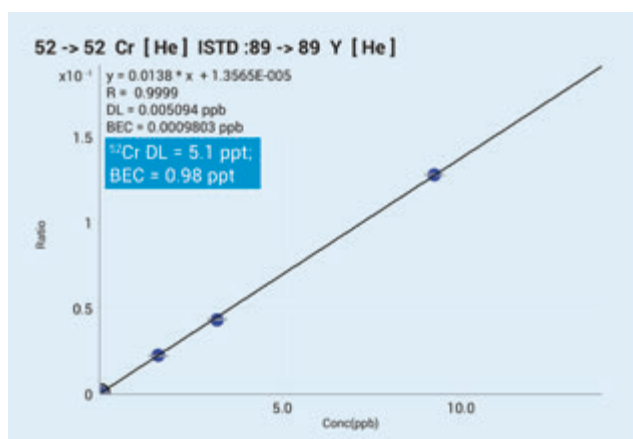


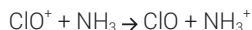
図 1. 100 % キシレン中の ^{52}Cr の検量線。He セルガスを使用することで ArC^+ 多原子イオンが効果的に排除され、0.98 ppt の BEC と 5.1 ppt の DL が達成されています。

図 1 は、He モードで測定した 100 % 高純度キシレン中の ^{52}Cr の検量線です。5 ng/kg (ppt) の検出下限 (DL) と 1 ng/kg 未満のバックグラウンド相当濃度 (BEC) が達成されています。これは、通常より多い He セルガス流量を使用することで、 ArC^+ による高強度のバックグラウンド信号が良好に解決された結果です。

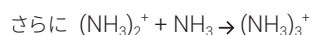
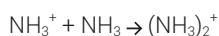
リアクションガスメソッドでの He バッファガスの利用

Agilent ICP-QQQ では、リアクションガスメソッドにおいても He セルガスが重要な役割を果たします。アンモニア (NH_3) など、非常に反応性の高いセルガスを使用すると、セル内で反応性のプロダクトイオンが形成されることがあります。この状況は、ICP-QQQ メソッドにおいて、分析対象イオンと異なる質量数を持つイオンをセル前の最初のマスフィルタ (Q1) ですべて排除しても起こる可能性があります。

たとえば、高純度 HCl 中のバナジウム (V) を分析する場合、Q1 を m/z 51 に設定することで、 $^{51}\text{V}^+$ イオンは Q1 を通過してセルへと進みます。 m/z 51 でオーバーラップする $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 多原子イオンも Q1 を通過してセルに進入します。セルでは、 ClO^+ を V^+ から分離するために、 ClO^+ と反応し、 V^+ とは反応しない (または反応速度が遅い) NH_3 セルガスを利用した反応プロセスが使用されます。ただし、 ClO^+ と NH_3 の反応は、次に示すように電荷移動反応です。



抑制しなければ、次に示すように、 NH_3^+ プロダクトイオンはさらに NH_3 セルガスと反応して、新たに m/z 51 の $(\text{NH}_3)_3^+$ クラスターイオンを形成する可能性があります。



これらの連続反応が 8900 のセル内で起こる可能性があるため、 $(\text{NH}_3)_3^+$ プロダクトイオンが質量数 51 の信号に寄与しないように使用条件を選択する必要があります。ここでも、He セルガスが解決策になります。

NH_3 のような非常に反応性の高いセルガスを使用する場合、He バッファガスを追加することで、2つのメカニズムによって、より質量数の大きいプロダクトイオンの形成を抑制できます。まず、クラスターイオンは結合力が弱いため、一般に He バッファガスとの衝突により解離します。さらに重要なのが2つ目のメカニズムです。セル内で形成される NH_3^+ プロダクトイオンは元々セルガスであるため運動エネルギーが低く、基本的には加圧されたセル内にとどまります。つまり、 NH_3^+ プロダクトイオンが持つエネルギーは反応時に衝突から得たエネルギーのみであり、He バッファガス内を通過してセル出口に到達できるほど大きくありません。 NH_3 セルガスを使用した ClO^+ と V^+ の分離を例に、この原理を図2に示します。

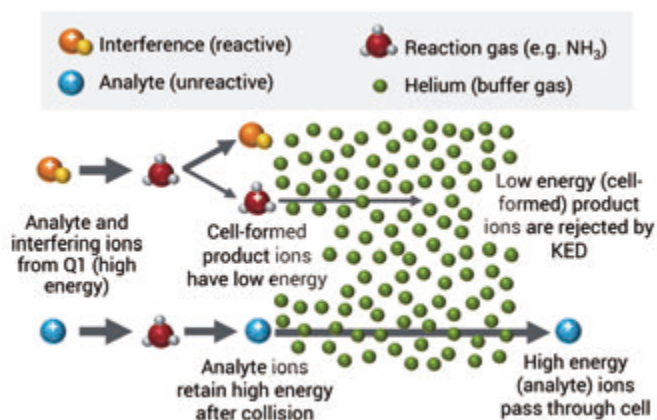


図2. He の KED により、セルで形成された (低エネルギーの) NH_3^+ プロダクトイオンが排除され、 m/z 51 で V^+ にオーバーラップする可能性のある、より質量数の大きい $(\text{NH}_3)_3^+$ などのプロダクトイオンの形成が回避されます。

NH_3 モードで He バッファガスを使用することで、セルで形成される反応性の (低エネルギーの) プロダクトイオンの透過がエネルギー弁別により回避されます。このプロセスは、通常の He コリジョンモードにおいて、エネルギーが失われた多原子イオンを KED によって排除する場合と同様です。

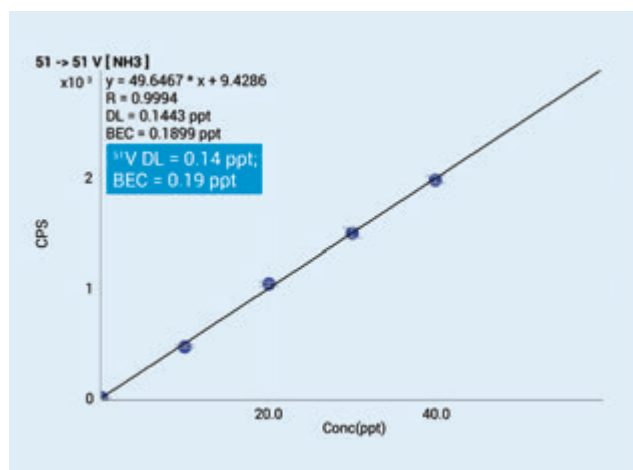


図3. 20% HCl 中の ^{51}V の検量線。 NH_3/He セルガスを使用することで ClO^+ によるオーバーラップが効果的に排除され、0.19 ppt の BEC と 0.14 ppt の DL が達成されています。

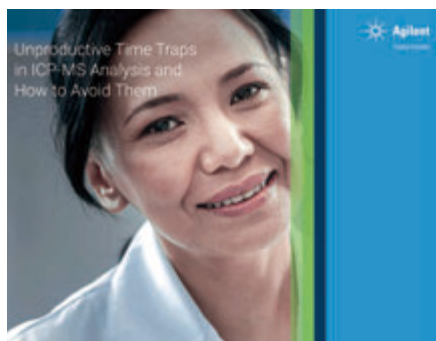
図3に示すように、He バッファガスにより、セルで形成されるプロダクトイオンを非常に効率的に抑制できます。この図は、20% の高純度 HCl 中の V の検量線を示していますが、低濃度範囲であるにもかかわらず、優れた直線性が得られています。このように、元の ClO^+ 多原子イオンによるオーバーラップを排除し、 $(\text{NH}_3)_3^+$ プロダクトイオンの形成を防ぐことにより、 $^{51}\text{V}^+$ に対してサブ ppt レベルの DL と BEC を達成できます。

結論

ICP-QQQ は、シングル四重極 ICP-MS で可能な範囲をはるかに超える幅広い分析能力を備え、困難な多くのアプリケーションの解決策となっています。化学反応をコントロールし、これまで測定が容易でなかった成分の微量分析を可能にするタンデム質量分析計 (MS/MS) の能力により、その最大の利点のいくつかもたらされています。

Agilent 8900 ICP-QQQ の ORS セルも、He コリジョンモードで独自の性能を発揮し、100% 有機溶媒中で Cr にオーバーラップする ArC など、高強度の多原子イオンのオーバーラップを解決します。また、リアクションガスメソッドで He バッファガスを使用して、セルで形成されるプロダクトイオンを抑制することも可能です。これにより、微量元素に対し、半導体用の高純度プロセス薬品に求められるきわめて厳しい業界要件をも満たす DL が実現されます。

ICP-MS について学べる2冊の無料電子書籍のダウンロード



タイトル：『ICP-MS 分析での時間の浪費による生産性低下とその回避方法』

この新しい電子書籍では、ICP-MS を運用するすべてのラボに役立つ実用的なヒントとコツをご覧いただけます。サンプルの汚染を抑制する方法から範囲外の結果を回避する方法まで、ICP-MS の所有、操作、およびメンテナンスに必要なあらゆる手順をカバーしています。

ダウンロードはこちら：<https://explore.agilent.com/icp-ms-ebook-jp>



タイトル：Identifying and Mitigating the Errors and Interferences that Can Affect ICP-OES and ICP-MS Data Quality (『ICP-OES と ICP-MS のデータ品質に影響するエラーや干渉の特定と低減』英語版のみ)

発行元：分光分析

2020 年に、ICP-OES または ICP-MS 分析のデータ品質の低下につながる可能性のある要因を探究する 3 部構成のウェビナーシリーズがアジレントのスペシャリストを講師に開催されました。この電子書籍は、各ウェビナー後に行われた Q&A セッションにもとづいています。

ICP-OES および ICP-MS の一般的な誤差原因を特定し、理解し、軽減するうえで役立つ実用的なアプローチがいくつかまとめられています。この電子書籍に記載されているリンクから、オンデマンドでウェビナーを視聴いただくこともできます。

ダウンロードはこちら：<https://www.spectroscopyonline.com/view/identifying-and-mitigating-the-errors-and-interferences-that-can-affect-icp-oes-and-icp-ms-data-quality>

最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- **アプリケーションノート**：(更新版)：Routine Analysis of Fortified Foods using Single Quadrupole ICP-MS, [5994-0842EN](#)
- **消耗品ガイド**：Recommended ICP-MS consumables to keep your lab online and productive, [5994-3084EN](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2021
Printed in Japan, April 8, 2021
5994-3239JAJP
DE44292.2107638889



Agilent
Trusted Answers