

# Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS の MS/MS モードを用いた、 ヨウ素 129 の微量分析

アプリケーションノート

原子力

## 著書

鹿籠康行、中野かずみ、  
杉山尚樹、角田紳一郎

アジレント・テクノロジー株式会社



## 概要

ヨウ素 129 は、ウランの核分裂により発生する半減期 1570 万年の長半減期放射性核種であり、核兵器実験や原子力発電所の事故などにより環境中に放出されてしまいます。ICP-MS の迅速かつ高感度な特長を活かせば、最小限のサンプル量で環境サンプル中のヨウ素 129 の定量と  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比を測定することができます。しかし、プラズマを構成するアルゴンガス中不純物のキセノン 129 の同重体干渉と、ヨウ素 129 そのものが低濃度で存在するため、測定は容易ではありません。よって、ヨウ素 129 の定量と  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比の測定を行うためには、高感度かつ低バックグラウンドを実現する必要があります。



Agilent Technologies

以前行った実験(参考文献[1])では、シングル四重極(ICP-QMS)のオクタポールリアクションセルのリアクションモードを用いて、 $^{129}\text{Xe}$ の干渉を低減しました。 $\text{O}_2$ セルガスを用いて $\text{Xe}^+$ イオンをXe原子に電荷移動し、測定スペクトラムから除去しました。この手法を用いると、 $^{129}\text{I}$ の検出下限は1.1 pptとなり、 $^{129}\text{I}$ の定量と標準試料NIST 3231 SRM Level IおよびLevel IIの $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定を行うことができました。しかし、ICP-QMSの限界にも直面しました。放射性核種分析の際によく見られるように、 $^{129}\text{I}$ と $^{127}\text{I}$ の同位体存在比が大きく異なるため( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は $10^{-6}$ - $10^{-8}$ )、微量なピークのオーバーラップでも測定に影響を及ぼしてしまいます。これは、ICP-QMSのアバundance感度パフォーマンスを上げることにより解決することができます。前回の実験では、イオンビームを熱運動化し、アバundance感度を上げるためにヘリウムガスを投入しました。この場合、微量ピークは目的ピークより2 amu 高いため、高マス側のテイリングが減少し、高感度分析が実現しました。ICP-QMSでは低マス側のテイリングの方が問題で、目的ピークより1~2 amu 低いため、測定が不可能な場合もあります。

前回の実験後、アジレントは新たに8800トリプル四重極ICP-MS(ICP-QQQと略されます)を開発しました。8800は、新たな四重極マスフィルタ(Q1)を真空チャンバ内前方に搭載し、オクタポールリアクションシステム(ORS<sup>3</sup>)、四重極マスフィルタ(Q2)と続いて配置されています。この2つのMSを用いるICP-MS/MSモードでは、前方の四重極Q1がマスフィルタとして働いて目的質量元素のみをセルに通し、他の質量元素を遮断します。プラズマとマトリクスイオンがQ1で遮断されるため、セル内での反応効率を高めます。これにより、8800は従来のシングル四重極ICP-MSに比べてリアクションモードにおいて高感度であり、マトリクス干渉除去能力が高く、サンプルの種類によらず高性能を発揮することができます。よって、 $^{129}\text{I}$ の定量と高精度な $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定においても更なる結果が期待できます。更に、8800の4段階真空システムにより、バックグラウンドをより抑えることができます。また、8800は従来のICP-QMSと比べてアバundance感度がよいため、放射性同位体分析のアプリケーションに適しています。MS/MSモードのアバundance感度は2つの四重極のアバundance感度に起因するため、8800は、今までにないICP-MS感度を実現します( $<10^{-10}$ )。

本アプリケーションノートでは、8800のMS/MSモードを用いて、 $^{129}\text{I}$ 定量と $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比測定においてICP-QMSより優れた測定結果を目指しました。

## 実験

### 装置条件

全ての測定はAgilent 8800 ICP-QQQの標準装備であるNi製コーン、イオンレンズ、マイクロミストネブライザ、ペリチエスプレーチャンバ、2.5 mmインジェクタを用いて行いました。表1にICP-QQQの装置条件を示します。

表 1. Agilent 8800 ICP-QQQ の装置条件

パラメータ	値
RF 出力	1550 W
サンプリング深さ	8 mm
キャリアガス流量	1.05 L/min
スプレーチャンバ温度	2 °C
セルガス	$\text{O}_2$
セルガス流量	0.7 mL/min

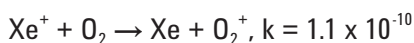
### 検量線用標準液

$^{129}\text{I}$  Isotopic Standard NIST SRM 3231 Level I および Level II (NIST, Gaithersburg MD, USA) を、0.5 % TMAH を含む超純水で希釈し、検量線用標準液を調整しました。 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比の認証値は、Level I で  $0.981 \times 10^{-6} \pm 0.012 \times 10^{-6}$ 、Level II で  $0.982 \times 10^{-8} \pm 0.012 \times 10^{-8}$  です。 $^{129}\text{I}$  を含まないヨウ素のブランクを、ヨウ化カリウムから $^{127}\text{I}$  濃度が 889 mg/L となるよう希釈、調整しました。

## 結果と考察

### 酸素を用いた Xe<sup>+</sup> 干渉除去

MS/MS モードを用いた 8800 の性能と、従来の ICP-QMS の性能を比較するため、はじめに Q1 はイオンガイドとしてのみ機能するようにして ICP-QMS を再現し、ノーガスモードと O<sub>2</sub> リアクションガスモードで <sup>127</sup>I ブランク溶液 (ヨウ素濃度 8.89 mg/L) を測定しました。図 1 にノーガスモードと O<sub>2</sub> リアクションガスモードでのプラズマ起因バックグラウンドスペクトラムを比較したものを示します。O<sub>2</sub> と Xe<sup>+</sup> イオンの電荷移動の反応式は以下になります。



Xe<sup>+</sup> イオンは電荷を持たない Xe に変換されるため、Xe<sup>+</sup> ピークが消滅し、*m/z* 129 に対するバックグラウンドが低減され、<sup>129</sup>I の微量濃度域測定を可能にします。しかし、ICP-QMS では感度が十分でないため、<sup>127</sup>I が *m/z*=126 にテーリングしてしまい (右記の図はログスケールで示されています) 本アプリケーションにおいては大きな影響はないものの、質量数 126 の微量元素の測定は不可能です。

### MS/MS モードでのアバダンス感度の改善

次に、8800 を MS/MS モードに切り替えました。Q1 では質量数 127 と 129 のみを通過するよう設定し、その後 Q2 では目的元素 (*m/z* =127、129) 以外を遮断するよう設定しました。セルには Xe<sup>+</sup> イオン排除のため O<sub>2</sub> ガスを投入しました (図 1、下部)。NIST 3231 Level I と Level II の測定結果とスペクトラムを図 2 に示します。両溶液とも <sup>127</sup>I の濃度は 88.9 mg/L です。

図から分かるように、MS/MS モードのスペクトラムは ICP-QMS よりもはるかに良いアバダンス感度を得ることができ (図 1)、テーリングすることなく測定できました。この高感度測定メソッドを利用すれば、高純度金属の微量分析やクリニカル分野、石油化学分析、放射性物質分析など、ICP-QMS や高分解能型 ICP-MS では困難であった測定も可能になります。

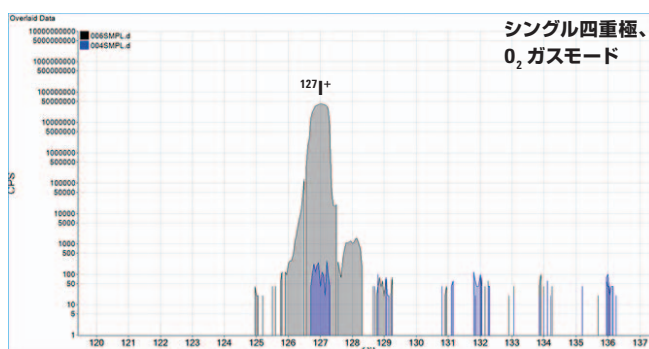
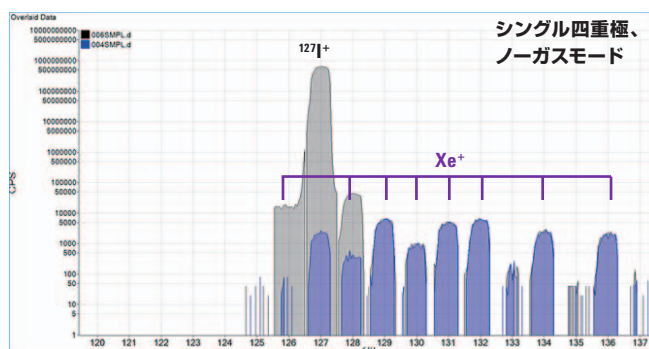


図 1. 8.89 mg/L <sup>127</sup>I 溶液中の I と Xe の質量スペクトラム。Agilent 8800 で ICP-QMS と同様の機能を再現し測定しました。上部：ノーガスモード、下部：O<sub>2</sub> リアクションモード。重ね書きされた青いスペクトラムはブランク

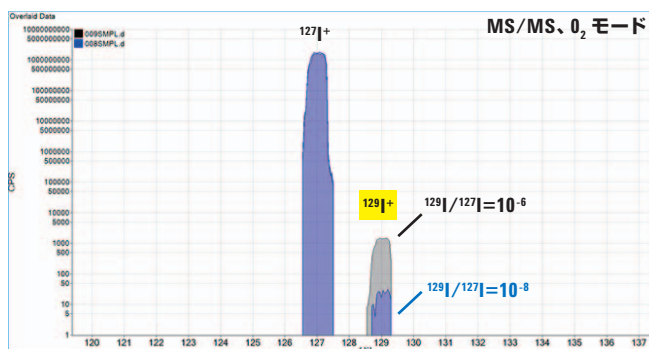


図 2. Agilent 8800 の MS/MS モード、O<sub>2</sub> リアクションガスで測定した <sup>127</sup>I と <sup>129</sup>I の測定結果。NIST 3231 Level I (黒) と Level II (青) のスペクトラムを重ね書きしました

### <sup>127</sup>I と <sup>129</sup>I の検量線

種々濃度の NIST 3231 SRM Level I を調整し、<sup>127</sup>I と <sup>129</sup>I の直線性を検証しました。図 3 に示されている通り、検量線は優れた直線性が得られました。バックグラウンド相当濃度 (BEC) は <sup>127</sup>I で 2.97 µg/L、<sup>129</sup>I で 0.04 ng/L を算出し、検出限界 (3σ, n = 10) は <sup>127</sup>I で 0.26 µg/L、<sup>129</sup>I で 0.07 ng/L でした。<sup>127</sup>I の BEC と DL は直前に行われた測定のキャリーオーバーにより高くなっています。以前の測定と比べて、<sup>129</sup>I の DL は 15 倍低く(以前は 1.074 ng/L)、8800 ICP-QQQ の高感度、低バックグラウンドが証明されました。

### NIST 3231 SRM Level I および Level II の測定

8800 ICP-QQQ を用いて、種々濃度の NIST 3231 SRM <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I 比を測定しました。結果を表 2 に示します。<sup>129</sup>I のブランクを差し引いた後、<sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I 比が算出され、 $0.981 \times 10^{-6}$  (Level I)、 $0.982 \times 10^{-8}$  (Level II) の認証値と良好な一致が得られました。前回の実験と比べ、精度は大幅に改善され、特に Level II では 8800 の優れたシグナル/ノイズ比により良好な結果が得られました。

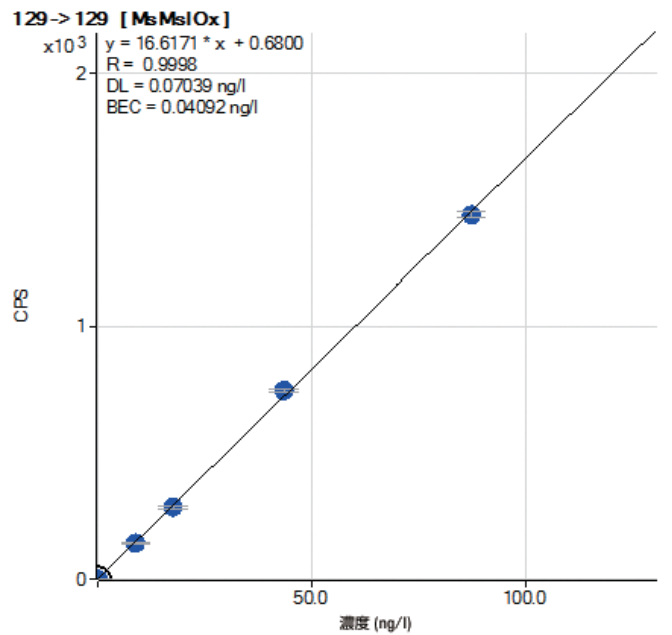
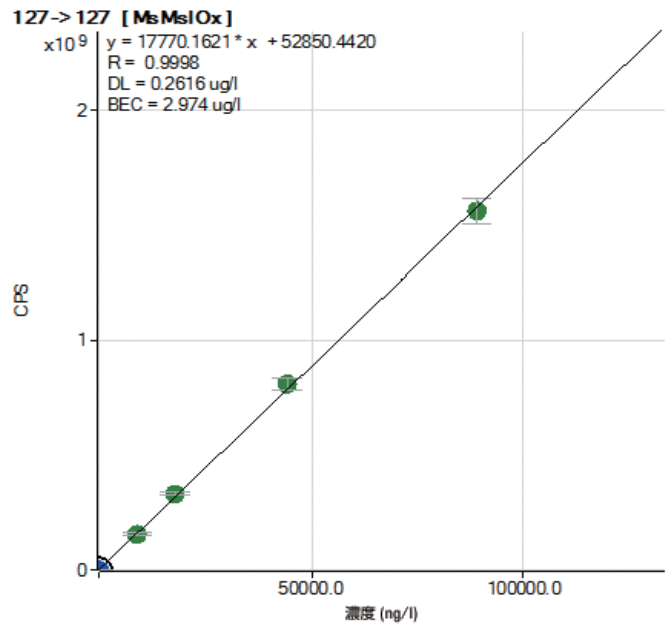


図 3. NIST 3231 SRM (Level I) から調整された <sup>127</sup>I (上部) と <sup>129</sup>I (下部) 溶液の検量線。<sup>127</sup>I と <sup>129</sup>I では単位が異なります (<sup>127</sup>I は µg/L (ppb)、<sup>129</sup>I は ng/L (ppt))

表 2. NIST 3231 Level I ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6}$ ) および Level II ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$ ) の測定結果

サンプル名	希釈倍率	127			129			$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (平均 n = 5)	RSD (%)
		CPS	CPS 平均	CPS RSD	CPS	CPS 平均	CPS RSD			
NIST 3231 $10^{-6}$ ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6}$ )	20	301,734,441			297.1			$0.927 \times 10^{-6}$		
		303,368,628			274.8			$0.893 \times 10^{-6}$		
		300,284,575	302,731,524	0.6	300.5	290.5	3.6	$0.988 \times 10^{-6}$	$0.947 \times 10^{-6}$	4.1
		305,488,255			285.9			$0.923 \times 10^{-6}$		
		302,781,721			294.4			$0.960 \times 10^{-6}$		
	10	594,277,896			585.6			$0.971 \times 10^{-6}$		
		592,633,576			597.4			$0.994 \times 10^{-6}$		
		590,000,723	592,626,739	0.3	586.5	589.4	0.8	$0.980 \times 10^{-6}$	$0.981 \times 10^{-6}$	0.8
		593,387,443			588.5			$0.978 \times 10^{-6}$		
		592,834,056			588.9			$0.979 \times 10^{-6}$		
NIST 3231 $10^{-8}$ ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$ )	10	608,737,949			15.1			$1.12 \times 10^{-8}$		
		608,536,242			14.8			$1.07 \times 10^{-8}$		
		602,626,536	605,248,499	0.5	14.2	14.5	3.3	$0.979 \times 10^{-8}$	$1.02 \times 10^{-8}$	7.2
		603,091,763			13.9			$0.929 \times 10^{-8}$		
		603,250,003			14.5			$1.03 \times 10^{-8}$		

## 結論

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いて、優れたアバダンス感度とシグナル/ノイズ比、MS/MS モード特有の性能を活かし、 $^{129}\text{I}$  の超微量分析と NIST 3231 の測定を行うことができました。8800 ICP-QQQ を用いれば、従来の ICP-MS では実現困難であった、高純度金属や放射性物質などの分析も可能になります。

## 参考文献

1. アプリケーションノート「酸素リアクションモードを用いた 7700x ICP-MS による水溶液サンプル中ヨウ素 129 の超微量分析」(アジレント部品番号: 5990-8171JAJP)、2011 年 6 月発行  
www.agilent.com/chem/icpms

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

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。

本書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2012

Published May 28, 2012

5991-0321JAJP



**Agilent Technologies**