

クライオレーザーアブレーションICP-MS による血液中微量元素の直接分析

血液中の微量元素分析は、生体必須微量元素の検査や重金属暴露評価のために用いられている。血液中の微量元素の分析では、酸分解後に誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) によって測定する手法が用いられているが、分析に最低でも数時間以上を要する。また、元素ごとに安定して溶存できる溶媒が異なるため、複数元素の分析においては、複数メソッドの併用が必要となる場合がある。

レーザーアブレーション ICP-MS (LA-ICP-MS) は、キャリアガスが流れる試料室中でパルスレーザーアブレーションにより試料を気化し、ICP-MS に導入して元素を測定する分析手法である。LA-ICP-MS では、通常溶液化が必要な固体試料を直接 ICP-MS に導入できるため前処理がほぼ不要である。加えて、湿式ではメソッドを替える必要のある複数元素の分析も同時測定が可能である。LA-ICP-MS は、一般的に固体試料に対して用いられている手法であるが、液体試料も固体化することにより分析対象とすることができる。

先行研究では、血液を紙にスポットして固体化することで、液体である血液を分析する方法が提案されている¹⁾。一方で、スポット内部で二次元的に元素の不均一化が生じる可能性や、試料とともに紙も同時に気化されるため、紙由来のバックグラウンド上昇について課題があった。

Liらは、液体試料を凍結させた状態で分析可能なクライオ LA-ICP-MS を開発し、血液の分析に適応した²⁾。彼らの開発した装置は、レーザーアブレーション装置の試料室内の試料ホルダー下部にペルチエ素子を用いた冷却機構を搭載し、試料を -20 度まで冷却できる。そのため前処理は試料ホルダーへの約 $10 \mu\text{L}$ の液体試料をピペットで滴下するのみであり、簡便に測定が可能である。加えて、液体試料自体を固体化するため、従来法の紙を用いた手法に比べてバックグラウンドの増加の影響を低減できる。測定は1試料あたり1分以内で行うことができ、現行の酸分解による前処理を要する手法に比べて大幅な迅速化が達成されている。この手法ではマイクロウェルプレートで直接分析することができるため、疫学調査などの膨大な数の試料の分析に有効であると考えられる。

- 1) M. Aramendía, L. Rello, S. Bérail, A. Donnard, C. Pécheyran, M. Resano : *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 296 (2015).
- 2) F. Li, X. Lei, H. Li, H. Cui, W. Guo, L. Jin, S. Hu : *J. Anal. At. Spectrom.*, **38**, 90 (2023).

[国立研究開発法人産業技術総合研究所 横納 好岐]

アクティブマターは、自らが駆動する能力を有しており、材料自体の研究はもちろん、アクティブマターを物質輸送材料として用いる応用研究が注目されている¹⁾。

アクティブマターの駆動原理の一つとして、熱泳動がある。これは、例えば、ポリスチレン (Ps) 粒子の表面半分を金 (Au) で蒸着した二つの異なる表面を持つヤナス (Au-Ps) 粒子に、金のプラズモン吸収付近の波長のレーザーを照射すると、粒子近傍に不均一な温度勾配が形成される。この結果、粒子が泳動するという原理である。そして、熱泳動は、光のオン・オフで動きを制御可能である利点を有しているため、物質輸送法としての利用が期待される。

ところで、コロイド粒子をマイクロ閉鎖空間 (引用文献 2 では直径 $25 \mu\text{m}$ のキャピラリー) に封入した際に、コロイド粒子は基材表面の影響により、特定の位置に集積化するといった、特異な現象を示すことがある²⁾。このため、熱泳動を示すアクティブマターを研究する際には、アクティブマターを封入している基材表面が熱泳動に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

Klitzing らは、poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) ブラシを固定化した基材を作製し、ヤナス (Au-Ps) 粒子の熱泳動に対する基材表面の効果を調べた³⁾。その結果、(i) 未処理のガラス表面近傍での熱泳動速度と比較し、PNIPAM の固定化表面近傍での熱泳動速度は向上した。そして、レーザー強度の上昇に伴い、速度も増加した。(ii) 熱泳動速度は、PNIPAM ブラシの厚さにより影響された。今回の場合では、ブラシの厚さが増加すると、粒子とブラシとの摩擦力が増加し、泳動速度が低下した。という結果を得ている。そして、これらの結果を、(i) の結果に関しては、基材の濡れ性 (親水性)、電気二重層内のイオン濃度、基材や粒子の表面荷電状態の検討から、thermo-osmotic flow が関与し、(ii) の結果に関しては、表面粗さが熱泳動に関与すると述べている。

ここで、熱泳動を分析科学へ利用するために、「粒子を一方向に一定時間泳動させるための手法とは?」、「溶液の組成/粒子サイズ/粒子濃度の影響は?」などなど、分析科学を研究する者として、疑問が尽きない。熱泳動自体に関して、未知な点が多く、分離や分析への応用には依然として障壁があると個人的には思う。しかし、熱泳動を自在に制御可能とすれば、これを活用した新たな分析科学の手法に繋がるのではないだろうか?

- 1) M. Guix, S. M. Weiz, O. G. Schmidt, M. M-Sánchez : *Part. Part. Syst. Charact.*, **35**, 1700382 (2018).
- 2) W. R. Bowen, J. Wilson : *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **213**, 59 (2003).
- 3) M. Heidari, A. Bregulla, S. M. Landin, F. Cichos, R. von Klitzing : *Langmuir*, **36**, 7775 (2020).

[大阪大学大学院基礎工学研究科 岡本 行広]

● 窒素ガスプラズマを用いた レーザーアブレーションICP-MSの性能評価

レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計 (LA-ICP-MS) は、固体物質中の化学組成・同位体組成分析を高感度かつ迅速に行う手法として広く利用されている。ICP-MSは様々な形態の試料が導入可能であり、LAは固体物質から放出された微粒子 (エアロゾル) をキャリアガスでICP-MSへ搬送し測定するドライな試料導入法である。

ICPは様々な気体で生成することができるが、元素分析計ではアルゴン (Ar) ガスのICPをイオン源・励起源として使用している。Ar-ICPは大気圧下において非常に高温で保持できるため、イオン化効率が高いという特長を持つ。一方で、ガス消費量が多くランニングコストが高い。 $^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{80}\text{Ar}_2^+$ や Ar^+ に由来する多原子イオンが対象元素に干渉するため、四重極型ICP-MSでは、質量分析計前段にコリジョン・リアクションセルを配置し、不活性ガスや反応性ガスを用いて干渉を抑制・回避する手段を装置側で講じなければならないといった課題もある。Arから窒素 (N_2) に代替したプラズマの開発も行われており、従来のファッセル型ICPトーチを用いたマイクロ波誘導結合プラズマは1500 W程度で

作動できるようになっている。

液体導入法が N_2 -ICPのイオン化効率を低下させる要因と考えたGüntherらは、ドライな試料導入法であるLAを組み合わせたLA-(N_2 -ICP)-MSで検証を行った¹⁾。窒化物クラスターイオンやガス不純物の影響でAl, Si, PやSnのLODは低下したが、多くの元素は同程度のLODを達成した。 N_2 -ICP-MSはAr-ICP-MSと比較し、プラズマ種に由来する干渉が著しく少ないことを実証した。Arを使用しないため、特に m/z 80以下の質量域で様々な同位体が恩恵を受けており、K, Ca, Ti, Cr, Mn, SeのLODは2~10倍ほど改善された。

ICP-MSによる化学物質の元素分析は、固体試料を破碎、酸・有機溶媒などにより、分解・溶液化した後に液体導入法で測定するのが主流であった。直接測定するLA-ICP-MSは、有害物質である酸・有機溶媒を用いる化学処理が不要であるため、人体および環境への環境負担を低減できる利点がある。LA-(N_2 -ICP)-MSはランニングコストの面で優れているだけでなく、分析上問題となる干渉の低減にも効果が見込める。次世代の装置開発と分析技術の確立へと繋がる^{つな}ことが期待される。

1) C. Neff, P. Becker, B. Hattendorf, D. Günther : *J. Anal. At. Spectrom.*, **36**, 1750 (2021).

[サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
黒木 康生]

原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内容

談話室：分析化学、分析方法・技術、本会事業 (会誌、各種会合など) に関する提案、意見、質問などを自由な立場で記述したもの。

インフォメーション：支部関係行事、研究懇談会、国際会議、分析化学に関連する各種会合の報告、分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板：分析化学に関連する他学協会、国公立機関の主催する講習会、シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

執筆上の注意

1) 原稿量は1200~2400字 (但し、掲示板は

400字) とします。2) 図・文献は、原則として使用しないでください。3) 表は、必要最小限にとどめてください。4) インフォメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は、自由投稿欄です。積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記をお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]