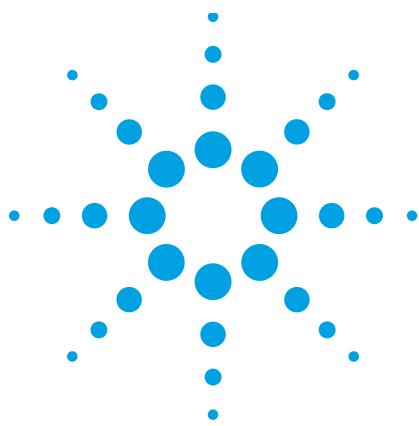




次世代導入技術 SVS 2 を用いた US EPA200.7 に準拠した 水溶液中微量元素の測定

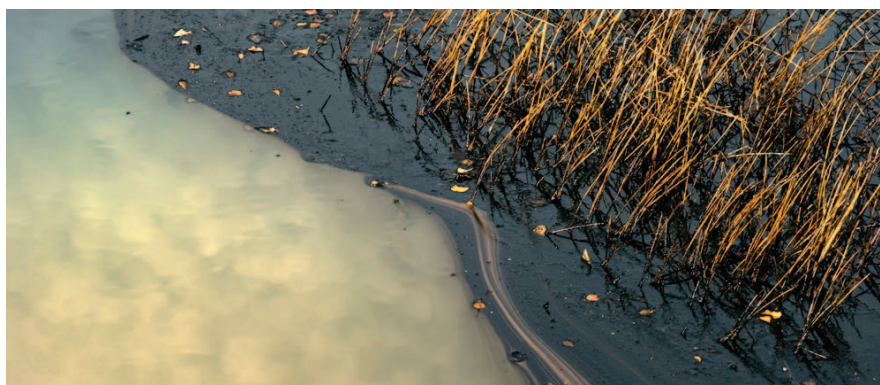
アプリケーションノート

環境

著者

D. Hoobin

Agilent Technologies
Melbourne, Australia



はじめに

このアプリケーションノートでは、次世代導入装置 Agilent SVS 2 を用いた水溶液サンプル中の微量元素の分析における US EPA200.7 ガイドラインの導入を説明します。Agilent SVS 2 は、Agilent 720 シリーズ ICP-OES の革新的な新サンプル導入システムで、サンプルスループットを高めます。

ICP-OES を用いた一般的なサンプル分析サイクルでは、高速ポンプによりオートサンブラからプラズマへサンプルを取り込んだのち、安定化時間によりプラズマを平衡状態に戻します。その後、サンプルが測定され、洗浄によりシステムから除去されます。従来のサンプル導入システムを用いる依頼分析ラボの場合、溶液の一般的な測定時間はおおよそ 2 分 30 秒です。

SVS 2 は、サンプルの取り込みおよび洗浄の時間を大幅に短縮することで、サンプル導入の効率を高めます。これにより、サンプルスループットが 2 倍以上に向上し、使用コストを大幅に削減できます。また、溶液のプラズマへの流れが一定になるため、プラズマの安定性が向上し、安定化時間が短縮されます。



Agilent Technologies

使用機器

この研究には、アキシアル測光プラズマと SPS 3 オートサンプラを備えた Agilent 720 シリーズ、マルチ測定 ICP-OES を使用しました。

Agilent 720 は、カスタム設計の CCD 検出器を搭載しています。この検出器が、真の同時測定を実現し、167~785 nm の全波長をカバーします。CCD 検出器は、エッセル光学系から送られる 2 次元イメージに正確に一致する連続傾斜アレイを備えています。熱安定性の高い光学システムには可動部品が使われていないため、優れた長期的安定性が実現しています。

SVS 2 には、2 つのソフトウェアトリガー型バルブポジションがあります。第 1 のポジションは、最高 500 rpm で動作するポジティブディスプレイメントポンプにより、サンプルを素早くサンプルループにロードします。ロードされたサンプルは、プラズマに吸い込まれ、測定されます。制御ソフトウェアがバルブの切り替えをコントロールし、サンプルを ICP-OES に導入します。SVS 2 を用いない一般的な ICP-OES 分析では、サンプルは高速ポンプでプラズマに導入され、その後の測定期間に、ポンプスピードが通常のスPEEDになります。このサンプル流速の高速から低速への変化により、プラズマが不安定になり、不安定なシグナルにつながることがあります。測定前にシグナルを安定させるためには、通常のパンプスピードでプラズマを再平衡化する 10~15 秒の安定化時間が必要です。SVS 2 を使えば、プラズマへの溶液の流れが一定に保たれます。サンプルループの充てんには高速ポンプスピードが用いられますが、この手順の間、サンプルループはプラズマから切り離されています。溶液が継続的にネブライザを流れることで、プラズマの安定性が向上し、必要な安定化時間が大幅に短縮されます。また、取り込み時間は不要で、10 秒未満の安定化時間があれば、十分にサンプルループのロードとプラズマへのサンプル注入をおこない、安定したシグナルを得ることができます。SVS 2 を備えていない従来の ICP-OES では、同じ機構を実行するのに、それよりも 25 秒長かかります。

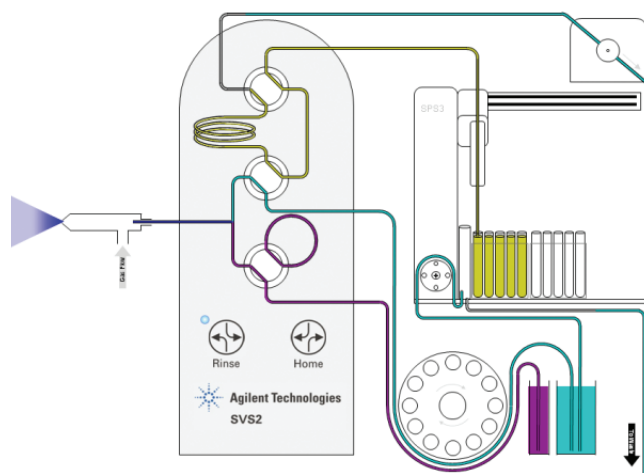


図 1. サンプルロードポジションの Agilent SVS 2

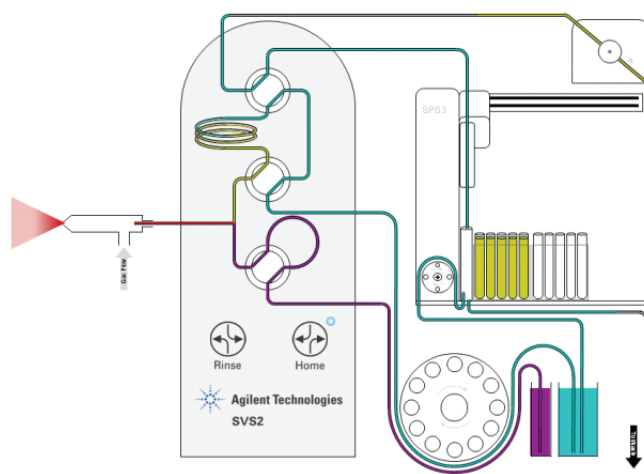


図 2. サンプル注入ポジションの Agilent SVS 2

スループット、ハードウェア、動作モードにおける SVS 2 の利点の詳細については、参考文献 1 をご覧ください。

表 1 および 2 に、この分析で用いた ICP-OES および SVS 2 の動作条件をまとめています。

表 1. ICP-OES 機器動作条件

注：すべてガラスサンプル導入システム (部品番号 9910117800) を使用

条件	設定
電力	1.4 kW
プラズマガス流速	15 L/min
補助ガス流速	1.5 L/min
スプレーチャンバのタイプ	ガラスサイクロニック (シングルパス)
トーチ	標準 1 ピース石英アキシアル
ネブライザのタイプ	SeaSpray
ネブライザ流速	0.7 L/min
ポンプチューブ	洗浄/機器ポンプ：白-白タブ (1.02 mm id) 廃液：青-青タブ (1.65 mm id) イオン化バッファ / 内部標準： 黒-黒タブ (0.76 mm id)
ポンプスピード	12 rpm
総サンプル使用量	1 mL
反復読み取り時間	20 s
反復回数	2
サンプル取り込みディレイ時間	12 s
安定化時間	0 s
洗浄時間	0 s
高速ポンプ	オフ
バックグラウンド補正	搭載

表 2. AgilentSVS 2 動作条件

条件	設定
サンプル取り込みディレイ時間	12 s
安定化時間	0 s
洗浄時間	0 s
高速ポンプ	オフ
バックグラウンド補正	搭載
ネブライザのタイプ	SeaSpray

標準溶液の前処理

US EPA200.7 メソッド用に設計された Inorganic Ventures, Inc の多元素溶液から、標準溶液と品質管理溶液を作成しました。

メソッド 200.7 標準 — 以下から 1:100 で作成：

- WW-Cal-1 A : Ag, As, B, Ba, Ca, Cd, Mn, Se, Sr
- WW-Cal-1 B : Sb
- WW-Cal-2 : K, Li, Mo, Na, Ti
- WW-Cal-3 : Ce, Co, P, V
- WW-Cal-4 A : Al, Cr, Hg, Zn
- WW-Cal-4B : SiO₂, Sn
- WW-Cal-5 : Be, Fe, Mg, Ni, Pb, Tl

200.7 品質管理溶液 — 以下から 1:100 で作成：

- QCP-QCS-1 : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl, V, Zn
- QCP-QCS-2 : Mo, Sb, SiO₂, Sn, Ti

200.7 干渉確認溶液 — 以下から 1:100 で作成：

- 2007ICS-1 : B, Mo, Si, Ti
- 2007ICS-2 : Sb
- 2007ICS-3 : Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V, Zn
- 2007ICS-4 : Al, Ca, Fe, Mg, Na

ラボ添加ブランク — 以下から 1:100 で作成：

- WW-LFS-1 : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl, V, Zn
- WW-LFS-2 : Mo, Sb, SiO₂, Sn, Ti

ラボ添加マトリックススパイクも WW-LFS-1 および 2 から作成しました。

標準溶液と QC 溶液を >18 MW/cm³ の脱イオン水で希釈し、5 % v/v HNO₃ (Merck Ultrapur) 中で安定化させました。5 % v/v HNO₃ 中の >18 MW/cm³ 脱イオン水から検量ブランクを作成しました。Merck Tracepur の CsNO₃ および 1000 ppm スカンジウム原液から、組成 1 % CsNO₃/10 ppm スカンジウムのイオン化バッファ / 内標準溶液を作成しました。

表 3. 検量スキーム

元素	(nm)	標準 1A	標準 1B	標準 2	標準 3	標準 4A	標準 4B	標準 5
Ag	328.068	0.5						
Al	308.215					10		
As	188.98	10						
B	249.772	1						
Ba	493.408	1						
Be	313.042							1
Ca	315.887	10						
Cd	226.502	2						
Ce	418.659				2			
Co	228.615				2			
Cr	205.56					5		
Cu	324.754	2						
Fe	259.94							10
K	766.491			20				
Li	610.365			5				
Mg	279.078							10
Mn	261.02	2						
Mo	203.846			10				
Na	589.592			10				
Ni	231.604							2
P	214.914				10			
Pb	220.353							10
Sb	206.834		5					
Se	196.026	5						
Si	251.611						10	
Sn	189.925						4	
Sr	421.552	1						
Ti	334.941			10				
Tl	190.794							5
V	292.401				2			
Zn	213.857					5		

US EPA200.7 ガイドラインの概要

このメソッドは、飲料水および排水中の 32 種類の元素を分析するためのもので、成果ベースのガイドラインで構成されています。望ましい波長、品質管理手順、キャリブレーション手順が規定されています。メソッド検出下限などのメソッド性能基準、スペクトル干渉確認手順、直線範囲測定についても述べられています。セクション 9.0「メソッド 200.7 Rev 5.0 の品質確認/品質管理」で定められた QC 最低要件は、以下のとおりです。

ラボの能力証明

以下の定期分析：

- ラボ使用試薬ブランク
- 添加ブランク
- 性能の継続的な確認として、その他のラボ使用溶液
- データ品質の性能記録の維持

性能の初期証明

- 直線ダイナミックレンジ (LDR) の確立
- 回収率 +5 % までの品質管理溶液の測定
- メソッド検出下限の測定
- スペクトル干渉確認

ラボ性能のモニタリング

以下の定期分析：

- ラボ試薬ブランク (LRB)
- ラボ添加ブランク (LFB)
- 機器性能確認溶液 (IPC)
- 干渉確認溶液 (ICS)

分析対象物の回収率およびデータ品質の評価

- ラボ添加マトリックススパイク (LFM)
- 標準リファレンス物質 (利用可能な場合)

200.7 品質管理スキームの記述で使用されている略語を表 4 に示しています。

表 4. 200.7 品質管理スキームの記述で使用されている略語

略語	説明	サンプル レート	限界値 または % R
QCS	品質管理溶液：2 回目の ソース検量確認	初期 検量後	95～105 %
ICS	干渉確認溶液： 補正プロセスの効率を確認	3 か月	-
IPC	機器性能確認： 継続的なドリフトおよび 精度確認	10 回に 1 回 および分析 終了時	90～110 %
ブランク	サンプルとしてブランクを 測定	10 回に 1 回	< IDL

適切な標準およびサンプルシーケンスなどの US EPA200.7 ガイドラインの詳細については、参考文献 2 をご覧ください。

初期性能証明

直線範囲分析 (LRA)

LRA は、サンプルを希釈せずに分析結果を得られる各分析対象物の ICP-OES 直線範囲の上限濃度で表示されます。直線範囲内の各検量標準の最大エラーは 10 % を超えてはなりません。

表 5. 直線ダイナミックレンジ

元素	LDR (ppm)	元素	LDR (ppm)	元素	LDR (ppm)
Ag 328.068	50	Cu 324.754	100	Sb 206.834	500
Al 308.215	1000	Fe 259.940	100	Se 196.026	500
As 188.980	200	K 766.491	50	Si 251.611	200
B 249.772	100	Li 670.784	100	Sn 189.925	70
Ba 493.409	10	Mg 279.079	1000	Sr 421.552	10
Be 313.042	2	Mn 261.020	200	Ti 334.941	20
Ca 315.887	100	Mo 203.846	100	Tl 190.794	100
Cd 226.502	20	Na 259.592	100	V 292.401	30
Ce 413.765	100	Ni 231.604	50	Zn 213.857	20
Co 228.616	100	P 214.914	1000		
Cr 205.552	40	Pb 220.353	100		

メソッド検出下限 (MDL)

セクション 9.2.1メソッド 200.7 リビジョン 5 で規定された、40 CFR、パート 136 付録 B の手順に従い、各元素の MDL を測定しました。機器メーカーの提示する IDL の 3～5 倍の濃度の分析対象物を含む標準溶液を、連続しない 3 日間で測定しました。

表 6. メソッド検出下限

元素	MDL (ppb)	元素	MDL (ppb)	元素	MDL (ppb)
Ag 328.068	0.1	Cu 324.754	2	Sb 206.834	2.7
Al 308.215	2.6	Fe 259.940	3	Se 196.026	4
As 188.980	3.3	K 766.491	15.8	Si 251.611	13
B 249.772	1.2	Li 670.784	1.5	Sn 189.925	1.3
Ba 493.409	2	Mg 279.079	2.8	Sr 421.552	0.2
Be 313.042	0.3	Mn 261.020	0.2	Ti 334.941	0.4
Ca 315.887	8.4	Mo 203.846	1.6	Tl 190.794	1.9
Cd 226.502	0.2	Na 259.592	5.4	V 292.401	2.1
Ce 413.765	1.3	Ni 231.604	1.4	Zn 213.857	0.6
Co 228.616	0.4	P 214.914	16.1		
Cr 205.552	1.1	Pb 220.353	1.8		

初期 QCS 性能

ラボ性能の初期証明の一環として、品質管理溶液を分析し、各元素の実際値の ±5 % の回収率を得る必要があります。

表 7.

元素	% R	合格/ 不合格	元素	% R	合格/ 不合格
Ag 328.068	99.2	合格	Mn 261.020	103.2	合格
Al 308.215	99.2	合格	Mo 203.846	99.6	合格
As 188.980	101	合格	Na 259.592	98.1	合格
B 249.772	101	合格	Ni 231.604	101.2	合格
Ba 493.409	99.4	合格	P 214.914	98.6	合格
Be 313.042	102	合格	Pb 220.353	101.5	合格
Ca 315.887	102	合格	Sb 206.834	92.7	合格
Cd 226.502	101	合格	Se 196.026	100.3	合格
Ce 413.765	99	合格	Si 251.611	99	合格
Co 228.616	99.8	合格	Sn 189.925	100.6	合格
Cr 205.552	104	合格	Sr 421.552	100.6	合格
Cu 324.754	101.5	合格	Ti 334.941	99.8	合格
Fe 259.940	99.3	合格	Tl 190.794	99.6	合格
K 766.491	97.2	合格	V 292.401	100.7	合格
Li 670.784	97.5	合格	Zn 213.857	98.5	合格
Mg 279.079	96.9	合格			

スペクトル干渉確認

メソッド 200.7 リビジョン 4.4 セクション 7.15 より：

SIC 溶液 (サンプル中の主成分を、 ≥ 10 mg/L などの同様の濃度で含む) を用いれば、選択した波長における影響の有無を確認できます。このデータは、サンプル分析データとともに保存する必要があります。SIC 溶液により、分析対象物濃度の 10 % 以上の干渉が確認された場合は、干渉のない位置での波長およびバックグラウンド補正または別の承認されたテスト手順を用いて分析をおこなう必要があります。デフォルトの ICP 720 バックグラウンド補正テクニックを用いて、選択した波長で溶液 2007 ICS-1~4 を分析したところ、有意なスペクトル干渉は観察されませんでした。

分析結果

表 1 および 2 の機器およびアクセサリ条件を用いて、リファレンス物質を分析しました。分析結果を表 8~10 に示しています。

機器安定性

6 時間にわたって、10 サンプルごとに機器性能確認 (IPC) 溶液を分析しました。IPC 中の各元素の測定濃度は、実際値の ± 10 % でなければなりません。IPC 分析結果の傾向は、機器の安定性の指標となります。図 3 は、6 時間にわたって条件が安定していることを示しています。全 32 元素の精度は 2 % 未満でした。

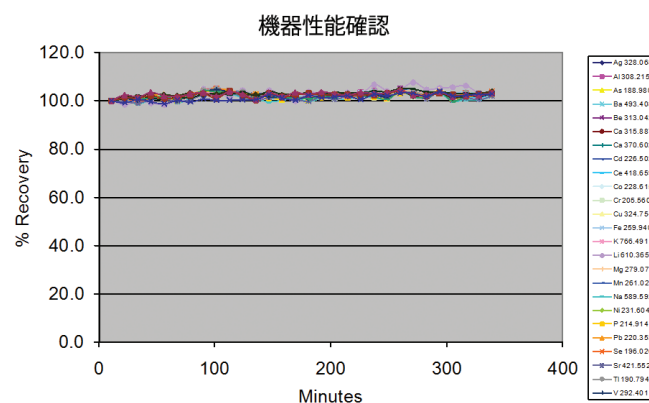


図 3. 機器性能確認 (IPC) の長期安定性は、6 時間で 2 % 未満でした。

分析スピード

US EPA プロトコルに従った分析シーケンスは、数多くの QC 溶液が規定されているため、時間がかかります。この研究では、SVS 2 サンプル導入システムの使用により、分析時間を大幅に短縮しました。1 サンプルあたりの分析時間は 68 秒でした。

表 8. NISTSRM 1643e 分析結果

水サンプル中微量元素: サンプル提供 NIST 米商務省

元素	規定 µg/L	検出	繰り返し分析	QC スパイク	添加レベル	% 回収率 LCS	繰り返し 分析の RPD %	% スパイク 回収率
Ag 328.068	1.062	1.123	1.042	0.061	0.075	105.7	7.5	79.8
Al 308.215	141.8	151.936	150.101	2.172	2	107.1	1.2	101
As 188.980	60.45	57.051	59.461	0.862	0.8	94.4	4.1	100.6
B 249.772	157.9	159.72	161.242	0.473	0.3	101.2	0.9	104.4
Ba 493.408	544.2	534.966	537.325	0.728	0.2	98.3	0.4	96.5
Be 313.042	13.98	13.843	13.867	0.212	0.2	99	0.2	99.1
Ca 315.887	32300	30995.4	30966.2	31.982	1	96	0.1	98.7
Cd 226.502	6.568	6.565	6.586	0.209	0.2	100	0.3	101.2
Co 228.615	27.06	26.775	27.176	0.227	0.2	98.9	1.5	100.1
Cr 205.560	20.4	20.271	20.423	0.423	0.4	99.4	0.7	100.7
Cu 324.754	22.76	23.729	23.126	0.334	0.3	104.3	2.6	103.4
Fe 259.940	98.1	98.036	99.205	3.076	3	99.9	1.2	99.3
K 766.491	2034	2017.45	2026.59	12.149	10	99.2	0.5	101.3
Mg 279.078	8037	7901.66	7913.59	9.792	2	98.3	0.2	94.5
Mn 257.610	38.97	39.725	39.569	0.244	0.2	101.9	0.4	102.1
Mo 203.846	121.4	119.736	120.517			98.6	0.7	
Na 589.592	20740	19061.6	19007.1	21.896	3	91.9	0.3	94.5
Ni 231.604	62.41	61.763	60.219	0.557	0.5	99	2.5	99
P 214.914		41.893	56.332	6.178	6		29.4	102.3
Pb 220.353	19.63	21.138	20.422	1.028	1	107.7	3.4	100.7
Sb 206.834	58.3	55.64	54.15			95.4	2.7	
Se 196.026	11.97	14.118	13.377	1.973	2	117.9	5.4	97.9
Si 251.611		27.676	26.563	0.193			4.1	
Sr 421.552	323.1	320.029	324.499	0.517	0.2	99	1.4	98.5
Tl 190.794	7.445	8.162	7.773	2.008	2	109.6	4.9	100
V 292.401	37.86	36.671	36.843	0.339	0.3	96.9	0.5	100.8
Zn 213.857	78.5	79.832	79.133	0.284	0.2	101.7	0.9	102.1

表 9. NISTSRM 1640a 分析結果
天然水サンプル中微量元素: サンプル提供 NIST 米商務省

元素	規定 µg/L	検出	繰り返し分析	QC スパイク	添加レベル	% 回収率 LCS	繰り返し 分析の RPD %	% スパイク 回収率
Ag 328.068	8.081	8.07	8.192	0.071	0.1	99.9	1.5	83.9
Al 308.215	53	53.305	52.266	2.012	2	100.6	2	97.9
As 188.980	8.075	6.677	8.427	0.777	0.8	82.7	23.2	96.3
B 249.772	303.1	321.542	305.727	0.596	0.3	106.1	5	91.5
Ba 493.408	151.8	151.023	147.974	0.337	0.2	99.5	2	93
Be 313.042	3.026	3.038	2.915	0.197	0.2	100.4	4.1	97
Cd 226.502	3.992	3.924	3.789	0.2	0.2	98.3	3.5	98
Co 228.615	20.24	20.064	19.738	0.216	0.2	99.1	1.6	98
Cr 205.560	40.54	39.52	38.749	0.429	0.4	97.5	2	97.4
Cu 324.754	85.75	84.949	83.357	0.378	0.3	99.1	1.9	97.7
Fe 259.940	36.8	37.472	35.993	2.938	3	101.8	4	96.7
K 766.491	579.9	573.916	563.117	10.598	10	99	1.9	100.2
Mg 279.078	1058.6	1042.15	1022.54	2.974	2	98.4	1.9	96.6
Mn 257.610	40.39	40.955	40.316	0.238	0.2	101.4	1.6	98.5
Mo 203.846	45.6	45.991	43.85	0.044		100.9	4.8	
Na 589.592	3137	2911.38	2859.63	5.829	3	92.8	1.8	97.3
Ni 231.604	25.32	24.24	24.058	0.51	0.5	95.7	0.8	97.2
P 214.914		47.423	58.729	5.933	5			117.7
Pb 220.353	12.101	13.404	13.04	1.01	1	110.8	2.8	99.7
Sb 206.834	5.105	5.71	5.237	0.004		111.9	8.6	
Se 196.026	20.13	23.159	20.121	1.912	2	115	14	94.4
Sr 421.552	126.03	127.037	124.371	0.315	0.2	100.8	2.1	94
Tl 190.794	1.619	1.839	1.846	1.977		113.6	0.4	
V 292.401	15.05	15.101	14.542	0.309	0.3	100.3	3.8	98
Zn 213.857	55.64	56.157	55.004	0.256	0.2	100.9	2.1	99.9

表 10. 認証廃水中微量元素の分析結果

サンプル提供：高純度標準、PO box41727 CharlestonSC. 29423 USA.

Cat # CWW-TM-C

元素	規定 µg/L	検出	繰り返し分析	QC スパイク	添加レベル	% 回収率 LCS	繰り返し 分析の RPD %	% スパイク 回収率
Al	0.5	0.535	0.545	2.553	2	107.0	1.9	100.9
Sb	0.15	0.137	0.141	0.136	0	91.3	2.9	n/a
As	0.15	0.143	0.146	0.914	0.8	95.3	2.1	96.4
Ba	0.5	0.48	0.492	0.673	0.2	96.0	2.5	96.5
Be	0.15	0.14	0.144	0.331	0.2	93.3	2.8	95.5
B	0.5	0.513	0.52	0.84	0.3	102.6	1.4	109.0
Cd	0.15	0.146	0.149	0.341	0.2	97.3	2.0	97.5
Cr	0.5	0.476	0.485	0.86	0.4	95.2	1.9	96.0
Co	0.5	0.478	0.487	0.668	0.2	95.6	1.9	95.0
Cu	0.5	0.494	0.502	0.789	0.3	98.8	1.6	98.3
Fe	0.5	0.486	0.495	3.374	3	97.2	1.8	96.3
Pb	0.5	0.487	0.496	1.443	1	97.4	1.8	95.6
Mn	0.5	0.49	0.492	0.674	0.2	98.0	0.4	92.0
Mo	0.5	0.469	0.481	0.471	0	93.8	2.5	n/a
Ni	0.5	0.477	0.49	0.952	0.5	95.4	2.7	95.0
Se	0.15	0.151	0.149	2.051	2	100.7	1.3	95.0
Ag	0.15	0.144	0.148	0.211	0.075	96.0	2.7	89.3
Sr	0.5	0.481	0.492	0.673	0.2	96.2	2.3	96.0
Tl	0.15	0.145	0.149	2.101	2	96.7	2.7	97.8
V	0.5	0.48	0.49	0.77	0.3	96.0	2.1	96.7
Zn	0.5	0.498	0.509	0.696	0.2	99.6	2.2	99.0

結論

Agilent SVS 2 と Agilent 720 アキシアル測光 ICP-OES により、サンプルスループットが 2 倍以上に向上しました。SVS 2 なしで 1 サンプルあたり約 210 秒² だった分析時間が、SVS 2 の使用により 1 サンプルあたり 68 秒に短縮されました。生産性が向上する一方で、分析性能も維持されました。6 時間の安定性はすべての元素で 2 % 未満で、検出下限は US EPA の定める要件を上回りました。

プラズマへのサンプル導入前に、チューブがペリスタルティックポンプチューブと接触しないため、不活性なサンプル経路によるサンプルキャリーオーバーが低減されました。

参考文献

1. D. Hoobin and E. Vanclay, Ultra-fast ICP OES determinations of soil and plant material using next generation sample introduction technology.
2. S. Bridger and M. Knowles, A complete method for environmental samples by simultaneous axially viewed ICP-OES following US EPA guidelines.

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損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2011
Published March 14, 2012
Publication number: 5990-7918JAJP



Agilent Technologies