

デュアルセルシステムとアドバンスドバルブシステム機能を搭載した ICP-QQQ による環境水の分析

Agilent 9500 ICP-QQQ によるアドバンスドヘリウムモードでの高速かつ正確な測定



著者

Satoshi Kondo
Agilent Technologies, Inc.

概要

Agilent ICP-MS は多くの環境ラボの標準装置となっており、その優れたスピード、感度、精度、および堅牢性が認められています。オートサンブラ、アドバンスドバルブシステム、自動希釈装置とのシームレスな統合が可能なことも、その普及に拍車をかけています^{1~3}。競争の激化や財務的圧力からサンプルスループットと生産性が最優先事項となっている環境ラボにとって、これらの機能は特に重要な意味を持ちます。同時に、ラボには、データ品質や使いやすさを損なうことなく、より多くのサンプルをより短時間で処理することが期待されています。これらの需要を満たすため、Agilent 9500 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) には独自のデュアルセルシステム (DCS) コリジョンリアクションセル (CRC) が搭載されています。多数のサンプルのルーチン試験では、DCS をアドバンスドヘリウムモード (AHM) で動作させることができます。AHMは、幅広い分析成分にわたって優れたデータ品質を提供する画期的なコリジョンセルモードです。

AHM では、高感度の測定値が得られます。また、衝突誘起解離 (CID) と運動エネルギー弁別 (KED) のデュアルメカニズムによって干渉イオンが効果的に除去されるため、複数のセル条件を扱う必要がなくなります。

AHM：ヘリウムを用いた干渉除去における革命

AHM は He-KED コリジョンセル技術の大きな進歩であり、低質量数および高質量数の両方の元素に合わせて動的かつリアルタイムに DCS 条件を最適化します。その結果、低質量数の元素に対する感度は約 20 倍に、また中～高質量数の元素については約 2 倍に向上します。AHM により周期表全体の干渉除去が 1 つのガスモードで実現するため、ノーガスモード、従来の He モード、および高エネルギー (HE) He モードのすべてが置き換わります。DCS を搭載した 9500 ICP-QQQ を使用すれば、セルガスの切り替えが必要ないため、ワークフローが簡略化され、サンプル測定が加速します。

図 1 に示すように、DCS には 2 段階のイオンガイド設計 (フロントおよびリアイオンガイド) と迅速なセル電圧制御が組み込まれています。これらの機能が、従来の He-KED モードより優れた AHM の性能を支えています。DCS および AHM の技術的詳細については、別のドキュメントで説明しています⁴。

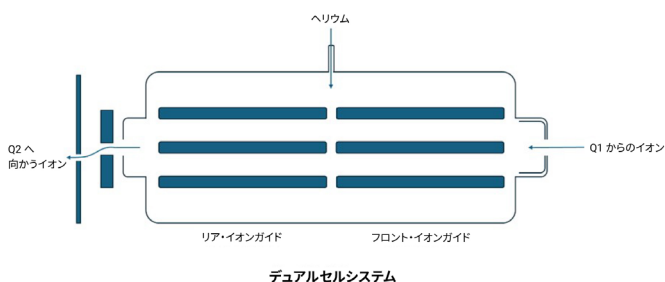


図 1. Agilent 9500 ICP-QQQ で使用される Agilent デュアルセルシステム (DCS) コリジョンリアクションセル

AVS MS：サンプルスループットを最大化、メンテナンスを最小化

9500 ICP-QQQ には、オプションの Agilent AVS MS アクセサリを装着することもできます。AVS MS はハイスループットアプリケーションに最適で、サンプル供給時間と洗浄時間を最小化して分析サイクルを大幅に加速します。AVS MS 搭載の 9500 で AHM を組み合わせて使用すれば、サンプルあたりの分析時間を短縮し、かつ環境サンプルに一般的な複雑なサンプルマトリックスへのインタフェースの曝露を低減できます。

AVS MS は、サンプル溶液と洗浄液を異なる流路に振り分ける自動マルチポートスイッチングバルブシステムです^{1, 2}。ICP-MS へのサンプルの導入はデータ取り込み時にのみ行われ、それ以外のときはクリーンなブランク溶液が噴霧されます。このアプローチにより、サンプルスループットが向上するだけでなく、装置に達するサンプル量が少なくなるため、必要なクリーニングが減り、長期安定性が高まります。

AVS MS と、1 つであらゆる元素に対応できる AHM コリジョンセルモードを組み合わせることで、ラボはサンプルスループットを高めながらメンテナンス頻度を減らし、最終的には運用コストの削減と利益の向上を果たすことができます。

今回の研究では、環境ラボで日常的に扱われるサンプルを代表する認証標準物質 (CRM) を 9500 ICP-QQQ で分析し、精度、生産性、長期安定性を評価しました。

実験方法

装置

データの取得には、標準のニッケル製コーン、MicroMist ガラス製同軸ネブライザ、超高マトリックス導入 (UHMI) を搭載した Agilent 9500 ICP-QQQ を使用しました。9500 ICP-QQQ には、オプションの Agilent AVS MS アクセサリも装着しました。

UHMI は、エアロゾル希釈により分析時に高度なマトリックス耐性を実現します。AVS MS もまた、各測定中に装置がサンプルに曝露される時間を最小化することで、大量のサンプルバッチに対するマトリックス耐性のさらなる向上に貢献します。

表 1 の網掛けされたセルの装置パラメータは、Agilent OpenLab ICP-MS ソフトウェアで AHM のみの汎用プリセットメソッドと比較的高マトリックスのサンプル用の UHMI-4 プラズマ条件を選択することにより自動的に設定されたものです。UHMI-4 の条件下では、最大 4 % の総溶解固形分 (TDS) を含むサンプルを測定できるため、500 ppm までの濃度で安定した長期的分析が可能です。イオンレンズ電圧も、感度の最適化後にソフトウェアにより自動的にロードされました。

9500 ICP-MS および AVS MS の操作条件をそれぞれ表 1 と表 2 にまとめます。

表 1. Agilent 9500 ICP-QQQ 条件

パラメータ	アドバンスド He モード (AHM)
プラズマモード	UHMI-4
RF 出力 (W)	1600
サンプリング位置 (mm)	12
ネブライザガス (L/分)	0.92
希釈ガス (L/min)	0.16
レンズチューン	オートチューン
セルガス流量 (mL/min)	14
前段エネルギー弁別 (V)	10
元素数	26 元素、5 種類の内部標準
総取り込み時間 (3 回の繰り返し分析) (S)	24.7

網掛けされたセルのパラメータは、UHMI-4 プリセットプラズマ条件を選択することにより自動的に設定されたものです。

表 2. Agilent AVS MS 条件、0.75 mL のループ容量使用

パラメータ	時間 (秒)	取り込みポンプ速度 (%)
サンプル導入	8	50
安定化	7	5
プローブの洗浄	14	5
プローブの洗浄 1	5	50
プローブの洗浄 2	11	0
ループプローブ洗浄 (オプション)	7	50
ループ洗浄 (オプション)	1	5

サンプルと標準

メソッド精度の確認には、一般的な環境サンプルを表す水、土壌、および堆積物の CRM を使用しました。これらの CRM として、NIST 1643e 天然水中の微量元素 (米国メリーランド州ゲイザースパーク)、HPS 土壌 B、および HPS 河川堆積物 A (High Purity Standards 社、米国サウスカロライナ州チャールストン) を使用しました。各 CRM は脱イオン水で 10 倍に希釈しました。土壌および堆積物の CRM については、分析成分の濃度が検量線の範囲に収まるように、50 倍に希釈したものも用意しました。

実際のラボ条件をシミュレートしてメソッド性能を評価するために、5 種類の未知の環境水サンプルも用意しました。

定量下限 (LOQ) を測定するため、1 % HNO₃ と 0.5 % HCl を含むブランクを調製しました。

標準溶液

大半の元素の標準溶液はアジレントの多元素環境標準液から調製し、水銀 (Hg) の標準溶液は 1000 ppm の単元素原液 (関東化学社、日本) から調製しました。すべての標準溶液の調製には 1 % HNO₃ と 0.5 % HCl のマトリックスを使用しました。微量元素およびミネラル成分元素の 6 点検量線の濃度範囲を図 2 に示します。

品質管理溶液

初期較正確認 (ICV)、連続較正確認 (CCV)、連続較正ブランク (CCB) などの品質管理 (QC) 溶液は、標準溶液と同じ方法で調製しました。各溶液は 1 % HNO₃ と 0.5 % HCl のマトリックスで調製し、Hg を除くすべての分析元素にはアジレントの多元素環境標準液を使用しました。水銀の QC 溶液は 1000 ppm の単元素原液 (関東化学社) から調製しました。

分析シーケンス

図 2 に示す分析シーケンスは、環境ラボで一般に扱われるマトリックスが反映されるように考案しました。その後、9500 ICP-QQQ によりこのシーケンスに従って分析を行いました。サンプルとして、水、土壌、および堆積物の CRM と、実際の環境水サンプルおよび QC サンプルを使用しました。検量線作成ではマトリックス適合を行いませんでした。また、2 時間にわたる分析シーケンス中、再検量は実行しませんでした。

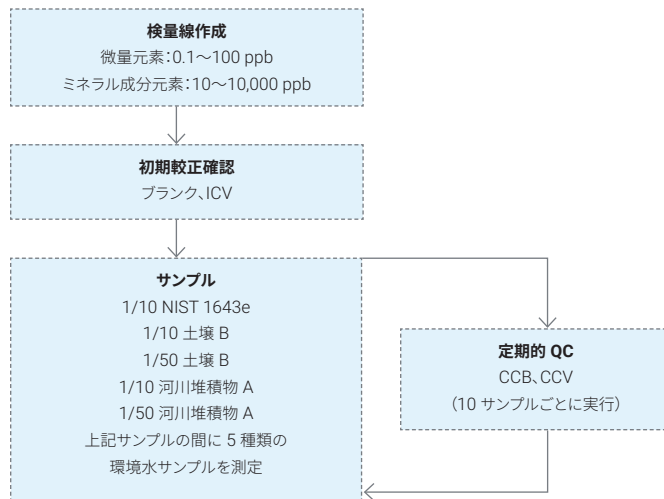


図 2. 2 時間にわたるシーケンスで分析した標準溶液、QC 溶液、およびサンプル。「サンプル」を繰り返し分析し、10 サンプルごと「定期的 QC」を自動的に挿入しました。合計 141 個の溶液を 138 分で分析し、サンプルあたりの平均分析時間は 1 分未満でした。

結果と考察

サンプルスループット

一体型 AVS MS 搭載の 9500 ICP-QQQ により、DCS で AHM を使用してすべての元素を測定しました。合計 141 個のサンプルの分析が 138 分で完了し、各サンプルにかかった測定時間は 1 分未満でした。比較のため、同様のサンプルシーケンスを Agilent シングル四重極 ICP-MS で分析したところ、サンプルあたり約 1 分 30 秒かかりました¹。すなわち、このワークフローにより、サンプルスループットはシングル四重極 ICP-MS メソッドより 1.5 倍向上しました。

検出下限

ブランクを 10 回測定し、その 10 σ にもとづいて定量下限 (LOQ) を計算しました (表 3)。LOQ は検出可能な最小限度 (DL) を表すわけではありませんが、今回のアプリケーションには十分です。DL をさらに低くするには、積分時間を長くし、高純度試薬の導入とブランクの汚染を抑制するためのよりクリーンな環境を作ることが有効です。ただし、このような改善によって分析コストが増加する可能性があります。

表 3. ブランクを 10 回測定して 10 σ にもとづいて計算した LOQ

元素	積分時間 (秒)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
9 Be	0.3	0.023
23 Na	0.1	2.2
24 Mg	0.1	0.54
27 Al	0.3	0.66
39 %	0.1	5.4
44 Ca	0.2	2.4
51 V	0.2	0.072
52 Cr	0.2	0.054
55 Mn	0.2	0.072
56 Fe	0.1	0.22
59 Co	0.2	0.004
60 Ni	0.2	0.071
63 Cu	0.2	0.017
66 Zn	0.2	0.095
75 As	0.3	0.015
78 Se	0.5	0.12
95 Mo	0.2	0.007
107 Ag	0.3	0.002
111 Cd	0.3	0.005
121 Sb	0.2	0.004
137 Ba	0.2	0.016
201 Hg	1.0	0.015
205 Tl	0.1	0.002
Pb [†]	0.1	0.008
232 Th	0.1	0.004
238 U	0.1	0.002

[†] 鉛の同位体 206+207+208 の合計として報告

水、土壌、および堆積物の CRM の分析

分析シーケンス全体にわたり、3 種類の CRM を複数回分析しました。低濃度の天然水サンプルをシミュレートするため、NIST 1643e は 10 倍に希釈して測定しました。土壌および堆積物については、10 倍および 50 倍に希釈してから測定しました。各分析元素について、平均濃度、相対標準偏差の割合 (%RSD)、および平均回収率を計算しました。その結果を表 4 に示します。どの CRM サンプルについても、すべての元素の結果が認証値とよく一致していました。ただし、河川堆積物 A の Co だけは例外で、回収率が 100 \pm 10 % の範囲外でした。10 倍希釈と 50 倍希釈のどちらのサンプルも範囲外だったことから、この CRM が汚染されていた可能性が考えられます。

長期安定性

メソッドの安定性を実証するために、9500 ICP-QQQ の DCS を AHM で動作させ、2 時間以上にわたって 141 個のサンプルと QC 溶液を連続分析しました。

図 3 から、分析を通して内部標準 (ISTD) の回収率が 80 ~ 110 % の範囲内に維持されていることがわかります。この結果は、優れた安定性を表しています。このグラフには、OpenLab ICP-MS ソフトウェアの IntelliQuant 機能により取得した、各サンプルの総マトリックス固形分 (TMS) の値も示されています。IntelliQuant は全質量スキャンを約 2 秒で実行し、サンプルの半定量プロファイルを迅速に提供します⁵。

TDS は TMS 値の 2 倍と推定されることから、シーケンス中に、TDS 含有量が 1000 ppm を超える複数のサンプルが 9500 ICP-QQQ に繰り返し導入されたこととなります。TDS がこのように高濃度であるにもかかわらず、ISTD の信号は安定した状態を保っています。この結果は、困難なマトリックス条件下における、UHMI 搭載の 9500 ICP-QQQ の優れた堅牢性を実証しています。

表 4. 3 種類の CRM に含まれる認証元素の平均測定値、平均回収率、%RSD (n=10)。空欄のセルは認証値がないことを示します。

元素	NIST 1643e (1/10) *			土壌 B (1/10) *			土壌 B (1/50) *			河川堆積物 A (1/10) *			河川堆積物 A (1/50) *		
	平均濃度 (ppb)	%RSD	平均回収率 (%)	平均濃度 (ppb)	%RSD	平均回収率 (%)	平均濃度 (ppb)	%RSD	平均回収率 (%)	平均濃度 (ppb)	%RSD	平均回収率 (%)	平均濃度 (ppb)	%RSD	平均回収率 (%)
9 Be	1.42	4.2	102	0.01	44.4		0.00	78.1		0.01	56.1		0.01	43.6	
23 Na	2010	0.9	97	10100	0.9	101	2120	1.0	106	5240	0.8		1070	1.3	
24 Mg	783	0.8	97	8170	1.0	102	1670	0.8	105	7330	0.9	105	1490	1.4	106
27 Al	15.3	5.3	108	70900	0.7	101	14900	1.1	106	25800	0.5	103	5310	1.5	106
39 %	190	2.0	93	20200	0.8	96	4290	0.7	102	15000	0.6	100	3100	1.5	103
44 Ca	3060	0.8	95	12200	0.7	98	2560	0.9	102	29500	0.6	98	6170	1.7	103
51 V	3.62	1.2	96	78.4	0.7	98	16.3	0.8	102	24.8	0.7	99	5.09	1.7	102
52 Cr	2.03	2.9	99	39.1	0.7	98	8.32	1.0	104	30300	0.6	101	6270	1.4	104
55 Mn	4.00	1.2	103	9650	0.8	96	2100	1.3	105	783	0.8	98	165	1.4	103
56 Fe	10.3	4.8	105	32000	1.2	91	6680	1.0	95	110001	1.8	92	22500	1.9	94
59 Co	2.56	1.3	95	9.75	0.5		2.12	1.2		12.3	1.2	123	2.61	1.8	130
60 Ni	5.89	2.4	94	19.0	1.0	95	3.95	1.4	9	52.7	0.9	105	10.9	2.1	109
63 Cu	2.22	1.4	98	285	0.4	95	61.6	1.0	103	96.2	1.1	96	20.6	1.6	103
66 Zn	7.94	1.3	101	6830	0.6	98	1470	1.0	105	1480	0.9	99	309	1.5	103
75 As	5.86	1.0	97	573	0.6	95	121	0.9	101	58.7	1.0	98	12.2	1.8	102
78 Se	1.18	5.8	98	0.16	16.7		0.05	27.0		2.09	5.3	104	0.44	11.9	109
95 Mo	11.8	1.0	97	0.11	5.8		0.02	13.5		0.13	4.3		0.03	9.6	
107 Ag	0.10	3.7	95	0.01	8.9		0.00	27.7		0.06	5.0		0.01	7.8	
111 Cd	0.61	1.2	93	19.9	0.9	99	4.27	1.7	107	10.0	1.1	100	2.15	2.4	107
121 Sb	5.57	1.0	95	40.4	0.7		8.20	1.0		50.0	0.3	100	10.3	1.5	103
137 Ba	51.9	0.8	95	701	0.9	100	142	0.8	101	49.6	0.6	99	10.2	1.9	102
201 Hg	0.02	31.6		0.03	14.7		0.03	20.4		0.03	22.3		0.03	27.1	
205 Tl	0.72	0.9	96	0.05	4.1		0.01	7.9		0.99	1.0	99	0.21	2.8	103
Pb†	1.83	0.6	93	5980	0.6	100	1240	0.7	103	708	0.3	101	144	1.4	103
232 Th	0.00	63.0		10.2	1.0	102	2.04	0.5	102	2.00	1.0	100	0.40	2.1	101
238 U	0.00	42.0		25.3	0.8	101	5.08	0.7	102	1.02	1.3	102	0.20	3.0	102

† 鉛の同位体 206+207+208 の合計として報告

* 1/10 : 1/10 希釈溶液の濃度、1/50 : 1/50 希釈溶液の濃度

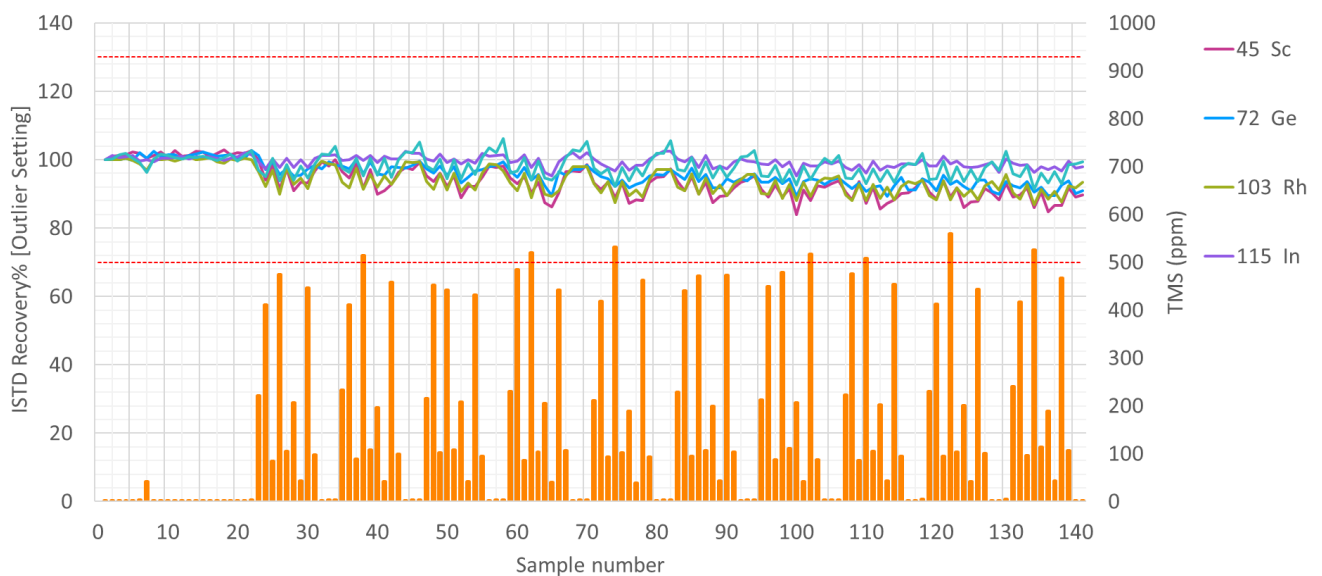


図 3. TMS 含有量の高いサンプルも含めた全サンプルの、検量プランクで正規化した内部標準の回収率。138 分間におよぶ分析中、内部標準が許容範囲外になることはありませんでした。

結論

今回の研究では、Agilent 9500 ICP-QQQ のデュアルセルシステム (DCS) をアドバンスドヘリウムモード (AHM) で動作させ、また一体型 AVS MS を装着することで、ルーチン環境分析に適した卓越した性能が実現されました。

実際の環境水サンプルを含む 140 個以上のサンプルの分析が 140 分未満で完了しました。その際、標準溶液のマトリックス適合や再検量は必要ありませんでした。9500 ICP-QQQ のワークフローでは、サンプルスルーがシングル四重極 ICP-MS メソッドの 1.5 倍になり、全体的な生産性が大幅に向上しました。

水、土壌、および堆積物の CRM を複数回測定してメソッドの精度を確認しました。各サンプルの分析時間は 1 分未満でした。また、回収率が 100 ± 10 % の範囲内であったことから、このメソッドが精度を保ちながらハイスルーthrough分析に対応できることが明らかになりました。さらに、長期安定性試験の結果から、UHMI および AVS MS を搭載した 9500 ICP-QQQ の、高 TDS サンプルの分析における堅牢な性能が確認されました。2 時間を超える分析シーケンスの間、内部標準の測定値が許容範囲外になることはありませんでした。

以上より、高速分析、効果的な干渉除去、および長時間にわたる高マトリックスサンプルの分析における堅牢で安定した性能が確認されました。要求の厳しい環境分析ワークフローにとっては、そのすべてがきわめて重要な性能基準です。

競争の激化を背景に、環境ラボはデータ品質を損なうことなく生産性を高める必要に迫られています。9500 ICP-QQQ を Agilent OpenLab ICP-MS ソフトウェアから制御し、単一のセルガスモードで使用することが、このようなラボの有力な解決策となります。AHM により分析ワークフローが効率化され、装置に必要なメンテナンスが減ります。また、堅牢で再現性の高い結果が得られ、全体的な運用効率が高まります。

参考文献

1. Maximizing productivity for high matrix sample analysis using Agilent 7900 ICP-MS with ISIS 3 Discrete Sampling system, Agilent publication, [5991-5208EN](#)
2. Simple Reliable Analysis of High matrix Samples according to US EPA 6020A ICP-MS, Agilent publication, [5990-5514EN](#)
3. Zou, A.; Yamanaka, M. Agilent ICP-MS と自動希釈システムによる廃水の分析, Agilent publication, [5994-7113JAJP](#)
4. デュアルセルシステム (DCS) とアドバンスドヘリウムモード (AHM) , Agilent publication, [5994-8985JAJP](#)
5. Agilent ICP-MS IntelliQuant Software, Agilent publication, [5994-1677EN](#)

このアプリケーションで使用された製品

アジレント製品

製品タイプ	説明	部品番号
サンプル導入系	9500 ICP-MS 用石英製サンプル導入系	M5150-67107
	9500 ICP-MS 用 MicroMist ネブライザ	M5150-67024
インタフェース	9500 ICP-MS 用 ICP-MS サンプルコーン、Ni 製チップと Cu 製ベースで構成	M5150-67000
	u-レンズ搭載の 9500 ICP-MS 用ニッケル製スキマコーン	M5150-67005
	引出オメガレンズアセンブリ、u-レンズ、ステンレス製ベース	M5150-67022
チューブキット	Easy-fit ペリスタルティックポンプチューブ、PVC 製、白/白、内径 1.02 mm、サンプル用	5005-0020
	Easy-fit ペリスタルティックポンプチューブ、PVC 製、青/オレンジ、内径 0.25 mm、内部標準用	5005-0021
	Easy-fit ペリスタルティックポンプチューブ、ページュ熱可塑性、黄/青、内径 1.52 mm、ドレイン用	5005-0022
	ADS 2/AVS MS 用サンプルループ、0.75 mL、内径 1.00 mm	5005-0422
	9500 ICP-MS 用 AVS MS 構成済みチューブキット	M5171-67001
ボトルキット	希釈液/キャリア用 6 L ボトルキット、内容：6 L ボトル、GL45 StaySafe キャップ、フィッティング、ベントバルブ	5005-0435
	ICP-MS 用希釈液用 2 L PFA 製ボトルキット、内容：2 L PFA 製 ボトル、GL45 StaySafe キャップ、フィッティング、ベントバルブ	5005-0436
	廃液容器キット。10 L 廃液ボトル、S60 StaySafe キャップ、フィッティング、酸蒸気フィルタ付属	5005-0437
標準試薬	初期較正確認用標準溶液	5183-4682
	環境標準溶液	5183-4688

www.agilent.com/chem/9500icpqqq

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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。

DE-013882

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2026
Printed in Japan, June 01, 2026
5994-9125JAJP