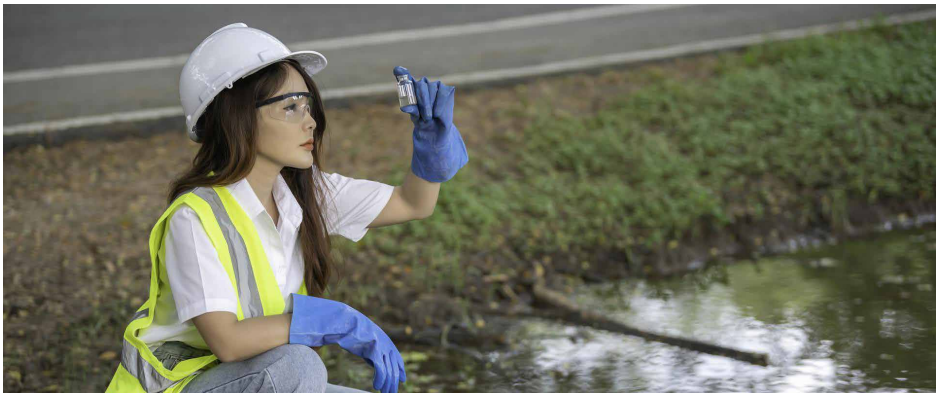
アプリケーションノート

環境分析

# ICP-MS 単一メソッドによる 低～高マトリックス環境サンプルの自動分析

## Agilent 7850 ICP-MS と Advanced Dilution System による 水、堆積物、土壌の効率的な多元素分析




**著者**

Rentaro Yamashita

Agilent Technologies, Inc.


## はじめに

Agilent Advanced Dilution System 2 (ADS 2) は Agilent ICP-MS 用の新しい 2 シリンジ自動希釈装置で、標準液とサンプルを最大 400 倍まで自動希釈できます。アジレントは検量線作成、サンプル希釈、検量線範囲外のサンプルの再測定の自動化によって、元素分析の効率を向上させ 1 サンプルあたりのコストを削減するために ADS 2 を開発しました [1]。

ICP-MS は、低い検出下限、幅広いダイナミックレンジ、ハイスループット、多元素測定を実現し、多様なマトリックスを含むサンプル中の複数の元素を定量する環境ラボで広く使用されています。環境分析試験施設は、環境モニタリング、規制に準拠したコンプライアンス試験、生態系への元素汚染物質が与える影響の調査において重要な役割を担っています。中規模から大規模のコントラクトラボでは、飲料水、表流水、土壌、堆積物、流出物、農産物、化学物質の流出など、1 日に数百サンプルを分析することがあります。こういった大量かつ多様なサンプルを管理するため、ラボマネージャはワークフローの効率と生産性の向上、スタッフの負担軽減を可能にする新たな方法を絶えず探し求めています。

多くのラボでは通常、メソッド作成や定量分析の前に未知のサンプルをスクリーニングします。しかし、ADS 2 と統合した Agilent ICP-MS なら、指定した希釈リストに基づく希釈と再希釈を組み合わせることにより、プレスクリーニングせずに幅広い種類のサンプルを処理でき、これによりサンプルスループットが大幅に向上します。

Agilent 7850 ICP-MS は総溶解固形分（TDS）含有量が高いサンプルも含めた環境サンプルの正確な測定に最適です [2,3]。7850 ICP-MS には、ルーチン分析を行うラボに役立つ次の機能があります。

- **堅牢性に優れたプラズマイオン源：**最適化されたプラズマ（低い $CeO^+/Ce^+$ 比）が多様な種類のサンプルを容易に処理し、データの精度の高さを確保し、良好な長期安定性をもたらし、メンテナンスの必要性を抑えます。
- **10 桁の直線ダイナミックレンジ：**広い分析範囲により、メソッド設定が容易です。主要成分と微量成分を 1 回の分析で測定できるため、検量線範囲外の値による再分析を低減できます。
- **オクタポールリアクションシステム（ORS[4]）ヘリウム（He）コリジョンモード：**He コリジョンモードは、一般的なスペクトル干渉を運動エネルギー弁別（KED）で制御する際に使用されます。これによりデータ精度が高まります。
- **超高マトリックス導入（UHMI）技術：**UHMI は 7850 ICP-MS が持つ優れたプラズマのロバスト性をさらに向上させます。これにより TDS がパーセントレベルで含まれるサンプルを 7850 ICP-MS で処理できるようになります。
- **Agilent ICP-MS MassHunter：**この高機能なソフトウェアには、プリセットメソッドおよびレポートテンプレートなど、分析のワークフローのあらゆる側面を容易にする使いやすい機能が備わっています。

7850 ICP-MS と ADS 2 で構成される完全一体型システムでは、自動化によるラボの生産性をさらに向上するため、次の 3 つの重要な時間短縮機能を自動的に実行できます。

- **自動検量線作成：**単一の原液からすべての検量線を自動作成できるため、標準液の調製に要する時間が大幅に低減します。
- **指定されたリストに基づく希釈：**測定前にサンプルを自動希釈することで、高濃度のマトリックスを含むサンプルの前処理に要する時間を短縮します。オンライン自動希釈は手作業を減らすだけでなく、サンプル前処理中にヒューマンエラーや汚染が生じるリスクを低減します。
- **再希釈：**濃度が検量線範囲を超えた場合や内標準（ISTD）の元素が増減を示す場合に、ただちにサンプルの自動希釈と再測定を行います。この ADS 2 の機能により、検量線範囲外のサンプルに対する分析後の再分析や手作業での希釈が回避されるため、生産性がさらに向上し、分析者はより生産性の高い作業に集中することができます。

本アプリケーションノートでは、Agilent 7850 ICP-MS に ADS 2 と Agilent SPS 4 オートサンプラを組み合わせて使用し、単一のメソッドでさまざまな環境サンプル中の 26 種類の主要元素、微量元素、極微量元素を測定しています。飲料水、廃水、河川堆積物、土壌、人工海水の分析全体を通じ、ADS 2 を組み合わせた 7850 ICP-MS の希釈精度と長期安定性を評価しました。

## 実験方法

### 装置構成

ADS 2 および SPS 4 オートサンプラを組み合わせた 7850 ICP-MS（図 1）は、ICP-MS MassHunter ソフトウェア（バージョン 5.3）でコントロールしました。ADS 2 は 2 シリンジモジュール希釈システムで、ICP-MS 用のアドバンスドバルブシステム（AVS MS）* を搭載しています。このシステムは設置、操作、メンテナンス、トラブルシューティングが容易です。こういった利点から、手作業や分析者の分析時間に対する要求を減らすことで、ランニングコストの低減やサンプルスループットの向上をもたらします。



* AVS MS の旧名称は ISIS 3

**図 1.** Agilent ADS 2 自動希釈装置および Agilent SPS 4 オートサンプラを組み合わせた Agilent 7850 ICP-MS

この 7850 ICP-MS には、MicroMist ガラス製同軸ネブライザ、温度コントロール付き石英製スプレーチャンバ、および内径 2.5 mm のインジェクタ付き石英製トーチからなるサンプル導入系が標準装備されています。ニッケルめっき銅製サンプリングコーンを、ニッケル製スキマコーンとともに使用しました。

表 1 に示すように、ノーガス（Be 用）、He（24 元素用）、高エネルギーの He（Se 用の HEHe モード）の 3 種類のガスモードで ORS[4] を作動させました。一部のサンプルの TDS 含有量は不明であるため、UHMI-4 をプラズマ設定として選択しました。表 1 はプラズマおよび装置のパラメータを示しています。色のついた行は自動定義された UHMI 設定を示しています。イオンレンズの電圧は、感度を最大化するため自動的に最適化されました。

**表 1.** Agilent 7850 ICP-MS のパラメータ

| パラメータ | No Gas | He | HEHe |
|---|---|---|---|
| プラズマモード | UHMI-4 | | |
| RF Power（W） | 1600 | | |
| サンプリング位置（mm） | 10 | | |
| ネブライザガス（L/分） | 0.83 | | |
| 希釈ガス（L/min） | 0.15 | | |
| レンズチューン | オートチューン | | |
| セルガス流量（mL/min） | 0 | 5 | 10 |
| エネルギーディスクリミネーション（V） | 5 | 5 | 7 |

色のついたパラメータは UHMI で自動定義されています。HEHe モードはセレン（Se）用です。

ADS 2 は 400 倍までの自動希釈を行えるため、マルチレベルの検量線の調製および高マトリックスサンプルの自動希釈（希釈リストに基づく希釈）に適しています。ADS 2 は指定された希釈リストに基づく希釈だけではなく、一部の元素濃度がユーザー定義の濃度（例えば、検量線最大濃度）を超えた場合に、サンプルの自動希釈と再測定（再希釈）を行う場合にも使用できます。

図 2 が示すように、再希釈機能は QC ソフトウェアタブで「Out of Calibration Curve Concentration Range（検量線濃度範囲外）」に対して「Dilute and Re-Run（希釈と再測定）」を選択することで設定できます。Dilute and Re-Run（希釈と再分析）は内標準の「ISTD Recovery（ISTD 回収率）」シグナルにも適用できます。

| | Method | | | |
|---|---|---|---|---|
| Outlier | Minimum Value | Maximum Value | Reference | Error Action |
| Calibration Curve Fit R | 0.995 | | | Ignore and Continue |
| Relative Standard Error % | | 90 | | Abort |
| Relative Error % | | 90 | | Abort |
| ISTD Recovery % [ compared with CalBlk ] | 75 | 125 | | Dilute and Re-Run |
| Spike Recovery % [ compared with SpikeRef ] | | | Spike Ref | Ignore and Continue |
| QC Sample Conc Stability % [ use 'QC1' Sample ] | 90 | 110 | QC1 | Recalibrate and Continue |
| QC Sample Conc Stability % [ use 'QC2' Sample ] | 85 | 115 | QC2 | Ignore and Continue |
| QC Sample Conc Stability % [ use 'QC3' Sample ] | | | QC3 | Ignore and Continue |
| QC Sample Conc Stability % [ use 'QC4' Sample ] | | | QC4 | Ignore and Continue |
| QC Sample Conc Stability % [ use 'QC5' Sample ] | | | QC5 | Ignore and Continue |
| Count RSD % | | 5 | > = 10000 cps | Ignore and Continue |
| Blank Conc Level % [ use 'BlkVrfy' Sample ] | | 100 | BlkVrfy | Run Blank and Continue |
| Out of Calibration Curve Concentration Range % | | 125 | | Dilute and Re-Run |

**図 2.** Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェア（バージョン 5.3）の QC タブで、ISTD Recovery（ISTD 回収率）と Out of Calibration Curve Concentration Range %（検量線濃度範囲外 %）の両方またはいずれかで外れ値の結果が示された場合の操作を示しています。

ADS 2 および SPS 4 のハードウェアのセットアップの詳細は表 2 に、ADS 2 サンプル導入パラメータは表 3 に示します。

**表 2.** Agilent ADS 2 および Agilent SPS 4 オートサンプラの設定

| パラメータ | 詳細 |
|---|---|
| サンプルループ | 1.5 mL |
| キャリアシリンジ | 5 mL、ガラス |
| 希釈液シリンジ | 10 mL、石英 |
| 分析あたりの測定時間 | 150 秒（希釈なし）、175 ～ 190 秒（希釈あり） |
| プローブ | 内径 1.0 mm、長さ 100 cm（チューブ） |
| ペリポンプチューブ | サンプル：灰色/灰色。排液：紫/白。 |

**表 3.** Agilent ADS 2 サンプル導入パラメータ

| | 時間（秒） | ポンプスピード（%） | バイアル | バルブ |
|---|---|---|---|---|
| サンプル導入 | 10 | 50 | サンプル | ロード |
| 安定化 | 8 | 5 | 洗浄ポート | 注入 |
| プローブの洗浄（サンプル/標準） | 15 | 5 | 洗浄ポート | 注入 |
| プローブの洗浄 1 | 5 | 50 | 洗浄ポート | 注入 |
| プローブの洗浄 2 | 20 | 0 | 洗浄ポート | 注入 |
| 洗浄 3 | 1 | 0 | ホーム | 注入 |
| オプションのループプローブ洗浄 | 10 | 50 | 洗浄ポート | ロード |
| オプションのループ洗浄 | 1 | 5 | 洗浄ポート | 注入 |
| オプションのループプローブ洗浄（希釈） | 10 | 50 | 洗浄ポート | ロード |

プローブの洗浄 1：「プローブの洗浄（サンプル/標準）」中の洗浄液の汚染を、ポンプスピードを上げて洗浄を短時間にすることで回避します。プローブの洗浄 2：新鮮な洗浄液が洗浄ポートに溜まる時間を取り、オプションのループ洗浄プロセスのための準備を整えます。プローブの洗浄 3 は、プローブを「ホーム」位置に設定することで、洗浄液の消費を抑えます。

## サンプルおよび溶液

すべての溶液（キャリア、希釈液、洗浄液、内部標準、標準液）を 1 % 硝酸（$HNO_3$）および 0.5 % 塩酸（HCl）で調製しました。溶液中の Ag、Sb、Hg などの元素の安定性を確実にするために、HCl を添加しました。

標準溶液、スパイク、品質管理（QC）標準は、Agilent 環境キャリブレーション標準液（p/n 5183-4688）から調製しました。また、単元素標準液は、Al、Mn、Zn、Hg、Pb（関東化学株式会社、日本）* で使用しました。検量線は単一の混合標準原液から作成しました。ADS 2 を使用して、400 倍、200 倍、100 倍、50 倍、20 倍、10 倍、5 倍、2 倍、1 倍（無希釈）で、これを自動希釈しました。各元素の検量線範囲を表 4 に示します。

**表 4.** 検量線の濃度範囲

| 元素 | 検量線範囲（µg/L） |
|---|---|
| Na、Mg、Al、K、Ca、Fe | 25 ～ 10,000 |
| Mn、Zn、Pb | 2.5 ～ 1,000 |
| Hg | 0.005 ～ 2 |
| Be、V、Cr、Co、Ni、Cu、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Th、U | 0.25 ～ 100 |

飲料水、廃水、河川堆積物、土壌の認証標準物質（CRM）、人工海水の詳細を表 5 に示します。

**表 5.** 本アプリケーションノートで分析した環境サンプルのリスト

| 名称 | タイプ | サプライヤ |
|---|---|---|
| NIST 1643f 水中微量元素（1643f） | 飲料水 | NIST、メリーランド州ゲイザースバーグ |
| 認証廃水 - 微量金属溶液 H（CWW-TM-H） | 廃水 | High-Purity Standards、チャールストン、サウスカロライナ州、米国 |
| 河川堆積物 溶液 B（RS-B） | 河川堆積物 | High-Purity Standards、チャールストン、サウスカロライナ州、米国 |
| 土壌溶液 B（Soil-B） | 土壌 | High-Purity Standards、チャールストン、サウスカロライナ州、米国 |
| マリンアート SF-1 | 人工海水 | 大阪薬研株式会社、日本 |

初期校正ベリフィケーション（ICV）標準液および連続較正ベリフィケーション（CCV）標準液、初期較正ブランク（ICB）溶液および連続較正ブランク（CCB）溶液は分析中の QC チェックに使用しました。ICV 標準液および CCV 標準液は、ADS 2 を用いて標準原液を 2 倍に希釈して調製しました。

ISTD 溶液は Agilent 内部標準混合液（p/n 5183-4681）から調製しました。単元素標準液* は Ge（SPEX CertiPrep、メアチェン、ニュージャージー州、米国）および Ir（Thermo Fisher Scientific、ウォルサム、マサチューセッツ州、米国）を使用しました。1 ppm の $^{6}$Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Ir からなる ISTD 溶液はオンラインで自動的に追加しました。サンプル希釈を最小限にするためにナローボアチューブを使用しました。その結果、ISTD 原液は約 15 倍に希釈されました。

## 分析のワークフロー

希釈精度試験と長期安定性試験は、図 3 の分析のワークフローが示すように、別々に実施しました。



* アジレントの単元素標準液も使用可能

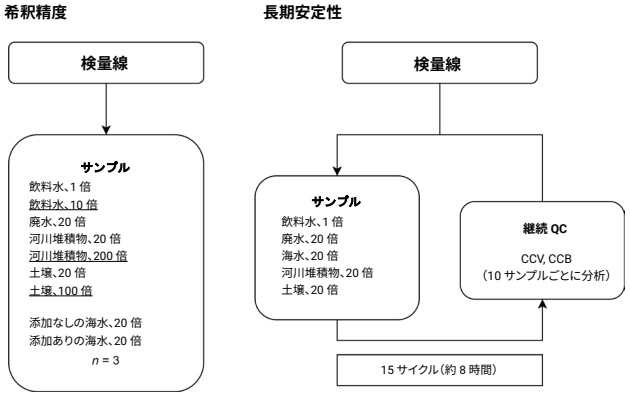



**図 3.** サンプル希釈係数を示す分析シーケンス。希釈精度試験のため、下線で示すサンプルは Agilent ADS 2 での自動再希釈の後に Agilent 7850 ICP-MS でも測定しました。

希釈精度を評価するため、飲料水用 CRM サンプルは希釈せずに測定し、高マトリックス CRM サンプルは指定した希釈リストに基づく自動希釈（20 倍）後に測定しました。測定結果を認証値と比較しました。単元素の濃度が検量線範囲を超えると、ADS 2 は自動再希釈後にサンプルの再分析を自動的に行います。希釈精度をさらに評価するため、人工海水サンプルを添加し、標準添加回収率を評価しました。

長期安定性試験では、同じ希釈係数とサンプルを使用しました。ただし、再希釈と人工海水サンプルの添加は実施しませんでした。CCV 溶液および CCB 溶液の測定は、8 時間の分析にわたって 10 サンプルごとに行いました。

## 結果と考察

### 装置検出下限および自動検量線作成

26 元素の装置検出下限（IDL）は、検量ブランクを 7 回繰り返し測定した標準偏差を 3 倍して計算しました（表 6）。

自動作成の検量線は、無希釈（1 倍）～ 400 倍希釈での広いダイナミックレンジにおいて優れた直線性を示しました。すべての検量線の直線性は 0.9995 を上回りました。低質量数から高質量数の代表的な検量線（Be、V、Cd、Tl）を図 4 の左右それぞれの図に示します。低いレベルの標準液で優れた直線性が得られたことから、ADS 2 が最大 400 倍まで標準液を正確に希釈できることが示されました。

**表 6.** 分析成分、セルガスモード、内標準、IDL

| 分析成分 | モード | ISTD | IDL（µg/L） |
|---|---|---|---|
| 9 Be | No Gas | 6 Li | 0.001 |
| 23 Na | He | 45 Sc | 1.8 |
| 24 Mg | He | 45 Sc | 0.041 |
| 27 Al | He | 45 Sc | 0.055 |
| 39 K | He | 45 Sc | 3.0 |
| 44 Ca | He | 45 Sc | 4.9 |
| 51 V | He | 72 Ge | 0.001 |
| 52 Cr | He | 72 Ge | 0.008 |
| 55 Mn | He | 72 Ge | 0.019 |
| 56 Fe | He | 72 Ge | 0.050 |
| 59 Co | He | 72 Ge | 0.002 |
| 60 Ni | He | 72 Ge | 0.009 |
| 63 Cu | He | 72 Ge | 0.012 |
| 66 Zn | He | 72 Ge | 0.016 |
| 75 As | He | 72 Ge | 0.020 |
| 78 Se | HEHe | 72 Ge | 0.040 |
| 95 Mo | He | 115 In | 0.001 |
| 107 Ag | He | 115 In | 0.001 |
| 111 Cd | He | 115 In | 0.001 |
| 121 Sb | He | 115 In | 0.002 |
| 137 Ba | He | 115 In | 0.019 |
| 201 Hg | He | 193 Ir | 0.003 |
| 205 Tl | He | 193 Ir | 0.0003 |
| Pb* | He | 193 Ir | 0.0010 |
| 232 Th | He | 193 Ir | 0.0001 |
| 238 U | He | 193 Ir | 0.0001 |

* Pb データは同位体（206、207、208）の合計に基づいています。

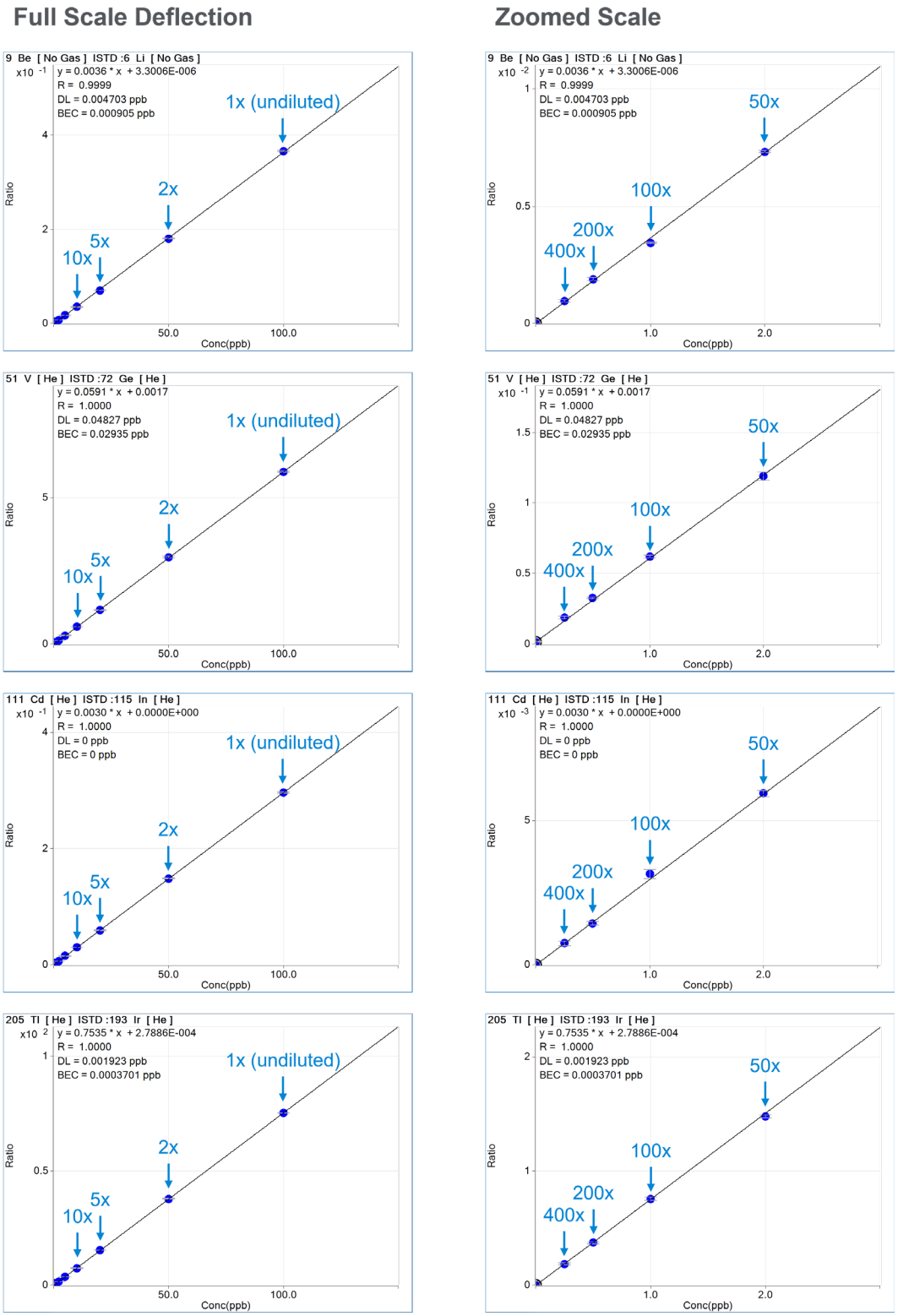



**図 4.** Be、V、Cd、Tl の検量線。左：Agilent ADS 2 による 400 倍～無希釈での全検量線範囲。右：Agilent ADS 2 による 50 倍～ 400 倍自動希釈の低濃度標準液のみ

## 再希釈による CRM の正確な分析

飲料水、廃水、河川堆積物、土壌の CRM はシーケンス中にそれぞれ 3 回分析し、平均濃度と回収率は成分ごとに算出しました（表 7）。認証されていない元素は「該当なし」とし、回収率は算出していません。一部の元素（飲料水中の Na、Ca、Mo、Ba、河川堆積物中の Al、Ca、Cr、Fe、Ba、土壌中の Al、K、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Ba、Pb）濃度は、初回に検量線範囲を超えて測定されました。したがって、これらのマトリックス中のこれらの元素について、網掛けのセルのデータは ADS 2 による再希釈後に取得したものです。

表 7 が示すように、すべての認証元素の回収率は 100 ± 10 % 以内であり、大半の元素は回収率 100 ± 5 % 以内の結果を示しました。この結果から、7850 ICP-MS と ADS 2 は、単一のメソッド（必要な場合に自動再希釈を行うことを含む）で、多様な種類の環境サンプルを定量化できることが実証されました。

**表 7.** CRM の認証元素の測定濃度と回収率（n = 3）。濃度の単位は µg/L。色のついたセルのデータは Agilent ADS 2 による自動再希釈後に Agilent 7850 ICP-MS を使用して取得

| 元素 | 飲料水（1643f） | | | | 廃水（CWW-TM-H） | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 希釈係数 | 認証値 | 平均濃度 | 回収率（%） | 希釈係数 | 認証値 | 平均濃度 | 回収率（%） |
| 9 Be | 1 | 13.53 | 13.9 | 102 | 20 | 20 | 19.2 | 96 |
| 23 Na | 10 | 18640 | 19500 | 105 | 20 | NA | 608 | - |
| 24 Mg | 1 | 7380 | 7410 | 100 | 20 | NA | < DL | |
| 27 Al | 1 | 132.5 | 137 | 104 | 20 | 100 | 104 | 104 |
| 39 K | 1 | 1913.3 | 1980 | 103 | 20 | NA | 268 | - |
| 44 Ca | 10 | 29140 | 30600 | 105 | 20 | NA | 253 | - |
| 51 V | 1 | 35.71 | 35.9 | 100 | 20 | 500 | 508 | 102 |
| 52 Cr | 1 | 18.32 | 18.4 | 100 | 20 | 500 | 522 | 104 |
| 55 Mn | 1 | 36.77 | 37.3 | 102 | 20 | 100 | 98.8 | 99 |
| 56 Fe | 1 | 92.51 | 96.7 | 105 | 20 | 250 | 266 | 107 |
| 59 Co | 1 | 25.05 | 25.0 | 100 | 20 | 500 | 529 | 107 |
| 60 Ni | 1 | 59.2 | 58.4 | 99 | 20 | 500 | 534 | 107 |
| 63 Cu | 1 | 21.44 | 20.7 | 96 | 20 | 500 | 536 | 107 |
| 66 Zn | 1 | 73.7 | 75.0 | 102 | 20 | 500 | 522 | 104 |
| 75 As | 1 | 56.85 | 57.1 | 100 | 20 | 100 | 105 | 105 |
| 78 Se | 1 | 11.583 | 11.7 | 101 | 20 | 50 | 49.6 | 99 |
| 95 Mo | 10 | 114.2 | 116 | 102 | 20 | 100 | 104 | 104 |
| 107 Ag | 1 | 0.9606 | 0.929 | 97 | 20 | 20 | 20.9 | 104 |
| 111 Cd | 1 | 5.83 | 5.80 | 100 | 20 | 100 | 102 | 102 |
| 121 Sb | 1 | 54.9 | 54.8 | 100 | 20 | 200 | 201 | 100 |
| 137 Ba | 10 | 513.1 | 512 | 100 | 20 | 100 | 100 | 100 |
| 201 Hg | 1 | NA | 0.021 | - | 20 | NA | 0.175 | - |
| 205 Tl | 1 | 6.823 | 6.95 | 102 | 20 | 250 | 238 | 95 |
| Pb* | 1 | 18.303 | 18.7 | 102 | 20 | 500 | 485 | 97 |
| 232 Th | 1 | NA | 0.007 | - | 20 | NA | 0.048 | - |
| 238 U | 1 | NA | 0.006 | - | 20 | NA | < DL | - |

* Pb データは同位体（206、207、208）の合計に基づいています。

**表 7 の続き。** CRM の認証元素の測定濃度と回収率（n = 3）。濃度の単位は µg/L。色のついたセルのデータは Agilent ADS 2 による自動再希釈後に Agilent 7850 ICP-MS を使用して取得

| 元素 | 河川堆積物（RS-B） | | | | 土壌（Soil-B） | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 希釈係数 | 認証値 | 平均濃度 | 回収率（%） | 希釈係数 | 認証値 | 平均濃度 | 回収率（%） |
| 9 Be | 20 | NA | 0.025 | - | 20 | NA | < DL | - |
| 23 Na | 20 | 50000 | 50300 | 101 | 20 | 100000 | 100000 | 100 |
| 24 Mg | 20 | 120000 | 119000 | 99 | 20 | 80000 | 79400 | 99 |
| 27 Al | 200 | 600000 | 589000 | 98 | 100 | 700000 | 680000 | 97 |
| 39 K | 20 | 200000 | 197000 | 98 | 100 | 210000 | 204000 | 97 |
| 44 Ca | 200 | 300000 | 303000 | 101 | 20 | 125000 | 121000 | 97 |
| 51 V | 20 | 1000 | 959 | 96 | 20 | 800 | 772 | 97 |
| 52 Cr | 200 | 15000 | 14800 | 98 | 20 | 400 | 389 | 97 |
| 55 Mn | 20 | 6000 | 5800 | 97 | 100 | 100000 | 97600 | 98 |
| 56 Fe | 200 | 400000 | 409000 | 102 | 100 | 350000 | 351000 | 100 |
| 59 Co | 20 | 150 | 151 | 100 | 20 | 100 | 104 | 104 |
| 60 Ni | 20 | 500 | 478 | 96 | 20 | 200 | 205 | 102 |
| 63 Cu | 20 | 1000 | 944 | 94 | 100 | 3000 | 3000 | 100 |
| 66 Zn | 20 | 5000 | 4720 | 94 | 100 | 70000 | 69500 | 99 |
| 75 As | 20 | 200 | 191 | 96 | 100 | 6000 | 5810 | 97 |
| 78 Se | 20 | 10 | 10.7 | 107 | 20 | NA | 1.61 | - |
| 95 Mo | 20 | NA | 0.83 | - | 20 | NA | 1.03 | - |
| 107 Ag | 20 | NA | 0.19 | - | 20 | NA | 0.077 | - |
| 111 Cd | 20 | 30 | 28.7 | 96 | 20 | 200 | 196 | 98 |
| 121 Sb | 20 | 40 | 40.1 | 100 | 20 | 400 | 387 | 97 |
| 137 Ba | 200 | 4000 | 3790 | 95 | 100 | 7000 | 6710 | 96 |
| 201 Hg | 20 | NA | 0.200 | - | 20 | NA | < DL | - |
| 205 Tl | 20 | 10 | 9.34 | 93 | 20 | NA | 0.318 | - |
| Pb* | 20 | 2000 | 1890 | 94 | 100 | 60000 | 57500 | 96 |
| 232 Th | 20 | 100 | 95.1 | 95 | 20 | 100 | 95.6 | 96 |
| 238 U | 20 | 30 | 28.9 | 96 | 20 | 250 | 239 | 95 |

* Pb データは同位体（206、207、208）の合計に基づいています。

## 海水サンプルの添加回収試験

人工海水サンプル中の微量元素のマトリックススパイクの結果を表 8 に示します。添加濃度は Ba（20 µg/L）と Hg（1 µg/L）を除きほとんどの元素で標準液（表 4）の 1/10 となりました。元の海水サンプル中の主要元素（Na、Mg、K、Ca）濃度は、添加濃度よりも非常に高かったため、これらの元素に関して回収率は報告していません。

海水サンプル中のすべての微量元素の回収率は添加濃度の 100 ± 10 % 以内でした。このことから、7850 ICP-MS 定量メソッドの精度が実証されました。

**表 8.** 人工海水中の微量元素の添加回収率（n = 3）

| 元素 | 希釈係数 | 添加濃度（µg/L） | 回収率（%） |
|---|---|---|---|
| 9 Be | 20 | 10 | 94 |
| 27 Al | 20 | 1000 | 95 |
| 51 V | 20 | 10 | 97 |
| 52 Cr | 20 | 10 | 102 |
| 55 Mn | 20 | 100 | 97 |
| 56 Fe | 20 | 1000 | 97 |
| 59 Co | 20 | 10 | 96 |
| 60 Ni | 20 | 10 | 94 |
| 63 Cu | 20 | 10 | 95 |
| 66 Zn | 20 | 100 | 93 |
| 75 As | 20 | 10 | 93 |
| 78 Se | 20 | 10 | 101 |
| 95 Mo | 20 | 10 | 95 |
| 107 Ag | 20 | 10 | 93 |
| 111 Cd | 20 | 10 | 98 |
| 121 Sb | 20 | 10 | 91 |
| 137 Ba | 20 | 20 | 93 |
| 201 Hg | 20 | 1 | 99 |
| 205 Tl | 20 | 10 | 92 |
| Pb* | 20 | 100 | 96 |
| 232 Th | 20 | 10 | 96 |
| 238 U | 20 | 10 | 97 |

* Pb データは同位体（206、207、208）の合計に基づいています。

## 長期安定性（CCV および ISTD の回収率）

ICV 溶液および CCV 溶液の全成分の回収率は、分析シーケンスの 10 サンプルごとに自動測定しました。CCV はほぼ 8 時間にわたって 15 回測定しました。図 5 が示すように、CCV 回収率はすべて濃度期待値の 100 ± 10 % 以内に収まりました。

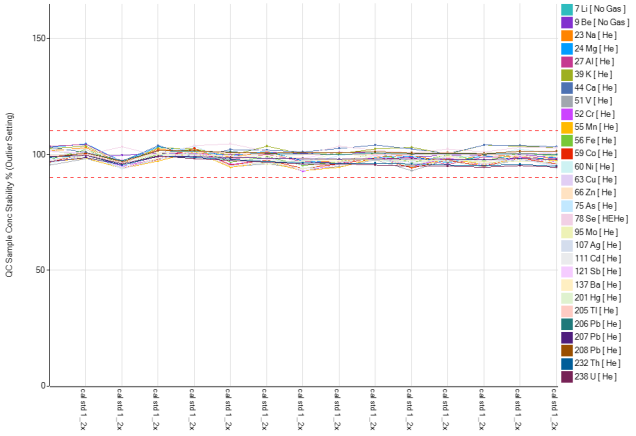



**図 5.** 8 時間のシーケンスの CCV 回収率。2 倍に希釈した標準液を CCV として使用。赤い点線は ±10 % の管理限界値

また、ISTD 回収率はすべてのサンプルおよび標準液に対して 9 時間にわたって測定し、再チューニングや再検量は不要でした。図 6 が示すように、分析全体での ISTD 回収率はすべて ±25 % 以内であり、メソッドの堅牢性と安定性が実証されました。

優れた安定性を示すこの結果から、高マトリックスサンプルなどの環境サンプル中の多元素のルーチン分析で、ADS 2 を組み合わせた 7850 ICP-MS の適合性が感度を低下させずに示されました。

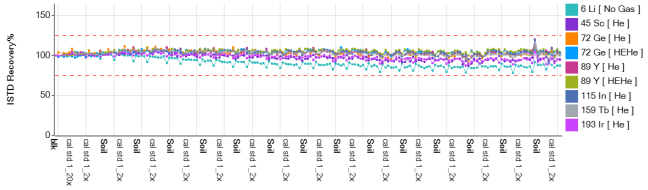



**図 6.** 140 サンプルの ISTD 安定性。ISTD の回収率はすべてのサンプルについて検量ブランクで正規化。赤い点線は ±25 % の管理限界値

## 結論

Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) を組み合わせた Agilent 7850 ICP-MS により、手間がかかる手作業を自動化することで、水、堆積物、土壌の分析を簡素化できました。完全統合型の自動希釈システムを、単一のメソッドを用いて、高マトリックスサンプルを含むサンプルの長いシーケンスを分析するために使用しました。

7850 ICP-MS の UHMI 技術により、このような高マトリックスサンプル分析時のマトリックス効果とドリフトの最小化に必要な、堅牢なプラズマ条件が得られました。He コリジョンセルモードは、一般的なマトリックス由来の多原子イオン干渉すべてを低減するのに有効であり、複雑なサンプルマトリックスの範囲全体で正確な結果をもたらしました。ADS 2 は次のような点から ICP-MS ワークフローの効率を向上させました。

- 標準液原液およびサンプルの自動希釈
- 単一の標準原液を用いて装置の自動検量線作成を実施。ただし、さらに広範な検量線範囲を必要とする場合は、2 つ以上の標準原液を使用可能
- 指定した希釈リストに基づくサンプルの自動希釈。一般的に、高濃度のマトリックスを含むサンプルは多くの場合、測定前に希釈されるが、本機能により手作業での希釈を省くことが可能
- 元素が検量線範囲を超えた場合に、サンプルの再希釈を実施。これにより、分析後の再分析や繰り返しのサンプルバッチ測定の必要性を低減

ADS 2 を組み合わせた 7850 ICP-MS はサンプル分析時間の短縮と 1 サンプルあたりのコスト削減を実現し、手間がかかる手作業を不要にすることで定量結果の品質を向上させます。

## 参考文献


1. Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) – Technical overview, Agilent publication, 5994-7211EN
2. Yamanaka, K., Wilbur, S., Maximizing Productivity for High Matrix Sample Analysis using the Agilent 7900 ICP-MS with ISIS 3 Discrete Sampling System, Agilent publication, 5991-5208EN
3. Kubota, T., ICP-MS とディスクリートサンプリングによる土壌のルーチン分析, Agilent publication, 5994-2933JAJP


## 関連情報

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

Riles, P., ICP-MS と Advanced Dilution System による高マトリックスサンプル分析の生産性向上, Agilent publication, 5994-7232JAJP

## 消耗品リスト

| 製品タイプ | アジレント部品番号 | 説明 |
|---|---|---|
| AVS MS/ADS 2 用サンプルループ | 5005-0425 | 1.50 mL 内径 1.00 mm 1 個 |
| ボトルキット | 5005-0435 | 希釈液/キャリア 6 L ボトルキット。6 L ボトル、GL45 StaySafe キャップ、フィッティング、ベントバルブ付属 |
| | 5005-0436 | ICP-MS 用希釈液 2 L PFA ボトルキット。2 L PFA ボトル、GL45 StaySafe キャップ、フィッティング、ベントバルブ付属 |
| | 5005-0437 | 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 |
| AVS MS チューブキット | G8411-68202 | AVS MS 構成済みキット |
| ADS 2 チューブキット | 5005-0106 | ADS 2 チューブキット、バルブ C セットアップ、2 個 |
| | 5005-0107 | ADS 2 チューブキット、バルブ C - AVS MS ポンプ、1 個 |
| | 5005-0182 | ADS 2 チューブキット、バルブ C - AVS MS バルブ、1 個 |
| | 5005-0102 | ADS 2 チューブキット、バルブ B セットアップ、4 個 |
| | 5005-0103 | ADS 2 チューブキット、バルブ A – バルブ C、1 個 |
| | 5005-0105 | ADS 2 チューブキット、キャリア/希釈液、2 個 |
| | G8457-68004 | ADS 2 チューブキット、バルブ A - AVS MS バルブ、1 個 |


ホームページ

**www.agilent.com/chem/jp**

カストマコンタクトセンタ

**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。



DE57832086

アジレント・テクノロジー株式会社


© Agilent Technologies, Inc. 2024


Printed in Japan, March 19, 2024
5994-7114JAJP