

革新的なセルを用いた ICP-MS による土壌 および堆積物の信頼性の高い高速分析

Agilent 9500 ICP-QQQ とデュアルセルシステムによる
ハイスループットと低い検出下限の実現



著者

Tetsuo Kubota
Agilent Technologies, Inc.

概要

ICP-MS は初めて商品化されて以来、その優れた感度と多元素測定機能により、土壌および堆積物中の微量元素の定量に適した分析法として、特に環境モニタリングや規制コンプライアンスを支えてきました。こういった重要な環境分析アプリケーションに向けたラボの ICP-MS への移行を支援するため、米国環境保護庁 (EPA) は 2007 年に初めて性能にもとづく試験メソッド 6020 を公開し、2014 年にはそれをメソッド 6020B として改訂しました¹。メソッド 6020B は現在も、ICP-MS によるヒ素 (As)、カドミウム (Cd)、水銀 (Hg)、セレン (Se)、鉛 (Pb) など、土壌および水性廃棄物中の幅広い元素の定量分析に世界中で使用されています。

従来、サンプル分析に関するメソッド 6020B の要件を満たすため、コリジョンリアクションセル (CRC) を搭載したシングル四重極 ICP-MS (SQ ICP-MS) が用いられてきました。一般に、ラボでは、干渉のない分析成分や低質量数の成分にはノーガスモード、多原子イオン干渉の影響を受ける成分にはヘリウム (He) コリジョンモード、二価イオン (M^{2+}) の干渉を補正する場合はハーフマスモードなど、干渉を抑制するために複数の取り込み手法を組み合わせ使用しています。このマルチモードアプローチによって、長年にわたりメソッド 6020B の性能および品質管理 (QC) 基準を満たしてきました。

このたび、デュアルセルシステム (DCS) セルを搭載した Agilent 9500 トリプル四重極 ICP-MS により、業界初となる 2 つの革新的セルガスモードであるアドバンスドヘリウムモード (AHM) とエアセルモードが導入されました^{2, 3}。これらのモードにより干渉除去アプローチが簡略化され、分析性能が高まり、分析が加速します。

- AHM
 - 低質量数の分析成分に対する感度が大幅に向上します。同時に、全質量範囲にわたる堅牢な干渉除去が可能です。
 - 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 モードの代わりとして機能し、複数のモードを扱う必要がなくなります。
- エアセルモード
 - 大気中の酸素 (O₂) をリアクションセルガスとして使用し、一部の分析成分の検出下限 (DL) を向上します。
 - He コリジョンモードでは解決が難しい M²⁺ などの干渉イオンを効果的に排除します。
 - O₂ ガスポンペが不要になるため、運用コストが削減され、シンプルなワークフローが実現します。

今回の研究では、ハイスループットの環境試験ラボで日常的に分析されているサンプルタイプを代表する一連の環境認証標準物質 (CRM) を選択しました。これらのラボでは、競争力を維持するために運営のあらゆる面で生産性が優先されていることから、サンプルスループットを最大化するように 9500 ICP-QQQ の構成と分析メソッドを最適化しました。また、このメソッドの性能を、メソッド 6020B で規定されている基準に従って評価しました。

実験方法

装置

すべての測定には、標準コンポーネントとして超高マトリックス導入 (UHMI)、ニッケル (Ni) 製インタフェースコーン、およびアジレント独自の DCS セルを搭載した Agilent 9500 ICP-QQQ を使用しました。9500 および DCS の設計特性と機能については、ほかのドキュメントで説明しています^{2, 3}。

生産性を高めるため、9500 にはオプションの Agilent アドバンスドバルブシステム (AVS MS) も装着しました。AVS MS は Agilent SPS 4 および SPS 6 オートサンブラとのシームレスな統合が可能で、高速ピストンポンプによってサンプルを供給します。これにより、多くの環境試験ラボが求める高いサンプルスループットを実現できます。UHMI は、エアロゾル希釈により 9500 の高いマトリックス耐性を確保します。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、高マトリックスサンプルの大量のサンプルバッチに対する堅牢性をさらに強化します。

メソッドパラメータ (元素、主要同位体、積分時間、内部標準などの推奨リストなど) は、Agilent OpenLab ICP-MS ソフトウェアで「EPA 6020B」プリセットメソッドからロードしました。これにより、分析者は新しいバッチメソッドをすばやく作成できます。表 1 に示すすべてのプラズマパラメータは、UHMI-4 を選択することにより自動的にロードされました。

表 1. Agilent 9500 ICP-QQQ パラメータ

	アドバンスド He モード (AHM)	エアセルモード
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)	0.94	
希釈ガス (L/min)	0.16	
引き出し 1 (V)	-11.2	
引き出し 2 (V)	-300	
オメガバイアス	-200	
オメガレンズ	-5.0	
セルガス流量 (mL/min)	14	0.4
前段エネルギー弁別 (V)	10	-1

表 2. Agilent AVS MS パラメータ

	時間 (秒)	速度 (%)
サンプル導入	11	50
安定化	18	5
ブロー洗浄	15	5
洗浄 1	6	80
洗浄 2	35	5
ループブロー洗浄 (オプション)	10	50
ループ洗浄 (オプション)	1	50
サンプル消費量抑制オプション	3	-
サンプル間の分析時間	122	-

試薬

高純度 (EL グレード) の 1 % 硝酸 (HNO₃) および 0.5 % 塩酸 (HCl) を含む溶液を関東化学社 (日本) から入手し、ブランク溶液、希釈液、および洗浄液として使用しました。多くの元素の標準溶液、スパイク、および連続較正確認 (CCV) 溶液はアジレントの多元素環境標準液から調製し、初期較正確認 (ICV) 溶液はアジレントの混合多元素 ICV 標準液から調製しました。Li、Al、Mn、Zn、Sr、および Hg の標準溶液は、1000 ppm の単元素原液 (関東化学社) を使用して調製しました。Sc、Ge、Rh、In、Tb、および Lu を含む混合内部標準 (ISTD) は、1000 ppm の単元素原液 (関東化学社) から調製しました。

標準溶液の調製とサンプル前処理

すべての標準溶液とサンプルは、1 % HNO₃ と 0.5 % HCl の酸マトリックスで調製しました。ICP-MS 分析においてアンチモン (Sb) や水銀 (Hg) などの元素の安定性を確保するため、HCl をサンプルに添加しました。添加した塩化物マトリックスから形成される Cl 系の干渉イオンは、9500 ICP-QQQ を AHM コリジョンセルモードで使用することで除去されます。

検量ブランクを含む 6 点検量線は、図 1 に示す濃度範囲で作成しました。図中の「ミネラル成分元素」は Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、および Zn を指します。

分析中の QC には、ICV 標準液と CCV 標準液を使用しました。

CRM として、水中微量元素 (NIST 1643f)、河川堆積物 A、河川堆積物 B、土壌 A、および土壌 B (高純度標準物質) を使用しました。これらの CRM はすべて分解済み溶液として供給されました。NIST 1643f は希釈せずに導入し、その他の CRM は 1 % HNO₃ と 0.5 % HCl の酸マトリックスで 10 倍に希釈しました。1 ppm の Sc、Ge、Rh、In、Tb、および Lu を含む ISTD 溶液は、AVS MS バルブの専用の第 7 ポートからオンラインで自動添加しました。ISTD 溶液の流量はサンプル流量の約 1/15 とし、そのために内径の小さいポンプチューブを使用しました。

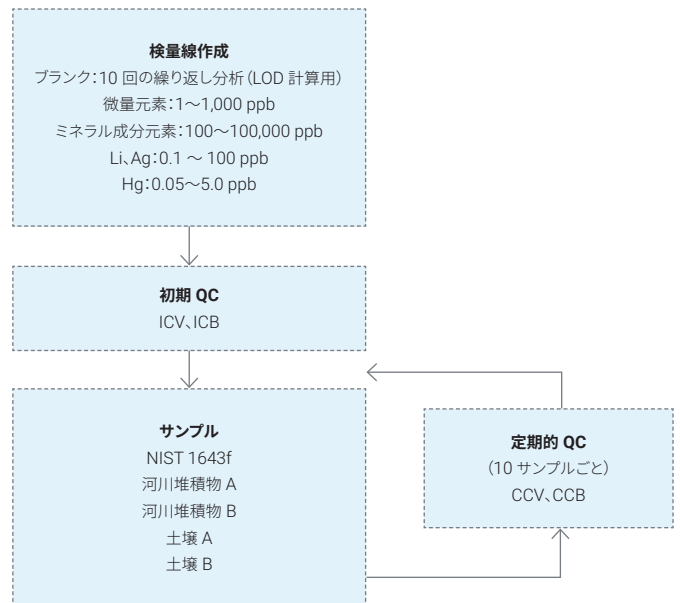


図 1. 較正、QC 溶液、サンプルの分析シーケンス。
サンプルを Agilent 9500 ICP-QQQ で繰り返し分析し、10 サンプルごとに定期的 QC を自動的に挿入しました。

結果と考察

検出下限 (LOD)

28 元素を 9500 ICP-QQQ の AHM で測定しました。また、選択した一部の元素 (K、Ca、V、As、Se) はエアセルモードでも測定しました。これらの分析に使用した取り込みパラメータを表 1 に示します。検出下限 (LOD) は、試薬ブランク溶液を 10 回測定し、その標準偏差を 3 倍して求めました (表 3)。

9500 ICP-QQQ の DCS を AHM で動作させることで、従来ノーガスモードで分析していた Li や Be などの低質量数の元素に対して低い LOD を達成できました。また、Se については、従来の He モードより積分時間が短い (3 秒から 1 秒に短縮) にも関わらず約 1 桁低い LOD が得られました。

9500 ICP-QQQ の DCS をエアセルモードで動作させることで、K のバックグラウンドが抑制され、AHM 使用時には 0.97 µg/L だった LOD が 0.029 µg/L に向上しました。エアセルモードでは、O₂ との高い反応性を示す V、As、Se などの元素に対して酸素を用いたマスシフト反応 (As⁺ → AsO⁺ など) を利用します。これにより、従来の He モードよりも感度が向上し、バックグラウンドが低減します。DCS の M²⁺ 除去機能 (⁴⁴Ca⁺ に干渉する ⁸⁸Sr²⁺ を除去) を実証するため、Ca はエアセルモードで測定しました。

微量成分の LOD はほとんどが低 ng/L (ppt) の範囲でした。このことから、9500 ICP-QQQ が、複雑な環境サンプルの微量分析に適した優れた感度を備えていることが確認されました。

表 3. 分析元素の積分時間と LOD

元素	DCS のセルモード	積分時間 (s)	LOD (µg/L)
7 Li	AHM	0.3	0.0013
9 Be	AHM	0.3	0.0006
23 Na	AHM	0.1	0.096
24 Mg	AHM	0.1	0.020
27 Al	AHM	0.3	0.024
39 K	AHM	0.1	0.970
39 -> 39 K	エア	0.1	0.029
44 Ca	AHM	0.1	0.260
44 -> 60 Ca	エア	0.1	0.410
51 V	AHM	0.3	0.0014
51 -> 67 V	エア	0.3	0.0004
52 Cr	AHM	0.3	0.0035
55 Mn	AHM	0.1	0.0051
56 Fe	AHM	0.1	0.011
59 Co	AHM	0.3	0.0003
60 Ni	AHM	0.3	0.0025
63 Cu	AHM	0.3	0.0040
66 Zn	AHM	0.1	0.0044
75 As	AHM	1	0.0006
75 -> 91 As	エア	1	0.0004
78 Se	AHM	1	0.0057
78 -> 94 Se	エア	1	0.0068
88 Sr	AHM	0.3	0.0028
95 Mo	AHM	0.3	0.0009
107 Ag	AHM	0.3	0.0002
111 Cd	AHM	0.3	0.0003
121 Sb	AHM	0.3	0.0049
137 Ba	AHM	0.3	0.0004
201 Hg	AHM	1	0.0001
205 Tl	AHM	0.3	0.00004
Pb*	AHM	0.3	0.0005
232 Th	AHM	0.3	0.00004
238 U	AHM	0.3	0.00002

*鉛の同位体 206+207+208 の合計として報告

ICV

メソッド 6020B では、ICV に対する管理値として、実際の値の ±10 % が推奨されています。すべての分析元素の測定値はこれらの管理値内でした (表 4)。ICV 溶液には 1000 µg/L の Sr が含まれていたことから、Sr²⁺ による Ca への干渉が生じ、AHM での回収率が高くなりました。一方、エアセルモードで O₂ によるマスシフト反応を使用したところ、Sr²⁺ 干渉イオンが効果的に除去され、回収率は 93.9 % に改善しました。

長期安定性

9500 ICP-QQQ の堅牢性を実証するために、約 8 時間にわたって 180 個のサンプルと 38 個の QC サンプルを分析しました。

図 2 に、8 時間にわたる全分析シーケンスでの、未処理の ISTD レスポンスを検量ブランクで正規化した回収率を示します。すべてのサンプルが > 70 % 試験に合格し、ドリフトは最小限でした。この回収率データから、9500 のマトリックス耐性に優れた堅牢なプラズマにより 8 時間にわたってマトリックスの堆積が最小限に抑えられたことが確認されました。また、ISTD のプロットも、質量およびイオン化ポテンシャルの範囲をカバーする元素について ISTD 信号が一貫しており、9500 が信号の抑制を適切にコントロールすることを示しています。以上の結果から、UHMI を搭載した 9500 ICP-QQQ の長期堅牢性と高いマトリックス耐性が実証されました。

表 4. ICV の回収率

元素	DCS のセルモード	ICV		
		濃度測定値 (µg/L)	実際の濃度 (µg/L)	回収率 (%)
7 Li	AHM	9.84	10	98
9 Be	AHM	102	100	102
23 Na	AHM	10000	10000	100
24 Mg	AHM	9900	10000	99
27 Al	AHM	9520	10000	95
39 %	AHM	10200	10000	102
39 -> 39 K	エア	10100	10000	101
44 Ca	AHM	12600	10000	126
44 -> 60 Ca	エア	9390	10000	94
51 V	AHM	96.7	100	97
51 -> 67 V	エア	98.7	100	99
52 Cr	AHM	97.8	100	98
55 Mn	AHM	9570	10000	96
56 Fe	AHM	9940	10000	99
59 Co	AHM	99.5	100	100
60 Ni	AHM	99.6	100	100
63 Cu	AHM	103	100	103
66 Zn	AHM	9830	10000	98
75 As	AHM	98.0	100	98
75 -> 91 As	エア	98.0	100	98
78 Se	AHM	98.7	100	99
78 -> 94 Se	エア	99.2	100	99
88 Sr	AHM	988	1000	99
95 Mo	AHM	93.7	100	94
107 Ag	AHM	99.4	100	99
111 Cd	AHM	99.7	100	100
121 Sb	AHM	96.4	100	96
137 Ba	AHM	99.1	100	99
201 Hg	AHM	0.524	0.5	105
205 Tl	AHM	106	100	106
*Pb	AHM	104	100	104
232 Th	AHM	99.4	100	99
238 U	AHM	101	100	101

*鉛の同位体 206+207+208 の合計として報告

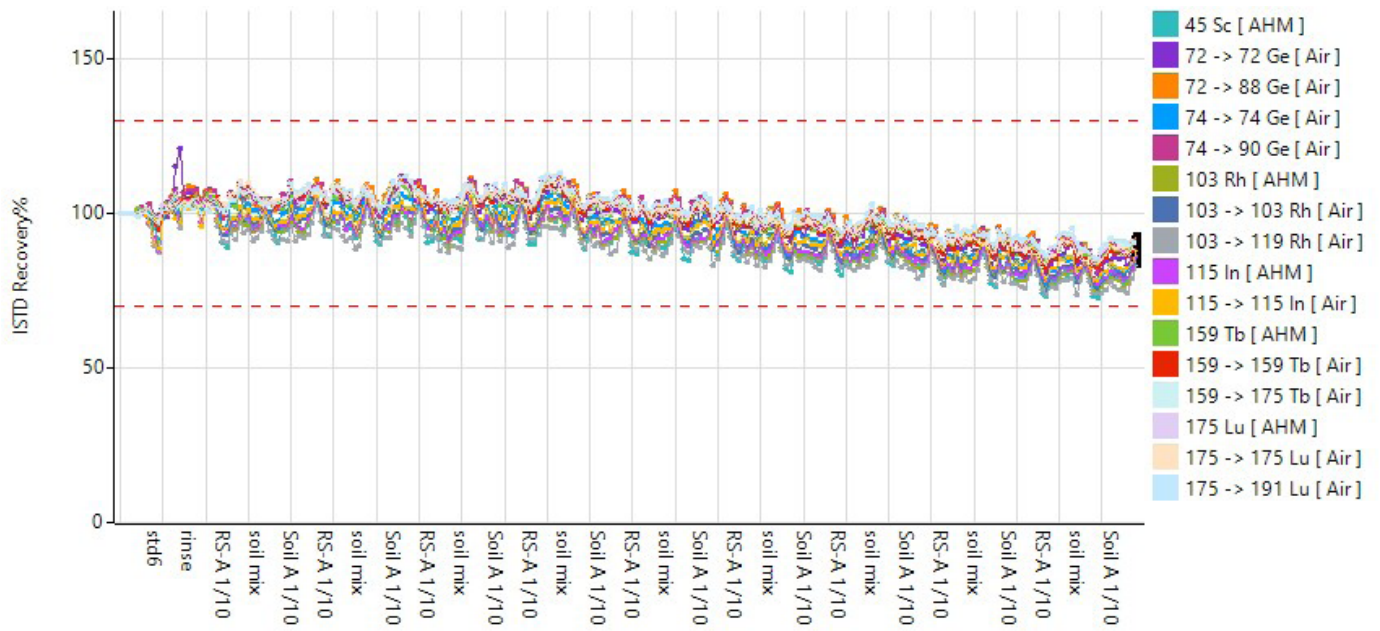


図 2. Agilent 9500 ICP-QQQ を使用した約 8 時間にわたるサンプル 180 個の ISTD の安定性。ISTD の回収率はすべてのサンプルについて検量blankで正規化しました。スペースが限られているため、すべてのサンプル名は表示されていません。

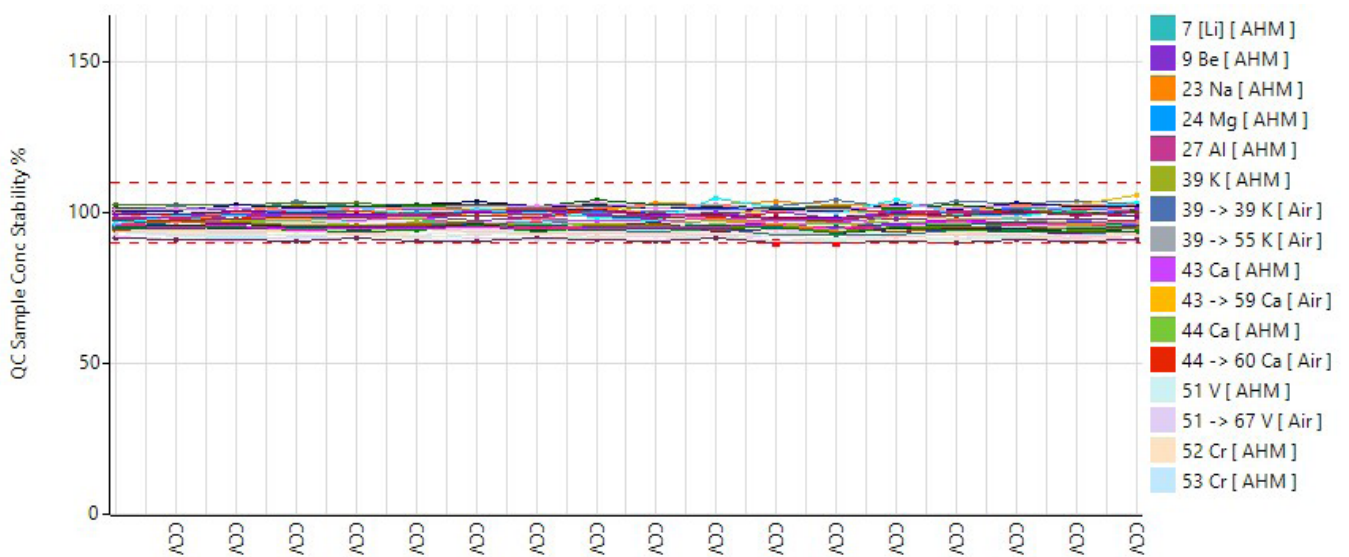


図 3. Agilent 9500 ICP-MS で測定した 18 回の CCV における安定性

CRM の高精度分析

分析シーケンス中に、5種類の CRM それぞれを 18 回ずつ分析し、各分析元素の平均濃度と回収率を計算しました (表 5)。数百 mg/L (ppm) の主要元素と 10 µg/L (ppb) 程度の低濃度の微量元素を含む認証元素のほとんどが ±10 % の範囲内で回収されました。すべての標準物質中のすべての分析元素に認証値があるわけではないため、表 5 の空欄のセルは認証値が存在しないことを示します。河川堆積物 A 中の Co につ

いて、スパイク回収率試験では良好な回収率が得られました (スパイク濃度 20 µg/L に対して 94.6% の回収率)。この結果にもとづくと、この CRM が汚染されていた可能性が考えられます。

表 5. CRM の認証値に対する回収率 (濃度単位 µg/L)

n=18 元素	DCS のセルモード	NIST 1643f			HPS 河川堆積物 A		
		平均濃度 (µg/L)	期待濃度 (µg/L)	回収率 (%)	平均濃度 (µg/L)	期待濃度 (µg/L)	回収率 (%)
7 Li	AHM	15.4 ± 0.178	16.6	93	0.267 ± 0.172	-	-
9 Be	AHM	12.9 ± 0.159	14	94	0.346 ± 0.235	-	-
23 Na	AHM	18900 ± 198	18830	100	51500 ± 753	50000	103
24 Mg	AHM	7320 ± 70.9	7454	98	70600 ± 881	70000	101
27 Al	AHM	121 ± 16.5	134	90	257000 ± 2700	250000	103
39 %	AHM	1840 ± 12.9	1933	95	143000 ± 1100	150000	96
39 -> 39 K	エア	2000 ± 25.0	1933	104	151000 ± 2770	150000	101
44 Ca	AHM	29200 ± 219	29430	99	282000 ± 3030	300000	94
44 -> 60 Ca	エア	29100 ± 473	29430	99	311000 ± 6680	300000	104
51 V	AHM	33.7 ± 0.274	36	93	232 ± 2.04	250	93
51 -> 67 V	エア	33.7 ± 0.435	36	93	226 ± 3.86	250	90
52 Cr	AHM	17.4 ± 1.41	19	94	286000 ± 2440	300000	95
55 Mn	AHM	34.3 ± 1.70	37	92	7440 ± 72.7	8000	93
56 Fe	AHM	80.3 ± 12.6	93	86	1180000 ± 10900	1200000	98
59 Co	AHM	24.0 ± 0.259	25	95	118 ± 1.61	100	118
60 Ni	AHM	55.5 ± 0.667	60	93	497 ± 7.97	500	99
63 Cu	AHM	20.7 ± 0.336	22	95	964 ± 14.9	1000	96
66 Zn	AHM	70.3 ± 1.22	74	94	14100 ± 135	15000	94
75 As	AHM	52.8 ± 0.417	57	92	536 ± 6.80	600	89
75 -> 91 As	エア	53.5 ± 0.625	57	93	543 ± 6.28	600	91
78 Se	AHM	10.8 ± 0.146	12	92	18.3 ± 0.568	20	92
78 -> 94 Se	エア	10.9 ± 0.182	12	93	18.3 ± 1.37	20	92
88 Sr	AHM	304 ± 1.94	314	97	2.77 ± 1.65	-	-
95 Mo	AHM	104 ± 0.532	115	90	1.87 ± 0.707	-	-
107 Ag	AHM	0.913 ± 0.062	1.0	94	0.668 ± 0.448	-	-
111 Cd	AHM	5.42 ± 0.081	6.0	92	95.0 ± 1.37	100	91
121 Sb	AHM	50.0 ± 0.475	55	90	448 ± 4.17	0	-
137 Ba	AHM	477 ± 3.14	518	92	457 ± 4.27	500	91
201 Hg	AHM	0.004 ± 0.001	-	-	0.0371 ± 0.0094	-	-
205 Tl	AHM	6.71 ± 0.079	-	-	9.51 ± 0.0720	10	95
*Pb	AHM	18.6 ± 0.327	18	101	6950 ± 39.5	7000	99
232 Th	AHM	0.006 ± 0.006	-	-	18.6 ± 0.113	20	93
238 U	AHM	0.010 ± 0.008	-	-	9.50 ± 0.0972	10	95

* 鉛の同位体 206+207+208 の合計として報告

表 5 の続き。CRM の認証値に対する回収率（濃度単位 $\mu\text{g/L}$ ）

n=18	DCS のセル モード	HPS 河川堆積物 B			HPS 土壌 A			HPS 土壌 B		
		平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	期待濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	期待濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	期待濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
7 Li	AHM	1.11 ± 0.196	-	-	0.608 ± 0.135	-	-	0.617 ± 0.146	-	-
9 Be	AHM	0.270 ± 0.172	-	-	0.304 ± 0.188	-	-	0.256 ± 0.161	-	-
23 Na	AHM	50600 ± 510	5000	101	70500 ± 658	70000	101	100000 ± 855	100000	100
24 Mg	AHM	121000 ± 737	12000	101	70900 ± 508	70000	101	81200 ± 506	80000	101
27 Al	AHM	633000 ± 3610	60000	105	526000 ± 3360	500000	105	731000 ± 4720	700000	104
39 %	AHM	189000 ± 1170	20000	94	186000 ± 1670	200000	93	195000 ± 2010	210000	93
39 -> 39 K	エア	199000 ± 3360	20000	100	202000 ± 1810	200000	101	207000 ± 2370	210000	99
44 Ca	AHM	286000 ± 2730	30000	95	336000 ± 1750	350000	96	115000 ± 471	125000	92
44 -> 60 Ca	エア	298000 ± 5070	30000	99	353000 ± 8550	350000	101	128000 ± 3110	125000	103
51 V	AHM	997 ± 6.85	100	100	91.9 ± 0.710	100	92	726 ± 5.37	800	91
51 -> 67 V	エア	966 ± 15.3	100	100	91.6 ± 1.06	100	92	720 ± 11.2	800	90
52 Cr	AHM	13800 ± 170	1500	92	1.04 ± 0.814	-	-	364 ± 6.78	400	91
55 Mn	AHM	5470 ± 55.0	600	91	103 ± 42.3	100	103	90100 ± 661	100000	90
56 Fe	AHM	373000 ± 2960	40000	93	187000 ± 1540	200000	93	326000 ± 2990	350000	93
59 Co	AHM	141 ± 2.22	15	94	2.54 ± 0.149	-	-	95.5 ± 1.35	100	95
60 Ni	AHM	480 ± 7.65	50	96	273 ± 3.17	300	91	180 ± 2.98	200	90
63 Cu	AHM	925 ± 15.4	100	92	284 ± 4.34	300	94	2840 ± 31.8	3000	94
66 Zn	AHM	4530 ± 77.2	500	91	962 ± 38.3	1000	96	63800 ± 662	70000	91
75 As	AHM	196 ± 2.56	20	98	182 ± 2.28	200	91	5300 ± 75.2	6000	88
75 -> 91 As	エア	194 ± 1.64	20	98	184 ± 1.42	200	92	5420 ± 57.7	6000	90
78 Se	AHM	10.1 ± 0.418	1.0	101	9.18 ± 0.355	10	92	1.49 ± 0.166	-	-
78 -> 94 Se	エア	9.50 ± 0.583	1.0	95	9.06 ± 0.557	10	91	1.50 ± 0.300	-	-
88 Sr	AHM	3.30 ± 0.117	-	-	3.37 ± 0.0832	-	-	1.35 ± 0.0555	-	-
95 Mo	AHM	4.10 ± 0.158	-	-	0.379 ± 0.100	-	-	1.10 ± 0.105	-	-
107 Ag	AHM	0.300 ± 0.115	-	-	0.551 ± 0.225	-	-	0.266 ± 0.156	-	-
111 Cd	AHM	28.4 ± 0.323	3.0	91	3.17 ± 0.0855	3	96	191 ± 2.61	200	92
121 Sb	AHM	36.7 ± 0.377	4.0	92	29.5 ± 0.209	30	98	362 ± 3.02	400	91
137 Ba	AHM	3690 ± 27.8	400	92	4630 ± 37.2	5000	93	6440 ± 52.1	7000	92
201 Hg	AHM	0.033 ± 0.008	-	-	0.0280 ± 0.00870	-	-	0.0470 ± 0.0148	-	-
205 Tl	AHM	9.50 ± 0.103	1.0	95	0.0640 ± 0.0204	-	-	0.491 ± 0.0432	-	-
*Pb	AHM	1930 ± 14.9	200	97	389 ± 3.65	400	97	58600 ± 269	60000	98
232 Th	AHM	92.8 ± 0.636	10	93	94.0 ± 0.666	100	94	95.3 ± 0.543	100	95
238 U	AHM	27.7 ± 0.231	3.0	92	9.43 ± 0.124	10	94	235 ± 3.33	250	94

* 鉛の同位体 206+207+208 の合計として報告

マトリックススパイクの回収率

10 倍希釈の土壌 A に対するマトリックススパイク (MS)、マトリックススパイク複製 (MSD)、および相対差異率 (RPD) の結果を表 6 に示します。土壌 A に含まれる Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Ba はスパイク量 100 µg/L より高濃度であるため、これらの元素についてはスパイク (添加) 回収率を示していません。しかし、表 5 の土壌 A 中の CRM 回収率の結果は、これらの主成分元素のすべてが適切な精度で分析できることを示しています。その他の元素の回収率は一般にスパイク濃度の ±10 % の範囲内で、MS と MSD の RPD は 3.5 % 未満でした。この結果は、このメソッドが正確であることを示しています。

表 6. 10 倍希釈の土壌 A の CRM に対するマトリックススパイク (MS) /マトリックススパイク複製 (MSD) のスパイク濃度回収率と相対差異率 (RPD)

元素	DCS のモード	土壌 A の濃度測定値 (µg/L)	土壌 A の MS 濃度測定値 (µg/L)	土壌 A の MSD 濃度測定値 (µg/L)	土壌 A の MSD 回収率 (%)	RPD MS/MSD (%)
7 Li	AHM	0.061	9.650	9.710	96	0.6
9 Be	AHM	0.030	18.900	19.000	95	0.6
51 V	AHM	9.19	28.8	28.7	98	0.1
51 → 67 V	エア	9.16	29.1	29.2	100	0.6
52 Cr	AHM	0.104	19.3	19.3	96	0.3
55 Mn	AHM	13.3	9270	9440	94	1.8
59 Co	AHM	0.254	19.4	19.3	95	0.9
60 Ni	AHM	27.3	47.8	47.5	101	0.6
63 Cu	AHM	28.4	49.7	49.6	106	0.3
66 Zn	AHM	96.2	9590	9560	95	0.3
75 As	AHM	18.2	38.6	38.3	100	0.9
75 → 91 As	エア	18.4	38.7	38.5	100	0.4
78 Se	AHM	0.918	20.0	19.8	94	1.1
78 → 94 Se	エア	0.906	20.1	19.5	93	3.1
88 Sr	AHM	0.337	10.1	9.92	96	2.2
95 Mo	AHM	0.038	18.7	18.6	93	0.8
107 Ag	AHM	0.055	19.1	19.0	95	0.3
111 Cd	AHM	0.289	19.5	19.5	96	0.1
121 Sb	AHM	2.95	22.3	22.4	97	0.6
201 Hg	AHM	0.003	0.483	0.481	96	0.3
205 Tl	AHM	0.006	19.8	19.8	99	0.1
*Pb	AHM	38.9	60.5	60.7	109	0.4
232 Th	AHM	9.40	29.4	29.9	103	1.7
238 U	AHM	0.943	20.3	20.4	97	0.5

*鉛の同位体 206+207+208 の合計として報告

M²⁺ マトリックス中の Ca、As、Se の測定

第二イオン化エネルギーが低い元素は、十分に高濃度で存在する場合に M²⁺ イオンを形成し、その半分の質量数を持つ成分に干渉する可能性があります (⁴⁴Ca⁺ に対して ⁸⁸Sr²⁺、⁷⁵As⁺ に対して ¹⁵⁰Nd²⁺ および ¹⁵⁰Sm²⁺、⁷⁸Se⁺ に対して ¹⁵⁶Gd²⁺ および ¹⁵⁶Dy²⁺ が干渉するなど)。ただし、DCS をエアセルモードで動作させれば、O₂ マスシフト反応によって分析対象イオンに対する M²⁺ バックグラウンドを最小化できます⁴。表 7 に、M²⁺ 干渉イオンを添加しなかった場合と添加した場合の Ca、As、Se の回収率の結果を示します。DCS を AHM で動作させた場合は、これらの 3 種類の分析成分について、M²⁺ 干渉イオンによる高い回収率が観察されましたが、エアセルモードでは 100 ± 10 % という優れた回収率を達成しました。

表 7. M²⁺ 干渉イオンが存在する場合と存在しない場合の、10 倍希釈の土壌 A 中の Ca、As、Se の回収率

元素 [DCS のモード]	土壌 A の認証値 (µg/L)	土壌 A の (干渉イオンなし) 回収率 (%)	M ²⁺ 干渉イオン	M ²⁺ 干渉イオン濃度 (µg/L)	土壌 A の (干渉イオンあり) 回収率 (%)
44 Ca [AHM]	35000	94	Sr	10000	198
44 → 60 Ca [エア]		98			107
75 As [AHM]	20	95	Nd および Sm	400 (それぞれ)	132
75 → 91 As [エア]		94			94
78 Se [AHM]	1.0	92	Gd および Dy	20 (それぞれ)	288
78 → 94 Se [エア]		105			100

結論

今回の研究により、アジレント独自のデュアルセルシステム (DCS) とオプションの AVS MS を搭載した Agilent 9500 ICP-QQQ が、土壌および堆積物サンプルに対するハイスループットの多元素分析に最適であることがわかりました。

Agilent OpenLab ICP-MS ソフトウェアで EPA 6020B プリセットメソッドを使用し、UHMI-4 プラズマ条件を選択することで、装置の操作パラメータをすばやく設定し、オペレータ間で一貫した性能が得られました。

この装置のマトリックス耐性に優れたプラズマ (低 CeO/Ce 比)、UHMI、および DCS により、信号ドリフト、イオン抑制、スペクトル干渉など、高マトリックスサンプルの分析に伴う課題が効果的に解決され、最適化された分析ワークフローが実現しました。

また、DCS をアドバンスドヘリウムモード (AHM) とエアセルモードで動作させることによりメソッドの生産性を向上し、短い積分時間を使用することで分析時間をサンプルあたり 5 ~ 10 秒短縮できました。AHM により、従来のノーガスモード、ヘリウム (He) コリジョンモード、および高エネルギー He (HEHe) モードが 1 つのモードに置き換わります。一方、エアセルモードはラボの室内の酸素を使用するため、ガスポンベの必要性が軽減されます。9500 は AHM およびエアセルモードで非常に優れた感度を維持し、バックグラウンド信号を最小限に抑えます。

まとめると、DCS 搭載の 9500 ICP-QQQ の以下の性能により、優れた分析データが達成されました。

- 大半の分析成分について、低 ng/L (ppt) 範囲の低い検出下限を実現
- エアセルモードを使用することで、土壌サンプル中の Sr や希土類元素 (REE) により生成される、Ca、As、および Se に干渉する M^{2+} を除去
- 5 種類の環境 CRM またはマトリックススパイクサンプルに含まれるすべての認証元素について 100 ± 10 % の回収率を達成し、AHM およびエアセルモードにより干渉が効果的に抑制されることを確認
- 8 時間を超える連続測定において、EPA メソッド 6020 で規定された限度内の ISTD および CCV の回収率を達成し、メソッドの優れた堅牢性と再現性を実証

DCS および一体型 AVS MS を搭載した 9500 ICP-QQQ により、複雑な環境サンプルのハイスループットのルーチン分析が実現します。AHM およびエアセルモードを使用して多原子イオンや M^{2+} による干渉に効果的に対処することで、EPA メソッド 6020 に準拠したメソッドで正確なデータが得られました。

参考文献

1. U.S. EPA.2014. "Method 6020B (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," Revision 2.Washington, DC, <https://www.epa.gov/esam/epa-method-6020b-sw-846-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry> (accessed April 2026)
2. 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](#)
3. デュアルセルシステム搭載Agilent 9500 ICP-QQQ のエアセルモード, Agilent publication, [5994-8987JAJP](#)
4. Sugiyama, N. Solving Doubly Charged Ion Interferences using an Agilent 8900 ICP-QQQ, Agilent publication, [5994-1155EN](#)

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、ページョ熱可塑性、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、1.50 mL、内径 1.00 mm	5005-0425
	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	初期校正確認用標準溶液	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-013879

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
5994-9128JAJP