

Agilent ICP-MS と自動希釈システムによる 廃水の分析

Agilent 7900 ICP-MS と Advanced Dilution System による
ルーチン環境分析における生産性の向上



著者

Aimei Zou, Michiko Yamanaka
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) は、汎用性に優れた多元素分析技術であり、その高い感度と選択性からさまざまな分野で広く使用されています。ハイスループット手法を利用する環境、食品、医薬品、材料試験ラボの多くが、Agilent ICP-MS の堅牢性、信頼性、性能の高さを実感しています。ワークフローでの非効率性の排除とスタッフの負担軽減をさらに目指すラボでは、全体の生産性を改善するため、手作業から自動化へと移行する動きがあります。

ICP-MS は高感度であり、ICP-MS 標準液中の元素濃度は一般的に低濃度であるため、多くのラボは毎日新しい標準溶液を調製します。低濃度標準液の調製は、ヒューマンエラーや標準液の汚染を防ぐための配慮が必要になるため、労力を要します。また、廃水、土壌、堆積物などの環境サンプルを測定する場合、対象元素の濃度は予想外に検量線範囲を超えることがあります。このような場合、分析者は範囲内に収めるために手作業でサンプルを希釈しなければならず、作業負荷の増加につながります。

ラボがサンプルの分析時間と分析あたりのコストを削減できるよう、アジレントは Agilent ICP-MS (および ICP-OES) 専用の Advanced Dilution System (ADS 2)¹ を開発しました。この ADS 2 自動希釈装置を使用して、次の重要な作業を実行できます。

- 原液からマルチレベルの検量線を自動で作成します。標準液の調製を自動化することで、面倒な手作業や、ヒューマンエラー発生の可能性を削減し、手作業による汚染のリスクを最小限に抑えます。
- 指定した係数でサンプルを自動希釈し、手作業での希釈の必要性をなくします。
- 結果が検量線範囲外だった場合に、高度な機能によって、対象成分に対する自動希釈を行います。夜間の自動分析も可能で、生産性向上につながります。

こうした機能により、分析者の作業負荷が軽減されるとともに、ICP-MS 自動希釈メソッドにより、サンプル中の対象元素の定量測定において優れた正確度と精度が得られます。ADS 2 は、成分の濃度が大きく異なることがあり得る、大量かつ多様なサンプルのルーチン分析を行うラボに特に有用です。

Agilent ICP-MS は、その高いマトリックス耐性や高度なコリジョン/リアクションセル (CRC) 技術から、環境サンプルのルーチン分析の性能基準を打ち立てました。第 4 世代のオクタポールリアクションシステム (ORS⁴) CRC は環境サンプル中の Cr、As、Se、Cd など、微量の規制対象元素の多くに影響を与えかねない多原子イオン干渉を除去します。ORS⁴ は、運動エネルギー弁別 (KED) を使用して多くの干渉を除去できるヘリウム (He) コリジョンモード (He-KED と呼ばれる) の使用条件を最適化します。

本研究では、ルーチン環境分析を行うラボでよく分析される代表的なサンプルの種類として、廃水サンプルを選択しました。Agilent 7900 ICP-MS に ADS 2 を組み合わせて使用し、廃水中の 31 元素を測定しました。

実験方法

サンプルと標準

ERM CA713 (IRMM、ベルギー) と CWW-TM-C (High-Purity Standards、米国) の 2 つの廃水用認証標準物質 (CRM) をメソッドの精度確認に使用しました。実際の廃水サンプルに対するマトリックススパイク回収率試験も実施しました。廃水サンプルは現地の政府機関から提供されたものを使用しました。未溶解の固形物を除去するためのろ過以外では、分析前に廃水サンプルの前処理は不要でした。

ADS 2 の自動希釈用に、アジレントの多元素および単一元素標準液を使用して混合液を調製しました。表 1 に、混合液中の各元素の濃度を示します。

表 1. アジレントの標準液、部品番号 (p/n)、混合液中の濃度

元素	標準液	混合液中の濃度 (ppm)
Na, Mg, K, Ca, Fe	多元素標準液 (p/n : 5183-4688)	20
Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U	多元素標準液 (p/n : 5183-4688)	0.2
B	p/n : 5190-8254	0.2
Sr	p/n : 5190-8581	0.2
Ti	p/n : 5190-8545	0.2
Sn	p/n : 5190-8543	0.2
Te	p/n : 5190-8533	0.2
Hg	p/n : 5190-8575	0.01

各 10 ppm の ⁶Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi を含むアジレントの内標準混合液 (ISTD) (p/n : 5183-4681) を使用しました。100 ppb の作業用溶液を手動による希釈 (100 倍) で調製し、ICP-MS 用統合型アドバンスドバルブシステム (AVS MS) * とパリスタルティックポンプを使って 7900 ICP-MS にオンラインで追加しました。ナローボアチューブを用いて ISTD 作業用溶液を約 15 倍に希釈しました。このことはサンプル希釈を最小限に抑えるのに役立ちました。

2 % HNO₃ (v/v) および 0.5 % HCl (v/v) 溶液は混合液、希釈液、キャリア、ISTD 溶液の調製に使用しました。溶液中の Ag、Sb、Sn、Te、Hg の安定性を確実にするために、HCl を添加しました。3 % HNO₃ および 0.5 % HCl は、溶液が異なる分析と分析の間にシステムを完全に洗い流すための洗浄液として使用しました。

表 1 の 31 元素を、標準原液から ADS 2 によって、希釈係数 200 倍、100 倍、40 倍、20 倍、10 倍、4 倍、2 倍で自動希釈しました。

装置構成

ガラス製同軸ネブライザ、石英製スプレーチャンバ、トーチ（直径 2.5 mm のインジェクタ）からなるサンプル導入系を標準装備した 7900 ICP-MS ですべての分析を実施しました。装置には、ニッケルめっき銅製サンプリングコーンおよびニッケル製スキマコーンを取り付けました。図 1 に、今回の研究で使用した装置構成を示します。

Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアで一般的なプラズマ条件を選択することにより、表 2 で示す色のついたパラメータを自動設定しました。また、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。7900 ICP-MS 使用条件と ADS 2 サンプル導入パラメータは、表 2 および表 3 にそれぞれ示します。



図 1. AVS MS スイッチングバルブ付 Agilent 7900 ICP-MS に Agilent ADS 2 と Agilent SPS 4 オートサンプラを接続

表 2. Agilent 7900 ICP-MS の使用条件

パラメータ	No Gas	He
プラズマモード	汎用	
RF パワー (W)	1550	
サンプリング位置 (mm)	10	
ネブライザガス (L/min)	1.20	
レンズチューン	オートチューン	
セルガス流量 (mL/min)	0	5
エネルギーディスクリミネーション (V)	5	

表 3. Agilent ADS 2 サンプル導入パラメータ

	時間 (秒)	AVS MS 取り込みポンプ速度 (%)	オートサンプリングニードル位置	バルブ位置
サンプルロード	20	25	サンプル	ロード
安定化	10	5	洗浄ポート	注入
プローブの洗浄	15	5	洗浄ポート	注入
プローブの洗浄 1	5	35	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

ADS 2 を組み合わせた 7900 ICP-MS は、次のような利点をルーチンラボにもたらしめます。

- 単一または複数の標準原液から、最大 400 倍の希釈係数でマルチレベルの検量線を自動的に調製。標準液の調製および分析を自動化して 20 分以内で完了でき、ラボの効率が向上
- 対象成分が検量線範囲を超える濃度で測定された場合に、サンプルを自動希釈するという高度な機能を提供。希釈されたサンプルはリアルタイムサンプルリストに自動的に追加され、そのサンプルのオンライン解析データをリストに応じて生成
- マトリックスが幅広い濃度を持つ元素を含んでいることから異なる希釈係数が必要な成分を含むサンプルに対して、結果をベースに自動希釈を実施

結果と考察

ADS 2 による標準液の自動前処理

ADS 2 自動希釈装置の検量線作成における性能を、直線性、精度、機器検出下限 (IDL) の観点から評価しました。ADS 2 を組み合わせた 7900 ICP-MS が自動作成した代表的な検量線を図 2 に示します。検量線は Be、As、Cd、Pb など、質量数の低い元素から高元素までをカバーしています。直線性 $R \geq 0.9995$ が示すように、検量線範囲にわたってすべての成分で優れた直線性が得られました。

ADS 2 の希釈精度は、すべての成分に対して希釈係数 2 ~ 200 を用いて調製した標準液の算出濃度を、濃度期待値で割って評価しました。各検量線レベルの希釈精度は 90 ~ 110 % 以内で、標準液の自動調製における ADS 2 の高い精度が実証されました。

IDL は各標準液の 3 回繰り返し測定に基づいて、ICP-MS MassHunter ソフトウェアで算出しました。低い IDL が質量範囲にわたってすべての成分で得られました。例えば、⁵²Cr および ⁷⁵As は 0.001 ppb、¹¹¹Cd は 0.0003 ppb、²⁰²Hg は 0.0009 ppb でした。この低濃度の IDL は、SPS 4 オートサンプラを組み合わせた ADS 2 によるサンプル供給の精度の高さを示しています。また、この IDL から、ADS 2 自動希釈装置によって 7900 ICP-MS の感度が損なわれないことがわかります。

ADS 2 の効率は、自動希釈にかかった時間に基づき評価しました。8 つの検量線レベルの調製および分析時間の合計は 20 分未満でした。重要なことは、検量線の作成は完全自動化されたということで、最初の標準原液の調製を除いてオペレータの介入は不要でした。

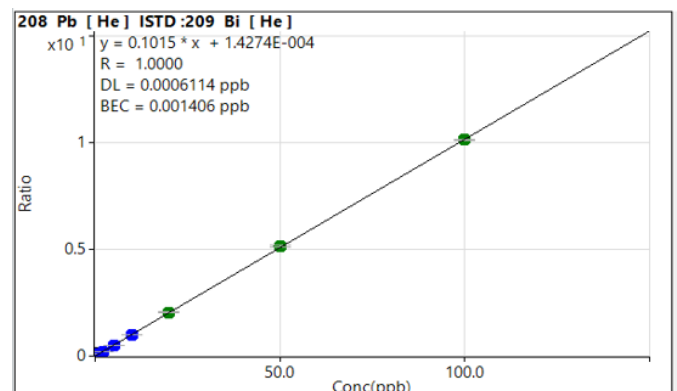
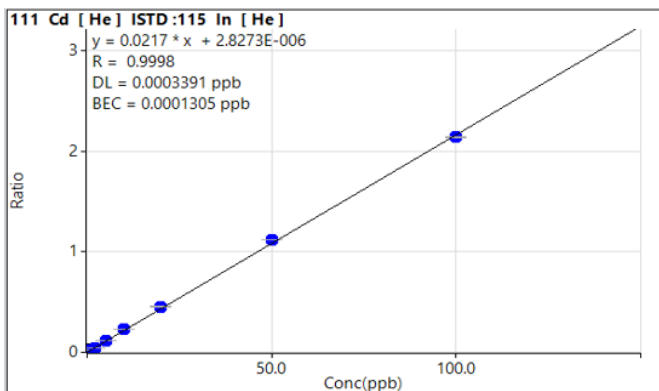
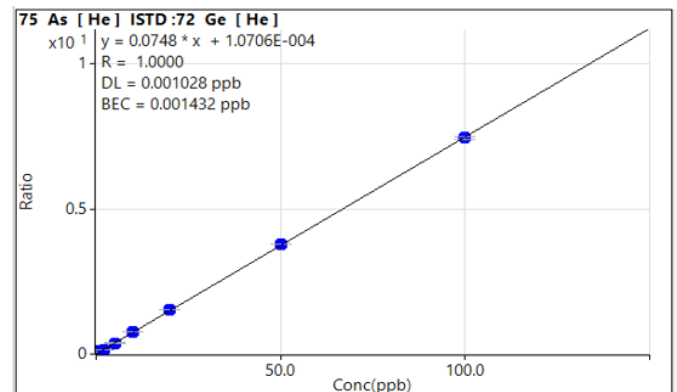
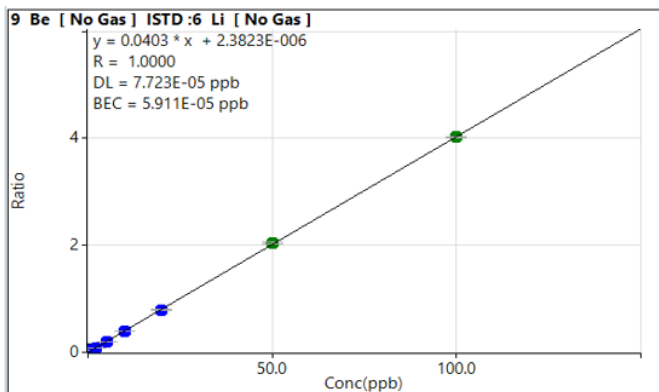


図 2. Agilent ADS 2 を組み合わせた Agilent 7900 ICP-MS により、標準原液から自動作成した Be、As、Cd、Pb の ICP-MS 検量線

メソッド検出下限 (MDL)

全 31 元素の MDL は EPA メソッド 200.8² のガイダンスに従い決定しました。3 シグマ MDL は、推定 MDL の 2 ~ 5 倍の濃度で添加した調製ブランク (2 % HNO₃ と 0.5 % HCl) の 7 回繰り返し分析から算出しました。ベリリウムとホウ素はノーガスモードで、その他の元素は He モードで取得しました。全元素の MDL の概要を表 4 に示します。低いレベルの MDL がすべての微量元素で得られたことから、ADS 2 および SPS 4 を組み合わせた 7900 ICP-MS の優れた感度が示されました。

表 4. ADS 2 自動希釈装置を組み合わせた Agilent 7900 ICP-MS により得た 3 シグマメソッド検出下限

元素	質量数	セルモード	MDL (ppb)
Be	9	No Gas	0.0006
B	11	No Gas	0.014
Na	23	He	0.30
Mg	24	He	0.25
Al	27	He	0.095
K	39	He	0.82
Ca	44	He	1.4
Ti	47	He	0.032
V	51	He	0.004
Cr	52	He	0.004
Mn	55	He	0.003
Fe	56	He	0.063
Co	59	He	0.001
Ni	60	He	0.018
Cu	63	He	0.006
Zn	66	He	0.022
As	75	He	0.007
Se	78	He	0.11
Sr	88	He	0.005
Mo	95	He	0.002
Ag	107	He	0.002
Cd	111	He	0.002
Sn	118	He	0.006
Sb	121	He	0.003
Te	125	He	0.056
Ba	137	He	0.006
Hg	202	He	0.005
Tl	205	He	0.0006
Pb*	*	He	0.0004
Th	232	He	0.001
U	238	He	0.0003

* Pb は、最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計により測定しました。

CRM を用いた希釈性能評価

本研究では、2 つの廃水用 CRM (ERM CA713 および CWW-TM-C) を使用して、精度と回収率の観点から ADS 2 の希釈性能を評価しました。各 CRM について同一のもの 2 つをシーケンスの間に分析しました。表 5 に示すように、その成分に対する平均濃度と回収率を算出しました。

最初に、無希釈の ERM CA713 廃水用 CRM 中の Cu の測定濃度が検量線範囲を超えていたため、ADS 2 はサンプルに対して、自動希釈 (10 倍) を実行しました。ERM CA713 廃水用 CRM 中の認証成分の大半における測定濃度は、認証元素の回収率が 97 ~ 103 % であり、許容 (不確かさ) 範囲以内であるという優れた結果を示しました。Hg の測定結果のみが、許容濃度範囲から若干外れましたが、それでも ±10 % 以内に収まっていることから、外部検量線法³ では許容可能と判断されます。

CWW-TM-C 廃水用 CRM の場合、最初の測定濃度が検量線範囲外であったことから、ADS 2 による自動希釈 (10 倍) が全対象成分に対してトリガーされました。表 5 に示すように、全対象成分に対して 100 ~ 106 % の回収率が得られました。このことから、ADS 2 自動希釈メソッドを用いた 7900 ICP-MS の精度が確認されました。

表 5. Agilent 7900 ICP-MS と ADS 2 による 2 つの廃水用 CRM の定量結果

分析成分	ERM-CA713				CWW-TM-C		
	認証値 (ppb)	不確かさ (ppb)	測定濃度 (ppb)	回収率 (%)	認証値 (ppb)	測定濃度 (ppb) [#]	回収率 (%)
9 Be	NA				150	151	101
11 B	NA				500	504	101
27 Al	NA				500	518	104
51 V	NA				500	501	100
52 Cr	20.9	1.3	21.0	100	500	531	106
55 Mn	95	4	93	98	500	527	105
56 Fe	445	27	433	97	500	507	101
59 Co	NA				500	507	101
60 Ni	50.3	1.4	51.6	103	500	512	102
63 Cu	101	7	101 [#]	100	500	526	105
66 Zn	78	NA	77	99	500	529	106
75 As	10.8	0.3	10.5	97	150	158	105
78 Se	4.9	1.1	4.8	98	150	155	103
88 Sr	NA				500	502	100
95 Mo	NA				500	523	105
107 Ag	NA				150	153	102
111 Cd	5.09	0.2	5.24	103	150	152	101
121 Sb	NA				150	153	102
137 Ba	NA				500	512	102
202 Hg	1.84	0.11	1.99	108	10	9.98	100
205 Tl	NA				150	152	102
Pb*	49.7	1.7	51.2	103	500	519	104

NA = 該当せず。* Pb は、最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計により測定しました。* ADS 2 による自動希釈 (10 倍) 後の測定濃度

標準を添加した廃水を用いた希釈性能評価

実際の廃水サンプルもまた、ADS 2 の性能評価のために使用しました。EPA メソッド 6020B³ のガイドラインに基づき、添加廃水の 3 つの調製サンプルに対して 3 回繰り返し測定を実施し、マトリックススパイク回収率試験を行いました。廃水サンプル中の各成分の添加濃度を表 6 に示します。

元の廃水中の Na、K、Ca の測定濃度が比較的高かったことから、高濃度の標準を添加しました。検量線範囲を超えて測定された元素に対しては、ADS 2 を用いて自動希釈 (10 倍) を実施しました。定量結果を表 6 に示します。

希釈ステップの精度は、希釈 (10 倍) を実施した後の廃水の測定濃度を、無希釈の廃水の測定濃度で割って算出しました。

表 6 が示すように、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Zn、Sr、Ba といった、廃水サンプル中の濃度が比較的高い成分に対して、97 ~ 110 % の回収率が得られました。また、調製ブランクは廃水サンプル間で測定し、キャリアオーバーは検出されませんでした。この観察結果は、ADS 2 の洗浄後 (すすぎ) 機能により、システムが効果的にクリーニングされたことを示しています。

マトリックススパイク回収率試験では、ほとんどの元素は 100 ± 10 % 以内で回収されました。一方、Na、Mg、Ca、Mn、Zn といった、より高濃度添加の元素の回収率は 85 ~ 88 % でした。すべての成分の添加回収率は 100 ± 25 % という EPA 6020B 要件を満たし、自動希釈メソッドの適合性が確認されました。回収率の精度 (%RSD) は ≤ 4 % でした。このことから、ADS 2 を組み合わせた 7900 ICP-MS の優れた再現性、安定性、信頼性が実証されました。

表 6. Agilent 7900 ICP-MS と ADS 2 で測定した実際の廃水サンプルの定量結果

分析成分	実際の廃水サンプル					
	無希釈の測定濃度 (ppb)	希釈 (10 倍) による測定濃度 (ppb)	希釈正確度 (%)	添加濃度 (ppb)	添加回収率 (%)	%RSD (n=3)
9 Be	<MDL	NA		10	109	2.4
11 B	55.4	56.7	102	40	108	3.8
23 Na	42900	47000	109	50000	86	1.3
24 Mg	1360	1490	110	1000	87	1.3
27 Al	12.6	13.1	104	10	92	1.4
39 %	14200	15300	108	25000	93	1.0
44 Ca	14600	15200	104	25000	85	0.4
47 Ti	0.37	NA		10	96	1.0
51 V	0.28	NA		10	93	1.0
52 Cr	0.23	NA		10	92	1.0
55 Mn	19.7	21.5	109	10	85	2.0
56 Fe	60.1	58.2	97	1000	93	0.5
59 Co	0.07	NA		10	98	0.3
60 Ni	1.21	NA		10	93	0.3
63 Cu	5.57	NA		10	94	1.0
66 Zn	23.1	22.6	98	10	88	1.5
75 As	2.27	NA		10	104	0.2
78 Se	0.31	NA		10	109	1.7
88 Sr	32.7	34.3	105	20	100	1.5
95 Mo	0.38	NA		10	98	0.4
107 Ag	0.03	NA		10	106	2.3
111 Cd	0.01	NA		10	104	0.5
118 Sn	0.26	NA		10	96	0.5
121 Sb	0.40	NA		10	103	0.3
125 Te	< MDL	NA		10	112	1.7
137 Ba	15.2	15.41	102	10	95	2.5
202 Hg	0.03	NA		0.5	97	0.6
205 Tl	0.01	NA		10	100	0.1
Pb*	0.02	NA		10	100	0.1
232 Th	0.01	NA		10	96	0.7
238 U	0.001	NA		10	98	0.5

* Pb は、最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計により測定しました。

長期安定性

ADS 2 自動希釈装置を組み合わせた 7900 ICP-MS の長期安定性は、連続較正ベリフィケーション (CCV) と ISTD の回収率に基づいて調査しました。CCV 標準は ADS 2 を用いて混合原液を 20 倍に希釈して調製しました。混合原液は標準溶液の調製に使用したものと同じです。CCV 標準は、1 ppm の Ca、Na、Mg、K、Fe、0.5 ppb の Hg、10 ppb のその他の元素からなり、レベル 5 標準液と同等です。CCV 標準の測定は、8 時間以上にわたって 10 個の廃水サンプルごとに行いました。図 3 に示すように、CCV の 14 回の測定すべてについて全成分の回収率を算出し、安定性プロットとして示しました。すべての回収率は 100 ± 10 % 以内で、EPA 6020 基準を満たしていることから、8 時間以上にわたる連続分析において ADS 2 を組み合わせた 7900 ICP-MS の安定性が実証されました。

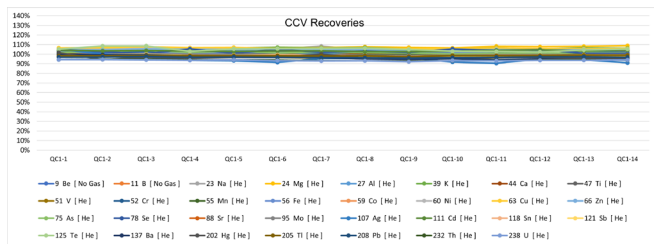


図 3. 廃水サンプルの 8 時間以上にわたる連続測定での CCV 回収率

また、8 時間以上にわたり、サンプルの同じバッチに対して、ISTD 安定性のモニタリングを行いました。図 4 が示すように、ISTD 回収率は 100 ± 20 % 以内であったことから、7900 ICP-MS の優れた堅牢性とマトリックス耐性が示されました。この安定性試験は、ICP-MS の自動希釈メソッドがルーチンラボで一般的な長時間分析を実行できることを示しています。

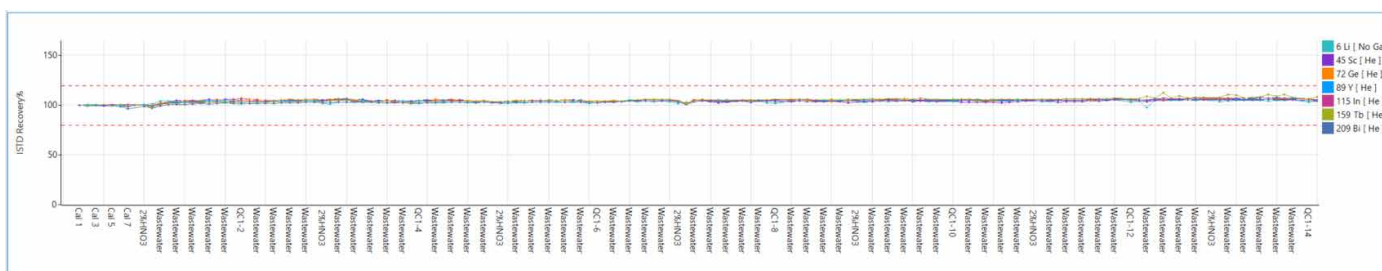


図 4. 廃水サンプルの 8 時間以上にわたる測定での ISTD 安定性。赤い点線は ±20 % の管理限界値

結論

Agilent ADS 2 自動希釈装置を組み合わせた Agilent 7900 ICP-MS の分析性能を、検量線精度、2 つの廃水用 CRM 中の認証元素の回収率、実際の廃水の添加回収試験という点から評価しました。

ADS 2 自動希釈により、すべての元素において優れた直線性が示されました。2 つの廃水 CRM と標準を添加した廃水サンプルの定量結果は、ADS 2 による希釈後に、EPA メソッドの回収率に対する許容基準を満たしました。回収率試験から、7900 ICP-MS メソッドの精度と ADS 2 システムの高度な希釈能力が確認されました。

8 時間以上にわたる連続測定における自動希釈メソッドの堅牢性と再現性は、CCV および ISTD の回収率が EPA メソッド 6020 の指定限度内であったことから実証されました。

完全統合型の Agilent ICP-MS 自動希釈システムは、多様な種類のサンプルのルーチン分析のために、高速かつ堅牢でインテリジェントな自動プロトコルをラボに提供します。標準液の調製、サンプル希釈、検量線範囲外サンプルの希釈など、手間がかかる作業の一部を自動化することでサンプル分析時間を短縮できるため、長期的に生産性が向上します。

参考文献

1. Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) – Technical overview, Agilent publication, 5994-7211EN
2. EPA Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Revision 5.4, EMMC Version, accessed January 2024, [EPA Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry | US EPA](#)
3. EPA Method 6020B Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), Revision 2, July 2014, accessed January 2024, [EPA Method 6020B \(SW-846\): Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry | US EPA](#)

関連情報

Yamashita, R., 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 publication, [5994-7114JAJP](#)

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](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

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。

DE26776971

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

5994-7113JAJP

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

