

Agilent 5110 ICP-OES と ESI prepFAST を 用いた環境サンプルの高速分析

EPA メソッド 200.7 に準拠した自動ハイスループットメソッド



著者

Andrew Toms, Joel Uhlmeier
and Michael Plantz¹

Neli Drvodelic²

¹Elemental Scientific,
Omaha, USA

²Agilent Technologies, Inc.

はじめに

世界中の多くの規制機関が、処理された都市廃水、雨水流出水、工業廃水の分析を義務付けています。このような種類の水サンプルを分析することにより、自然水域に排出される流出水が地域の規制値を超えていないことを確認します。流出水の試験に広く使用されているメソッドの 1 つは、米国環境保護庁のメソッド 200.7 (EPA 200.7) です (1)。このメソッドは、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) を用いて、廃水およびその他の類似したサンプルを収集、保管、分析する手法について規定しています。多くの場合、廃棄物サンプルには高濃度の金属や非金属、さらには溶解および非溶解の固体が含まれており、これが分析者や使用する装置にとって困難な場合があります。このような種類のサンプルでは干渉する元素の濃度が高いため、サンプルスループットを向上させ高精度の結果を得ることは困難になります。

Agilent 5110 ICP-OES は、Elemental Scientific 社 (ESI) の prepFAST 自動希釈およびサンプル前処理システムと接続して使用することができます。このシステムは ICP-OES を操作する ICP Expert ソフトウェアを介して、prepFAST を統合制御することにより、EPA 200.7 に準拠した分析に対する完全自動化されたアプローチを実現します。自動希釈の利点は、標準液の自動前処理、サンプルの先行自動希釈、およびオーバーレンジしたサンプルや ISTD 範囲外サンプルの完全統合自動希釈が実施できることです。Agilent 5110 シンクロナスパーティカルデュアルビュー (SVDV) ICP-OES は、環境サンプルの分析に適しています。この装置では、1 回の測定でプラズマのアキシャルビューとラディアルビューを取り込むことにより、最短時間で正確な結果が得られるためです (2、3)。

EPA メソッド 200.7 は、さまざまなマトリックス中の 30 を超える元素の測定に適用できるパフォーマンススペースの ICP-OES メソッドです。この実験では、Agilent 5110 SVDV ICP-OES を、ESI prepFAST 2 自動希釈システムおよび ESI SC-DX オートサンブラと組み合わせました (図 1)。いくつかの認証標準物質 (CRM) を測定し、機器の精度と堅牢性について試験しました。

実験方法

装置構成



図 1. Agilent 5110 ICP-OES と ESI prepFAST システム

ICP-OES

測定はすべて、Agilent 5110 SVDV ICP-OES とダイクロイックスペクトルコンバイナ (DSC) 技術を用いて実施しました (2)。DSC は、プラズマからのアキシャル光とラディアル光を統合し、同期させてポリクロメータに導くことにより、1 回の測定ですべての波長を測定することで分析時間を短縮します。5110 の垂直配置トーチを使用することにより、特に 200.7 メソッドで分析可能な汚泥サンプルや産業廃水といったさまざまな水サンプルを、長時間にわたって堅牢に測定できます。この堅牢性により、サンプルや品質管理 (QC) サンプルの再分析の回数が減り、サンプルスルーットが高まります。5110 に搭載されているソリッドステート高周波 (SSRF) システムにより、汚泥や廃水のような複雑なサンプルを処理するのに適した、信頼性が高く、堅牢でメンテナンス頻度の低いプラズマが得られます。

この装置に、ダブルパスガラス製サイクロニックスプレーチャンバ、標準の Easy-fit 1.8 mm インジェクタートーチを取り付け、prepFAST システムに含まれている PFA-ST ネブライザに接続しました。機器の使用条件を表 1 に示します。

表 1. 5110 SVDV ICP-OES 測定条件

測定条件	設定値
読み取り時間 (s)	20
繰り返し回数	3
サンプル取り込み遅延時間 (秒)	1
安定化時間 (s)	20
ポンプスピード (rpm)	12
リンス時間 (秒)	1*
高速ポンプ (80 rpm)	なし
バックグラウンド補正	オフピーク
RF 出力 (kW)	1.5
ネブライザガス流量 (L/min)	0.70
プラズマガス流量 (L/min)	12.0
補助ガス流量 (L/min)	1.00
測光高さ (mm)	15

*洗浄時間は prepFAST で制御しています。

自動希釈およびサンプル前処理システム

ESI prepFAST システムは、ネブライザの隣に位置するデュアルバルブモジュール、およびオートサンブラの下に位置するシリンジポンプモジュールで構成されています。シリンジは希釈液と内部標準溶液を送液し、これらは迅速かつ正確に各サンプルと混合されます。図 2 (下側の図) に示すように、専用の洗浄シリンジにより、各サンプルを迅速に洗浄します。

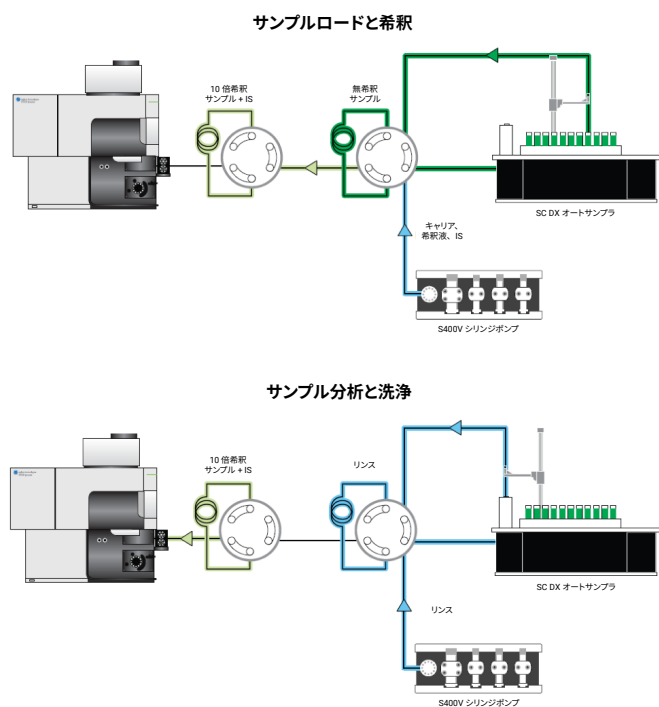


図 2. サンプルをロードして希釈してから（上側）、注入して洗浄する（下側） prepFAST システムの図

サンプルを希釈バルブに真空でロードしてから即座に前処理し、分析バルブに送液します。次にサンプルを直接測定し、サンプルプローブと希釈バルブをプレリンスしてから、次のサンプルに移ります。希釈係数はすべて、レポート結果に自動的に反映されます。

prepFAST には、作業量に合わせて 2、4、8、または 14 ラックモデルで使用できる、デュアルリンスオートサンブラが組み込まれています。一般的なサンプル希釈とは異なり、prepFAST では、二次サンプル容器および計量分注チップは必要ありません。これにより、手作業による前処理と比較して、ラボ消耗品のコストを削減し、前処理時間を短縮できます。さらに、prepFAST では、分析に必要な量の溶液のみを前処理するため、発生する廃液の量が大幅に削減されます。代表的なアプリケーションでは、手作業で希釈したサンプルのすべてにおいて、15 mL の希釈サンプルから 10 mL の余分な廃棄物が発生します。

ディスクリットサンプリングシステムである prepFAST は、各サンプルの分析時間を大幅に短縮します。真空ロードとシリンジ駆動の洗浄により、従来のオートサンブラと比較して、取り込み時間と洗浄時間を大幅に短縮します。このような機能により、サンプルスループットと生産性が向上すると同時に、運用コストが削減されます。

サンプルおよび標準液の調製

標準液は、High-Purity Standards (チャールストン、サウスカロライナ州、米国) から入手した単一の多元素原液から前処理しました。干渉補正標準は、個別の単元素標準原液 (High-Purity Standards) から調製しました。すべての標準を、2% HNO₃ と 1% HCl (v/v) の混合液に希釈しました。

河川堆積物 A CRM および土壌 B CRM (いずれも High-Purity Standards)、および EP-H 高濃度飲料水 CRM (SCP Science、モンリオール、ケベック州、カナダ) を測定し、分析メソッドを検証しました。

多元素標準原液を、オートサンブラ標準のラックにセットしました。次に、この標準を複数回希釈してインラインで自動的に調製し、prepFAST システムを用いて 5110 ICP-OES に導入しました。希釈係数 50、20、10、5、2、および 1 (無希釈) で、標準溶液を分析しました。必要な場合は、濃度が異なる 2 種類の別の標準原液を使用して、4 桁を超える検量線範囲を実現できます。

2% HNO₃ と 1% HCl 中に 5 ppm のイットリウム (Y) を含む内部標準溶液 (ISTD) を、prepFAST によりすべての溶液にインラインで自動的に添加しました。

干渉補正

環境サンプルには多くの元素がさまざまな濃度で含まれているため、スペクトル干渉が発生することがあります。US EPA メソッドを運用するラボでは、そうしたスペクトル干渉に対応するのに適した補正テクニックとして、元素間干渉補正 (IEC) が確立されています。この実験では、Agilent ICP Expert ソフトウェアを用いて、IEC 係数を設定しました。係数が決定されたら、テンプレートに保存して、その後の分析で再利用することができます。ただし、地域の規制機関に認められている場合には、自動ソフトウェア補正手法を使用することで、IEC を不要にすることができます。

アジレントでは、干渉補正を簡素化するために、高速自動曲線適合テクニック (FACT) および適合バックグラウンド補正 (FBC) という 2 種類の独自の強力なソリューションを提供しています。FACT は、複雑なサンプルのリアルタイムのスペクトル補正に使用され、FBC は、高速かつ正確な全自動バックグラウンド補正に使用されます (4、5)。さらに、167 ~ 785 nm の連続した波長範囲に対応する、Agilent Vista Chip II CCD 検出器により、干渉のない適切な波長を見つけることができます。分析に波長を追加しても、測定時間は変わりません。

インテリジェントな自動希釈

prepFAST システムは、QC パラメータを超えるサンプルの自動希釈を実行します。このアプローチの精度と有効性を、分析困難なサンプルを用いて実証しています。検量線を超えた場合は、検量線範囲内に収めるために必要となる適切な希釈係数を、ICP Expert ソフトウェアにより計算します。この情報を prepFAST に送信します。サンプルリストをリアルタイムに更新し、サンプルを現在のシーケンスリストの最後に追加します。次に、計算した希釈係数でサンプルを再分析します。分析者が関わる必要がないため、ラボのコストが大幅に削減され、サンプルの分析結果の合格率が向上します。

結果と考察

自動希釈された検量線

主要元素 (Mg) と微量元素 (As) の代表的な検量線を図 3 に示します。すべての検量線において、相関係数は ≥ 0.9995 でした。検量線のポイントはすべて、オートサンプル標準のラックにセットした単一の多元素標準から取得しました。

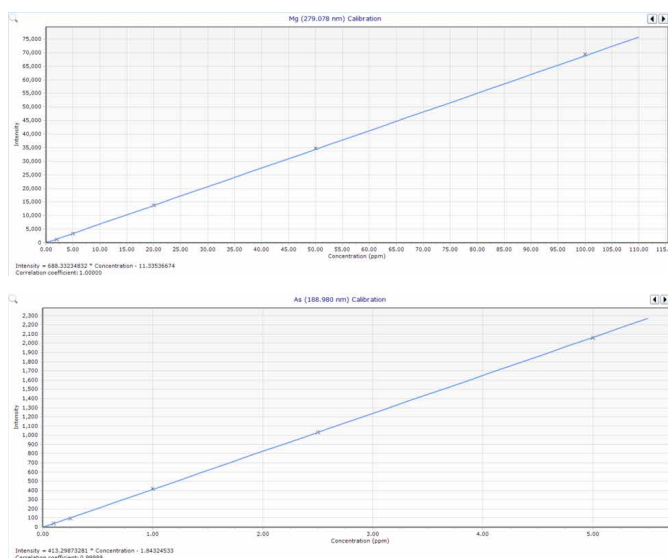


図 3. Mg と As の検量線

直線ダイナミックレンジの拡大

prepFAST システムでは ICP Expert ソフトウェアにより、レポート結果のエラーを自動的に補正できます。さまざまなマトリックスを含むサンプルを分析する際には、プラズマ中のシグナル抑制の影響により、エラーが発生する場合があります。図 4 に、シミュレートした河川堆積物 CRM (河川堆積物 A) を複数回繰り返し分析した際の測定結果を示します。元の (無希釈) 分析結果では、1200 mg/L の Fe は高いシグナルレベルのため

50 % 近くが自己吸収され、直線性得られないが、1 $\mu\text{g/L}$ の Cu では、良好な回収率が得られました。自動希釈を実施することで、両方の成分において優れた回収率が得られました。分析者は何も入力せずに、分析が実施されました。

図 4 から、メソッドの有効な直線ダイナミックレンジ (LDR) は、最高濃度の標準溶液を十分に上回るだけ拡張できることを示しています。LDR を拡大することにより、prepFAST の指示に基づく自動希釈後に、正確な分析結果が得られます。

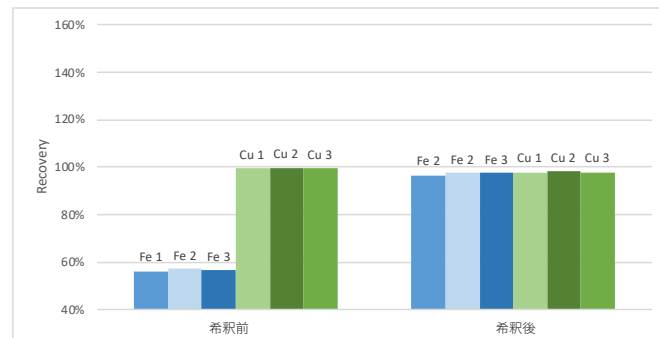


図 4. 自動希釈による高濃度成分の回収率の向上

高マトリックスサンプル

シミュレートした分解後の土壌 CRM (土壌 B) を分析することにより、最大 2 桁に希釈した高マトリックス環境サンプルにおいて、prepFAST が高精度を達成することを実証しました。図 5 に示すように、希釈していないサンプルの分析結果から、V (0.8 $\mu\text{g/L}$) と比較して Al (700 $\mu\text{g/L}$) の回収率の方が低くなっていることがわかります。ただし、24、47、94 倍に希釈した場合は、サンプルの主要成分と微量成分の両方において、正確な分析結果が得られました。

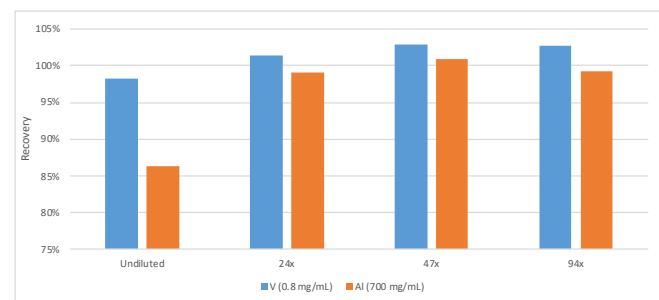


図 5. さまざまな希釈倍率での分析結果の精度

内部標準

分析者は、ICP Expert ソフトウェアの「Autodilutor (自動希釈装置)」ページで、内部標準 (ISTD) に必要な QC 限界値を指定します。サンプルがその限界値から外れた場合、自動的に希釈されて再分析されます。天然濃度のイットリウムを含むサンプルをシミュレートするために、既知の標準溶液 (分析時に、prepFAST により既知量の ISTD が自動的に添加されます) に、1 ppm のイットリウムを余分にスパイクしました。この濃度は、ICP Expert ソフトウェアで設定した ISTD の制御限界値に対して意図的に不合格にするのに十分な値です。ISTD 範囲外試験の回収率の結果を図 6 に示します。最初、内部標準として測定したイットリウムのラインは両方ともに不合格でした。その他すべての元素濃度は、過剰な内部標準補正が適用されたため、実際より低い値でした。自動希釈と再分析を実施することにより、イットリウムの ISTD 回収率は通常の限界値内に収まり、分析結果の抑制は解消されました。

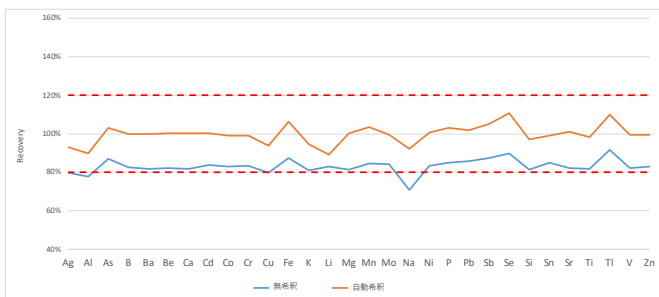


図 6. 内部標準の不合格による、自動希釈前後の既知濃度における結果の回収率

QC 回収試験

6 時間 45 分のシーケンスの間、10 サンプルごとに連続較正確認 (CCV) 溶液 (O2SI/LGC、チャールストン、サウスカロライナ州、米国) を自動的に測定しました。この CCV の元素濃度は、検量線範囲の中間点になるように選択しました。図 7 の QC 安定性プロットは、6 時間にわたってすべての元素の回収率が、EPA メソッド 200.7 で規定されている ±10 % 限界値内に収まっていることを示しています (表 2)。相対標準偏差 (%RSD) は、4.3 % RSD の Si を除いて、すべての成分で 1.5 % 未満でした。この結果は、長時間の分析にわたる 5110 SVDV ICP-OES の優れた堅牢性と精度を実証しています。

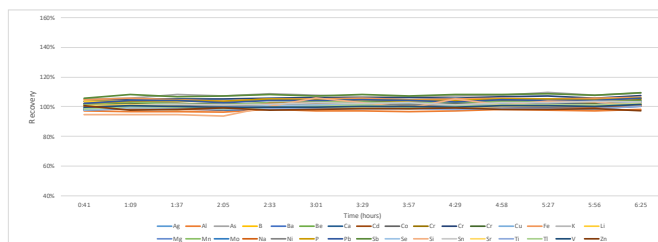


図 7. 6 時間にわたるシーケンスの間に 10 サンプルごとに測定した、すべての元素の CCV 回収率

表 2. CCV 回収試験の結果

元素と波長 (nm)	CCV 濃度 (mg/L)	平均 CCV 回収率 (%)
Ag 328.068	0.05	100
Al 308.215	10	97
As 188.980	0.5	107
B 249.772	0.5	100
Ba 493.408	0.5	99
Be 313.042	0.5	99
Ca 315.887	10	99
Cd 226.502	0.5	100
Co 228.615	0.5	101
Cr 267.716	0.5	103
Cu 324.754	0.5	101
Fe 259.940	0.5	105
K 766.491	10	101
Li 670.783	0.5	104
Mg 279.078	10	99
Mn 257.610	0.5	103
Mo 203.846	0.5	101
Na 589.592	10	100
Ni 231.604	0.5	101
P 214.914	10	104
Pb 220.353	0.5	104
Sb 206.834	0.5	108
Se 196.026	0.5	100
Si 251.611	10	100
Sn 189.925	0.5	102
Sr 421.552	0.5	100
Ti 334.941	0.5	99
Tl 190.794	0.5	100
V 292.401	0.5	100
Zn 213.857	0.5	99

マトリックススパイクの回収率

メソッドの精度と再現性を測定するために、複数の CRM を評価しました。この例では、飲料水マトリックス EP-H CRM を、マトリックススパイク回収試験の性能試験サンプルとして使用しました。Ag 以外のすべての元素を含む CRM をスパイクし、複数の希釈状態における回収率を明確にしました。図 8 は、EP-H の元の（スパイクされた）サンプルの 3 回の繰り返し分析結果、および 2 つの異なる濃度で希釈した後のスパイクサンプルの 3 回の分析結果を示しています。±30 % のマトリックススパイク試験の EPA 限界値（メソッド 200.7 v4.4 セクション 9.4.3）も、図 8 に示しています。得られた回収率は、低濃度での自動希釈および再分析後でも、優れた結果を示しました。

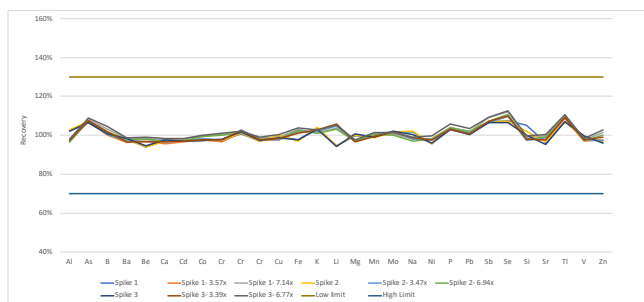


図 8. 飲料水マトリックス試験サンプルのスパイク回収率の精度

表 3. US EPA メソッド 200.7 ガイドラインのメソッド検出限界 (µg/L)

元素と波長 (nm)	MDL (µg/L)	元素と波長 (nm)	MDL (µg/L)
Ag 328.068	0.72	Mn 257.610	0.23
Al 308.215	7.73	Mo 203.846	1.53
As 188.980	4.61	Na 589.592	5.92
B 249.772	0.23	Ni 231.604	1.04
Ba 493.408	0.27	P 214.914	22.31
Be 313.042	0.27	Pb 220.353	3.26
Ca 315.887	5.49	Sb 206.834	2.57
Cd 226.502	0.39	Se 196.026	6.71
Co 228.615	0.75	Si 251.611	9.01
Cr 267.716	0.44	Sn 189.925	2.12
Cu 324.754	0.34	Sr 421.552	0.21
Fe 259.940	3.37	Ti 334.941	0.45
K 766.491	27.01	Tl 190.794	5.06
Li 670.783	0.17	V 292.401	0.39
Mg 279.078	6.78	Zn 213.857	9.94

メソッド検出限界

US EPA メソッド 200.7 リビジョン 5 (40 CFR、パート 136 付録 B、セクション 9.2.1) で規定されている手順に従って、各元素のメソッド検出限界 (MDL) を測定しました。推定装置検出下限 (IDL) の 2 ~ 5 倍の濃度の元素を含む標準溶液を、連続しない 3 日間にわたって 10 回測定しました。表 3 でレポートされているデータに対して、スチューデントの t 検定を適用しました。

結論

Agilent 5110 SVDV ICP-OES は、EPA 200.7 メソッドに準拠している環境ラボの生産性の要求に応える最適な装置です。ESI prepFAST 2 自動希釈およびサンプリングシステムを 5110 SVDV ICP-OES と統合することにより、分析困難な環境サンプルのハイスループット分析において、次のような多数の利点が得られます。

- 自動キャリブレーション：オートサンプラのラックにセットされた単一の原液から複数の標準溶液をリアルタイムに自動調製します。prepFAST 2 は、最大係数 200 まで標準原液を希釈することができるため、正確性の高いマルチレベル検量線を調製できます。
- 指示に基づく自動希釈：分析者は、ICP Expert ワークシートソフトウェアの「Sequence (シーケンス)」ページで前もって、サンプルごとに必要な希釈係数を指定します。prepFAST はそれによって、オートサンプラの元のサンプルチューブから直接サンプルを希釈します。分析者の作業時間およびラボで必要なガラス容器の使用頻度と洗浄作業が削減されるため、コストを大幅に節約できます。
- インテリジェントな自動希釈：検量線範囲と内部標準の性能の許容範囲を定義することで、システムは自動希釈で制御できない状態に自動的に対応することができます。自動希釈により再分析の必要性が大幅に低減されるため、レポート対象結果の記録作業が高速化されます。
- 標準とサンプルの希釈状態がすべて、ソフトウェア内に自動的に文書化されるため、手作業での希釈の外部記録管理が不要になります。
- 廃棄物の削減：prepFAST は、分析時に希釈した標準とサンプルをインラインで調製します。このアプローチにより、手作業で前処理した後に使用しない過剰量を分注する作業が不要になります。
- prepFAST による自動希釈では、ラボの環境や人的ミスによる汚染の危険性も低減されます。
- 一般的に、prepFAST の高速なサンプル取り込みと高い洗浄性能により、合計分析時間が 20 ~ 30 % 短縮され、その結果としてアルゴンガスの消費量と電力使用量が削減されます。

参考文献

1. US EPA Method 200.7: Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Revision 5.0, January 2001, U.S. EPA Office of Science and Technology, Washington, D.C., accessed May 2019, https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_200-7_rev_5_2001.pdf
2. Synchronous Vertical Dual View (SVDV) for superior speed and performance of 5110 ICP-OES, Agilent publication, 2016, [5991-4853EN](#)
3. Ultra-fast ICP-OES determination of trace elements in water, as per US EPA 200.7, Agilent publication, 2017, [5991-4821EN](#)
4. FACT スペクトルデコンボリューションソフトウェアによるリアルタイムスペクトル補正, Agilent publication, 2016, [5991-4837JAJP](#)
5. 適合バックグラウンド補正 (FBC) 高速かつ正確で個人差のない自動化されたバックグラウンド補正, Agilent publication, 2014, [5991-4836JAJP](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタム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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, October 9, 2019
5994-1319JAJP