

# Agilent 5100 SVDV ICP-OES を用いた US EPA 200.7 に準拠する 水溶液中微量元素の高速同時測定

## アプリケーションノート

### 環境

#### 著者

John Cauduro, Andrew Ryan

Agilent Technologies  
Melbourne, Australia



### はじめに

水質はあらゆる生態系の健全性に直接的な影響を及ぼします。そのため、水、廃水、固形廃棄物の汚染に関する環境モニタリングは重要な活動であり、しばしば厳しい規則の対象となります。ICP-OES は、米環境保護庁 (EPA) メソッドを運用する環境ラボの多くで主力テクニックとして用いられている、確立されたテクニックです。特に、200.7 規則—水、固形物、バイオソリッドの金属および微量元素の ICP-OES 測定を実施するラボにとっては、きわめて重要なテクニックです。1 日に数百サンプルを分析する必要のある環境ラボの多くは、機器の堅牢性や使いやすさ、分析性能を維持しながら、生産性を向上し、分析コストを削減する方法を常に模索しています。

そうしたニーズに応えるために、アジレントは 5100 シンクロナス・バーティカル・デュアルビュー (SVDV) ICP-OES を開発しました。このシステムでは、垂直構造のトーチで 1 回の測定でデュアルビュー測定対応ができるため、サンプルスルーットが向上します。これにより、分析時間が短縮され、アルゴン消費量が減少します。実際、次世代バルブ技術により機器へのサンプル導入を最適化した 5100 SVDV では、切換えシステムを備えた従来の DV (デュアルビュー) 機器に比べて、分析スピードが最大 55 % 向上します。こうしたスピードアップが実現するのは、従来の DV では、プラズマのアキシアルビューとラジアルビューをカバーするために、複数回 (場合によっては最大 4 回) の測定が求めら



Agilent Technologies

れるからです。さらに、5100 SVDV では、EPA 200.7 に準拠した分析で比較した場合、アルゴン消費量が 50 % 少なくなります。また、分析時間が短くなるため、サンプル導入システム (SIS) やトーチの摩耗も軽減されます。

革新的な SVS 2+ スイッチングバルブシステムは 7 ポートのスイッチングバルブで、旧モデルに比べて設定や使用が簡単になっているほか、サンプル取り込み時間、安定化時間、洗浄ディレイを短縮することで、5100 ICP-OES の生産性を 2 倍以上に高めます。SVS 2+ は SPS 3 オートサンブラとの使用が可能で、サンプルループへ高速でサンプルを送り込むポンプと、サンプル洗浄を支援するパブルインジェクタを搭載しています。

アジレントは 5100 SVDV ICP-OES に独自の DS (ダイクロイック・スペクトルコンバイナ) 技術を導入しました。この技術により、Na や K といった容易にイオン化される元素 (EIE) をラディアルビューで測定し、それ以外の元素をアキシアルビューで測定することができます。% 域から ppb 域までの元素を 1 回の読み取りで同時に測定することが可能です。全波長範囲における垂直プラズマのアキシアル光およびラディアル光の測定を統合し、1 回の測定で高速 VistaChip II CCD 検出器により読み取ることで、そうした同時測定が実現しています。

垂直トーチは、優れたプラズマの堅牢性と長期的安定性が得られる位置に設置されています。特に、200.7 メソッドの使用対象となる困難な汚泥サンプルや産業廃水サンプルでは大きな効果を発揮します。この堅牢性と安定性により、サンプルや品質管理 (QC) 溶液の再分析の回数が減り、サンプルスルーputがさらに高まります。

使用をできるだけ簡単にするために、5100 にはプラグ&プレイ式のトーチが導入されています。自動的にトーチの位置が調整され、すべてのガスが接続されることで、迅速な分析開始が可能になると同時に、オペレータやラボが変わった場合でもトーチローディングの再現性が確保されます。また、ICP Expert ソフトウェアを使えば、US EPA 200.7 要件を遵守したメソッドをはじめ、あらかじめ設定されたメソッドテンプレートを含むソフトウェアアプレットを開発できるので、最小限のトレーニングで迅速に分析を開始することが可能です。

このアプリケーションノートでは、US EPA メソッド 200.7 ガイドラインに従った Agilent 5100 SVDV ICP-OES による水溶液 CRM サンプル中微量元素の超高速測定について説明しています。

## 使用機器

すべての測定には、DSC 技術を搭載する Agilent 5100 SVDV ICP-OES を使用しました。このシステムでは、垂直に配置されたプラズマのアキシアルビューとラディアルビューを同時に分析することができます。サンプル導入システムは、Seaspray ネブライザ、シングルパスガラス製サイクロニックスプレーチャンバ、白 - 白ポンプチューブ、標準 1.8 mm インジェクタトーチで構成されます。この機器では、27 MHz で動作するソリッドステート RF (SSRF) システムが用いられています。これにより、優れた長期分析安定性を備えた堅牢なプラズマが実現します。SPS 3 オートサンブラと SVS 2+ スイッチングバルブを用いて、サンプル導入をしました。SPS 3 の設定には 1.0 mm ID プローブを使用しました。機器の使用条件を表 1 に、SVS 2+ 設定を表 2 にまとめています。

表 1 および 2 には、分析の際に ICP-OES および SVS 2+ で用いた使用条件を示します。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 操作パラメータ

パラメータ	設定
読み取り時間 (s)	20
繰り返し測定	2
サンプル取り込みディレイ (s)	0
安定化時間 (s)	10
洗浄時間 (s)	0
ポンプスピード (rpm)	12
高速ポンプ (rpm)	オフ
RF 出力 (kW)	1.50
補助ガス流量 (L/min)	1.0
プラズマ流量 (L/min)	12.0
ネブライザ流量 (L/min)	0.7
測光高さ (mm)	5
バックグラウンド補正	オフピーク

表 2. SVS 2+ スイッチングバルブシステム設定

パラメータ	設定
サンプルループサイズ (mL)	1.0
ループ取り込みディレイ (s)	7.0
取り込みポンプスピード (rpm) - リフィル	355
取り込みポンプスピード (rpm) - ムーブ	355
取り込みポンプスピード (rpm) - 注入	100
サンプル中時間 (s)	6.6
バブル注入時間 (s)	6.8

## サンプルおよび標準前処理

単一の元素標準を用いて、1 % HNO<sub>3</sub> で希釈した標準を作成しました。メソッドの有効性を確認するために、以下の飲料水認定参照物質 (CRM) 中微量金属 (TMDW) を分析しました：TMDW-A、TMDW-B (高純度標準、チャールストン、サウスカロライナ州、米国)。

## 干渉補正

環境サンプルには、幅広い元素がさまざまな濃度で含まれることがあります。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。しかし、地域の規制当局に認められている場合には、スペクトルデータのデコンボリューションを行うアジレントの強力な高速自動曲線適合テクニック (FACT) も使用できます。この分析では、ICP Expert v7 ソフトウェアを用いて IEC ファクターを設定しました。ファクターが決定されたら、テンプレートに保存して、その後の分析に再利用することができます。

## 結果と考察

### 直線ダイナミックレンジ分析 (LDR)

5100 ICP-OES で採用されている Vista Chip II 検出器は、ICP-OES で使用されている電荷結合素子 (CCD) 検出器としては最速の処理スピード (1 MHz) を誇り、ピクセル飽和およびシグナルのオーバーレンジが生じる可能性を低減することで、8 桁の直線ダイナミックレンジを実現します。アキシアルおよびラディアルシグナルの同時測定が可能な SVDV 構成も、サンプルを希釈すること

なく各分析対象成分を分析できる濃度上限の引き上げに貢献しています。表 3 にまとめた結果では、Na および K の優れた濃度上限が示されています。DSC で選別された Na および K はラディアル光で測定されます。Mg、Ca、Al といった元素はアキシアル光で測定されます。直線範囲内における各キャリブレーション標準の最大エラーは、10 % 以下でした。

表 3. 5100 SVDV ICP-OES の濃度上限。1 回の分析で測定しました。

元素	LDR (ppm)
Ag 328.068	50
Al 308.215	200
As 188.980	50
B 249.772	200
Ba 493.409	25
Be 313.042	5
Ca 315.887	100
Cd 226.502	50
Ce 413.765	100
Co 228.616	100
Cr 205.552	50
Cu 324.754	100
Fe 259.940	50
K 766.491	200
Li 670.784	20
Mg 279.079	500
Mn 257.610	10
Mo 203.846	100
Na 589.592	500
Ni 231.604	50
P 214.914	500
Pb 220.353	200
Sb 206.834	200
Se 196.026	50
Si 251.611	200
Sn 189.925	100
Sr 421.552	2.5
Ti 334.941	25
V 292.401	100
Zn 213.857	10
Tl 190.794	100

### メソッド検出下限 (MDL)

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) の手順に従って、各元素のメソッド検出下限 (MDL) を測定しました。分析対象成分を機器検出下限の 3～5 倍の濃度で含む標準溶液を、連続しない 3 日間にわたって測定しました。DSC により選別され、アキシャルビューで測定される As、Pb、Se などの元素について、優れた検出下限が得られました。同じ測定において、K および Na の検出下限についても、通常のラディアルビューで測定されるものと同様の結果が得られました。

表 4. EPA メソッド 200.7 ガイドラインに従って得られたメソッド検出下限。すべての MDL は 1 回の分析で測定しました。

元素	MDL (µg/L)
Al 308.215	2.8
Sb 206.834	3.4
As 188.980	3.7
Ba 493.409	0.1
Be 313.042	0.04
B 249.772	0.9
Cd 226.502	0.2
Ca 315.887	4.7
Ce 413.765	3.7
Cr 205.552	0.5
Co 228.616	0.6
Cu 324.754	0.5
Fe 259.940	0.5
Pb 220.353	1.9
Li 670.784	0.1
Mg 279.079	4.6
Mn 257.610	0.1
Mo 203.846	1.2
Ni 231.604	0.9
P 214.914	8.2
K 766.491	21.6
Se 196.026	3.2
Si 251.611	1.4
Ag 328.068	0.4
Na 589.592	10.1
Sr 421.552	0.1
Ti 334.941	0.1
Tl 190.794	3.6
Sn 189.925	2.5
V 292.401	0.4
Zn 213.857	0.3

## CRM 回収率

分析メソッドの正確性をテストするために、2 つの TMDW CRM を分析しました。TMDW-A および TMDW-B の 7 回にわたる分析の平均結果を表 5 に示しています。すべての元素で優れた回収率が得られています。この結果は、アキシャルビューで微量元素を分析すると同時に、ラディアルビューで高濃度の Na および K を分析できる 5100 SVDV ICP-OES の機能を実証しています。

## サンプルスループット

従来の DV 機器ですべての元素を分析するためには、アキシャルビューで 1 回、ラディアルビューで 1 回の測定をする必要がありますが、5100 SVDV ICP-OES を使えば、両方を 1 回で測定できることが実証されています。

SPS 3 および SVS 2+ を用いて 5100 SVDV メソッドを実行すれば、58 秒ごとに 1 サンプルを分析することが可能です。その場合、表 1 に示す操作パラメータを用いれば、アルゴン消費量は 1 サンプルあたり 21 L 未満になります。これにより、毎日の分析サンプル数が増え、1 サンプルあたりのアルゴンのコストも削減できます。すべての元素を分析するためにサンプルを 2 回や 3 回、場合によっては 4 回にわたって分析する必要がある従来の DV システムと比べると、アルゴン消費量はおよそ 50 % 減少します。

表 5. 5100 SVDV ICP-OES を用いて分析した 2 種類の飲料水 CRM 中微量元素に含まれる元素の回収率。  
すべての分析対象成分は 1 回の分析で測定しました。

元素/波長 (nm)	CRM-TMDW-A				CRM-TMDW-B			
	認証値 ( $\mu\text{g/L}$ )	測定値 ( $\mu\text{g/L}$ )	SD	回収率 (%)	認証値 ( $\mu\text{g/L}$ )	測定値 ( $\mu\text{g/L}$ )	SD	回収率 (%)
Al 308.215	125	131.0	15.7	105	125	125.2	4.8	100
Sb 206.834	55	55.7	1.7	101	55	55.3	3.5	100
As 188.980	55	58.0	2.3	105	10	10.4	2.7	104
Ba 493.409	500	493.9	6.8	99	500	483.3	7.9	97
Be 313.042	15	15.0	0.4	100	15	14.9	0.5	100
B 249.772	150	152.4	0.8	102	150	151.5	1.3	101
Cd 226.502	10	10.0	0.4	100	10	9.9	0.5	99
Ca 315.887	31000	31573	423	102	31000	31411	334	101
Cr 205.552	20	20.2	0.3	101	20	19.8	0.6	99
Co 228.616	25	23.9	0.5	96	25	23.4	0.4	94
Cu 324.754	20	18.8	0.1	94	20	19.1	0.3	96
Fe 259.940	90	98.0	6.4	109	90	95.1	1.9	106
Pb 220.353	20	20.4	1.0	102	20	19.8	0.6	99
Li 670.784	15	13.5	0.3	90	15	14.8	0.3	99
Mg 279.079	8000	8175	54.8	102	8000	8015	62.3	100
Mn 257.610	40	39.5	1.1	99	40	38.4	1.3	96
Mo 203.846	110	110.5	1.4	100	110	109.6	0.8	100
Ni 231.604	60	64.5	3.6	108	60	59.9	1.3	100
K 766.491	2500	2563	19.6	103	2500	2561	35.0	102
Se 196.026	11	11.3	1.3	103	11	11.4	1.8	103
Ag 328.068	2	1.9	0.2	94	2	1.8	0.2	91
Na 589.592	2300	2412	24.9	105	22000	22678	272	103
Sr 421.552	300	308.1	5.1	103	300	305.5	4.0	102
Tl 190.794	10	10.2	2.0	102	10	9.5	2.2	95
V 292.401	35	34.7	0.4	99	35	34.5	0.6	99
Zn 213.857	75	78.8	0.4	105	75	77.6	0.6	103

## 長期的な安定性

US EPA 200.7 メソッドの規定に従い、10 サンプルごとに機器性能チェック用サンプルを分析し、長期的な安定性を測定しました。5100 のプラグ&プレイ式の垂直トーチは、すべてのプラズマガスを制御するマスフローコントローラを備え、再現性の高いトーチ位置が確保されます。トーチ位置の再現性は、長期的な使用における機器安定性を左右します。その点を図 1 に示しています。この図を見ると、12 時間以上にわたって優れた長期的安定性が得られていることがわかります。ワークシート分析の期間中、すべての元素の回収率は  $\pm 10\%$  以内、%RSD は 1.3% 未満でした。長期的な安定性が優れていれば、コストのかかる品質管理 (QC) 上のエラーや再分析を最小限に抑えられます。

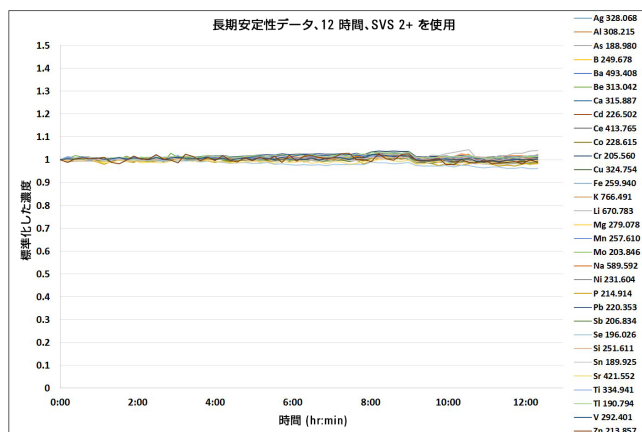


図 1. 12 時間の分析における長期的安定性



## 結論

Agilent 5100 シンクロナス・パーティカル・デュアルビュー (SVDV) ICP-OES に、SPS 3 オートサンブラと SVS 2+ スwitchングバルブを組み合わせれば、200.7 などの EPA メソッドを運用する環境ラボの生産性上のニーズを満たす理想的な機器が実現します。この機器では、58 秒という優れたサンプル間サイクル時間が得られます。そのため、毎日のサンプル分析数が増え、1 サンプルあたりのアルゴン消費量が 50 % 減少します。

従来の DV 機器では複数回の測定が求められるのに対し、5100 SVDV では、独自のダイクロイック・スペクトルコンバイナ (DSC) 技術により分析対象成分を選別し、1 回の分析でプラズマのアキシアルビューおよびラディアルビューを測定することができます。これにより、従来の DV 機器に比べて分析スピードが最大 55 % 向上します。

1 回の測定で、すべての元素について  $\mu\text{g/L}$  (ppb) 域の優れたメソッド検出下限が得られました。2 つの TMDW CRM に含まれる 26 種類の元素について、良好な回収率が得られました。12 時間における安定性も、すべての元素で 1.3 % を上回りました。

この研究は、5100 SVDV ICP-OES を用いると、きわめて短い時間で正確な分析結果が得られることを実証しています。

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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. 2014  
Published July 1, 2014  
5991-4821JAJP