



Agilent 4200 マイクロ波プラズマ 原子発光分光分析装置を使用した、 フッ酸分解土壤中の Cu、Fe、Mn、P、 Pb、Ti の直接分析

アプリケーションノート

農業

著者

Dave McDonald and
Alejandro Amarin,
Agilent Technologies
Melbourne, Australia



概要

土壌に対する正確な元素分析は、数多くの理由から極めて重要です。鉛とカドミウムは健康と環境に悪影響を及ぼすことで知られています。リン、銅、鉄、マグネシウムは植物にとって重要な多量栄養素および微量栄養素であると考えられており、これらの元素は農業科学や農作物の選択、土壌浄化といった研究の対象となっています。また、チタン鉱物は風化の指標として使用されています [1]。

土壌や岩石のサンプルを分析するラボでは、特にシリカベースの鉱物が存在する可能性がある場合、完全な溶出を徹底するためにサンプル前処理でフッ酸 (HF) を使う必要があります。遊離フッ酸はガラス成分と石英成分を腐食および劣化させるため、分析前にサンプルが中和されていない限り、標準的なガラスサンプル導入システムはフッ酸分解物の導入に適していません。

フッ酸の中和ステップはラボの効率を低下させ、潜在的な汚染源を持ち込みます。そのため、フッ酸分解物を用いたサンプルを日常的に分析するラボでは、フッ酸分解物を中和ステップなしで分析できる不活性サンプル導入コンポーネントの使用が好まれます。



Agilent Technologies

アジレントは事前の中和ステップなしでフッ酸分解物を分析できるようにするため、4200 MP-AES 向けの不活性トーチを開発しました (図 1)。不活性 MP-AES トーチは不活性アルミナインジェクタ付きで、OneNeb ネブライザなどの不活性ネブライザおよび不活性ダブルパススプレーチャンバと組み合わせると、完全な不活性サンプル導入システムとしてフッ酸分解物に使用できます。これにより、Agilent 4200 MP-AES のアプリケーション範囲が広がり、分析困難な地球化学サンプルも分析できるようになります。

今回の報告では、MP-AES トーチ (図 1参照) を含む不活性サンプル導入システムと 4200 MP-AES を使用して、王水およびフッ酸を使って分解した幅広い土壌の標準物質 (SRM) に含まれる Cu、Fe、Mn、P、Pb、Ti の濃度を測定しました。



図 1. 不活性 MP-AES トーチ

実験

測定条件

4200 MP-AES は発光ベースのファーストシーケンシャル多元素分析テクニックで、窒素ベースのマイクロ波誘導プラズマを使用してサンプルを励起します。アセチレンなどの高価な有害ガスを使用しないため安全性が高く、遠隔地からの装置の無人操作も可能です。窒素はボンベまたは Agilent 4107 窒素ジェネレーターから供給することができます (空気はエアコンプレッサを利用)。このアプリケーションでは、MP-AES での分析に窒素ボンベを使用しました。

フッ酸分解された土壌サンプルの分析に使用したサンプル導入システムは、不活性ダブルパススプレーチャンバ、不活性 MP-AES トーチ、不活性 OneNeb ネブライザを含む不活性コンポーネントで構成しました。

装置本体はパワフルで使いやすい MP Expert ソフトウェアで制御しました。MP-AES は連続した波長範囲をカバーし、MP Expert は分析に必要な濃度範囲に適し、かつ比較的干渉の少ない波長を選択できる包括的な波長データベースを備えています。

表 1. Agilent 4200 MP-AES 測定条件

パラメータ	設定
トーチ	アルミナインジェクタ付き不活性トーチ
ネブライザ	OneNeb 不活性ネブライザ
ネブライザ流量	
	0.4 L/min (P)
	0.6 L/min (Fe、Ti、Cu、Y)
	0.9 L/min (Mn、Pb)
スプレーチャンバ	不活性ダブルパススプレーチャンバ
サンプルチューブ	オレンジ - 緑 Solvaflex ポンプチューブ
内標準チューブ	オレンジ - 緑 Solvaflex ポンプチューブ
ドレインチューブ	青 - 青 Solvaflex ポンプチューブ
ポンプスピード	10 rpm
測定回数	3
読み取り時間	5 秒 (Pb)
	3 秒 (P)
	1 秒 (その他すべて)
安定化時間	10 秒
取り込み時間	45 秒 (高速ポンプ)
洗浄時間	120 秒 (高速ポンプ)

標準物質

今回の報告で使用したメソッドのバリデーションのため、米国国立標準技術研究所 (NIST) が提供する 3 種類の土壌 SRM を分析しました (表 2 を参照)。すべて Graham B. Jackson (Aust) Pty Ltd から調達し、受け取った状態のままで使用しました。

表 2. 使用した土壌 SRM とその認定濃度

参照物質	認定濃度 (mg/kg)					
	Cu	Fe	Mn	P	Pb	Ti
NIST SRM 2710a モンタナ I 土壌	3420	43200	2140	1050	5520	3110
NIST SRM 2711a モンタナ II 土壌	140	28200	675	842	1400	3170
NIST SRM 2709a サンホアキン土壌	33.9*	33600	529	688	17.3	3360

* 参照値

標準溶液とサンプルの作成

サンプル前処理では、0.5 g のわずかなサンプル重量で HNO₃-HCl-HF 分解を実施しました。秤量したサンプルを不活性 (PTFE) ベッセルに入れました。酸混合物の反応を均一にするため、はじめに 2 mL の脱イオン水を追加してサンプルを湿らせました。続いて、2 mL の 69 % 硝酸 (Merck)、6 mL の 37 % 塩酸 (Merck)、2 mL の 48 % フッ酸 (Merck) を追加しました。Milestone UltraWave マイクロ波分解システムを使用して、サンプルを分解しました。40 バールの窒素ガス圧を使用して、マイクロ波分解システムのシングルリアクションチャンバを加圧しました。サンプルは 18 MΩ の脱イオン水を使用して 40 mL に調整しました。サンプルを 3 回繰り返して前処理しました。

マイクロ波分解プロセスで使用した温度プログラムを表 3 に示します。

表 3. マイクロ波分解で使用したパラメータ (t は時間、T1 と T2 はベッセルの初期温度と最終温度)

手順	t (分)	T1 (°C)	T2 (°C)
1	10	室温	150
2	5	150	150
3	10	150	230
4	10	230	230

標準溶液はアジレントの単元素標準溶液から作成しました。18 MΩ の脱イオン水に 20 % 王水と 5 % フッ酸を含む水溶液を使用して単元素原液を希釈することで、多元素標準溶液を作成しました。Cu、Fe、Mn からのスペクトル干渉のため、リン標準は別途作成しました。18 MΩ の脱イオン水に 20 % 王水と 5 % フッ酸を含む希釈溶液を使って、分解物の酸マトリックスとのマッチングを実施しました。完了した SRM 分解物中に予想される分析対象成分濃度に基づいて、キャリブレーション範囲を決定しました。表 4 に示す 10 種類の標準溶液を使用しました。

表 4. 標準溶液

溶液	Cu	Fe	Mn	Pb	Ti	P
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
分解 ブランク	0	0	0	0	0	0
標準溶液 1	4.0	20	8.0	1.0	4.0	-
標準溶液 2	10	50	20	2.5	10	-
標準溶液 3	20	100	40	5.0	20	-
標準溶液 4	60	300	120	15	60	-
標準溶液 5	80	400	160	20	80	-
標準溶液 6	120	600	240	30	120	-
標準溶液 7	240	1200	480	60	240	-
標準溶液 8	-	-	-	-	-	5.0
標準溶液 9	-	-	-	-	-	20
標準溶液 10	-	-	-	-	-	50

波長の選択、バックグラウンドと干渉の補正

表 5 に、分析対象成分に対して選択した波長と、バックグラウンドと干渉の補正に使用した手法を示します。選択した波長ではスペクトル干渉が最小になり、広いダイナミックレンジが提供されるため、時間のかかるサンプル希釈と再分析が不要になります。オレンジ/緑ポンプチューブを使用して、2 % HNO₃ に 10 mg/L の イットリウムを含む内部標準溶液を Y 字コネクタを使用してオンラインで供給し、サンプルと混合して噴霧しました。

表 5. 元素別の波長およびバックグラウンドと干渉の補正手法

元素	波長 (nm)	タイプ	バックグラウンド/ 干渉の補正	干渉
Cu	324.754	分析対象元素	FLIC	Fe, Mn, Ni, Ti
Fe	248.327	分析対象元素	FLIC	Co
Mn	403.307	分析対象元素	FLIC	Co, Fe, V
P	213.618	分析対象元素	FLIC	Cu, Fe, Mn, Ni, Zn
Pb	405.781	分析対象元素	FLIC	Co, Fe, Mn, Ti, V
Ti	308.804	分析対象元素	FLIC	Co
Y	437.494	内部標準	自動	-

ほとんどの土壌サンプルは多様な元素を異なる濃度で含んでおり、何らかのスペクトル干渉を引き起こす可能性があります。MP Expert ソフトウェアには、分析者が強度とスペクトル干渉の可能性に基づいて最適な分析波長を選択できるようにするための包括的な波長データベースが含まれています。干渉があり、かつ必要な感度を提供するラインも干渉のないラインも他にない場合、アジレントの Fast Linear Interference Correction (FLIC) [2] を使用すると補正を適用できます。スペクトルウィンドウ内で部分的に重なる複数のスペクトル成分が存在するか、または単一成分のみが存在する場合に FLIC を使用できます。また、FLIC は構造化されたバックグラウンドを補正するための柔軟性も提供します。FLIC モデルの構築には、ブランク、分析対象成分、サンプル中に予想される干渉に対する純粋溶液を使用します。Agilent MP Expert ソフトウェアは、ブランク、分析対象成分、予想される干渉に対するモデルの和と未知のスペクトルとの平方差の合計を最小化するために必要なモデル数を見積もります。このモデリングは、サンプルスペクトル内で同定された干渉を自動的かつ正確に補正します。

今回の報告では、FLIC が分析対象の標準物質中に発生する干渉を除去するための適切なツールであることが証明されました。表 6 に、土壌 SRM 用の FLIC モデルを構築するために今回の報告で使用した溶液を示します。これは、FLIC を利用することで、干渉があり、分析困難なサンプルを分析できるようになることを示す一例です。鉛元素 (Pb) は通常、土壌サンプルには低濃度でしか含まれないと考えられるため、測定は困難です。土壌サンプルは潜在的な干渉が複数含まれる、非常に複雑なマトリックスです (表 5)。MP Expert ソフトウェアに含まれる波長データベースは、適切な干渉元素の選択に役立ちます。FLIC を使うと、スペクトル干渉を除去する補正モデルを構築することで、正確な結果を得ることができます。

今回の報告で選択した SRM 内の Pb 含有量は、20 mg/kg から 5000 mg/kg 以上までの幅がありました。Pb 濃度の低いサンプルを分析できるようにするため、非常に感度の高い波長を分析用に選びました (405.781 nm)。しかし、この波長の周辺に多数の干渉元素が観察され (図 2)、土壌 SRM 内にパーセント (%) レベルで存在するものもありました。

図 2 に、405.781 nm での Pb シグナルと、FLIC を使用してモデル化した干渉元素を示します。405.818 nm ではコバルトの干渉シグナルが観察されました (緑のライン)。また、イオンによる干渉が 405.734 nm から 405.875 nm にわたって非常に高いレベル (2.8 ~ 4.3 % w/w) で土壌 SRM 内に存在します (紫のライン)。その他に、405.707 nm の V シグナル (黄色のライン) と 405.762 nm および 405.814 nm の Ti シグナル (青のライン) が、405.781 nm の Pb 波長に干渉を発生させていることが観察されました。最後に、やや高いレベルでサンプル中に存在する Mn が 405.795 nm で干渉シグナルを発生させていました (濃緑のライン)。

405.781 nm の Pb 波長への干渉にもかかわらず、FLIC はこの複雑なマトリックスを正確にモデル化し、2 桁にわたる濃度範囲全体で優れた Pb 回収率を実現する良好な結果を得ることができました。

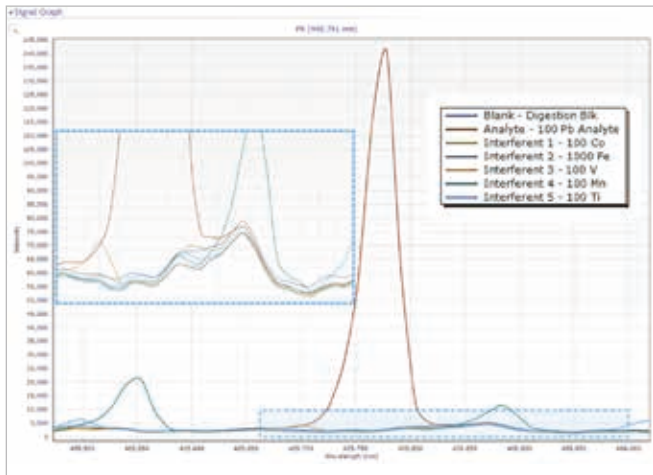


図 2. FLIC を使用して除去した Pb 405.781 nm へのスペクトル干渉

結果と考察

メソッド検出下限

メソッド検出下限 (MDL) を決定するため、FLIC 分析対象成分および干渉を含む完全な検量線を作成し、次に酸分解ブランクを 10 回繰り返して分析しました。MDL は各元素の測定濃度の標準偏差 (S) を 3 倍したもので定義されています。

この分析に対する定量下限 (LOQ) は、測定濃度の標準偏差を 10 倍したものに 80 をかけた値であると推定されました。この 80 という値が選ばれたのは、サンプル前処理で使用された全体的な希釈係数であるためです。

表 7. メソッド検出限界と推定定量下限

	Cu	Fe	Mn	P	Pb	Ti
溶液の MDL (mg/L)	0.0009	0.03	0.0005	0.119	0.010	0.018
固体の LOQ (mg/L)	0.2	7.0	0.1	31.7	2.7	4.7

長期的な安定性

長時間の測定をした場合の装置の安定性をチェックするため、8 時間の継続測定中 12 分ごとに NIST SRM 2710a モンタナ I 土壌の分解物を分析しました。ブランクと 1 種類の標準を含む定期的な再校正を 2.5 時間ごとに実施しました。この長時間の測定を通じて優れた安定性が得られ、メソッドに含まれるすべての元素の平均回収率は ± 10 % 以内であり、8 時間にわたる長時間の測定精度は 5 % RSD 未満でした (表 8)。同一サンプルを使って実施した追加調査により、ネブライザガスに加湿器を使用することで長期安定性を強化できることが判明しています。加湿器を使うと、8 時間にわたる長時間の測定精度がすべての元素に対して 3 % RSD 未満に向上します。

表 8. NIST SRM 2710a モンタナ I 土壌の分解物に対する 8 時間の継続測定での長期精度

精度 (% RSD)						
Cu	Fe	Mn	P	Pb	Ti	
3.2	2.8	3.2	4.2	2.2	2.0	

表 6. FLIC シーケンスマトリックス (かっこ内の数値は溶液濃度を mg/L で表しています)。MB = マトリックスブランク

ブランク	分析対象元素	干渉 1	干渉 2	干渉 3	干渉 4	干渉 5	干渉 6	干渉 7	干渉 8
		Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Ti	V	Zn
MB	Cu (100)	-	-	Fe (1000)	Mn (100)	Ni (100)	Ti (100)	-	-
MB	Fe (100)	Co (100)	-	-	-	-	-	-	-
MB	Mn (100)	Co (100)	-	Fe (1000)	-	-	-	V (100)	-
MB	P (100)	-	Cu (100)	Fe (1000)	Mn (100)	Ni (100)	-	-	Zn (100)
MB	Pb (100)	Co (100)	-	Fe (1000)	Mn (100)	-	Ti (100)	V (100)	-
MB	Ti (100)	Co (100)	-	-	-	-	-	-	-

添加回収率

一定量の酸ブランクに対して、2710a モンタナ I 土壌中の 40 % 未満の濃度で分析対象元素を添加しました。添加されたマトリックスブランクの回収率を表 9 に示します。また、一定量のモンタナ I 土壌分解物に対して、予想される土壌中濃度の 40 % 未満で分析対象元素を添加しました。添加された土壌分解サンプルの回収率を表 10 に示します。

表 9. 添加回収率: マトリックスブランク + 40 % 添加

	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)
添加濃度	16	200	10	5	28	16
測定値	14.9	188	9.9	4.7	27.7	15.6
回収率 (%)	93.3	94.1	99.1	93.0	98.9	97.3

表 10. 添加回収率: NIST SRM 2710a モンタナ I 土壌 + 40 % 添加

	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)
添加濃度	16	200	10	5	28	16
測定値	14.5	189	10.1	5.7	26.8	13.7
回収率 (%)	90.3	94.6	101	114	95.8	85.6

土壌 SRM の回収率

今回の報告で SRM から測定された元素の回収率はすべて 100 ± 10 % の範囲内にありました。これは、今回の報告で対象とした異なる土壌マトリックスに対するこのメソッドの適合性を示すものです (表 11 ~ 13)。これらの結果は、2 種類の装置と 2 種類の不活性 MP-AES トーチを使用して、3 つの別個の分解を 3 回実施した平均値です。また、1 回の測定で ppm から % レベルまでの広い濃度範囲にわたって各元素が測定されたことで、Agilent 4200 MP-AES の広いダイナミックレンジが実証されています。

表 11. NIST SRM 2710a モンタナ I 土壌の回収率

元素 (λ, nm)	認証値 (mg/kg)	測定値 (mg/kg)	不確実性 (mg/kg) U ^{95**}	標準偏差 (n=9)	回収率 (%)
Cu (324.754)	3420 ± 50	3435	53	85.5	100
Fe (248.327)	43200 ± 800	42527	461	743.3	98
Mn (403.307)	2140 ± 60	2254	38	60.8	105
P (213.618)	1050 ± 40	1022	62	99.6	97
Pb (405.781)	5520 ± 30	5395	185	297.8	98
Ti (308.804)	3110 ± 70	2955	57	91.4	95

表 12. NIST SRM 2711a モンタナ II 土壌の回収率

元素 (λ, nm)	認証値 (mg/kg)	測定値 (mg/kg)	不確実性 (mg/kg) U ^{95**}	標準偏差 (n=9)	回収率 (%)
Cu (324.754)	140 ± 2	147	2.3	3.7	105
Fe (248.327)	28200 ± 400	28640	366.3	591.0	102
Mn (403.307)	675 ± 18	716	14.1	22.7	106
P (213.618)	842 ± 511	804	52.3	84.4	96
Pb (405.781)	1400 ± 10	1420	57.6	93.0	101
Ti (308.804)	3170 ± 80	3061	86.3	139.2	97

表 13. NIST SRM 2709a サンホアキン土壌の回収率

元素 (λ, nm)	認証値 (mg/kg)	測定値 (mg/kg)	不確実性 (mg/kg) U ^{95**}	標準偏差 (n=9)	回収率 (%)
Cu (324.754)	33.9 ± 0.5*	34.3	0.7	1.1	101
Fe (248.327)	33600 ± 700	32941	689.0	1112	98
Mn (403.307)	529 ± 18	550	9.5	15	104
P (213.618)	688 ± 13	633	47.3	76	92
Pb (405.781)	17.3 ± 0.1	18	1.0	1.6	106
Ti (308.804)	3360 ± 70	3189	57.5	93	95

* これらの値は認定されていませんが、参考のために記載しています。

** 不確実性は $t(8)=1.86$ という条件で t 分布 (tS/n^*) を使用し、95 % の信頼区間で計算しています。

土壌 SRM (フッ酸なし) の回収率

フッ酸は、土壌サンプル中のチタンを完全に溶出するために分解プロセスで必要になります。完全な分解を達成するためのフッ酸の効果を実証するため、HCl-HNO₃ のみを使って一連のサンプルを分解し、分析しました。一度に 3 つ作成した分解物から、フッ酸分解物を使って分析したものとチタン回収率を比較しました。予想どおり、王水のみを使用した場合の回収率は非常に低いものでした (図 3)。

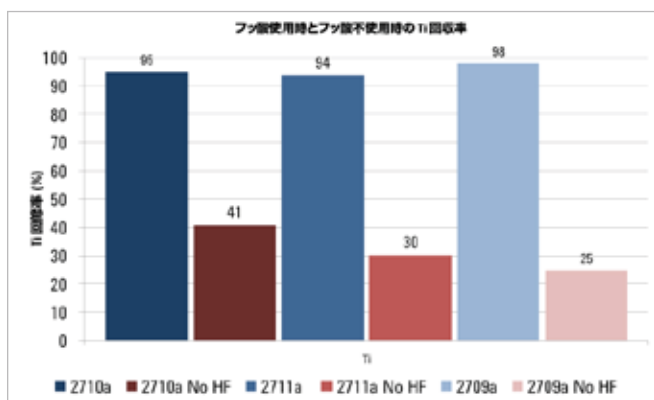


図 3. 3 種類の土壌 NIST SRM におけるチタン回収率、王水のみで作成した分解物 (赤色の棒) とフッ酸を加えた王水を使った分解物の比較 (青色の棒)

結論

今回の報告で土壌 SRM を分析した結果により、Agilent 4200 MP-AES が土壌だけでなく分析困難な地球化学サンプルの分析にも優れたテクニックであることが示されています。1 回の分析で、同一サンプル中の元素が ppm から % レベルまでの幅広い濃度範囲にわたって優れた回収率で測定されたことで、広いダイナミックレンジも実証されました。不活性ダブルパススプレーチャンバと不活性 MP-AES トーチ、不活性 OneNeb ネブライザで構成される不活性サンプル導入システムを使用すると、事前に中和することなく、フッ酸分解物を直接分析することができます。これにより、サンプル前処理のステップが 1 つ減るため、効率が上がり、サンプル汚染の潜在的な原因が最小化されます。

数多くの干渉にもかかわらず、FLIC 補正アルゴリズムは複雑な干渉シグナルをモデル化して、2 桁にわたる濃度範囲を通じて、優れた回収率ですべての元素に対して良好な結果を得ることに成功しました。FLIC 補正アルゴリズムは、分析対象の標準物質内で発生する干渉を除去するための適切なツールであることが証明されました。

参考文献

1. Aide M. et al. Soil Science 168(3) (2003) 200–221
2. Agilent MP Expert Software, Technical Overview. Agilent Publication number 5990-8975EN

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、製品仕様など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. 2015

Published July 9, 2015

5991-5991JAJP



Agilent Technologies