

Agilent 5110 SVDV ICP-OES による DTPA 抽出土壌サンプル中の栄養素の 測定

アプリケーションノート

食品安全性・農業

著者

Elizabeth Kulikov,
Agilent Technologies, Australia



はじめに

土壌の元素含有量は、植物の発育や農作物の収穫高の他、植物由来製品の安全性にも影響をおよぼす可能性があります。こういった影響を把握するために、土壌肥沃度を評価するための微量栄養素の土壌試験が広く実施される一方、問題となる毒性の有無を明らかにするための重金属の分析も行われています。

土壌中の元素の分析には、対象元素に応じてさまざまな抽出法や分析法が使用されています。例えば、微量栄養素の抽出には、一般に、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA) などのキレート剤を含む土壌抽出液が用いられています。



Agilent Technologies

抽出液の分析法としては、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) が一般的です。この分析法は低コストで、土壌試験に必要な幅広い濃度範囲に対応できるため、ハイスループットな農業ラボにも最適です。

農業サンプルの分析には、堅牢な垂直配置トーチを搭載したラディアルビュー (RV) ICP-OES 機器が広く使用されています。ただし、この機器は感度に劣るため、検出下限が比較的高いという欠点があります。これに対し、Agilent 5110 シンクロナス・バーティカル・デュアルビュー (SVDV) ICP-OESは、アキシャルビューでの同時測定が可能な垂直配置トーチを搭載しています。RV ICP-OES より格段に優れた検出下限が実現されるため、SVDV ICP-OESは、土壌など複雑な農業サンプルの分析に最適です。

Agilent 5110 SVDV ICP-OES には、次のような特長があります。

- **安定性:** Agilent 5110 には、27 MHz で動作するソリッドステート高周波 (SSRF) システムが搭載されています。この SSRF により、DTPA のような複雑なマトリックスを含む幅広いサンプルに対応できる、堅牢性と安定性に優れたプラズマが実現されます。プラズマ中で生じる急速な変化にも適応でき、高速ポンプでサンプル取り込み速度を 80 rpm まで上げて安定した性能が確保されます。これにより、どんなサンプルにも同じプラズマガス流量を使用できるため、分析パラメータの設定が容易になり、メソッドをすばやく開発できます。
- **操作の簡単さ:** 直感的な Agilent ICP Expert ソフトウェアには、一般的なワークシートインターフェースが採用されています。使い慣れた操作で簡単にメソッドを開発できます。
- **スピードと性能:** ダイクロイックスペクトルコンバイナ (DSC) 技術を搭載した SVDV では、1 回の分析でプラズマのアキシャルビューとラディアルビューが同時に測定されます。また、Vista Chip II CCD 検出器により、すべての波長が 1 回の分析で測定されるため、精度を高め、分析時間を短縮し、サンプルあたりのアルゴン消費量を削減できます。これらの機能により、Agilent 5110 ICP-OES では、迅速なウォームアップ、ハイスループット、高感度、きわめて広いダイナミックレンジが実現されます。

- **信頼性:** Agilent 5110 ICP-OES には、きわめて分析困難なマトリックスの測定にも対応できるプラグ & プレイ型の垂直配置トーチが採用されています。また、シンプルなクイックトーチローダーメカニズムにより、トーチが自動的に正しい位置にセットされ、ガスに接続されます。トーチの取り付けをすばやく簡単に行えるため、すべてのオペレータが分析を迅速に開始し、再現性の高い一貫した性能を引き出すことができます。

- **柔軟性:** Agilent 5110 ICP-OES には、アドバンスドバルブシステム (AVS 6/7) 6 ポートまたは 7 ポート切り替えバルブを簡単に装着できます。AVS を利用することで、高いスループットが求められるアプリケーションにも対応できます [1]。

このアプリケーションノートでは、Agilent 5110 ICP-OES を使用して、DTPA 抽出土壌サンプルに含まれる微量栄養素 (Cu、Fe、Mn、Zn、Co、Ni) および重金属 (Cd および Pb) を測定した結果を紹介します。また、サンプル分析時間とアルゴンガス消費量を比較するために、アドバンスドバルブシステム (AVS 6) 6 ポート切り替えバルブを装着した Agilent 5110 ICP-OES での測定結果も示します。

実験方法

使用機器と測定条件

すべての測定には、Agilent 5110 SVDV ICP-OES と SPS 4 オートサンブラを組み合わせたシステムを使用しました。また、SeaSpray ネブライザ、ダブルパスサイクロニックスプレーチャンバ、および内径 1.8 mm のインジェクタトーチで構成されるサンプル導入システムを使用しました。機器のメソッドパラメータおよび分析対象物の設定を表 1 に示します。

表 1. Agilent 5110 SVDV ICP-OES で使用した機器およびメソッドパラメータ

パラメータ	設定							
	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Co	Ni	Pb
波長 (nm)	324.754	234.350	293.305	213.857	214.439	228.615	231.604	220.353
ネブライザ	SeaSpray							
ネブライザ流量	0.7 L/min							
スプレーチャンバ	ダブルバスサイクロニック							
ポンプスピード	12 rpm							
サンプルポンプチューブ	白 - 白							
廃液ポンプチューブ	青 - 青							
RF 出力	1.20 kW							
プラズマガス流量	12 L/min							
補助ガス流量	1.0 L/min							
トーチ	取り外し可能 DV、内径 1.8 mm インジェクタ							
測光高さ	8 mm							
読み取り時間	5 秒							
繰り返し回数	3							
サンプル取り込み遅延	15 秒							
洗浄時間	5 秒							
安定化時間	15 秒							
バックグラウンド補正	フィッティング							

サンプル

土壌サンプルは、乾燥、粉碎された状態で入手しました。

サンプル前処理とキャリブレーション

DTPA 抽出液: 0.005 M ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、0.01 M 塩化カルシウム二水和物 (CaCl₂·2H₂O)、および 0.1 M トリエタノールアミン (TEA) の各成分からなる抽出液を使用しました。DTPA 1.97 g、CaCl₂·2H₂O 1.47 g、および TEA 14.92 g を脱イオン水で別々に溶解し、その後混合しました。濃 HCl を用いて pH を 7.3 に調整し、蒸留水を加えて 1 L にしました。

サンプル抽出: 土壌 10 g を計量し、20 mL の DTPA 抽出液を加えました。120 分間振とうした後に、サンプルを直径 110 mm のろ紙でろ過しました。

多元素標準溶液: Cd については 0.01、0.05、0.1、0.5、および 1.0 µg/mL、Co および Ni については 0.05、0.25、0.5、2.5、および 5 µg/mL、Cu、Zn、および Pb については 0.1、0.5、1.0、5.0、および 10.0 µg/mL、Mn については 0.5、2.5、5.0、25.0、および 50.0 µg/mL、Fe については 1.0、5.0、10.0、50.0、および 100.0 µg/mL の標準溶液を使用しました。すべてのキャリブレーションブランクと標準溶液は、DTPA 抽出液で調製しました。

添加サンプル: 抽出土壌サンプル 25 mL に最高濃度の多元素標準溶液 25 mL を加えて添加サンプルを調製しました。

有効な濃度範囲

すべての元素について、直線性の高い検量線が得られました。どの検量線も相関係数が 0.999 を超え (表 2)、各ポイントにおけるキャリブレーション誤差は 10 % 未満でした。図 1 は、50 mg/kg までの Mn (293.305 nm) の検量線です。この検量線の相関係数は 0.999 以上、各キャリブレーションポイントにおけるキャリブレーション誤差は 3 % 未満です (表 3)。

表 2. 波長と検量線濃度範囲

元素/波長 (nm)	濃度範囲 (mg/kg)	相関係数
Cu 324.754	0.1 ~ 10	0.999
Fe 234.350	1 ~ 100	0.999
Mn 293.305	0.5 ~ 50	0.999
Zn 213.857	0.1 ~ 10	0.999
Cd 214.439	0.01 ~ 1	0.999
Co 228.615	0.05 ~ 5	0.999
Ni 231.604	0.05 ~ 5	0.999
Pb 220.353	0.1 ~ 10	0.999

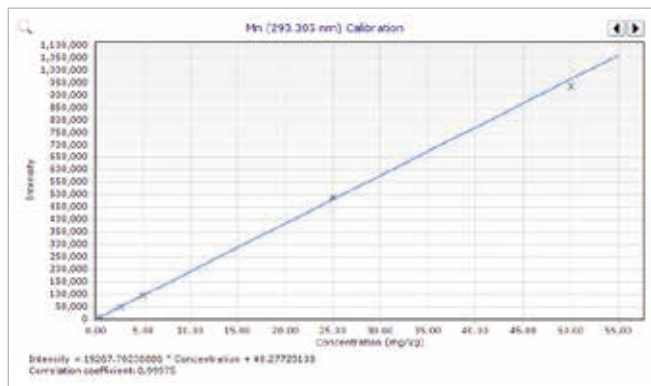


図 1. Mn (293.305 nm) の検量線は、キャリブレーションを実施した濃度範囲に渡って、相関係数 0.99975 という優れた直線性を示しています。

表 3. Mn (293.305 nm) の各キャリブレーションポイントにおけるキャリブレーション誤差 (%)

標準溶液	濃度 (mg/kg)	キャリブレーション誤差 (%)
ブランク	0.0	0.00
標準溶液 1	0.5	1.98
標準溶液 2	2.5	0.92
標準溶液 3	5.0	0.05
標準溶液 4	25.0	1.88
標準溶液 5	50.0	2.74

結果と考察

メソッド検出下限

表 4 に示すメソッド検出下限 (MDL) は、サンプル重量 10 g をもとに、分析中にブランク DTPA 抽出液を 10 回繰り返し測定した値の 3 シグマにもとづいています。記載の結果は、この測定を 2 台の機器で 6 回実施して得られた値の平均値です。この結果から、各元素の MDL が 0.025 mg/kg 未満であることがわかりました。

表 4. Agilent 5110 SVDV ICP-OES によるサンプリング重量 10 g にもとづく DTPA 抽出液の MDL

元素	波長 (nm)	MDL (mg/kg)
Cu	324.754	0.003
Fe	234.350	0.012
Mn	293.305	0.005
Zn	213.857	0.002
Cd	214.439	0.002
Co	228.615	0.005
Ni	231.604	0.008
Pb	220.353	0.025

添加回収率

土壌抽出物に含まれるすべての元素を測定しました。表 5 に示す添加回収率は、添加サンプルを 2 台の機器で 2 回ずつ分析して得られた測定値の平均です (n = 4)。すべての添加回収率は、予測値の ±10 % に収まっていました。

表 5. Agilent 5110 SVDV ICP-OES による、DTPA 抽出土壌サンプルに含まれる全元素の添加回収率

元素/波長 (nm)	DTPA 抽出土壌サンプル (mg/kg)	添加濃度 (mg/kg)	添加濃度の測定値 (mg/kg)	回収率 (%)
Cu 324.754	0.93	5	4.76	95
Fe 234.350	12.62	50	46.27	93
Mn 293.305	0.76	25	23.5	94
Zn 213.857	0.12	5	4.77	96
Cd 214.439	0.002	0.5	0.47	94
Co 228.615	0.07	2.5	2.37	96
Ni 231.604	0.06	2.5	2.37	95
Pb 220.353	0.55	5	4.76	95

アドバンスドバルブシステム: 結果の比較

Agilent アドバンスドバルブシステム (AVS 6) は、Agilent 5110 ICP-OES 用に設計された切り替えバルブシステムです。AVS 6 を利用することで、よりシンプルに、よりスピーディに、またより高いコスト効率でサンプルを分析できます [1, 2]。この装置の性能を評価するために、AVS 6 (6 ポートバルブ) を装着した Agilent 5110 を使用して、同じ手順で添加回収率試験を実施しました。このとき、表 6 に示すバルブ設定を ICP Expert ソフトウェアの AVS パラメータカリキュレータで選択しました。

表 6. Agilent アドバンスドバルブシステムの設定

パラメータ	設定
ループ容量	0.5 mL
ポンプレート: バルブ取り込み	37.5 mL/min
ポンプレート: 注入	9.9 mL/min
バルブ取り込み遅延	4.4 秒
パルスインジェクション時間	2.2 秒
リンス時間	1.7 秒
安定化時間	5 秒
洗浄時間	0 秒

AVS 6 を装着した Agilent 5110 で得られた、DTPA 抽出土壌サンプルに含まれる全元素の添加回収率を表 7 に示します。この結果は、1 回の分析で添加サンプルを 3 回繰り返し測定した値の平均値です。すべての結果が、バルブシステム非装着で採取した結果の性能と同様に、予測値の ±10 % に収まっています。

また、AVS 6 を使用することで、メソッドの真度を損なうことなく、サンプル分析時間が約半分に短縮されています (表 8)。分析時間の短縮は、サンプルスルーブットと生産性の向上だけでなく、アルゴン消費量の削減にもつながります。

表 7. AVS 6 を装着した Agilent 5110 SVDV ICP-OES による、DTPA 抽出土壌サンプルに含まれる全元素の添加回収率

元素/波長 (nm)	添加濃度 (mg/kg)	添加濃度の測定値 (mg/kg)	回収率 (%)
Cu 324.754	5	4.89	98
Fe 234.350	50	47.71	95
Mn 293.305	25	23.88	96
Zn 213.857	5	4.89	98
Cd 214.439	0.5	0.49	97
Co 228.615	2.5	2.43	97
Ni 231.604	2.5	2.41	96
Pb 220.353	5	4.86	97

表 8. サンプルあたりの分析時間とアルゴン消費量の比較

	AVS 6 を装着していない 5110	AVS 6 を装着した 5110
分析時間 (秒)	59	30
サンプルあたりの Ar 消費量 (L/サンプル)	17.1	8.7

結論

垂直配置トーチと 27 MHz の SSRF システムを搭載した Agilent 5110 SVDV ICP-OES は、DTPA 抽出土壌サンプルに含まれる栄養素および重金属の分析に求められる十分な堅牢性を備えています。

垂直配置トーチの持つ優れた堅牢性と、アキシアルビューでのプラズマ測定によりもたらされる高感度という利点を兼ね備え、幅広い濃度範囲に渡る良好な直線性と、きわめて優れたメソッド検出下限を実現します。メソッドのバリデーションでは、目標値の ±10 % という添加回収率が得られ、開発したメソッドの高い真度が示されました。

また、Agilent AVS 6 切り替えバルブシステムを装着した Agilent 5110 ICP-OES で同じメソッドを用いて実施した分析では、サンプル分析時間が大幅に短縮され、アルゴン消費量がほぼ半分に削減されました。

参考文献

1. AVS tech note, Agilent publication, 2016, 5991-6863EN
2. John Cauduro, Ultra-high speed analysis of soil extracts using an Advanced Valve System installed on an Agilent 5110 SVDV ICP-OES, Agilent publication, 2016, 5991-6853EN

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本資料掲載の製品は、すべて研究用です。
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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, May 1st 2016

5991-6854JAJP



Agilent Technologies