

ICP-MS 用 ISO メソッド 17294-2 による 28 元素の高速かつ正確な分析

Agilent 7850 ICP-MS が多種多様な水サンプル中の
多原子イオン干渉と二価イオン干渉を制御し、
長期的な安定性と再現性を実現



著者

Tetsuo Kubota
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

国際標準メソッド ISO 17294 では、ICP-MS を用いた水サンプル中の元素の分析の概要を規定しています（1、2）。Part 1 (2004) では、ICP-MS 技法の使用に関する一般的な方向性を示しています。また Part 2 (2016) では、飲料水、表流水、地下水、廃水などのサンプル中の微量元素と主要元素の測定について説明しています。ISO 17294-2:2016 で指定されている 60 種類を超える元素のリストには、希土類元素 (REE) などの多くの新規汚染物質が含まれています。REE は新しい工業プロセスや製品での使用が増えているため、環境への拡散や影響についての関心が高まっています。REE 汚染物質の発生源としては、採掘活動、石油精製、電子機器の廃棄、輸送、農業、および医療系廃棄物からの汚染などが考えられます。この結果、表流水や地下水、およびその他の環境サンプルに含まれる REE 濃度が上昇する可能性があります。

REE は第二イオン化ポテンシャルが低いため、プラズマ中で二価 (M^{2+}) イオンが比較的形成されやすいという特性があります。四重極 ICP-MS では、イオンが質量電荷比 (m/z) に基づいて分離されます。このため REE^{2+} イオンが実際の半分の質量で現れ、As や Se へのスペクトル干渉の原因となる可能性があります (3)。

環境分析ラボは、さまざまなサンプルタイプについて、新しい規制に適合してデータ品質を維持できるメソッドを開発する必要があります。またサンプル試験ワークフローの管理という課題にも直面しています。民間ラボでは日常的に、さまざまな潜在的な汚染物質を含む数百ものサンプルを分析することが多く、このため分析ラボでは、高いレベルの生産性とデータ品質を維持することが必須です。標準液やサンプルの前処理、メソッドの作成、日常的なチェックの実行、データのレビュー、結果の報告など、分析ワークフローの主要手順にかかる時間を削減できれば、ラボにとって有益です。

Agilent 7850 ICP-MS では、使いやすく標準化された手法によってこれらの要件を満たし、さまざまな環境サンプル中の主成分と微量成分について、正確で再現性の高い結果を迅速に得ることができます。7850 のオクタポールリアクションシステム (ORS⁴) セル技術では、最適化されたヘリウム (He) コリジョンモードを用いて、一般的なアプリケーションで多くの成分に影響を与える多原子イオン干渉を除去できます。ICP-MS MassHunter 機器コントロールソフトウェアには使いやすく自動化されたメソッドウィザードが含まれており、二価イオン干渉の補正に必要な取り込みパラメータやデータ分析パラメータを設定できます。 M^{2+} 補正によって、未知のサンプルを (REE が含まれていても) 問題なく分析できます。反応性セルガスによって M^{2+} 干渉を解決する必要もないため、メソッドが簡素化され、生産性が向上します。

今回の実験では ISO 17294-2 に従い、7850 ICP-MS を使用して、さまざまな天然水、ミネラルウォーター、水道水のサンプルに含まれる 28 元素を分析しました。2 種類の天然水の認証標準物質 (CRM) に REE を添加し、ICP-MS MassHunter の M^{2+} 補正機能で As と Se を正確に分析できるかどうかを評価しました。

実験方法

装置構成

分析には Agilent 7850 ICP-MS と標準の超高マトリックス導入 (UHMI) システムおよび ORS⁴ セルを使用しました。自動化サンプリングには Agilent SPS 4 オートサンプラーを使用しました。標準の MicroMist ネプライザ、スコット型スプレーチャンバ、内径 2.5 mm のインジェクタ付き一体型石英製トーチを使用しました。インターフェースの構成は銅製のニッケルめっきサンプリングコーンとニッケル製スキマーコーンです。

ORS⁴ では、小さいセル容量とオクタポールライオンガイドによって、He コリジョンモードでの性能を最適化します。ORS⁴ の He モードでは、すべての多原子イオンの透過が減少するため、一般的なマトリックスベースの多原子イオン干渉によるエラーを最小限にすることができます。また機能強化された He モードを使用して、強度の高いバックグラウンド種からの干渉を処理することもできます。例えば、 m/z 78 での Ar_2 と Se の干渉や、 N_2 と ^{28}Si 、および NO/NOH と ^{31}P の干渉などです。 O_2 、 H_2 、または NH_3 (4) などの潜在的に危険性がある反応性セルガスを使用する必要はありません。反応性セルガスを使用しないと操作が簡単になるだけでなく、セル内で新しい分子干渉が形成されなくなるため、特に多元素メソッドや未知のサンプルマトリックスの場合にデータ品質が向上します。

この分析では、ほとんどの元素を He モードで測定し、Se は高エナジー He モードで測定しました。検出下限を最適化するため、Li、Be、B はノーガスモードで測定しました。低い検出下限の達成よりも分析速度を優先する場合は、これらの元素を He モードで測定することもできます。

分析メソッドを迅速かつ簡単に作成するには、ICP-MS MassHunter メソッドウィザードを使用できます。このメソッドウィザードでは、一連の質問に回答することで、測定元素と内部標準元素を選択できます (事前定義されたリストを使用することもあります)。このアプリケーションでは、ロバストプラズマ条件 (低い CeO^+/Ce^+ 比) を含む「汎用的な」プリセットメソッドを選択しました。メソッドウィザードで「 M^{2+} Correction」を選択すると、補正に必要なパラメータがすべて自動的に設定されるため、迅速に設定して簡単に使用できます。パラメータには、測定対象の質量、ピーク分離度 (狭いピークモード)、および補正式が含まれます。このメソッドでは、 M^{2+} 補正を As と Se の測定に適用し、 REE^{2+} イオンからの影響を補正しました。

表 1 の色付きの行のパラメータは、プリセットメソッドで事前定義されており、レンズ電圧がオートチューンされていました。

表 1. 7850 ICP-MS の使用条件

ICP-MS パラメータ	ノーガスモード	ヘリウムモード
プラズマモード		汎用
RF 出力 (W)		1550
スプレー・チャンバ温度 (°C)		2
サンプリング深さ (mm)		10
ネプライザガス流量 (L/min)		1.09
希釈ガス流量 (L/min)		0.0
レンズチューン	オートチューン	
セルガス流量 (mL/min)	0.0	4.3 (10*)
エネルギー弁別 (V)	5.0	5.0 (7.0*)
元素の数	分析対象 3元素、 ISTD 1元素	分析対象 25元素、 ISTD 5元素

色付きのパラメータは、プリセットプラズマ条件によって自動的に定義されます。

*Se 用の機能強化された He モード設定

標準とサンプル前処理

標準液とサンプルは、1 % の HNO₃ と 0.5 % の HCl の酸マトリックスで前処理しました。HCl を加えることで、Hg、Ag、Sn、Sb、Mo などの元素が長期的に安定します。大半の元素の標準液は、Agilent 環境キャリブレーション標準液（部品番号 5183-4688）の多元素原液を使用して調製しました。Li、B、Hg（関東化学株式会社、日本）と P（SPEX CertiPrep、米国ニュージャージー州メアチェン）には、単元素標準液を使用しました。検量プランクを含む 6 点の検量線は、微量元素では 0.1 ~ 100 ppb、Na、Mg、K、Ca、Fe では 10 ~ 10,000 ppb、P では 1 ~ 1,000 ppb、Hg では 0.01 ~ 2 ppb の濃度範囲で調整しました。

希釈液（1 % の HNO₃ と 0.5 % の HCl）を定期検量プランク（CCB）サンプルとして使用しました。中程度の濃度の標準液を、微量元素は 50 ppb、ミネラル成分は 5000 ppb、P は 500 ppb、Hg 1 ppb を含む品質管理（QC）サンプルとして使用しました。サンプルシーケンス全体にわたり、CCB および QC チェックを定期的に繰り返しました。

1 ppm の Sc、Ge、Rh、In、Ir、Bi を含む内部標準（ISTD）溶液を、標準の ISTD ミキシングコネクタを使用して自動的に添加しました。ISTD 流量はサンプル流量の約 15 分の 1 でした。これは内径の異なるポンプチューブを使用したためです。

分析に使用した CRM は、NIST 1640a 天然水（NIST、メリーランド州ゲイザースバーグ）と、微量金属およびその他の構成成分用の SLRS-6 河川水 CRM（カナダ国立研究機関、オタワ、カナダ）です。各 CRM は希釈せずに前処理、および 2 倍に希釈して前処理しました。

添加回収試験は ISO 17294-2 メソッドに従って実施しました。マトリックスパイクサンプルは、10 ppb の微量元素、1000 ppb のミネラル成分、100 ppb の P、0.2 ppb の Hg を含む 2 倍に希釈した 2 種類の CRM に添加して調製しました。ICP-MS MassHunter の M²⁺ 補正機能を試験するため、希釈していない SRM 1640a サンプルに 100 ppb の Nd と Sm、および 10 ppb の Gd と Dy を添加しました。

今回の実験では、2 つのブランドのボトル飲料水（サンプル A とサンプル B）と水道水（サンプル C）も分析しました。10 個のサンプルを分析するたびに、QC と CCB 標準を定期的に挿入しながら、サンプルを繰り返し分析しました。

結果と考察

メソッド検出下限

表 1 に記載されている 7850 ICP-MS の取り込みパラメータを用いて、すべての成分を測定しました。プランクを 10 回測定し、3 シグマメソッド検出下限（MDL）と 10 シグマ定量下限（LOQ）を計算しました（表 2）。重要な微量元素から得られる LOQ は ISO 17294-2 の仕様より大幅に低い値でした。この結果から、7850 ICP-MS によって多原子イオン干渉を高感度で適切に制御できることを確認できました。

表 2. 10 シグマメソッドの LOQ と ISO 17294-2 で指定されている要件の比較

元素および質量数	ガスモード	LOQ (ppb)	ISO メソッド仕様 (ppb)
7 Li	ノーガス	0.004	1
9 Be	ノーガス	0.003	0.1
11 B	ノーガス	0.088	1
23 Na	He	1.47	10
24 Mg	He	0.290	1
27 Al	He	0.313	1
31 P	He	0.573	5
39 K	He	3.867	5
44 Ca	He	8.972	50
51 V	He	0.028	0.1
52 Cr	He	0.030	0.1
55 Mn	He	0.035	0.1
56 Fe	He	0.103	5
59 Co	He	0.010	0.2
60 Ni	He	0.056	0.1
63 Cu	He	0.028	0.1
66 Zn	He	0.205	1
75 As	He	0.018	0.1
78 Se	He*	0.055	0.1
95 Mo	He	0.004	0.5
107 Ag	He	0.007	0.5
111 Cd	He	0.002	0.1
121 Sb	He	0.043	0.2
137 Ba	He	0.060	3
202 Hg	He	0.004	0.05
205 Tl	He	0.026	0.1
Pb**	He	0.007	0.1
238 U	He	0.0004	0.1

* 機能強化された He モード。** Pb は最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計として測定しました。

As と Se への M²⁺ 干渉の補正

REE の M²⁺ イオン（ネオジム (Nd)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、ジスプロシウム (Dy) など）は *m/z* 65 ~ 82 で現れ、As や Se の一価イオンに干渉する可能性があります。例えば、¹⁵⁰Nd²⁺ と ¹⁵⁰Sm²⁺ は ⁷⁵As⁺ に、¹⁵⁶Gd²⁺ と ¹⁵⁶Dy²⁺ は ⁷⁸Se⁺ に干渉します。分析者がサンプル中の REE の存在に気付かなければ、M²⁺ 干渉によって As と Se の結果報告が偽陽性となっていた可能性があります（3）。

As と Se を M²⁺ 補正を適用した He モードで測定し、検量線は 1 % の HNO₃ と 0.5 % の HCl で作成しました。結果は図 1 のとおりです。このメソッドを使用して As と Se のキャリブレーションを実行した結果、優れた直線性と精度、および Cl 起因の多原子イオン干渉の効果的な制御（低い BEC）を確認できました。

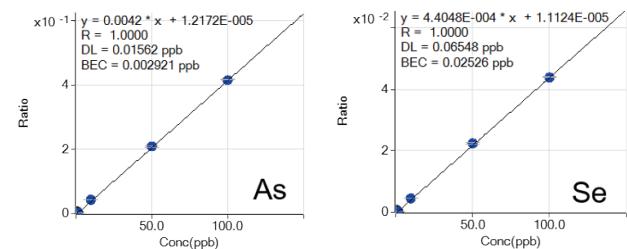


図 1. M²⁺ 補正条件で取り込んだ As と Se の検量線

7850 ICP-MS (M²⁺ 補正ありなし) を使用して、REE を添加した NIST SRM 1640a 水に含まれる As と Se を測定しました。図 2 のとおり、REE を添加したサンプルの IntelliQuant の「ヒートマップ」表示では Nd、Sm、Gd、Dy の色が濃く表示されており、明らかに REE が存在することがわかります。

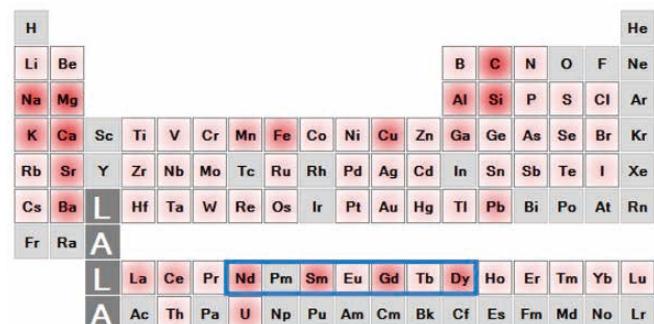


図 2. REE を添加した SRM 1640a 中に Nd、Sm、Gd、Dy が存在することを示す IntelliQuant ヒートマップ

100 ppb の Nd と Sm が存在する場合の As、および 10 ppb の Gd と Dy が存在する場合の Se について、認証値の回収率を図 3 に示します。M²⁺ 補正なしの場合、REE²⁺ 干渉の影響によって As と Se の回収率が上がりました。ただし M²⁺ 自動補正を適用することで、どちらの元素の精度も大幅に向上し、回収率が認証値の ±3 % 以内になりました。

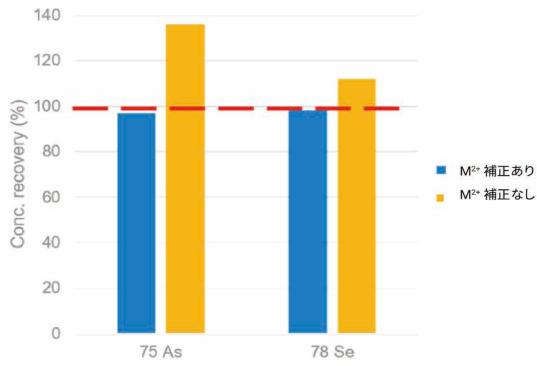


図 3. REE を添加した SRM 1640a における⁷⁵As と⁷⁸Se の回収率。
M²⁺ 補正ありは青色のバー、M²⁺ 補正なしは黄色のバー

ISTD 回収率 (%)

長期間の安定性試験として、8 時間のシーケンスにわたり、2 種類のボトル飲料水サンプルと 1 種類の水道水を繰り返し測定しました。シーケンス全般にわたる ISTD 回収率はすべて ±20 % 以内であり、メソッドの堅牢性と安定性が証明されました（図 4）。ISTD の安定性は、一般的な 8 時間シフトの間に再チューニングや再キャリブレーションを実行しなくとも、7850 ICP-MS メソッドが信頼性の高いデータを継続的に生成したことを示します。Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアには、分析シーケンスの最後にポストラン性能確認を実行する機能があります。このため分析者は、翌日の作業を開始する前に機器のステータスを確認できます。ポストランチューンチェックの結果、ISTD 感度の低下が最小限であれば、翌日の分析開始前のメンテナンスが不要である可能性が高くなります。

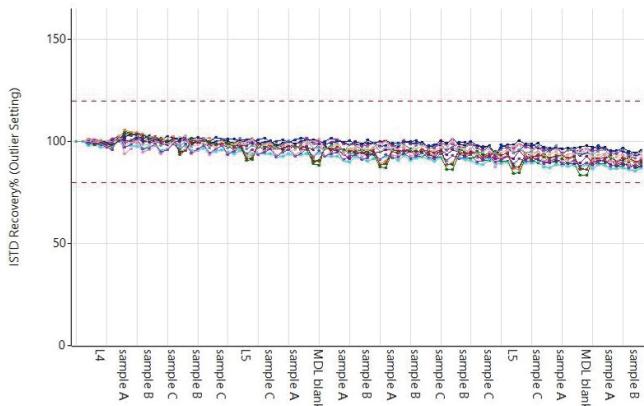


図 4. さまざまな水サンプルの 8 時間の分析における ISTD 信号の安定性。ISTD 回収率は、すべてのサンプルについてキャリブレーションブランクで正規化されています。スペースに限りがあるため、一部のサンプル名のみを表示しています。

QC 回収率 (%)

ISO メソッドの規定に従い、10 個のサンプルを分析するたびに継続的 QC サンプルを分析し、回収率限界を ±10 % に設定しました。濃度測定値がこの限界範囲外となる場合は、再キャリブレーションが必要です。図 5 のとおり、QC サンプルで測定されたすべての元素が、QC エラーがなくメソッド基準を満たしていました。

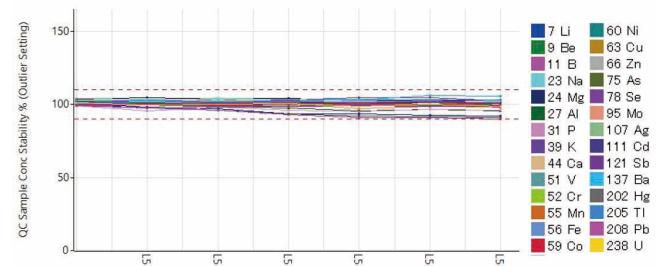


図 5. 8 時間の分析シーケンス中の QC 回収率

希釈なし、添加あり CRM での正確な分析

CRM SLRS-6、1640a、REE を添加した 1640a を希釈せずに分析しました。シーケンス全体で各サンプルを 6 回測定し、成分ごとに平均濃度および回収率を計算しました（表 3）。参照物質が認証されていない成分もあります。空白のセルは認証値がないことを示します。今回の分析では、SLRS-6 中の Cd を除き、すべての成分で認証値の 89 ~ 108 % という優れた回収率が得られました。このサンプルでの Cd の認証濃度 (6.3 ±1.4 ppt) は、ISO 17294-2 で求められる LOQ より低い値です。REE を添加した 1640a サンプル中のすべての元素が優れた回収率を示したことと、M²⁺ 補正がどの元素の分析精度にも影響しなかったことがわかります。

2 倍に希釈した水 CRM でのマトリックススペイク回収率

表 4 のとおり、2 種類の CRM でのマトリックススペイク回収率が、Cd を含むすべての元素で 91 ~ 105 % であることがわかります。これは未添加サンプルのメソッド LOQ より低い値です。この結果は、このメソッドの高い精度を示しています。

表 3. 3 種類の希釈していない CRM サンプルに含まれる認証元素の平均測定値と平均回収率

元素	SLRS-6			1640a			1640a + REE	
	平均測定濃度(ppb)	認証値(ppb)	回収率(%)	平均測定濃度(ppb)	認証値(ppb)	回収率(%)	平均測定濃度(ppb)	回収率(%)
7 Li	0.481	-	-	0.399	0.4034 ± 0.0092	99	0.383	95
9 Be	0.006	0.0066 ± 0.0022	98	2.84	3.002 ± 0.027	95	2.82	94
11 B	6.07	-	-	278	300.7 ± 3.1	92	276	91
23 Na	2620	2770 ± 220	95	3040	3112 ± 31	98	2970	95
24 Mg	2060	2137 ± 58	97	1010	1050.2 ± 3.4	96	990	94
27 Al	31.0	33.8 ± 2.2	92	52.0	52.6 ± 1.8	98	50.4	95
31 P	2.23	-	-	4.38	-	-	4.57	-
39 K	607	651 ± 54	93	569	575.3 ± 2	99	555	96
44 Ca	8180	8770 ± 200	93	5840	5570 ± 16	105	5730	103
51 V	0.335	0.352 ± 0.006	95	14.1	14.93 ± 0.21	95	13.7	92
52 Cr	0.232	0.252 ± 0.012	92	38.0	40.22 ± 0.28	94	37.2	92
55 Mn	2.06	2.12 ± 0.1	97	38.9	40.07 ± 0.35	97	38.1	95
56 Fe	80.3	84.5 ± 3.6	95	36.6	36.5 ± 1.7	100	35.7	98
59 Co	0.057	0.053 ± 0.012	108	19.1	20.08 ± 0.24	95	18.6	93
60 Ni	0.551	0.617 ± 0.022	90	23.6	25.12 ± 0.12	94	23.1	92
63 Cu	24.3	24 ± 1.8	102	81.8	85.07 ± 0.48	96	79.8	94
66 Zn	1.71	1.76 ± 0.12	97	53.2	55.2 ± 0.32	96	52.1	94
75 As	0.536	0.57 ± 0.08	94	7.66	8.01 ± 0.067	96	7.78	97
78 Se	0.087	-	-	19.9	19.97 ± 0.16	100	19.4	97
95 Mo	0.192	0.215 ± 0.018	89	41.9	45.24 ± 0.59	93	41.6	92
107 Ag	< 0.007	-	-	7.38	8.017 ± 0.042	92	7.29	91
111 Cd	0.008	0.0063 ± 0.0014	129	3.66	3.961 ± 0.072	92	3.62	91
121 Sb	0.316	0.3377 ± 0.0058	94	4.69	5.064 ± 0.045	93	4.62	91
137 Ba	13.3	14.3 ± 0.48	93	143	150.6 ± 0.74	95	142	94
202 Hg	< 0.004	-	-	0.004	-	-	0.002	-
205 Tl	< 0.026	-	-	1.58	1.606 ± 0.015	98	1.56	97
Pb**	0.164	0.17 ± 0.026	97	11.9	12.005 ± 0.04	99	11.8	98
238 U	0.065	0.0699 ± 0.0034	93	22.8	25.15 ± 0.26	90	22.5	89

色付きの行は、M²⁺ 補正を用いて As と Se のデータを測定したことを示します。** Pb は最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計として測定しました。

表 4. 2 倍に希釈した SLRS-6 と 1640a のマトリックススパイク (MS) 回収率

元素	SLRS-6			1640a		
	平均濃度(ppb)	平均濃度添加(ppb)	回収率 (%)	平均濃度(ppb)	平均濃度添加(ppb)	回収率 (%)
7 Li	0.275	10.5	102	0.19	10.1	99
9 Be	0.004	9.96	100	1.43	11.0	96
11 B	3.67	13.1	95	142	151	93
23 Na	1370	2400	103	1560	2530	97
24 Mg	1050	2060	101	504	1480	97
27 Al	16.4	26.2	98	25.4	34.6	92
31 P	0.539	9.87	93	2.42	11.7	93
39 K	309	1330	102	285	1260	97
44 Ca	4260	5280	102	2880	3850	97
51 V	0.166	10.2	100	7.04	16.4	94
52 Cr	0.118	10.2	100	19.0	28.3	94
55 Mn	1.04	11.1	100	19.2	28.9	97
56 Fe	41.9	1070	103	18.2	985	97
59 Co	0.033	10.2	101	9.58	19.0	95
60 Ni	0.186	10.4	101	11.8	21.1	93
63 Cu	12.8	23.0	102	41.0	50.1	91
66 Zn	0.765	11.1	103	26.6	35.9	93
75 As	0.288	10.4	101	3.73	13.4	97
78 Se	0.05	10.3	102	9.92	20.1	102
95 Mo	0.113	10.1	100	21.3	30.7	95
107 Ag	0.004	10.2	102	3.75	12.9	91
111 Cd	0.005	10.2	102	1.85	11.3	94
121 Sb	0.156	10.4	102	2.36	11.9	95
137 Ba	6.72	16.9	102	71.1	80.7	96
202 Hg	0.005	0.201	98	0.001	0.194	96
205 Tl	0.006	10.5	105	0.770	10.8	100
Pb**	0.089	10.6	105	5.86	15.7	98
238 U	0.035	10.4	103	11.3	20.7	94

色付きの行は、M²⁺ 補正を用いて As と Se のデータを測定したことを示します。** Pb は最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計として測定しました。

結論

Agilent 7850 ICP-MS を使用して、ISO 17294-2 で定義されている検出下限と QC 要件を容易に満たしながら、環境水、ボトル飲料水、水道水に含まれる 28 元素を測定しました。

7850 を使用すると、分析ワークフローで一般的な時間のかかる操作の多くが不要になります。ICP-MS MassHunter ソフトウェアに含まれるメソッドウィザードとオートチューン機能を使用して、機器の設定とメソッドの開発を簡素化および高速化しました。ロバストプラズマ（低い CeO/Ce 比）によって、長いサンプルシーケンスにわたりキャリブレーションのマトリックス適合なしで、さまざまな水サンプルマトリックスを高い再現性で分析できました。また堅牢な動作条件により、8 時間のシーケンス中に再チューニングや再キャリブレーションを実行しなくても、1 日の稼働を通して分析の安定性を維持することができました。多忙なルーチン分析の場合、ポストラン性能確認機能によって基本的なメンテナンスをスケジューリングできるため、週の稼働時間中に必要なダウントIME回避しながら高性能を維持できます。

一貫した ORS⁴ He コリジョンモードによって、一般的な多原子イオン干渉を確実かつ効率的に除去できたため、すべての成分を干渉なしで正確に測定できました。M²⁺ 補正は、REE 二価イオン干渉の補正に必要なすべてのメソッド取り込みパラメータとデータ分析設定に自動的に適用されます。He モードと M²⁺ 補正を組み合わせることで、標準的な条件による信頼性の高い分析を実行できます。また大がかりで時間のかかるサンプル固有のメソッド設定や反応性セルガスが不要になります。REE²⁺ 干渉が存在しても、M²⁺ 補正によって設定時間を短縮し、As と Se の精度を上げることができました。また他の元素の測定に対する悪影響もありませんでした。

参考文献

1. ISO 17294-1:2004 Water quality—Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
—Part 1: General guidelines, accessed September 2020,
<https://www.iso.org/standard/32957.html>
2. ISO 17294-2:2016 Water quality—Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
—Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes, accessed September 2020,
<https://www.iso.org/standard/62962.html>
3. Simplifying Correction of Doubly Charged Ion Interferences with Agilent ICP-MS MassHunter: Fast, automated M²⁺ correction routine improves data accuracy for Zn, As, and Se, Agilent publication, [5994-1435EN](#)
4. Enhanced Helium Mode Cell Performance for Improved Interference Removal in ICP-MS, Agilent publication, [5990-7573EN](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマーコンタクトセンタ

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. 2021

Printed in Japan, May 27, 2021

5994-2804JAJP

DE.4416782407