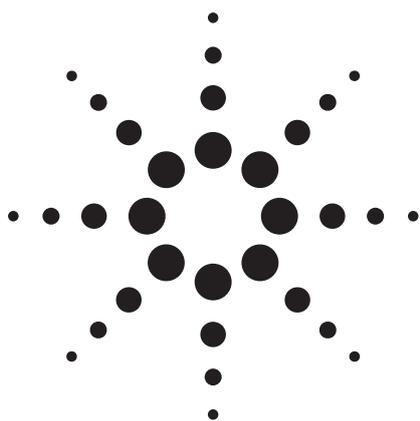


Agilent 7500cx ICP-MS を用いた 高マトリクス環境サンプルの高速分析



アプリケーション

環境

著者

Steven Wilbur
Agilent Technologies, Inc.
3380 146th Place, SE, Suite 300
Bellevue, WA 98007
USA

要旨

オクタポールリアクションシステム (ORS) を搭載した新しい Agilent 7500cx は、ヘリウムモードだけを用いて、標準的な環境サンプルを分析できます。Hg や Na、K、Ca、Mg、Al、Fe などの主要元素を含む環境保護に関する元素について、すべてのマトリクス起因による干渉を除去または低減する条件下で、1 サンプルあたり 2.5 分以内で分析することを初めて可能にしました。

緒言

委託分析ラボ、特に環境分析に重点を置くラボは、政府や学術的な研究機関とは大きく異なる難問に直面しています。サンプルは、数が多く、未知で、組成が非常に変化しやすく、迅速な分析が必要とされます。これらの課題に加え、環境ラボは、提供するデータが高品質で、広範囲に及ぶ分析品質管理 (AQC) に対応していることを保証せねばならず、さらに、生産性と採算についても考慮する必要があります。最近の委託環境ラボの金属分析における生産性の大幅な向上 (その結果、収益性の向上) には、多元素迅速分析で、周期律表の多くの元素をカバーし、ダイナミックレンジが広く、低い検出下限で使いやすさを兼ね備えた ICP-MS 使用の増加が大きく貢献して

います。コリジョン/リアクションセル (CRC) ICP-MS は、複雑なマトリクスに起因する多原子イオンの干渉の影響を除去、または大幅に削減することができるため、多くのアプリケーションでの有用性が向上しました。しかし、最近まで、CRC ICP-MS によって精度の向上は実現されましたが、生産性では大きな犠牲が強いられてきました。標準的な CRC ICP-MS システムは、明確な対象の既知干渉に対して反応セルガスを使用する必要があり、時間がかかるマトリクス固有のメソッド開発が必要とされます。さらに、マトリクスと測定対象元素に応じて複数のセル条件が必要で、各サンプルにつき、数分の分析時間増加の可能性がります。

7500c において、アジレントは、運動エネルギーによるエネルギーディスクリミネーション (KED) とヘリウムモード (コリジョン) の併用を先駆的に行い、大部分の多原子イオンの干渉を 1 つのセル条件を用いて除去できるようになりました。装置設計と衝突メカニズムをさらに検討し、ヘリウムモードだけで標準的な環境サンプルを分析する能力をもつ ICP-MS、7500cx が開発されました。水素モード (リアクション)¹ とノーガスモードの両方を必要としないため、サンプル処理数が増加し、ルーチン分析が大きく簡素化されます。ハードウェアとソフトウェアの技術革新により、データ採取速度と洗浄速度が向上したため、Hg や Na、K、Ca、Mg、Al、Fe などの主成分を含む、環境保護に関する元素について、1 サンプルあたり 2.5 分以内に、すべてのマトリクス起因の干渉を除去または削減する条件下で、分析することが可能になりました。このアプリケーションノートでは、標準的な高マトリクス環境サンプルの長いシーケンスのハイスループット分析における 7500cx の性能を説明します。

¹ 微量濃度 (つまり、0.2 ng/mL 未満) の Se 分析では、質量数 78、80 への Ar₂⁺ の干渉を除去するために、水素モードの使用が必要となります。

装置構成

Agilent 7500cx ICP-MS (ガラス製同軸ネブライザが標準) を以下のすべての分析に用いました。装置はロバストプラズマ条件 (表 1) にして、ORS はヘリウムモードだけを用いました。これは、すべての元素が同一のヘリウムモード (コリジョン) 条件で測定され、モードの切り換えが必要なかったことを意味します。さらに、使用されたヘリウムモード条件は一般的に使用でき、特定のサンプルマトリクスに対してセットアップや変更する必要はありません。メソッドパラメータを表 1 に示します。

表 1. 装置条件とデータ採取条件

機器	7500cx
サンブラ	Ni (標準)
スキマー	Ni (標準)
ネブライザ	MicroMist (標準)
プラズマトーチ	石英性、2.5 mm (標準)
積分時間	
Li、Be、As、 ⁷⁸ Se、 ¹¹¹ Cd	0.3 秒 x 1 点
その他すべて	0.1 秒 x 1 点
チューンパラメータ	
RF 出力	1.550 W
サンプリング位置	8.5 mm
キャリアガス	0.80 L/min
メイクアップガス	0.23 L/min
引き出し電極 1	0 V
引き出し電極 2	-120 V
ED	2 V
反応ガス	He 5.0 mL/min
CeO/Ce	0.52%
Ce ⁺⁺ /Ce	2.06%

ヘリウムモードでの感度

現実的に測定して装置検出下限 (ILOD) を求める際、実際の感度は、バックグラウンドに対するシグナル (SB) (高シグナル、低バックグラウンド) とバックグラウンド測定の繰り返し精度との関数です。ヘリウムモードを使用することの分析上の大きな利点は、多原子イオンの重なりを受ける (基本的に質量 45 ~ 82 のすべての元素のすべての同位体) 測定対象元素に対して実感していただけでしょう。しかし、ヘリウムモードを全元素分析に使用する場合には、多原子イオン干渉を受けない元素に対する性能低下の可能性を評価することが重要です。セルが加圧された状態で (コリジョンまたはリアクシ

ンモードで) ICP-MS 測定を行う場合、ノーガスモードと比較して、低質量元素のシグナルの一部をロスするため、干渉を受けない元素では S/N 比が小さくなる可能性があります。このシグナルのロスは、セル中で測定対象元素イオンとガス分子が衝突する結果として起こります。しかし、ほとんどの場合、シグナルのロスの補正よりもバックグラウンドの低下が大きいため、干渉を受けない元素の実質的な検出下限は大きな影響を受けません。実際にヘリウム条件下での感度を測定するために、バックグラウンドに対するシグナル比と標準偏差の 3 シグマを測定し、装置検出下限 (ILOD) を、一般的に測定される全元素について、求めました²。ほぼすべての元素について、ILOD は ppt 未満からサブ ppt の範囲です。環境アプリケーションにおいて、より重要なことは、高マトリクスで干渉を受ける元素のバックグラウンド相当濃度 (BEC) と ILOD です。表 2 に、米国 EPA 干渉チェック溶液 (ICS-A³ - 比較のために表 3 を参照) 中の重要視される元素について、ノーガスモードとヘリウムモードで BEC、ILOD、干渉が測定元素に相当する濃度を示します。どの質量数においても 3 つの測定値が大幅に減少していることに注目してください。ヘリウムモードが複雑なマトリクス中の多元素 (同位体も) に対する干渉を同時に除去する能力があることを示しています。

ヘリウムモードでの干渉除去

米国 EPA メソッド 6020 は、高濃度の一般的なマトリクス成分から生じる多原子イオン干渉の影響をモニタリングするために特別に調製された干渉チェックサンプル (ICS-A) を指定しています。従来、これらの干渉は補正式によって補正されてきました。しかし、熟練した ICP-MS ユーザーは、1 元素に複数の干渉や、珍しいマトリクス成分からの干渉がある場合、数学的補正は信頼できないことを知っています。さらに、干渉物質をモニタリングするための干渉を受けていない質量がないため、多くの多原子イオン干渉を数学的に補正できません。一般的な例は、⁴⁰Ar²³Na の ⁶³Cu への干渉です。これは塩類を含むマトリクスでの顕著な干渉ですが、Na がモノアイソトピック (質量 23 で) であるため、2 番目の ArNa 多原子イオンの存在比に基づく数学的補正を得ることができません。これにより通常なら、ICP-MS ユーザーは同位体である質量数 65 (低い存在比の) Cu を選択することになります。しかし、⁶⁵Cu は、⁶³Cu よりもはるかに高いレベルの S 起因の干渉 (S₂ と SO₂) や ²⁵Mg⁴⁰Ar の干渉を顕著に受けるため、ArNa の重なりを避けるために代わりに ⁶⁵Cu を測定することは、かえって多くの種類のサンプルでデータの品質を落とすことになる可能性があります。

² Agilent 7500cx ICP-MS の性能特性。Agilent アプリケーションノート 5989-6663EN。

³ ICS-A は、高マトリクスサンプルの同重体、二価イオン、多原子イオン、メモリ干渉の可能性をユーザーに警告するために調製された米国 EPA 指定「干渉チェック溶液」です。ICS-AB は、同様の高マトリクス溶液で、高マトリクスの影響を確認するために、回収率の分析用に測定対象元素を 100 ~ 200 ppb 含んでいます。この研究では、極微量分析における干渉除去の有効性をテストするために、測定対象元素をさらに低濃度 (ICS-AB を 20 ppb になるように) でスパイクしました。

表 2. ICS-A 溶液を測定したときのノーガスモードとヘリウムモードにおける BEC、ILOD、測定値の比較 (ノーガスモードでは多原子イオン干渉のため、高い測定値が得られました。ノーガスモードでは 77 Se と 78 Se の値は一致せず、V は負の値を示しました)

	ノーガスモード			ヘリウムモード		
	BEC (ppt)	ILOD (ppt)	測定値 (ppb)	BEC (ppt)	ILOD (ppt)	測定値 (ppb)
⁵¹ V	1461	143	-1.35	107	45	0.13
⁷⁵ As	1945	186	3.23	120	149	0.70
⁷⁷ Se	9973	540	12.31	401	204	0.50
⁷⁸ Se	9738	313	3.84	342	162	0.43

Cr は、一般的に多原子イオンの干渉を受ける元素のうち 1 例で (⁵²Cr への ⁴⁰Ar¹²C、³⁵Cl¹⁶OH、³⁶Ar¹⁶O、³⁸Ar¹⁴N と、⁵³Cr への ³⁷Cl¹⁶O、⁴⁰Ar¹³C、³⁶Ar¹⁶OH)、干渉を受けずに基準となる質量がないため、信頼性の高い数学的補正ができません。これらの理由から、サンプルマトリクス成分に関係なくすべての多原子イオン干渉を除去する能力を持ったヘリウムモードは、非常に信頼性が高く、干渉補正式の使用よりも幅広く適用できます⁴。

図 1 に、ノーガス、ヘリウム、水素モードで、質量数 73 ~ 82 を測定した、ICS-A の重ね描きスペクトルを示します。モード間の感度差を補正するために、スペクトルは *m/z* 79 の臭素ピークで規格化しました。スペクトルの複雑性の差はあきらかで、ほぼすべての質量はノーガスモードで同じレベルの干渉を示しますが、ヘリウムモードはバックグラウンドレベルに対してこれらの干渉すべてを減少させました。

表 3. ICS-A と ICS-AB (調整したもの) の比較³ (ICS-AB は、主要元素が 20 ppb の標準になるよう ICS-A にスパイクして調製しました)

元素	ICS-A 濃度 (mg/L)	ICS-AB 濃度 (mg/L)
Al	100.0	100.0
Ca	300.0	300.0
Fe	250.0	250.0
Mg	100.0	100.0
Na	250.0	250.0
P	100.0	100.0
K	100.0	100.0
S	100.0	100.0
C	200.0	200.0
Cl	2000.0	2000.0
Mo	2.0	2.0
Ti	2.0	2.0
As	0.0	0.02
Cd	0.0	0.02
Cr	0.0	0.02
Co	0.0	0.02
Cu	0.0	0.02
Mn	0.0	0.02
Hg	0.0	0.02
Ni	0.0	0.02
Se	0.0	0.02
Ag	0.0	0.02
V	0.0	0.02
Zn	0.0	0.02

⁴ ヘリウムモードは多原子イオン干渉にだけ機能するため、同重体による干渉 (⁴⁰Ca に対する ⁴⁰Ar など) や二価イオンによる干渉を除去する能力はありません。しかし幸いなことに、このような干渉は稀で、別の同位体を選択するなど、簡単な方法でこれらを回避することができます。

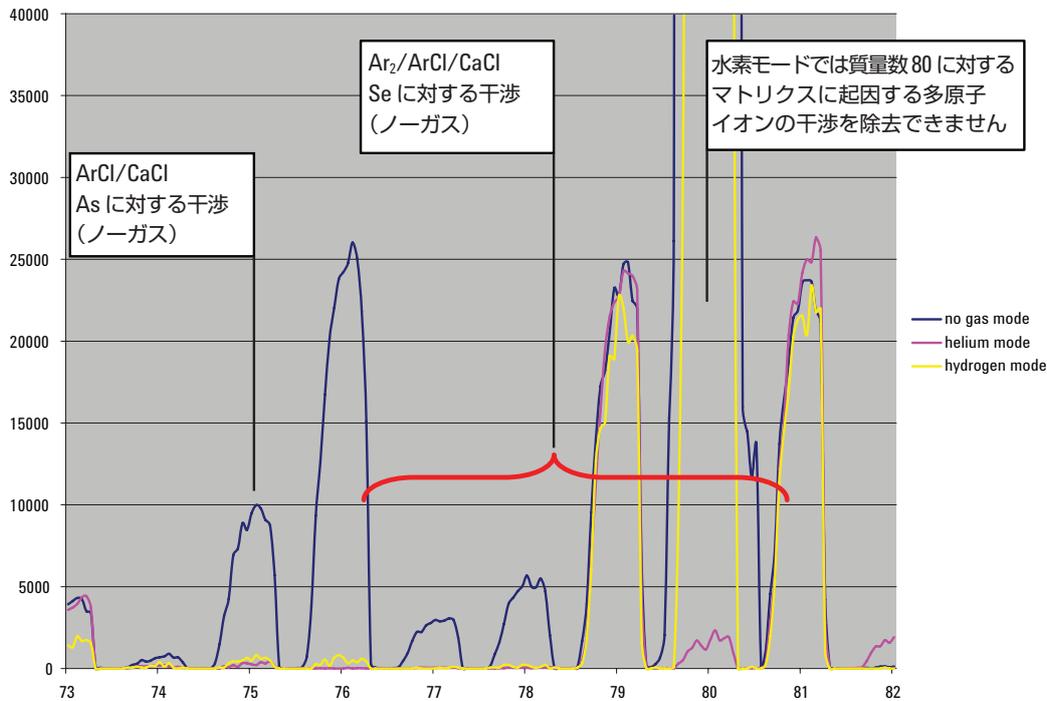


図 1. As と Se の干渉を示すために、質量数 73 ~ 82 の範囲にわたり、ノーガス、水素、ヘリウムモードで得られた ICS-A の重ね描きスペクトル。スペクトルは m/z 79 の臭素のピークで規格化しました。H₂ モードは、シンプルなマトリクスにおいては質量数 80 (Se の主要同位体) に対する Ar₂⁺ の同位体の除去に有効ですが、ICS-A ではこの質量に対するいくつかの干渉 (ArCa、Ca₂、S₂O、SO₃ など) には有効ではないことがわかります。H₂ モードにおいて、Ar₂⁺ は、 m/z 78 で完全に除去されており、質量数 78 が推奨測定質量数であることがわかります。

実験

最初の 0 (ブランク)、1、10、50、100 ppb の検量線を作成後、代表的な環境試料の測定バッチに相当する 12 時間にわたる、300 サンプルの分析シーケンスを行いました (図 2)。シーケンスは、NIST 1640 標準基準水、ICS-A、ICS-AB、2 種類の市販 TDS (high total dissolved solids) ミネラルウォーターサンプルを含む、10 個のサンプルブロックの繰り返しから構成されています。各ブロックの後、ブランクチェックとキャリブレーションチェックサンプル (米国 EPA サンプルタイプ: 定期チェック用ブランク液 (continuing calibration blank: CCB) と定期チェック用標準液 (continuing calibration verification: CCV) が自動的に挿入され、メモリ効果とキャリブレーション精度を確認するようにしました。12 時間の分析中、再検量は行われませんでした。

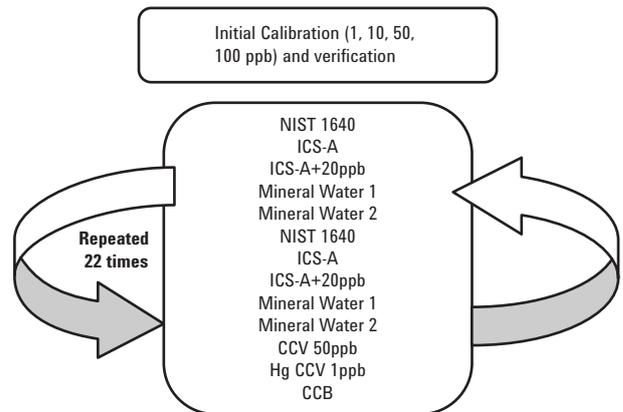


図 2. 分析シーケンスの概略図。最初の検量線と 10 サンプルの後、2 つの CCV サンプルと CCB サンプルを 1 つのブロックとして 22 回の繰り返し分析で、300 サンプルを分析しました。

長期安定性

CCV サンプルの分析

全測定元素の安定性の確認として、シーケンスを通じて、CCV 標準液 (Hg の 1 ppb を除き、すべての測定対象元素が 50 ppb) を繰り返し分析しました。米国 EPA メソッド 200.8 と 6020 では、サンプルを報告するために、CCV の測定値が真値の $\pm 10\%$ 以内に入ることが必要となります。図 3 に、12 時間以上のシーケンスとなる CCV サンプル 25 回の測定結果を示します。最初の検量線作成後、再検量が行われなかったにもかかわらず、分析中に不適合値がなかったことを示しています。

高マトリクスサンプルの分析

高マトリクスサンプルタイプの模擬試料として、2 つの高 TDS ミネラルウォーターサンプルに加えて、ICS-A と ICS-AB を各 10 サンプル単位でそれぞれ 2 回分析しました (合計 48 回の繰り返し分析になります)。高マトリクスサンプルを扱う上で、干渉の制御、イオン化干渉の管理、メモリ効果の除去、長期安定性の維持に関して、ICP-MS の能力を調べるのに、特性が明らかで米国 EPA により特別に調製されていることから、ICS-A と ICS-AB を選択しました。ICS-AB の繰り返し分析の結果を調べることで、高マトリクスサンプルにおける微量濃度測定 of 長期精度と正確さを求めることができます。12 時間にわたるシーケンスで、%RSD が 1% 未満～約 5% で、回収率が 97 ~ 104% の範囲内でした (図 4)。

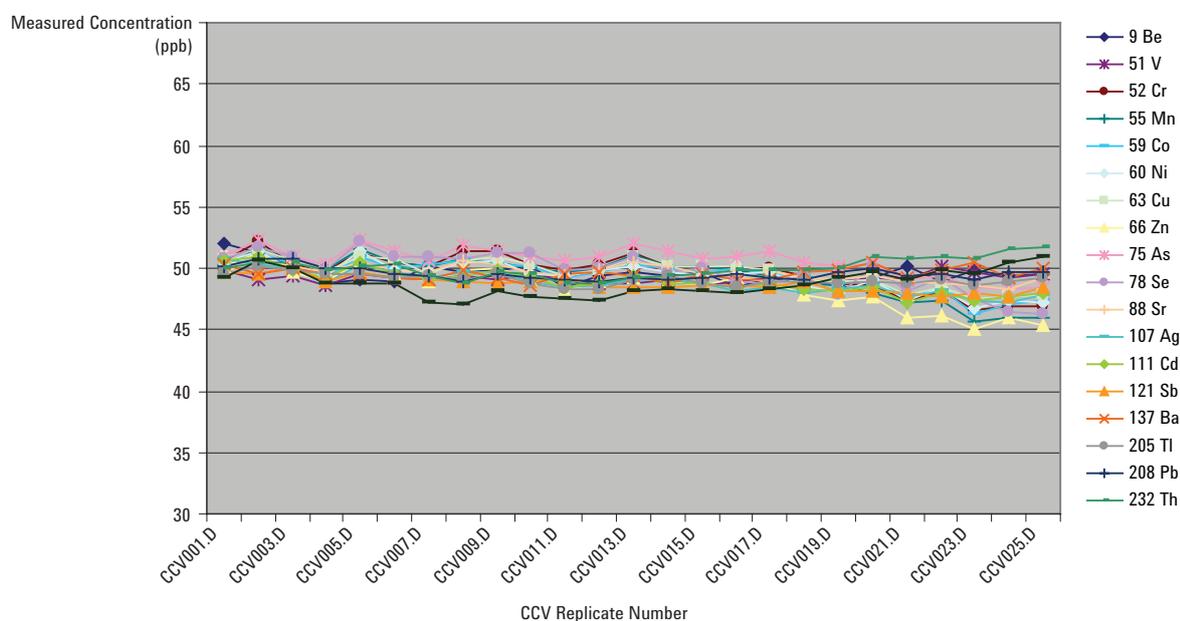


図 3. シーケンスにわたり 50 ppb CCV のサンプル (n = 25) の測定結果。縦軸：測定濃度 (ppb)
横軸：CCV 繰り返し回数 米国 EPA の許容認証値は $\pm 10\%$ (つまり、45 ~ 55 ppb) です。

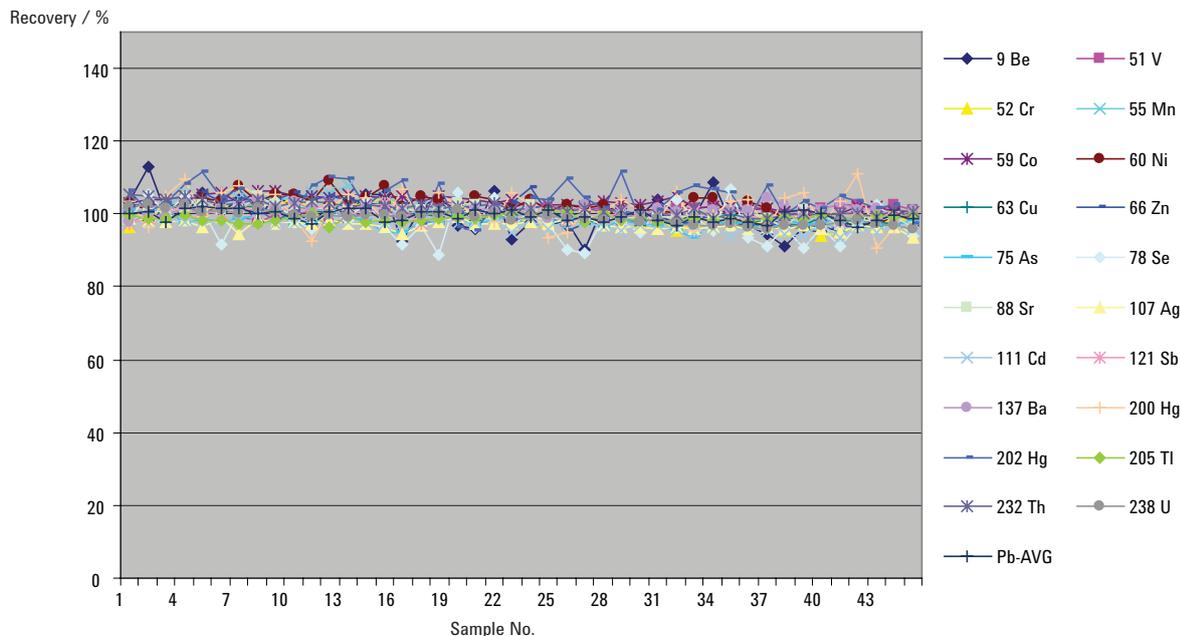


図 4. 12 時間にわたる (n = 44) ICS-AB での添付回収率 (20 ppb、1 ppb Hg)

認定基準物質の分析

繰り返し 44 回を 1 シーケンスとして認証標準液 NIST 1640 を分析しました。結果を表 4 に示します。

表 4. 12 時間にわたる NIST 1640 の繰り返し分析の結果 (n = 44)

元素	平均 (n = 44)	RSD (%)	認定値 (µg/L)	回収率 (%)
⁹ Be	32.36	4.72	34.94	92.6
²⁷ Al	48.62	3.90	52.00	93.5
⁴² Ca	6652.25	2.59	7045	94.4
⁵¹ V	12.66	1.40	12.99	97.4
⁵² Cr	36.14	3.19	38.60	93.6
⁵⁵ Mn	114.96	3.87	121.50	94.6
⁵⁹ Co	19.64	2.27	20.28	96.8
⁶⁰ Ni	26.76	2.86	27.40	97.7
⁶³ Cu	84.95	2.16	85.20	99.7
⁶⁶ Zn	52.64	2.66	53.20	99.0
⁷⁵ As	25.28	1.52	26.67	94.8
⁷⁸ Se	20.69	4.61	21.96	94.2
⁸⁸ Sr	118.03	1.31	124.20	95.0
¹⁰⁷ Ag	7.15	1.67	7.62	93.8
¹¹¹ Cd	21.31	1.26	22.79	93.5
¹²¹ Sb	13.48	1.68	13.79	97.7
¹³⁷ Ba	140.78	1.03	148.00	95.1
²⁰⁰ Hg	0.10	12.23	—	—
²⁰² Hg	0.10	9.83	—	—
²⁰⁴ Pb	26.98	3.62	27.86	96.9
²⁰⁵ Tl	0.01	54.91	—	—
²⁰⁶ Pb	25.04	1.06	27.86	89.9
²⁰⁷ Pb	26.94	1.11	27.86	96.7
²⁰⁸ Pb	26.17	0.86	27.86	94.0
²³² Th	0.05	45.36	—	—
²³⁸ U	0.73	2.90	—	—

平均分析時間

1 つの ORS モードを用いることの主要な目的の 1 つは、生産性を高めることです。この目的が達成できたことを確認するために:

- 積分時間を短く、1 ポイントあたり 0.1 秒に設定しました。
- 1 質量あたり 1 つのポイントを使用しました。
- インテリジェントおよび先行リンス機能が採用されました。(サンプルの取り込みと洗浄時間を最小限に抑え、残留が起こらないようにする)。

図 5 に時間節約の可能性を示します。従来の CRC システムでは、サンプル取り込みと CRC モードの初期安定化 (セル排気、再加圧、再安定化) 後、データ採取が実行されます (図上)。この工程は、必要なモードの数だけ (通常 3 回) 行われます。7500cx ヘリウムモード (図下) では、サンプル取り込みと初期安定化は同じです。その後、ヘリウムモードでのデータ採取がすぐに開始され、セル排気や再加圧が必要ないため、その後洗浄へと続きます。先行リンスは最高でデータ採取完了 60 秒前に開始し、インテリジェントリンス機能が洗浄をモニタリングし、時間の無駄なく洗浄を完了させます。すべての測定対象元素と内部標準元素の総取込時間は、1 分析あたり 9.7 秒でした。米国 EPA メソッドに従い 3 回繰り返しでデータ採取を行い、29.2 秒の総取込時間になりました。全体として、分析を PM 4:44 開始、翌朝 AM:5:04 に終了する、300 回の分析に基づく平均的分析時間は、1 分析あたり 2.46 分でした。表 4 に示すデータのとおり、短いデータ取込時間にもかかわらず、12 時間にわたり精度は低下せず、すべてのデータで良好な %RSD を示しました。

結論

ヘリウムモードは普遍的で、サンプルの予備知識がなくてもすべての干渉を除去できます。チューニングは簡素化され、副生成物や測定対象元素や内部標準のロスなどの反応セル過程に関連する問題が回避されます。セル条件は固定で、複数のセル条件を用いた場合の安定化時間をなくすことで、分析時間が大幅に向上されるため、安定性は低下しません。

多くのアプリケーションにおいて、特に高マトリクス環境サンプルを商業的に行う分析では、ヘリウムモードの使用により、生産性、データ信頼性、使いやすさの点で、大きなメリットを提供します。

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

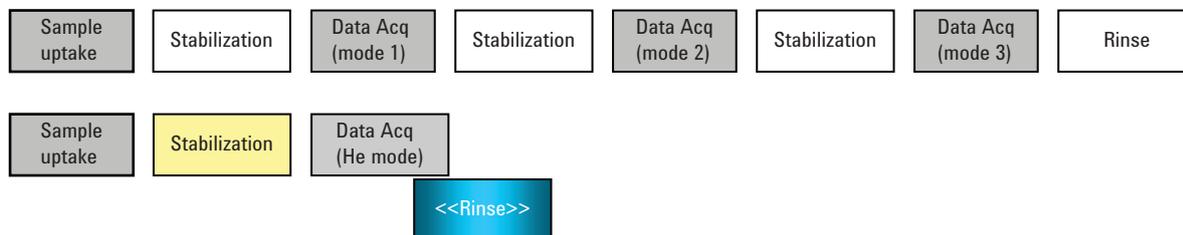


図 5. 典型的な CRC のマルチモード操作 (図上)、と 7500cx ヘリウムモードで先行リンスを用いた (図下)

アジレントは、本文書に含まれる誤り、および、本文書の使用により付随的または間接的に生じた損害について、一切の責任を負いません。また、本文書掲載の機器類は薬事法に基づく登録を行っていません。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

© Agilent Technologies, Inc. 2007

Printed in Japan
September 20, 2007
5989-7297JAJP