

ICP-MS Application News No.3

EPA6020(CLP-M Ver.8.1)を用いた環境サンプルへの適応性の検討

はじめに

近年、世界的に環境に関心が高まっています。それに伴い、日本では1994年始めには環境水質基準が改訂され、測定対象元素が増加したり、一部元素の基準値は低濃度化しています。その中で新たにICP-MSが金属測定法として採用されていますが、今後さらに排水や廃棄物など関連法規にも採用されていくと思われま

す。海外においてもその傾向は同様で、アメリカではEPA (Environmental Protection Agency: 環境保護局) が飲料水測定法のMethod 200.8と各種水質サンプル、廃棄物、土壌などの測定法のMethod 6020でICP-MSを測定法として採用、検討を行っています。

そこで、本資料ではEPA Method 6020のCLP-M (Contract Laboratory Program: 指定分析機関向けプログラム) Ver. 8.1に従って測定を行い、HP 4500の環境サンプルへの適応性を調べた結果を報告します。

Method 6020の概要

EPAは各規制法に関連して、サンプルの処理方法や各物質の測定方法などをメソッドとして細かく規定しています。その中でMethod 6020はRCRA (Resource Conservation and Recovery Act: 資源保全再生法) に関連して1987年より検討されているメソッドで、ICP-MSを用いた一般水、工業廃棄物や土壌などの測定方法について記述されています。CLP-M Ver. 8.1には、指定分析機関向けにQCチェックなどを含めて測定手順から報

告書の形式までと細部にわたって記述されています。

測定装置及び分析条件

ICP-MSは当社製HP 4500を用い、ネブライザとしてはバービントタイプを用いました。その時の分析条件をTable 1に示します。定量方法は内標準法を用い、内標準元素としてはBe、In、Biの3元素を用いました。

Table 1 分析条件

RFパワー	: 1.4 kW
トーチ位置	: 9.5 mm
プラズマガス	: 15 l/min.
補助ガス	: 1.0 l/min.
キャリアガス	: 1.1 l/min.

サンプル及び前処理法

サンプル: IAEA (International Atomic Energy Agency: 国際原子力機関) SOIL-7 (土壌)
前処理法: サンプル約0.1gを硝酸0.7ml + フッ酸0.3mlでマイクロウェーブ分解法にて分解後、100mlにメスアップし、測定溶液としました。

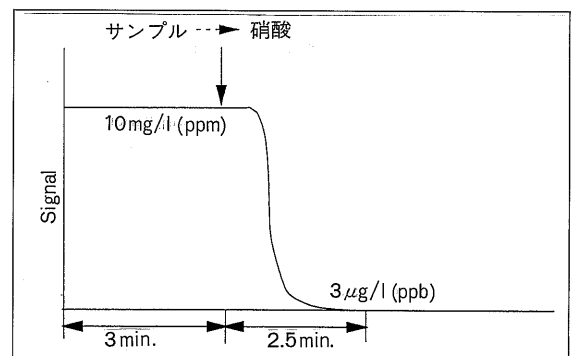


Fig.1 メモリーチェック

測定内容及び測定結果

1. IDL (Instrument Detection Limits: 装置検出下限)

装置に十分な検出能力がないと正しい測定結果を得ることはできません。

EPA6020ではIDLがCRDL (Contract Required Detection Limit: 要求される検出下限) よりも低いこと、と条件づけられています。測定結果をTable 2に示します。HP 4500のIDLはCRDLと比較して1~4桁も低いことがわかります。

Table 2 IDL 測定結果

	CRDL	IDL
V	50	0.0008
Cr	10	0.05
Mn	15	0.004
Co	50	0.0003
Ni	40	0.006
Cu	25	0.003
Zn	20	0.007
As	10	0.01
Se	5	0.2
Cd	5	0.0008
Sb	60	0.002
Ba	200	0.001
Pb	3	0.0005

(単位: µg/l)

2. メモリーチェック

メモリーの度合は、各サンプル間や標準溶液間の濃度差により変わってきます。

EPA6020では測定元素のバックグラウンドレベルがCRDLより低くなる時間を測定し、その時間を洗浄時間として設定するように定めています。

最初に通常のサンプル測定と同時間（今回は3分間）、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Sb、Tl、Pb各10mg/l(ppm)溶液をメモリーチェック溶液として流します。その後、1%硝酸溶液を流してCRDL以下になる時間を測定します。

最少のCRDLを持つ元素はPbの3μl/l(ppb)ですが、Fig.1に示すように溶液置換後約2.5分後にすべての元素は3μl/l(ppb)以下のレベルまでバックグラウンドが落ちます。

3. 分子イオン干渉チェック

環境サンプルは時として多くのマトリックスを含んでおり、それが分子イオンを生成して測定元素に影響を与える場合がでてきます。EPA6020ではICS(Interference Check Solution:干渉チェック液)を測定して種々の分子イオンの影響を調べるように規定しています。

ICSはTable 3のマトリックスを含んでおり、トータル濃度は約3000mg/l(ppm)にもなります。

Table 3 ICS中のマトリックス

Mo、Ti	: 2 mg/l
Al、Mg、P、K、S	: 100 mg/l
C	: 200 mg/l
Fe、Na	: 250 mg/l
Ca	: 300 mg/l
Cl	: 1800 mg/l

Table 4にICSの測定結果を示します。表右に示している各分子イオンの換算濃度がCRDL以下になるようにという規定があります。全元素についてクリアすることができました。

Table 4 ICS測定結果(1)

	CRDL	換算濃度
V	50	0.21
Cr	10	3
Mn	15	2.5
Co	50	0.27
Ni	40	2.3
Cu	25	2.1
Zn	20	6.6
As	10	3.1
Se	5	3.6
Cd	5	1.9

(単位: μg/l)

Table 5はICSに既知の濃度の標準溶液を添加した場合の回収率を測定した結果です。回収率が100±20%になるようにという規定になっていますが、全元素について大変よい回収率を得る事ができました。

Table 5 ICS測定結果(2)

	スパイク量	測定値	回収率(%)
V	200	221	110
Cr	200	207	103
Mn	200	199	99.5
Co	200	186	93
Ni	200	180	90
Cu	200	181	90.5
Zn	100	104	104
As	100	115	115
Se	100	119	119
Cd	100	97	97

(単位: μg/l)

4. CRDL(Contract Required Detection Limit:要求される検出下限)

低濃度での直線性を調べるために、CRDLの2倍の濃度を測定して、その測定値が実際の値の±50%以下となるように規定しています。今回は2倍の濃度ではなくCRDLの濃度のままと、より厳しい条件で測定を行いました。Table 6に示すようによい結果を得ることができました。

Table 6 CRDL測定結果

	期待値	測定値	相関(%)
V	50	48.9	97.8
Cr	10	10.9	109
Mn	15	16	107
Co	50	47.7	95.4
Ni	40	39.1	97.8
Cu	25	24.5	98
Zn	20	21	105
As	10	8.8	88
Se	5	4.4	88
Cd	5	4.5	90
Sb	60	54.1	90.2
Pb	3	3.2	107

(単位: μg/l)

5. サンプル前処理チェックーブランク

サンプルの前処理時の汚染が大きいと正しい定量値を得ることが困難になります。そこでサンプルと同様の前処理を行ったサンプルブランクに含まれる不純物濃度はCRDL以下にならなければいけないという規定をしています。

測定結果をTable 7に示します。ブランク中の不純物濃度はCRDLと比較すると十分低い値を得ることができました。

Table 7 サンプルブランク測定結果

	CRDL	サンプルブランク
V	50	<0.0008
Cr	10	0.26
Mn	15	<0.004
Co	50	0.18
Ni	40	0.42
Cu	25	0.27
Zn	20	1.1
As	10	0.052
Se	5	<0.2
Cd	5	0.24
Sb	60	0.01
Ba	200	0.35
Pb	3	1.1

(単位: μg/l)

6. サンプル前処理チェックーサンプル

サンプルの前処理法が適切でないと正しい測定結果を得ることはできません。そこで同一サンプルについて前処理から別々に行った測定溶液を1組調製し、それらの測定結果のRPD(Relative Percent difference: 相対百分率誤差)が20%以下になるように規定しています。

測定結果をTable 8に示します。RPDは10%以下と非常によい結果を得ることができました。

Table 8 同一サンプル測定結果

	サンプル(1)	サンプル(2)	PRD(%)
V	70.1	75.6	7.6
Cr	60.3	57.1	5.4
Mn	603	655	8.3
Co	8.6	8	7.5
Ni	24.2	22.4	7.7
Cu	9.9	9	9.6
Zn	86.6	79.3	8.8
As	13.9	13.3	4.6
Se	3.2	3.3	2.9
Cd	1.2	1.2	0.5
Sb	1.6	1.6	1.9
Ba	144	147	2.1
Pb	61.7	62.4	1.2

(単位: mg/kg)

7. サンプル添加回収チェック

サンプルの前処理法を含めた定量値の正確度を調べるために、サンプル分解前に標準を添加し、回収率を調べました。

EPA6020ではある決まった濃度の標準溶液をスパイクとして添加し、回収率が100±25%以内になるように規定されていますが、Table 9に示すように100±10%以内の回収率を得ることができました。

Table 9 添加回収結果

	スパイク量 ($\mu\text{g}/\ell$)	回収率 (%)
V	300	104
Cr	500	100
Mn	100	101
Co	200	98.1
Ni	250	94.8
Cu	500	92.5
Zn	500	91.8
As	100	100
Se	50	107
Cd	100	92
Sb	200	95.7
Ba	500	94.5
Pb	200	102

8. サンプル中マトリックスによる干渉チェック

元の測定溶液と希釈した溶液とで定量結果が異なる場合、サンプル中のマトリックスが測定元素に何らかの影響を与えている可能性が出てきます。

CRDLの20倍以上の濃度の元素は、5倍希釈した溶液を測定した場合に、換算濃度が元の溶液濃度の $\pm 10\%$ 以内になるように規定されています。

測定結果をTable 10に示します。Mn以外はCRDLの20倍以下の濃度ですが、ほぼ $\pm 10\%$ 以内になっています。

Table 10 希釈試験結果

	サンプル	希釈 サンプル	相関(%)
V	70.1	72.3	103
Cr	60.3	62.3	103
Mn	603	610	101
Co	8.6	8.8	102
Ni	24.2	25.7	106
Cu	9.9	10	101
Zn	86.6	90.2	104
As	13.9	15.3	110
Se	3.2	3.7	116
Cd	1.2	1.3	108
Sb	1.6	1.5	93.8
Ba	144	148	103
Pb	61.7	63.2	102

(単位: mg/kg)

9. 装置状態チェック

装置状態をチェックするために、一連の測定の最初と最後及び10サンプル毎にブランク溶液と標準溶液を測定し、その結果がブランクの場合はCRDL以下になること、標準溶液の場合は実際の値の $\pm 20\%$ 以下になることと規定されています。

Table 11、12に一連の測定最後のブランク及び標準溶液の定量結果を示します。最後のデータでも、いずれも条件を十分満たすことができました。

Table 11 ブランク溶液測定結果

	CRDL	ブランク
V	50	1.3
Cr	10	1.2
Mn	15	1.1
Co	50	0.35
Ni	40	0.86
Cu	25	0.38
Zn	20	2.9
As	10	0.33
Se	5	< 0.2
Cd	5	0.035
Sb	60	0.038
Ba	200	0.42
Pb	3	0.97

(単位: $\mu\text{g}/\ell$)

Table 12 標準溶液測定結果

	期待値	測定値	相関(%)
V	100	101	101
Cr	100	100	100
Mn	200	204	102
Co	20	20	100
Ni	40	40.1	100
Cu	20	20	100
Zn	200	200	100
As	20	20	100
Se	4	3.6	90
Cd	2	2	100
Sb	2	2	100
Ba	40	39.7	99.3
Pb	100	99.5	99.5

(単位: $\mu\text{g}/\ell$)

結 論

EPA Method 6020の各種チェック項目にしたがって、標準土壌サンプルを用いてHP 4500の環境サンプルへの適応性を調べましたが、各項目とも充分Method 6020の規定を満たすことができました。従来、金属分析としては原子吸光法やICP発光分光法などが用いられてきましたが、ICP-MS HP 4500を用いればより迅速、高感度に各種環境サンプルの測定をすることができます。

Agilent Technologies (アジレント・テクノロジー社) は、ヒューレット・パッカートの電子計測、化学分析、電子部品と医用電子の4つの事業が独立した新会社です。

本書の一部または全部を無断複製することは禁止されています。

記載内容は、お断わりなく変更することがありますので、ご了承ください。
製品名は資料発行時のものを記載しております。