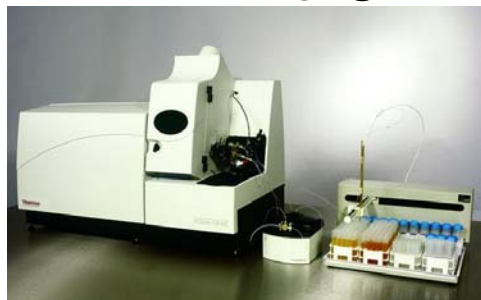


自動希釈装置(ID100)を用いたICP-MSによる 高マトリックス試料分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
編集発行：サイエンティフィックインスツルメンツ事業本部 事業企画部



EL06001

Key Words

- ICP-MS
- 自動希釈
- 自動分析
- 高マトリックス試料

はじめに

一般的にICP質量分析法(以下ICP-MS)は8桁以上のダイナミックレンジを持ち、数100mg/L以上のマトリックス濃度の試料の分析が可能です。しかしながら、土壌抽出液などの環境試料に代表されるように、高マトリックス試料の分析を行う場合には、マトリックス効果の低減や装置保護の観点から、しばしば試料溶液の希釈が必要になります。このような場合、生産性を上げるあるいは試料消費量を低減する目的で自動希釈装置が用いられることがあります。

従来の一般的な自動希釈はシリンジを用いて試料と希釈液を別のボトルで混合する方法でした。この方法は、希釈に約90~180秒を要し、また汚染のリスクがありました。更に、この方法は分析試料と別に希釈のための予備のボトルが必要なためにオートサンプラーの検体数を制限し生産性を低下させる結果となります。

また、最近の方法として複数のペリスタルティックポンプを使用したIn-Line連続希釈があります。すなわち、希釈液側のペリスタルティックポンプのスピードを変化させることにより希釈倍率を制御します。この方法での主な問題点はペリスタルティックポンプの回転速度の再現性が低いことにより、希釈倍率の直線性が乏しいことがあげられます。20:1程度の希釈率でさえ予想された希釈率に正確に合わせる事が困難で、正確な希釈率を求めるには内部標準法により補正する必要がありました。結果として一連の試料を分析する場合には非常に長い時間を要します。

当社ではオートサンプラーと自動希釈装置 ID100を組み合わせることにより革新的な自動希釈法を提供しています。弊社が独自にデザインしたマルチピストンポンプを用いることにより50:1を超える希釈率を正確かつ直線性良く達成します。また、サーモエレクトンのPlasmaLabソフトウェアを組み合わせることでインテリジェント自動希釈や検量線の作成が自動で行え、迅速かつ正確なICP-MS分析が可能です。本アプリケーションノートでは、ICP-MSとID100を組み合わせる測定を行った例をあげ、希釈率の直線性や分析の効率性を解説いたします。

自動希釈装置 ID100について

【ICP-MSと組み合わせたシステム構成】

図1のように、①試料溶液は指示された希釈率によってID100のピストンポンプで精密な流量制御が行われ、T型コネクターで希釈液と混合されます。②希釈液の吸い上げ量は、試料溶液量に対応して変化します。③希釈液+試料溶液の合計は本体付属のペリスタルティックポンプの流量で決まり、全試料に対し一定です。④内標準溶液は本体付属のペリスタルティックポンプチューブによって全試料に対し一定に流量制御されています。⑤希釈混合された溶液と、内標準溶液はポンプチューブ出口で混合された(オンライン内標準添加)、ネプライザーに供給されます。

希釈操作後は希釈液を逆方向に流してID100内部を洗浄し、オートサンプラーのリンスポートに排出してキャリアオーバーを防止します。

【ID100の機能(オートサンプラー・ID100を用いた自動分析)】

- 1)固定倍率(プリスク립ティブ) 希釈機能
 - ①あらかじめ希釈が必要な場合は、試料ごとに任意の希釈倍率を設定することができ自動で希釈しながら測定します。
 - ②この方法を使用して多元素混合標準液の1点を使用して多段階自動希釈して検量線を自動作成することもできます。
- 2)インテリジェント自動希釈機能
 - ①レンジオーバー
任意元素の測定強度が検量線範囲を越えた場合は、その強度から濃度を算定して検量線範囲の中央になる希釈率を求めて希釈を実行して再測定します。希釈の必要性が判定されてから30秒以内に希釈を完了し再測定が実行されます。希釈再測定の結果、再度上限値を超えた場合は再希釈を自動で実行します。(今までのテストでは、2回の再希釈で検量線範囲内に入ります。再希釈回数は任意に設定できます。)
 - ②マトリックスによる減感・増感を抑えるための希釈
(EPAプロトコルに準拠しています。)
ある試料の分析結果において内標準元素強度が標準液の内標準強度に比べて例えば20%以上低い場合は、マトリックスによる減感が考えられるため、希釈して再測定

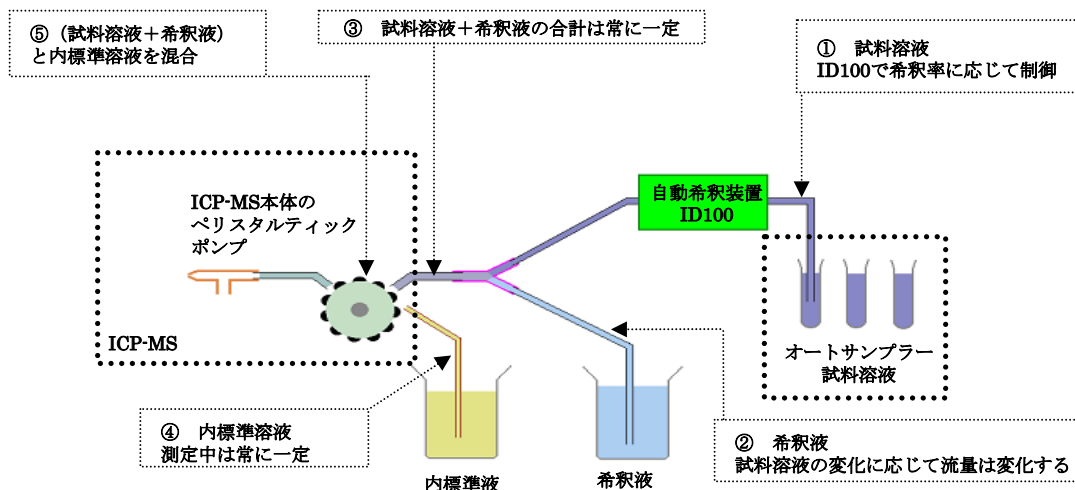


図1 自動希釈装置を用いたICP-MSシステム構成図

する必要があります。この際決められた希釈倍数で希釈を実施し再測定します。この場合の自動希釈をする内標準強度のしきい値は標準溶液の強度を100として任意に設定できます。

3)先行自動(プリエンティブ)希釈機能
ID100のもっともユニークでかつ分析の生産性を保証できる機能です。定量分析を始める前に、オートサンプラーにセットされたすべての未知試料を指定の希釈倍率で希釈しながら、スキャンモードで全質量範囲をスキャンして(サーベイ分析)半定量値からマトリックス濃度を推定し、試料毎に適切なマトリックス濃度になる希釈倍率を求めます。その後検量線を作成し、先に求めた希釈倍率を用いて定量分析を実施します(この時インテリジェント自動希釈機能を併用できます)。
本機能は、高マトリックス試料が混在して試料導入系のコンタミネーションやインターフェースの汚れが想定される場合に有効な機能です。

自動希釈装置ID100を用いた分析例 (土壌・廃棄物の分解試料の定量分析)

ここではID100を用いて検量線の作成と試料の希釈を行った実際の測定例を紹介します。試料には土壌と廃棄物の分解溶液を用い、測定値の正確さを確認するために河川水標準物質(JSAC0302)も同時に測定しました。合わせて検量線をレンジオーバーした場合の自動希釈の例も説明します。

I. 試料リストの作成と固定希釈倍率の設定

オートサンプラーにブランク、2種の混合標準液の母液各1点、サンプル3点をセットします。希釈倍率はあらかじめサンプルリスト上(図2)で設定します。

番号	結果報告	ラベル	タイプ	ユーザ-定義された イキュエーション	アウスタリアティブ オートイキュエーション
1	OK	BLANK	ブランク	1	1
2	OK	STD A-1	定量標準試料	1	100
3	OK	STD A-2	定量標準試料	1	10
4	OK	STD A-3	定量標準試料	1	2
5	OK	STD A-4	定量標準試料	1	1
6	OK	STD B-1	定量標準試料	1	20
7	OK	STD B-2	定量標準試料	1	4
8	OK	STD B-3	定量標準試料	1	2
9	OK	STD B-4	定量標準試料	1	1
10	OK	河川標準物質	未知試料	1	1
11	OK	土壌	未知試料	1	1
12	OK	土壌	未知試料	10	2
13	OK	廃棄物	未知試料	10	1

図2 試料リストの例

あらかじめ設定した
希釈倍率

今回の測定では、ブランク、検量線用標準試料、河川標準物質、土壌試料、廃棄物試料の順で測定しました。検量線用標準溶液は低濃度用のSTD-Aと高濃度用のSTD-Bの2種類を用意し(表1)、それぞれを~100倍、~20倍まで希釈するように設定しました。河川標準試料は無希釈で、土壌試料は無希釈および2倍希釈で、廃棄物に関しては無希釈で、それぞれの希釈倍率を設定しました。土壌および廃棄物は事前に10倍希釈しているため、最終の希釈倍率は10倍、20倍になります。

表1 各標準液濃度

STD-A		μg/L			
元素	Ni,As,Se,Cd,Pb	B,Cu,Zn	Cr,Mn	Sb,U	
濃度	10	100	50	2	
STD-B		mg/L			
元素	Na,Mg,Al,K,Ca,Fe				
濃度	20				

II. 検量線の作成と評価

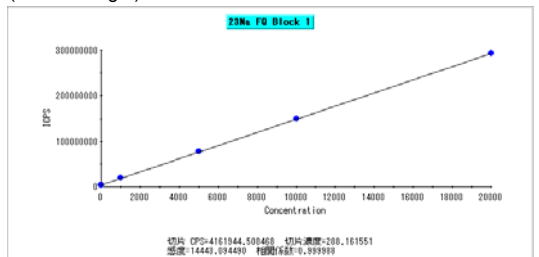
自動希釈装置が、標準液を設定した希釈倍率で希釈を行い検量線を作成します。X シリーズTMでは分解能切り替え機能を使って元素ごとに異なる濃度範囲での一斉分析が可能です。

分解能は、測定質量数ごとに選択できます(図3)。

記号	積分 (ms)	チャンネル	分解能
9Be	10.0	3	標準
11B	10.0	3	標準
23Na	10.0	3	高
24Mg	10.0	3	高
27Al	10.0	3	高
39K	10.0	3	高
40Ca	10.0	3	高
52Cr	10.0	3	標準

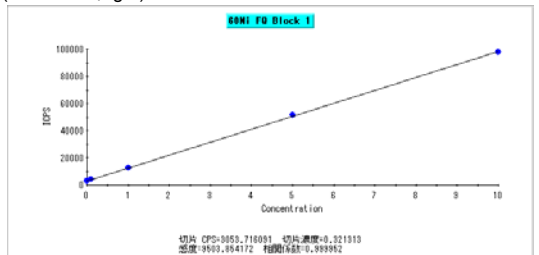
図3 分解能の設定

高分解能モードで測定した例
(Na 1-20 mg/L)



通常分解能で測定した例

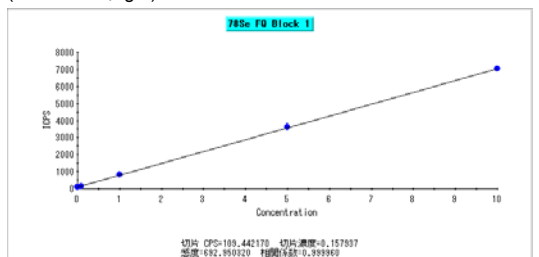
(Ni 0.1-10 μg/L)



通常分解能で測定した例

コリジョンセルテクノロジー使用

(Se 0.1-10 μg/L)



通常分解能で測定した例

(U 0.02-2 μg/L)

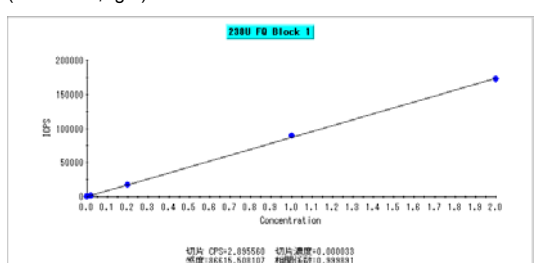


図4 検量線の例

図4で明らかのように、各元素で直線性の良い検量線が得られました。なお、プラズマ源のAr起因や試料マトリックス起因の妨害分子が重なる微量の元素もコリジョンセルテクノロジーを使用することで、低濃度域まで正確に測定可能です。

Ⅲ. 実試料の分析

試料を、設定希釈率で希釈しながら定量分析を実施します。希釈率の正確性を確認する為に、土壌試料については2種の希釈倍率で測定を行いました。

表2 河川水標準物質(JSAC0302), 土壌, 廃棄物試料の測定結果 (単位 μg/L)

元素 同位体	JSAC0302		土壌		廃棄物	
	測定値	認証値				
希釈率	1	-	x10	x20	x10	x115 (自動再希釈)
B 11	58.6	59±1	67.8	65.1	217	173
Na 23	4488	4330±70	970	1307	10760	16500
Mg 24	2849	2830±30	14320	14010	32740	33210
Al 27	68.1	67±1	90780	89950	209900	214300
K 39	575	570±10	18770	18920	34840	40320
Ca 40	12290	12200±200	8820	8407	176300	178400
Cr 52	9.9	10.1±0.2	79.4	80.0	507	511.8
Mn 55	4.9	5.0±0.1	1537	1552	3343	3338
Fe 56	56.3	56±1	72120	72590	142300	140600
Ni 60	10.1	9.9±0.2	79.7	81.0	376	397.8
Cu 63	10.4	10.3±0.2	93.2	94.7	2760	3071
Zn 66	10.5	10.2±0.3	221	223	7960	8601
As 75	5.5	5.3±0.2	24.4	26.7	75.6	105.6
Se 78	5.1	5.0±0.1	1.88	2.29	11.7	16.02
Cd 111	1.02	1.01±0.01	0.6	0.55	13.0	13.96
Sb 121	0.037	-	1.66	1.62	29.4	30.68
Pb 208	10.2	10.1±0.2	88.9	90.1	526	524.9
U 238	0.003	0.0029±0.0001	0.87	0.86	6.36	6.41

*内部標準補正あり
*青字の元素はCCT(コリジョンセルテクノロジー)で測定
*斜体時は検量線レンジオーバー, 再測定値(赤字)

表2 にあるように、河川標準物質JSAC0302の測定値は認証値と一致し、試料がID100を経由しても、汚染リスクが無く正確に測定できる事がわかります。また、土壌試料において、10倍、20倍の異なる希釈倍率で測定いたしました希釈倍率を変えても分析値が一はぼ致し、正確な希釈機能であることがわかります。

一方、廃棄物試料では、Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sb, Pbの各元素において検量線の濃度範囲をこえていることがわかります。そのような場合はプログラムが自動で希釈倍率を判断し、自動希釈が行われます。自動希釈後の結果には\$マークが付いています(図6)。測定結果内の\$ 廃棄物は、赤字数値の元素が測定検量線外のためID100が自動で希釈率を算出し再分析を行った結果です。検量線の範囲を大幅に超えた元素は最希釈分析の結果の方が信頼性があると考えられます。

自動希釈に関しては次節に詳細を記述します。以上の結果から、ID100を用いても汚染リスクはなく、高い希釈性能を考えると、検量線を越えた元素は再分析値の結果が信頼性があると考えられます。

表3 測定条件

パラメータ	値
導入系	
ネブライザーガス流量	ガラス同軸ネブライザー
インターフェイス	Xs Ni インターフェイス
スプレーチャンバー冷却温度	3°C
ICP および CCT	
ネブライザーガス流量	0.87 L/分
補助ガス流量	1.1 L/分
冷却ガス流量	13.0 L/分
プラズマ入射出力	1200 W
CCTガス 8% H_2 /Heベース	8 mL/分
測定	
データ取り込みモード	ピークジャンプ
測定Mass	11, 23, 24, 27, 39, 40, 52, 55, 56, 60, 65, 66, 75, 78, 111, 121, 137, 208, 238
積分時間	1 sec/ch
繰返し測定回数	3 回
1試料あたりの所要時間	6 分
(吸上げ, 希釈, 測定, 洗浄)	

Ⅳ. インテリジェント自動希釈

今回の廃棄物試料の様に試料の測定値が検量線の濃度範囲をオーバーした場合などの異常時に、自動希釈装置(ID100)が自動的に希釈率を算出し再度自動希釈が行われ再測定が始まります。

図5 再希釈後の試料リスト

自動再希釈が行われた場合には試料名の先頭に\$マークが付いた試料ラベルが作成され、新たに試料リストに挿入されます(図5)。

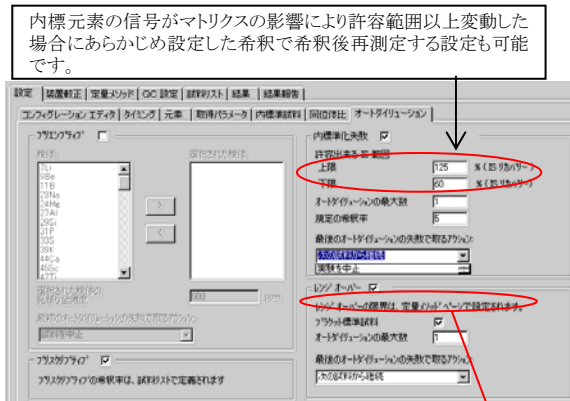
\$マークのついた分析結果を選択すると試料情報が表示されます。

自動希釈装置により自動的に希釈倍率が算出され、再希釈された事がわかります。

図6 数値結果の一部

V. 自動希釈の条件設定の例

設定したい自動希釈機能を選択し、しきい値や再希釈の回数などを設定します。



オーバーレンジのしきい値は任意に、
元素ごとに設定できます。

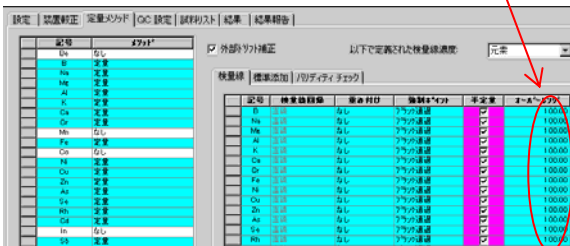


図7 自動希釈装置の条件設定画面

まとめ

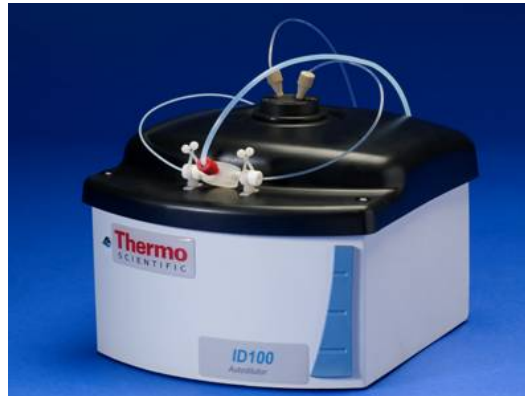
今回の分析事例より、X シリーズ 2 ICP-MSとID100を組み合わせる事で、環境試料の一斉分析において、微量濃度域から高濃度域まで、正確な測定結果を実現しました。また、自動希釈測定時間も1サンプルあたり数分程度であり分析の生産性、効率性を上げる為にも最も有効な手段であるといえます。

インテリジェント自動希釈装置ID100 主な仕様

高精度ピストンポンプと制御系で構成され、脈動や消耗部が無く、精度の高い自動希釈が可能です。
最大希釈倍率は50倍以上、希釈誤差は2%以内です。

- ① 試料のオンライン自動希釈
- ② 検量線オーバーレンジ試料の自動希釈・再測定
- ③ 内標準信号が変動許容範囲を超えたときに希釈・再測定
- ④ 未知試料を希釈・サーベイ分析してから最適濃度レンジに合わせて再希釈・定量分析といった使い方が可能です。

寸法: 幅205mm 奥行290.5mm 高さ186mm



【他の代表的な自動希釈方法との比較】

方式	XシリーズID100 マルチピストンポンプ	シリンジとオートサンプラー	ペリスルティックポンプ
最大希釈率	>50:1	~ 50:1	~ 20:1
直線性	優	良	×
高濃度標準液(1点)を利用した 自動希釈検量線自動作成機能	あり	なし	なし
直線性の評価試験	あり	なし	なし
日常的な希釈率校正	不要	不要	必要
チューブ材質の希釈への影響	なし	なし	あり
正確さ	<10% 内標準補正不要	<10% 内標準補正不要	<20% 内標準補正必要
希釈時間	<30 秒	90~180 秒	<30 秒
希釈ホルルの必要性	不要	必要	不要

EL06001

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

フリーダイヤル
0120-753-670

FAX
0120-753-671

E-mail
info-jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2009 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.