

ICPMS-2050を用いた排水中23元素の分析 — EPA Method 6020B準拠 —

姜雨晶、仲康佑

ユーザーベネフィット

- ◆ EPA Method 6020Bに準拠して、排水中の微量元素から高濃度元素までの23元素を測定することができます。
- ◆ 水素リアクションにより、Cdに対するMoOの干渉を除去できます。
- ◆ LabSolutions™ ICPMSの内標準強度変動グラフ機能により、内標準元素の挙動を一目で確認できます。

■はじめに

気候変動や人口増加などにより、廃棄物が環境中に放出され、生態系にダメージを与えています。特に排水中の重金属濃度の上昇による、人間、動植物の健康に対する潜在的な影響は重要な懸念事項です。排水中の元素含有量のモニタリングは環境分析において最も頻繁に実行されている分析の1つです。米国環境保護局 (EPA) はMethod 6020Bで環境水中の23種の金属元素をICP-MSで管理することを定めています。本アプリケーションニュースでは、ICPMS-2050を用いて排水中の23元素を分析しました。また、EPA Method 6020BのQC (Quality Control) 項目に準拠し、分析試料の添加回収試験および長時間の安定性評価を行いました。

■測定元素

Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn (23元素)

■標準試料

- 検量線試料
市販の単元素標準液を混合し、1v/v%硝酸と0.5v/v%塩酸の混合酸で希釈し検量線試料を調製しました。各検量線試料中に含まれる測定元素の濃度を表1に示します。
- 内標準溶液
市販のBi, Ga, In, Scの単元素標準液を混合し、1v/v%硝酸と0.5v/v%塩酸の混合酸で希釈し、調製しました。溶液中のGa, Scの濃度は2 mg/L, Bi, Inの濃度は0.5 mg/Lとしました。
- CCV試料 (Continuing Calibration Verifications)
市販の単元素標準液を混合し、1v/v%硝酸と0.5v/v%塩酸の混合酸で希釈しCCV試料を調製しました。CCV試料中に含まれる測定元素の濃度を表1に示します。
- CCB試料 (Continuing Calibration Blank)
1v/v%硝酸と0.5v/v%塩酸の混合酸で調製しました。

■試料および前処理

- 干渉確認液 (Spectral Interference Check solution, SIC)
SPEX社製 ICP-MS Interferents A1 in 5% HNO₃/tr. HF, 125 mLを10倍希釈して使用しました。
- 標準物質 (Reference Material, RM)
一般社団法人 日本環境測定分析協会 (以下、日環境) の模擬排水標準物質 金属成分分析用 (JEMCA 0001-6, JEMCA 0001-7) を使用しました。
- 分析試料
2種類の工場排水を採取し、濾過後1v/v%となるように硝酸を添加して調製しました。

■分析装置

表2にICP-MSの装置構成を示します。ランニングコストを抑えるため、アルゴンガス消費量の少ないミニトーチを用いて分析しました。また、内標準自動添加キットを使用してオンラインで内標準元素を添加することにより、試料調製を省力化しました。

| 装置 | ICPMS-2050 |
|-----------|----------------------------------|
| ネブライザー | ネブライザー DC04 |
| チャンバー | サイクロンチャンバー |
| トーチ | ミニトーチ |
| サンプリングコーン | ニッケル製 |
| スキマーコーン | ニッケル製 |
| オートサンブラ | AS-20 |
| 内標準元素添加方法 | 内標準自動添加キット (試料: 内部標準液 = 約9:1) |

■Cdに対するMoO干渉の除去効果の確認と分析条件

ICP-MSにおけるスペクトル干渉は、多原子イオン、2価イオン、同重体イオンなどにより引き起こされます。その中で対象元素と同じ質量数の多原子イオンの重なりによる干渉の例としては、⁵⁶Feへの⁴⁰Ar¹⁶O⁺、⁷⁸Seへの⁴⁰Ar³⁸Ar⁺の干渉があります。さらに、分析試料のマトリックス成分や液性によるスペクトル干渉の例としては、⁵¹Vへの塩素起因の³⁵Cl¹⁶O⁺の干渉や、モリブデンが多量に存在する場合、¹¹¹Cdへの⁹⁵Mo¹⁶O⁺イオンの干渉があります。これらのスペクトル干渉の影響を低減するために、コリジョン・リアクションセルによる干渉除去や、干渉補正 (元素間補正・ハーフマス補正・干渉補正式) を使用することがあります。ここでは、コリジョン・リアクション条件の最適化により¹¹¹Cdに対する⁹⁵Mo¹⁶O⁺の干渉除去を試みました。Cdの0~10 μg/Lの2点検量線を作成し、2 mg/LのMo標準液中のMoO干渉由来のCd濃度をHe-コリジョンとH₂-リアクションセルガス種で分析し、セル電圧を変化させて検討しました。結果を表3に示します。

MoOの干渉由来のCd濃度と10 μg/LのCd強度から最適と考えられる条件 (赤枠) を排水分析に適用しました。今回は上記のCd分析条件に加えて、Vに対するClOの干渉除去のための分析条件も検討しました。表4にすべての測定元素の分析条件を示します。

表1 検量線試料中各元素の濃度

| (μg/L) | STD0 | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 | STD7 | STD8 | CCV |
|---------------------------------------|------|------|------|------|-------|--------|-------|--------|---------|--------|
| Ag, Hg, Tl | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 10 | | | | 1 |
| As, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Se, V | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 | | | | 10 |
| Al, Ba, Cu, Mn, Zn | 0 | 10 | 50 | 100 | 500 | 1,000 | | | | 100 |
| Fe | 0 | 10 | 50 | 100 | 500 | 1,000 | 2,000 | | | 100 |
| K, Mg | | | | | 1,000 | 2,000 | | 10,000 | 20,000 | 2,000 |
| Ca, Na | | | | | 5,000 | 10,000 | | 50,000 | 100,000 | 10,000 |

表3 異なるコリジョン・リアクションセル条件による 2 mg/LのMo標準液中のCd分析結果

| セルガス種 | H ₂ -リアクション | | | |
|-------------------------------|------------------------|-------|-------|--------|
| セルガス(mL/min) | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| セル電圧 (V) | -30 | -20 | -17 | -15 |
| 10 µg/LのCd強度 (kcps) | 25.4 | 16.9 | 6.9 | 2.4 |
| 2 mg/L Mo中MoO干渉由来のCd濃度 (µg/L) | 0.240 | 0.008 | 0.003 | N.D.*1 |
| セルガス種 | He-コリジョン | | | |
| セルガス(mL/min) | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| セル電圧 (V) | -30 | -20 | -17 | -15 |
| 10 µg/LのCd強度 (kcps) | 10.2 | 7.7 | 5.5 | 3.4 |
| 2 mg/L Mo中MoO干渉由来のCd濃度 (µg/L) | 0.514 | 0.206 | 0.11 | 0.067 |

*1 N.D.: 検出下限以下

表4 分析条件

| | | |
|-----------------|---|--|
| 高周波出力 | : | 1.20 kW |
| サンプリング深さ | : | 10.0 mm |
| プラズマガス流量 | : | 9.0 L/min |
| 補助ガス流量 | : | 1.10 L/min |
| キャリアガス流量 | : | 0.45 L/min |
| 希釈ガス流量 | : | 0.40 L/min |
| ペリスタルティックポンプ回転数 | : | 10 r.p.m. |
| セルガス種 | : | He H ₂ He (V条件) H ₂ (Cd条件) |
| セルガス | : | 5.5 mL/min 6.5 mL/min 5.5 mL/min 6.5 mL/min |
| セル電圧 | : | -30V -30V -17V -20V |
| エネルギー | : | 7V 7V 7V 7V |
| フィルター | : | |

■ 分析元素の検出下限と定量下限

表1の検量線試料を用いて検量線を作成しました。各分析元素の検出下限 (Instrument Detection Limit, IDL) を表5に示します。EPA Method 6020Bでは、「定量下限 (Lower limit of quantification, LLOQ) を定量の最低点として設定する必要があり、ほとんどの場合、これは検量線における最低濃度である」と記載されています。ここでは、EPAを参照して最低濃度の検量点をLLOQと決めました。

EPA Method 6020BのLLOQに関するQC要求は、7回繰り返し測定での試料の平均回収率と相対標準偏差について、平均回収率は真値の±35%以内、RSDは<20%です。いずれの分析元素のLLOQもEPAのQC要求を満たしました。

表5 各分析元素のIDL

| 元素 | ガスモード | 内標準元素 | IDL (µg/L) | 元素 | ガスモード | 内標準元素 | IDL (µg/L) | 元素 | ガスモード | 内標準元素 | IDL (µg/L) |
|-------------------|----------------|-------------------|------------|--------------------|----------------|-------------------|------------|-----------------------------|----------------|-------------------|------------|
| ¹⁰⁷ Ag | He | ¹¹⁵ In | 0.005 | ⁵² Cr | He | ⁴⁵ Sc | 0.08 | ⁶⁰ Ni | He | ⁷¹ Ga | 0.06 |
| ²⁷ Al | H ₂ | ⁴⁵ Sc | 0.2 | ⁶³ Cu | He | ⁷¹ Ga | 0.03 | ²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb*1 | He | ²⁰⁹ Bi | 0.003 |
| ⁷⁵ As | He | ⁷¹ Ga | 0.08 | ⁵⁶ Fe | H ₂ | ⁴⁵ Sc | 0.4 | ¹²¹ Sb | He | ¹¹⁵ In | 0.02 |
| ¹³⁷ Ba | He | ¹¹⁵ In | 0.02 | ²⁰⁰ Hg | He | ²⁰⁹ Bi | 0.02 | ⁷⁸ Se | H ₂ | ⁷¹ Ga | 0.06 |
| ⁹ Be | No Gas | ⁴⁵ Sc | 0.01 | ³⁹ K | He | ⁴⁵ Sc | 15 | ²⁰⁵ Tl | He | ²⁰⁹ Bi | 0.003 |
| ⁴⁴ Ca | He | ⁴⁵ Sc | 24 | ²⁴ Mg | He | ⁴⁵ Sc | 5 | ⁵¹ V | He | ⁴⁵ Sc | 0.1 |
| ¹¹¹ Cd | H ₂ | ¹¹⁵ In | 0.01 | ⁵⁵ Mn*2 | He | ⁷¹ Ga | 0.05 | ⁶⁶ Zn | He | ⁷¹ Ga | 0.04 |
| ⁵⁹ Co | He | ⁴⁵ Sc | 0.02 | ²³ Na | He | ⁴⁵ Sc | 20 | | | | |

*1 Pbは分析試料と標準試料の間の同位体存在比の違いを補正するために、206、207、208 m/zでの合計信号を分析する必要があります。

*2 Mnは高分解モードで分析しました。高分解モードは、高分解モードを使用すると0.5[u]毎に定量分析を行うことができます。通常の分解能の半分の数値を測定することで、強度が低くなるものの、隣の質量数と分離できるメリットがあります。今回は、⁵⁶Feを多量に含む試料中の⁵⁵Mn分析を行うために、高分解モードを使用しました。

■ SIC分析と添加回収試験

排水分析において干渉成分が分析値に影響しないことを確認するために、EPA Method 6020Bに記載されたSIC溶液と同濃度の試料を準備し、分析を行いました。SIC溶液の添加試料には、分析対象元素とマトリックス元素・干渉元素の両方が含まれています。表6は、SIC溶液およびSIC溶液の添加試料の両方における元素の濃度をまとめたものです。

SIC溶液の分析結果からすべての分析対象元素の分析値はLLOQの2倍以下であり、EPA Method 6020Bの要求を満たしていることを確認しました。

SIC溶液の添加試料の回収率を表7に示します。回収率は89~105%の範囲にあり、EPA Method 6020BのQC要求 (±25%) 内に十分収まっています。

表6 SIC溶液およびSIC溶液添加試料中の元素濃度一覧

| 分析対象元素 マトリックス元素・干渉元素 | SIC溶液濃度 (µg/L) | SIC添加試料 濃度 (µg/L) |
|---------------------------------------|-------------------|----------------------|
| Ag, Hg, Tl | 0 | 1 |
| As, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Se, V | 0 | 10 |
| Ba, Cu, Fe, Mn, Zn | 0 | 100 |
| Mo, Ti | 2,000 | 2,000 |
| Al, K, Mg, P, S | 100,000 | 100,000 |
| C | 200,000 | 200,000 |
| Fe, Na | 250,000 | 250,000 |
| Ca | 300,000 | 300,000 |

表7 SIC溶液の添加試料の回収率 (N=2)

| 元素 | SIC添加試料の 平均回収率*1 | 元素 | SIC添加試料の 平均回収率 |
|-------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------|
| ¹⁰⁷ Ag | 95% | ⁵⁵ Mn | 98% |
| ⁷⁵ As | 105% | ⁶⁰ Ni | 96% |
| ¹³⁸ Ba | 99% | ²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb*2 | 99% |
| ⁹ Be | 90% | ¹²¹ Sb | 97% |
| ¹¹¹ Cd | 91% | ⁷⁸ Se | 96% |
| ⁵⁹ Co | 95% | ²⁰⁵ Tl | 89% |
| ⁵² Cr | 97% | ⁵¹ V | 94% |
| ⁶³ Cu | 94% | ⁶⁶ Zn | 93% |
| ²⁰⁰ Hg | 102% | | |

*1 回収率: (SIC溶液添加試料の濃度 - SIC溶液濃度) / 添加濃度 × 100

*2 Pbは分析試料と標準試料の間の同位体存在比の違いを補正するために、206、207、208 m/zでの合計信号を分析する必要があります。

■ 標準物質の分析結果

今回は、排水分析方法の真度を評価するために、日環協標準物質JEMCA 0001-6,7 模擬排水標準物質 金属成分分析用を分析しました。標準物質の分析値および真値に対する回収率を表8に示します。いずれの元素についても回収率は±5%以内でした。

表 8 JEMCA 0001-6およびJEMCA 0001-7の分析結果 (N=2)

| JEMCA 0001-6 | | | |
|--------------|-----------|-------------|-------|
| 元素 | 認証値(mg/L) | 平均分析値(mg/L) | 回収率*1 |
| Mn | 0.107 | 0.108 | 101% |
| Fe | 1.97 | 1.94 | 98% |
| Cu | 0.44 | 0.43 | 98% |
| Cd | 0.0029 | 0.0028 | 95% |
| JEMCA 0001-7 | | | |
| 元素 | 認証値(mg/L) | 平均分析値(mg/L) | 回収率 |
| Mn | 0.097 | 0.099 | 102% |
| Fe | 1.77 | 1.74 | 98% |
| Cu | 0.49 | 0.49 | 100% |
| Cd | 0.0032 | 0.0030 | 95% |

*1 回収率 = 平均分析値 / 認証値 × 100

■ 実試料の分析結果と添加回収率

2種類の工場排水試料および添加試料の定量分析を行い、%RPD (relative percent difference)および添加回収率を計算しました。結果を表9に示します。

すべての測定元素に対して、RPDが最大6.5%であり、87~104%の添加回収率が得られました。この結果は、EPA Method 6020BのQC要求である%RPD20%以内、回収率75~125%範囲内を満たし、ICPMS-2050により正確な分析値が得られることを確認しました。

■ 分析試料の長時間安定性の評価

長時間安定性の評価として、工場排水の実試料を用いて約9時間の連続分析を行いました。なお、分析中の検量線の有効性を確認するために、10試料測定毎にCCV試料およびCCB試料を測定しました。

分析結果として、すべてのCCB試料の濃度はLLOQ以下になりました。図1に約9時間の連続分析におけるCCVの回収率を示します。全ての測定元素で90~110%以内であり、分析中の検量線の有効性を確認できました。

さらに、約9時間の分析中の内標準元素の強度の変動(STD0の各内標準元素の強度を100%とする)を図2に示します。いずれの内標準元素も70~130%以内の変動に収まり、EPA Method 6020BのQC要求を満たしています。

表 9 実試料の分析結果と添加回収率 (N=2)

| 元素 | 添加濃度(μg/L) | 排水 A | | | | 排水 B | | | |
|---------------------------|------------|-------------|--------------|-------------|----------|-------------|--------------|----------|-------|
| | | 未添加濃度(μg/L) | 添加試料濃度(μg/L) | 添加試料%RPD *2 | 添加回収率 *3 | 未添加濃度(μg/L) | 添加試料濃度(μg/L) | 添加試料%RPD | 添加回収率 |
| ¹⁰⁷ Ag | 1 | 0.008 | 0.984 | 2.9 | 98 | 0.038 | 1.02 | 6.5 | 98 |
| ²⁷ Al | 100 | 57.2 | 151 | 0.0 | 94 | 153 | 246 | 2.4 | 93 |
| ⁷⁵ As | 10 | 1.25 | 11.2 | 1.8 | 100 | 0.98 | 11.0 | 1.8 | 100 |
| ¹³⁸ Ba | 100 | 15.6 | 114 | 0.9 | 98 | 12.5 | 112 | 0.0 | 100 |
| ⁹ Be | 10 | N.D. *1 | 9.90 | 0.8 | 99 | 0.02 | 10.2 | 1.0 | 102 |
| ⁴⁴ Ca | 10,000 | 17,100 | 26,100 | 1.5 | 90 | 12,700 | 21,700 | 0.5 | 90 |
| ¹¹¹ Cd | 10 | 0.06 | 9.72 | 0.1 | 97 | 5.08 | 14.6 | 0.0 | 95 |
| ⁵⁹ Co | 10 | 0.06 | 9.70 | 0.4 | 96 | 0.35 | 10.0 | 1.5 | 97 |
| ⁵² Cr | 10 | 0.14 | 9.98 | 0.3 | 98 | 1.11 | 10.9 | 0.9 | 98 |
| ⁶³ Cu | 100 | 6.83 | 104 | 1.0 | 97 | 8.79 | 107 | 0.9 | 98 |
| ⁵⁶ Fe | 100 | 237 | 324 | 0.3 | 87 | 276 | 364 | 2.7 | 88 |
| ²⁰⁰ Hg | 1 | 0.04 | 0.95 | 4.2 | 91 | 0.05 | 0.98 | 1.5 | 93 |
| ³⁹ K | 2,000 | 2,200 | 4,130 | 0.5 | 97 | 2,490 | 4,380 | 0.2 | 95 |
| ²⁴ Mg | 2,000 | 2,640 | 4,560 | 0.4 | 96 | 1,900 | 3,890 | 0.8 | 100 |
| ⁵⁵ Mn | 100 | 102 | 192 | 2.1 | 90 | 27.0 | 125 | 0.8 | 98 |
| ²³ Na | 10,000 | 12,300 | 21,600 | 0.9 | 93 | 13,400 | 22,600 | 1.8 | 92 |
| ⁶⁰ Ni | 10 | 1.02 | 10.7 | 0.9 | 97 | 6.59 | 15.6 | 0.6 | 90 |
| ²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb | 10 | 0.418 | 10.3 | 0.0 | 99 | 5.32 | 15.1 | 0.0 | 98 |
| ¹²¹ Sb | 10 | 0.33 | 10.2 | 0.0 | 99 | 0.49 | 10.6 | 0.9 | 101 |
| ⁷⁸ Se | 10 | 0.05 | 9.75 | 2.9 | 97 | 0.09 | 9.97 | 2.7 | 99 |
| ²⁰⁵ Tl | 1 | 0.012 | 1.01 | 0.0 | 100 | 0.007 | 1.05 | 1.9 | 104 |
| ⁵¹ V | 10 | 0.5 | 9.9 | 1.9 | 94 | 0.4 | 10.4 | 1.9 | 100 |
| ⁶⁶ Zn | 100 | 23.8 | 120 | 1.7 | 96 | 50.9 | 147 | 0.0 | 96 |

*1 N.D.: 検出下限以下

*2 %RPD: [(試料1回目の分析濃度 - 試料2回目の分析濃度) / (0.5 × (試料1回目の分析濃度 + 試料2回目の分析濃度))] × 100

*3 添加回収率: (添加試料濃度 - 未添加試料濃度) / 添加濃度 × 100

*4 Pbは分析試料と標準試料の間の同位体存在比の違いを補正するために、206、207、208 m/zでの合計信号を分析する必要があります。

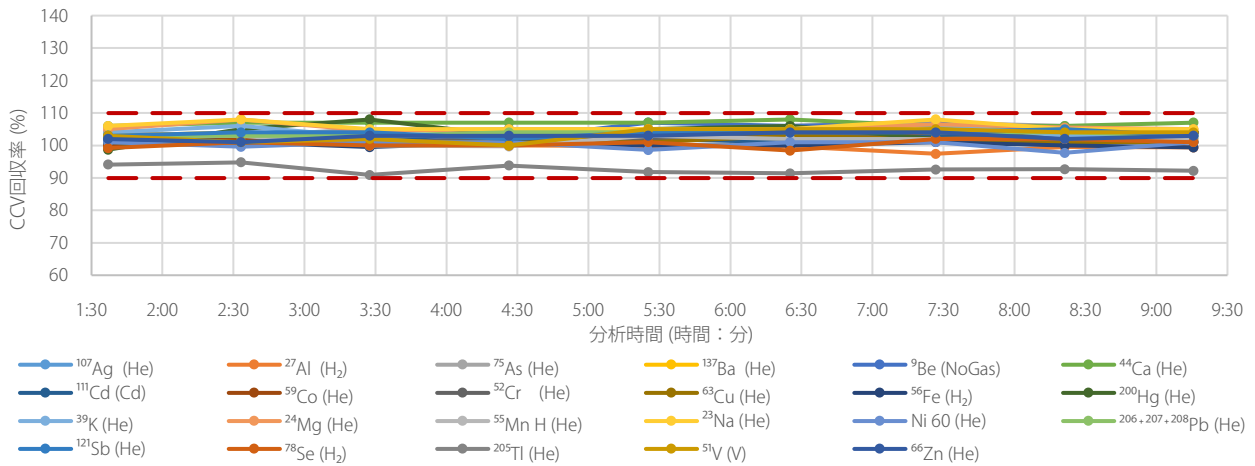


図1 約9時間の連続分析におけるCCVの回収率

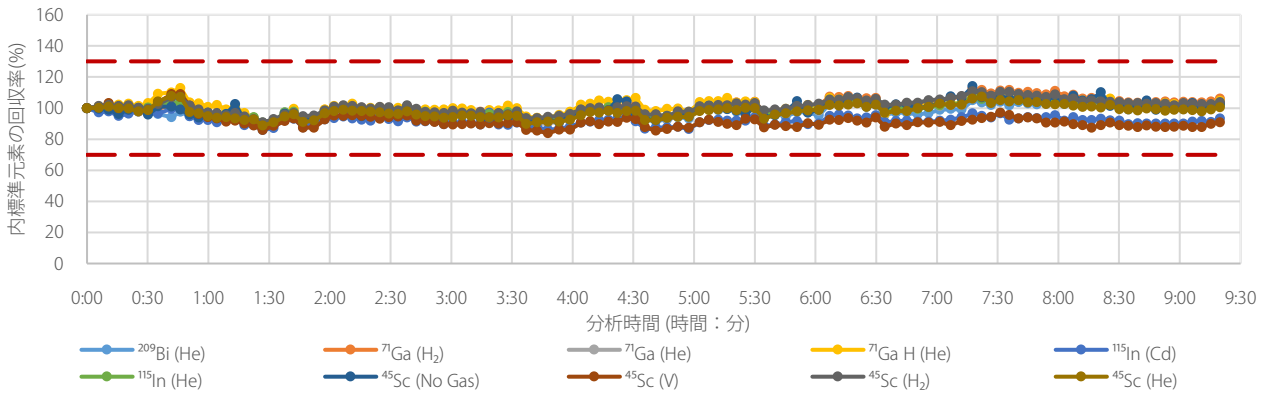


図2 約9時間の連続分析における内標準元素の強度の変動

■ LabSolutions ICPMSの内標準強度変動 グラフ機能

排水のような高マトリックス試料の長時間分析では、分析メソッドの堅牢性評価のQC要求として、内標準元素の安定性を求めることがあります。一般的には、マトリックス効果が影響しないことを確認するために、各内標準元素の強度は、最初の検量線分析時の強度に対して一定の割合までに低下しないことを確認します。EPA Method 6020Bでは内標準元素の強度降下が30%を超える場合、マトリックス成分の除去や試料の希釈が求められます。LabSolutions ICPMSは、内標準元素の強度変動をグラフに表示することができます。今回の排水分析を行った際の内標準元素変動グラフの表示例を図3に示します。

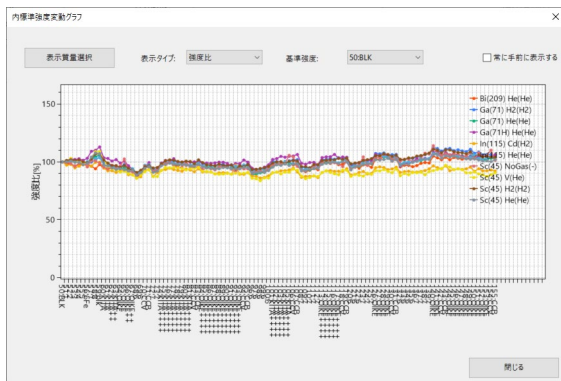


図3 測定試料ごとに内標準元素の変動がプロットされたグラフ

■ まとめ

ICPMS-2050を用いてEPA Method 6020Bに準拠した排水分析を行いました。すべての分析においてEPA Method 6020BのQC要求が満たされ、分析方法の有用性が確認できました。

得られた検出下限は排水分析の各規制の基準値に対して十分低く、高感度分析を実現できました。SIC溶液および実試料の添加回収試験では良好な回収率が得られ、ICPMS-2050分析の正確性が確認されました。

長時間分析では、測定されたすべての元素のCCV回収率は90~110%の範囲内でした。また、分析したすべての内標準元素の最初の検量線分析時の強度に対する変動率は、EPA Method 6020BのQC要求の範囲内であり、ICPMS-2050の高い安定性が示されました。

ICPMS-2050のモニターシステムは、正確な分析と高い安定性が得られ、さらにアルゴンガス消費量が少なく、ランニングコストを低減することができます。

<参考文献>

- 1) EPA Method 6020B (SW-846), "Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry," U.S. Environmental Protection Agency, July, 2014.

LabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

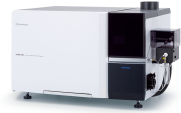
01-00797-JP 初版発行：2024年 9月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ ICPMS-2040/2050
ICP質量分析計

関連分野

▶ 環境

▶ 水

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ