

Key Words

- ICP-MS
- CCT
- KED
- 高マトリックス試料
- 海水

ICP-MS法による海水分析

X シリーズ2の第三世代コリジョンセルテクノロジー(KED)による海水迅速分析

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

はじめに

海水中には様々な共雑物質が含まれ、地域ごとの微量元素の濃度の違いや、その推移は、地質学の研究や環境のモニタリングなどの目的のために重要視されてきています。そのため、多元素同時分析で高感度分析が可能なICP-MS法を用いての分析が主要となってきました。

しかしながら海水は、塩分を約2.7%含有しており(海水中の主成分元素を表1に示します。)ICP-MSへの直接導入は、ネブライザーの目詰まり、サンプリングコーンやスキマーコーンの目詰まり、イオンレンズ系の汚れの原因となり、これらの問題から長時間の連続測定は安定性に問題がありました。また、多くの測定微量元素は極微量濃度のため、塩による妨害干渉を受け正確な測定値を得ることは難しいとされてきました。表2に海水試料マトリックス起因およびプラズマガス起因による妨害多原子イオンの例を示します。

そのため、海水を希釈して(300倍～1000倍)そのまま測定したり、キレートを用いて脱塩を行うなどの前処理等が必要でした。

高倍率の希釈操作は測定元素の濃度が希薄になるため、極微量元素の測定が難しくなります。一方、キレート等の前処理においては、用いる試薬の精製、実験器具の特殊な洗浄、前処理時の空気中からの塵埃などの混入の恐れなどから、鉄を始めとする汚染を受けやすい元素の微量分析には、様々なノウハウが必要とされます。

本実験では海水標準物質(SLEW-3)を測定試料とし、改良されたX シリーズ 2の第三世代のコリジョンセルテクノロジー(KED)を用いた正確な迅速分析及び、高塩濃度試料対応に改良されたインターフェイス(図1)における試料の安定した連続測定をご紹介します。また、X シリーズ2 はパラメータが単純なため装置設定が容易で、オートチューニングや精度管理などを有する使いやすいソフトウェアを採用しています。そのため、研究目的だけでなく、日常的なルーチン分析装置としても優れた処理能力を有します。

第三世代コリジョンセルテクノロジー

コリジョンセルテクノロジー(CCT)とはセル内の6本のマルチポールにより構成されており、衝突ガスを導入して妨害イオンを除去するシステムです。セルに導入するガスとして、反応性が比較的低いH₂/He混合ガスを使用し、元素ごとにガスや流量を変える必要は無く、試料マトリックスと反応して副生成物が出ることもほとんどありません。

また、新たに改良された第三世代のCCTは、KED(Kinetic Energy Discrimination)を利用して妨害イオンを飛躍的に排除します。KEDとは、同じ質量/電荷比を持つ測定対象元素と妨害多原子イオンを、運動エネルギーの違いで選別する機能です。大きなイオン半径を持つ妨害多原子は、セルの中でCCTガスと衝突する回数が多く、結果として測定元素よりエネルギーを多く失います。この差を利用して、測定元素だけを四重極に導入して測定します。そのため、海水などの複雑なマトリックスを持つ試料でも、正確に測定が出来ます。



表1. 海水中の主成分元素

元素	濃度 (mg/L)	全体の割合(%)
Cl	18,980	55.05
Br	65	0.19
硫酸塩	2,649	7.68
炭酸塩	140	0.41
F	1	0.00
B	26	0.07
Mg	1,272	3.69
Ca	400	1.16
Sr	13	0.04
K	380	1.10
Na	10,556	30.61
総量	34,482	99.99

表2. 海水試料マトリックス起因およびプラズマガス起因による妨害多原子の例

測定元素	妨害分子
⁵¹ V	ClO, ClN, ArB, SOH
⁵² Cr	ArC, ClO, ClOH, CaC, ArO, ArN, SO
⁵⁵ Mn	KO, KN, ClOH, CAC, CaN, ArN, ArF
⁵⁸ Fe	CaO, KOH, CaC, CaN, ArO
⁵⁹ Co	ArF, CaOH, CaO, NaAr, ArOH
⁶⁰ Ni	CaO, MgAr, CaC, CaOH
⁶³ Cu	NaAr
⁶⁴ Zn	CaO, SO ₂ , S ₂
⁷⁵ As	ArCl, KAr
¹¹¹ Cd	Ar ₂ Cl

測定

測定サンプルとして、海水標準物質(SLEW-3)を5倍希釈した試料および、5倍希釈後測定対象元素を2 μg/L添加した試料を調製し、定量値と添加回収率を評価しました。検量線は硝酸2%ベースで表5の濃度で作成し、マトリックスによる減感を補正するために内部標準法を用いました。

また長時間安定性評価のために、SLEW-3を10倍希釈し標準液を2 μg/L添加した試料を200分間連続測定しました。

表3. 装置条件

ネブライザー	ガラス同軸ネブライザー
スプレーチャンバー	ガラスインパクトビード型
スプレーチャンバー冷却温度	3℃
インターフェイス	Xt Ni インターフェイス
プラズマ射出力	1400W
補助ガス流量	0.7 L/分
冷却ガス流量	13 L/分
CCTガス 8%H ₂ /Heペース	4 mL/分
コリジョンモード	KED(+2V)

表4. 分析条件

内部標準元素	⁷¹ Ga, ¹¹⁵ In, ²⁰⁵ Tl 各2μg/L
繰り返し測定回数	3 回
データ取り込みモード	ピークジャンプ
1試料あたりの所要時間 (吸上げ、測定、洗浄)	2分30秒

表5. 検量線濃度

単位: μg/L	
ブランク	0
標準液-1	0.25
標準液-2	0.5
標準液-3	1.0

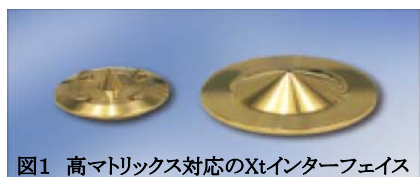


図1 高マトリックス対応のXtインターフェイス

結果

表6. 海水標準物質 SLEW-3測定結果 5倍希釈サンプル濃度

	DL(3σ)	測定値	保証値	回収率(%)	2μg/L添加試料	添加回収率(%)
51V	0.006	0.679	0.514	132	2.643	98
52Cr	0.003	0.042	0.037	115	2.016	99
55Mn	0.006	0.326	0.322	101	2.348	101
56Fe	0.075	0.140	0.114	123	2.234	105
59Co	0.001	0.008	0.008	95	1.977	98
60Ni	0.009	0.239	0.246	97	2.196	98
63Cu	0.051	0.344	0.310	111	2.227	94
64Zn	0.033	0.039	0.040	97	1.929	95
75As	0.006	0.280	0.272	103	2.087	90
111Cd	0.001	0.011	0.010	115	2.082	104
208Pb	0.001	0.0019	0.0018	108	1.883	94

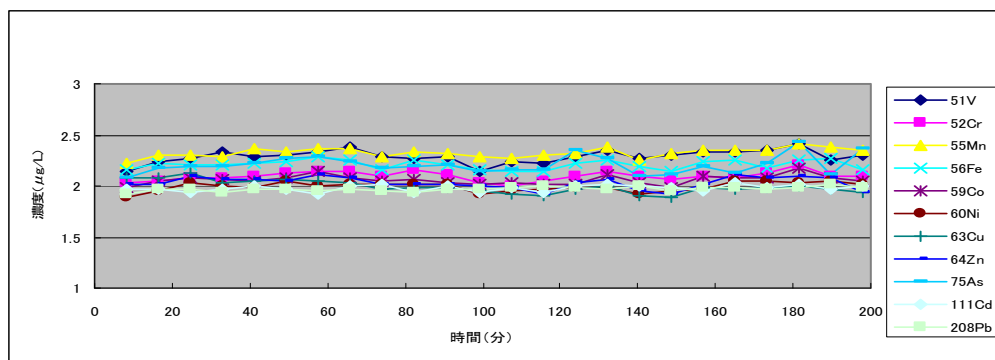


図2 SLEW-3 10倍希釈+2μg/L添加試料 200分安定性調査

まとめ

表6に示すように、今まで妨害イオン干渉を受けて正確に測定が出来なかった元素: Fe(CaO), V(ClO), Cr(ClOH), Cu(NaAr)の定量結果が認証値とよく一致し良好な添加回収率も得られることがわかります。CCT-KEDモードが優れた妨害多原子イオンの除去能力を持つことを証明しています。

希釈倍率を可能なかぎり抑えることにより、極微量に存在する元素の測定も可能となりました。海水のような高マトリックス試料でも、マトリックスマッチングを行わずに内部標準補正外部検量線法で測定が可能でした。

図2にSLEW-3を10倍希釈後測定元素を2μg/L添加した試料を200分間連続測定したときの、添加元素濃度の変動を示しました。インターフェイスのオリフィスの目詰まりなどは見られず、各元素のばらつきが3%以内と長時間安定測定においても良好な結果が得られました。

本実験では、海水を5倍希釈のみの前処理で、測定装置条件も全元素についてCCT-KEDモードのみの同一条件を使用しました。このため、CCTガスの切り替え時間も必要なく、1試料当たりわずか2分30秒という迅速な測定が実現しました。

これらの結果より、Xシリーズ2を用いて、改良された高マトリックス対応のXtインターフェイスとCCT-KEDモードを組み合わせる事により、海水だけでなく、食品、環境、医薬、生体試料など、より幅広い分野での微量分析に適用が可能です。

※SLEW-3:アメリカ合衆国カリフォルニアのサンフランシスコ湾、水深5メートル地点で採取された海水を、Canada Councilにより、認証値を決定された海水標準物質

EL06002

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
0120-753-670FAX
0120-753-671E-mail
info-jp@thermofisher.comwww.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.