



### PlasmaQuant MS による海洋堆積物および下水汚泥の分析

#### はじめに

土壌の潜在的な生態毒性を評価するには、堆積物、特に下水汚泥の重金属含有量を継続的に監視する必要があります。下水汚泥のリサイクルは環境規制と密接に関連しているため、正確な特性評価が必要です。産業廃水や廃棄物も厳しい規制の対象であり、定期的に確認し特性評価する必要があります。サンプルの種類、マトリックスの組成、分析対象元素によって、サンプル調製の難易度は異なります。このアプリケーションノートでは、サンプルの前処理はマイクロ波試料分解装置を用い酸性無機質化しました。

3つの認証標準物質(2つの下水汚泥: BCR-144R および CRM055、1つの海洋堆積物: PACS-2)中の主成分(パーセント)、微量(ppm)、および超微量(ppb)レベルの26元素の分析を行いました。得られた結果は、認証値と非常に良い一致を示しました。添加回収率は90から104%の範囲、Zスコアによる不確か率値の精度は-2.0から+2.0の範囲であり、相対標準偏差(RSD)も5%未満という結果から、メソッドの堅牢性と環境サンプルへの適用性を証明しました。

#### キーワード

複雑な高マトリックスの環境サンプル中の主成分、微量、および超微量元素の定量

#### 概要

PlasmaQuant MS による微量元素から主要元素の濃度範囲までの信頼性、精度、確度の高い分析

## 装置と条件

### 装置

すべての分析は、統合コリジョン / リアクションセル (iCRC) と多原子種を除去する 90 度イオンミラーを備えた ReflexION 光学システムを備えた PlasmaQuant MS で行いました。1 回の分析で主成分、微量、および超微量元素を検出するために、オールデジタル検出器を使用しています。オールデジタル検出器は、従来の検出器のような検出モードの変更によるクロスキャリブレーションが不要であり、11 桁のダイナミックレンジを提供します。ICP-MS システムは、オートサンプラー ASPQ 3300 に接続しました。

すべての実験は、“クリーンルーム”条件下ではなく、一般的な分析実験室で行われました。装置の条件を表 1 に示します。分析には、第 1 列遷移金属の分光干渉を除去するために、ヘリウムおよび水素ガスを使用したコリジョンリアクション (iCRC) モードを使用しました。3 つの分析モード (ヘリウム、ガスなし、水素モード) を使用した場合、合計分析時間は 1 サンプルあたり 7 分でした。

表 1: 装置条件

パラメーター	設定値
プラズマガス	9.0 L/min
補助ガス	1.10 L/min
ネブライザーガス	1.07 L/min
iCRC ガス 設定	ガスなし: <sup>7</sup> Li, <sup>9</sup> Be, <sup>59</sup> Co, <sup>66</sup> Zn, <sup>98</sup> Mo, <sup>107</sup> Ag, <sup>206+207+208</sup> Pb, <sup>238</sup> U He - 130 mL/min: <sup>23</sup> Na, <sup>31</sup> P, <sup>24</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>39</sup> K, <sup>44</sup> Ca, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>60</sup> Ni, <sup>65</sup> Cu, <sup>86</sup> Sr, <sup>114</sup> Cd, <sup>205</sup> Tl H <sub>2</sub> - 120 mL/min: <sup>33</sup> S, <sup>54</sup> Fe, <sup>75</sup> As, <sup>78</sup> Se
RF 出力	1.20 kW
デュエルタイム	30 ms
スキャン回数	25 (ピークホッピング, 1pt/peak)
繰り返し回数	5
ポンプ回転数	20 rpm - 黒/黒 PVC ポンプチューブ (<1mL/min)
トーチ	ファッセルトーチ 2.4mm インジェクター
コーン	ニッケルサンプラーとニッケルスキマー
サンプリング深さ	6.0 mm
ネブライザー種類	マイクロミスト™ 0.4 mL/min (石英コンセントリック)
イオン光学系	自動最適化
スプレーチャンバー	石英スコットチャンバー
チャンバー温度	3 °C
内部標準	Sc, Y, Ge, Rh, In, Ir, Tb, Bi, 5 µg/L, 内挿補正

### サンプルと試薬

次の高純度試薬をすべての溶液調製に使用しました:

- 超純水 (>18.2 MΩ\*cm, Millipore MiliQ)
- 高純度硝酸 69 % (ROTIPURAN® Supra)
- 高純度塩酸 35 % (ROTIPURAN® Supra)

## サンプル前処理

表 2 に示す条件で、3 つの認証標準物質を TOPwave マイクロ波試料分解装置で分解しました。分解後、サンプルを室温まで放冷し、超純水を使用して 50 mL に定容し、分析前に Whatman メンブレンフィルターで濾過しました。その後、すべてのサンプルを 100、20、10 倍に希釈しました。すべてのサンプルに認証値がついているので、Z スコアパラメーターを使用して、添加回収率の他に精度を評価しました。

$$Z - score = \frac{(x - \mu)}{\delta}$$

ここで、x は得られた平均値、μ は認証値、δ は認証値の不確かさを表します。

注：Z スコアは、スコアが正規分布曲線上のどこにあるかを示します。Z スコアゼロは、結果が正確で平均認証値であることを表し、スコア +3.0 は、平均よりもはるかに高い値を表します。Z スコア -2.0 と 2.0 の間は、97.72% の正規分布によって定義されます。

表 2: 分解条件

パラメーター	設定値
サンプル量	0.5 g
H <sub>2</sub> O	2 mL
HNO <sub>3</sub>	7.5 mL
HCl	2.5 mL
分解容器	PM60
加熱段階 1 / 時間	140°C / 5 min
加熱段階 2 / 時間	175°C / 5 min
加熱段階 3 / 時間	210°C / 20 min
冷却 / 時間	50°C / 30 min
最終容量	50 mL Whatman N°42 によりろ過

## 検量線

Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Tl, Pb, U は 0.5, 5, 25, 50, 250, 500 μg/L の多元素混合標準を P, S, Na, K, Al, Ca, Mg, Fe は 0.5, 1, 2.5, 10, 25, 50 mg/L の混合標準溶液を使用して検量線を作成しました。全ての溶液は、1% HNO<sub>3</sub> 溶液を使用し SARSTEDT の 50 mL プラスチックチューブで調製しました。

図 1 に検量線グラフを示します。設定した濃度レベルで PlasmaQuant MS は良い結果を示しました。すべての検量線の相関係数は 0.9999 以上でした。

## 分析

特定の質量 / 電荷比で予想される干渉に従って、iCRC テクノロジーによるコリジョンガス (He) またはリアクションガス (H<sub>2</sub>) を使用して同位体を分析しました。したがって、各同位体について 3 つの条件 (ヘリウム、ガスなし、水素モード) のうち最適な条件でメソッドを作成しました (表 3 を参照)。各条件間の切り替え時間は 30 秒で設定しました。それぞれ 25 スキャン 5 回繰り返してから、標準偏差と平均値を算出しました。

表 3: 干渉と使用した iCRC ガス

同位体	干渉	iCRC モード
<sup>7</sup> Li	-	No gas
<sup>9</sup> Be	-	No gas
<sup>23</sup> Na	-	He (高濃度/信号による)
<sup>24</sup> Mg	-	He (高濃度/信号による)
<sup>27</sup> Al	<sup>11</sup> B <sup>16</sup> O	He
<sup>31</sup> P	<sup>15</sup> N <sup>16</sup> O	He
<sup>33</sup> S	<sup>17</sup> O <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub>
<sup>39</sup> K	<sup>23</sup> Na <sup>16</sup> O	He
<sup>44</sup> Ca	<sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O	He
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O	He
<sup>52</sup> Cr	<sup>36</sup> S <sup>16</sup> O; <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O; <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C	He
<sup>54</sup> Fe	<sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub>
<sup>55</sup> Mn	<sup>39</sup> K <sup>16</sup> O	He
<sup>59</sup> Co	-	No gas
<sup>60</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O	He
<sup>65</sup> Cu	<sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O	He
<sup>66</sup> Zn	-	No gas
<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	H <sub>2</sub>
<sup>78</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar	H <sub>2</sub>
<sup>86</sup> Sr	-	He (高濃度/信号による)
<sup>98</sup> Mo	-	No gas
<sup>107</sup> Ag	-	No gas
<sup>114</sup> Cd	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O	He
<sup>205</sup> Tl	-	He (高濃度/信号による)
<sup>206+207+208</sup> Pb	-	No gas
<sup>238</sup> U	-	No gas



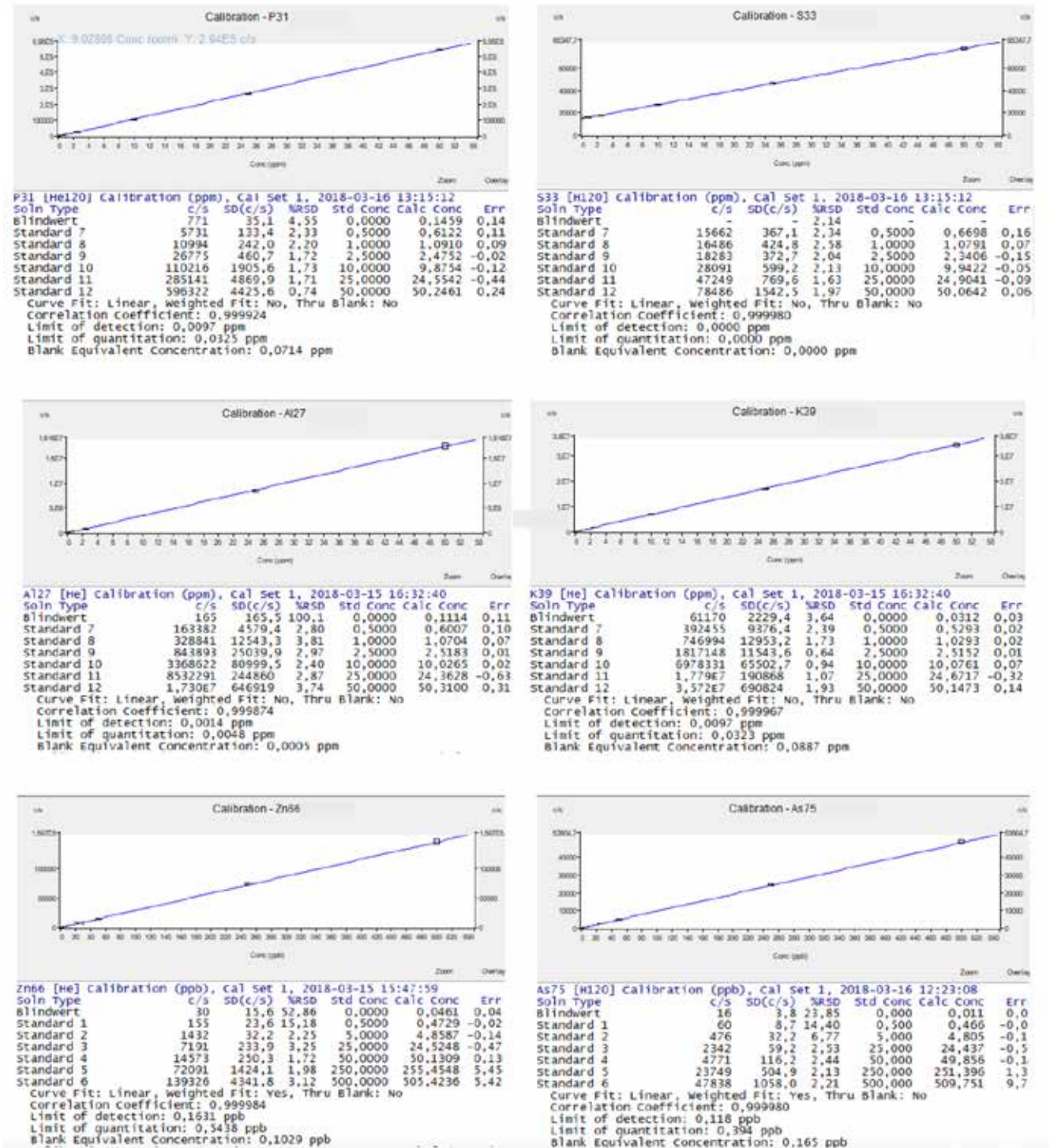


図 1: いくつかの主成分、微量元素の検量線

## 結果と考察

表 4、5 および 6 に BRC-144R ( 下水汚泥 )、CRM055 ( 下水汚泥 4 )、PACS-2 ( 海洋堆積物 ) の分析結果を示します。さまざまな希釈倍率のサンプルの平均値、相対標準偏差 (% RSD)、回収率 (%)、および Z スコアを表示しました。

表 4: BCR-144R, 下水汚泥の結果

元素	認証値 [mg/kg]	不確かさ [mg/kg]	平均値 [mg/kg]	標準偏差 [mg/kg]	RSD [%]	回収率 [%]	Zスコア
<sup>52</sup> Cr	104	3	98.7	0.7	0.7	95	-1.8
<sup>55</sup> Mn	208	3	210	2.5	1.2	101	0.7
<sup>59</sup> Co	15	0.6	14.2	0.7	4.9	95	-1.3
<sup>60</sup> Ni	47.7	1.1	49.0	0.6	1.1	103	1.2
<sup>65</sup> Cu	308	7	301	7.1	2.4	98	-1.0
<sup>66</sup> Zn	932	23	912	23	2.5	98	-0.9
<sup>114</sup> Cd	1.82	0.10	1.83	0.12	6.6	100	0.0
<sup>206+207+208</sup> Pb	106	1.6	103	4.4	4.3	97	-1.9

表 5: CRM055, 下水汚泥 4 の結果

元素	認証値 [mg/kg]	不確かさ [mg/kg]	平均値 [mg/kg]	標準偏差 [mg/kg]	RSD [%]	回収率 [%]	Zスコア
<sup>23</sup> Na	774	198	954	25.5	2.7	123	0.9
<sup>31</sup> P	22000	6370	21175	1255	5.9	96	-0.1
<sup>33</sup> S	10900	4030	14785	49.5	0.3	136	1.0
<sup>24</sup> Mg	9180	2640	11221	165	1.5	122	0.8
<sup>27</sup> Al	15300	3390	17825	213	1.2	117	0.7
<sup>39</sup> K	2460	410	2866	31.2	1.1	117	1.0
<sup>44</sup> Ca	47400	13000	52957	930	1.8	112	0.4
<sup>52</sup> Cr	288	36.7	336	4.1	1.2	117	1.3
<sup>54</sup> Fe	19000	9930	24416	163	0.7	129	0.5
<sup>55</sup> Mn	667	121	685	14.5	2.1	103	0.2
<sup>59</sup> Co	95.5	7.88	112	3.3	2.9	118	0.8
<sup>60</sup> Ni	163	16.3	177	4.5	2.5	109	0.9
<sup>65</sup> Cu	482	59.6	487	16.8	3.4	101	0.1
<sup>66</sup> Zn	1250	253	1294	36.7	2.8	104	0.2
<sup>75</sup> As	236	28.1	257	8.5	3.3	109	0.7
<sup>98</sup> Mo	131	34.9	147	3.6	2.5	113	0.5
<sup>114</sup> Cd	60.6	4.13	60.0	1.1	1.8	99	-0.1
<sup>206+207+208</sup> Pb	154	14.2	161	2.3	1.4	104	0.5

表 6: PACS-2, 海洋堆積物の結果

元素	認証値 [mg/kg]	不確かさ [mg/kg]	平均値 [mg/kg]	標準偏差 [mg/kg]	RSD [%]	回収率 [%]	Zスコア
<sup>7</sup> Li	32.2	2.0	30.1	2.2	7.3	93	-1.1
<sup>9</sup> Be	1.0	0.2	0.90	0.1	5.6	90	-0.5
<sup>51</sup> V	133	5	130	3.5	2.7	98	-0.5
<sup>52</sup> Cr	90.7	4.6	84.0	1.0	1.2	93	-1.5
<sup>55</sup> Mn	440	19	421	2.4	0.6	96	-1.0
<sup>59</sup> Co	11.5	0.3	11.2	0.2	1.8	97	-1.1
<sup>60</sup> Ni	39.5	2.3	40.2	0.6	1.6	102	0.3
<sup>65</sup> Cu	310	12	313	0.9	0.3	101	0.2
<sup>66</sup> Zn	364	23	347	20	5.7	95	-0.7
<sup>75</sup> As	26.2	1.5	25.5	1.3	5.1	97	-0.5
<sup>78</sup> Se	0.92	0.22	0.94	0.09	9.3	102	0.1
<sup>86</sup> Sr	276	30	265	1.5	0.6	96	-0.4
<sup>107</sup> Ag	1.22	0.14	1.27	0.1	7.8	104	0.4
<sup>114</sup> Cd	2.11	0.15	2.06	0.12	5.8	97	-0.4
<sup>205</sup> Tl	0.6	-	0.58	0.04	6.8	97	-
<sup>206+207+208</sup> Pb	183	8	189	1.3	0.7	103	0.7

### 正確度

メソッドの正確度を評価するために、認証標準物質を分析しました。Zスコアパラメーターを使用して、添加回収率の他に正確度を評価しました。すべての認証元素は、認証された管理範囲内 ( $-2.0 < Z$  スコア  $< 2.0$ ) 内でした (図 2)。このような正確度は高感度な装置での正確な分析でのみ達成できます。

卓越した感度と堅牢性により、PlasmaQuant MS は 1 回の分析で微量および主成分濃度を検出でき、あらゆるタイプのサンプル中の微量および主要元素の分析に非常に適しています。

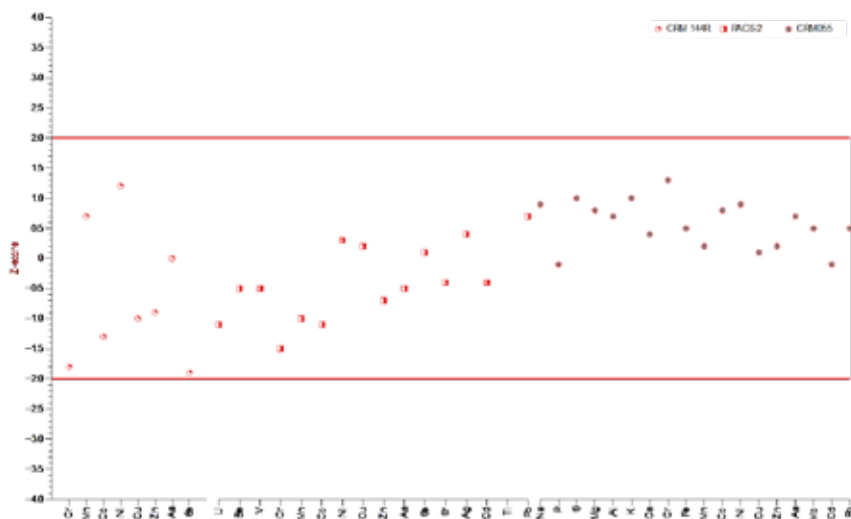


図 2: 3つの認証標準物質中の全元素のZスコア

## 精度

相対標準偏差 (RSD) は、測定の精度を評価するパラメーターとして使用しました。相対標準偏差 (RSD) は平均で 2.8% の結果でした。3 つの認証標準物質測定の精度と確度 (回収率) を図 3 に示します。認証値の不確かさが非常に高かった (Z スコアが < 1.0) CRM55 の Na, S, Mg, Fe 以外の回収率は 80-120% の範囲でした。PACS-2 中の Li, Se, Ag は 8-9% 以内でした。

ppb から%の範囲のすべての結果は、分析に適用されたメソッドで優れた確度と精度を示しました。

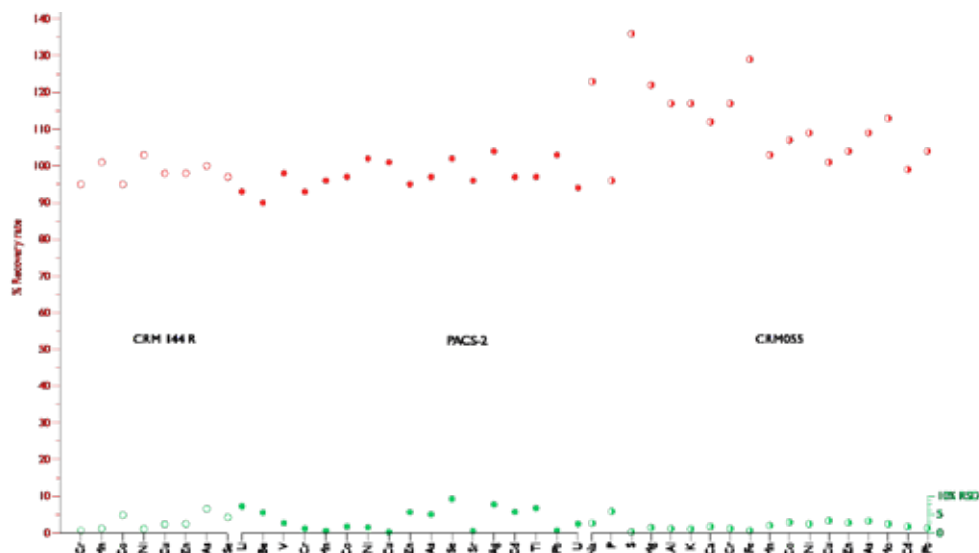


図 3: 認証標準物質の回収率と精度

## 結論

PlasmaQuant MS は、土壌および下水汚泥の分析のためのシンプルで高速、確度と精度の高い、かつコスト効率の良い分析方法を提供します。機器は、異なるマトリクスに対して異なるメソッドを用意する必要なく、同じ検量線を使用して同一のシーケンスで異なるマトリクスサンプルの分析が可能です。

PlasmaQuant MS は、土壌、堆積物、下水スラッジなどの複雑な環境サンプルの微量元素および主成分元素の分析に非常に適した機器と言えます。

PlasmaQuant MS は革新的なテクノロジー (エコプラズマ、ReflexION イオンミラー、iCRC、プレ四重極、オールデジタル検出器) により以下の利点を提供します:

- 優れた検出下限を実現する全質量範囲での感度
- アルゴン消費量約半分 (<11 L/min) でもすべてのマトリクスに対して優れたプラズマ堅牢性を示す RF ジェネレーター
- コリジョンモードとリアクションモードを組み合わせスペクトル干渉を効率的に補正する iCRC (統合コリジョンリアクションセル)
- 簡単なメンテナンス操作とユーザーフレンドリーなソフトウェア Aspect MS を備えた、装置の使いやすさ

この資料に記載している内容は、発行時点の内容であり、情報は変更される場合があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書に優先する場合があります。