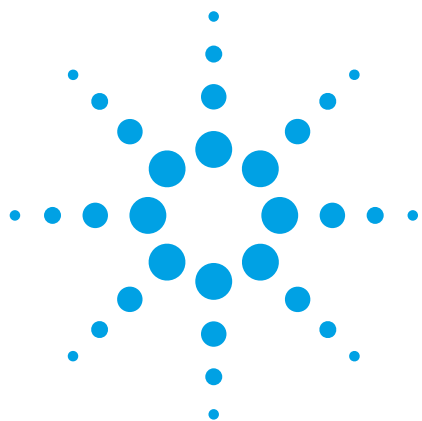




マイクロ波プラズマ原子発光分光分析による 産業排水中金属の測定

アプリケーションノート

環境

著者

Terrance Hettipathirana

Agilent Technologies
Melbourne, Australia



はじめに

環境中に高濃度で存在する金属や非金属などの汚染物質は、人体を危険にさらし、農業、畜産業、水産業にとって大きな懸念要素となっています。こうした汚染物質のおもな原因は産業排水です。汚染物質は時間が経っても分解されないため、農地や住宅地だけでなく、農業用水や飲料用水として使われる地表水や地下水も汚染するおそれがあります。したがって、排水中の元素の測定は、環境モニタリングの重要な要素となります。

本資料では、シンプルで比較的安価な新しいマイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置 (MP-AES) を用いた排水分析メソッドを紹介します。画期的な原子発光分析装置、Agilent 4100 MP-AES は、磁気励起式のマイクロ波エネルギーを用いて大気圧窒素プラズマを生成します。それにより水溶液および有機溶媒を問わず、ネブライザとスプレーチャンバーシステムで生成したエアロゾルを簡単に導入できます。水溶液および有機溶媒の導入に対する耐性も高くなっています。MP-AES の動作特性の詳細は、参考文献 [1] をご覧ください。



Agilent Technologies

実験手法

サンプル前処理

現地にて採取した鉱山排水サンプルに酸を加え保存しました。以下の手順を用いて、サンプルを酸分解し、元素の測定をおこないました。濃塩酸 0.5 mL と濃硝酸 0.2 mL を、16 x 125 mm ポリプロピレンチューブ内でサンプル 10 mL に加え、ホットプレートに置いたサンドバス内で 90~100 °C で分解し、最終容量を 10 mL としました。サンプル容量が 10 mL 未満の場合は、Milli-Q 水を加え、容量を 10 mL としました。すべてのサンプルと QC サンプルを、可能な限り同じ手法で分解しました。4100 MP-AES で得られた分析結果を、民間サービスプロバイダの提供する分析結果と比較しました。

機器

排水中 Al、B、Co、Cu、Mg、Mn、Ni、Zn の測定には、Agilent 4100 MP-AES を使用しました。Agilent MP Expert ソフトウェアを用いて、観測ポジションとネブライザ圧力を自動で最適化しました。表 1 に、サンプル分析に用いた機器パラメータを示しています。手動サンプル導入モードを使用しました。

表 1. Agilent 4100 MP-AES の動作条件

元素	波長 (nm)	読み込み時間 (秒)	ネブライザ	バックグラウンド補正
Al	396.152	3	240	オート
B	249.773	3	160	FLIC
Co	340.511	3	220	オート
Cu	223.009	3	220	オート
Fe	373.486	3	220	オート
Mg	383.829	3	240	オート
Mn	259.372	3	160	オート
Ni	341.476	3	240	オート
Zn	472.215	3	160	オート

検量線

表 2 に、波長、検量線タイプ、重み付け、スルーブランクの有無を記載しています。波長の選択にあたっては、(a) 広いダイナミックレンジが得られ、(b) スペクトル干渉を避けられることを基準としました。したがって、最終的な分析に用いた分析対象元素の発光線のほとんどは、MP Expert ソフトウェアでもっとも感度の高い発光線とされたものとは一致しませんでした。バックグラウンド補正メソッドには、MP Expert のオートバックグラウンド補正機能を使用しました。分析対象元素に対してスペクトル干渉が生じる可能性がある場合は、アジレント独自のスペクトル干渉補正メソッドである FLIC (Fast Linear Interference Correction) を適用すれば、スペクトル干渉を効果的に除去できます。たとえば、サンプル中の Fe 濃度が高いため、249.773 nm の波長を用いた B 測定では、Fe の干渉が生じることがあります。FLIC を使えば、この種のスペクトルの重なりを簡単に補正できます。

レーショナル適合は、 $y = (a + bx)/(1 + cx)$ で表される曲線適合です。この曲線適合により、ダイナミックレンジを広げ、時間のかかるサンプル希釈をおこなわずに、単一の波長で任意の元素を分析できるようになります。検量線の最大濃度を超える元素を含むサンプルについては、適宜希釈し、再分析しました。この検量線の相関係数の許容基準は 0.999 です。検量線作成には、ブランクを除き、4 つ以上の検量線作成用標準を使用しました。直線および曲線の検量線の典型例を図 1 および 2 に示しています。

表 2. サンプル分析に用いた検量パラメータ

元素	波長 (nm)	検量線タイプ	重み付け	スループランク
Al	396.152	レーショナル	オン	オン
B	249.773	直線	オン	オン
Co	340.511	直線	オン	オン
Cu	223.009	レーショナル	オン	オン
Fe	373.486	直線	オン	オン
Mg	383.829	レーショナル	オン	オン
Mn	259.372	直線	オン	オン
Ni	341.476	直線	オン	オン
Zn	472.215	レーショナル	オン	オン

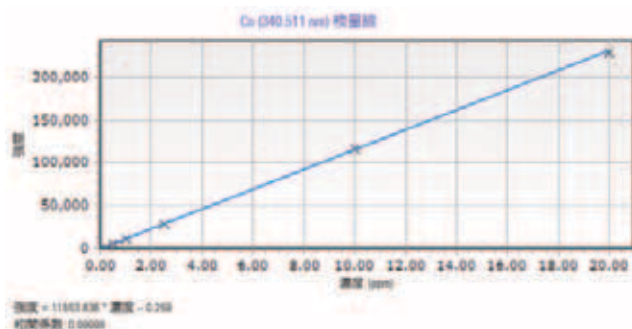


図 1. 波長 340.511 nm における Co の直線検量線の例

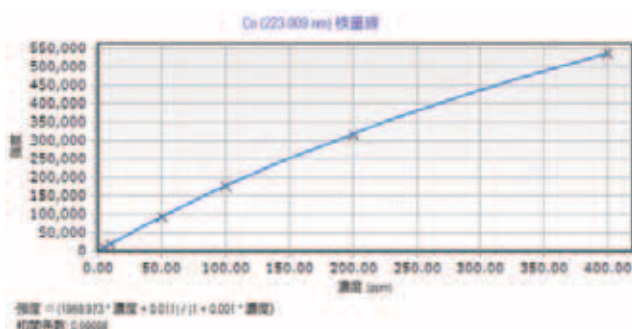


図 2. 波長 223.009 nm における Cu の曲線検量線の例。範囲の広さに注目してください

QC (品質管理)

ルーチン分析ラボで用いられる一般的な QC 基準を採用しました。具体的には、初期較正確認 (ICV) 溶液、メソッドブランク (MB)、ラボ管理サンプル (LCS)、併行分析用サンプル (DUP)、マトリックススパイク (MS)、再較正確認 (CCV) 溶液の分析で構成されます。20 サンプル QC バッチごとに、MB と LCS を 1 回、DUP を 2 セット以上、MS を 1 セット、CCV を 1 回分析しました。ICV 溶液により、検量線作成の完全性を確認しました。CCV 溶液により、サンプル分析中の機器ドリフトを測定しました。これらの QC サンプルは、可能な限り、「サンプル前処理」の項で示した手順に従って分解しました。7 つのブランク溶液を分析し、分析結果の標準偏差を 3.14 倍して、装置検出下限 (IDL) を算出しました。レポート下限 (LOR) は IDL の 10 倍としました。

結果と考察

QC 標準 (ICV および CCV) の許容基準は、別途明記されていない限り、 $\pm 10\%$ です。QC サンプルについては、許容基準はさまざまです。LCS の許容基準は $\pm 10\%$ 、MS 回収率の許容基準は $\pm 25\%$ です。MS 回収率測定用の添加濃度は 10 ppm で、添加濃度の 4 倍を超える濃度の元素がサンプルに含まれる場合は、MS 回収率を測定していません (ND)。MS 回収率は、主要元素についてのみ測定しました。たとえば、Mg の MS 回収率は、Mg がマトリックスの一部であると考えられるため、測定しませんでした。併行分析の許容基準は以下のとおりです。

%RPD 基準なし 分析結果 $< 10 \times \text{LOR}$

%RPD $< 50\%$ $10 \times \text{LOR} < \text{分析結果} < 20 \times \text{LOR}$

%RPD $< 20\%$ $20 \times \text{LOR} < \text{分析結果}$

%RPD は相対誤差パーセント。メソッドブランク値は、LOR 未満としました。

表 3 および 5 に記載した結果は、一部の例外を除き、すべての QC 分析が許容範囲内であることを示しています。Zn の ICV の回収率は 78 % ほどですが、CCV 標準の回収率は ± 10 % 以内でした。また、4100 MP-AES で得られた測定値と予想値は良好に一致しています。MS 回収率については、添加サンプル 3 の Zn の MS 回収率のみが許容範囲外でした。このサンプルでは、硫酸塩濃度が約 1500 ppm です。また、最終 CCV の測定は、最初の測定 (検量ブランク) から 4 時間半後であるにもかかわらず、最終 CCV の回収率が許容範囲の ± 5 % である点にも注目すべきです。このことは、機器の機能の高さを示しており、時間のかかる再検量校正

をおこなわなくても、長時間にわたって 4100 MP-AES が安定性を維持していることを実証しています。

図 3a~3g は、4100 MP-AES で得られた分析結果の予想値に対する相関プロットを示しています。このプロットを見れば、2 つの値が良好に一致していることがわかります。B の分析結果については、濃度が B の LOR を下回っていたためプロットしていません。2 つの値に見られる若干の差は、採取したサンプルに堆積物が含まれていたために、分解前のサンプルが不均一であったことから生じたものと考えられます。

表 3. メソッドブランク (MB)、初期校正確認 (ICV) 溶液、再校正確認 (CCV) 溶液の元素測定におけるレポート下限と分析結果

元素	波長 (nm)	LOR (ppm)	MB (ppm)	ICV 回収率 (%)	CCV-1 回収率 (%)	CCV-2 回収率 (%)	CCV-3 回収率 %
Al	396.152	0.02	<LOR	102.48	103.58	104.85	-
B	249.773	0.02	<LOR	ND	ND	ND	98.48
Co	340.511	0.06	<LOR	95.55	99.15	101.84	-
Cu	223.009	0.25	<LOR	97.11	99.72	101.73	-
Fe	373.486	0.10	<LOR	ND	100.06	102.61	-
Mg	383.829	0.10	<LOR	ND	ND	ND	93.52
Mn	259.372	0.02	<LOR	103.02	100.98	101.28	-
Ni	341.476	0.02	<LOR	97.96	105.71	105.65	-
Zn	472.215	0.20	<LOR	77.96	99.79	101.15	-

表 4. LCS 回収率と併行分析の %RPD

元素	波長 (nm)	LCS-1 回収率 (%)	LCS-2 回収率 (%)	サンプル-1 (ppm)	%RPD	サンプル-2 (ppm)	%RPD	サンプル-3 (ppm)	%RPD
Al	396.152	94.99	100.26	28.18	4.17	117.76	2.03	68.01	2.07
B	249.773	ND	ND	0.02	66.67	0.06	18.18	0.02	22.22
Co	340.511	93.54	89.94	3.57	0.28	1.63	1.22	1.04	0.19
Cu	223.009	96.15	96.76	1520.84	3.82	63.03	0.02	83.72	1.56
Fe	373.486	96.99	95.64	40.99	3.40	100.72	1.77	291.20	5.13
Mg	383.829	ND	ND	64.58	0.23	266.85	0.75	47.88	1.29
Mn	259.372	99.15	92.75	56.40	1.02	88.63	0.19	24.39	0.40
Ni	341.476	97.68	98.77	0.26	12.24	0.21	4.65	0.18	0.55
Zn	472.215	96.75	94.92	2784.74	0.69	28.16	1.02	15.62	0.92

表 5. マトリックススパイク (MS) 回収率

元素	波長 (nm)	サンプル-1 (ppm)	添加回収率 (%)	サンプル-2 (ppm)	添加回収率 (%)	サンプル-3* (ppm)	添加回収率 (%)
Al	396.152	7.91	107.74	245.6	ND	†	ND
B	249.773	0.01	ND	0.14	ND	0.788	ND
Co	340.511	-0.03	92.06	4.04	97.20	14.865	113.19
Cu	223.009	6.076	85.41	145.22	100.20	26.855	76.27
Fe	373.486	90.90	ND	54.46	97.60	†	ND
Mg	383.829	1.23	ND	476.32	ND	165.378 †	ND
Mn	259.372	0.18	97.7	164.72	119.60	15.205	76.89
Ni	341.476	0.00	95.99	0.6	107.60	2.416	109.1
Zn	472.215	2.81	88.93	88.1	123.20	32.806	67.28

* サンプル-3 は、Al と Fe の濃度が高いため、のちに希釈して分析しました。

† 検量範囲外の結果

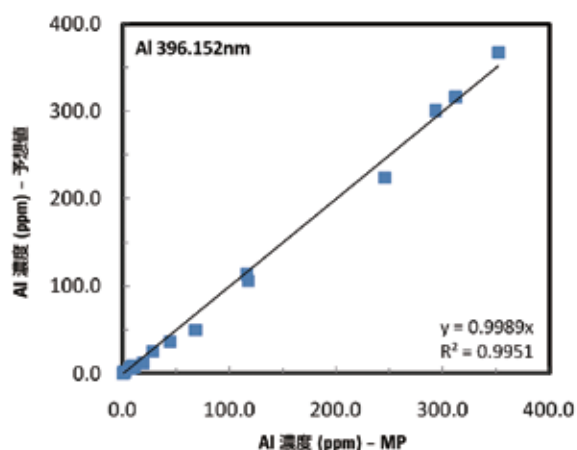


図 3a. Al 測定における MP-AES 分析結果と予想値の相関性

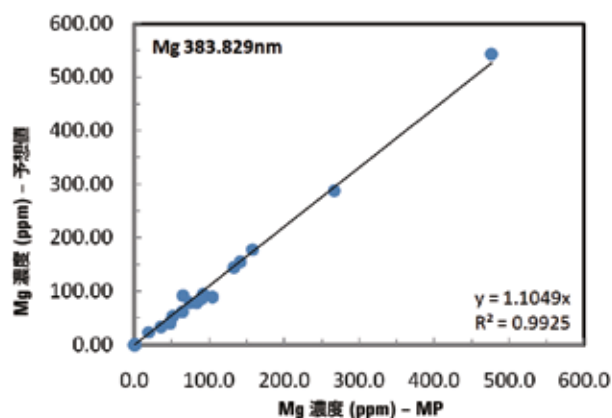


図 3c. Mg 測定における MP-AES 分析結果と予想値の相関性

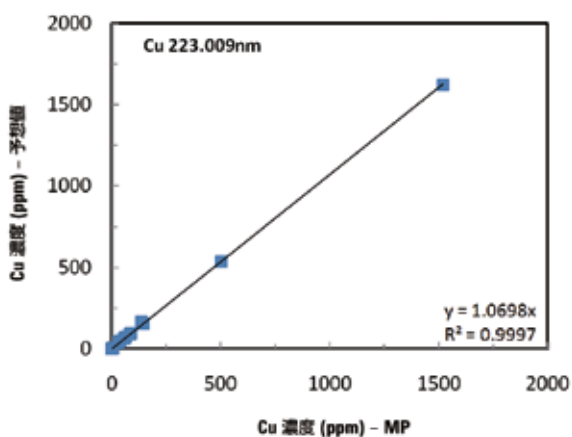


図 3b. Cu 測定における MP-AES 分析結果と予想値の相関性

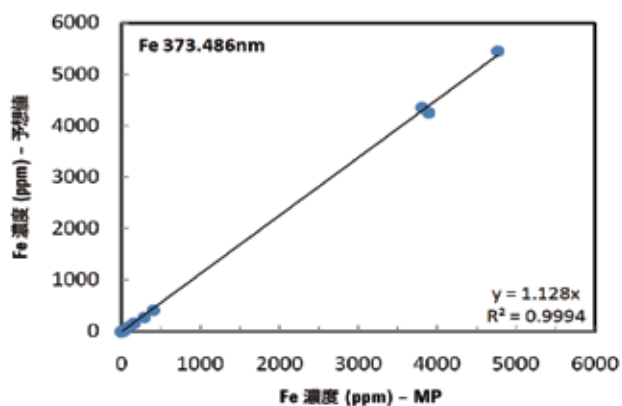


図 3d. Fe 測定における MP-AES 分析結果と予想値の相関性

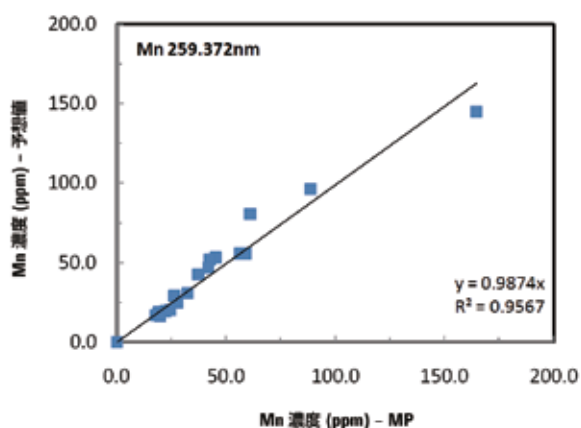


図 3e. Mn 測定における MP-AES 分析結果と予想値の相関性

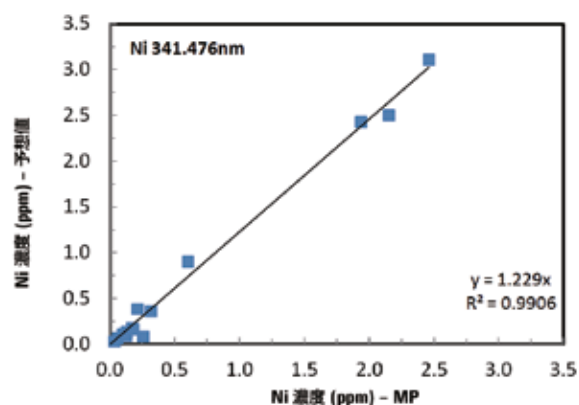


図 3f. Ni 測定における MP-AES 分析結果と予想値の相関性

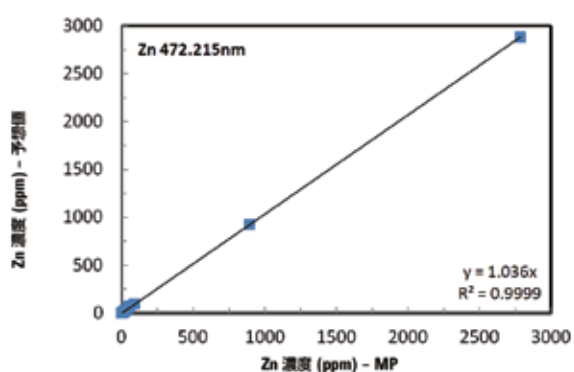


図 3g. Zn 測定における MP-AES 分析結果と予想値の相関性

結論

QC 標準 (ICV、CCV)、QC サンプル (MB、LCS、DUP、MS) などの高濃度排水サンプルの分析において Agilent 4100 MP-AES により得られた結果は、MP-AES が水サンプル中金属汚染物質測定のアノード溶出分光分析テクニックとして有効であることを明確に示しています。直感的な操作を可能にした MP Expert ソフトウェアを使えば、メソッド開発、機器の最適化、サンプル分析を簡単に実行できます。レーショナル適合を用いれば、単一波長のダイナミックレンジを容易に拡大し、複数波長での測定やサンプル希釈を省略することができます。アジレント独自のアルゴリズム (FLIC) を使えば、スペクトル干渉を簡単に補正できます。マトリックススパイク回収率は、データ品質許容基準の範囲内でした。このことは、マイクロ波プラズマにより、サンプルのマトリックス効果を最小限に抑えられることを示しています。CCV 分析結果は、5 時間にわたって連続で分析したあとでも、大幅な機器ドリフトが生じないことを示しています。4100 MP-AES では、安定性の高い大気圧窒素プラズマにより、使用コストを大幅に削減できます。これは、多忙な民間ラボにとって大きな利点です。シンプルな機器と使いやすい MP Expert ソフトウェアは、経験の浅いユーザーでも、ルーチンサンプル分析に必要な最小限のトレーニングだけで使用できます。

謝辞

産業排水を提供してくださった ALS Environmental Lab (メルボルン) の Steven McGrath 氏に感謝します。

参考文献

1. M. R. Hammer, A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma, *Spectrochimica Acta*, 456-464, 63B, 2008.

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2011

Published October 1, 2011

5990-8673JAJP



Agilent Technologies