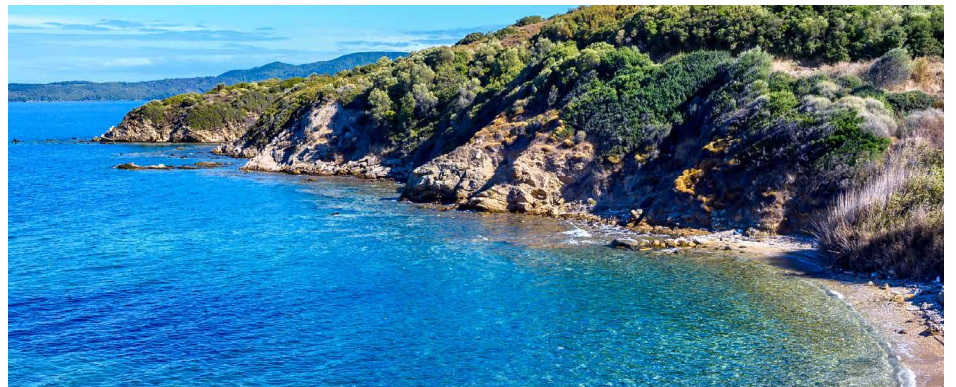


ICP-QQQ およびアドバンスドバルブシステムを用いた海水の直接分析

AVS MS を備えた Agilent 9500 ICP-QQQ による
高速かつ堅牢な環境分析



著者

Aimie Zou, Michiko
Yamanaka, Naoki Sugiyama
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

海水中の微量元素は、海洋の生物地球化学的循環においてきわめて重要な役割を果たしており、海洋の生産性、生態系の健全性、および地球規模の気候調節に影響を及ぼしています。^{1, 2}多くの微量元素は、きわめて低い濃度で存在していますが、生物学的プロセスに不可欠である一方、重金属を含むその他の元素は、産業活動や沿岸開発による汚染の指標となります。したがって、幅広い元素を正確に測定することは、環境モニタリング、海洋学的研究、および規制遵守にとってきわめて重要です。EPA メソッド 200.8 は、天然水中の微量金属分析において広く採用されている品質管理 (QC) の枠組みを提供しています。³ただし、海水の高い塩分濃度や、Na、Mg、Cl、S などの主要成分は、イオン化抑制や、As に対する ArCl^+ 、Cu に対する ArNa^+ 、Zn に対する SO_2^+ といった多原子イオン干渉など、従来の ICP-MS 分析において分析上の課題をもたらします。これらの課題を克服するには、高度な干渉除去技術と高い感度が必要になります。トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) は、その MS/MS 構成により、このような制限に対処します。Agilent ICP-MS/MS メソッドは、化学反応を精密に制御して、干渉を除去することにより、複雑な塩類マトリックスにおいても正確な定量を保証します。

独自のデュアルセルシステム (DCS) を備えた Agilent 9500 トリプル四重極 ICP-MS は、強化されたコリジョン/リアクションセル (CRC) 技術を使用した、正確で効率的な海水分析を可能にします。その性能は、主にアドバンスドヘリウムモード (AHM) により実現しています。この高度なコリジョンモードは、運動エネルギー弁別 (KED) と衝突誘起解離 (CID) を組み合わせることにより、卓越したオンマス干渉除去を実現しており、塩分濃度が高く複雑なマトリックスにおいても正確な定量を保証します。⁴ さらに、エアセルモードにより、高速で効果的なマスシフトリアクションが可能になり、困難な干渉を克服するための柔軟性が向上します。⁵ 9500 は、AHM とエアセルモードをシームレスに統合することにより、ワークフローを簡略化し、海水中の複数の元素の微量分析において、信頼性の高い結果を提供します。

本研究では、AVS MS を備えた 9500 ICP-QQQ において、オンライン逆希釈法を採用することにより、2 種類の海水認証標準物質 (CRM) およびシンガポールで採取された 1 種類のサンプル中の 26 元素を定量しました。このメソッドを、EPA メソッド 200.8 の性能要件に従って評価しました。

実験方法

サンプルと標準

メソッドの精度を検証するために、2 種類の海水 CRM (NIMJ CRM 7204-a (計量標準総合センター) および NIMA MX014 (オーストラリア国家計量標準機関)) を分析しました。また、シンガポールで採取した実際の海水サンプルに対して、マトリックス添加回収率試験も実施しました。これらのサンプルは、分析前に濃硝酸 (HNO₃) により酸性化させました。

標準溶液は、2 % HNO₃ および 0.5 % 塩酸 (HCl, v/v) の溶液を用いて、Agilent 多元素および単元素標準 (範囲は表 1 に示す) から調製しました。この同じ溶液を、希釈液、キャリアとして使用し、さらに内部標準 (ISTD) 混合液の調製にも使用しました。⁶ Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi をそれぞれ 10 ppm 含む Agilent ISTD 混合液を 5 ppb に希釈して、分析時にオンラインで導入しました。

表 1. 元素および検量線範囲

元素	検量線範囲 (ppb)
Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Tl, Pb, Th, U	0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 50
Fe	0, 1, 2, 5, 10, 50, 100
Hg	0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1

使用装置

分析はすべて、ICP-MS 用 Agilent アドバンスドバルブシステム (AVS MS、サンプルループ = 0.25 mL) を搭載して、Agilent SPS 4 オートサンブラに接続された、Agilent 9500 ICP-QQQ を用いて実施しました。本研究では、海水の直接分析時に、微量元素の高感度で干渉のない測定を実現するために、オートチューンを用いて AHM およびエアセルモードを最適化しました。

標準のサンプル導入系は、u-レンズ、ガラス製同軸ネプライザ、石英製スプレーチャンバおよびトーチ、ニッケルめっき Ni/Cu サンプリグコーン、ニッケル製スキマコーンで構成しました。

プラズマの安定性を維持するために、汎用のプラズマ条件を使用しました。本研究では、貴重な CRM の消費を削減するために、UHMI は採用しませんでした。また、AVS MS バルブシステムは、オンライン逆希釈に対応するように構成しており、プラズマに導入される溶液は、約 15 倍に希釈しました。この希釈を実現するために、サンプルラインには内径の小さいチューブ (青/オレンジ) を、ISTD ラインには内径の大きいチューブ (白/白) を選択しました。オンライン逆希釈法は、チューニングやサンプル調製を減らすことによりワークフローを簡略化し、大量分析における生産性を向上させます。また、このシステムは、希釈していない海水を数百回注入しても、堅牢な安定性を実現しているため、分析困難な高塩分濃度マトリックスの長時間分析に最適です。9500 ICP-QQQ の条件を表 2 に示します。

表 2. Agilent 9500 ICP-QQQ の条件

パラメータ	AHM	エアセル
プラズマモード	汎用	
RF 出力 (W)	1550	
サンプリング深さ (mm)	12	
ネブライザガス流量 (L/min)	1.15	
メイクアップガス流量 (L/min)	0	
希釈ガス流量 (L/min)	0	
セルガス流量 (mL/min)	14	0.4
KED (V)	+10	-5

結果と考察

AHM およびエアセルモード

海水分析は、塩含有量が高いため、ICP-QQQ にとって大きな課題となります。これは、Ar プラズマ、塩化物、およびマトリックス元素に起因する多数の多原子イオン干渉を引き起こします。例えば、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ は m/z 51 で V と、 $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ は m/z 59 で Co と、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ は m/z 75 で As と干渉します。

これらの干渉に対処するために、9500 ICP-QQQ において、表 3 に詳しく示されているように、AHM またはエアセルモードのいずれかですべての元素を定量しました。AHM は、デフォルトの He 流量として 14 mL/min を使用しており、KED および CID により多くの多原子イオン干渉を効果的に低減するため、ほとんどの分析対象物の分析に使用しました。AHM で分析したすべての元素 (^9Be および ^{238}U を含む) に対して、1 ppt 未満の MDL が得られており、低質量元素および高質量元素の両方において、妥協のない感度を実証されました。Cu、V、Zn、Se、As などの元素に対しては、エアセルモードを使用しました。セルには、0.4 mL/min で空気を導入しており、高精度の MS/MS オンマスおよびマスシフト手法が可能になりました。

これらの機能により、9500 ICP-QQQ は、複雑な海水マトリックス中の微量元素に対して、効果的な干渉除去と優れた MDL を実現します。

表 3. Agilent 9500 ICP-QQQ のメソッドパラメータおよび MDL

分析対象物	セルモード	Q1 質量数	Q2 質量数	積分時間 (秒)	MDL (ppb)
Be	AHM	—	9	0.3	0.0000
Cr	AHM	—	52	0.3	0.006
Mn	AHM	—	55	0.3	0.008
Fe	AHM	—	56	0.3	0.003
Co	AHM	—	59	0.3	0.003
Ni	AHM	—	60	0.3	0.001
Cu	エア	63	63	1	0.005
V	エア	51	67	1	0.001
Zn	エア	66	66	1	0.037
Ga	AHM	—	71	0.3	0.0002
Se	エア	78	78	1	0.012
Zr	AHM	—	90	0.3	0.003
As	エア	75	91	1	0.006
Mo	AHM	—	95	0.3	0.002
Ag	AHM	—	107	0.3	0.002
Cd	AHM	—	111	0.3	0.0001
Sn	AHM	—	118	0.3	0.008
Sb	AHM	—	121	0.3	0.002
Te	AHM	—	128	0.3	0.005
Cs	AHM	—	133	0.3	0.004
Ba	AHM	—	138	0.3	0.002
Hg	AHM	—	201	0.3	0.009
Tl	AHM	—	205	0.3	0.0002
*Pb	AHM	—	208	0.3	0.001
Th	AHM	—	232	0.3	0.002
U	AHM	—	238	0.3	0.0001

*Pb = ^{206}Pb + ^{207}Pb + ^{208}Pb

海水 CRM および実際の海水サンプルの分析結果

高塩マトリックス中の微量元素に対するメソッドの精度を評価するために、2 種類の CRM (NIMJ CRM 7204-a および NIMA MX014) と、シンガポールで採取した海水サンプルを分析しました。各 CRM を 2 回測定し、平均濃度および回収率を計算しました。海水サンプルについては、回収率を評価するために、すべての分析対象物を 5 ppb (Hg は 0.2 ppb) を添加しました。さらに、精度評価の範囲を広げるために、CRM には非認証元素を添加しました。

表 4 は、CRM (認証元素と、非認証元素の添加物) および添加海水サンプルの定量結果と回収率を示しています。すべての分析対象物の回収率は 90 ~ 110 % の範囲内に収まっており、AHM およびエアセルモードを用いた海水の直接分析において、9500 ICP-QQQ の信頼性が高いことが確認されました。

表 4. 海水の定量分析結果、および CRM 認証元素および添加回収率

分析対象物	実際の海水サンプル		NMIJ CRM 7204-a：海水中の微量元素		NMIA MX014：海水中の微量元素	
	測定濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	添加回収率 (%)	認証値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回収率** (%)	認証値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回収率** (%)
Be	< MDL	102	該当なし	101	該当なし	108
Cr	0.100	99	9.4 \pm 0.5	100	2.613 \pm 0.075	99
Mn	0.328	97	9.3 \pm 0.4	98	1.48 \pm 0.16	100
Fe	2.366	100	9.7 \pm 0.6	94	21.7 \pm 0.32	96
Co	0.009	98	該当なし	98	2.864 \pm 0.068	100
Ni	< MDL	99	9.8 \pm 0.8	100	3.66 \pm 0.10	99
Cu	0.570	96	9.6 \pm 0.7	99	2.9 \pm 0.25	101
V	0.991	107	該当なし	99	4.76 \pm 0.12	99
Zn	1.276	98	12.6 \pm 1.7	98	該当なし	94
Ga	0.012	96	該当なし	93	該当なし	95
Se	0.125	102	9.7 \pm 0.9	98	3.06 \pm 0.26	102
Zr	0.024	105	該当なし	100	該当なし	108
As	1.312	104	10.9 \pm 0.9	104	2.96 \pm 0.26	103
Mo	7.275	106	該当なし	103	該当なし	107
Ag	0.191	94	該当なし	91	該当なし	92
Cd	0.010	103	3.1 \pm 0.2	99	1.318 \pm 0.034	99
Sn	< MDL	103	該当なし	103	該当なし	100
Sb	0.161	107	該当なし	102	該当なし	109
Te	< MDL	102	該当なし	101	該当なし	106
Cs	0.216	100	該当なし	98	該当なし	104
Ba	7.075	102	該当なし	95	該当なし	104
Hg	< MDL	100	該当なし	91	0.433 \pm 0.010	97
Tl	0.012	104	該当なし	99	該当なし	106
*Pb	0.011	99	9.4 \pm 0.5	99	2.467 \pm 0.065	106
Th	0.019	105	該当なし	109	該当なし	110
U	2.258	107	該当なし	107	該当なし	107

*Pb = $^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb}$

**認証元素、および非認証元素の添加物の回収率。

安定性

ICP QQQ による海水分析における主要な課題の 1 つは、装置の長期的安定性を維持することです。海水中の高濃度塩分および総溶解固形分 (TDS) は、サンプル導入系、コーン、イオン光学系への塩の堆積を促進し、これが、シグナルのドリフト、感度の低下、およびバックグラウンドノイズの上昇を引き起こします。この堆積物が蓄積すると、長時間分析中の検量線の信頼性が低下します。頻繁なクリーニングや最適化された洗浄により、これらの影響を軽減することはできますが、それによりダウンタイムも増加します。したがって、ハイスループット分析においては、装置の安定性が非常に重要になります。

本研究では、希釈していない海水を 100 回連続注入した際の 9500 ICP-QQQ の安定性を試験しました。内部標準 (5 ppb) をオンラインで添加し、分析全体を通してその回収率をモニタリングしました。10 サンプルごとに、CCV 標準 (ほとんどの分析対象物で 2 ppb、Hg では 0.2 ppb) を測定しました。

図 1 は、バッチ分析全体における AHM およびエアセルモードでの ISTD 回収率 (Li、Sc、Ge、Y、In、Bi) を示しています。すべての回収率は 80 ~ 120 % の範囲内に収まっており、7 時間にわたるドリフトが最小限であることを示しています。

図 2 は、CCV 回収率が $\pm 10\%$ 以内であることを示しており、EPA 200.8 の基準に適合しています。これらの結果は、9500 ICP-QQQ が、希釈していない海水サンプルの長時間分析において、優れたマトリクス耐性と信頼性の高い定量を実現できることを実証しています。

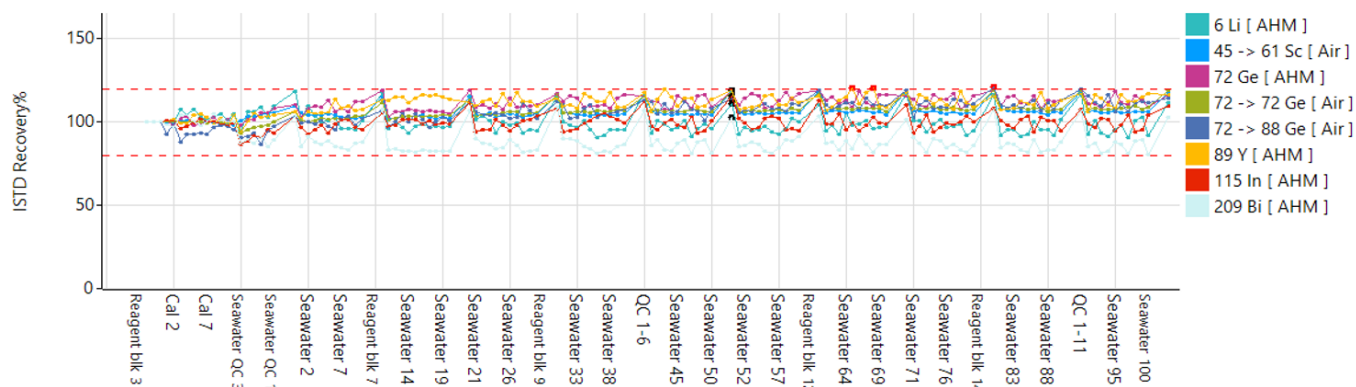


図 1. 無希釈海水サンプルを 100 回注入した際の ISTD の安定性

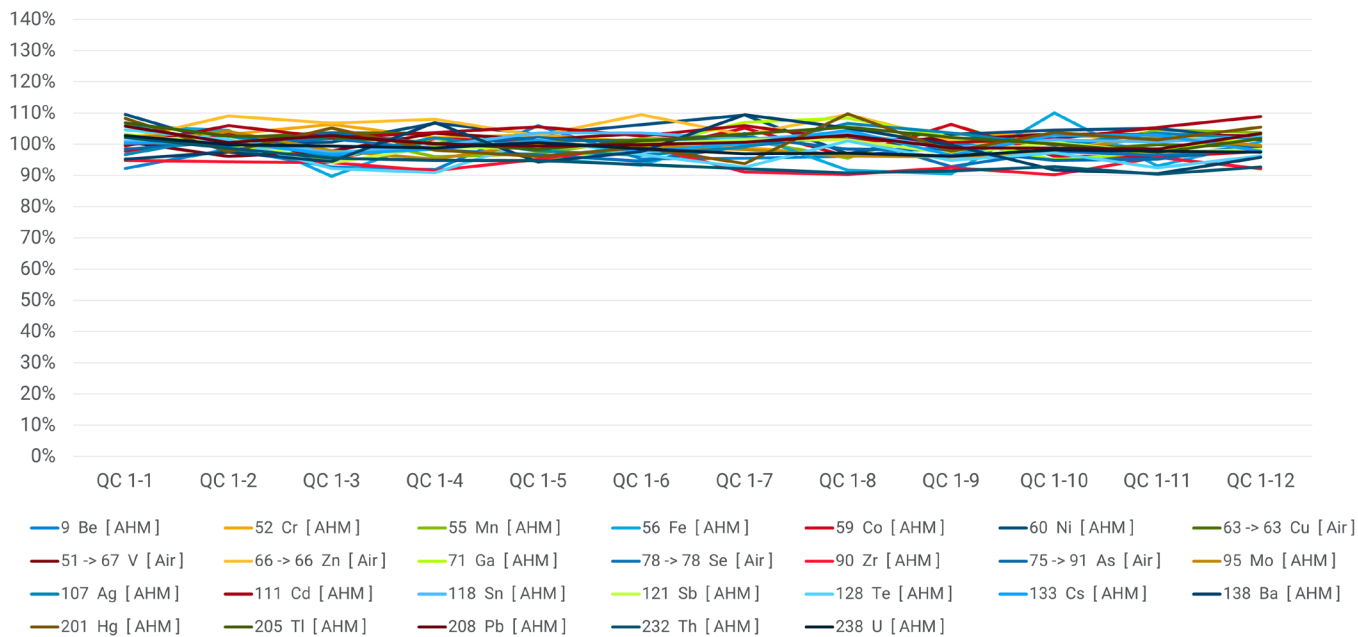


図 2. 実際の海水サンプルの 100 回の連続測定における CCV 回収率

結論

ICP-MS による従来の海水分析では、高塩分濃度や複雑なマトリックス効果に対処するために、多くの場合、希釈やマトリックス分離といった大規模なサンプル調製が必要になります。これらの追加ステップは、所要時間と汚染リスクの両方を増大させてしまいます。ここで作成したメソッドは、オンライン逆希釈法を用いた直接海水分析を可能にすることにより、手作業による調製を排除して、迅速でハイスループットの処理を実現します。ワークフローでは、AVS MS を備えた Agilent 9500 ICP-QQQ をオンライン希釈モードで使用することにより、26 種類の元素に対して ppt レベルの MDL、優れた精度（CRM および添加サンプルにおいて、90 ~ 110 % の回収率）、および 130 回を超える分析にわたる長期的安定性を達成しており、EPA メソッド 200.8 の QC 要件に適合していました。

9500 ICP-QQQ メソッドの主要な利点は以下のとおりです。

- 効果的な干渉除去：高度なガスモード（AHM およびエアセルモード）により、高塩分濃度マトリックスに起因する多原子種を制御しました。
- ハイスループット：自動化されたオンライン希釈とシームレスなガス切り替えにより、1 サンプルあたり 140 秒での完全な分析が可能になりました。
- 堅牢な安定性：最適化された洗浄プロトコルにより、無希釈海水サンプルを 100 回注入する 7 時間の分析においても、一貫した ISTD 回収率と装置性能を実現しました。

このワークフローは、高速で信頼性の高い高品質の海水分析を実現しており、データインテグリティを損なわずに最大の効率を求める、環境モニタリングや海洋研究のラボに最適です。

参考文献

1. Tagliabue, A.; Weber, T. Novel Insights into Ocean Trace Element Cycling from Biogeochemical Models, *Oceanography*, **2024**, Volume 37, 131–141
2. Jeandel, C.; Chase, Z.; Hatje, V. Marine Biogeochemistry of Trace Elements and Their Isotopes, *Elements*, **2018**, 14, 6
3. U.S. EPA. 1994. Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Revision 5.4. Cincinnati, OH, <https://www.epa.gov/esam/epa-method-2008-determination-trace-elements-waters-and-wastes-inductively-coupled-plasma-mass> (accessed April 2026)
4. デュアルセルシステム（DCS）とアドバンスドヘリウムモード（AHM）, Agilent publication, [5994-8985JAJP](https://www.agilent.com/publications/5994-8985JAJP)
5. デュアルセルシステム搭載 Agilent 9500 ICP-QQQ のエアセルモード, Agilent publication, [5994-8987JAJP](https://www.agilent.com/publications/5994-8987JAJP)

このアプリケーションで使用した製品

アジレント製品

製品タイプ	説明	部品番号
サンプル導入システム	9500 ICP-MS 用石英製サンプル導入システム	M5150-67107
	9500 ICP-MS 用 MicroMist ネブライザ	M5150-67024
インタフェース	9500 ICP-MS 用 ICP-MS サンプラコーン、Cu 製ベース付き Ni チップ	M5150-67000
	u-レンズを備えた 9500 ICP-MS 用ニッケル製スキマコーン	M5150-67005
	引き出しオメガレンズアセンブリ、u-レンズ、ステンレス製ベース	M5150-67022
チューブキット	Easy-fit ペリスタルティックポンプチューブ、PVC、白/白、内径 1.02 mm、内部標準用	5005-0020
	Easy-fit ペリスタルティックポンプチューブ、PVC、青/オレンジ、内径 0.25 mm、サンプル用	5005-0021
	Easy-fit ペリスタルティックポンプチューブ、ベージュ熱可塑性、黄/青、内径 1.52 mm、ドレイン用	5005-0022
	サンプルループ、ADS 2/AVS MS 用、0.25 mL、内径 1.00 mm	5005-0420
	9500 ICP-MS 用 AVS MS 構成済みチューブキット	M5171-67001
ボトルキット	希釈液/キャリア 6 L ボトルキット、6 L ボトル、GL45 StaySafe キャップ、フィッティング、ベントバルブ付属	5005-0435
	ICP-MS 用希釈液 2 L PFA ボトルキット、2 L PFA ボトル、GL45 StaySafe キャップ、フィッティング、ベントバルブ付属	5005-0436
	廃液容器キット、10 L 廃液ボトル、S60 StaySafe キャップ、フィッティング、酸蒸気フィルタ付属	5005-0437
標準物質	内部標準混合液	5183-4681
	多元素標準液 2A	8500-6940
	ジルコニウム (Zr) 単元素標準、1000 µg/mL	ICP-040
	モリブデン (Mo) 単元素標準、1000 µg/mL	ICP-042
	スズ (Sn) 単元素標準、1000 µg/mL	ICP-050
	アンチモン (Sb) 単元素標準、1000 µg/mL	5190-8244
	テルル (Te) 単元素標準、1000 µg/mL	5190-8533
	トリウム (Th) 単元素標準、1000 µg/mL	5190-8539

www.agilent.com/chem/9500icpqqq

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。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。

DE-012938

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2026
Printed in Japan, April 08, 2026
5994-8988JAJP