

# ICP-MS および ICP-OES 分析用自動希釈装置の開発

山下 蓮太郎, 辻 景太

## 1 はじめに

ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析法) および ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析法) は微量元素分析に広く用いられている。特に ICP-MS は非常に高感度で多元素同時分析が可能であり、測定濃度範囲も広いことから、水質、土壌分析から半導体材料中の不純物測定に至るまで、その使用機会はますます増加している。

また、近年、無機分析機器のユーザビリティは著しく向上しており、装置やソフトウェアのユーザー支援機能を利用することで、高性能の機器と試薬類を揃え、公定法やマニュアルに従って操作すれば、高度な専門知識や経験がなくともそれなりの結果を得ることができるようになってきた。このように、コモディティ化 (汎用品化) が進む一方で、測定濃度が ng/L、時には fg/L レベルに達する微量元素分析で信頼性の高い結果を継続的に得るためには、課題を認識し、適切な対応策を理解しておく必要がある。

ICP-MS、ICP-OES は主に溶液中の元素分析を行うため、多くのユーザーにとって試料の希釈は欠かせない作業である。ほとんどのラボでは手作業で試料の調製、希釈を行っているが、手作業はヒューマンエラーのリスクを抱えている上、元素分析ワークフローの中で最も時間と手間を要するため、元素分析を行うラボの生産性向上の障壁のひとつとなっている。

Agilent Advanced Dilution System 2 (ADS 2) は ICP-MS および ICP-OES を用いた分析において、試料溶液や標準液の希釈を自動化することで、手作業に伴う問題点を解決し、信頼性の高いデータを安定して出すことを目的として開発された。本稿では ICP-MS および ICP-OES 分析における溶液希釈の課題、自動希釈装置の概要、自動希釈装置を利用して得られた測定データについて紹介する。

## 2 試料溶液の希釈における課題

分析がストップする、分析結果が明らかにおかしいという現象は容易に把握できるが、なかには問題が顕在化せずに結果に影響を及ぼす場合もあるので、注意が必要

である。

### 2.1 試料の前処理、標準液の準備における誤操作

試料の前処理は、分析結果の信頼性に大きく影響する。ICP-MS、ICP-OES においては既知の濃度の標準液から作成した検量線を用いて試料中の元素濃度を定量するため、ピペット等を使用した手作業で希釈を行う場合、分注精度にばらつきが出やすくなる上<sup>1)</sup>、人為的ミスも起こりうるが、それを認識、修正するのは容易ではない。

### 2.2 試料や溶媒の汚染

高感度な測定条件になるほど、わずかな汚染も検出に影響してしまうため、試料の前処理や標準液の調製、試料導入系部品の洗浄など、すべての過程で汚染を最小限に抑えるための注意が必要である。典型的な事例は、ピペット操作で試料を希釈する際、環境中に多く含まれる元素 (Na, K, Ca, Fe 等) で試料が汚染されることである。また、希釈液が汚染されると、試料の実測値に及ぼす影響が希釈率に伴って大きくなる。例として、濃度 1 µg/L の Fe に汚染された希釈液で、超純水 (Fe 濃度 0 µg/L と見なす) を希釈した場合を挙げる。10 倍、100 倍希釈した超純水試料からは、実測値にしてそれぞれ 0.90 µg/L、0.99 µg/L の Fe が検出される。この結果から希釈率を考慮して試料中の濃度に換算すると、10 倍、100 倍希釈した超純水試料には、それぞれ 9.0 µg/L、99 µg/L の Fe が含まれていたという誤った測定結果が得られてしまうことになる。したがって、試料の前処理や希釈液の分注を手作業で操作するのは最小限に留め、試料や溶媒の汚染リスクが少ない手法を取るのが望ましい。

### 2.3 測定エラーへの対応

希釈、調製の作業は測定後に必要になる場合もある。手作業で希釈を行うことで測定のエラーが生じたときに実行される対応フローを考えてみる。まずソフトウェアの画面を確認して、どの試料でどういったエラーが生じたかを把握する。調製時の人為的エラーやさらなる希釈の必要性が考えられた場合、該当する試料の再調製を手

作業で行い、試料導入部に戻して再測定を実行する。これら一連の対応を行うには手間がかかるだけでなく、先の項で挙げた誤操作や汚染のリスクも再び負うことになる。

### 3 自動希釈装置の概要と ADS 2 使用例

前項で挙げた問題点を解決するため、自動希釈装置 ADS 2 を開発した。この項では上市されている自動希釈装置と共に ADS 2 を利用して得られた測定データについて紹介する。

#### 3.1 無機分析市場における自動希釈装置の種類

上市されている自動希釈装置は、以下のように分類される。

##### (a) オフライン型自動希釈装置

サンプルラック上に置かれた試料や溶媒をサンプルプローブによって吸引・吐出し、複数の溶液を混合希釈する調製作業を自動で行うタイプを指す。溶液同士のコンタミネーションを防ぐため、プローブと流路は十分にリンスされる。この希釈装置は分析装置から独立しているため、分析装置の周辺にスペースがなくても、ラボ内で任意のスペースに設置できるメリットがある。ただし、希釈後の試料が並んだサンプルラックを分析装置の試料導入部に移動させることが必要である。

##### (b) インライン型自動希釈装置

オートサンプラーで取り込まれた試料が自動希釈装置で希釈され、自動的に分析装置に送液、測定されるタイプを指す。分析装置のソフトウェアから操作され、分析装置と連動したタイミングで駆動する。また、測定にエラーが生じた場合、当該サンプルの希釈、測定を再び行うこともできる（後述）。本稿で紹介する ADS 2 は、このインライン型自動希釈装置に該当する。

##### (c) 個別のアプリケーションに特化した自動希釈装置

特殊な試料を測定する場合は、汎用的なインライン型自動希釈装置にはない特別な要件が求められることがある。海水中の測定対象を濃縮するカラムが付属しているタイプや、半導体材料の不純物分析を行うため高濃度の強酸に耐性をもつフッ素樹脂で製造されたタイプなどがこれに該当する。

#### 3.2 ADS 2 とは

ADS 2 は Agilent 製 ICP-MS、ICP-OES 用に開発されたインライン型自動希釈システムである。図 1 にシステム外観を、図 2 に ADS 2 の概略流路図を示す。ADS 2 は三つのバルブと二つのシリンジから構成されており、1% 硝酸のような希釈溶液とループに充填された試料



図 1 (左から) Agilent SPS 4 オートサンプラー, Agilent ADS 2, Agilent 7850 ICP-MS

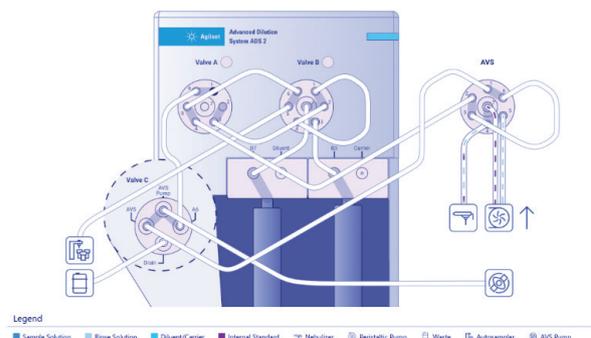


図 2 Agilent ADS 2 概略流路図

溶液を一定の割合で押し出すことで、2~400 倍の希釈を行うことが可能である。

ここで、ADS 2 の主要機能を三つ紹介する。

##### ・検量線の自動作成

オートサンプラーにセットした一つまたは複数の標準液から検量線を作成する。

##### ・試料の希釈

あらかじめ設定した倍率で試料溶液を希釈する。

##### ・試料の自動再希釈・再測定

定量結果が検量線の範囲を超過したり、内標準元素の回収率が基準値から外れたりした場合、自動的に適した希釈倍率を決定し、再測定を行う。

また、ICP-MS や ICP-OES では、通常、試料の取り込みにペリスタルティックポンプを使用するが、ADS 2 ではよりハイスピードなポンプで試料の取り込みを行うため、試料の吸引時間やリンス時間が数秒短縮され、試料測定効率が向上する。次の項で、これらの機能を実際の測定例から見てみる。

#### 3.3 実験手順

Agilent 7850 ICP-MS、ADS 2、SPS 4 オートサンプラーを使用し、すべての溶液は 1% 硝酸と 0.5% 塩酸で調製した。測定対象元素およびその検量線の範囲を表 1 に示す。また、内標準元素には 6Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Ir を使用した。

検量線は ADS 2 によって標準液を 400、200、100、50、20、10、5、2、1 倍に希釈することで作成した。この検量線を用いて認証標準物質（表 2）を定量し、認証

表1 各元素の検量線範囲

元 素	検量線範囲 [μg/L]
Na, Mg, Al, K, Ca, Fe	20-10,000
Mn, Zn, Pb	2-1,000
Hg	0.004-2
Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Th, U	0.2-100

表2 試料情報

名 称	タイプ	販売元
NIST 1643f Trace Elements in Water (1643f)	飲料水	NIST, Gaithersburg MD
Certified Waste Water - Trace Metals Solution H (CWW-TM-H)	排水	High-Purity Standards, Charleston SC
River Sediment Solution B (RS-B)	河川堆積物	
Soil Solution B (Soil-B)	土壌	

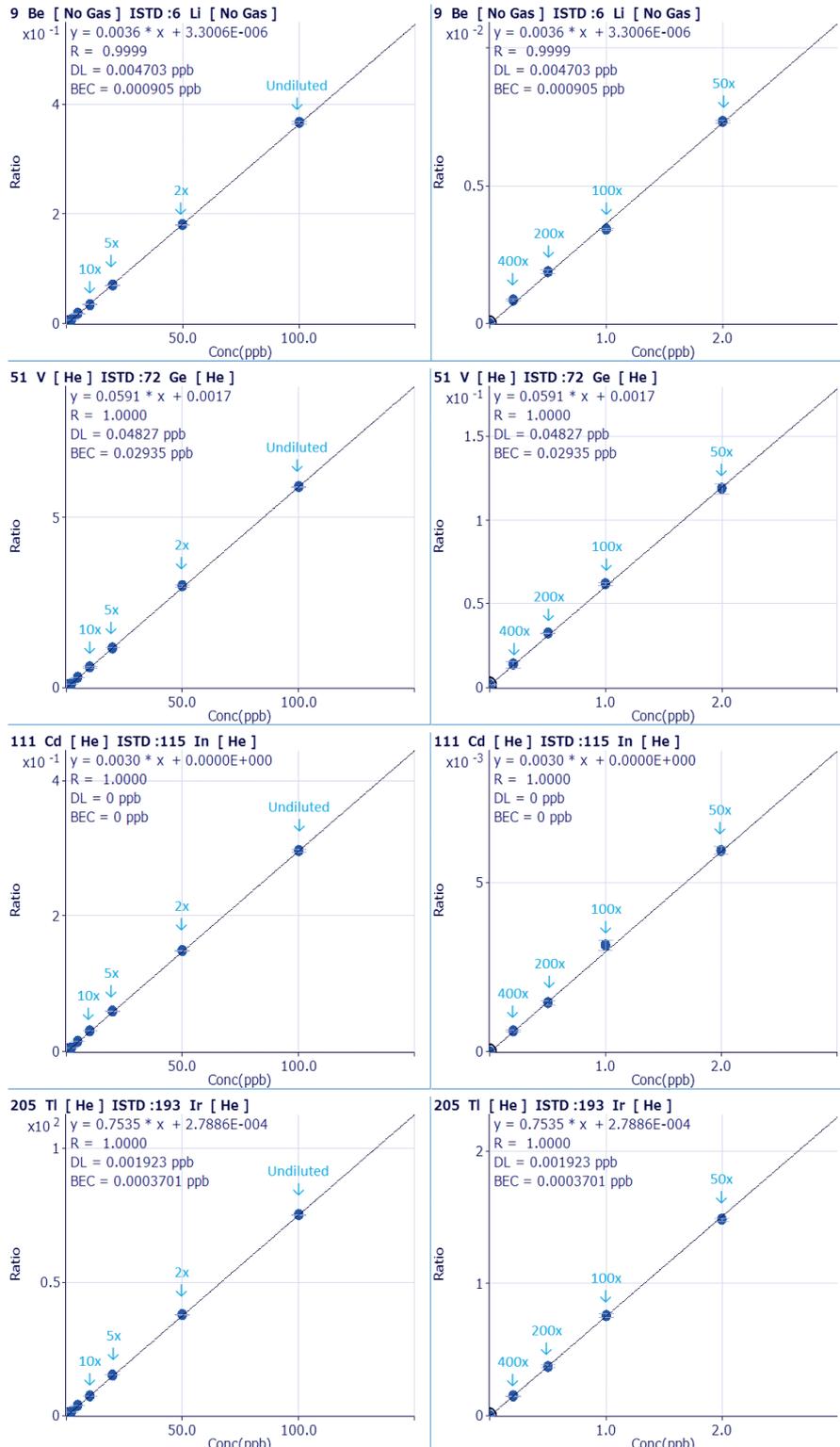


図3 Be, V, Cd, Tl 検量線

値と比較することで、ADS 2 の希釈正確性を確認した。飲料水の認証標準物質はマトリックス濃度が低いため無希釈で測定し、その他の高マトリックス認証標準物質は ADS 2 により 20 倍希釈した後に測定した。測定対象元素の濃度が検量線の範囲を超えた試料は、ADS 2 で自動希釈した後に再測定するよう設定した。

また、飲料水 4 試料は無希釈、他試料は 20 倍希釈した後約 9 時間測定を続けることで、内標準元素の回収率から長期安定性を評価した<sup>2)</sup>。

### 3・4 実験結果

#### 3・4・1 自動希釈機能を用いた検量線の作成

ADS 2 の自動希釈機能を使って作成された検量線は、無希釈から 400 倍希釈までの広い範囲で優れた直線性を示しており、全元素において相関係数は 0.9995 以上であった (図 3)。また、抜粋された一部元素 (Be, V, Cd, Tl) の検量線 (図 3 右列) からわかるように、高希釈倍率で希釈された検量線試料も低希釈倍率と同様に高

い直線性が得られた。

#### 3・4・2 認証標準物質の定量

飲料水、排水、河川堆積物、土壌の測定に用いる認証標準物質の定量値と回収率を表 3 に示す。認証値のない元素については N/A と表示し、回収率は算出していない。一部元素 (飲料水の Na, Ca, Mo, Ba ; 河川堆積物の Al, Ca, Cr, Fe, Ba ; 土壌の Al, K, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Ba, Pb) の濃度は検量線の範囲を超えたため、ADS 2 により自動希釈を行った後に再測定された、表中にグレーの網掛けで示す。

すべての元素は認証値に対して ±10 % 以内の回収率を示した。この結果は、ICP-MS と ADS 2 の組み合わせが、濃度に応じた適切な希釈率をコントロールし、一つの測定条件でマトリックス濃度の異なる様々な環境試料に対応できる高い汎用性をもつことを示している。

表 3-1 認証標準物質の定量結果

元 素	飲料水 (1643f)				排水 (CWW-TM-H)			
	希釈倍率	認証値	定量値	回収率	希釈倍率	認証値	定量値	回収率
9 Be	1	13.53	13.9	102 %	20	20	19.2	96 %
23 Na	10	18640	19500	105 %	20	N/A	608	
24 Mg	1	7380	7410	100 %	20	N/A	<DL	
27 Al	1	132.5	137	104 %	20	100	104	104 %
39 K	1	1913.3	1980	103 %	20	N/A	268	
44 Ca	10	29140	30600	105 %	20	N/A	253	
51 V	1	35.71	35.9	100 %	20	500	508	102 %
52 Cr	1	18.32	18.4	100 %	20	500	522	104 %
55 Mn	1	36.77	37.3	102 %	20	100	98.8	99 %
56 Fe	1	92.51	96.7	105 %	20	250	266	107 %
59 Co	1	25.05	25.0	100 %	20	500	529	107 %
60 Ni	1	59.2	58.4	99 %	20	500	534	107 %
63 Cu	1	21.44	20.7	96 %	20	500	536	107 %
66 Zn	1	73.7	75.0	102 %	20	500	522	104 %
75 As	1	56.85	57.1	100 %	20	100	105	105 %
78 Se	1	11.583	11.7	101 %	20	50	49.6	99 %
95 Mo	10	114.2	116	102 %	20	100	104	104 %
107 Ag	1	0.961	0.929	97 %	20	20	20.9	104 %
111 Cd	1	5.83	5.80	100 %	20	100	102	102 %
121 Sb	1	54.9	54.8	100 %	20	200	201	100 %
137 Ba	10	513.1	512	100 %	20	100	100	100 %
201 Hg	1	N/A	0.021		20	N/A	0.175	
205 Tl	1	6.823	6.95	102 %	20	250	238	95 %
Pb*	1	18.303	18.7	102 %	20	500	485	97 %
232 Th	1	N/A	0.007		20	N/A	0.048	
238 U	1	N/A	0.006		20	N/A	<DL	

(認証値・定量値の単位は µg/L)

表 3-2 認証標準物質の定量結果

元 素	河川堆積物 (RS-B)				土 壌 (Soil-B)			
	希釈倍率	認証値	定量値	回収率	希釈倍率	認証値	定量値	回収率
9 Be	20	N/A	0.025		20	N/A	<DL	
23 Na	20	50000	50300	101 %	20	100000	100000	100 %
24 Mg	20	120000	119000	99 %	20	80000	79400	99 %
27 Al	200	600000	589000	98 %	100	700000	680000	97 %
39 K	20	200000	197000	98 %	100	210000	204000	97 %
44 Ca	200	300000	303000	101 %	20	125000	121000	97 %
51 V	20	1000	959	96 %	20	800	772	97 %
52 Cr	200	15000	14800	98 %	20	400	389	97 %
55 Mn	20	6000	5800	97 %	100	100000	97600	98 %
56 Fe	200	400000	409000	102 %	100	350000	351000	100 %
59 Co	20	150	151	100 %	20	100	104	104 %
60 Ni	20	500	478	96 %	20	200	205	102 %
63 Cu	20	1000	944	94 %	100	3000	3000	100 %
66 Zn	20	5000	4720	94 %	100	70000	69500	99 %
75 As	20	200	191	96 %	100	6000	5810	97 %
78 Se	20	10	10.7	107 %	20	N/A	1.61	
95 Mo	20	N/A	0.83		20	N/A	1.03	
107 Ag	20	N/A	0.19		20	N/A	0.077	
111 Cd	20	30	28.7	96 %	20	200	196	98 %
121 Sb	20	40	40.1	100 %	20	400	387	97 %
137 Ba	200	4000	3790	95 %	100	7000	6710	96 %
201 Hg	20	N/A	0.200		20	N/A	<DL	
205 Tl	20	10	9.34	93 %	20	N/A	0.318	
Pb*	20	2000	1890	94 %	100	60000	57500	96 %
232 Th	20	100	95.1	95 %	20	100	95.6	96 %
238 U	20	30	28.9	96 %	20	250	239	95 %

(認証値・定量値の単位は μg/L)

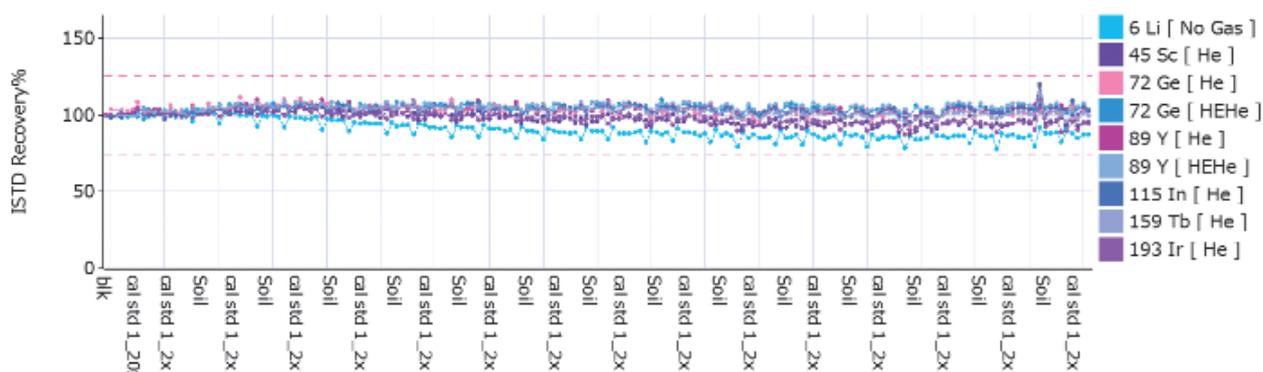


図 4 140 サンプル測定時の内標準元素の回収率

### 3.4.3 長期安定性

内標準元素の回収率は、9 時間にわたり全試料・標準液を測定することで算出された (図 4)。回収率の値が測定全体を通して ±25 % 以内に収まっていることから、ICP-MS と ADS 2 はマトリックスによる感度低下の影響を抑え、長期安定性の点においても優れていることが示された。

回収率は検量線ブランク溶液の内標準元素で得られたカウントをもとに標準化されている。

## 4 ま と め

分析業界に限らず、自動化が議論されるようになって久しい。人員不足、生産効率の向上などの課題の解決策として、また、分析の信頼性を向上させるため、自動化

はこれからも進むと考えられる。データ採取や解析においては、装置のユーザビリティ向上により、ヒューマンエラーの余地が最小化され、効率的に正確なデータを得ることができるようになった。他方、試料の前処理などは依然として手作業が主流である。ADS 2 のようなインライン型自動希釈装置を用いた自動化は、作業の効率化のみならず、手作業のリスクを最小化し、正確なデータを安定的に出すことを可能にする。本装置が分析上の様々な課題の解決策の一つになることを期待している。

#### 文 献

- 1) 古川聡子, 河口勝憲, 岡崎希美恵, 森永睦子, 大久保学, 辻岡貴之, 通山 薫: 医学検査, **67**, 44 (2018).
- 2) 山下蓮太郎, Agilent publication, 5994-7114JAJP.



山下 蓮太郎 (YAMASHITA Rentaro)  
アジレント・テクノロジー・インターナショナル株式会社 (〒192-0033 東京都八王子市高倉町 9-1), 《現在の業務内容》  
ICP-MS のアプリケーション開発および新製品の性能評価。  
E-mail : rentaro.yamashita@agilent.com



辻 景太 (Tsuji Keita)  
アジレント・テクノロジー・インターナショナル株式会社 (〒192-0033 東京都八王子市高倉町 9-1), 《現在の業務内容》  
ICP-MS プロダクトマーケティング。  
E-mail : keita.tsuji@agilent.com

会社ホームページ URL :

<https://www.chem-agilent.com/index.php>

関連製品ページ URL :

<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1007984>

## 原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術, 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術, 3) 分析機器および分析手法の応用例, 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説, 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項, 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など

報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]