

7500cx ICP-MS によるモルト蒸留酒飲料 (ウイスキー) 中の微量元素の測定

アプリケーション

食品

著者

Glenn Woods
Agilent Technologies UK Ltd.
Lakeside Business Park
Cheadle Royal, Cheshire, SK8 3GR
UK

要旨

本文書では、モルト蒸留酒 (ウイスキー) 中の微量元素測定用のメソッドについて説明します。測定には、オクタポールリアクションシステム (ORS) を搭載した Agilent 7500cx ICP-MS を用いました。7500cx は、1 つの共通メソッドで、発生源に関係なく干渉を除去でき、容易に分析を行うことができます。サンプルを希釈するだけで、優れた添加回収率 (97 ~ 107 %) が得られました。5 時間の安定性試験結果では、ほぼすべての元素に対して優れたくり返し精度 (2%) が得られました。このことから、飲料中の微量金属の日常的な測定に 7500cx が有用であることが示されました。

緒言

品質管理と規制適合の観点から、アルコール飲料中の微量元素の測定が求められています。

含有されている金属は、水や穀物などの原材料や、加工プロセスにおける発酵装置や蒸留装置による可能性があります。低品質の銅製の蒸留容器を原因とする、高濃度のヒ素などがその一例です。微量元素は、ウイスキーの味にも大きく影響を及ぼす可能性があるため、最終製品

中の元素濃度を測定する必要があります。ICP-MS は多くの元素に対して高感度と優れた検出下限を示しますが、アルコール成分由来の干渉とサンプル前処理が必要であることが問題とされています。

7500cx は、1 組のセル条件 (ヘリウムモード) を用いてマトリクス起因の多原子イオン干渉を除去する、オクタポール反応システム (ORS) コリジョン/リアクションセルを搭載しています。蒸留酒の分析では、サンプルから生じる主な干渉は炭素由来によるもの (^{52}Cr に対する $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ など) です。多くの元素は、硝酸を用いた酸性化よりも塩化物マトリクス中ではるかに安定しています。よって、塩酸 (HCl) をサンプルに加えました。HCl の添加により、新たに干渉が生じますが (例: ^{51}V に対する $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 、 ^{75}As に対する $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ など)、これらは、ヘリウムモードの ORS により除去されます。

7500cx にはオプションのセルガス配管が用意されており、超微量濃度のセレンの測定を可能にする、水素 (H_2) モード (リアクション) が使用可能になります。ここで紹介する測定には、希釈後で Se 40 ng/L 未満 (一部ではこれより大幅に低い) サンプルを用いたため、 H_2 モード (リアクション) も使用しました。

実験

サンプル前処理および装置条件

スコッチウイスキー 4 種類 (Highland、Speyside、Islay、ブレンド)、アイリッシュウイスキー 1 種類、米国バーボン 1 種類を (さらに鉛クリスタルデカンターで保管されたスコッチウイスキーと米国バーボンも) 分析しました。サンプルは、1% HNO_3 と 0.5% HCl (v/v) で 5 倍希



Agilent Technologies

積して調製しました。酸混合液を用いると、硝酸だけを使用した場合と比較して、多くの元素、特に Hg と Sn の安定性が大幅に高まります。標準液は、1,000 ppm の単元素原液から複合元素標準液を調製しました。サンプルの輸送効率と溶媒の蒸発速度を補正するために、標準液のアルコール含有量が 8 % になるように、(40% v/v アルコールサンプルの 5 倍希釈に相当) すべての標準液にエタノールを加えることで、サンプルの含有量と合わせました。これにより、高濃度炭素の存在下で As と Se に対するイオン化の増進効果も補正します。Hg の安定性をさらに高めるために、金 (400 µg/L) も標準液とサンプルに加えました。

表 1 には、分析に使用した装置条件を示します。サンプル取り込み速度は約 150 µL/min で、Agilent ASX-520 オートサンブラを用いました。マルチケミストリ洗浄方法に加えて、ChemStation ソフトウェアの先行リンス機能を用いて、溶液ポンププログラムを最適化しました [1]。7500cx は標準条件下で操作し、ペリスタルティックポンプにより内部標準 (Ge、Rh、Ir) を自動的に添加しました。特別な措置は必要ありません。

表 1. Agilent 7500cx 操作条件

RF 出力	1550 W
サンプリング位置	8 mm
キャリアガス流量	0.68 L/min
メイクアップガス流量	0.33 L/min
スプレーチャンバー温度	15 °C
ヘリウムセルガス流量	5.5 mL/min
水素セルガス流量	4.0 mL/min

データ採取

ヘリウム [He]、水素 [H₂]、ノーガスモードでデータを取り込みました。ヘリウムモードは 7500cx のデフォルトモードです。不活性な He セルガス条件により、反応ガスに依存するよりも、イオンの断面積に基づき干渉を除去します。ICP-MS のほぼすべての干渉が事実上、多原子によるものであるため、同じ質量で単原子のアナライト (測定対象元素のイオン) よりも大きな断面積を持ち、そのため、セル中でより多くの衝突が起こります。衝突ごとにエネルギー損失を生じるため、干渉イオン種はアナライトよりも多くのエネルギーを失い、その後、2 つの異なるエネルギーの間の差により、マススペクトルからフィルターをかけられます (エネルギーディスク

リミネーションと呼ばれる)。アナライトと干渉の組み合わせに関係なく、この衝突過程が行われるため、すべてのアナライトに対して同一の条件を使用できます。

希釈サンプル中のセレンの濃度は低く ppt レベルであるため、セレンは水素モードで測定しました。セレンはヘリウムモードで測定できますが、水素モードは、より高い効率で Ar 起因の干渉を除去して検出下限を向上できるため、低い ppt レベルのセレンの検出に最適です。いくつかの同位体については、ヘリウムモードとノーガスモードの両方で測定し、モード間の比較データを採取しました。もちろん、日常的な分析にはこれは必要ありません。すべてのセルモードにおいて、同一の取り込みとサンプル経路内で行いました。

結果と考察

表 2 には、測定したモード毎の同位体の検出下限 (DL)、バックグラウンド相当濃度 (BEC)、回帰係数を示します (デフォルトモードは太字で表示)。炭素と塩化物マトリックスの干渉を受ける元素では、ノーガスモード (つまり、従来型 ICP-MS) で測定した場合、BEC と DL が大幅に低下します。このことはクロムのデータで顕著で、セルガスを用いない ⁵²Cr の BEC は 526 µg/L で、ヘリウムモードでは 0.07 µg/L です。両方の Cr 同位体の BEC は非常に近い値で、干渉がバックグラウンド濃度まで効率的に削減されたと考えられます。ヘリウムモードでは、V、Fe、⁶⁵Cu (このマトリックス中では、⁶³Cu は干渉を受けない) に対しても測定結果が改善されました。

図 1 ~ 3 には、干渉を受ける元素について、セルガス適用/不適用の場合の検量線を示します。図 4 と 5 には Be (低質量、イオン化が困難) と Hg (高質量、存在比の低い同位体) の検量線を示します。干渉を受ける元素の検量線では直線が原点を通らず、オフセットをはっきりと確認できます。Be と Hg の結果から、イオン化が困難な元素に対する優れた感度がわかります。検出下限を下げるためには、プラズマのイオン化効率を最大限に引き上げることが重要です。サンプル導入システム (低濃度溶液と低ガス流量と大径インジェクター) とプラズマ発生器のデザイン (27.12 MHz、半導体固定周波数、高効率デジタル駆動) の最適化でこれを実現します。これらすべてを組み合わせ、有効な中心軸の温度を上げて、イオン化効率を高めます。これが低質量側のイオンの透過効率を高めるように設計されたイオンレンズシステムと合わせ、分析が困難な元素の DL をさらに向上します。

内部標準として Ge、Rh、Ir を使用し、オンラインで添加しました。

表 3 には、Islay ウイスキーの添加回収率とともに、すべてのサンプルの定量結果を示します。データは推奨のセルガスモード (通常はヘリウムモード) のものです。一部の元素はガスモードとノーガス条件で測定を行いましたが、データを簡素化するために、最も適切なセルモードだけを表示しています。例として Cr では、両方の同位体のデータはノーガスモードでは一致せず、C と Cl ベースの干渉の強度により、ヘリウムモードで得られたデータよりも大幅に高くなりました。ヘリウムモードでは、両方の Cr 同位体のデータで同様な結果を与えました。これによりデータの優れた精度が示されています。

鉛クリスタルデカンターで保存された 2 つのサンプルは、その他のサンプルと比較して明らかに高濃度の Pb を含有しています。非クリスタルサンプル中 Pb の平均濃度は約 1.3 µg/L ですが、クリスタルデカンターで保存されたサンプルの Pb 含有量はほぼ 10 倍でした。比較のために例を挙げると、イギリスでの飲料水中の Pb 最大許容濃度は 25 µg/L (蛇口) で、今回の Pb 濃度はこのガイドライン内ですが、2013 年には 10 µg/L に減らされる予定で、クリスタル中で保存された製品では飲料水品質規格を満足できないことになります。

表 2. 同位体の検出下限、バックグラウンド相当濃度、回帰係数 (ng/L [ppt]、希釈補正されています)

元素	質量	モード	r	DL	BEC
Be	9	ノーガス	1	0.5	0.3
V	51	He	1	26.8	12.2
V	51	ノーガス	0.9999	495	5220
Cr	52	He	1	50.4	73.7
Cr	52	ノーガス	0.985	48600	526000
Cr	53	He	1	38.6	71.3
Cr	53	ノーガス	0.9997	2020	52100
Mn	55	He	1	7.8	20.8
Mn	55	ノーガス	1	17.5	30.4
Fe	56	He	0.9999	17.8	406
Fe	56	ノーガス	1	1160	58300
Co	59	He	1	0.5	3.7
Co	59	ノーガス	1	5.6	6.7
Ni	60	He	1	13	38.7
Ni	60	ノーガス	1	15.2	73.6
Cu	63	He	1	10.4	41.5
Cu	63	ノーガス	1	16.6	59.6
Cu	65	He	1	18.1	36.9
Cu	65	ノーガス	1	58.6	230
Zn	66	He	1	33.9	119
Zn	66	ノーガス	1	22	171
As	75	He	1	2.0	3.8
As	75	ノーガス	1	46.1	382
Se	78	H₂	1	3.6	13
Se	78	ノーガス	1	135	1390
Cd	111	He	1	5.7	5.3
Cd	111	ノーガス	1	3.3	6.1
Sn	118	ノーガス	1	7.8	50.5
Sb	121	ノーガス	1	7.1	30.8
Ba	137	ノーガス	1	2.8	5.3
Hg	201	ノーガス	1	1.7	10.7
Pb	208	ノーガス	1	2.1	10.2
U	238	ノーガス	1	0.1	0.2

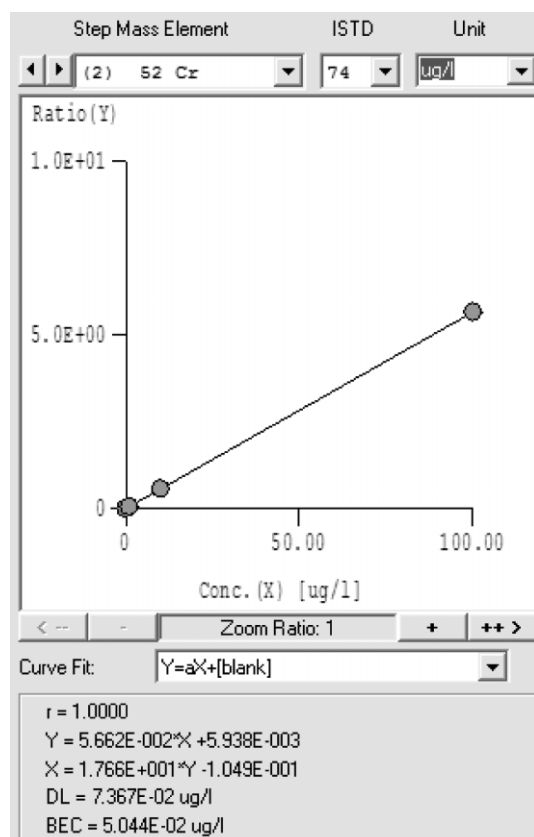


図 1A. クロムの検量線 [He モード]
0.0504 µg/L の BEC

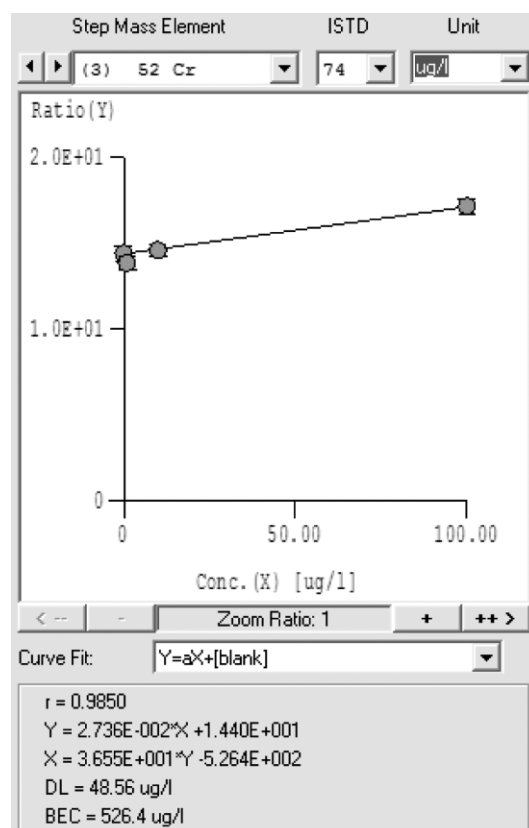


図 1B. クロムの検量線 [ノーガスモード]
526 µg/L の BEC

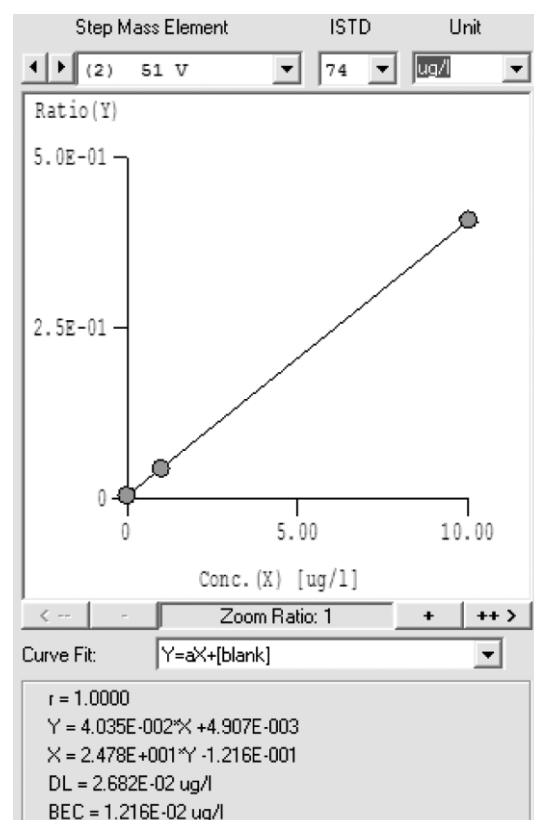


図 2A. バナジウムの検量線 [He モード]
0.0122 µg/L の BEC

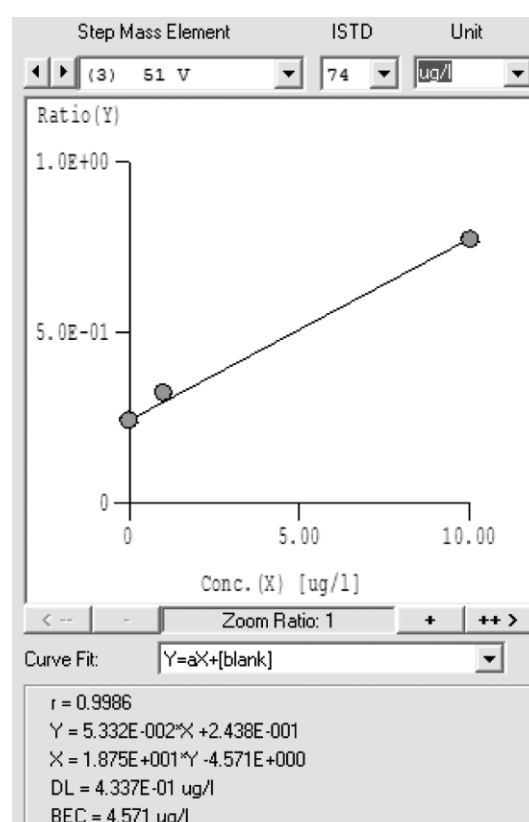


図 2B. バナジウムの検量線 [ノーガスモード]
4.57 µg/L の BEC

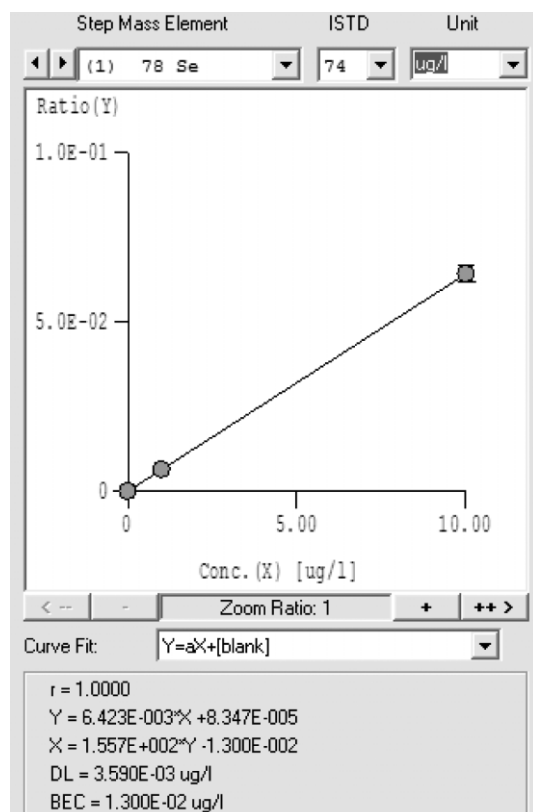


図 3A. セレンの検量線 [H₂ モード]
0.013 µg/L の BEC

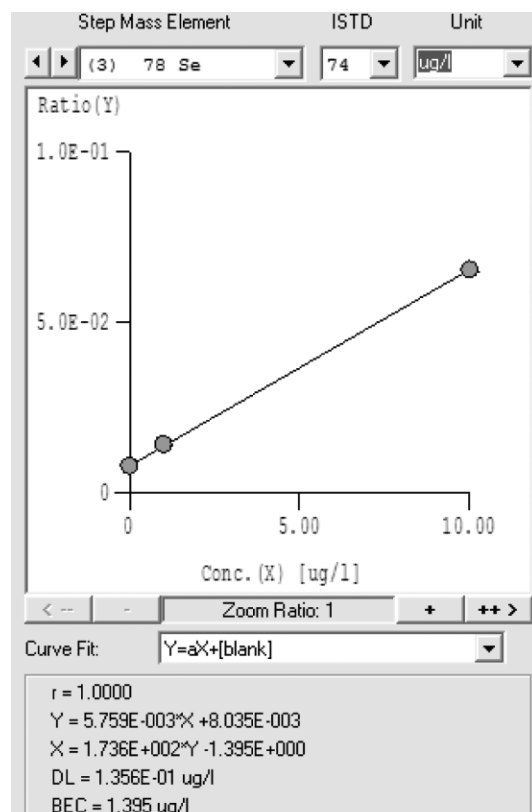


図 3B. セレンの検量線 [ノーガスモード]
1.4 µg/L の BEC

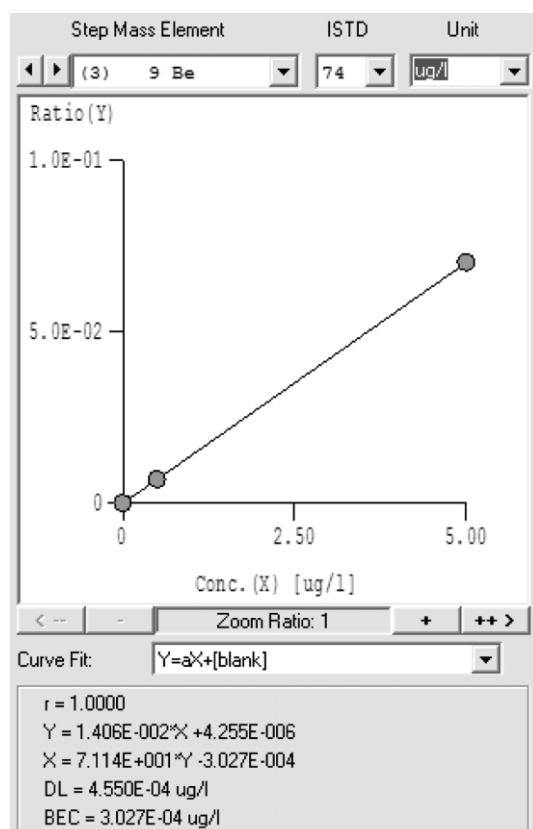


図 4. ベリリウム の検量線 [ノーガスモード]
0.303 µg/L の BEC

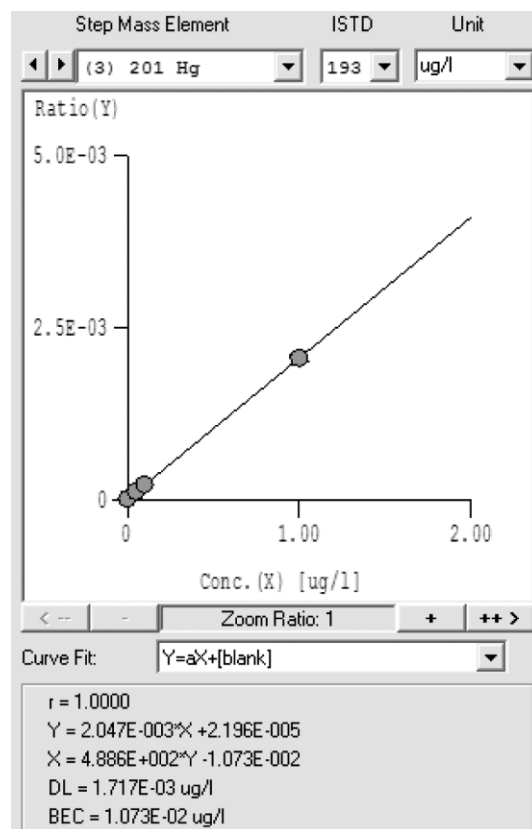


図 5. 水銀の検量線 [ノーガスモード]
0.0107 µg/L の BEC

表 3. Islay サンプルの添加回収率 (概ね優れた回収率を示す。すべての結果は希釈補正。μg/L) と推奨セルモードで得られた定量結果

サンプル			Highland	Speyside	Islay	ブレンド	アイリ ッシュ	バーボン	バーボン デカンター	ウイスキー デカンター	Islay スパイク	添加 量	% 回収率
Be	9	ノーガス	0.140	0.052	0.037	0.008	0.035	0.015	0.042	0.048	13.09	12.5	104.4
V	51	He	1.564	0.443	0.344	0.073	0.431	6.321	1.693	0.14	25	25	98.6
Cr	52	He	27.39	14.05	4.064	12.62	22.71	4.077	31.87	4.331	30.95	25	107.5
Cr	53	He	26.15	13.7	3.955	12.57	22.61	3.661	31.52	4.114	30.81	25	107.4
Mn	55	He	54.51	31.76	13.52	12.22	26.95	9.753	90.4	30.54	38.19	25	98.7
Fe	56	He	1125	191.2	99.76	583.8	250.5	131.4	1114	67.03	232.2	125	106.0
Co	59	He	1.097	0.376	0.180	0.130	0.336	0.172	0.323	0.368	12.83	12.5	101.2
Ni	60	He	14.02	3.586	1.442	5.065	3.078	2.274	12.88	1.992	25.91	25	97.9
Cu	63	He	542.9	370.8	454.4	258	38.45	22.2	445.5	367.6	579.8	125	100.3
Cu	65	He	525.5	359.2	441.6	251.4	37.4	21.43	430.8	355.9	568.6	125	101.6
Zn	66	He	21.02	18.54	8.414	14.18	8.149	13.69	68.27	21.9	137.5	125	103.3
As	75	He	0.503	0.427	0.272	0.256	0.164	2.192	0.434	0.424	25.72	25	101.8
Se	78	H ₂	0.458	0.357	0.190	0.073	0.045	0.497	0.069	0.293	26.54	25	105.4
Cd	111	He	0.036	0.024	0.012	0.010	0.024	0.036	0.193	0.028	12.55	12.5	100.3
Sn	118	ノーガス	9.18	14.82	16.68	5.161	2.245	1.681	0.239	15.12	41.3	25	98.5
Sb	121	ノーガス	0.817	0.514	0.397	0.308	0.311	0.765	0.316	0.188	24.87	25	97.9
Ba	137	ノーガス	3.282	3.05	1.426	2.001	3.37	3.303	1.396	2.41	25.71	25	97.1
Hg	201	ノーガス	0.013	0.011	0.010	0.011	0.010	0.018	0.008	0.009	0.252	0.25	97.0
Pb	208	ノーガス	1.13	0.898	0.903	1.902	1.21	0.912	12.59	11.15	25.33	25	97.7
U	238	ノーガス	0.295	0.049	0.051	0.026	0.060	0.104	0.028	0.049	24.38	25	97.3

干渉を受ける同位体に対して、ヘリウムモードは明らかな利点を示します。ヘリウムは完全に不活性なガスであるため、副反応や新たな生成物による干渉は形成されず、干渉のない定量分析や半定量分析を可能にする全質量の取り込みに有用です。サンプルは上記と同じ方法で調製し (異なる日の別々の調製)、先のデータと同一のヘリウムセル条件で分析したサンプルの半定量データを表 4 に示します。

クリスタルに保管されたバーボンサンプルのフルスペクトルを図 6 に示します。干渉を受ける元素に対する優れた同位体パターンのフィッティングを実証するための、拡大図も示します。3 つの同位体 (50、52、53) すべてがこの炭素ベースマトリクスで予想天然比と一致するため、Cr のフィッティングは特に重要です (⁵⁰Cr は、

³⁸Ar¹²C、¹³C³⁷Cl、³⁶Ar¹⁴N、³⁵Cl¹⁵N の干渉を受けます。⁵²Cr には、³⁶Ar¹⁶O、⁴⁰Ar¹²C、³⁵Cl¹⁷O、³⁷Cl¹⁵N の干渉があります。⁵³Cr には、⁴⁰Ar¹³C、³⁷Cl¹⁶O、³⁵Cl¹⁸O、³⁵Cl¹⁷O¹H の干渉があります)。その他の干渉の可能性もありますが、それぞれ実際は多原子イオンであるため、同じ処理と 1 組のヘリウムモード条件を用いて除去されます。

装置の安定性を実証するために (図 7)、スパイクした Highland モルトウイスキーサンプルを 54 回測定しました。総測定時間は 5 時間 18 分でした。ほとんどの元素に対して、結果の安定性は 2% RSD 未満で、このメソッドをルーチン分析に適用可能であることが示されました。

表 4. ヘリウムモードを用いた蒸留酒サンプルの半定量データ (特に指示のない限りデータは、 $\mu\text{g/L}$ [ppb]、希釈補正あり)

		Highland	Speyside	Islay	ブレンド	アイリッシュ	バーボン	バーボン デカンター	ウイスキー デカンター
7	Li	0.24	0.2	0.049	0.084	0.16	0.16	0.34	0.26
9	Be	0.15	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
11	B	46	44	42	49	62	69	75	51
12	C	53,000 ppm	55,000 ppm	55,000 ppm	55,000 ppm	54000 ppm	76000 ppm	55,000 ppm	57,000 ppm
23	Na	1400	2100	1600	1600	1000	12000	540	2100
24	Mg	61	48	23	30	63	120	45	48
27	Al	3.9	1.8	1.8	2.3	2.4	1.9	2.5	1.6
29	Si	1300	1400	1300	1300	1300	2000	1500	1400
31	P	13	9.7	6.2	11	86	200	33	18
34	S	100	190	120	240	250	520	210	250
35	Cl	450 ppm	440 ppm	420 ppm	420 ppm	420 ppm	430 ppm	410 ppm	430 ppm
39	K	150	150	100	130	320	470	460	160
43	Ca	60	49	5.5	10	37	18	26	22
47	Ti	0.51	1.6	0.77	0.51	1.5	1.7	0.99	0.8
51	V	0.8	0.54	0.11	0.6	0.6	6.5	1.2	0.21
52	Cr	26	14	5.1	13	23	5.1	27	5.4
55	Mn	54	32	13	14	27	11	90	32
56	Fe	1200	210	100	630	260	150	1100	76
59	Co	1.1	0.47	0.16	0.18	0.36	0.24	0.4	0.4
60	Ni	13	3.5	1.8	5.7	3.4	2.4	13	2.3
63	Cu	530	380	450	260	39	22	440	380
66	Zn	22	18	9	15	8.9	14	71	25
69	Ga	0.65	0.45	0.27	0.39	0.66	0.52	0.3	0.51
75	As	0.44	0.3	0.21	0.2	0.19	2	0.4	0.42
78	Se	N/D	0.48	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.47
79	Br	160	150	140	130	120	150	150	150
85	Rb	0.9	1.4	0.92	1	2.2	8.1	6.1	1.5
88	Sr	1.3	0.84	0.22	0.36	1.4	1.7	0.57	0.78
89	Y	0.046	0.03	0.024	0.0084	0.1	0.034	0.0056	0.035
90	Zr	0.18	0.019	0.12	0.064	0.22	0.093	0.069	0.0097
93	Nb	0.0024	0.0076	0.005	0.0051	0.091	0.014	0.0077	0.005
95	Mo	0.7	0.31	0.37	0.41	0.33	1.5	0.76	0.13
101	Ru	0.01	0.02	N/D	0.021	N/D	N/D	0.01	0.02
105	Pd	0.0072	N/D	N/D	0.0075	N/D	0.025	N/D	N/D
107	Ag	0.017	0.027	0.0034	0.0035	0.014	0.0039	0.021	0.01
111	Cd	N/D	0.047	0.047	0.024	0.024	0.1	0.14	0.071
118	Sn	10	18	20	6	3.7	2.2	0.6	17
121	Sb	0.32	0.3	0.27	0.3	0.39	0.8	0.3	0.21
125	Te	N/D	0.38	0.38	0.19	0.19	N/D	N/D	0.18
127	I	0.46	0.42	0.65	0.41	0.5	0.89	0.45	0.47
133	Cs	0.052	0.15	0.026	0.0092	0.063	0.24	0.045	0.15
137	Ba	4.6	3.2	1.3	2.2	3.8	3.8	1.3	2.4
139	La	0.16	0.07	0.063	0.086	0.28	0.15	0.035	0.087
140	Ce	0.47	0.24	0.17	0.11	0.61	0.24	0.04	0.36
141	Pr	0.042	0.028	0.019	0.02	0.063	0.02	0.0044	0.024
146	Nd	0.21	0.12	0.045	N/D	0.3	0.14	0.022	0.14
147	Sm	0.074	N/D	0.01	0.033	0.098	0.037	0.032	0.032
153	Eu	0.0027	0.0083	0.0055	0.011	0.016	0.0063	0.0056	N/D
157	Gd	0.071	0.04	0.048	0.016	0.11	0.056	0.016	0.024
159	Tb	0.0024	0.005	0.0025	N/D	0.012	0.0029	N/D	0.0037
163	Dy	0.071	0.0096	0.024	0.029	0.083	0.028	0.0049	0.029
165	Ho	0.0045	0.0057	0.0057	0.0011	0.012	0.0013	0.0046	0.0034
166	Er	0.1	0.081	0.081	N/D	0.046	0.0075	0.0032	0.078
169	Tm	0.0059	0.003	0.004	0.001	0.0061	0.0046	0.001	0.001
172	Yb	0.055	0.013	0.0043	0.0089	0.013	0.02	0.0044	0.017
175	Lu	0.0018	0.00096	N/D	N/D	N/D	N/D	0.00097	0.00096
178	Hf	0.0096	0.0032	0.0032	0.0033	0.019	N/D	0.0066	0.0032
181	Ta	0.0038	N/D	0.0019	N/D	0.021	0.0011	0.0019	0.00098
182	W	0.11	0.065	0.11	0.13	0.07	0.31	0.07	0.077
185	Re	0.012	0.0049	0.012	0.0051	0.0025	0.0058	0.0076	N/D
189	Os	0.0049	N/D	0.01	0.0051	0.005	0.011	0.005	0.015
195	Pt	0.021	0.026	0.0044	0.018	0.013	0.0051	0.017	0.017
202	Hg	0.057	0.019	0.029	0.029	0.059	0.022	0.039	0.058
205	Tl	0.1	0.084	0.064	0.04	0.041	0.039	0.038	0.052
208	Pb	1.2	0.95	0.94	2	1.3	0.93	12	10
232	Th	0.02	0.0088	0.012	0.0079	0.009	0.027	0.0056	0.0067
238	U	0.26	0.045	0.044	0.023	0.073	0.094	0.032	0.05

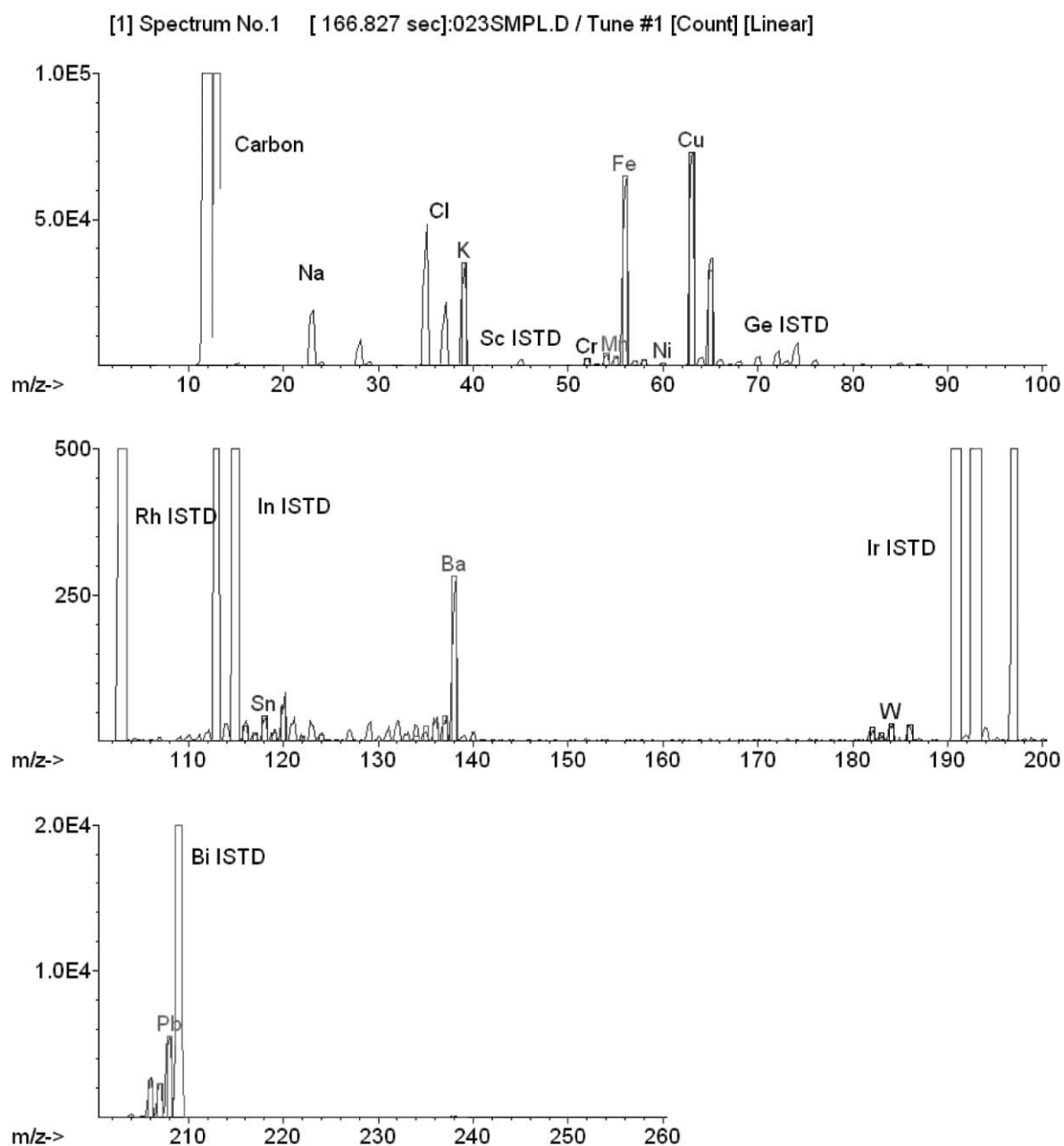


図 6a. 鉛クリスタルで保存したカーボンサンプルのフルスキャンデータ (He モード)。「主要」ピークが示され、高強度ピークに対するスペクトルフィッティングを示します。

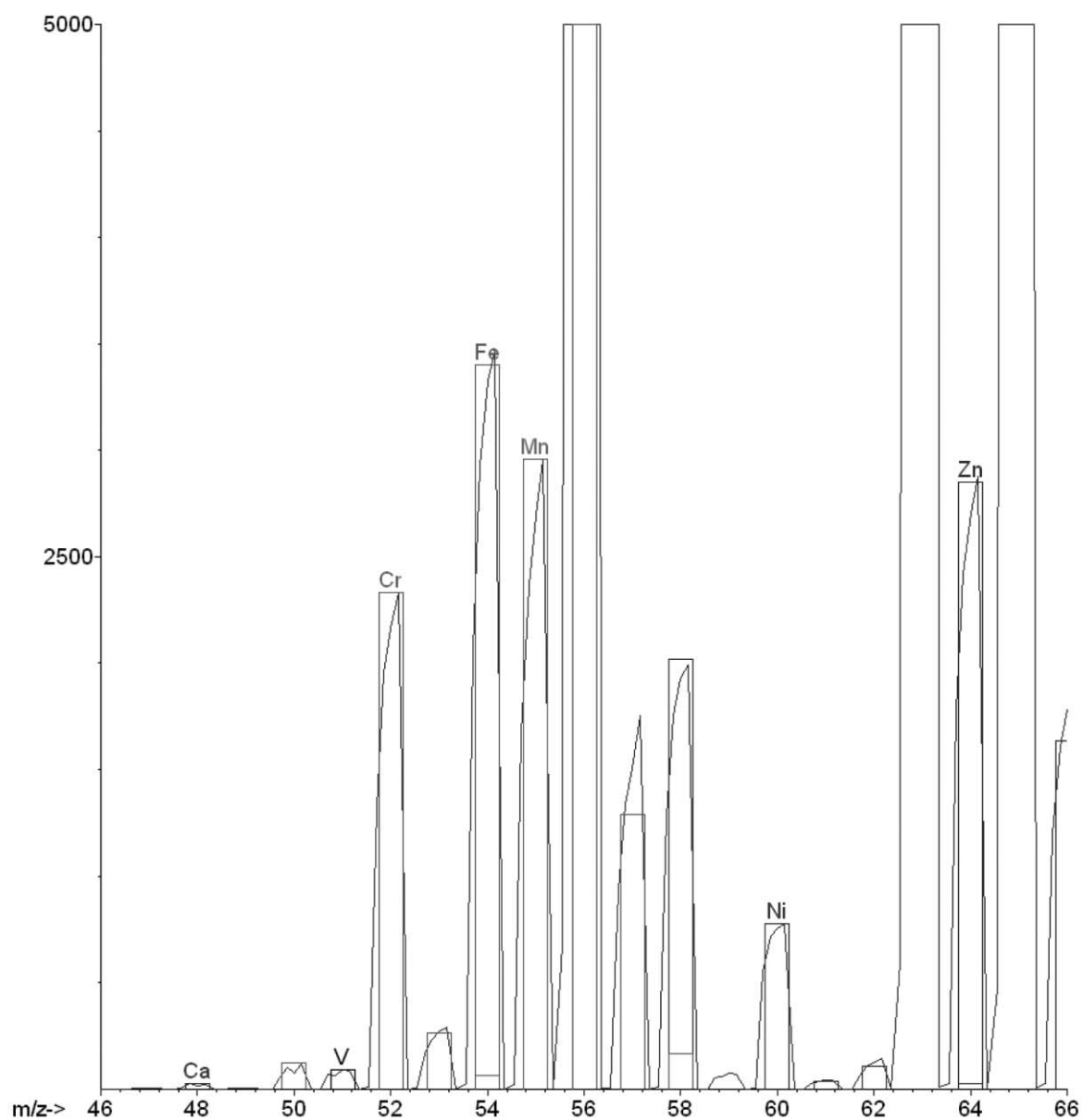


図 6b. マトリクス干渉を受けている元素の拡大スペクトル。特に Cr (Ar0、ArC、ClO の干渉を受ける) に対して優れたスペクトルフィッティングを示すことに注目してください

318 min stability spiked whisky

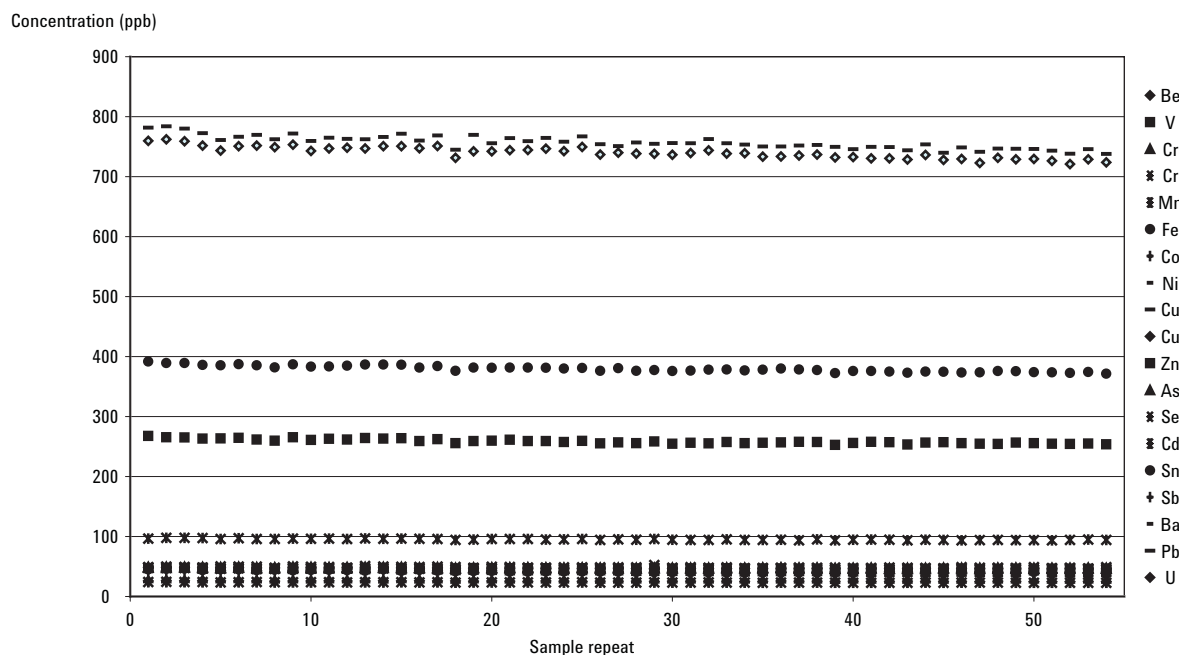


図 7. 5 時間 18 分 (54 回の反復測定) の Highland モルトサンプル (希釈補正済み) 分析結果の安定性。測定精度は、ほぼすべての元素に対して 2% 未満でした。

結論

7500cx ICP-MS を用いると、シンプルな酸性化と希釈のみで高濃度のアルコール飲料のルーチン分析が可能になります。適切なガスモードで ORS を使用することで、プラズマとマトリクスからの干渉を効率的に除去でき、1 つの分析条件で、検出下限が低く、信頼性の高い測定ができます。ヘリウムモードを使用することで、干渉のない半定量分析が可能となり、幅広い元素範囲をカバーする迅速なスクリーニングが可能になります。

参考文献

1. Achieving Optimum Throughput in ICP-MS Analysis of Environmental Samples with the Agilent 7500cx ICP-MS, Agilent ICP-MS Journal 27, page 4; May 28, 2006, 5989-5132EN

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

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。また、本文書掲載の機器類は薬事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。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。

© Agilent Technologies, Inc. 2007

Printed in Japan
August 30, 2007
5989-7214JAJP



Agilent Technologies