



ICP-MS による食品サンプル分析の生産性の向上

アプリケーションノート

食品検査

著者

Sebastien Sannac, Jean Pierre Lener
and Jerome Darrouzes

Agilent Technologies
Paris, France



はじめに

食品の安全性を確保し、人の健康を守るには、幅広い食品タイプについて元素組成の特性解析を実施する必要があります。個々の元素の濃度範囲は食品の違いによって大幅に変わるため、サンプルの特性解析にはさまざまな手法が使用されてきました。今回の実験では、Agilent ICP-MS を用いた単一設定で、必要な元素すべてを測定できるかについて調査しました。Agilent 7700 ICP-MS では 9 桁、Agilent 7800 ICP-MS では 10 桁の範囲の測定値が得られる検出器のため、微量元素と主要元素をある程度、同時に測定することが可能です。

プラズマおよびサンプルマトリックスによって生じる干渉は、食品分析において別の問題を提示します。今回の実験では、干渉を除去するためにヘリウムのみを使用について調査しました。

Verified for Agilent
7800 ICP-MS



Agilent Technologies

また、サンプルスルーputを向上させるためのディスクリートサンプリングシステムの使用についても評価しました。Agilent ISIS-DS ディスクリートサンプリングシステムは、分析中の取り込み時間と洗浄時間を最小に抑えることにより、分析時間の短縮を実現します。

実験方法

標準とサンプル前処理

4 種類の認証標準物質 (CRM) を今回の調査として分析しました。4 種類の CRM は、NIST SRM 1548a (日常の食物、米国)、NIST SRM 2976 (ムール貝組織)、NRC DORM3 (魚肉組織、カナダ)、NIST SRM 8415 (全卵) です。高周波デバイスを使用してそれぞれ 250 mg の CRM サンプルを 3 mL の硝酸と 1 mL の過酸化水素で分解しました (表 1 にプログラムの詳細を示します)。分解済みのサンプルに DI 水を加えて 50 mL に調整しました。生成されたサンプルは最大 5 g/L のマトリックスを含んでいました。キャリブレーション用の標準液は、6 % HNO₃ /0.5 % HCl を加えて多元素溶液を希釈することにより、1 ~ 50 µg/L (主要元素では 100 倍の濃度) と水銀では 0.5 ~ 5 µg/L に調整しました。標準液のサンプルに対するマトリックスマッチングは必要ありません。

表 1. 食品 CRM サンプルを高周波分解するための詳細なプログラム

手順	時間 (分)	出力 (W)
1	10	280
2	5	0
3	10	550
4	5	0
5	6	720
6	7	0
7	10	280

使用機器と測定条件

Agilent 7700x ICP-MS は第 3 世代オクタポールリアクションシステム (ORS³) を特長としています。またすべての測定で、標準サンプル導入システム (MicroMist ガラス製同軸ネブライザ、石英製ペルチエ冷却式スプレーチャンバ、内径 2.5 mm のインジェクタ付石英製トーチ) を使用しました。酸化物生成比を 0.8 % (CeO⁺/Ce⁺) に設定した結果、プラズマでのサンプルの優れた分解と、最小のマトリックス効果を実現しています。干渉を抑制するために、ORS³ をヘリウムコリジョンモード (He モード) のみで動作させました。このモードでは、運動エネルギー弁別 (KED) を用いて広い範囲の

プラズマおよびマトリックス由来の多原子種の除去を効果的に実行できます。機器の使用条件を表 2 に示します。

表 2. Agilent 7700x ICP-MS の操作パラメータ

パラメータ	設定値
プラズマ出力	1550 W
プラズマガス流量	15.0 L/min
補助ガス流量	1.0 L/min
キャリアガス流量	0.89 L/min
希釈ガス流量	0.15 L/min
サンプリング深さ	8.0 mm
スプレーチャンバ温度	2 °C
KED	3 V
ヘリウムガス流量	4.5 mL/min

反応性の高いセルガスと比較した場合、ヘリウムモードには食品分析についていくつかの重要な利点があります。

- He モードは、反応性の高い多原子だけでなく、すべての多原子干渉を効果的に除去します。
- He は不活性であるため、マトリックスに関係なく、新しい干渉を生成することはありません。
- 反応性の高いセルガスとは異なり、He はどの分析対象物とも反応しないため、予測可能な一貫した感度を維持します。

多原子干渉の影響を受けない元素も He モードで分析できますが、検出下限を向上させるために、セル内にガスが存在しない状態 (ノーガスモード) で分析しました。サンプルの分析中、システムは必要に応じてノーガスモードと He モードを自動的に切り替えるため、最適な条件ですべての元素を測定することができます。所定のサンプルについて、複数の分析は不要です。モード切り替えに必要な遷移時間は非常に短いため (~ 5 秒)、ハイスルーputへの重大な影響はありません。

ISIS-DS ディスクリートサンプリングシステム

図 1 は Agilent ISIS-DS システムの基本的な動作を示しています。このシステムは最初のメソッドが開発された後に、スループットを向上させるために採用されました。サンプルは、高速 ISIS ポンプ (P1) によってサンプルループに短時間で吸引されます。一方、ブランクキャリアとオンライン内部標準は常にネブライザにポンプ (P2) で移送されます。その後、6 ポートバルブを回転し、キャリアをループ経由に切り替え、サンプルをその先のネブライザに押し込みます。同時に、オートサンプリングプロブが洗浄位置に移動し、次のサンプルに移る前にすすぎを開始します。この分析では、ISIS-DS によって次によるいくつかの利点を実現します。

- サンプル取り込み時間と洗浄時間が大幅に短縮され、非常に高速な分析が実現します。
- ICP-MS コーンおよびレンズのサンプルマトリックスに対する曝露全体を最小に抑えることで、さらに長期の安定性が得られます。
- サンプルパスからペリスタルティックポンプチューブが存在しなくなるため、キャリアオーバーが低減します。
- サンプル導入システムのメンテナンスとクリーニングを減らすことができます。

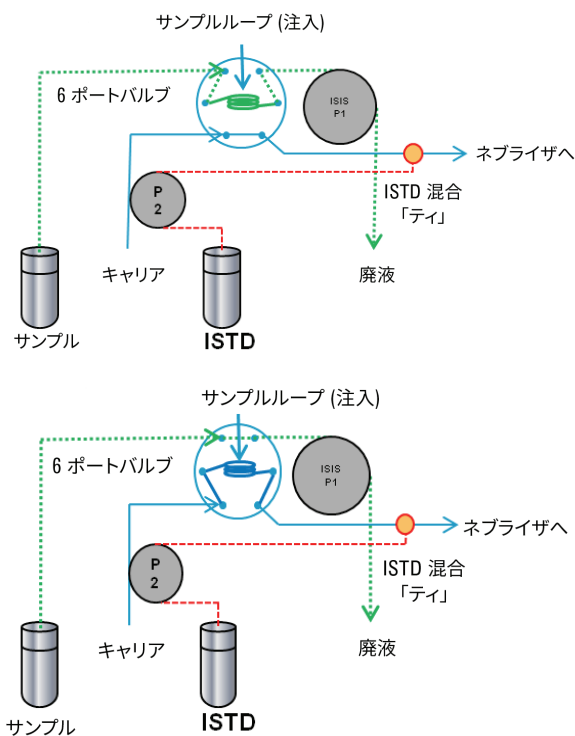


図 1. Agilent ISIS-DS ディスクリートサンプリングデバイスの機能の詳細

結果と考察

検量線

表 3 に、検量線から得られた詳細な結果を示します。図 2 に、代表的な元素の検量線を示します。主要元素 (Ca、K、Mg、Na) は 5 mg/L までキャリブレーションし、微量元素は 50 µg/L まで測定しました。この図は、ng/L レベル (ppt) での検出下限を持つシステムの感度を示しています。

表 3. 検量線の詳細。R は直線性の係数を示しています。DL は、ブランクの 3 シグマとして算出された検出下限です。

質量	元素	チューンステップ	R	DL (ppb)
23	Na	He	0.99998	0.16
24	Mg	He	0.99991	0.031
27	Al	He	0.99987	0.23
39	K	He	0.99989	1.8
44	Ca	He	0.99999	5.7
47	Ti	He	0.99975	0.041
51	V	He	0.99985	0.013
52	Cr	He	0.99992	0.0038
55	Mn	He	0.99991	0.0018
56	Fe	He	0.99996	0.021
59	Co	He	0.99997	0.0014
60	Ni	He	0.99996	0.0039
63	Cu	He	0.99997	0.103
66	Zn	He	0.99989	0.017
75	As	He	0.99983	0.0084
78	Se	He	0.99979	0.038
95	Mo	ノーガス	0.99998	0.0022
107	Ag	ノーガス	1.00000	0.016
111	Cd	ノーガス	1.00000	0.0007
118	Sn	ノーガス	1.00000	0.0028
121	Sb	ノーガス	0.99999	0.0005
137	Ba	ノーガス	1.00000	0.0020
201	Hg	ノーガス	0.99960	0.0030
208	Pb	ノーガス	1.00000	0.0013

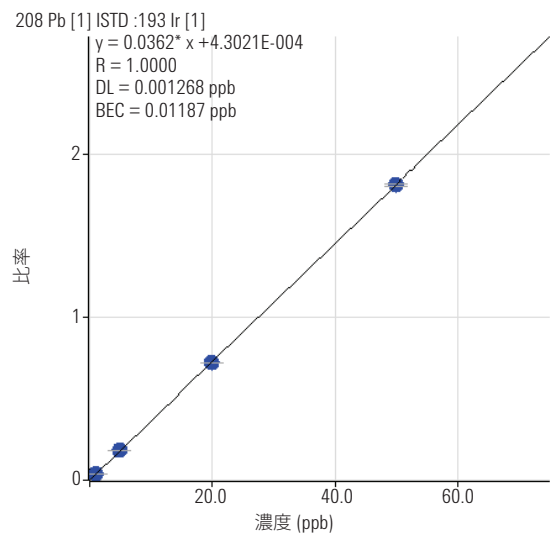
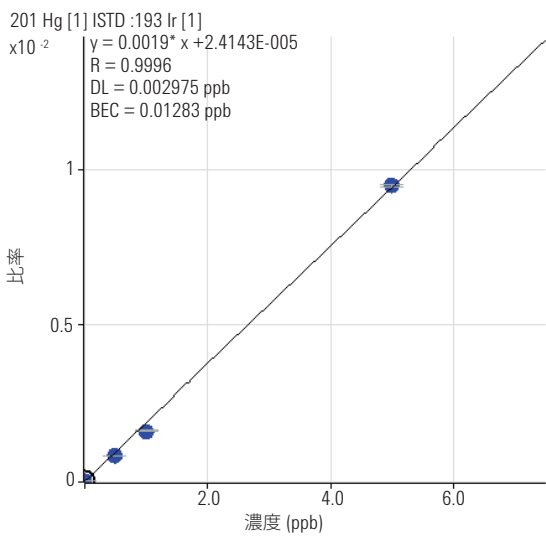
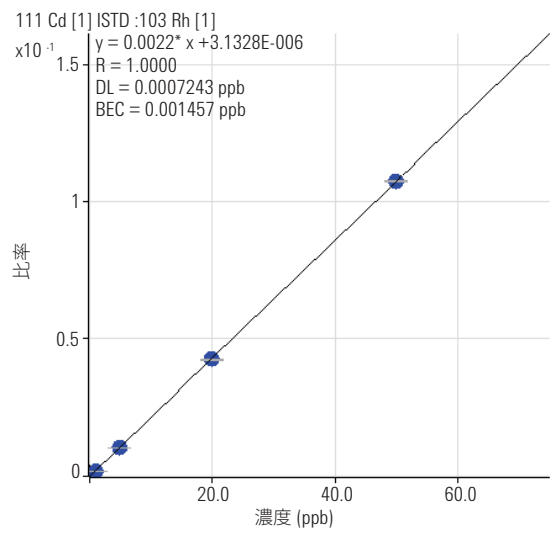
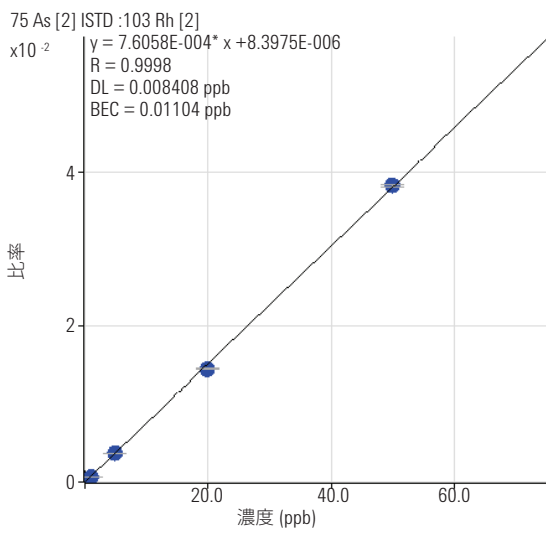
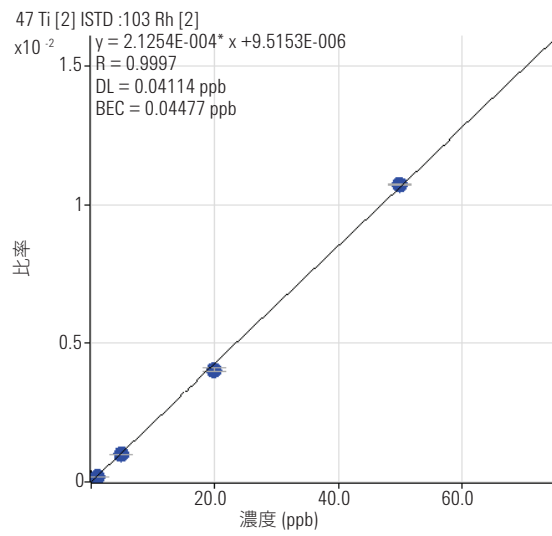
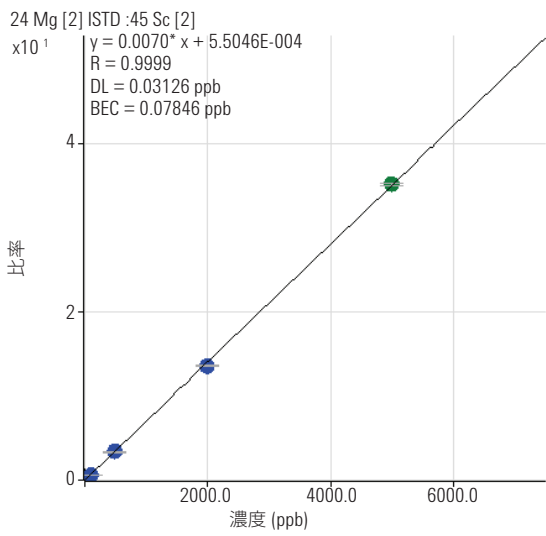


図 2. 食品 CRM サンプルの分析中に得られた検量線

干渉の抑制

最初の測定は、He モードのみを使用して干渉を制御する有効性を評価するために実施しました。同位体が複数あるものはそれぞれをモニタリングして各同位体元素について標準物質のものと比較しました。結果を表 4 に示します。

表 4. 同じ元素の同位体それぞれについて測定した濃度の比較 (µg/L)

	DORM3	SRM2976	SRM8415	SRM1548a
24 Mg	2781.99	22407.90	1501.30	2717.79
26 Mg	2749.48	23311.89	1531.20	2660.32
差異 (%)	1	-4	-2	2
43 Ca	6249.01	35189.24	10744.70	7489.41
44 Ca	6511.34	34589.19	11192.78	7532.89
差異 (%)	-4	2	-4	-1
47 Ti	142.90	21.38	43.91	10.91
49 Ti	152.40	22.49	42.85	11.40
差異 (%)	-7	-5	2	-5
52 Cr	6.72	2.65	2.16	0.57
53 Cr	6.74	2.58	1.99	0.42
差異 (%)	0	3	8	27
56 Fe	1150.83	990.14	576.99	182.53
57 Fe	1109.94	966.56	564.96	180.04
差異 (%)	4	2	2	1
60 Ni	4.46	4.39	1.11	5.48
62 Ni	4.45	4.45	1.10	5.44
差異 (%)	0	-1	1	1
63 Cu	49.67	19.86	15.23	11.61
65 Cu	49.50	19.83	15.16	11.60
差異 (%)	0	0	0	0

表 4 から、同位体間での優れた一致が示され、He モードを使用すると異なるマトリックスでの複数の干渉を効果的に抑制できることが確認されました。逆に、H₂ または NH₃ などの反応性の高いガスは、シングル四重極 ICP-MS で複数の同位体の複数の未知の干渉に同時に使用することはできません。複数の同位体を使用して元素を定量することにより、結果を比較することができます。良好な一致がデータの正当性を立証し、定量による濃度がなんらかの干渉の影響を受けていないことを示しています。7700/7800 ICP-MS は、He ガスのみを使用し、複数の同位体に対する複数の干渉を効率的に抑制する独自の機能を備えています。

メソッドの検証

表 5 は最終結果をまとめたもので、各 CRM について測定値と認証値を比較することができます。

主要元素 (Ca、K、Mg、Na)、干渉のある元素 (As、Se、Fe…)、干渉のない元素 (Hg、Pb…) を含め、すべての CRM に含まれるすべての元素の測定値が、認証値と良好に一致しました。多様な種類の食品にさまざまな濃度で含有される広範囲の元素を、Agilent 7700x ICP-MS を用いた 1 回の分析で測定することの実用性が明確に示されています。

食品分析でのディスクリートサンプリングのアプリケーション

ISIS-DS が登場するまで、これまで説明してきたメソッドでは 1 サンプルあたりの分析時間は 5 分必要でした。ISIS-DS を用いたディスクリートサンプリングにより、1 サンプルあたりの全分析時間は 1.2 分に短縮されました。ISIS-DS システムは 1 サンプルあたりの分析時間を大幅に短縮しつつ、システムの他の性能特性を維持します。つまり、干渉を除去するために He モードを使用し、さまざまな食品マトリックス中の微量元素、主要元素、干渉されやすい元素を同時に測定することができます。表 6 に、ISIS-DS メソッドで使用したパラメータと設定値をまとめています。

表 5. 認証標準物質に含まれる全分析対象元素の測定値と認証値の比較 (単位: mg/kg、* は %)

	SRM 1548a 日常の食物		SRM 2976 ムール貝組織		DORM3 魚肉組織		SRM 8415 全卵	
	結果	認証値	結果	認証値	結果	認証値	結果	認証値
Na	8459	8132 +- 942	3.4	3.5 +- 0.1*	-	-	0.317	0.377*
Ca	1869	1967 +- 113	0.73	0.76 +- 0.03*	-	-	0.235	0.248*
Mg	603	580 +- 26.7	0.48	0.53 +- 0.05*	-	-	297	305
K	6684	6970 +- 125	0.99	0.97 +- 0.05*	-	-	0.319	0.319*
Al	73.5	72.4 +- 1.52	140	134 +- 34	-	-	563	540
As	0.21	0.20 +- 0.01	14.9	13.3 +- 1.8	6.61	6.88 +- 0.30	0.015	(0.01)
Cd	0.035	0.035 +- 0.0 15	0.79	0.82 +- 0.16	0.284	0.290 +- 0.020	0.001	(0.005)
Cu	2.57	2.32 +- 0.16	4.09	4.02 +- 0.33	15.9	15.5 +- 0.63	3	2.7
Cr	-	-	0.54	0.50 +- 0.16	2.15	1.89 +- 0.17	0.42	0.37
Fe	40.4	35.3 +- 3.77	204	171 +- 4.9	368	347 +- 20	114	112
Ni	1.21	0.369 +- 0.023	0.90	0.93 +- 0.12	1.42	1.28 +- 0.24	-	-
Pb	0.12	0.044 +- 0.009	1.14	1.19 +- 0.18	0.39	0.395 +- 0.050	0.059	0.061
Se	0.259	0.245 +- 0.028	1.76	1.80 +- 0.15	-	-	1.45	1.39
Sn	14.3	17.2 +- 2.57	0.12	0.096 +- 0.039	0.10	0.066 +- 0.012	-	-
Zn	23.3	24.6 +- 1.79	144	137 +- 13	47.5	51.3 +- 3.1	65.8	67.5
Hg	-	-	0.104	0.061 +- 0.0036	0.412	0.409 +- 0.027	-	-

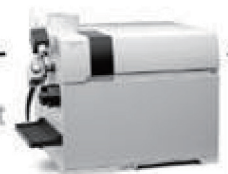
表 6. ISIS-DS メソッドのパラメータ

パラメータ	設定値
ロード時間	12 秒
ロード速度	1.0 rps
プローブ洗浄時間	6 秒
プローブ洗浄速度	0.2 rps
測定後の洗浄時間	10 秒
測定後の洗浄速度	0.5 rps

結論

食品マトリックスは、特に単一の分析手法を使用する場合、多様なマトリックス組成、広い範囲にわたる元素濃度、マトリックス由来の干渉の可能性のために、元素分析において複雑で分析困難なサンプルとなります。Agilent 7700x ICP-MS を標準設定でノーガスモードと He モードのみを使用して動作させることにより、さまざまな食品認証標準物質中のすべての認証元素を容易かつ正確に測定できることが示されました。優れた感度を ppt (ng/L) 範囲の検出下限で示し、同時に高い ppm レベルで元素を測定するための十分に広いダイナミックレンジが維持されていました。ISIS-DS によるディスクリットサンプリングの使用は、メソッドの性能に影響を与えることなく、1 サンプルあたりの分析時間を 5 分から 1.2 分に短縮しました。

Verified for Agilent
7800 ICP-MS



本文献の結果は 7700x を用いて得られたものですが、
7800 ICP-MS を用いて確認されています。

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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2017

Printed in Japan, June 21, 2017

5991-0107JAJP



Agilent Technologies