

ディスクリートサンプリングと自動希釈を 組み合わせた ICP-QQQ による食品の 自動分析

AVS MS および ADS 2 搭載の Agilent 9500 ICP-QQQ を
用いた高速で高精度な AOAC 準拠の食品分析



著者

Santhosh Siva

Agilent Technologies, Inc.

はじめに

製造業者や、州政府および連邦政府を始めとする規制機関は、人が消費する食品の安全性の確保に対する責任を負っています。公衆衛生を守るために、メーカーや製造業者は、ICP-MS を使用した食品中の重金属の分析に関する AOAC 公式メソッド 2015.01 など、厳しい検査手順を順守しています¹。米国食品医薬品局の Closer to Zero プログラムに示されるように、近年、国際的な取り組みとして、既存の規制を強化し、汚染物質の制限値をさらに低くすることが求められています。ますます厳格化する目標への対応は、感度と精度に優れた高性能の分析装置が不可欠です。同時に、高度になっていく分析要件に後れを取らないよう、食品検査ラボでは生産性とワークフロー効率の向上に積極的に取り組んでいます。

このような目的を支援するために、Agilent 9500 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) と Advanced Dilution System (ADS 2) をシームレスに組み合わせ、メソッドを効率化し、生産性を向上させ、高品質の結果を提供することができます。9500 の独自の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) およびエアセルモードにより、多原子と二価イオン干渉を効果的に除去し、低質量の感度を向上させることができます^{2,3}。さらに、ADS 2 は、原液から検量線を作成し、分析前にサンプルを事前希釈し、検量線範囲を超えるサンプルを再希釈することにより、サンプル前処理を容易化します。これらの技術は、正確な結果をよりすばやく、より確実に提供できるようにします。

本研究では、食品検査ラボで分析する可能性がある異なるサンプルタイプを代表するさまざまな標準参照物質 (SRM) を選択して、メソッドを検証しました。多くの場合に、これらのラボでは高い生産性が求められるため、最大限のサンプルスループットが得られるよう、9500 ICP-QQQ の構成と分析メソッドを最適化しました。メソッドの性能は、AOAC 2015.01 メソッドで規定された条件に従って評価しました。

実験方法

サンプル

サンプルとして、米国国立標準技術研究所 (NIST、ゲイサーズバーグ、米国) の複数の食品マトリックス SRM を使用しました。SRM は NIST 1566b 牡蠣組織、NIST 1573a トマト葉、ムラサキイガイ組織中の NIST 2976 微量元素とメチル水銀でした。

サンプル前処理

サンプル前処理は、AOAC 2015.01 メソッドで規定されている手順に従って実行しました。3 種類のサンプルは MARS 6 密閉容器マイクロ波分解システム (CEM Corporation、米国) を使用して分解しました。約 0.25 g の各食品サンプルを正確に計量して、75 mL PFA ライナ付き MARS Xpress 容器に移しました。次に、4 mL の HNO₃、1 mL の H₂O₂、0.1 mL の 50 mg/L 金 (Au) /ルテチウム (Lu) 溶液を各容器に加えました。Au は水銀 (Hg) の回収率を安定化するため、Lu はスパイクです。Lu は、サンプル前処理の手順に従って揮発性元素の回収率を検査するために測定します。

各分解バッチには 3 種類の試薬ブランクが含まれています。サンプルは、次のプログラムに従いマイクロ波を利用して分解しました：25 分間にわたり 200 °C にまで昇温、次に 200 °C で 15 分間保持。分解と十分な冷却の後、最大 20 mL の分解物を作成し (重量法)、次に分析前に 4 倍に希釈し、最終的な希釈係数を約 320 倍としました。

標準と内部標準

AOAC 2015.01 メソッドで求めているのは、食品サンプルおよびスパイクとしての Lu 中のヒ素 (As)、カドミウム (Cd)、水銀 (Hg)、鉛 (Pb) の定量のみですが、表 1 に示すように、多数の元素を追加しました。

Agilent 環境用の標準液を希釈することで、多元素原液を調製しました。Hg、Lu、Au (関東化学株式会社、日本) の単元素原液を使用して、Hg と Lu の 2 番目の標準原液を作成しました。両方の原液を使用して、Au と Lu の 50 mg/L 分解前スパイク溶液を調製しました。ADS 2 を使用してこれらの原液を 400 倍、250 倍、25 倍、2.5 倍、1 倍 (未希釈) に自動で希釈し、必要な検量線を作成しました (表 1)。較正確認 (CCV) 溶液のために、多元素原液と、Hg を含む 2 番目の標準原液をそれぞれ 2.5 倍と 2 倍に自動で希釈しました。2 種類の CCV を含む品質チェック (QC) ブロックを、8 つのサンプルごとに実行しました。

Sc、Ge、Rh、Bi を含む Agilent 内部標準 (ISTD) 混合液を 5 % HNO₃ および 20 % 酢酸 (関東化学株式会社、日本) を使用して 100 µg/L に希釈しました。ISTD 溶液を一体型 Agilent AVS MS ディスクリートサンプリングアクセサリを使用してオンラインで導入しました。測定した成分濃度が検量線範囲を超過した場合 (表 1)、サンプルは ADS 2 で自動で希釈され、再測定されます。

表 1. NIST 食品 SRM で測定された元素のキャリブレーション範囲

元素	検量線範囲 (µg/L)
Fe	10 ~ 2500
V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Pb、Tl、Th、U	0.1 ~ 25
Hg	0.01 ~ 1
Lu	1 ~ 100

使用装置

独自のデュアルセルシステム (DCS) コリジョン/リアクションセル (CRC) を搭載した Agilent 9500 ICP-QQQ を使用して分析を実行しました。サンプルスループットを向上させ、オペレータの介入を最小化するために、9500 に、一体型 Agilent AVS MS ディスクリートサンプリングアクセサリ、SPS 4 オートサンブラ、2.5 mL ループを取り付けた ADS 2 自動希釈装置を組み合わせました (図 1)。



図 1. Agilent 9500 ICP-QQQ と一体型 AVS MS、ADS 2 自動希釈装置、SPS 4 オートサンブラ

サンプル導入系は、標準の MicroMist ガラス製同軸ネブライザ、石英製の温度制御スプレーチャンバ、および内径 2.5 mm のインジェクタ付き石英製トーチで構成しました。ニッケルめっき銅製サンプリングコーンとニッケル製スキマコーンをインタフェースとして使用しました。9500 ICP-QQQ は、デフォルト設定の AHM およびエアセルガスモードで動作させ、Agilent OpenLab ICP-MS ソフトウェアのオートチューンを使用して調整しました。機器の操作パラメータを表 2 に示します。

表 2. Agilent 9500 ICP-QQQ 条件。Agilent OpenLab ICP-MS ソフトウェアに含まれている「食品/臨床」アプリケーションメソッドを使用しました。モード選択またはパラメータに対してさらなる調整は不要でした。

変数	設定
プラズマのプリセット	汎用
RF パワー (W)	1550
サンプリング位置 (mm)	12.0
ネブライザガス流量 (L/min)	1.15
AHM での He 流量 (mL/min)	14
エアセルモードでの空気流量 (mL/min)	0.45
レンズとセルチューン	オートチューン

ADS 2

オペレータは ADS 2 を使用することで、ICP-MS や ICP-QQQ の定量メソッドで実行する手作業を効果的に削減できるため、他の作業に時間をかけることができます。自動希釈装置の特長と機能の詳細情報は、技術概要を参照してください⁴。

本研究では、ADS 2 を使用して検量線標準液を自動で調製し、分析前にサンプルの希釈リストに基づく希釈と QC を実行しました。ADS 2 は完全統合されており、OpenLab ICP-MS によって制御します。本研究ではプリセットメソッド（食品/臨床）を使用しました。一部の標準メソッドは OpenLab ICP-MS で選択できます。選択すると、プリセットメソッドによってほとんどの装置と分析対象物の設定が入力され、必要なユーザー入力は最小限です。

アドバンスドヘリウムモード

アドバンスドヘリウムモード (AHM) は、低質量元素にも、高質量元素に対してもリアルタイムでセル条件を高度に最適化することにより、ヘリウムベースの干渉除去に革新的な変化をもたらします。低質量元素に対して最大で感度を 20 倍向上させる AHM は、ワークフローを簡易化し、分析時間を短縮し、データ品質を向上させます。デュアル干渉除去手法 (KED + CID)² により、9500 ICP-QQQ は高度な多原子干渉除去と、幅広い質量範囲でより優れたアバundance感度を提供します。

エアセルモード

Agilent トリプル四重極 ICP-MS システムには、どのイオンがセルに入り、セルガスと反応するかを制御する、追加の四重極質量フィルタ (Q1) が CRC の前に搭載されています。このタンデム MS (MS/MS) モードでは、干渉を除去するために、リアクションセルによる反応をより効果的に適用できます。ただし、シングル四重極システムから移行している場合、酸素 (O₂) などのリアクションセルガスを促進するために、多くの場合に新しいラポインフラストラクチャが必要になります。9500 ICP-QQQ は、標準機能として、DCS で反応性のセルガスとして空気を使用するエアセルモードを備えています。この独自機能により、高純度 O₂ を供給することなく干渉を効果的に低減でき、効果的で安定的な干渉除去を提供しつつ、処理を容易化します。

エアセルモードを使用した干渉低減の一例として、⁷⁵As に対する ¹⁵⁰Nd⁺⁺ と ¹⁵⁰Sm⁺⁺、⁷⁸Se に対する ¹⁵⁶Gd⁺⁺ と ¹⁵⁶Dy⁺⁺ など、二価希土類元素 (REE⁺⁺) イオン干渉の抑制があります。NIST 1573a トマト葉には Gd と Sm が含まれており、特定の食品中の REE の存在が示されています。希釈後、SRM サンプル中の分析対象成分の濃度および干渉はそれぞれ、As と Se では約 0.35 ppb/0.17 ppb、Sm と Gd では約 0.59 ppb/0.5 ppb でした。

図 2 では、REE²⁺ 干渉がある場合の、AHM およびエアセルモードにおける As と Se の回収率を比較しています。As と Se に対する AHM シグナル応答値は干渉によって強化されますが、エアセルモードでは、100 % により近い回収率が示すように、それらの干渉を回避できます。エアセルモードの詳細情報は別資料で参照できます³。

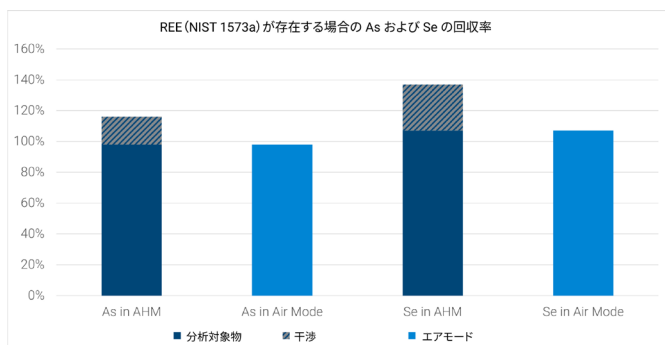


図 2. AHM（濃青）およびエアセルモード（青）を使用した、Agilent 9500 ICP-QQQ による、高濃度 Sm/Gd 含有 NIST 1573a トマト葉で測定した As/Se 回収率の比較

結果と考察

検出下限

表 3 に、OpenLab ICP-MS ソフトウェアによって計算された検出下限 (DL) とバックグラウンド相当濃度 (BEC)、および AOAC メソッドに従って計算された定量下限 (LOQ) を示します。LOQ は、メソッドブランク 10 回測定値の標準偏差の 6 倍として計算しました。

9500 ICP-QQQ の性能は、AOAC 2015.01 メソッドで報告された LOQ をはるかに超えました。さらに、表に記載の積分時間を使用して、サンプル間の時間はおよそ 2 分 45 秒でした。この取り込み時間は、シングル多重極 ICP-MS での同等のマルチチューンメソッドよりも 30 秒早いです。

表 3. AOAC 2015.01 メソッドに従い計算した、Agilent 9500 ICP-QQQ の検出下限、バックグラウンド相当濃度、定量下限

元素	チューンモード	Q1	Q2	積分時間 (秒)	ISTD	DL (ppb)	BEC (ppb)	LOQ (ppb)
V	AHM		51	0.3	45 Sc	0.0006	0.0005	0.001
Cr	AHM		52	0.3	72 Ge	0.004	0.029	0.03
Mn	AHM		55	0.3	72 Ge	0.001	0.008	0.02
Fe	AHM		56	0.3	72 Ge	0.02	0.2	0.2
Co	AHM		59	0.3	72 Ge	0.0007	0.001	0.0004
Ni	AHM		60	0.3	72 Ge	0.02	0.06	0.02
Cu	AHM		63	0.3	72 Ge	0.004	0.02	0.01
Zn	AHM		66	0.3	72 Ge	0.003	0.04	0.02
As	AHM		75	1	72 Ge	0.0006	0.001	0.003
As	Air	75	91	1	72 -> 88 Ge	0.0009	0.0008	0.007
Se	AHM		78	1	72 Ge	0.002	0.003	0.004
Se	Air	78	94	3	72 -> 88 Ge	0.003	0.0006	0.005
Se	Air	80	96	3	72 -> 88 Ge	0.001	0.0004	0.003
Mo	AHM		90	0.3	72 Ge	0.001	0.005	0.002
Ag	AHM		107	0.3	103 Rh	0.0009	0.001	0.03
Cd	AHM		111	2	103 Rh	0.0001	0.00008	0.0005
Lu	AHM		175	0.1	209 Bi	0.0005	0.0003	0.001
Hg	AHM		201	1	209 Bi	0.0005	0.0002	0.002
Tl	AHM		205	0.3	209 Bi	0.0003	0.0009	0.0007
Pb	AHM		208	1	209 Bi	0.0003	0.001	0.0009
Th	AHM		232	0.3	209 Bi	0.0002	0.0001	0.001
U	AHM		238	0.3	209 Bi	0.0000	0.00002	0.0005

SRM の回収率

メソッドの精度を検証するために、3 種類の食品 SRM を 3 回に分けて前処理し、9500 ICP-QQQ を使用してそれぞれを 3 回測定しました。表 4 に示すように、すべての分析対象物は AOAC メソッドで規定された $\pm 25\%$ の許容範囲内で回収されました。各 SRM には異なる組み合わせの分析対象物が含まれているため、空のセルは、SRM 中の該当の分析対象物に対して認証値がないことを示しています。

サンプルは、記載の分解手順の後、320 倍の希釈倍率で測定しました。いずれかの分析対象物の濃度が検量線範囲外だった場合、ADS 2 によりサンプルは自動で希釈され、再測定されました。表 4 に、ADS 2 によ

る再希釈後の、牡蠣組織中の Cu と Zn、トマト葉中の Mn と Zn、ムラサキガイ組織中の Zn の結果を示します。これらの多様な測定値から、各元素に対して最も適切な結果を表示しています。

分析の過程で揮発性元素が失われていないことを確認するために、AOAC メソッドでも各サンプルの分解において Lu のスパイクが必要です。すべてのサンプルの Lu の回収率は 98 % を超え、揮発性元素が良好に保持されていることを示しています。

表 4. 3 つの NIST 食品 SRM における平均回収率の結果。平均濃度は、3 回に分けて分解したサンプルを 3 回測定し計算しました。

元素およびモード	牡蠣組織				トマト葉				ムラサキガイ組織			
	認証値 (mg/kg)	測定値 (mg/kg)	ADS 2 希釈	回収率 (%)	認証値 (mg/kg)	測定値 (mg/kg)	ADS 2 希釈	回収率 (%)	認証値 (mg/kg)	測定値 (mg/kg)	ADS 2 希釈	回収率 (%)
51 V [AHM]	0.577 ± 0.023	0.557 ± 0.032		95								
52 Cr [AHM]					1.988 ± 0.034	1.761 ± 0.049		89				
55 Mn [AHM]	18.5 ± 0.2	18.6 ± 0.4		100	246.3 ± 7.1	273.0 ± 2.1	100	111				
56 Fe [AHM]	205.8 ± 6.8	203.8 ± 1.1		100	367.5 ± 4.3	348.0 ± 4.7		95	171.0 ± 4.9	173.2 ± 4.9		100
59 Co [AHM]	0.371 ± 0.009	0.366 ± 0.009		99	0.5773 ± 0.0071	0.5392 ± 0.0052		93				
60 Ni [AHM]	1.04 ± 0.09	0.925 ± 0.03		89	1.582 ± 0.041	1.414 ± 0.018		89				
63 Cu [AHM]	71.6 ± 1.6	78.76 ± 4.01	400	110	4.70 ± 0.14	4.47 ± 0.06		95	4.02 ± 0.33	3.847 ± 0.09		96
66 Zn [AHM]	1 424 ± 46	1528 ± 90	400	107	30.94 ± 0.55	26.82 ± 1.08	100	94	137 ± 13	158 ± 3.4	50	114
75 -> 91 As [Air]	7.65 ± 0.65	7.42 ± 0.27		97	0.1126 ± 0.0024	0.1098 ± 0.0041		98	13.3 ± 1.8	14.3 ± 0.4		108
78 -> 94 Se [Air]	2.06 ± 0.15	1.96 ± 0.08		95	0.0543 ± 0.0020	0.0583 ± 0.0007		107	1.80 ± 0.15	1.86 ± 0.04		103
111 Cd [AHM]	2.48 ± 0.08	2.49 ± 0.07		100	1.517 ± 0.027	1.460 ± 0.026		96	0.82 ± 0.16	0.894 ± 0.03		109
201 Hg [AHM]	0.0371 ± 0.0013	0.0342 ± 0.0021		92	0.0341 ± 0.0015	0.032 ± 0.0022		94	61.0 ± 3.6	61.6 ± 3.1		101
206 Pb [AHM]	0.308 ± 0.009	0.297 ± 0.009		96					1.19 ± 0.18	1.27 ± 0.07		106

安定性

AOAC メソッドでは QC 手順が必要であるため、検量線作成後および 10 サンプルごとに、CCV サンプルを測定しました。図 3 に示すように、9 種類のすべての CCV サンプルは必要とされる $\pm 15\%$ の限度内で回収さ

れました。ISTD 回収率は 5.5 時間の分析を通じて 87 ~ 118 % の間で安定し、60 ~ 125 % の AOAC 要件内に十分に収まりました。いずれの結果も、食品分析に対する 9500 ICP-QQQ の堅牢性を実証しています。

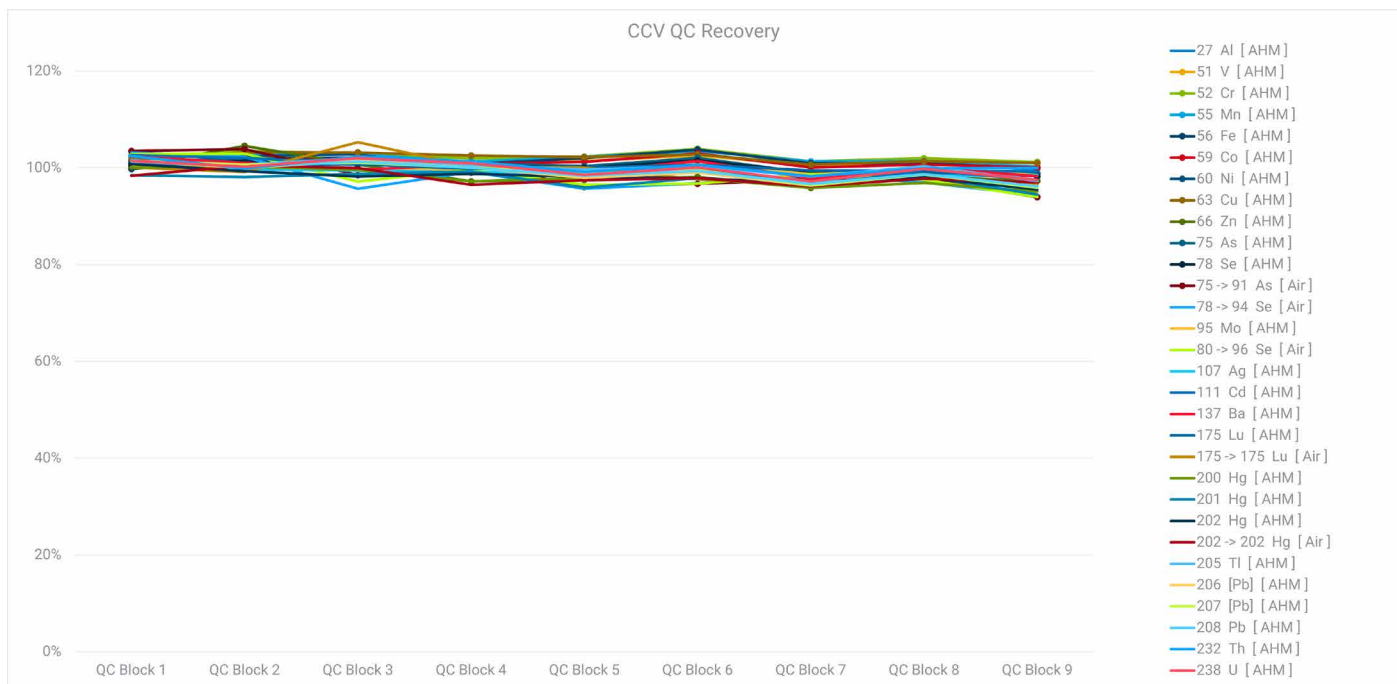


図 3. 5.5 時間のシーケンスにわたる CCV 回収率、分析シーケンスの開始時と終了時を含む

結論

デュアルセルシステム (DCS) 搭載の Agilent 9500 ICP-QQQ は、AOAC 標準メソッドに従い、幅広い食品マトリックスに含まれる広範囲な金属を正常に定量できました。ほとんどの元素は AHM で測定しましたが、As と Se については、深刻な二価 REE 干渉を除去するために空気を使用し、エアセルモードにより微量での高精度測定を実行しました。AHM モードは、Cu 濃度の 20 倍以上の Na が存在する NIST 1573a トマト葉などのサンプルでも、Cu に対する NaAr などの多原子干渉を効果的に抑制しました。

食品 SRM での ±25 % 以内の認証元素の回収率によって示されるように、2 つの DCS ガスモードを併用して、ルーチンの食品分析において包括的に干渉を制御できました。

両モードでの DCS の動作では、シングル四重極 ICP-MS と比較して分析時間がサンプルあたり約 30 秒短縮されました。Agilent AVS MS ディスクリットサンプリングアクセサリ、SPS 4 オートサンブラ、ADS 2 自動希釈装置による自動化により生産性が向上し、以下のような信頼性の高い結果を得ることができました。

- AOAC 2015.01 で報告された LOQ よりも大幅に低い As、Cd、Pb、Hg の検出下限
- As および Se に対する REE²⁺ 干渉の効果的な除去

- すべての SRM で Lu 回収率は 98 % を上回り、分析を通じて揮発性元素の優れた保持が実証
- 動作は 5 時間にわたり安定的で、AOAC 制限内の CCV および ISTD 回収率を維持

9500 ICP-QQQ は、AHM およびエアセルモードにより干渉を制御することで、高スループットの AOAC 準拠食品の分析を実現し、速度、信頼性、精度を求めるラボに最適です。

参考文献

1. Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry: First Action 2015.01. *J. AOAC Int*, 98(4), **2015**, 1113–1120
2. 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](#)
3. 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](#)
4. Advanced Dilution System 2 の機能と操作, Agilent publication, [5994-7211JAJP](#)

このアプリケーションで使用された製品

アジレント製品

製品タイプ	製品	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、ニッケルめっき	M5150-67001
	9500 ICP-MS (u-レンズ付き) 用ニッケル製スキマコーン	M5150-67005
	引出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、サンプル用	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、内部標準用	5005-0021
	Easy-Fit ペリスタルティックポンプチューブ、ページョ熱可塑性、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、2.50 mL、内径 1.00 mm	5005-0427
	AVS MS 構成済みチューブキット、9500 ICP-MS 用	M5171-67001
ボトルキット	希釈剤/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 用希釈剤 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
	環境標準液	5183-4688

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-013656

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2026
Printed in Japan, June 01, 2026
5994-9095JAJP