

Agilent 5100 シンクロナス・バーティカル・デュアルビュー ICP-OES による植物栄養素の分析

アプリケーションノート
食品

著者

Juan A. V. A. Barros¹, Raquel C. Machado¹, Clarice D. B. Amaral¹,

Daniela Schiavo², Ana Rita A. Nogueira³ and Joaquim A. Nóbrega¹

1. Group of Applied Instrumental Analysis, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

2. Agilent Technologies, São Paulo, SP, Brazil

3. Embrapa Southeast Livestock, São Carlos, SP, Brazil



はじめに

植物中の元素組成の測定は、植物組織の発生、成長、および維持を理解するうえで大きな役割を果たします。Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、S、Sr、P、Znなどの元素は、植物組織の発生や維持、植物代謝に不可欠な植物栄養素です [1]。また、栄養源およびミネラル源の現況を把握するうえでも、植物サンプル中の多量栄養素、微量栄養素、および汚染物質を測定することが重要な意味を持ちます。その分析結果を、汚染土の改善や、重大な健康被害につながるミネラル不足の解決に役立てることもできます [2, 3]。こういった植物の分析において、植物に含まれる多量栄養素から微量栄養素まで、幅広い濃度範囲に対応できる誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) が有効な手段になります。



Agilent Technologies

一般に、農学ラボが扱うサンプルは膨大な数におよびます。しかも、その大量のサンプルに対し、濃度に大きなばらつきのある複数の重要元素を日常的に測定することが要求されます。ダイクロイックスペクトルコンバイナ (DSC) 技術を搭載した Agilent 5100 シンクロナス・パーティカル・デュアルビュー (SVDV) ICP-OES は、1 回の読み取りでアキシアル測定とラディアル測定を同時に行えます。これにより、多忙なラボが抱える要求にも十分に答えることのできる優れたサンプルスルーットが実現されます。また、より短い時間でサンプルを分析できるため、サンプルあたりのアルゴン消費量が低減されます。ハイスルーット分析ラボにとっては、これが大幅なコスト削減につながります。さらに、Agilent 5100 ICP-OES で使用される Vista Chip II 検出器は、ICP-OES の電荷結合素子 (CCD) としては最速の処理スピード (1 MHz) で動作します。この高速処理により、迅速なウォームアップ、ハイスルーット、高感度、きわめて広いダイナミックレンジが実現されます。

このアプリケーションノートでは、Agilent 5100 SVDV ICP-OES による、マイクロ波酸分解したアルファルファ、トウモロコシ、およびサトウキビのサンプルとリンゴの葉の認証標準物質 (CRM) (NIST SRM 1515) に含まれる Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr、および Zn の定量について考察します。

実験

使用機器

すべての測定には、Agilent 5100 SVDV ICP-OES を使用しました。この機器には、アキシアルビューとラディアルビューの同時分析を可能にするアジレント独自のダイクロイックスペクトルコンバイナ (DSC) 技術が搭載されています。また、SeaSpray ネブライザ、シングルパスサイクロニックスプレーチャンバ、および内径 1.8 mm のデュアルビューインジェクタートーチで構成されるサンプル導入システムを使用しました。表 1 に、メソッドと装置の測定条件を示します。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES で使用したメソッドおよび装置の操作パラメータ

パラメータ	設定
読み取り時間 (秒)	20
繰り返し回数	3
サンプル取り込み遅延 (秒)	15
安定化時間 (秒)	15
ポンプスピード (rpm)	12
サンプルチューブ	白/白
廃液チューブ	青/青
バックグラウンド補正	フィッティング
RF 出力 (kW)	1.5
補助ガス流量 (L/min)	1.0
プラズマ流量 (L/min)	12.0
ネブライザ流量 (L/min)	0.60
ネブライザ	SeaSpray®
測光高さ (mm)	8
スプレーチャンバ	シングルパスサイクロニックス

標準溶液の調製とサンプル前処理

すべてのガラス容器は、10 % v/v の HNO₃ に 24 時間以上浸漬して汚染を除去した後、蒸留脱イオン水 (比抵抗 > 18.2 MΩ cm) ですすぎました。脱イオン水は、Milli-Q® 純水装置 (Millipore 社、米国マサチューセッツ州ビレリカ) で用意しました。すべての溶液とブランクの調製には、サブボイリング蒸留装置 (Milestone 社) で精製した超純水と硝酸を使用しました。標準溶液は、Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr、および Zn の 1000 ppm 単元素原液から濃度 0、1、5、10、20、40、60、および 100 ppm に調製しました (Qhemis 社、ブラジル サンパウロ州サンパウロ)。

トウモロコシの根、トウモロコシ、およびアルファルファの葉のサンプルは、Embrapa Southeast Livestock (ブラジル サンパウロ州サンカルロス) から入手しました。アルファルファサンプルについては、農業用石膏による施肥土壌で栽培された 2 つのサンプルを使用しました。サトウキビの葉は、Sugar Cane Technology Center (ブラジル サンパウロ州ピラシカバ) から入手しました。CRM (SRM 1515、リンゴの葉) は、米国国立標準技術研究所 (NIST、米国メリーランド州ゲイザースバーグ) から入手しました。すべてのサンプルはマイクロ波分解により調製し、各植物サンプルについて 3 つずつ分析サンプルを用意しました。調製時には、まず約 200 mg のサンプルを 8 mL の 50 % (v/v) HNO₃ で分解し、その後、蒸留脱イオン水と 2 mL の 30 % (v/v) H₂O₂ を加えて最終容量を 50 mL にしました。

結果と考察

メソッド検出限界と CRM 回収率

SVDV モードの性能を評価するために、メソッド検出限界 (MDL) を計算しました (表 2)。MDL の計算では、分解ブランクの 10 回の連続測定におけるバックグラウンド相当濃度 (BEC) と相対標準偏差 (RSD) を考慮しました。

その結果、P および K などの重要な一次栄養素、Ca、Mg、S などの二次栄養素、および B、Cu、Fe、Mn、Zn などの微量栄養素について、低い MDL 値が得られました。このことは、植物の分析において重要な意味を持ちます。

表 2. SVDV モードの Agilent 5100 ICP-OES により得られた Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr、および Zn のメソッド検出限界 (MDL) とバックグラウンド相当濃度 (BEC)

元素 (nm)	MDL (µg/g)	BEC (µg/L)
Al I (396.152)	0.07	0.18
B I (249.772)	0.64	36.2
Ba II (455.673)	0.62	0.85
Ca I (422.673)	0.09	0.41
Cu I (324.754)	1.75	11.8
Fe II (238.204)	5.85	11.0
K I (766.491)	0.03	0.51
Mg I (285.213)	0.01	0.01
Mn II (257.610)	2.98	1.30
P I (178.222)	0.03	0.05
S II (181.972)	2.32	0.006
Sr I (460.733)	1.18	3.57
Zn I (213.857)	1.40	4.26

開発したメソッドの真度を検証するために、リンゴの葉の CRM (NIST SRM 1515) に含まれる Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr、および Zn の濃度を測定しました (表 3)。SVDV モードでの回収率は 94.2 ~ 108.6 % でした。また、測定値はすべて認証値の ±10 % 以内でした。この優れた回収率は、植物の葉に含まれる多量栄養素、微量栄養素、および汚染物質の測定における Agilent 5100 SVDV ICP-OES の真度の高さを表しています。

SVDV モードでは、アキシアルビューとラディアルビューのデータを同時に収集することが可能です。しかも、この同時測定を、1 つのビューモードでの測定と同じ時間内に行うことができます。この SVDV ビューモードを用いた植物サンプル分解物中の分析対象元素 (表 4 を参照) の測定では、低い標準偏差値を達成することができました。

表 3. SVDV モードの Agilent 5100 ICP-OES により得られた、リンゴの葉の CRM (NIST SRM 1515) に含まれる Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr、および Zn の濃度測定値 (平均 ± 標準偏差 × n^{-0.5}, n = 3) と回収率

分析対象元素	認証値 (µg/g)	測定値 (µg/g)	回収率 (%)
Al	286.00 ± 9.00	277.0 ± 0.01	96.9 ± 0.3
B	27.00 ± 2.00	27.8 ± 0.16	102.9 ± 0.59
Ba	49.00 ± 2.00	46.1 ± 0.5	94.2 ± 0.6
Ca	15260 ± 0.015	16290 ± 0.015	106.8 ± 0.13
Cu	5.64 ± 0.24	5.80 ± 0.058	102.9 ± 1.02
Fe	83.00 ± 5.00	83.4 ± 2.32	100.4 ± 2.80
K	16100 ± 0.02	15323 ± 0.09	95.2 ± 0.3
Mg	2710 ± 0.008	2591 ± 0.02	95.6 ± 0.5
Mn	54.00 ± 3.00	52.9 ± 1.21	98 ± 2.24
P	1.59 ± 0.011	1.62 ± 0.02	101.9 ± 0.06
S	1800**	1703 ± 0.01	94.6 ± 0.4
Sr	25.00 ± 2.00	27.2 ± 0.2	108.8 ± 0.96
Zn	12.50 ± 0.30	12.52 ± 0.36	100.2 ± 2.86

** 非認証濃度

検量線の直線性

図 1 は、Al、B、P、および S の検量線です。これらの検量線は 0.999 以上の直線性を示し、各キャリブレーションポイントの検量誤差は 10 % 未満です。

表 4. SVDV モードの ICP-OES により得られた植物サンプル中の Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr、および Zn の濃度測定値 (平均 ± 標準偏差, n = 3)

サンプル	濃度測定値 (µg/g)						
	Al	B	Ba	Ca	Cu	Fe	K
サトウキビの葉	230.0 ± 41.9	4.54 ± 0.10	31.7 ± 0.10	5009 ± 103	5.27 ± 0.1	163.2 ± 8.76	11821 ± 8.60
トウモロコシの葉	10.2 ± 0.10	33.1 ± 0.20	0.17 ± 0.004	3313 ± 188	2.91 ± 0.1	49.93 ± 1.22	25828 ± 652.2
トウモロコシの根	10.1 ± 0.60	14.05 ± 0.50	0.25 ± 0.01	4525 ± 108	2.70 ± 0.1	527.3 ± 55.5	30708 ± 348.5
アルファルファの葉 (1)	292.0 ± 30.2	27.52 ± 0.31	58.9 ± 0.70	13252 ± 41.21	7.28 ± 0.14	190.5 ± 20.0	25948 ± 192.7
アルファルファの葉 (2)	1154 ± 3.39	33.61 ± 0.31	31.9 ± 0.20	10926 ± 151.5	7.07 ± 0.02	516.2 ± 3.18	28466 ± 223.4

サンプル	濃度測定値 (µg/g)						
	Mg	Mn	P	S	Sr	Zn	
サトウキビの葉	2844 ± 6.57	69.76 ± 3.80	1482 ± 28.7	1617 ± 3.46	31.87 ± 0.43	19.04 ± 0.26	
トウモロコシの葉	1313 ± 46.7	30.75 ± 0.90	4056 ± 95.1	1228 ± 57.2	4.43 ± 0.04	12.37 ± 0.45	
トウモロコシの根	2023 ± 28.0	17.06 ± 1.33	3984 ± 76.5	2150 ± 56.0	0.81 ± 0.06	17.12 ± 1.76	
アルファルファの葉 (1)	1661 ± 4.27	20.28 ± 0.33	3941 ± 81.1	4188 ± 43.4	248.3 ± 2.30	21.80 ± 0.14	
アルファルファの葉 (2)	2368 ± 30.8	34.45 ± 0.23	3290 ± 16.0	3544 ± 39.6	67.39 ± 0.92	17.99 ± 0.19	

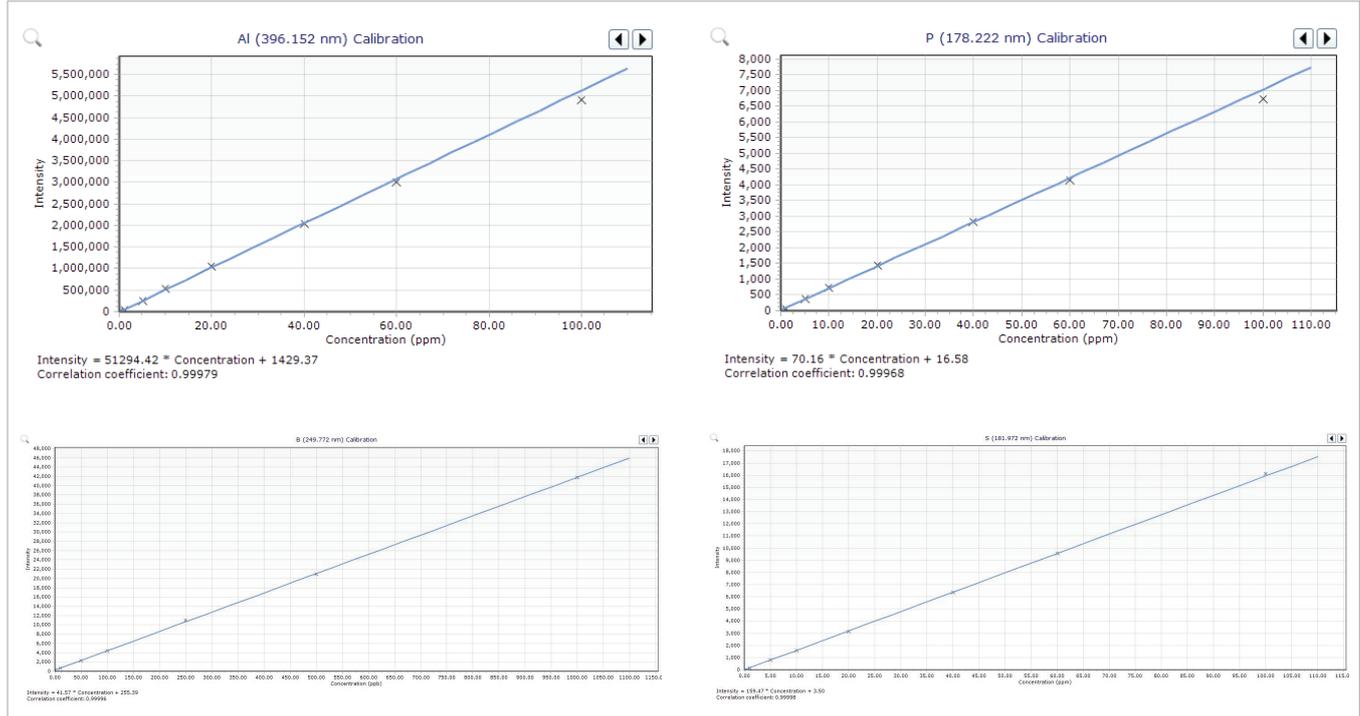


図 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES により得られた Al、B、P、および S の検量線

結論

このアプリケーションノートでは、植物栄養素の分析における Agilent 5100 SVDV ICP-OES の性能と適合性について考察しました。Agilent 5100 SVDV ICP-OES では、その独自の構成と Vista Chip II 検出器により、幅広い濃度範囲に渡り、すべての波長を 1 回の測定で読み取ることができました。また、直線性の高い検量線が得られました。さらに、多量栄養素 (P、K、Ca、Mg、および S) と微量栄養素 (B、Cu、Fe、Mn、および Zn) のどちらについても、優れたメソッド検出限界が得られました。CRM の測定では、各元素の回収率が認証値の $\pm 10\%$ 以内でした。これは、SVDV モード用に開発されたメソッドの真度の高さを表しています。また、低い標準偏差値が得られたことは、サンプル分解物中の分析対象元素の測定における SVDV モードの精度の高さを表しています。

以上の結果から、Agilent 5100 SVDV ICP-OES が、農学ラボが求めるハイスループットをかなえることのできる十分な性能と柔軟性を備えていることが実証されました。SVDV モードでは、アキシアルビューとラディアルビューのデータを同時に取り込むことが可能です。これによって実現される測定時間の短縮とサンプルあたりのアルゴン消費量の削減も、ラボにとって大きな利点となります。

謝辞

作業へのご協力と経済的支援をいただいた Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)、Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Grant 15/2104)、および São Paulo Research Foundation (FAPESP – 2013/26672-5) に感謝いたします。また、アジレント・テクノロジー 社のご支援に感謝いたします。

参考文献

- [1] R. D. Munson, Principles of plant analysis, in: Yash P. Karla (Editor), Reference methods for plant analysis, CRC Press-Taylor & Francis Group, Florida, 1998, pp. 1-24.
- [2] F.C. Bressy, G.B. Brito, I.S. Barbosa, L.S.G. Teixeira, M.G.A. Korn, Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion, *Microchemical Journal*, 2013, 109, 145-149.
- [3] A. A. Momen, G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis, J. A. Stratis, Use of fractional factorial design for optimization of digestion procedures followed by multi-element determination of essential and non-essential elements in nuts using ICPOES technique, *Talanta*, 2007, 71, 443-451.

www.agilent.com/chem/jp

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。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様など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. 2015

Published November 25, 2015

5991-6470JAJP