



Agilent 4100 MP-AES を用いた 牛乳中の金属分析

アプリケーションノート

食品

著者

Daniela Schiavo¹, George L. Donati², Renata S. Amais², Leonel S. Teixeira³, Leticia M. Costa³ and Joaquim A. Nóbrega²

¹Agilent Technologies, São Paulo, SP, Brazil

²Group of Applied Instrumental Analysis, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

³Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil



概要

10 % v/v の第 3 アミン混合物を含む牛乳サンプルを水性溶液で希釈し、pH 8.0 で Agilent 4100 マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置 (MP-AES) を用いて分析しました。無脂肪牛乳および無脂肪粉ミルクの標準物質に含まれる Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn を測定しました。Flow Blurring 技術をベースにした OneNeb ネブライザを用いて、MP Expert ソフトウェアを用いた自動バックグラウンド補正により、マトリックスの影響とバックグラウンド発光を最小限に抑え、感度と精度を高めることができました。検出下限は 0.8~76 µg/L でした。検量線法または標準添加法のいずれかにより、良好な精度が得られました。ランニングコストおよびメンテナンスコストの安さという MP-AES の特長に加えて、この新メソッドにより、ICP-OES に匹敵し、フレイム AA よりも大幅に優れた検出下限が得られました。



Agilent Technologies

はじめに

牛乳の金属分析は、牛乳の水溶性が比較的高いことから、簡便なサンプル前処理手法のように思われます。しかし、牛乳は脂肪乳剤、カゼインミセル粒子、水性相などの性質の異なる成分からなる、複雑なコロイド系です [1]。一部の分析対象元素は、そうした各相に異なる比率で分布することがわかっています [2]。また、サンプルの噴霧および原子化時の干渉などの問題により、牛乳水溶液の分析における精度と正確性が損なわれることがあります [3,4]。

そうした問題の一部を解消する興味深い手法が、第3アミンによるサンプルの希釈です [5,6]。第3アミンを使うと、カゼインミセルを分離し、水性相に存在するカチオンを安定化させることができます [5]。精度と正確性を向上させるもう一つのアプローチが、効率的な噴霧化システムの使用です。最近の研究では、OneNeb ネブライザなどの、Flow Blurring 技術をベースにしたネブライザを使うと、より微細で分布域の狭いエアロゾルを生成でき、感度と精度、正確性が向上することが明らかになっています [7,8]。

このアプリケーションノートでは、Agilent 4100 MP-AES を用いて、牛乳中の Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn を測定する手法を紹介します。プラズマ生成に使用する窒素は、シンプルなエアークOMPレッサーと窒素ガスジェネレータにより供給できます。室内でガスを生成できるため、従来のガス供給手段に比べて、ランニングコストおよびメンテナンスコストが減少するという利点があります。また、マイクロ波プラズマの優れた安定性と OneNeb ネブライザの組み合わせにより、第3アミン混合物により希釈した牛乳サンプルを、優れた感度と精度で測定することが可能になります。

実験手法

測定条件

すべての測定に Agilent 4100 MP-AES を使用しました。サンプル導入システムは、ダブルパスサイクロニックスプレーチャンバと OneNeb ネブライザで構成されています。Agilent MP Expert ソフトウェアを用いて、測定シグナルからバックグラウンドシグナルを自動補正しました。このケースでは、ブランク溶液のバックグラウンドスペクトルを記録し、分析した各標準物質およびサンプル溶液から差し引きをしました。また、各分析対象元素のネブライザ圧力と観測位置の最適化にも、このソフトウェアを使用しました。この最適化機能を使用し、すべての測定を連続して実施することにより、信用性の高い最適化された条件で測定することができます。

表 1 および 2 に、牛乳の金属分析に用いた測定条件を示します。

表 1. Agilent 4100 MP-AES 測定条件

装置パラメータ	測定条件
ネブライザ	OneNeb
スプレーチャンバ	サイクロニックダブルパス
読み取り時間 (s)	5
測定回数	3
安定化時間 (s)	15
バックグラウンド補正	自動

表 2. MP-AES による Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn 測定に用いた波長、観測位置、ネブライザ圧力

元素	波長 (nm)	観測位置 (nm)	ネブライザ圧力 (kPa)
Al	396.152	0	240
Cr	425.433	-10	220
Cu	324.754	-20	240
Fe	385.991	10	80
Mg	285.213	-10	200
Mn	403.076	0	220
Zn	213.857	10	100

試薬および標準溶液

すべての溶液の前処理には、サブボILING蒸留システム (Milestone、ソリーゾレ、イタリア) によりあらかじめ精製した硝酸 (Merck、ダルムシュタット、ドイツ) を使用しました。

1000 mg/L の Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn を含む単溶液 (Tec-Lab、Hexis、サンパウロ、SP、ブラジル) を用いて標準溶液を作成し、添加実験を実施しました。10 % v/v の第3アミン水溶性混合物を含む溶液を分析用ブランクとしました。分析用ブランクの作成にあたっては、蒸留脱イオン水 (18.2 MΩ cm、Milli-Q、Millipore、ベッドフォード、MA、USA) で原液 (CFA-C、Spectrasol、ウォリック、NY、USA) を希釈し、超高純度 HNO₃ により pH 8.0 に調製しました。この分析用ブランクを用いてすべての標準溶液を作成し、各元素の検量線を作成しました。

サンプルとサンプル前処理

米国国立標準技術研究所 (NIST、ゲーサーズバーグ、MD、USA) から入手した無脂肪粉ミルクの標準物質 (SRM 1549) を用いて、前処理の精度を確認しました。粉ミルク約 0.1 g を pH 8.0 で 10 % v/v CFA-C に溶解し、最終体積を 10 mL としました。2 分間ボルテックスミキサーで攪拌し、溶液を比較的透明な状態にしました。

地元のマーケットで無脂肪牛乳を入手し、分析しました。サンプル 0.5 mL を pH 8.0 で 10 % v/v CFA-C により希釈し、最終体積を 10 mL としました。前処理の精度を確認するために、添加実験も実施しました。Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn の標準溶液をサンプルに添加し、最終濃度を 20 µg/L (Al、Cr、Cu)、500 µg/L (Mg)、2500 および 5000 µg/L (Fe、Mn、Zn) としました。

分析結果

検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) の算出にあたっては、16 回連続ブランク測定 of 標準偏差のそれぞれ 3 倍および 10 倍を検量線の傾きから計算しました。表 3 に、すべての分析対象元素について得られた値を示しています。この結果は、4100 MP-AES の優れた検出能力によるものです。マイクロ波プラズマは、フレイム原子吸光分光分析 (FAAS) などの手法と比べると、特に大きな利点があります。FAAS では、Cr および Al の測定には、酸化ガスとして亜酸化窒素が必要となります。また、4100 MP-AES で得られた LOD は、FAAS で一般的に得られる値よりも 1 桁近く低くなっています。

表 3. MP-AES による Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn 測定の検出下限と定量下限

元素	LOD ^a (µg/L)	LOQ ^a (µg/L)	牛乳サンプル中の LOD ^b (µg/L)
Al	1.4	4.5	28
Cr	0.8	2.8	16
Cu	2.4	7.9	48
Fe	0.4	1.5	8.0
Mg	76	250	1500
Mn	3.8	13	76
Zn	28	95	560

^a 検出下限および定量下限

^b サンプル希釈を考慮した検出下限 (CFA-C 10 % v/v 中で牛乳 1:20 v/v、pH 8.0)

メソッドの精度を評価するために、無脂肪粉ミルク (NIST SRM 1549) の標準物質を分析しました。Al および Mg について、それぞれ 100 % および 108 % の回収率が得られました (表 4)。この物質中の Cr、Cu、Fe、Mn、Zn の濃度は LOD 未満でした。そのため、無脂肪液体牛乳サンプルを用いて、添加実験を実施しました。Cu、Fe、Mg については、よい回収率が得られました。しかし、検量線法を用いた場合、Al、Cr、Mn、Zn の回収率が低くなりました。このことは、これらの元素でマトリックス干渉が生じていることを示しています。検量線法については、マトリックスマッチングをおこなわずに実施した点を指摘しておく必要があります。これらの元素についても、標準添加法 (MSA) を使うと、妥当な回収率が得られました (表 4)。

表 4. MP-AES による CFA-C-希釈牛乳中の Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn の測定

サンプル	分析元素	認証値/添加 (µg/L)	測定値 (µg/L)	回収率 (%)
NIST SRM 1549 ^a	Al	2.0	2.0 ± 0.2	100
	Mg	1200 ± 30	1300 ± 60	108
無脂肪牛乳	Al ^b	0	< 1.4	-
		20	21 ± 6	105
	Cr ^b	0	< 0.8	-
		20	18 ± 1	90
	Cu	0	216 ± 8	-
		20	20 ± 1	100
	Fe	0	< 0.4	-
		2500	2688 ± 0.2	107.5
		5000	4807 ± 0.2	96.1
	Mg	0	138000 ± 2000	-
		500	480 ± 60	96
	Mn ^b	0	< 3.8	-
2500		2506 ± 0.06	100.3	
5000		5141 ± 0.02	102.8	
Zn ^b	0	0.131 ± 0.002	-	
	2500	2809 ± 0.008	112.4	
	5000	5339 ± 0.117	106.8	

^a 単位 mg/kg

^b 標準添加法 (MSA) を用いて測定した値

結論

CFA-C によるサンプル希釈、Flow Blurring 技術をベースにした OneNeb ネブライザ、Agilent 4100 MP-AES による測定を組み合わせた牛乳の分析は、ルーチン分析が容易に実行できるシンプルで効率的な手法です。分析およびメンテナンスのコストが比較的安いことに加え、4100 MP-AES の検出能力は ICP-OES に匹敵し、FAAS 手法を大きく上回ります。

牛乳のコロイド系の複雑さを考慮すると、内標準やマトリックスマッチングを実施することで、より良い精度が得られることが期待されますが、今回は、検量線法、標準添加法の使用により、妥当な結果が得られました。

参考文献

1. R. G. Jensen, Ed., *Handbook of Milk Composition*, Academic Press, London, 1995, 919p.
2. P. Pohl and B. Prusisz, Determination of Ca, Mg, Fe and Zn partitioning in UHT cow milks by two-column ion exchange and flame atomic absorption spectrometry detection, *Talanta* 71 (2007) 715-721.
3. S. E. Emmett, Analysis of liquid milk by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 1145-1146.
4. E. Coni, A. Stacchini, S. Caroli and P. Falconieri, Analytical approach to obtaining reference values for minor and trace elements in human milk, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 581-586.
5. J. A. Nóbrega, Y. Gélinas, A. Krushevska and R. M. Barnes, Direct determination of major and trace elements in milk by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1243-1246.
6. C. C. Nascentes, M. A. Z. Arruda, A. R. A. Nogueira and J. A. Nóbrega, Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta* 64 (2004) 912-917.
7. A. M. Gañán-Calvo, Enhanced liquid atomization: from flow-focusing to flow-blurring, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 214101.
8. M. A. Aguirre, N. Kovachev, B. Almagro, M. Hidalgo and A. Canals, Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring® technology, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1724-1732.

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. 2013

Published April 10, 2013

Publication number:5991-2071JAJP



Agilent Technologies