

# Agilent 7900 ICP-MS による原乳および粉乳の高スループットルーチン多元素分析

## アプリケーションノート

### 食品検査と農業

#### 著者

Courtney Tanabe,  
University of California, Davis, California, USA

Jenny Nelson, Craig Jones,  
Agilent Technologies, Inc.,  
USA



#### はじめに

原乳および乳製品は、人間の食事で重要な栄養源であり、特に乳児や小児にとって重要です。乳製品は世界の多くの地域で広く消費されています。嗜好の変化と所得の増加のため、アジアの多くの国や、多くの発展途上国で、乳製品の需要が高まり、生産の増大に伴い製品の品質が重要となっています。有用な栄養面の情報を提供するために、Na、K、Mg、Ca などの主成分元素と、Se、P、Mn、Zn などの必須元素の濃度が測定されます。As、Cd、Sn、Hg、および Pb などの毒性を持つ可能性のある元素も、動物由来の原乳および乳製品で測定されます。土壌、肥料、飼料、または加工装置から発生しうる汚染をモニタリングすることが目的です。

Agilent ICP-MS は、優れた感度、高速な多元素分析、および広い元素対応範囲を実現しているため、環境および食品を検査するラボで広く使用されています。最近の開発により、Agilent 7900 ICP-MS の分析ダイナミックレンジが 10 桁を越える範囲まで広がったため、微量元素と同じ分析で原乳および乳製品における主成分元素 (Na、K、および Ca など) のルーチン測定を実施できるようになりました。



Agilent Technologies

コリジョンリアクションセル (CRC) 技術も進化しており、サンプルマトリックスに由来する多原子干渉を受けた元素についても、確実に正確な結果を得ることができます。7900 ICP-MS が提供するプラズマの堅牢性は、業界のトップレベルであり、オプションの超高マトリクス導入 (UHMI) 技術を追加することにより、最大 25 % の総溶解固形分 (TDS) のサンプルに対する耐性を持つように、さらに強化できます。7900 ICP-MS は、インテグレートサンプル導入システム (ISIS 3) を使用したディスクリートサンプリング (DS) によってサンプルスルーットを向上させると、食品サンプル中のさまざまな元素についての高スルーットルーチン測定に最適になります。

本研究では、原乳および乳製品中の主成分元素および微量元素を高速に分析するために、Agilent 7900 ICP-MS をオプションの UHMI および ISIS 3 と共に使用する方法を説明します。データの品質は、全脂粉乳標準参照原料 (SRM) の測定を通じて評価しました。

## 実験方法

### サンプルと試薬

インスタント無脂肪乾燥粉末、バターミルク粉末、ヤギの全脂粉乳、クリームバターミルク粉末、無脂肪乾燥乳粉末、全乳、および無脂肪乳を含む、7 種の市販の原乳および乳製品を、米国カリフォルニア州バークレイの地元の小売店で購入しました。メソッドの評価には、米国国立標準技術研究所 (NIST、メリーランド州ゲイサースバーグ) の 1549a 全脂粉乳標準参照原料 (SRM) を使用しました。

### サンプル前処理

UltraWAVE シングルリアクションチャンバマイクロ波分解装置 (Milestone、コネチカット州シエルトン) を使用して、乳サンプル (0.5 g の粉乳、1 g の液乳) および NIST 1549a SRM (0.5 g) のそれぞれを、6 mL の硝酸 (67 ~ 69 %、BASELINE<sup>®</sup>、SeaStar Chemicals、カナダ、プリティッシュコロンビア州シドニー) および 1 mL の塩酸 (32 ~ 35 %、ARISTAR<sup>®</sup> ULTRA、BDH、ペンシルベニア州ウェストチェスター) 中で分解させました。ブランクは、6 mL HNO<sub>3</sub> と 1 mL HCl で調整しました。20 分間に、温度は 240 °C、圧力は 150 bar まで上昇させました。最終条件を 15 分間維持して、確実に分解が完了するようにしました。Millipore の水 (Milli-Q<sup>™</sup> 純水システム、ドイツ、ダルムシュタット) を使用して、各サンプルを最終的に 10 mL の量になるように希釈しました。2 % の HNO<sub>3</sub> および 0.5 % の HCl の溶液を使用して、サンプルをさらに 10 倍に希釈しました。

この酸混合液は、キャリブレーション標準の前処理にも使用しました。市販の各サンプルを 3 回繰り返して前処理し、NIST 1549a SRM の分解物 7 種を前処理しました。

### 使用機器と測定条件

標準ニッケルコーン、ガラス製同軸ネプライザ、および UHMI オプションを搭載した Agilent 7900 ICP-MS を分析に使用しました。UHMI は、エアロゾル希釈と、プラズマ温度の自動最適化とを組み合わせることで、7900 ICP-MS のプラズマの堅牢性を最大限にします。

7900 ICP-MS には、第 4 世代のコリジョンリアクションセル (CRC) であるオクタポールリアクションシステム (ORS<sup>4</sup>) が組み込まれています。これにより、ヘリウム (He) コリジョンモードを使用した多原子干渉の除去のために最適化された動作条件が提供されます。干渉されない低質量元素は、多くの場合ノーガスモードで測定されます。しかし、7900 ICP-MS は高感度であるため、サンプルスルーットを最大にするために単一モードでの分析が必要な場合には、そのような分析対象でも、本研究で実際に実施したように He モードで測定できます。オプションの ISIS 3 ディスクリートサンプリングアクセサリを使用して、サンプル分析時間を 1 サンプル当たり 150 秒に短縮しました。

### 分析手順

Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアには、いくつかのプリセットのプラズマモードがあります。これらのモードには UHMI エアロゾル希釈係数が含まれます。これにより、機器の使用が簡素化されます。事前に定義された一貫性のある動作条件を素早く効率的に選択でき、オペレータによる入力が必要になるためです。乳分解物の分析のため、分解されたサンプルに存在するやや高い多様なマトリクスレベルに適した堅牢性と耐性を提供するように、設定済みのプラズマ設定 HMI-4 (~ 4 倍のエアロゾル希釈) を選択しました。使用した機器の設定を表 1 に示します。すべてのレンズ電圧は機器のオートチューン機能によって最適化しました。

表 1. Agilent 7900 ICP-MS および ISIS 3 の動作条件

パラメータ	値
プラズマモード	HMI-4
RF 出力 (W)	1600
キャリアガス流量 (L/min)	0.8
希釈ガス流量 (L/min)	0.15
レンズチューン	オートチューン
ヘリウムセルガス流量 (mL/min)	4.3
エネルギー弁別 (V)	5.0
元素の数	24 種の分析対象、6 種の ISTD
合計採取時間 (3 回繰り返し) (秒)	150

\*網掛けされたパラメータは、プリセットプラズマオプション HMI-4 を選択することによって、事前に設定されています。

ISIS-DS パラメータ		
ループの量 (mL)	1.5	
	時間 (秒)	ポンプスピード (%)
サンプルロード	6	50
安定化時間	15	5
プローブの洗浄	30	5
プローブの洗浄 1	5	5
プローブの洗浄 2	5	5
オプションのループプローブ洗浄	15	50
オプションのループ洗浄	15	50

### キャリブレーション

24 種の元素と 6 種の内部標準溶液 Sc、Ge、Rh、In、Tb、および Lu を、メソッドで分析しました。微量元素と鉱物元素の大部分のキャリブレーション標準溶液は、1,000 mg/L の Fe、K、Ca、Na、Mg、10 mg/L の As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Pb、Sb、Se、Ti、V、Zn、10 % の HNO<sub>3</sub> マトリックスを含むアジレントの標準溶液 (部品番号 5183-4688) を使用して前処理しました。Hg および Sn (それぞれ 1,000 mg/L)、P (10,000 mg/L)、Na および Ca (それぞれ 10,000 mg/L) を加えるために、Spex 単元素標準溶液 (SPEX CertiPrep、米国ニュージャージー州メタチェン) を使用しました。Ti および B (1,000 mg/L) の単元素標準溶液は、Fisher Scientific から購入しました。

元素 Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Tl、Pb に対しては 0 から 100 µg/L までの間、B に対しては 0 から 500 µg/L までの間、Mg、P、K、Fe に対しては 0 から 10000 µg/L までの間、Hg に対しては 0 から 2 µg/L までの間で 5 ポイントキャリブレーションを実施しました。Na に対しては 0 から 200000 µg/L までの間、Ca に対しては 0 から 100000 µg/L までの間で 6 ポイントキャリブレーションを実施しました。

## 結果と考察

表 2. 直線性、メソッド検出限界、およびバックグラウンド相当濃度のデータ。すべての元素が He モードで測定されました。

質量数	元素	R	DL (ppb)	BEC (ppb)
9	Be	0.999957	0.140	0.051
11	B	0.999716	0.283	1.981
23	Na	1.00000	18.50	240.9
24	Mg	0.99979	0.180	0.532
27	Al	0.999916	0.036	0.362
28	Si	0.999966	62.57	651.3
31	P	0.999943	11.50	5.487
39	K	0.999901	17.39	372.7
44	Ca	0.999999	24.39	85.92
47	Ti	0.999959	0.255	0.261
51	V	0.999871	0.028	0.081
52	Cr	0.999796	0.088	0.294
55	Mn	0.999905	0.008	0.055
56	Fe	0.99989	0.254	1.026
59	Co	0.999971	0.008	0.005
60	Ni	0.999941	0.022	0.093
63	Cu	0.999956	0.033	0.109
66	Zn	0.99984	0.085	0.313
75	As	0.999974	0.010	0.017
78	Se	0.999892	0.223	0.415
95	Mo	0.999879	0.009	0.004
107	Ag	0.999943	0.001	0.002
111	Cd	0.999873	0.001	0.004
118	Sn	0.999930	0.004	0.013
121	Sb	0.999847	0.005	0.004
137	Ba	0.999884	0.008	0.003
201	Hg	0.998411	0.028	0.029
205	Tl	0.999834	0.001	0.004
208	Pb	0.999904	0.002	0.018
232	Th	0.999946	0.002	0.011
238	U	0.999995	0.001	0.004

いくつかの元素の典型的な検量線を図 1 および図 2 に示します。

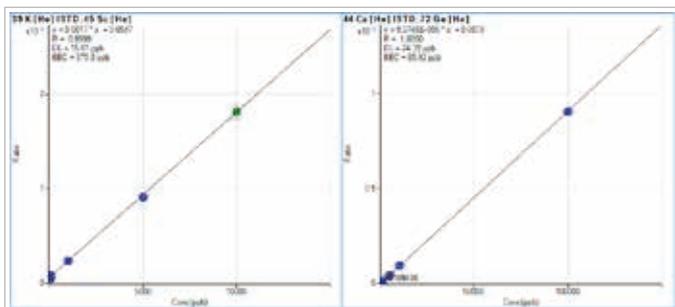


図 1. K および Ca の検量線。K では 10 mg/L まで、Ca では 100 mg/L まで、主成分元素について優れた直線性を示しています。

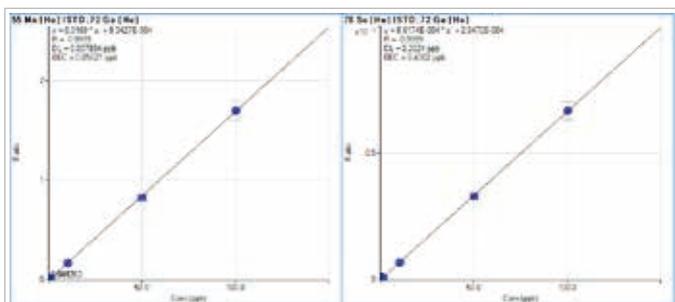


図 2. 低濃度元素 Mn および Se の検量線。100 µg/L まで優れた直線性を示しています。

### メソッドバリデーション

市販の乳製品サンプルの分析を開始する前に、機器のチェックのために NIST 1549a の 7 個のサンプルを分析しました。表 3 の結果は、すべての認証元素について、優れた真度を達成したことを示しています。回収率は、認証値の ±5 % の範囲内です。ほとんどの元素で、精度 (% RSD) の値はおおよそ 3 % 以下でした。この結果から、分解された乳サンプルのルーチン測定での 7900 ICP-MS の適合性が確認されています。

表 3. NIST 1549a の 7 つの別個の分解物を測定した場合の定量結果、回収率、および精度

元素	NIST 1549a			
	測定濃度 n=7 (ppm)	RSD (%)	認証濃度 (ppm)	回収率 (%)
23 Na [He]	3,176	2.43	3,176 ± 58	99.99
24 Mg [He]	865	1.54	892 ± 62	97.02
31 P [He]	7,751	1.99	7,600 ± 500	101.99
39 K [He]	11,837	2.31	11,920 ± 430	99.30
44 Ca [He]	8,798	2.12	8,810 ± 240	99.86
55 Mn [He]	0.179	3.07	0.184 ± 0.024	97.03
66 Zn [He]	32.6	1.74	33.8 ± 2.3	96.44
78 Se [He]	0.241	2.36	0.242 ± 0.026	99.78
137 Ba [He]	0.575	3.02	0.566 ± 0.039	101.58

シーケンス全体で、10 個のサンプルごとに継続的なキャリブレーション確認 (CCV) 用の標準溶液を測定しました。すべての元素の CCV 回収率は、図 3 に示すように、± 10 % の限界値の範囲内となりました。

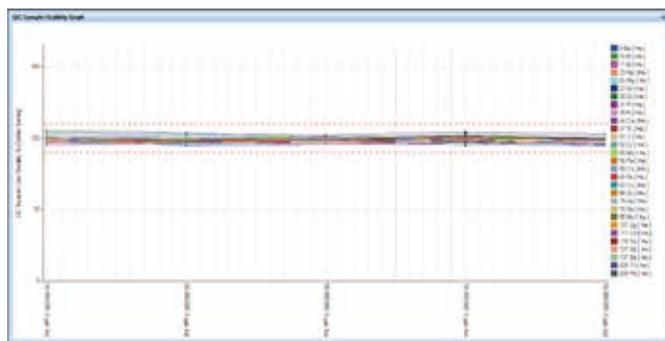


図 3. 時間のシーケンスの CCV 回収率。赤い線は、± 10 % の管理限界値を示します。

### 実際のサンプルの分析

原乳および乳製品のサンプル分解物を分析するためにメソッドを適用しました。いずれかのサンプルで検出限界 (DL) を超える濃度で検出された元素を、表 4 に示します。既刊の文献 [1] とのデータの比較により、市販の全乳および無脂肪乳の分析結果は、以前に公表された範囲内であることが示されました。Khan ほか [1] は、微量元素 Zn (3535.6 ~ 4754.3 ng/g)、Se (679.1 ~ 1424.8 ng/g)、Cu (84.5 ~ 718.3 ng/g)、Mn (64.1 ~ 236.9 ng/g)、および Ba (91.0 ~ 163.1 ng/g) の値を報告しました。その文献の筆者は、乳サンプルで検出した Se、Mn、および Cu の値が、引用した文献値と比較するとやや高いことを指摘していますが、これは、本研究で得られた結果とも一致しています。

表 4. 市販の原乳および粉乳中の複数の元素の定量結果 (測定濃度の平均 (n=3))。網掛けされた行の結果は mg/kg (ppm) 単位です。他のすべての結果は µg/kg (ppb) 単位です。

元素	インスタント 無脂肪乾燥粉乳	バターミルク 粉乳	ヤギの 全脂粉乳	甘みのある クリームバター ミルク粉末	無脂肪乾燥 乳粉末	全乳	無脂肪乳
11 B	3,053	2,931	2,337	2,490	2,182	443.5	406.4
23 Na	3,919	3,870	2,804	4,335	3,871	371	378
24 Mg	1,152	1,017	1,094	931	1,091	106	107
31 P	10,215	90,965	8,221	8,161	9,845	965	985
39 K	15,827	30,554	15,912	14,590	17,195	1,519	1,560
44 Ca	11,762	9,963	8,486	7,950	11,077	1,104	1,123
47 Ti	442.5	221.2	201.3	256.3	253.2	<DL	<DL
51 V	24.40	25.55	27.95	28.97	15.29	9.51	9.70
52 Cr	<DL	<DL	<DL	712.7	<DL	<DL	<DL
55 Mn	170.1	220.3	292.9	193.7	219.2	20.20	19.86
56 Fe	1,836	6,468	2,401	9,760	1,935	285.0	306.7
59 Co	5.90	5.75	<DL	8.45	<DL	<DL	<DL
63 Cu	308.1	609.5	899.6	485.8	391.7	35.94	66.12
66 Zn	41	30	27	28	41	4.0	4.0
75 As	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
78 Se	365.8	349.8	188.0	418.3	526.4	31.15	28.91
95 Mo	319.7	1946	104.7	2,440	299.1	39.92	34.33
111 Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
118 Sn	3.98	18.23	12.56	5.59	12.36	<DL	2.89
121 Sb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
137 Ba	862.0	970.9	523.7	498.7	694.9	77.87	85.69
202 Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
205 Tl	3.49	2.34	4.87	2.46	2.57	0.58	0.49
208 Pb	2.39	3.39	3.85	3.03	1.96	0.61	1.27

## 結論

オプションの UHMI および ISIS 3 ディスクリットサンプリングアクセサリを搭載した Agilent 7900 ICP-MS を使用して、さまざまな原乳および乳製品サンプルについて迅速にルーチン分析を実施することができました。7900 ICP-MS は、どの四重極 ICP-MS よりも最大 11 桁という最大の動作ダイナミックレンジを実現しており、また感度が高くバックグラウンドが低いいため、Na、K、および Ca などの主成分元素を、単一の動作条件セットを使用して、微量元素と同じ分析で測定しました。7900 CP-MS の特徴は、次のとおりです。

- オートチューンおよびプリセットプラズマモードにより、メソッド開発がシンプルになり、使いやすさが向上。
- 主要元素について、単一のモードで分析することができ、信頼性の高い干渉除去が可能。He モードによりデータ品質に絶対的な信頼性を提供。
- NIST SRM 1549a 全脂粉乳中の、すべての認証された主成分元素および微量元素について優れた真度と精度を達成。
- 高速な分析が可能であり (24 種の分析対象元素と 6 種の内部標準元素についてサンプルごとのサンプル分析時間が 150 秒)、ハイスループットラボに最適。

## 参考文献

1. Khan, N.; Jeong, I. S.; Hwang, I. M.; Kim, J. S.; Choi, S. H.; Nho, E. Y.; Choi, J. Y.; Park, K. S.; Kim, K. S. *Food Chem.* 2014, 147, 220–224.

[www.agilent.com/chem/jp](http://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. 2015.

Published September 29 2015

5991-6185JAJP



**Agilent Technologies**