

## 低プラズマ流量 ICP-OES メソッドによる フルーツジュースの分析

Agilent 5110 ICP-OES を用いた高速かつ安定した正確な分析



### 著者

Milos Ridesic

Agilent Technologies, Inc.

### はじめに

食品および飲料製品の分析試験は、製品の安全性、コンプライアンス、ラベル表示の基礎です。厳格な無機成分の品質管理 (QC) 対策を遵守するため、定期的な試験を行って栄養素、微量栄養素、重金属を同定および定量します。

食品分析ラボが適切な測定要件に従っていることを確認するため、規制機関による厳格な調査が行われます。このため規制メソッドは、食品業界のラボで採用される手順や機器の指針になっています。以前は、多くの食品関連の規制メソッドで原子吸光分析法 (AAS) が規定されていました。しかし、ILNAS-EN 16943:2017 や AOAC Official Method 2011.14 など最近公表された規制メソッドでは、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) による食品および飲料の分析が示されています (1、2)。

ICP-OES は AAS に比べて分析スピードが速く、高性能で、多元素分析、高スループット、多くのタイプのサンプルの自動分析など、さまざまな利点があります。高速に、安定的に、効率よく分析を行うためのソフトウェア機能とハードウェア機能を多く備える Agilent 5110 ICP-OES は、絶えず変化する食品業界のニーズへの対応に最適な機器です。

この研究では、Agilent 5110 パーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES をアルゴンプラズマ流量 10 L/min 未満で使用し、さまざまなフルーツジュース中の Al、As、Ca、Cd、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、S、Sn、Zn を測定しました。

## 実験方法

### 装置構成

すべての測定に、Agilent 5110 VDV ICP-OES と SPS 4 オートサンブラを組み合わせたシステムを使用しました。サンプル導入システムは、SeaSpray ガラス製同軸ネブライザ、ダブルパスサイクロニックガラス製スプレーチャンバ、イーザーフィット VDV デマンドダブル 1.8 mm インジェクタートーチで構成しました。

5110 VDV ICP-OES は Vista Chip II CCD 検出器を使用することにより、ほかの ICP-OES より大幅に短い時間でサンプルを分析することができます (3)。分析時間が短いため、サンプルスループットが向上し、使用する設備が少なくすみ、コストを大幅に低減することができます。Vista Chip II のスピードは、1 MHz のピクセル処理速度と、複数の検出器や入射スリットを使用せずに 1 回の露光で全波長範囲を測定する能力によって実現しています。また、VistaChip II は 1 ~ 100 秒までの積分時間を調整して使用し、8 桁のダイナミックレンジを実現します。この分析範囲の広さが、広範な濃度範囲の元素が含まれる可能性のある未知のサンプルを取り扱う食品分析ラボで役立ちます。

通常、5110 で使用するプラズマ流量は 12 L/min です。しかし、垂直配置トーチとソリッドステート高周波 (SSRF) システムによって、9.5 L/min のプラズマ流量だけでさまざまなフルーツジュースを堅牢かつ安定的に測定することができます (4)。複雑な食品分解物を測定する場合でも、トーチのクリーニングとアルゴンガスの総消費量が少なくすむため、これらのタイプのサンプルを取り扱うラボでコストを大幅に節約できます。

ラボでは、使いやすく、新しいユーザーや使用頻度の少ないユーザーが簡単に操作できる機器への需要がますます高まっています。分析者にかかわらず高い再現性を実現するため、5110 ICP-OES はトーチの調整とガスの接続を自動的に行うことで迅速に起動する、シンプルで効率的なトーチローダーメカニズムを採用しています。いったんロードすれば、トーチのアライメントやアキシシャルビューの観測位置の光学アライメントは必要ありません。

ICP Expert ソフトウェアには、データ解析を簡単にするための機能に加えて、分析対象物のピーク時のバックグラウンド信号をモデル化する自動バックグラウンド補正フィッティング (FBC) の手法が組み込まれています (5)。FBC はシンプルなバックグラウンド構造も複雑なバックグラウンド構造も正確に補正することができ、メソッド開発も不要です。5 mg/L のイットリウムを内部標準 (IS) として選択しました。IS の追加は T ピースを使用してオンラインで行いました。

機器の使用条件を表 1 に示します。

表 1. 操作パラメータ

パラメータ	設定	
	アキシシャル	ラディアル
測光モード	アキシシャル	ラディアル
繰り返し分析読み取り時間 (s)	10	5
安定化時間 (s)	10	
繰り返し回数	3	
サンプル取り込み遅延時間 (s)	15	
リンス時間 (秒)	30	
ポンプスピード (rpm)	12	
取り込みと洗浄時の高速ポンプ	あり	
RF 出力 (kW)	0.9	
プラズマ流量 (L/min)	9.5	
補助ガス流量 (L/min)	1	
ネブライザ流量 (L/min)	0.5	
測光高さ (mm)	10	
バックグラウンド補正	フィッティング	
サンプルポンプチューブ	白/白	
内部標準ポンプチューブ	黒/黒	
廃液ポンプチューブ	青/青	

## 標準とサンプル前処理

作業用標準溶液はすべてアジレントの単元素標準液から調製しました。すべての標準溶液と QC 溶液の濃度に関する情報は表 2 のとおりです。溶液は硝酸 (Emsure、Merck) を用いてマトリックスマッチングを行い、18.2 MΩ Millipore 水で希釈して、2 % 硝酸の最終マトリックスを調製しました。2 % 硝酸マトリックスを使用して、Agilent 10,000 ppm 原液から 5 ppm のイットリウム 371.092 nm IS を調製しました。

表 2. 作業用標準溶液および QC 溶液の濃度

元素	標準溶液 1 (mg/L)	標準溶液 2 (mg/L)	標準溶液 3 (mg/L)	標準溶液 4 (mg/L)	QC 溶液 (mg/L)
Al	0.5	2			0.7
As	0.5	2			0.7
Ca			2	20	7
Cd	0.5	2			0.7
Cu	0.5	2			0.7
Fe	0.5	2			0.7
K			10	100	35
Mg			2	20	7
Mn	0.5	2			0.7
Na			2	20	7
Ni	0.5	2			0.7
P	5	20			7
Pb	0.5	2			0.7
S	5	20			7
Sn	0.5	2			0.7
Zn	0.5	2			0.7

分析対象として、市販されている 9 種類の異なる濃度のフルーツジュースを購入しました。固形物を含まない「滑らかな」フルーツジュースは単純な「希釈注入」メソッドを用いて前処理を行いました。この中には、アップル、アップルカシス、カシス、クランベリー、およびザクロジュースが含まれます。固形物を含むその他のジュースはマイクロ波分解を用いて前処理を行いました。この中には、グレープフルーツ、果肉なしオレンジ、果肉入りオレンジ、およびトロピカルジュースが含まれます。

「希釈注入」メソッドにおいては、2 % 硝酸を用いてサンプルを 40 倍に希釈しました。マイクロ波分解 (CEM MARS 6 マイクロ波分解システム、英国・パッキンガム) においては、サンプル 5 g に硝酸 4 mL と 30 % 過酸化水素 1 mL (Emsure、Merck) を加えました。溶液分解時に使用し

た温度プログラムは表 3 のとおりです。その後、18.3 MΩ Millipore 水を用いて分解物を 200 mL に希釈し、2 % 硝酸の最終マトリックスを調製しました。すべてのサンプルに対して 40 倍の希釈を行うことにより、両方のサンプル前処理手順の結果を直接比較できるようになります。

表 3. 酸マイクロ波分解の温度プログラム

ステップ	出力 (W)	ランプ時間 (分)	保持時間 (分)	温度 (°C)
1	1030 ~ 1800	20 ~ 25	15	210
2	290 ~ 1800	20	15	210
3	400 ~ 1800	15	15	210
4	700 ~ 1800	30	15	210

## 結果と考察

### 検量線の直線性

すべての元素について、キャリブレーション係数が 0.99998 以上の、直線性に優れた検量線が得られました (表 4)。P 177.434 nm の代表的な検量線を図 1 に示します。

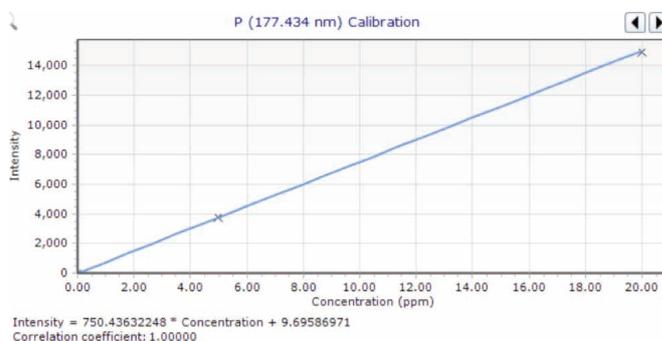


図 1. P 177.434 nm の検量線

すべての元素および波長で自動 FBC によるバックグラウンド補正を行いました。図 2 に FBC の例を示します。Cu 177.421 nm の P 177.434 nm における干渉ピークが FBC により正確にモデル化されています。このモデル化により、ユーザーがオフピークバックグラウンド補正ポイントを手動で決定する必要がなくなるため、干渉とバックグラウンドの補正を容易に行うことができます。

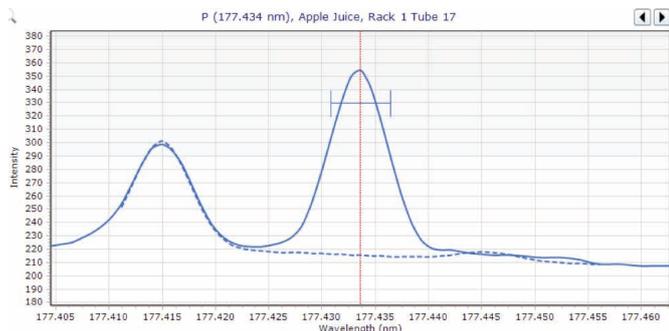


図 2. P 177.434 nm のバックグラウンド補正フィッティング

## 検出下限

異なる 2 台の機器で 2 日間にわたりブランク溶液の分析を 10 回 × 6 セット行うことにより (n=60)、メソッド検出限界 (MDL) と定量下限 (LOQ) を測定しました。MDL と LOQ を表 4 に示します。MDL は、ブランク溶液の 10 回繰り返し測定での 3 シグマに基づいています。すべての元素において、LOQ は標準メソッドである ILNAS-EN 16943:2017 および AOAC Official Method 2011.14 で規定されている要件を下回りました。

表 4. サンプル前処理で用いた希釈係数 40x を考慮して計算したすべての元素の MDL および LOQ

元素/波長 (nm)	測光モード	検量線範囲 (mg/L)	相関係数	MDL (mg/L)	LOD (mg/L)
Al 396.152	アキシャル	0 ~ 2	1	0.13	0.42
As 188.980	アキシャル	0 ~ 2	1	0.32	1.07
Ca 317.933	ラディアル	0 ~ 20	1	0.43	1.43
Cd 226.502	アキシャル	0 ~ 2	1	0.017	0.06
Cu 327.395	アキシャル	0 ~ 2	1	0.049	0.16
Fe 238.204	アキシャル	0 ~ 2	1	0.034	0.11
K 766.491	ラディアル	0 ~ 100	0.99999	12.08	40.27
Mg 280.270	ラディアル	0 ~ 20	0.99999	0.053	0.18
Mn 257.610	アキシャル	0 ~ 2	1	0.0040	0.010
Na 589.592	ラディアル	0 ~ 20	0.99999	1.39	4.63
Ni 216.555	アキシャル	0 ~ 2	1	0.094	0.31
P 177.434	アキシャル	0 ~ 20	1	0.30	0.99
Pb 220.353	アキシャル	0 ~ 2	1	0.29	0.96
S 181.972	アキシャル	0 ~ 20	1	0.80	2.67
Sn 189.925	アキシャル	0 ~ 2	0.99998	0.34	1.14
Zn 202.548	アキシャル	0 ~ 2	1	0.021	0.070

## 添加回収率

メソッドの検証のため、クランベリージュースサンプルにすべての元素をさまざまな濃度で添加しました。表 5 に示されている添加回収率は、2 台の機器で連続する 2 日間にわたって実施した 6 回の分析で得られた結果の平均です。回収率がすべて ±10 % 以内であることから、5110 ICP-OES でフルーツジュースサンプル内の主要元素と微量元素を正確に測定できることがわかります。

表 5. クランベリージュースの添加回収率の結果

元素/波長 (nm)	測定した添加サンプル (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	測定したサンプル* (mg/L)	回収率 (%)
Al 396.152	0.05	0.05	0.003	94
As 188.980	0.1	0.1	<MDL	97
Ca 317.933	1.96	0.98	0.96	102
Cd 226.502	0.05	0.05	<MDL	100
Cu 327.395	0.05	0.05	0.001	98
Fe 238.204	0.06	0.05	0.008	104
K 766.491	13.4	10.33	3.38	97
Mg 280.270	1.27	1.06	0.26	95
Mn 257.610	0.06	0.05	0.0083	103
Na 589.592	1.49	1.02	0.47	100
Ni 216.555	0.05	0.05	<MDL	98
P 177.434	0.67	0.5	0.18	99
Pb 220.353	0.1	0.1	<MDL	101
S 181.972	0.66	0.51	0.16	98
Sn 189.925	0.2	0.2	<MDL	97
Zn 202.548	0.26	0.19	0.058	106

\*「<MDL」は結果がメソッド検出下限未満であることを示しています

## 長期安定性

約 300 個の希釈サンプルの分析を 8.5 時間以上にわたり再キャリブレーションなしで行いました。5110 VDV ICP-OES の安定性を示すため、分析中は 10 サンプルおきに QC サンプルを分析してプロットしました。図 3 のとおり、すべての元素の回収率が最初の測定の ±4 % 以内であることがわかります。分析中、すべての元素で RSD が 1 % 未満となり、優れた精度が示されました。

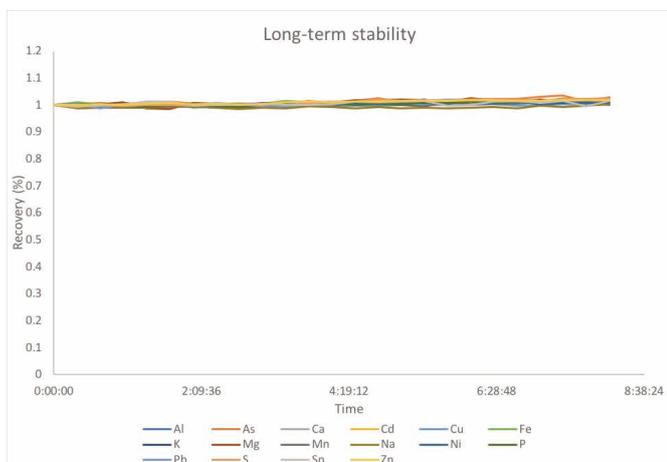


図 3. 長期安定性: 8.5 時間にわたる測定で 10 サンプルおきに分析した QC サンプルの回収率

この結果は 8.5 時間の分析中のプラズマの安定性を示しています。垂直配置トーチとソリッドステート RF システムを備える 5110 ICP-OES は、9.5 L/min の低プラズマ流量においても優れた安定性を示しました。

### 定量および半定量分析

果実を含むオレンジジュースサンプル中の元素 16 種類の定量結果は表 6 のとおりです。品質保証のためにサンプルの追加スクリーニングを行う必要がある場合、サンプルで迅速な全波長の半定量スキャンを行うことができます。ICP Expert ソフトウェアの IntelliQuant 機能を使用すると、サンプル中の元素最大 70 種類の濃度の概算データを追加 15 秒で得ることができます (6)。

このソフトウェアで生成される周期表ヒートマップには、サンプル中に存在する元素の相対濃度が視覚化されて表示されます。IntelliQuant により得られた果実入りオレンジジュースのフルスペクトルスキャンは図 4 のとおりです。すべての元素について、半定量分析データと定量分析データが後半に一致しています。

表 6. 果実入りオレンジジュース中の平均 (n=10) 測定濃度

元素/波長 (nm)	濃度 (mg/L)	元素/波長 (nm)	濃度 (mg/L)
Al 396.152	<LOQ	Mn 257.610	0.0039
As 188.980	<LOQ	Na 589.592	<LOQ
Ca 317.933	2.1	Ni 216.555	<LOQ
Cd 226.502	<LOQ	P 177.434	5.8
Cu 327.395	0.0075	Pb 220.353	<LOQ
Fe 238.204	0.024	S 181.972	1.7
K 766.491	55	Sn 189.925	<LOQ
Mg 280.270	3.1	Zn 202.548	0.0091

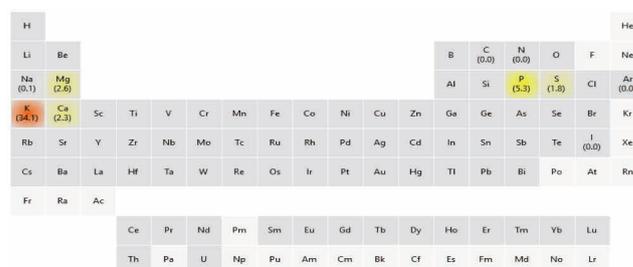


図 4. 果実入りオレンジジュースの分析により生成された IntelliQuant のヒートマップ (mg/L)

### 合計アルゴンガス消費量

この調査では、9.5 L/min のプラズマガス流量を使用し、1 サンプルあたり 100 秒で全 16 元素を測定しました。サンプルあたりの合計アルゴン消費量は 30 L でした。使用されたガスを正確に計算するため、機器内のすべてのガス流量を考慮しました。主要元素と微量元素を短時間で分析できることに加え、プラズマ流量も抑えることができるため、データ品質に関して妥協することなく、サンプルあたりのアルゴン消費量を減らすことができます。

## 結論

Agilent 5110 VDV ICP-OES は低コストでメソッドを簡単に導入することができ、マトリックスがシンプルであっても複雑であっても、フルーツジュースサンプル中の元素を正確に分析することができます。フルーツジュースサンプル中のすべての元素を1回の分析で測定することができ、アルゴンガスを効率よく使用することができました。9.5 L/min の低プラズマ流量でも、Agilent 5110 VDV ICP-OES は長時間にわたる分析で優れた安定性と精度を示しました。また、2つの標準メソッドで規定されている検証要件と検出下限要件も満たしました。

ICP Expert ソフトウェアの IntelliQuant 機能を使用して、フルーツジュースサンプルの半定量スキャンを迅速に行い、サンプル中に存在するすべての元素を同定することができました。この高速スクリーニングモードは、標準溶液中に存在しない元素を同定および定量することができ、食品分析ラボの品質保証ツールとして有用です。

## 参考文献

1. European Standard EN 16943:2017 Foodstuffs - Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, phosphorus, potassium, sodium, sulfur and zinc by ICP-OES
2. AOAC Official Method 2011.14 Calcium, Copper, Iron, Magnesium, Manganese, Potassium, Phosphorus, Sodium, and Zinc in Fortified Food Products Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
3. CCD and CID solid-state detectors, Agilent publication, 2016, 5991-4842EN
4. Benefits of a vertically oriented torch—fast, accurate results, even for your toughest sample, Agilent publication, 2016, 5991-4854EN
5. Fitted Background Correction (FBC)—fast, accurate and fully automated background correction, Agilent publication, 2014, 5991-4836EN
6. Rapid Sample Assessment and Simplified Method Development with IntelliQuant, Agilent publication, 2017, 5991-6876EN

ホームページ

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

カスタマコンタクトセンター

**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. 2019  
Printed in Japan, April 1, 2019  
5994-0785JAJP