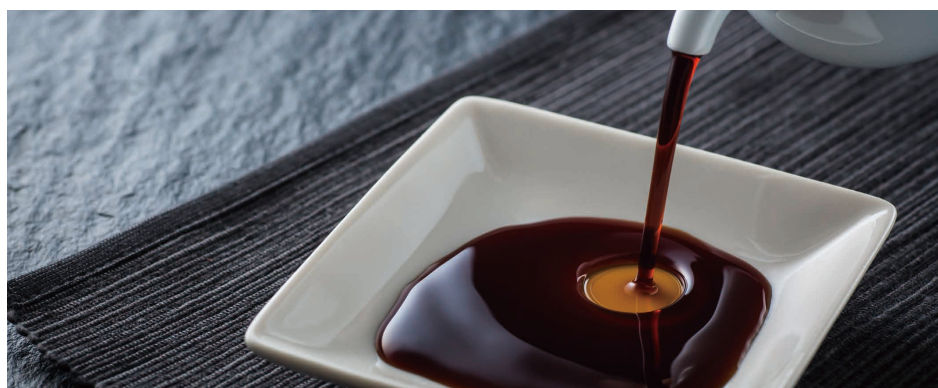


醤油中の鉛の高感度分析

Agilent 280Z グラファイトファーネス原子吸光分光光度計
およびオメガプラットフォームチューブによる測定



著者

Liu Yi, Wu Chunhua
Ni Yingping
Feng Wenkun
Agilent Technology
(China) Co., Ltd.

はじめに

醤油は液体調味料であり、発酵過程により、淡口（薄口）、濃口、たまり醤油に分けられます。醤油は風味が独特で旨味のある、中国の伝統的な調味料です。中国国家衛生健康委員会および国家市場監督管理総局は、「食品安全国家标准：食品污染物质含量限制」（GB 2762-2017）を作成しました（1）。この標準では特に、食品中の鉛、カドミウム、水銀、ヒ素、スズ、ニッケル、クロムといった重金属の含有量の制限について規定されています。食品サンプルは、塩や糖が高い割合で含まれることが多い複雑なマトリックスのために、分析が困難な場合があります。

今回の研究では、醤油中の鉛について、Agilent 280Z AA グラファイトファーネス原子吸光分光光度計（GFAAS）を用いて分析しました。

実験方法

装置構成

Agilent 280Z AA の特長は、特許取得済みのゼーマンバックグラウンド補正技術です。この技術により醤油中の鉛を非常に高い感度で分析することが可能になります。Agilent PSD 120 オートサンプラは検量線を自動的に作成し、修飾剤を添加して、正確かつ確実にサンプルをファーンエスに導入します。ソフトウェアの恒温注入機能を使用して、オメガプラットフォームチューブにサンプルを効率的に導入するための注入条件をコントロールします。オメガプラットフォームチューブにより性能が向上し、非常に高い感度で鉛を分析できます。280Z AA の標準装備のカラー CCD カメラで、グラファイトチューブの内部をリアルタイムで見ることができます。このカメラでサンプルの注入状況を確認できます。また、複雑なマトリックスを含む醤油などのサンプルの分析に非常に重要となる、乾燥プログラムをコントロールするためにも使用します。堅牢なファーンエスプログラムの開発のために、SpectrAA 5.5 ソフトウェアの Surface Response Methodology (SRM) ウィザードを用いて、灰化温度および原子化温度の最適化を行います (2)。このウィザードにより、オペレータはわずか数回の実験で最大吸光度を把握することができるため、メソッド作成を大幅に簡素化し、時間を節約できます。

有害な可能性のある重金属を含むサンプルを扱う際に重要なことは、オペレータとの接触やラボ環境への流出を制限することです。オプションのヒュームエクストラクションシステムにより、有害な蒸気を発生源で確実に除去し、蒸気をラボに流出させないようにすることができます。また、便利な LED ライト付きミラーが付属しており、グラファイトチューブ注入口がはっきりと見えるため、キャピラリーチューブの挿入が簡単にできるようになります (図1)。



図 1. Agilent GTA 120 グラファイトチューブアトマイザ用オプションのヒュームエクストラクションシステム

試薬

次の試薬を用いて標準液およびサンプルを調製しました。

- 硝酸マグネシウム塩 (AR グレード)
- 1 % 硝酸パラジウム溶液 (Agilent, p/n 5193-8336)
- 1000 mg/L 鉛の標準原液 (Agilent, p/n 5190-8475)
- 高純度硝酸 (EMSURE、Merck)
- 超純水 18.2 Ωcm^{-1} Milli-Q 水 (Millipore)
- 希釈溶液：1 % 硝酸

標準と修飾剤の調製

鉛のバルク標準 50 $\mu\text{g/L}$ は1000 mg/L 鉛の標準原液から調製し、1 % 硝酸 (HNO_3) で希釈しました。検量線の標準液は PSD 120 オートサンプラにより自動で調製し、濃度を0、10、20、30、40 $\mu\text{g/L}$ にしました。調製した修飾剤は、1 % HNO_3 中 1 % 硝酸マグネシウム + 0.2 % 硝酸パラジウムから成ります。

サンプル前処理

正確に秤量した醤油サンプル 0.10 g を 1 % の HNO_3 を用いて 5.0 g に希釈しました。次にボルテックスミキサーで 1 分間完全に混合し、最終的な希釈倍率を 50 としました。

機器条件

表 1 に、機器の測定条件を示します。表 2 に、分析に使用したファーンエス設定を示します。

表 1. Agilent 280Z AA 機器の測定条件

元素	鉛
ランプ電流 (mA)	10
波長 (nm)	283.3
スリット幅 (nm)	0.5
チューブの種類	オメガプラットフォームチューブ
バックグラウンド補正	ゼーマン
修飾剤	5 μL の 1 % 硝酸マグネシウム + 2 % 硝酸パラジウム (同時注入)
サンプル量 (μL)	10
ランプのタイプ	ホローカソードランプ
高温注入温度 ($^{\circ}\text{C}$)	60
注入速度	8

表 2. 醤油中の鉛分析のためのファーンレスプログラム

ステップ	温度 (°C)	時間 (秒)	アルゴン流量 (L/min)	測定
1	95	50.0	0.3	-
2	120	20.0	0.3	-
3	400	30.0	0.3	-
4	500	20.0	0.3	-
5	805	15.0	0.3	-
6	805	10.0	0.3	-
7	805	1.0	0.0	-
8	2132	0.6	0.0	リード
9	2132	2.0	0.0	リード
10	2500	2.0	0.3	-

結果と考察

最適化

GFAAS での分析の真度と精度を確保するため、ファーンレス温度プログラムをコントロールすることが極めて重要です。280Z AA のカラー CCD カメラにより、オメガプラットフォームチューブの内部をリアルタイムに見ることで、乾燥ステップを正確に最適化することができます。この乾燥ステップは醤油サンプルの高塩濃度マトリックスにとって重要な作業です。さらに、カラー CCD カメラにより、400 °C に昇温させる追加の加熱ステップを確認することができます。この加熱ステップは灰化やマトリックスを完全に除去する前に、食品サンプルによく含有される塩や糖を十分に除去するために必要です。

GFAAS での灰化温度および原子化温度は独立したパラメータではありません。SRM ウィザードには、灰化と原子化の関係を同時に特定する独自の機能があります。これにより、最大限の吸光度、非常に高い感度、さらに繰り返し測定における優れた %RSD を得ることができます。最初の灰化温度、原子化温度、ステップが決まると (表 3)、ウィザードによって最適な灰化温度、原子化温度を見つけるのに必要な条件が自動的に導き出されます。醤油サンプルの概略図を図 2 に示します。

表 3. SRM 設定温度

ステップ	温度 (°C)	ステップ (°C)
灰化	1000	300
原子化	2000	300

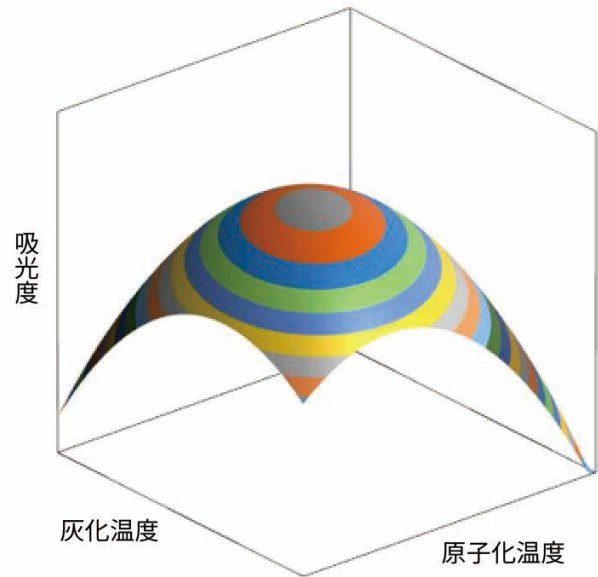


図 2. SpectrAA ソフトウェアの SRM ツールは、数学的モデルを使用し、灰化温度と原子化温度を自動で最適化します。これは標準を添加した醤油サンプルの概略図です。

SRM ウィザードによって示された最適化温度を次に示します。

- 灰化：805 °C
- 原子化：2132 °C

キャリブレーション

Agilent 280Z AAS は特許取得済みの恒温ゾーンのグラファイトチューブヒーティングとゼーマンバックグラウンド補正で構成されており、複雑なサンプルマトリックスに対して卓越した感度と最大限のパフォーマンスを発揮します。鉛の検量線の直線性は良好で、相関係数は 0.9996 を上回りました (図 3)。感度はピーク面積における 1 % 吸収の質量と定義されます (3)。鉛のピーク面積における 1 % 吸収の質量は 10 µL 注入で 22.3 pg であり、これによりメソッドの感度が優れていることが示されました。

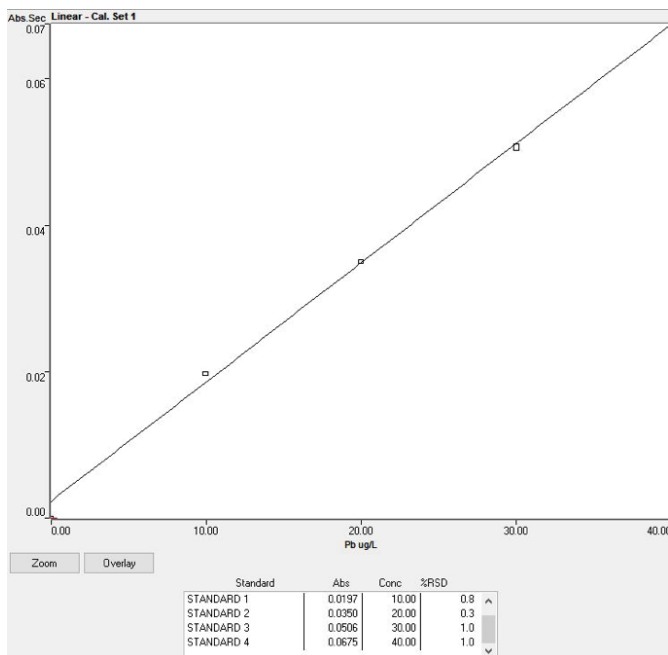


図 3. 鉛の検量線

メソッド検出下限

10 回繰り返し測定したマトリックスブランク溶液の 3 シグマに希釈倍率をかけて、メソッド検出下限 (MDL) を求めました。食品安全性標準 GB 2762-2017 では、調味料中の鉛の最大許容含量を 1.0 mg/kg 以下と規定しています。測定された値 (表4) によると、280Z AA は標準の要件を大幅に下回っています。

表 4. 下限値と GB 2762 2017 での最大許容含量

	溶液の MDL (µg/kg)	サンプルの MDL (µg/kg)	サンプルの LOQ (µg/kg)	GB 2762 2017 での最大許容含量 (µg/kg)
下限値と最大許容含量	0.35	18	59	1000

サンプルの分析およびメソッドの堅牢性

280Z AA の安定性は、鉛を 10 µg/kg 添加した醤油サンプルを各サンプルについて繰り返し 3 回分析することで検討しました。鉛を添加した醤油サンプルのピークを図 4 に示します。バックグラウンド (薄い灰色の線) が複雑ですが、高い精度と真度 (1.0 %RSD) で鉛が回収されています。

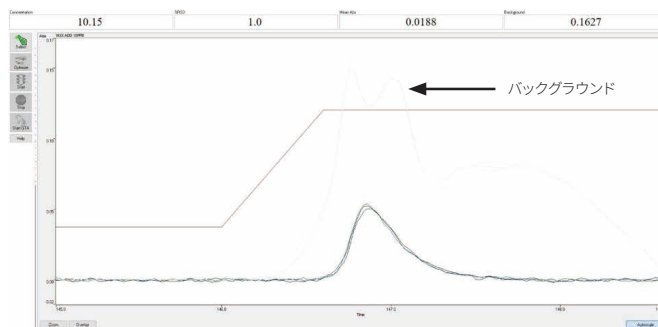


図 4. 複雑なバックグラウンド (薄い灰色の線) での 10 µg/kg の鉛を添加した醤油サンプル (濃い色の線) のピーク

メソッドの堅牢性は中国の 4 つの Center of Excellence (COE) で、異なるオペレータ/機器を用いた繰り返し測定により検討しました。4 つのラボでの結果はほぼ同じ (表 5) で、優れた精度 (<2.0 %RSD) と添加回収率 (98 ±4 %) が得られました。これによりメソッドの堅牢性と Agilent 280Z AA の信頼性が示されました。

表 5. 4 つの COE における醤油中の鉛分析の再現性

COE	測定したサンプル数	鉛添加なし醤油 (µg/kg)	鉛添加醤油 (µg/kg)	RSD	回収率
Shanghai HS	n=10	<MDL	9.66	1.7 %	97 %
Shanghai LYX	n=10	<MDL	10.4	1.2 %	102 %
Chubang	n=7	<MDL	9.62	0.7 %	98 %
LiJinji	n=7	<MDL	9.35	1.2 %	94 %

結論

オメガプラットフォームチューブを用いた Agilent 280Z AA は、GB 2762-2017 に従った醤油中の鉛の定量において、高感度、高精度、高真度を実現しました。SRM ウィザードによって最適な灰化温度および原子化温度が示され、これにより最大吸光度での堅牢なメソッドを実現できました。メソッドの堅牢性を 4 つの異なるラボで検証し、醤油中の鉛分析について、メソッドが GB 2762-2017 要件を満たすことを示しました。

分析が困難なマトリックスで優れた精度と真度を実現する Agilent 280Z は、感度とコストパフォーマンスの高い機器を必要とするラボに最適な機器です。

参考文献

1. GB 2762:2017 National Standard for Food Safety
– Limits of contaminants in foods,
2. Optimizing GFAAS Ashing and Atomizing Temperatures
using Surface Response Methodology, Agilent,
[5991-9156EN](#)
3. Characteristic Mass in Graphite Furnace Atomic Absorption
Spectrometry, Agilent, [5991-9286EN](#)
4. GB 5009.12-2017 National Food Safety Standard
– Determination of lead in foods

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタム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いません。
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. 2020
Printed in Japan, February 6, 2020
5994-1736JAJP
DE. 7965740741



Trusted Answers