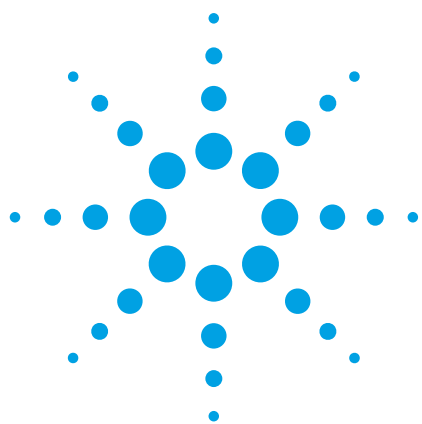




Agilent 7700x ICP-MS オクタポールリアクションシステムを 用いた蒸留酒中の微量金属分析

アプリケーションノート

食品

著書

Glenn Woods

Agilent Technologies
Cheadle Royal, UK



概要

Agilent 7700x ICP-MS のオクタポールリアクションシステム (ORS³) を用いて、バーボン、ラム酒、リキュール、日本酒、ウォッカ、アイリッシュウイスキー、スコッチウイスキーのアルコール飲料中の微量金属測定の方法を開発しました。7700x を用いれば、簡単なサンプル前処理後、単一セルガスモードで多元素分析が可能です。添加回収試験では良好な結果が得られ、ORS³ を使ったヘリウムモードで全ての干渉を取り除くことができました。本アプリケーションノートでは、7700x を用いたアルコール飲料水中の微量金属分析方法をご紹介します。



Agilent Technologies

はじめに

品質管理の面において、アルコール飲料中の微量分析は重要であり、最終出荷製品があらゆる規制に準じていることが必要とされます。製品への金属の混入は、水や穀物などの原材料からや、発酵過程や蒸留ベッセルから考えられます。例えば、低品質の銅から作られた蒸留ベッセルには As が多く含まれることが知られています。微量金属の含有量によって、製品の味が著しく変化してしまいます。そのため、最終製品に含まれる微量金属の定量が求められます。ICP-MS を用いると、高感度で最良な検出下限で測定が実現できる一方、C 起因の干渉が発生するため、サンプル前処理が問題となってきます。

Agilent 7700x ICP-MS オクタポールリアクションシステム (ORS³) は、マトリクス起因の分子干渉を He コリジョンモードのみで除去することができます。スピリッツの分析では、分子干渉のほとんどが ⁵²Cr に干渉する ⁴⁰Ar¹²C など C 起因のもので、多くの元素が HNO₃ より Cl マトリクス下の方が安定に存在するので、サンプルには HCl を 0.5 % となるよう調整しました。HCl を加えることにより ⁵¹V に干渉する ³⁵Cl¹⁶O、⁷⁵As に干渉する ⁴⁰Ar³⁵Cl など、新たな干渉が生じますが、これらも ORS³ の He モードで除去することが可能です。

実験

サンプル前処理と測定条件

サンプルは 1 % HNO₃ と 0.5 % HCl (v/v) を用いて 5 倍に希釈されました。酸を用いることにより多くの元素、特に Hg の安定性が高まります。サンプルの移動効果と揮発量を合わせるため、標準溶液にはエタノールを約 10 % 加えました (5 倍希釈のサンプルと同じく、アルコール度数は 40 %、v/v になります)。

これは、C の存在量が高いなか、As と Se のイオン化増強効果と見合うことにもなります。オンライン内部標準溶液を導入することにより、マトリクスマッチングは不要になります。これらのマトリクスに対して参照試料が存在しないため、いくつかのサンプルにて添加回収試験が行われました。

全ての測定は Agilent 7700x ICP-MS の標準装備であるマイクロミストネブライザ、スコット型ペルチェ冷却スプレーチャンバ、ニッケル製コーンにて行われ、ORS³ のガスモードは He モードとノーガスモードを用いて行われました。表 1 に測定条件を示します。

表 1. Agilent 7700x ICP-MS 測定条件

パラメータ	値
RF 出力	1550 W
キャリアガス流量	0.8 L/min
メイクアップガス流量	0.32 L/min
スプレーチャンバ温度	2 °C
サンプリング深さ	8.0 mm
He セルガス流量	5.0 mL/min

データ採取

データは、He モードとノーガスモードで採取されました。いくつかの元素は He モードの性能をハイライトするため、He、ノーガス両方のモードで測定しました。

He モードは 7700x の標準オペレーションモードです。不活性 He セルガスの条件下では、He が反応ガスとして働くより、むしろイオンの断面積によって干渉除去の程度が決まります。ICP-MS におけるほぼすべての干渉はもともと多原子イオンであり、同一質量数で比較した場合、単一原子に比べてイオンの断面積が大きいため、セルの中での衝突回数が大きくなります。それぞれの衝突はエネルギー損失を伴うため、多原子干渉イオンは分析対象物よりエネルギーを多く損失し、フィルタ処理され、除去されます。(これを運動エネルギー弁別といいます) この過程は、測定元素と干渉分子の組み合わせに関係なく起こり、多原子干渉イオン存在下でも除去が可能なので、単一のセルガスモードで多元素測定に対応することができます。

結果と考察

検出下限 (DL) とバックグラウンド相当濃度 (BEC) を表 2 に示します。C と Cl 起因のマトリクスの干渉を受ける元素については、ノーガスモードの BEC と検出下限も同時に算出しました。He モードとノーガスモードの違いは、Cr の測定結果で顕著に見られました。⁵²Cr の BEC はノーガスモードで 162.8 µg/L、He モードでは 0.0117 µg/L で、4 桁も改善されました。干渉分子は、バックグラウンドのコンタミネーションレベルまで下がりました。この干渉除去効果は、Mg、Al、Ca、V、Mn、Fe、As、Se にも見られました。全ての測定はいずれも He モードで行われました。

図 1 に ⁹Be、⁵¹V、²⁴Mg、⁵²Cr、⁵³Cr、²³⁸U の検量線を示します。干渉除去の効果を見るため、²⁴Mg、⁵¹V、⁵²Cr、⁵³Cr は He、ノーガスモード両方の検量線を示します。Cr のノーガスモードでは、C と Cl の検量線が原点を通らず、オフセットは明らかに見られます。²⁴Mg、⁵¹V、⁵²Cr、⁵³Cr は、He モードにて BEC と検出下限の改善が見られました。Be と U の測定結果より、低・高マスでの高感度測定が可能なが示されました。

さらに検出下限をよくするためには、イオン透過率を上げることが必要です。低濃度サンプルの導入やガス流量の調整、径の大きいインジェクターノーズの導入、温度管理が可能なスプレーチャンバの導入など、試料導入系の調整や、最大出力 27.12 MHz のプラズマ RF 出力で、セントラルチャンネルの温度を上げ、イオン透過率を上げることが必要です。更に、全ての元素のイオン透過率を上げるためにデザインされたイオンレンズシステムが、検出下限の向上につながります。

表 2. He モードとノーガスモードで測定された、10 % エタノール、1 % HNO₃、0.5 % HCl 含有のブランケットマトリクス溶液のバックグラウンド相当濃度 (BEC) と 3σ 検出下限 (µg/L)

* プラズマ起因とマトリクス起因の干渉分子もいくつか示します

モード	質量数 /元素	干渉分子*	3σ DL (µg/L)	BEC (µg/L)
ノーガス	⁹ Be		0.00019	0.00056
ノーガス	²³ Na		0.406	8.82
ノーガス	²⁴ Mg	¹² C ₂	1.25	10.18
He	²⁴ Mg		0.118	0.608
ノーガス	²⁷ Al	¹² C ¹⁵ N; ¹³ C ¹⁴ N	0.133	1.36
He	²⁷ Al		0.023	0.558
He	³⁹ K	⁴⁰ Ar ¹ H	2.393	23.09
ノーガス	⁴⁴ Ca	¹² C ¹⁶ O ₂	152.1	1902.9
He	⁴⁴ Ca		2.36	3.40
ノーガス	⁵¹ V	³⁷ Cl ¹⁶ O; ³⁷ Cl ¹⁴ N; ³⁸ Ar ¹³ C	0.125	1.35
He	⁵¹ V		0.00099	0.0049
ノーガス	⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C; ³⁶ Ar ¹⁶ O; ³⁵ Cl ¹⁷ O; ³⁷ Cl ¹⁵ N	6.49	162.8
He	⁵² Cr		0.0117	0.067
ノーガス	⁵³ Cr	⁴⁰ Ar ¹³ C; ³⁷ Cl ¹⁶ O	1.32	20.92
He	⁵³ Cr		0.0387	0.0461
ノーガス	⁵⁵ Mn	⁴⁰ Ar ¹⁵ N	0.0569	0.157
He	⁵⁵ Mn		0.0590	0.033
ノーガス	⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	4.55	56.17
He	⁵⁶ Fe		0.265	0.326
He	⁵⁸ Co		0.00088	0.00069
He	⁶⁰ Ni		0.0148	0.177
He	⁶³ Cu		0.0106	0.098
He	⁶⁵ Cu		0.0104	0.101
He	⁶⁶ Zn		0.0124	0.118
ノーガス	⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl	0.0064	0.412
He	⁷⁵ As		0.0013	0.0018
ノーガス	⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar	0.559	2.495
He	⁷⁸ Se		0.0059	0.0038
ノーガス	⁸⁸ Sr		0.00083	0.0049
ノーガス	⁹⁵ Mo		0.0023	0.0047
ノーガス	¹⁰⁷ Ag		0.00061	0.0118
He	¹¹¹ Cd		0.0013	0.00078
ノーガス	¹²¹ Sb		0.00081	0.0014
ノーガス	¹³⁸ Ba		0.00041	0.0042
He	²⁰¹ Hg		0.0012	0.0036
ノーガス	²⁰⁵ Tl		0.0014	0.0038
ノーガス	²⁰⁸ Pb		0.00086	0.0088
ノーガス	²³⁸ U		0.00014	0.00024

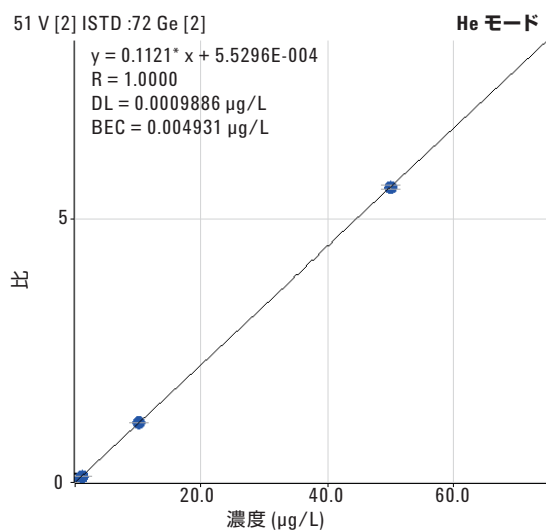
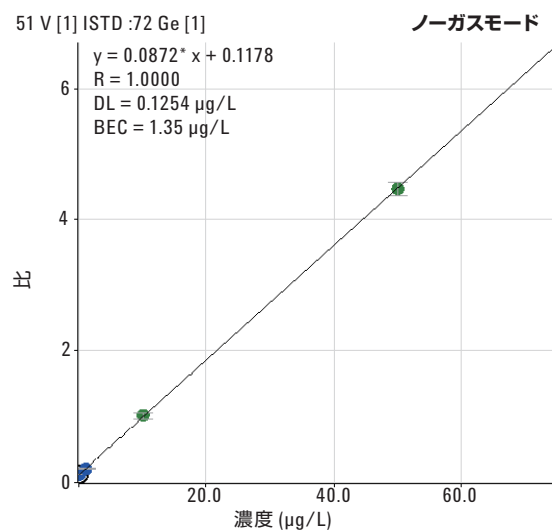
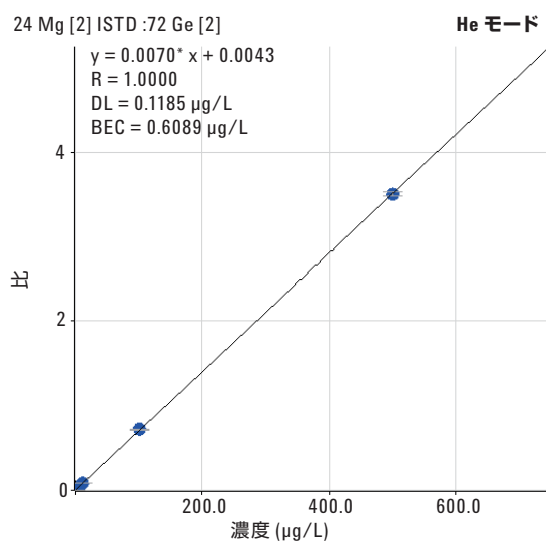
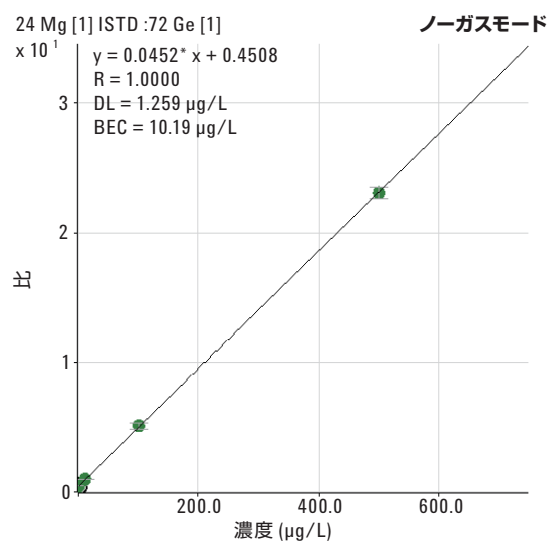
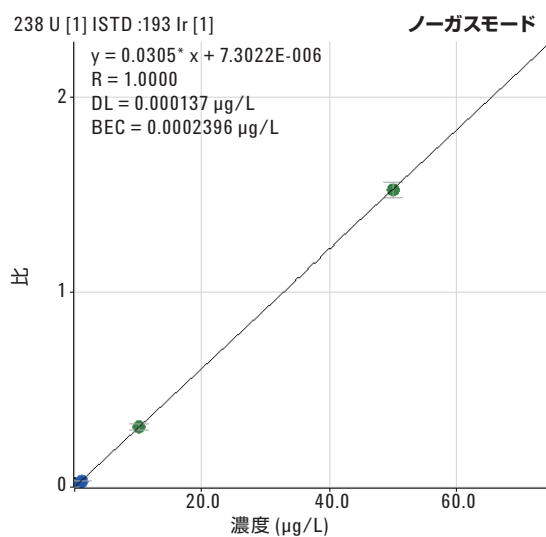
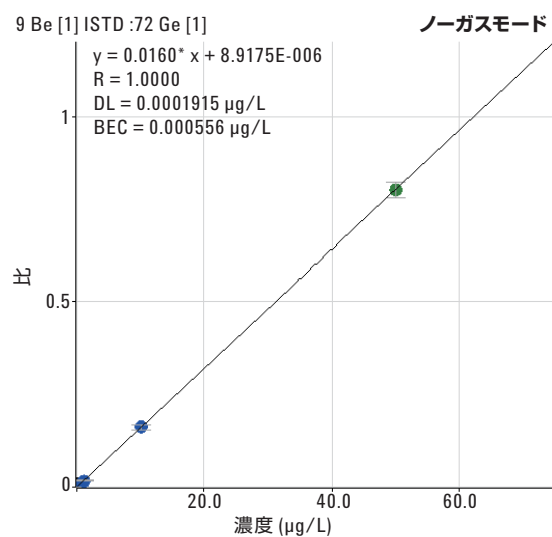


図1. Be (ノーガスモード)、U (ノーガスモード)、Mg (ノーガスモード)、Mg (Heモード)、V (ノーガスモード)、V (He モード) の検量線。
ノーガスモードでは、質量/元素が明らかに C と Cl 起因の干渉を受けているのがわかります (次頁に続く)

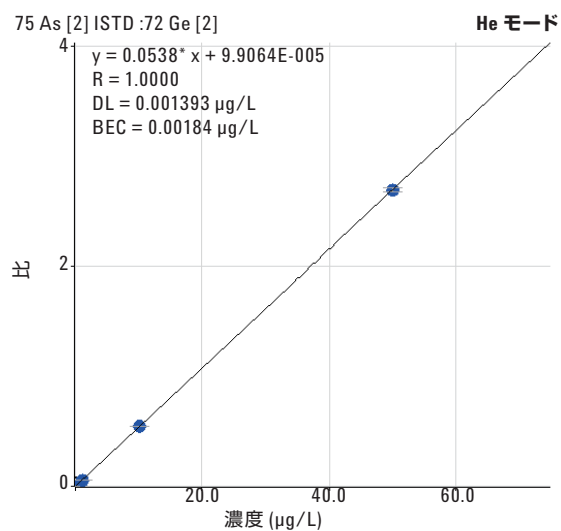
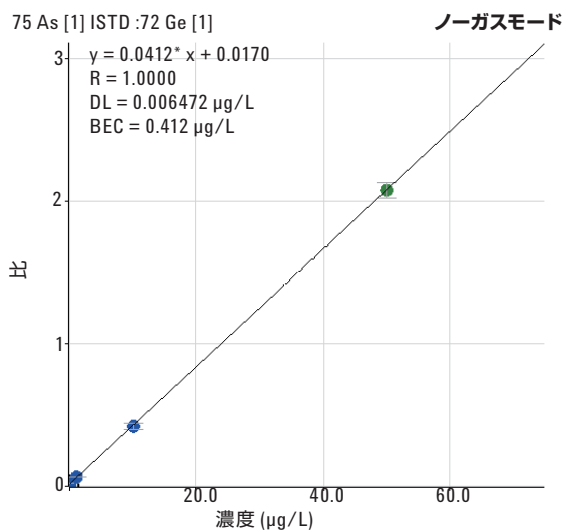
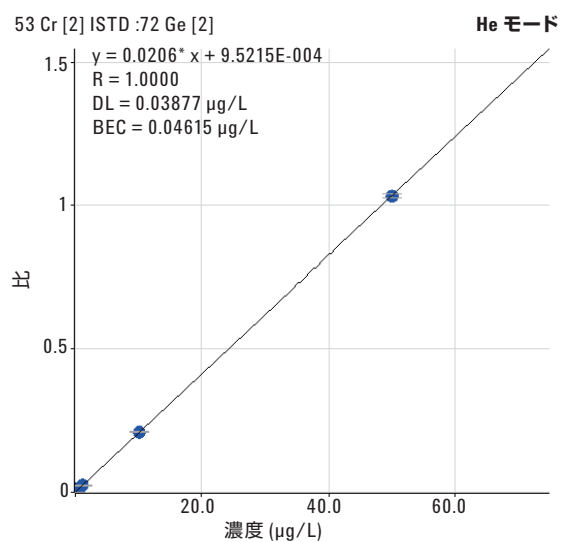
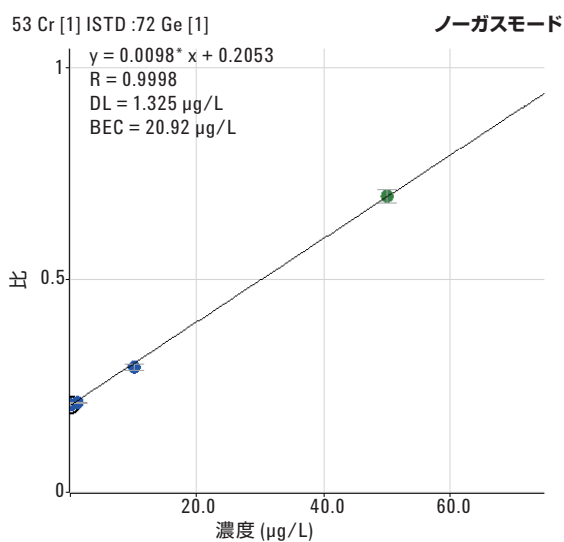
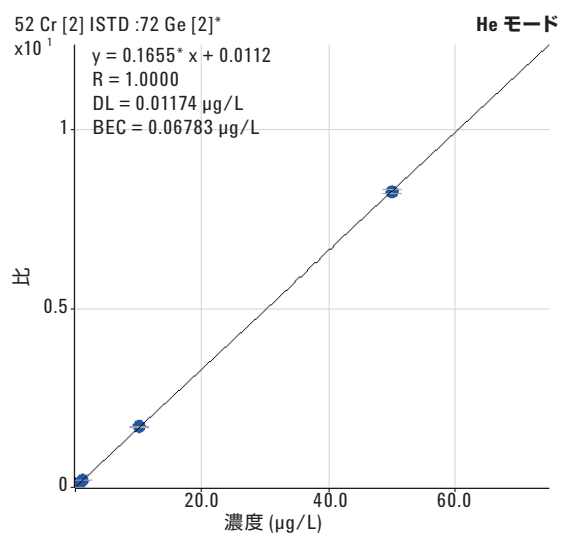
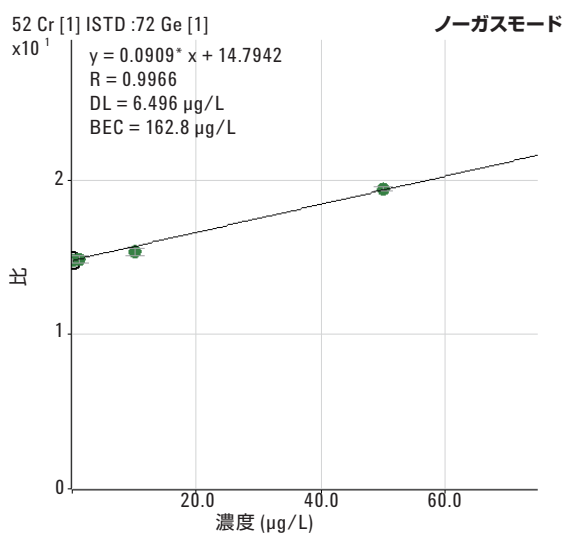


図 1. (続き) ^{52}Cr (ノーガスモード)、 ^{52}Cr (Heモード)、 ^{53}Cr (ノーガスモード)、 ^{53}Cr (Heモード)、As (ノーガスモード)、As (Heモード)の検量線。
ノーガスモードでは、質量/元素が明らかに C と Cl 起因の干渉を受けているのがわかります

オンライン内標準溶液として Ge、Rh、Ir を用いました。

図 3 にバーボンの分析結果、図 4 にアイリッシュウイスキーの分析結果、図 5 にスコッチウイスキーの分析結果を示します。データは 2 つのガスモードのうち良いものを示してあります (ほとんどが He モードです)。スパイク添加された元素の添加回収率は、全て 80～120 % を示し、良好な結果となりました。

アイリッシュウイスキーのサンプル 2 の K の定量結果のみ、回収率が 80 % を下回りました。K はサンプルに天然物として多く存在するため、スパイク濃度も高くすべきです。全サンプルにおいて、Cr と Cu の同位体では良好な結果がでて、両元素の分子干渉は除去されたことが証明されました。

表 3. スピリッツ飲料の測定結果 (μg/L) と添加回収試験結果。蒸留工程のため多くの元素はサブ ppb で存在しています

	バーボン				その他				
元素/モード	サンプル A	サンプル B	サンプル C	スパイク	回収率 (%)	ラム酒	リキュール	日本酒	ウォッカ
⁹ Be /ノーガス	0.00050	0.00143	0.00420	9.661	96.6	0.00028	0.00039	0.00080	0.00101
²³ Na /ノーガス	5894.3	7109.8	297.3	408.6	111.3	162.8	625.5	962.3	200.9
²⁴ Mg /He	3.9	83.6	31.8	135.2	103.4	6.8	416.2	344.8	8.0
²⁷ Al /He	0.8	6.3	10.1	19.6	94.8	1.3	1.6	19.1	0.3
³⁹ K /He	381.5	2109.4	2157.4	2275.4	118.0	0.7	1087.1	419.3	23.0
⁴⁴ Ca /He	8.8	30.9	18.2	109.6	91.5	8.8	686.8	330.5	21.0
⁵¹ V /He	0.009	0.692	0.137	9.578	94.4	0.008	0.078	0.101	0.017
⁵² Cr /He	0.01	0.21	0.17	9.62	94.5	0.07	0.13	0.03	0.00
⁵³ Cr /He	0.01	0.19	0.16	9.64	94.8	0.05	0.08	0.04	0.00
⁵⁵ Mn /He	0.49	1.24	8.71	18.37	96.6	0.32	0.86	9.73	0.12
⁵⁶ Fe /He	1.09	29.19	4.88	95.70	90.8	31.35	1.94	5.05	0.32
⁵⁹ Co /He	0.016	0.020	0.025	8.936	89.1	0.006	0.017	0.105	0.004
⁶⁰ Ni /He	0.047	0.116	0.214	9.844	96.3	0.124	0.021	0.016	0.029
⁶³ Cu /He	0.83	1.97	32.88	44.23	113.5	304.54	1.50	3.11	1.77
⁶⁵ Cu /He	0.89	2.11	35.06	44.75	96.9	326.49	1.59	3.33	1.90
⁶⁶ Zn /He	0.46	1.59	1.75	11.70	99.5	6.64	14.63	0.90	2.36
⁷⁵ As /He	0.0051	0.2312	0.0346	9.609	95.7	0.0112	0.0477	0.0838	0.0027
⁷⁸ Se /He	0.0049	0.0518	0.0071	10.46	104.6	0.0097	0.0113	0.0433	0.0052
⁸⁸ Sr /ノーガス	0.11	1.10	0.39	10.61	102.2	0.09	10.13	7.76	0.31
¹⁰⁷ Ag /ノーガス	0.005	0.001	0.003	9.576	95.7	0.003	0.001	0.002	0.007
¹¹¹ Cd /He	0.0039	0.0053	0.0193	9.811	97.9	0.0115	0.0227	0.0016	0.0040
¹²¹ Sb /ノーガス	0.027	0.057	0.012	10.994	109.8	0.008	0.137	0.010	0.015
¹³⁸ Ba /ノーガス	0.070	0.343	0.260	10.250	99.9	0.004	0.738	0.372	1.342
²⁰¹ Hg /He	0.0034	0.0019	0.0004	0.200	100.0	0.0038	0.0026	0.0001	0.0089
²⁰⁵ Tl /ノーガス	0.0007	0.0009	0.0013	10.224	102.2	0.0016	0.0008	0.0021	0.0004
²⁰⁸ Pb /ノーガス	0.021	0.088	0.862	10.022	91.6	0.776	0.062	0.054	0.013
²³⁸ U /ノーガス	0.001	0.011	0.003	10.223	102.2	0.000	0.047	0.063	0.002

表 4. 3 種類のアイリッシュウイスキーの測定結果 (µg/L) と添加回収試験結果。蒸留工程のため多くの元素はサブ ppb で存在しています

元素/モード	サンプル A	スパイク	回収率 (%)	サンプル B	スパイク	回収率 (%)	サンプル C
⁹ Be /ノーガス	0.00085	9.227	92.3	0.00389	9.437	94.3	0.00369
²³ Na /ノーガス	778.6	887.2	108.6	1018.0	1114.3	96.3	623.6
²⁴ Mg /He	5.4	103.9	98.4	21.1	120.5	99.5	47.3
²⁷ Al /He	2.0	11.7	97.6	6.1	15.0	89.8	8.5
³⁹ K /He	381.2	485.5	104.4	931.8	1004.2	72.4	1529.3
⁴⁴ Ca /He	6.8	106.1	99.3	22.2	117.2	95.1	32.7
⁵¹ V /He	0.025	9.824	98.0	0.047	9.467	94.2	0.063
⁵² Cr /He	0.68	10.49	98.2	0.67	10.10	94.3	0.82
⁵³ Cr /He	0.65	10.40	97.5	0.66	10.05	93.9	0.81
⁵⁵ Mn /He	0.63	10.42	97.9	2.54	11.84	93.0	2.74
⁵⁶ Fe /He	1.53	100.38	98.9	6.04	99.19	93.1	10.81
⁵⁹ Co /He	0.007	9.136	91.3	0.049	8.870	88.2	0.032
⁶⁰ Ni /He	0.028	9.798	97.7	0.048	9.510	94.6	0.002
⁶³ Cu /He	0.90	10.19	92.8	3.33	12.27	89.4	3.51
⁶⁵ Cu /He	0.97	10.88	99.1	3.54	13.03	95.0	3.76
⁶⁶ Zn /He	0.10	10.43	103.3	0.31	10.10	97.8	0.76
⁷⁵ As /He	0.0069	9.5975	95.9	0.0202	9.2482	92.3	0.0140
⁷⁸ Se /He	0.0035	9.6230	96.2	0.0049	9.7909	97.9	0.0050
⁸⁸ Sr /ノーガス	0.10	9.71	96.1	0.46	10.19	97.3	1.09
¹⁰⁷ Ag /ノーガス	0.001	9.056	90.6	0.005	9.337	93.3	0.001
¹¹¹ Cd /He	0.0011	9.9280	99.3	0.0017	9.6625	96.6	0.0022
¹²¹ Sb /ノーガス	0.011	8.903	88.9	0.014	8.899	88.8	0.013
¹³⁸ Ba /ノーガス	0.069	9.653	95.8	1.702	11.496	97.9	0.386
²⁰¹ Hg /He	0.0021	0.1886	93.3	0.0040	0.1967	96.4	0.0022
²⁰⁵ Tl /ノーガス	0.0010	9.3196	93.2	0.0031	9.9106	99.1	0.0002
²⁰⁸ Pb /ノーガス	0.030	8.660	86.3	0.064	9.044	89.8	0.132
²³⁸ U /ノーガス	0.004	9.558	95.5	0.010	9.982	99.7	0.007

表 5. 4 種類のスコッチウィスキーの分析結果 (µg/L)。蒸留工程のため、多くの元素はサブ ppb で存在しています

元素/モード	サンプル A	サンプル B	サンプル C	サンプル D
⁹ Be / ノーガス	0.01417	0.00574	0.00345	0.00103
²³ Na / ノーガス	935.6	1333.2	1070.6	883.9
²⁴ Mg / He	41.2	30.3	16.0	18.8
²⁷ Al / He	13.9	19.5	6.4	6.8
³⁹ K / He	668.0	673.3	474.6	607.0
⁴⁴ Ca / He	36.4	24.0	12.4	16.5
⁵¹ V / He	0.156	0.038	0.056	0.028
⁵² Cr / He	0.11	0.14	0.11	0.07
⁵³ Cr / He	0.11	0.14	0.10	0.07
⁵⁵ Mn / He	5.01	3.01	1.39	1.02
⁵⁶ Fe / He	9.56	7.43	5.73	11.14
⁵⁹ Co / He	0.102	0.035	0.019	0.008
⁶⁰ Ni / He	0.261	0.125	0.056	0.004
⁶³ Cu / He	52.49	31.84	46.23	24.05
⁶⁵ Cu / He	52.39	33.91	45.10	25.60
⁶⁶ Zn / He	1.93	1.68	0.82	1.38
⁷⁵ As / He	0.0467	0.0393	0.0265	0.0214
⁷⁸ Se / He	0.0262	0.0312	0.0179	0.0093
⁸⁸ Sr / ノーガス	0.86	0.63	0.19	0.26
¹⁰⁷ Ag / ノーガス	0.005	0.003	0.002	0.000
¹¹¹ Cd / He	0.0038	0.0022	0.0014	0.0020
¹²¹ Sb / ノーガス	0.018	0.011	0.011	0.010
¹³⁸ Ba / ノーガス	0.404	0.318	0.219	0.152
²⁰¹ Hg / He	0.0026	0.0014	0.0005	0.0019
²⁰⁵ Tl / ノーガス	0.0004	0.0010	0.0014	0.0015
²⁰⁸ Pb / ノーガス	0.131	0.107	0.111	0.167
²³⁸ U / ノーガス	0.030	0.005	0.006	0.002

結論

蒸留酒中の微量金属のルーチン分析が、簡単な前処理後に、Agilent 7700x ICP-MS を用いて可能になりました。各サンプルによって特別なメソッドやセルガスモードをカスタマイズする必要はなく、He コリジョンガス (He モード) のみで全ての測定元素からプラズマ起因およびマトリクス起因の干渉を除去することができました。He モードを使用すれば、サンプルの含有物に関わらず、良好な検出下限が得られ、正確で信頼できる結果を導くことができます。He モードを用いて検出下限がおよそ 4 桁改善され、様々なサンプルの多元素分析が可能になりました。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2012
Published March 16, 2012
5990-9971JAJP



Agilent Technologies