

## ユーザーベネフィット

- ◆ 食塩中の元素を長時間にわたって正確に分析することができます。
- ◆ アルゴンガスの消費量の少ないミニトーチで分析でき、ランニングコストを抑えることができます。
- ◆ プリセットメソッドから分析条件を簡単に登録でき、煩雑な条件設定は不要です。

## ■はじめに

食品及び飼料中の汚染物質及び毒素に関するコーデックス一般規格（以下、CODEX）では、各種食品に含まれる有害金属元素の管理が求められています<sup>1)</sup>。食品中の微量の有害金属元素の分析には高感度に多元素一斉分析を行うことができるICP-MSが適しています。

食品試料は高マトリクス試料であることが多く、一般にICP-MSでの分析においてスキマーコーン等のインターフェイスやトーチの詰まり、非スペクトル干渉、長時間の安定性等への影響が懸念されます。

本アプリケーションニュースでは、ICPMS-2050（図1）で食品サンプルの中でも特にマトリクス濃度が高い食塩を分析しました。なお、分析にはアルゴンガスの消費量の少ないミニトーチを用いました。また、米国食品医薬品局FDAの元素分析マニュアルEAM4.7を参考に添加回収試験、長時間の安定性の評価を行いました<sup>2)</sup>。

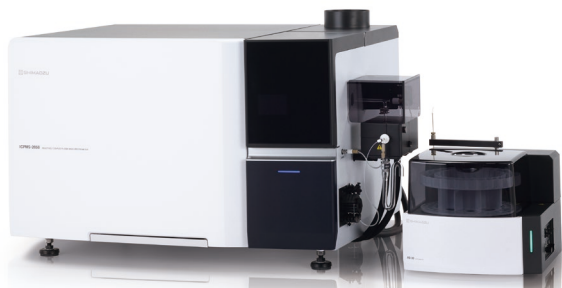


図1 ICPMS-2050及びAS-20の装置外観

## ■試料調製

ICPMS-2050のマトリクスへの耐性を評価するために、食品試料の中でも特にマトリクス濃度の高い食塩を試料として用いました。

- 未添加試料  
食塩を約0.2 g秤量し、硝酸2.5 mL、塩酸0.25 mLを添加して純水で50 mLに定容し、未添加試料としました。未添加試料中の食塩の濃度は約0.4%、酸濃度は硝酸5v/v%、塩酸0.5v/v%です。
- 添加試料  
食塩を約0.2 g秤量し、硝酸2.5 mL、塩酸0.25 mL、市販のAl, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Tl, Pbの単元素標準液を添加し、純水で50 mLに定容し、添加試料としました。
- 処理ブランク  
硝酸2.5 mL、塩酸0.25 mLを純水で50 mLに定容し、処理ブランクとしました。

## ■標準試料

- 検量線試料  
市販のAl, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Tl, Pbの単元素標準液を混合し、硝酸、塩酸を添加して検量線試料を調製しました。各検量線試料中に含まれる測定元素の濃度を表1に示します。
- 内部標準液  
市販のSc, Ge, Rh, Ir, Biの単元素標準液を混合し、硝酸、塩酸をそれぞれ5v/v%、0.5v/v%となるように添加し、調製しました。内部標準液中のSc, Ge, Rh, Ir, Biの濃度は2 mg/Lです。
- 初期校正確認用試料（ICV）及び連続校正確認用試料（CCV）  
STD3と同濃度になるように調製しました。
- 連続校正確認用ブランク試料（CCB）  
STD1と同濃度になるように調製しました。

表1 検量線試料中の測定元素の濃度

元素	検量線試料 (µg/L)			
	STD1	STD2	STD3	STD4
Cr, Ni, As, Se, Mo, Cd, Sn, Tl, Pb	0	1	5	10
Hg	0	0.1	0.5	1
Al, Mn, Cu, Zn,	0	10	50	100
硝酸	5v/v%			
塩酸	0.5v/v%			

## ■装置構成と分析条件

ICP-MSの装置構成を表2に示します。ランニングコストを抑えられるように、一般的なトーチと比較してアルゴンガスの消費量の少ないミニトーチを用いて分析しました。また、試料調製の手間を省力化するために、内標準元素は内標準自動添加キットを使用してオンラインで添加しました。

また、分析条件を表3に示します。今回使用した分析条件はLabSolutions™ ICPMSのプリセットメソッドから簡単に登録でき、煩雑な条件検討は不要です。

表2 ICP-MS装置構成

装置	: ICPMS-2050
ネブライザー	: ネブライザー DC04
チャンバー	: サイクロンチャンバー
トーチ	: ミニトーチ
サンプリングコーン	: ニッケル製
スキマーコーン	: ニッケル製
オートサンブラ	: AS-20
内標準元素添加方法	: 内標準自動添加キット (試料: 内部標準液 = 約9:1)

表3 分析条件

高周波出力	: 1.20 kW
プラズマガス流量	: 9.0 L/min
補助ガス流量	: 1.10 L/min
キャリアガス流量	: 0.35 L/min
希釈ガス流量	: 0.55 L/min
セルガス	: He / H <sub>2</sub>

### ■ 定量分析

表1の検量線試料を用いて検量線を作成し、未添加試料及び添加試料、処理ブランク、ICV、CCV、CCBを定量分析しました。

### ■ 検出下限

検出下限 (DL) を表4に示します。DLは検量線ブランク (STD1) の標準偏差 (σ) から算出しました。CODEXの基準値及び、より管理要求の厳しい食用塩の安全衛生ガイドラインの安全衛生基準<sup>3)</sup>と比較し、食塩中の検出下限は1桁以上低い結果が得られました。

表4 検出下限

元素	セルガス	内標準元素	IDL (µg/L)	食塩中 DL (mg/kg)	CODEX 基準値 (mg/kg)	安全衛生 基準値 (mg/kg)
<sup>27</sup> Al	H <sub>2</sub>	<sup>45</sup> Sc	0.09	0.02	-	-
<sup>52</sup> Cr	He	<sup>74</sup> Ge	0.1	0.03	-	-
<sup>55</sup> Mn	He	<sup>74</sup> Ge	0.07	0.02	-	-
<sup>60</sup> Ni	He	<sup>74</sup> Ge	0.09	0.02	-	-
<sup>65</sup> Cu	He	<sup>74</sup> Ge	0.09	0.02	-	1
<sup>66</sup> Zn	He	<sup>74</sup> Ge	0.2	0.04	-	-
<sup>75</sup> As	He	<sup>74</sup> Ge	0.08	0.02	0.5	0.2
<sup>78</sup> Se	H <sub>2</sub>	<sup>74</sup> Ge	0.04	0.009	-	-
<sup>95</sup> Mo	He	<sup>103</sup> Rh	0.02	0.005	-	-
<sup>111</sup> Cd	He	<sup>103</sup> Rh	0.03	0.007	0.5	0.2
<sup>118</sup> Sn	He	<sup>103</sup> Rh	0.07	0.02	-	-
<sup>202</sup> Hg	He	<sup>193</sup> Ir	0.009	0.002	0.1	0.05
<sup>205</sup> Tl	He	<sup>209</sup> Bi	0.009	0.002	-	-
sumPb	He	<sup>209</sup> Bi	0.008	0.002	2	1

IDL: 装置検出下限 (3σ × 検量線の傾き)  
sumPb: <sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>208</sup>Pbの和として測定

### ■ 添加回収試験

マトリクスへの影響を評価するために、添加回収試験を行いました。結果を表5に示します。全ての元素で95~106%以内の良好な回収率が得られ、マトリクスの分析値への影響を十分小さく抑えられていることが分かりました。この結果はEAM4.7の基準である80~120%以内に収まっています。

表5 添加回収試験

元素	未添加試料 (µg/L)	添加濃度 (µg/L)	添加試料 (µg/L)	添加回収率 (%)
<sup>27</sup> Al	N.D.	10	10.5	105
<sup>52</sup> Cr	N.D.	1	0.99	99
<sup>55</sup> Mn	5.47	10	15.5	100
<sup>60</sup> Ni	N.D.	1	1.05	105
<sup>65</sup> Cu	N.D.	10	9.68	97
<sup>66</sup> Zn	N.D.	10	9.5	95
<sup>75</sup> As	N.D.	1	1.05	105
<sup>78</sup> Se	0.12	1	1.09	97
<sup>95</sup> Mo	0.05	1	1.10	105
<sup>111</sup> Cd	N.D.	1	0.96	96
<sup>118</sup> Sn	N.D.	1	0.98	98
<sup>202</sup> Hg	N.D.	0.1	0.106	106
<sup>205</sup> Tl	N.D.	1	1.01	101
sumPb	0.741	1	1.77	103

添加回収率 (%) = (添加試料 - 未添加試料) / 添加濃度 × 100  
N.D.: IDL未満

### ■ 長時間安定性の評価

長時間の安定性の評価として、約10時間の分析を行いました。検量線試料の測定後、ICV、処理ブランク、試料の順に測定しました。なお分析中の検量線の有効性を確認するために、試料を10試料測定する毎にCCV及び CCBを測定しました。測定順序を図2に示します。

ICV及びCCVの回収率を図3に示します。全てのICV及びCCVの測定でEAM4.7で許容される90~110% (赤点線) 以内の回収率が得られました。CCBの定量値についても全ての元素でAnalytical Solution Quantification Level (ASQL: 30σ × 検量線の傾き<sup>4)</sup>)以下であることが確認できました。

また、分析中の内標準元素の強度の変動を図4に示します。STD1の各内標準元素の強度を100%としています。約10時間にわたる分析中の内標準元素の強度変動はEAM4.7の基準である60~120% (赤点線) 以内に収まりました。

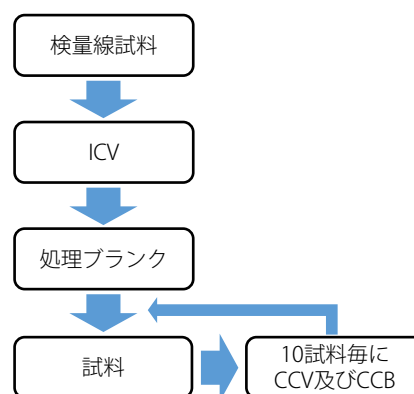


図2 測定順序

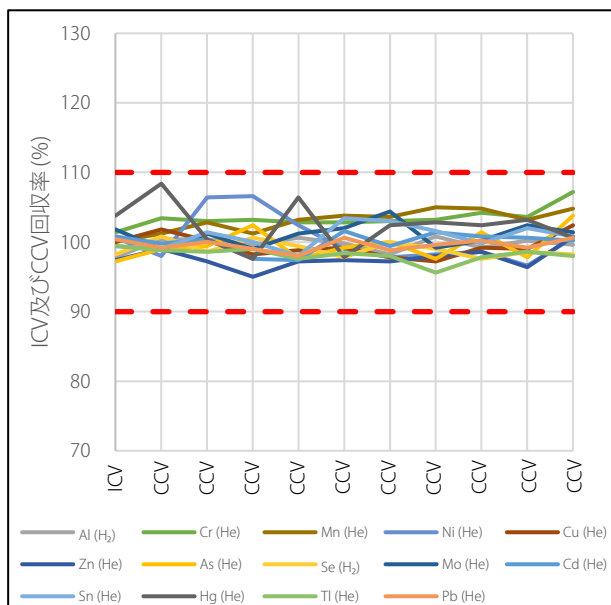


図3 ICV及びCCV回収率

<参考文献>

- 1) 食品及び飼料中の汚染物質及び毒素に関するコーデックス一般規格 (CODEX STAN 193-1995)
- 2) U.S. Food and Drug Administration Elemental Analysis Manual 4.7 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion, Version 1.2 (February 2020)
- 3) 日本塩工業会 食用塩の安全衛生ガイドライン
- 4) U.S. Food and Drug Administration Elemental Analysis Manual 3.2 Terminology, Version 3.0 (December 2021)

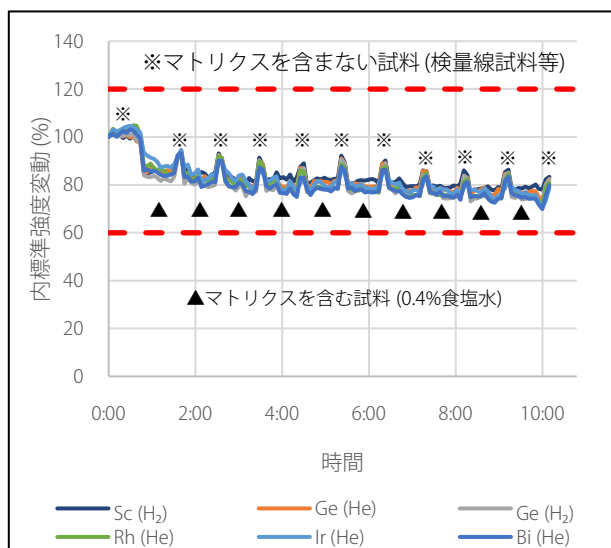


図4 約10時間にわたる分析中の内標準元素の強度の変動

■まとめ

本アプリケーションニュースでは、ICPMS-2050、ミニトーチを用い、食塩中の元素分析を行いました。食塩中の元素分析を行うのに十分な検出下限を実現することができました。添加回収試験では高マトリクス試料であっても良好な結果が得られ、分析の正確性を確認することができました。また約10時間の分析では、良好な安定性を確認することができました。

ICPMS-2050は、高感度、正確な分析、高い安定性を実現できます。また、ミニトーチを用いてアルゴンガスの消費量を低減し、ランニングコストを抑えることができます。分析条件をプリセットメソッドから簡単に登録することができ、煩雑な分析条件の検討を行うことなく分析することができます。

LabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部 <https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00574-JP 初版発行：2023年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。