

ICP-MSによる清涼飲料水中の ヒ素・カドミウム・鉛・スズの一斉分析法の検討

岩佐泰恵・赤木浩一

福岡市保健環境研究所保健科学課

Development of Simultaneous Determination of Arsenic, Cadmium, Lead, Tin in Soft Drinks by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS)

Yasue IWASA and Kouichi AKAKI

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

清涼飲料水中のヒ素・カドミウム・鉛・スズについて ICP-MS による一斉分析法を検討した。試料をヒートブロック式加熱分解システムを用いて硝酸により湿式分解した後、1%硝酸添加 1N 塩酸の試験溶液とし、ICP-MS によりヒ素・カドミウム・鉛・スズの 4 元素を一斉に測定した。清涼飲料水の代表的な試料について分析法の妥当性評価を行った結果、真度 (%) は 90.6~101.4, 併行精度 (RSD%) は 0.8~6.2, 室内精度 (RSD%) は 2.2~8.7 と良好であり、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に示された性能基準を満たす分析法であることが確認された。

Key Words : 誘導結合プラズマ質量分析計 ICP-MS, 清涼飲料水 soft drinks, ヒ素 arsenic, カドミウム cadmium, 鉛 lead, スズ tin

1 はじめに

清涼飲料水には食品衛生法によりヒ素, カドミウム, 鉛については不検出, スズは 150.0 ppm 以下という成分規格が定められている。

それらの試験法として告示により示されている方法は, 原子吸光光度法によるものなど, 元素ごとに分析を行う個別試験法である。

誘導結合プラズマ質量分析計(以下 ICP-MS とする)は, 多元素を同時にかつ高感度に測定可能な分析器機である。そこで, ICP-MS を用いて清涼飲料水中のヒ素, カドミウム, 鉛, スズの 4 元素を一斉分析する方法を検討し, 性能評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

清涼飲料水を性状等を基に 7 つのカテゴリーに分類し, 各カテゴリーから代表的な 1 種類の試料を選定した。詳細を表 1 に示す。試料は福岡市内で購入したものをを用いた。

表 1 試料の種類

	カテゴリー	試料
1	水	ミネラルウォーター
2	茶系飲料	緑茶
3	果汁飲料	100%オレンジジュース
4	炭酸飲料	コーラ
5	スポーツ飲料	スポーツ飲料
6	コーヒー飲料	微糖コーヒー
7	豆乳飲料	調製豆乳

2.2 試薬等

標準原液:ヒ素標準液(和光純薬工業(株)製, 100 mg/L), カドミウム標準液・鉛標準液・スズ標準液(和光純薬工業(株)製, 1,000 mg/L)を用いた。

標準溶液:標準原液を 1%硝酸添加 1N 塩酸で希釈して, 0.5~5ng/mL の混合標準溶液を作成した。

内部標準原液:ガリウム標準液・タリウム標準液・インジウム標準液(和光純薬工業(株)製, 1,000 mg/L)を用いた。

内部標準溶液:内部標準原液を 1%硝酸添加 1N 塩酸で希釈して, 100 ng/mL の混合内部標準溶液を作成した。

硝酸・塩酸:有害金属測定用を用いた。

1%硝酸添加 1N 塩酸：塩酸 9 mL と硝酸 1 mL に超純水を加えて 100 mL に定容した。

2.3 装置

ヒートブロック式加熱分解システム：SCP SCIENCE 社製 DigiPREP Jr.

ICP-MS：Agilent 社製 7700e

超純水製造機：ADVANTEC 社製 PWU-400

2.4 測定条件

ICP-MS の測定条件を表 2 に、測定対象元素および内部標準元素と質量数を表 3 に示す。

表 2 ICP-MS 測定条件

RFパワー	1,550 W
プラズマガス(Ar)	15 L/min
キャリアガス(Ar)	1 L/min
反応ガス(He)	4.3 mL/min
測定モード	Heモード
測定法	内部標準法

表 3 分析対象物

測定対象元素	質量数	内部標準元素	質量数
As	75	Ga	71
Cd	111	In	115
Sn	118	In	115
Pb	208	Tl	205

2.5 試験溶液の調製

試料 1 g を DigiPREP 用 PP 製 100 mL 分解チューブに量りとり、1%硝酸添加 1N 塩酸 1 mL と硝酸 1 mL を加え、DigiPREP Jr により 105°C で 15 分加熱・分解を行った。塩酸 9 mL を加え加温溶解した後、硝酸 1 mL を添加し、超純水で 100 mL に定容し試験溶液とした。豆乳飲料についてはメンブランフィルター (0.2 μm) でろ過したものを試験溶液とした。

2.6 定量

標準溶液の各濃度における測定対象元素と内部標準元素のイオン強度比から作成した検量線により、試験溶液中のヒ素、カドミウム、鉛、スズの濃度を求めた。

2.7 分析法の性能評価

「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン¹⁾」に基づき分析法の性能評価を行った。室内精度評価のための枝分かれ実験は、分析者 1 名が 2 併行で 5 日間分析する方法で行った。

3 結果および考察

3.1 試料の分解法の検討

当所での重金属分析は、有機物の分解を硝酸によるケルダール湿式分解により行った後、原子吸光度法により測定していたが、分解に 1~2 日と時間を要するという短所があった。一方、有機物の分解にマイクロウェーブ分解装置を用いることで、短時間で分解を行う迅速分析法²⁾やホットプレートにより簡易的に分解を行う分析法³⁾も報告されている。DigiPREP Jr. はヒートブロック式の加熱分解システムであり、昇温プログラムにより分解温度が自動制御可能であること、専用のチューブにより試料計量、酸分解、定容の操作が 1 本で対応可能であることから、この装置を用いて分解を行うこととした。

3.2 分解条件の検討

分解温度は硝酸の最適分解温度である 80~120°C の範囲内で、PP 製の分解チューブの耐熱最高温度である 105°C とした。また、添加回収試験により加熱時間を検討したところ、温度上昇に伴い溶液が黄色に変化し、105°C に達した後、0~45 分の加熱時間で良好な回収率が得られたため、液量が 1 mL 以下に濃縮される加熱時間である 15 分とした。

3.3 試験溶液の検討

硝酸による分解において、スズは硝酸と反応して酸化物の沈殿を生成する⁴⁾ため、高濃度の塩酸で溶解する必要があることから、試験溶液を 1N 塩酸溶液とした。さらにヒ素について、塩酸由来の塩化物や水素化物の生成⁴⁾による回収率の低下を抑えるため、試験溶液に硝酸を 1% 添加した。

3.4 測定条件の検討

ICP-MS による測定では、試料中のマトリックスやアルゴンガスに起因する多原子イオンによるスペクトル干渉の問題がある。この影響を低減・排除するためにコリジョンセルにヘリウムガスを流す He モードを選択した。

また、共存物質による影響が補正可能な内部標準法により測定を行うこととし、内部標準物質として測定元素に質量数の近い元素を設定した。

3.5 分析法の性能評価

ICP-MS の感度等を考慮し、各元素の定量下限を 0.1 μg/g に設定した。各試料に 4 元素が定量下限相当の濃度となるように調製した 1%硝酸添加 1N 塩酸溶液 1 mL を添加し、分析を行った。結果を表 4 に示す。真度(%)は 90.6~101.4、併行精度(RSD%)は 0.8~6.2、室内精度(RSD%)は 2.2

～8.7であった。この結果は、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン¹⁾」の最も低濃度における目標値である真度(%) 80～120, 併行精度(RSD%) 15未満, 室内精度(RSD%) 20未満を満たしていた。

4 まとめ

清涼飲料水中のヒ素・カドミウム・鉛・スズについてICP-MSによる一斉分析法を検討し, 分析法の性能評価を行った。本分析法の性能は「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン¹⁾」の目標値を満たしており, 本分析法の妥当性が確認された。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0926001号：食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて，平成20年9月26日
- 2) 中村玄，他：健康危機発生時における重金属迅速分析法の検討，第48回全国衛生化学技術協議会年会講演集，132～133，2011
- 3) 片岡洋平，他：ICP/OESを用いた清涼飲料水中のカドミウム・鉛・ヒ素の同時分析法の検討，日本食品衛生学会第101回学術講演会講演要旨集，54，2011
- 4) 妹尾健吾：試料分解・調製法 金属，ぶんせき，5，213～214，2006

表4 分析法の性能評価結果

対象品目	対象元素	回収濃度平均値ng/mL (n=5)	真度(回収率)%	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)
水	As	0.963	96.3	3.6	8.7
	Cd	0.986	98.6	3.0	2.7
	Sn	0.963	96.3	3.1	4.2
	Pb	0.936	93.6	2.1	3.4
茶系飲料	As	0.953	95.3	1.9	8.6
	Cd	0.978	97.8	1.7	2.5
	Sn	0.951	95.1	1.7	5.3
	Pb	0.920	92.0	2.0	4.2
果汁飲料	As	1.014	101.4	3.8	7.1
	Cd	0.993	99.3	2.6	2.2
	Sn	0.961	96.1	3.1	4.0
	Pb	0.925	92.5	3.3	3.9
炭酸飲料	As	0.988	98.8	4.0	6.9
	Cd	0.991	99.1	4.4	4.2
	Sn	0.949	94.9	4.8	6.9
	Pb	0.924	92.4	4.5	6.5
スポーツ飲料	As	0.963	96.3	1.3	6.6
	Cd	0.974	97.4	0.8	2.4
	Sn	0.946	94.6	0.8	5.1
	Pb	0.906	90.6	0.8	4.8
コーヒー飲料	As	0.968	96.8	1.1	6.8
	Cd	0.988	98.8	1.1	3.0
	Sn	0.961	96.1	1.3	4.6
	Pb	0.922	92.2	1.1	3.9
豆乳飲料	As	0.991	99.1	1.6	6.1
	Cd	1.003	100.3	1.9	3.1
	Sn	0.985	98.5	2.2	4.0
	Pb	0.995	99.5	6.2	6.8