SHIMADZU
Excellence in Science

ICP質量分析計

Application News

ICP-MSによる食用油中の金属元素の分析

仲 康佑

ユーザーベネフィット

- ◆ 食用油中の金属元素を正確に分析することが可能です。
- ◆ 有機溶媒による希釈のみの前処理で食用油を分析でき、試料前処理の簡略化やスループットの向上が期待できます。
- ◆ 耐溶媒性のあるペリスタルティックポンプチューブを使用することで、有機溶媒の分析であっても内標準元素をオンラインで添加でき、手作業での添加作業を省略できます。

■はじめに

食用油は我々の食生活に欠かせないものです。食用油中の金属元素の分析は食の安全や油の保存性といった観点から重要です。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[1)]（以下、CODEX）では、食用油に含まれる重金属（ヒ素、鉛）の管理が求められています。また、食用油中の銅や鉄、マンガン等の金属イオンは酸化触媒として作用し、油の劣化に影響を与えます。

食用油中の金属元素を分析する手法として、食用油を酸分解し、ICP発光分析法（ICP-AES）やICP質量分析法（ICP-MS）で分析する方法が知られています。酸による分解処理を行うことで、有機物マトリクスを除去することができますが、前処理過程での分析対象元素の揮散や汚染が分析値に誤差を生じさせるリスクがあります。また、煩雑な前処理操作には時間がかかるため、スループットが制限されます。一方、食用油を有機溶媒で希釈し、ICP-AESで分析する手法も用いられますが、AsやPb等の微量有害金属元素の分析に十分な感度を得ることが困難な場合があります。

そこで、本アプリケーションニュースでは、食用油を有機溶媒で希釈するだけの簡便な前処理で、ICPMS-2050（図1）に導入し、食用油中の25元素を分析しました。また、添加回収試験を行い分析値の妥当性を確認しました。

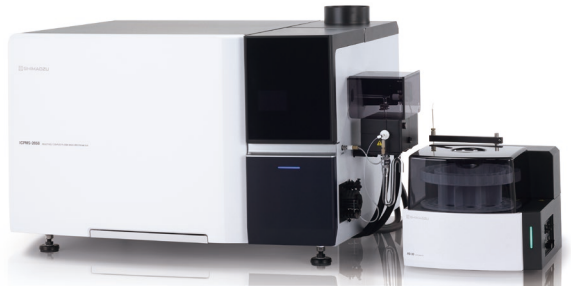


図1　ICPMS-2050およびAS-20の装置外観

■試料および試薬

- **試料**

サラダ油、コメ油、オリーブオイルの3種類の市販の食用油を用意しました。

- **希釈溶媒**

PremiSolv（CONOSTAN社製）を使用しました。

- **標準試料**

オイルベースの混合標準液S-21とLi, P, K, Co, As, Se, Sb, Be, Y, In, Biのオイルベース単元素標準液（CONOSTAN社製）、Scオイルベースの単元素標準液（LGC Standards社製）、トルエンベースのアルキル水銀標準液（富士フィルム和光純薬社製）を使用しました。

■試料前処理および検量線試料の調製

- **試料前処理**

各食用油を約0.4 g秤量し、PremiSolvで10倍（w/w）希釈し調製しました。また、標準液を一定濃度添加した添加試料も同様に調製しました。

- **検量線試料**

S-21と単元素標準液をPremiSolvで希釈混合し、調製しました。検量線試料中の各元素の濃度を表1に示します。

- **内標準液**

Be, Sc, Y, In, Biの単元素標準液をPremiSolvで希釈混合し、調製しました。内標準液中のBe, Scの濃度は250 µg/kg、Y, Inの濃度は25 µg/kg 、Biの濃度は5 µg/kgとしました。

■装置構成と分析条件

ICP-MSの装置構成を表2に示します。試料導入系として、有機溶媒導入システムを使用しました。白金製のサンプリングコーンを使用することで、長期間の有機溶媒導入によるコーンへのダメージを軽減できます。また、耐溶媒性のあるペリスタルティックポンプチューブを使用することで内標準元素のオンライン添加を可能にし、試料調製の手間を省力化しました。

分析条件を表3に示します。インターフェイス部分に有機溶媒起因の炭素が析出しないように、四重管構造の有機溶媒用トーチにアルゴン（70 %）・酸素（30 %）の混合ガスを導入しました。今回使用した分析条件はLabSolutions™ ICPMS（Ver. 2.10以降）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1　検量線試料中の測定元素の濃度

元素	検量線試料 (µg/kg)					
	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Li, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb	0	1	5	10	50	100
Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Zn	0			10	50	100
Hg	0	0.1	0.5	1	5	
P	0			1,000	5,000	10,000

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	:	有機溶媒用トーチ
サンプリングコーン	:	白金製
スキマーコーン	:	ニッケル製
オートサンプラ	:	AS-20 (有機溶媒用リンスステーション)
ペリスタルティックポンプチューブ	:	試料側：内径0.76 mm*1 内標準側：内径0.38 mm*2 (材質：Solva PVC)
内標準元素添加方法	:	内標準自動添加キット（有機溶媒用）*3 (試料 : 内標準液 = 約4 : 1)

*1：P/N：S018-31558-61
*2：P/N：S018-31558-62
*3：P/N：S211-95010-42

表 3　分析条件

高周波出力	:	1.60 kW		
サンプリング深さ	:	8.0 mm		
プラズマガス流量	:	20.0 L/min		
補助ガス流量	:	0.50 L/min		
キャリアガス流量	:	0.60 L/min		
希釈ガス流量	:	0 L/min		
Ar-O_2混合ガス流量	:	0.35 L/min		
チャンバー温度	:	-5 ℃		
回転数	:	15 r.p.m. (Low) / 45 r.p.m. (High)		
セルガス種	:	No Gas	He	H_2
セルガス流量	:	-	6.0 mL/min	7.0 mL/min
セル電圧	:	-	-40 V	-35 V
エネルギーフィルタ	:	-	7.0 V	7.0 V

■干渉除去と検出下限

有機溶媒中で高感度に金属元素を分析するためには、有機溶媒の炭素に由来する干渉を除去する必要があります。例えば、^{24}Mgには$^{12}C^{12}C^+$、^{28}Siには$^{12}C^{16}O^+$、^{52}Crには$^{40}Ar^{12}C^+$等の炭素に由来する多原子イオンの干渉が存在します。ヘリウムガスを使用したコリジョンモードや、水素ガスを使用したリアクションモードを使用することでこれらの干渉を除去し高感度に分析することが可能です。例として、図2に各条件でのCrの検量線を示します。No Gasモードの分析条件では、$^{40}Ar^{12}C^+$の影響でバックグラウンド等価濃度（BEC）が大きく微量の^{52}Crを分析することが困難ですが、コリジョンやリアクションモードでは多原子イオンの干渉を除去できBECを低減できるため、微量の^{52}Crの分析が可能になります。

また、検出下限を表4に示します。検出下限は検量線ブランク試料（STD0）の標準偏差（σ）の3倍に相当する信号を与える濃度として算出しました。食用油中のAs（ヒ素）、Pb（鉛）についてCODEXで定められている基準値である100 µg/kg（0.1 mg/kg）を管理するために十分な検出下限を得ることができました。

表 4　検出下限

元素	セルガス	内標準元素	装置検出下限 (µg/kg)	食用油中検出下限 (µg/kg)
^{7}Li	No Gas	^{9}Be	0.06	0.6
^{23}Na	No Gas	^{45}Sc	2	20
^{24}Mg	H_2	^{45}Sc	0.4	4
^{27}Al	He	^{45}Sc	0.7	7
^{28}Si	H_2	^{45}Sc	3	30
^{31}P	He	^{45}Sc	100	1,000
^{39}K	H_2	^{45}Sc	0.7	7
^{40}Ca*	H_2	^{45}Sc	0.2	2
^{47}Ti	He	^{45}Sc	0.5	5
^{51}V	H_2	^{45}Sc	0.007	0.07
^{52}Cr	H_2	^{45}Sc	0.02	0.2
^{55}Mn	He	^{45}Sc	0.07	0.7
^{56}Fe	H_2	^{45}Sc	0.09	0.9
^{59}Co	He	^{45}Sc	0.01	0.1
^{60}Ni	He	^{45}Sc	0.1	1
^{63}Cu	He	^{45}Sc	0.03	0.3
^{66}Zn	He	^{45}Sc	0.2	2
^{75}As	He	^{89}Y	0.03	0.2
^{78}Se	H_2	^{89}Y	0.04	0.4
^{95}Mo	He	^{89}Y	0.007	0.07
^{111}Cd	H_2	^{115}In	0.02	0.2
^{118}Sn	He	^{115}In	0.02	0.2
^{121}Sb	He	^{115}In	0.01	0.1
^{202}Hg	He	^{209}Bi	0.006	0.06
^{208}Pb	He	^{209}Bi	0.02	0.2

装置検出下限：3σ (STD0の標準偏差) × 検量線の傾き
食用油中検出下限：装置検出下限 × 希釈倍率 (10倍)
*：質量数40のCaはLabSolutions ICPMS Ver2.10以降のみ分析可能です。

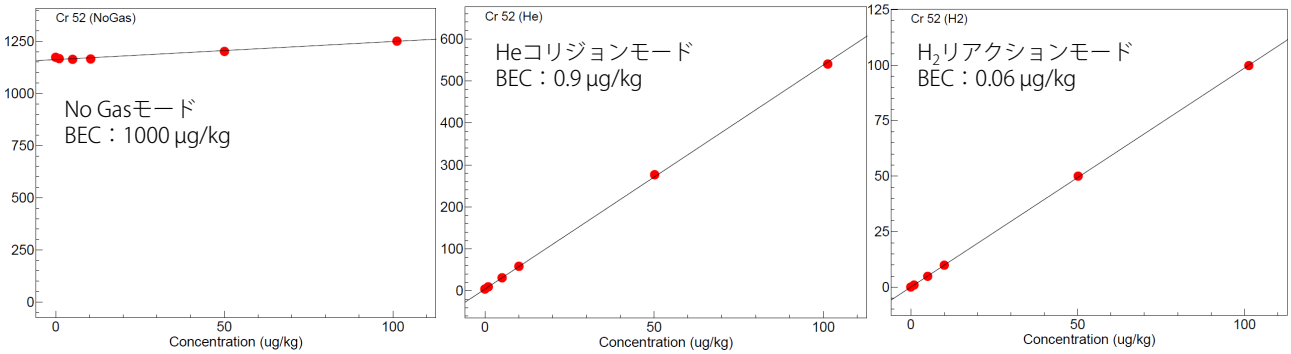


図 2　各セルガスモードでのCrの検量線（縦軸：強度比、横軸：濃度）

■定量分析と添加回収試験

表1の検量線試料で食用油中の微量金属元素を定量分析しました。定量結果に希釈倍率（サラダ油：9.72倍、コメ油：9.78倍、オリーブオイル：9.98倍）を乗じ、食用油中の定量値へと換算しました。また、分析値の妥当性を確認するために、添加回収試験を行いました。定量分析結果および添加回収試験の結果を表5に示します。

添加回収試験では、87～112%以内の良好な回収率が得られ、有機溶媒による希釈だけで食用油中の金属元素を正確に分析できることがわかりました。

■まとめ

本アプリケーションニュースでは、ICPMS-2050、有機溶媒導入システムを用いて、食用油中の金属元素の分析を行いました。良好な添加回収率が得られ、有機溶媒による希釈のみの簡便な前処理で、食用油中の金属元素を正確に定量できることがわかりました。酸分解等の煩雑な操作を要する前処理を行わずに分析可能なため、前処理過程での分析対象元素の揮発や汚染のリスクを低減することができます。また、耐溶媒性のあるペリスタルティックポンプチューブを使用することで内標準元素をオンラインで添加することができ、試料調製に必要な時間も低減できます。

分析条件をプリセットメソッドから簡単に登録できるため、煩雑な有機溶媒の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。

＜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）

表 5　食用油の定量分析結果および添加回収試験

元素	装置検出下限 (µg/kg)	添加濃度 (µg/kg)	サラダ油			コメ油			オリーブオイル		
			未添加試料 (µg/kg)	食用油中定量値 (µg/kg)	添加回収率 (%)	未添加試料 (µg/kg)	食用油中定量値 (µg/kg)	添加回収率 (%)	未添加試料 (µg/kg)	食用油中定量値 (µg/kg)	添加回収率 (%)
^{7}Li	0.06	10	0.36	3.5	96	0.27	2.6	95	0.37	3.7	91
^{23}Na	2	10	N.D.	N.D.	100	N.D.	N.D.	90	N.D.	N.D.	90
^{24}Mg	0.4	10	17.6	171	96	N.D.	N.D.	95	9.2	92	92
^{27}Al	0.7	10	N.D.	N.D.	92	N.D.	N.D.	102	2.3	23	99
^{28}Si	3	10	5	50	90	6	60	100	12	120	90
^{31}P	100	1,000	N.D.	N.D.	110	N.D.	N.D.	97	100	1,000	110
^{39}K	0.7	10	2.9	28	94	N.D.	N.D.	89	25.9	258	93
^{40}Ca*	0.2	10	57.1	555	(99)	0.3	3	96	68.6	685	(106)
^{47}Ti	0.5	10	N.D.	N.D.	105	0.6	6	91	N.D.	N.D.	98
^{51}V	0.007	10	0.156	1.52	102	0.087	0.85	100	0.019	0.19	100
^{52}Cr	0.02	10	0.87	8.5	93	N.D.	N.D.	101	N.D.	N.D.	99
^{55}Mn	0.07	10	0.37	3.6	99	N.D.	N.D.	93	2.05	20.5	98
^{56}Fe	0.09	10	0.66	6.4	100	0.21	2.1	99	40.9	408	(112)
^{59}Co	0.01	10	0.09	0.9	99	0.04	0.4	95	0.03	0.3	93
^{60}Ni	0.1	10	0.2	2	96	N.D.	N.D.	97	0.1	1	95
^{63}Cu	0.03	10	0.12	1.2	99	0.99	9.7	93	0.18	1.8	90
^{66}Zn	0.2	10	0.98	9.5	99	0.55	5.4	87	4.72	47.1	94
^{75}As	0.03	10	0.84	8.2	106	0.97	9.5	100	0.05	0.5	99
^{78}Se	0.04	10	0.26	2.5	102	0.43	4.2	106	N.D.	N.D.	104
^{95}Mo	0.007	10	0.108	1.05	102	0.055	0.54	98	0.013	0.13	95
^{111}Cd	0.02	10	0.13	1.3	103	0.04	0.4	98	0.03	0.3	102
^{118}Sn	0.02	10	0.26	2.5	107	0.16	1.6	103	0.04	0.4	94
^{121}Sb	0.01	10	0.40	3.9	108	0.18	1.8	104	0.12	1.2	101
^{202}Hg	0.006	1	0.025	0.24	101	0.011	0.11	110	0.012	0.12	96
^{208}Pb	0.02	10	0.957	9.30	104	0.307	3.00	96	0.181	1.81	93

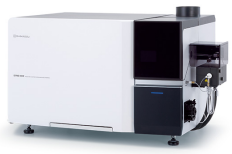
N.D.：未検出 (検出下限未満)
添加回収率 (%)：(添加試料 – 未添加試料) / 添加濃度 ×100
( )：未添加試料の定量値に対して添加濃度が小さいため、参考値
*：質量数40のCaはLabSolutions ICPMS Ver2.10以降のみ分析可能です。

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

初版発行：2025年 8月
01-00920A-JP　A改訂版発行：2025年 10月

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



ICPMS-2040/2050
ICP質量分析計

LabSolutions™
ICPMS Ver. 2

関連分野

食品・飲料

有害金属

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ