

原子吸光分析機による罐詰飲料中の金属の迅速定量—I

鉄について

小田久三、小林みどり

Rapid atomic absorption spectrophotometric analysis of metal in canned beverages.— I

Iron

KYUZO ODA and MIDORI KOBAYASHI

The atomic absorption spectrophotometric method was adopted for the analysis of iron in canned beverages and liqueurs.

In the present procedure, the samples are aspirated directly into the burner of the instrument which is equipped with a three-slot boling burner head.

A.A. can be used for the direct determination of iron in beverages without pre-treatment of the sample preparations.

No interferences with the accuracy of iron analysis were observed by the substances usually occurring in beverages.

when these are contained in greater amounts, the direct procedure can be applied with the standard addition method.

1 緒 言

飲料の缶詰は、いわゆる一般の缶詰と、その用途或は消費目的が異り、嗜好食品的な位置にあるため、特に風味が重視される。その風味は微量の金属によって影響を受け、製品のセルフライフを大きく左右する。缶詰は完全な密封性及び軽便さを有する反面、薄鉄板を基礎材として形成されている為、常に鉄面が内容飲料に接触する可能性を含んでいる。この為鉄面が露出しておれば、それが僅かなピンホールの存在であっても、内容飲料にとっては悪影響を及ぼす原因となる。これを防止する目的で鉄の表面にはスズメッキが施こされ、その上になお、防食塗装が加えられている。

本報では、この特別な防食塗装を施こされた群（スプレー缶と言われている）の缶に詰められた飲料についての実験である。

一般の果汁或は果実缶詰のような酸性食品（見かけの pH の酸性を意味する）の場合は、スズメッキのみの内面白缶と称する缶（プレーン缶と言われている）が使用されるが、これは、酸性食品の場合、スズ面が Anode¹⁾ となるため、“鉄の腐食が殆ど起こらず”、従って内容物中へ鉄が溶け込んで品質の劣化を防止している。これが缶詰が貯蔵に耐える原因の一つである。

然るに微量の金属によっても、そのセルフライフを左右する飲料を缶詰とする場合には、一般の缶詰で説明した鉄の腐食が殆ど起こらないといった ppm 単位の僅かな金属の量を重視する必要が

あり、金属面の露出を絶無にする目的で、防食塗装を施した為、Anode となるべきスズ面が断たれるので、若しピンホール的な鉄面が存在すると、直接、缶の基礎材の鉄材を腐食し、内容飲料中に鉄イオンが溶出し、場合によっては、穿孔缶となることもある。

従ってこのような飲料群、即ち炭酸飲料、ビール、清酒その他ソフトドリンク類を缶詰とする場合、その製品中の鉄量を測定することは重要な意義があり、製品のセルフライフを決定する代表的な手段となる。

缶詰飲料中の鉄を測定しようとする場合、その含量は、いずれも 0.1~10ppm 程度が測定目標であり、従来よりオルトフェナンスロリン試薬を用いる比色定量法²⁾が実施されて来たが、飲料中に含まれている各種の有色物質、糖、或はクラウダーが含まれている場合、これらの共存下で微量の鉄を測定しようとするれば、何らかの方法で比色分析を妨害する物質を除去する必要がある。この前処理として、電気炉を用いる乾式灰化処理或は、分解フラスコを用いての酸分解処理を実施して来たが、操作に長時間を要し、併も、乾式灰化分解法では、融点や分解温度の低い灰分は揮散する心配があり、酸分解法では分解試薬の純度が微量成分の定量用には不十分である場合が多く、試薬のみによるブランク値が増大するため、試料の測定と同程度の試薬ブランク値の測定を実施する必要がある。なお、試料の処理後に分解試薬の存在が目的物の定量の際に妨害となる場合が多く、操作に熟練を要す。

これらの理由により、缶詰飲料中の微量の鉄の迅速分析を目標に、原子吸光分析機を用い、飲料を直接、炎中に噴霧することにより、前処を省略した場合の鉄量を測定するに必要な基礎実験を実施してみた。又、原子吸光分析機を用いての鉄の測定については、植物中の鉄³⁾、海水中の鉄⁴⁾、水の中の鉄⁵⁾、血清中の鉄^{6) 7)}、石灰灰中の鉄⁸⁾、潤滑油中の鉄⁹⁾等、既に種々の試料につき原子吸光分析法で実施されており、その優れた選択性と、高い検出性の為に数多く利用されている^{11) 12)}。特にその優れた選択性を利用して、鉄鋼試料を酸で溶解しただけの簡単な前処理だけで、直ちに原子吸光分析法を実施する試みもある。吾々も、液体類飲料のようなその内容組成の明らかで、然も粘度がほぼ一定した試料中の鉄の測定は、極力前処理を簡単にすることにより、所要時間の短縮を目的として、飲料中に含まれている各種の酸味料、甘味料等の存在下でも、直接、鉄量の測定に必要な基礎実験を試みた。

2 装置及び試薬類

2.1 装 置

- Perkin-Elmer 製 Model 303型及び同
- " " Null Recorder Readout Accessory
- " " Three-slot Baling Burner

2.2 試 薬

試薬は全て特級品を用い、稀釈は蒸留水で行った。

- 0.1~2M-HCl
- 0.1~2M-H₂SO₄
- 0.1~2M-H₃PO₄
- 0.1~2M-Citric-acid
- 0.1~2M-Tartaric-acid
- 0.1~2M-Maleic-acid
- 10~200 ppm-Ascorbic-acid (食添規格)
- 5~15%-蔗糖 (グラニュー糖)
- 1~20%-アルコール
- 0.1~1.0%-蔗糖脂肪酸エステル水溶液
- 50~250 ppm-Sn⁺⁺ solution
- 10~100 ppm-Al⁺⁺⁺ solution
- Acetate Buffer (pH 4.0)
- Standard iron solution [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O]
- 1%-HCl-Hydroxylamine
- 0.3%-O-phenanthroline

3 実験およびその結果

3.1 測定条件

Wave length : 2483Å

Lamp : Fe-Hollow cathode lamp

Slit width : 3 (0.3mm)

Fuel (C₂H₂) : 9.0 (6 l/min)

Air : 9.0 (24 l/min)

3.2 試料の調製

硫酸第1鉄アンモニウム (モール塩) 7.024 g を水に溶解し、濃塩酸 5 ml を加えた後、水を加えて 1,000 ml とする。

本液は Fe の 1,000 ppm 水溶液である。この溶液を以下に述べる色々の溶液で以って希釈して実験に使用した。

3.3 塩酸の影響

濃度を異にした塩酸中に Fe 5 ppm を溶解せしめて、塩酸の濃度と Fe の検出値の関係を検討した結果を Table 1 に示したが、塩酸の濃度を高めても検出値の増大は望めず、反って僅かであるが減少傾向が認められ、試薬毎に異なる微量の不純物としての Fe の汚染の危険性を増加するのみで、塩酸の濃度を高めることは、好ましい方法ではない。

Table. 1

	Lamp	Iron
	Wavelength (Å)	2483.3
Fe	5 ppm in Water	86.0mm
2	M-HCl	6.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	78.5mm
1	M-HCl	2.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	85.0mm
0.5	M-HCl	1.5mm
Fe	5 ppm in Acidsoln.	85.0mm
0.2	M-HCl	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	86.0mm
0.1	M-HCl	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	87.0mm

Table. 2

	Lamp	Iron
	Wavelength (Å)	2483.3
Fe	5 ppm in Water	85.5mm
2	M-H ₂ SO ₄	2.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	79.0mm
1	M-H ₂ SO ₄	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	80.5mm
0.5	M-H ₂ SO ₄	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	83.0mm
0.2	M-H ₂ SO ₄	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	84.0mm
0.1	M-H ₂ SO ₄	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	83.0mm

3.4 硫酸の影響

飲料試料の前処理後、硫酸酸性の状態にて測定した場合の影響を知る為、Fe 5 ppm を含む、異なる硫酸の濃度との関係を検討した結果を Table 2 に示したが、D.J. David らの実験と同様に¹⁰⁾ 検出値の低下をみた。

3.5 りん酸の影響

りん酸は、その独特の味を生かして飲料の酸味料として使用されるので、りん酸の存在下における Fe の測定を実施してみた。

即ち Fe 5 ppm を含む、異なるりん酸の濃度との関係を検討した結果が Table 3 であり、表中の 2 M-H₃PO₄、及び 1 M-H₃PO₄ の検出値の高いのは使用した試薬りん酸自身に Fe が微量含ま

Table. 3

	Lamp	Iron
	Wavelength (Å)	2483.3
Fe	5 ppm in Water	85.0mm
2	M-H ₃ PO ₄	6.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	83.0mm
1	M-H ₃ PO ₄	3.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	83.0mm
0.5	M-H ₃ PO ₄	2.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	76.0mm
0.2	M-H ₃ PO ₄	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	75.5mm
0.1	M-H ₃ PO ₄	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	77.0mm

Table. 4

	Lamp	Iron
	Wavelength (Å)	2483.3
Fe	5 ppm in Water	85.0mm
2	M-Citric-acid	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	76.5mm
1	M-Citric-acid	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	77.5mm
0.5	M-Citric-acid	0.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	83.0mm
0.2	M-Citric-acid	0.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	83.0mm
0.1	M-Citric-acid	0.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	83.0mm

れていた結果であり、その数値を換算すると、いずれの区も、明らかに検出値の低下を示している。

3.6 クエン酸の影響

クエン酸は、果実飲料自体の酸味成分であると共に、酸味調整材としてもよく使用される酸であり、その濃度も0.2~0.6%含まれている場合が多いので、前文同様、Fe 5 ppm を含む異なるクエン酸の濃度と Fe の検出値との関係を検討した。その結果が Table 4 である。クエン酸の濃度が高くなれば検出値の低下を示すので注意を要するが、通常の飲料中に含まれているクエン酸濃度程度では、Fe 検出値に殆ど影響をあたえていない。

3.7 酒石酸の影響

酒石酸も、果実飲料自体の酸味成分であるが、飲料中に含まれる濃度はクエン酸より少なく、0.1~0.3% 程度の場合が多い。従って前文と同様、Fe 5 ppm を含む異なる酒石酸濃度と Fe の検出値の関係を検討した。その結果が Table 5 である。酒石酸濃度が高くなれば、検出値の低下が認められるので注意を要するが、通常の飲料中に含まれている程度の酒石酸濃度では、Fe の検出値に殆ど影響を与えていない。

Table. 5

Lamp		Iron
Wavelength (Å)		2483.3
Fe	5 ppm in Water	92.0mm
2	M-Tartaric acid	6.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	88.5mm
1	M-Tartaric acid	3.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	91.0mm
0.5	M-Tartaric acid	3.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	92.5mm
0.2	M-Tartaric acid	6.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	92.5mm
0.1	M-Tartaric acid	2.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	93.0mm

Table. 6

Lamp		Iron
Wavelength (Å)		2483.3
Fe	5 ppm in Water	93.0mm
2	M-Maleic acid	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	92.0mm
1	M-Maleic acid	0.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	93.0mm
0.5	M-Maleic acid	0.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	93.5mm
0.2	M-Maleic acid	1.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	93.0mm
0.1	M-Maleic acid	0.5mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	92.0mm

3.8 マレイン酸の影響

マレイン酸は、アップル或はチェリータイプの飲料の酸味料として、クエン酸と併用して使用されることもあるが、その使用濃度は0.1%以下の低濃度であり、Table 6 に示した如く、Fe の検出値には殆ど影響を与えていない。

3.9 アスコルビン酸の影響

アスコルビン酸は、果実自体にも含まれているが、飲料缶詰の品質改良或はビタミン強化その他の目的で添加される酸であり Table 7 に示したが、Fe の検出値に殆ど影響を与えていない。

Table 7

Lamp		Iron
Wavelength (Å)		2483.3
Fe	5 ppm in Water	93.0mm
Ascorbic acid	200 ppm	0.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	93.0mm
Ascorbic acid	100 ppm	0.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	92.0mm
Ascorbic acid	50 ppm	0.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	92.5mm
Ascorbic acid	20 ppm	0.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	93.0mm
Ascorbic acid	10 ppm	0.0mm
Fe	5 ppm in Acid soln.	92.5mm

Table 8

Lamp		Iron
Wavelength (Å)		2483.3
Fe	5 ppm	89.0mm
Sugar	15% soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Syrup	77.0mm
Sugar	13% soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Syrup	79.0mm
Sugar	10% soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Syrup	82.0mm
Sugar	8% soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Syrup	82.0mm
Sugar	5% soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Syrup	83.0mm

3.10 蔗糖の影響

蔗糖は、飲料の甘味料として、各種の濃度で使用されているのが、Table 8 に示したように、5、8、10、13、15%の蔗糖の水溶液中に、Fe 5 ppm 溶解せしめて、蔗糖の濃度と、Fe の検出値の関係の検量線を求める実験を行ったが、この程度の蔗糖の濃度範囲では、Fe の検出値に殆ど影響を与えていない。

3.11 蔗糖脂肪酸エステルの影響

蔗糖脂肪酸エステルはその非イオン性、界面活性効果を利用して、油性香辛料を飲料中に分散せしめる為に添加される場合があるので、HLB. 5~9 の蔗糖脂肪酸エステルの 0.1、0.5、1%の水溶液中に、Fe を 5 ppm 溶解せしめて、その濃度と Fe の検出値の関係を検討したが、その含有

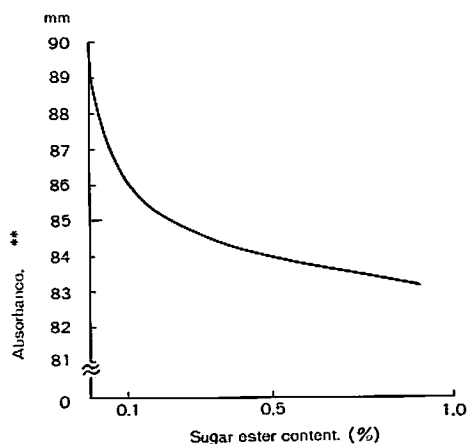


Fig. 1 Relationship between Iron absorbance and Sugar ester solution.

** (Scale divisions of Readout accessory)

Table 9

Lamp		Iron
Wavelength (Å)		2483.3
Fe	5 ppm	89.0mm
Alcohol	20 vol. % soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Alcohol soln.	95.0mm
Alcohol	10 vol. % soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Alcohol soln.	94.0mm
Alcohol	1 vol. % soln.	0.0mm
Fe	5 ppm in Alcohol soln.	89.0mm

濃度が多くなると、Fe. の検出値を低下せしめる。

3.12 アルコールの影響

液体類缶詰飲料中には、アルコール分の含まれている飲料もある。従って、これらの飲料中のFe. を原子吸光分析法で直接、分析を実施することもあるので、アルコールの影響を検討した。

即ち、Table. 9 に示したように、濃度を異にした、アルコール水溶液中に Fe. を 5 ppm. 溶解せしめて、アルコールの濃度と Fe. の検出値の関係を検討した結果、Fe. の検出値は増大している。

従って、アルコール含有飲料中の Fe. を原子吸光分析法で、直接、測定を実施する場合は、Fe. の標準液のアリコート、試料と同濃度のアルコール水溶液として、検量線を作成する必要がある。又此効果は、Fe. の検出感度を増加せしめる目的にも利用出来ると思われる。

3.13 スズイオンの影響

ビール、清酒、炭酸飲料其他のように内容物が、金属と接することを極度に嫌う飲料類の缶詰は、きびしい防食塗装が施こされてあるにもかかわらず、その内容物中には缶材より溶出したと考えられるスズイオンが微量ではあるが検知されることがある。従ってスズイオンの共存下では、Fe の測定にどのような影響を与えるかを検討した。その結果を Table 10 に示したが、一般の缶詰飲料に含まれている程度のスズイオンの濃度程度では殆ど影響を与えていない。

Table. 10

	Lamp Wavelength (Å)	Iron 2483.3	
Fe	5 ppm in Water	93.0mm	
Sn	250 ppm in Water	1.5mm	
Fe	5 ppm in Sn soln.	93.0mm	
Sn	200 ppm in Water	2.0mm	
Fe	5 ppm in Sn soln.	93.0mm	
Sn	150 ppm in Water	2.0mm	
Fe	5 ppm in Sn soln.	93.0mm	
Sn	100 ppm in Water	3.5mm	
Fe	5 ppm in Sn soln.	93.0mm	
Sn	50 ppm in Water	2.5mm	
Fe	5 ppm in Sn soln.	94.0mm	

Table. 11

	Lamp Wavelength (Å)	Iron 2483.3	
Fe	5 ppm in Water	93.0mm	
Al	100 ppm in Water	0.0mm	
Fe	5 ppm in Al soln.	93.0mm	
Al	50 ppm in Water	0.0mm	
Fe	5 ppm in Al soln.	93.0mm	
Al	30 ppm in Water	0.0mm	
Fe	5 ppm in Al soln.	93.0mm	
Al	20 ppm in Water	0.0mm	
Fe	5 ppm in Al soln.	93.0mm	
Al	10 ppm in Water	0.0mm	
Fe	5 ppm in Al soln.	93.0mm	

3.14 アルミニウムイオンの影響

飲料の製造工程貯蔵容器其他の原因で試料飲料中にアルミニウムイオンが混在した場合、Fe の測定にどのような影響を与えるかを検討した。その結果を Table 11 に示したが、アルミニウムイオンの共存量が 100 ppm 程度でも殆ど Fe の検出に影響を与えていない。

4 検量線について

4.1 標準鉄溶液の検量線

鉄の分析線としては、2483Å, 3720Å 其他数種あるが、2483Å について得た検量線を Fig 2 に示したが 0~10 ppm の範囲で Lambert-Beer の法則に従い、特に低濃度においてはきわめて良好な直線性を示した。

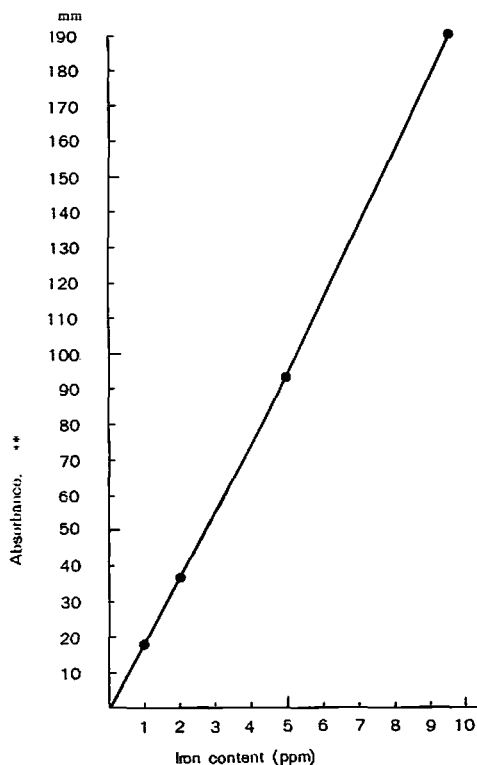


Fig. 2 Calibration curve for Iron.
** (scale divisions of Readout accessory)

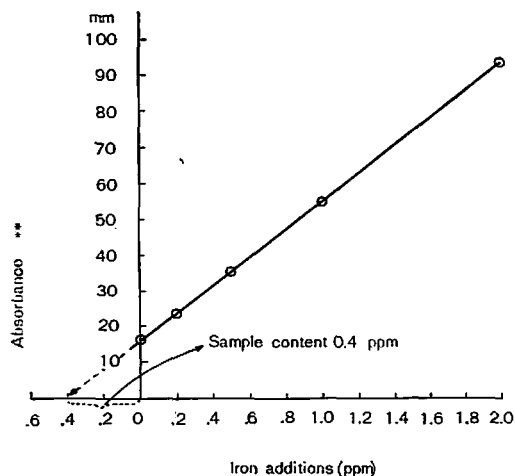


Fig. 3 Typical working curve for the method of additions. Sample ; Carbonated beverage.
** (Scale divisions of Readout accessory)

4.2 飲料に既知濃度の鉄イオンを添加した場合 (Recovery test)

分析試料中に既知濃度の測定目的物を添加し、これを処理し検討する所謂 Recovery test と同様に、本報では、分析試料中の共存物質の干渉を補償する方法として、Fig. 3 に示したように Standard addition method を実施してみた。

5 異なる分析法の測定値の比較

コーラ飲料のような濃褐色の試料や、グレープタイプ飲料のように紫色の色調を有する飲料中の Fe の測定を比色法で実施するには、何らかの前処理を行う必要がある。

Table. 12

Fe detect in each samples (ppm)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D-AA method	.89	.89	.89	1.00	1.02	1.10	1.16	1.20	1.20	1.20
Ash-OP method	.77	.82	.87	.86	.75	.97	1.01	.87	.95	1.01

$$\frac{\text{D-AA}}{\text{Ash-OP}} = 1.19$$

従って試料の前処理として灰化法（550°C 以下）を実施した後常法²⁾に従ってオルトフェナンスロリン試薬により鉄を発色せしめて（Ash-OP 法と略す）測定する方法と、飲料試料を分解することなく、直接原子吸光分析を実施する方法（D-AA 法と略す）による Fe の測定結果を比較すれば Table 12 となる。即ち、飲料試料を前処理することなく、直接原子吸光分析を実施すれば、灰 Ash-OP 法に比べ高い検出値を示し、その比は1.19倍であった。

6 結 語

液体類飲料の缶詰中の溶存鉄量を、灰化或は、酸分解処理を行わずに直接、原子吸光分析法で測定する場合の、共存物質が鉄の検出値に対する干渉を調査して、次の結論を得た。

即ち、分析線 2483A を用い、Fuel として C_2H_2 を、Oxidizer として Air を使用し、燃焼バーナーに、Three-slot boiling burner を採用することにより、試料中の鉄の直接測定は可能であり、一般の飲料程度の成分含量の共存物質は、測定値に殆ど影響を与えない。

但し、その成分含量が特に多い場合は検出度は低下する。特に試料を原子吸光分光機の炎中に導入噴霧系に於て、粘度、粒度を変化せしめる場合は検出感度も変化する為、注意する必要がある、この場合は、Standard addition method (Fig. 3) を実施して、共存物質の干渉を補償しなければならぬ。

なお、試料中にアルコールが含まれている場合は、標準鉄水溶液のアリコートを、試料中のアルコール含量に合せた水溶液で検量線を作成すれば良い。

いづれにしても、液体類飲料中の鉄の測定は、原子吸光分析法を実施することにより、試料を、灰化、酸分解等の前処理をすることなく、直接測定が可能である。

参 考 文 献

- 1) E.F. Kohman and N.H. Samborn.; Ind. Eng. Chem., 20, 76 (1928)
- 2) E.B. Sandell.; Colorimetric Methodes of Analysis. 3rd. Ed., ,314 (1954)
- 3) J.E. Allan; Spectrochim. Acta, 15, 800 (1959)
- 4) Timothy Joyner, John S. Finley; A.A. Newsletter vol. 5, 4 (1966)

- 5) L.R.P. Butler; S. African Ind. Chemist, 17 (7), 152 (1964)
- 6) 高原喜八郎; Japan Analyst vol. 14, 181 (1965)
- 7) Sabina Sprague, Walter Slavin; A.A. Newsletter vol. 4, 228 (1965)
- 8) E.L. Obermiller, R.W. Freedman; Fuel. 44, 199 (1965)
- 9) Sabins Sprague, Walter Slavin; A.A. Newsletter vol. 4, 367 (1965)
- 10) D.J. David; Analyst vol. 83, 655 (1958)
- 11) 武内次夫, 鈴木正己; 原子吸光分析法, 南江堂 (1964)
- 12) 鈴木正己, 武内次夫; 化学の領域. vol. 20, 102 (1966)