

原子吸光分析機による罐詰飲料中の金属の迅速定量—II

アルミニウムについて

小田久三, 小林みどり

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

Aluminum

KYUZO ODA and MIDORI KOBAYASHI

The atomic absorption spectrophotometric method was adopted for the analysis of aluminum 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 nitrous oxide burner head.

A.A. can be used for the direct determination of aluminum in beverages without pretreatment of the sample preparations.

No interferences with the accuracy of aluminum 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

液体類飲料を缶詰とする場合、その飲料がコーラ、サイダー或はビールのように内容物中に炭酸ガスを溶解せしめてある飲料は、その炭酸ガスにより生ずる内圧に耐えることが容器を要求されて来る。従って一般食品の缶詰より強度（耐圧性）の高いブリキを用いなければならないが、その反面、嗜好食品に属する飲料缶詰は、何時でも、何処でも、簡単に開缶出来なければ、その目的を達し得ない。これらの一見相反する問題を解決し得たのが、アルミニウム蓋に缶切り（pull tab＝タブと云う）の付けられた缶である。このように近時、缶詰容器は、全面（胴・底・蓋を意味する）ブリキで構成したものと、その一部（蓋の部分）にアルミニウム材を組合せた容器があり、特に液体飲料の缶詰の場合は、後者のアルミニウム材を組合せた容器の使用がいちじるしく増加しつつある。

然し、このアルミニウム材は、酸及び食塩を含む飲料に対して、耐食性の点で必ずしも満足な材料ではないので、これを缶詰容器とする場合には、その弱点の腐食性を保護するために防食塗装が必要となって来る。このような新しい組合せの容器を開発するに当り、吾々は実際にその飲料について缶詰を造り、その飲料に対する耐食性を知る為、内容飲料中に溶出してくるアルミニウムの量を簡単な方法で、測定する必要が生じて来た。

一般に、食品に含まれている金属類を分析する場合、試料中の有機物を分解除去するいわゆる前処理行程は、実験の第一段階であり、最も注意しなければならない行程であり、又熟練を要する行程であって、操作によっては、試料を汚染せしめたり、或は目的物を遺散せしめる等、問題の多い行程である。この前処理法を大別すれば、乾式灰化法と湿式分解法であるが両者共にそれぞれ長所短所があり、その組合せを実施することもある。その他、酸素ポンプ法 (oxygen-bomb) 及びラジオ周波電磁場 (Radio-frequency electromagnetic field) を用いて酸素気流中で有機物を分解する方法等が開発されている。

即ち、温度条件、分解の完結、不溶性塩の生成及び、汚染、飛散等に注意を払う必要がある。

次にアルミニウムの定量法としては、比色分析法が多く用いられ、アルミノン試薬を用いる方法¹⁾、ピロカテコール・バイオレットを用いる方法²⁾、スチルパゾを用いる方法³⁾、エリオクロム・シアンンRと塩化セチルトリメチルアンモニウムを用いる方法⁴⁾等、次々と紹介されているが、先づ第一に比色分析法である為、有機物を除去する行程が必要であり、次に試料中に共存する他の金属イオンの妨害を考慮する必要がある、その為に水銀陰極電解法を併用⁵⁾しての実験もあり、常に煩雑な操作を必要としている。従って分析の工程が長くなり、今まで、食品中のアルミニウムの迅速な定量は実施出来なかった。

本報では、液体類飲料に関して、試料の導入量 (内径 0.4 mm のチューブを使用) に差支えのない限り、この煩雑な前処理を全て省略して、原子吸光分析機の炎中に直接、試料を導入し、噴霧する実験を行い、アルミニウム分析法としての実用性を検討した。

原子吸光分析法は、1955年オーストラリアの walch らによって紹介されてまだその日が浅いにもかかわらず、多数の実験結果が報告されつつあるが、アルミニウムについては、炎中で耐火性の化合物を生成するため、遊離原子になりにくいので定量が困難な元素と云われており⁶⁾、アルミニウムの測定については、原子吸光分析機による食品の分析は殆ど実施されていなかった。

吾々はこのアルミニウムの耐火性の化合物の生成問題を避ける為に、助燃ガスとして N_2O ガスを使用し、Nitrous-Oxide 用の Burner head (特別附属品) を使用することにより、この問題を解決し、又、原子吸光分析法の優れた選択性と相俟って、他の共存イオンの妨害もなく、分析に要する時間が極度に短縮することが出来た。

2 装置および試薬類

2.1 装置

Perkin-Elmer 製 model 303 及び

同 Null Recorder Readout Accessory

同 Nitrous-Oxide 用 Burner head

2.2 試薬

試薬は全て特級品を用い、その稀釈は蒸留水で行った。

- 0.1~2.0 M-HCl
- 0.1~2.0 M-H₂SO₄
- 0.1~2.0 M-H₃PO₄
- 0.1~2.0 M-Citric-acid
- 0.1~2.0 M-Tartaric-acid
- 0.1~2.0 M-maleic-acid
- 10~200 ppm. Ascorbic-acid (食添規格)
- 5~15 % 砂糖
- 50~250 ppm. Sn⁺⁺ solution
- 1~50 ppm. Fe⁺⁺ solution
- 0.1~1.0 % ショ糖脂肪酸エステル
- Standard Aluminum solution

硫酸アルミニウムカリウム $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O = 948.81, 17.5901g$ を 5%硫酸に溶解後、蒸留水を加えて 1 L とする。本液はアルミニウムの 1,000 ppm 溶液である。これを使用時、それぞれの溶液に希釈して、アリコートを作成した。

3 実験およびその結果

3.1 条件

Wavelength : 3093Å
 Lamp : Aluminum Hollow cathode lamp
 Slit : 3 (0.3mm)
 Fuel (C₂H₂) : 6 (6.6 l/min)
 Oxidizer (N₂O) : 8 (17 l/min)

3.2 塩酸の影響

濃度を異にした塩酸中に、アルミニウムを 5 ppm. 溶解せしめて、塩酸の濃度とアルミニウムの検出値の関係を検討したが、Table. 1 に示したように殆ど影響を与えていない。

なお測定値は Null Recorder Readout Accessary を付けてあるため、記録紙に溶媒のみの基準線よりのペンの移動距離 mm 単位で表わしてある (以下省略)

3.3 硫酸の影響

濃度を異にした硫酸中に、アルミニウムを 5 ppm. 溶解せしめて、硫酸の濃度とアルミニウムの検出値の関係を検討した。硫酸の場合、高濃度 (10%以上) では吸光度が減少すると云われており⁷⁾、吾々の実施した濃度範囲でも、2M-硫酸では、明らかに検出値の減少が認められるが、Table. 2 に示したように 0.5-M 以下の試料では、殆ど影響が現われていないと云える。

Table. 1

	Lamp	Aluminum	
	Wavelength	3093Å	
Al	5 ppm	in Water	11.0mm
2	M-HCl		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.0mm
1	M-HCl		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.0mm
0.5	M-HCl		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.0mm
0.2	M-HCl		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.0mm
0.1	M-HCl		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.0mm

Table. 2

	Lamp	Aluminum	
	Wavelength	3093Å	
Al	5 ppm	in Water	10.5mm
2	M-H ₂ SO ₄		2.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	7.5mm
1	M-H ₂ SO ₄		1.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	10.0mm
0.5	M-H ₂ SO ₄		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.5mm
0.2	M-H ₂ SO ₄		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.5mm
0.1	M-H ₂ SO ₄		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.5mm

3.4 りん酸の影響

使用した特級試薬自身に、既にアルミニウムの検出が認められ、試薬の純度が問題となる。しかしりん酸の濃度を 0.5-M 以下にした場合、その濃度の減少と検出値は比例しておらず、この 0.5 mm 程度のペンの振れは、検出値と云うよりむしろノイズと考えるべきであり、実際に飲料中に含まれるかも知れない、りん酸の濃度は、0.01M 以下と考えられるので、測定には直接影響は与えないと思われるが、濃度が高くなれば問題の多い物質である。

3.5 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、酸味調整剤としてよく使用される酸であり

Table. 3

	Lamp	Aluminum	
	Wavelength	3093Å	
Al	5 ppm	in Water	10.0mm
2	M-H ₃ PO ₄		2.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	10.5mm
1	M-H ₃ PO ₄		2.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	12.0mm
0.5	M-H ₃ PO ₄		0.5mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	12.0mm
0.2	M-H ₃ PO ₄		0.5mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	12.0mm
0.1	M-H ₃ PO ₄		0.5mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.5mm

Table. 4

	Lamp	Aluminum	
	Wavelength	3093Å	
Al	5 ppm	in Water	9.5mm
6	M-Citric acid		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	7.0mm
1	M-Citric acid		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	10.5mm
0.5	M-Citric acid		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.0mm
0.2	M-Citric acid		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.5mm
0.1	M-Citric acid		0.0mm
Al	5 ppm	in Acid soln.	11.0mm

一般に飲料中に含まれている濃度も0.2~0.6%程度のもが多い。クエン酸についても、濃度を異にしたクエン酸溶液中に、アルミニウムを5 ppm. 溶解せしめて、クエン酸の濃度とアルミニウムの検出値の関係を検討した。

その結果、クエン酸の濃度が高い場合には、アルミニウムの検出値は低下するが、通常の飲料中に含まれていると考えられる上記程度の低い濃度のクエン酸では、検出値に殆ど影響を与えていない。

3.6 酒石酸の影響

酒石酸も、クエン酸と同様、果実飲料自体の酸味成分であるが、一般に飲料中に含まれている濃度は、クエン酸よりやや少く、0.1~0.3%程度の場合が多い。従って前文と同様、濃度を異にした酒石酸溶液中に、アルミニウムを5 ppm. 溶解せしめて、酒石酸の濃度とアルミニウムの検出値の関係を検討したが、クエン酸と同様に、酒石酸の濃度が高い場合には検出値の低下を示すが、通常の飲料中に含まれると考えられる上記程度の低濃度の場合は、検出値に殆ど影響を与えていない。

Table. 5

	Lamp Wavelength	Aluminum 3093Å	
Al	5 ppm in Water		10.0mm
4	M-Tartaric acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		8.0mm
1	M-Tartaric acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		12.0mm
0.5	M-Tartaric acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		12.0mm
0.2	M-Tartaric acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		12.0mm
0.1	M-Tartaric acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		11.5mm

Table. 6

	Lamp Wavelength	Aluminum 3093Å	
Al	5 ppm in Water		10.5mm
2	M-Maleic acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		11.0mm
1	M-Maleic acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		11.5mm
0.5	M-Maleic acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		12.0mm
0.2	M-Maleic acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		11.5mm
0.1	M-Maleic acid		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		11.0mm

3.7 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%以下の淡い濃度であり、Table 6の結果でも、Alの検出値に殆ど影響を与えていない。

3.8 アスコルビン酸の影響

アスコルビン酸に、果実自体にも含まれているが、飲料缶詰の品質改良、酸化防止、或は保健飲料等の目的でよく添加される酸である。

濃度を異にしたアスコルビン酸の水溶液中に、アルミニウムを5 ppm. 溶解せしめて、アスコルビン酸の濃度とアルミニウムの検出値の関係を検討したが、Table. 6に示したように殆ど影響を与えていない。

Table. 7

Lamp		Aluminum	
Wavelength		3093Å	
Al	5 ppm in Water		10.5mm
Ascorbic acid	200 ppm		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		10.0mm
Ascorbic acid	100 ppm		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		10.0mm
Ascorbic acid	50 ppm		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		10.0mm
Ascorbic acid	20 ppm		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		10.0mm
Ascorbic acid	10 ppm		0.0mm
Al	5 ppm in Acid soln.		10.0mm

Table. 8

Lamp		Aluminum	
Wavelength		3093Å	
Al	5 ppm in Water		10.0mm
Sugar	15%		0.0mm
Al	5 ppm in Syrup		10.5mm
Sugar	13%		0.0mm
Al	5 ppm in Syrup		11.0mm
Sugar	10%		0.0mm
Al	5 ppm in Syrup		10.5mm
Sugar	8%		0.0mm
Al	5 ppm in Syrup		11.0mm
Sugar	5%		0.0mm
Al	5 ppm in Syrup		11.0mm

3.9 蔗糖の影響

蔗糖に、特に炭酸飲料の甘味料として、各種の濃度で使用されているので、Table.8に示したように5、8、10、13、15%の蔗糖の水溶液中に、アルミニウムを5ppm.溶解せしめて、蔗糖の濃度とアルミニウム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、アルミニウムの検出値に殆ど影響を与えなかった。

3.10 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、アルミニウムを5ppm.溶解せしめて、その濃度とアルミニウムの検出値の関係を検討したが0.1%の低濃度域では、影響を与えないが、その含有濃度が多くなると、Table.9に示したようにアルミニウムの検出値を低下せしめる。

3.11 アルコールの影響

Table. 9

Lamp		Aluminum	
Wavelength		3093Å	
Al	5 ppm in Water		9.0mm
Sugar ester	1% soln.		0.0mm
Al	5 ppm in sugar ester soln.		7.0mm
Sugar ester	0.5% soln.		0.0mm
Al	5 ppm in sugar ester soln.		7.0mm
Sugar ester	0.1% soln.		0.0mm
Al	5 ppm in sugar ester soln.		9.0mm

Table. 10

Lamp		Aluminum	
Wavelength		3093Å	
Al	5 ppm in water		9.0mm
Alcohol	20 vol.% soln.		0.0mm
Al	5 ppm in Alcohol soln.		12.0mm
Alcohol	10 vol.% soln.		0.0mm
Al	5 ppm in Alcohol soln.		12.0mm
Alcohol	1 vol.% soln.		0.0mm
Al	5 ppm in Alcohol soln.		10.0mm

液体類缶詰飲料中には、ビールのようにアルコール分の含まれている飲料もある。従って、これらの飲料中のアルミニウム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. 10 に示したように、濃度を異にした、アルコール水溶液中に、アルミニウムを 5 ppm. 溶解せしめて、アルコールの濃度とアルミニウムの検出値の関係を検討した結果、アルミニウム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アルミニウムを原子吸光分析法で、直接測定を実施する場合はアルミニウム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、アルミニウムの検出感度を増加せしめる目的にも利用し得る。

3.12 スズイオンの影響

本報で取扱っている、液体類飲料は、金属と直接、接することを極度に避けなければならない飲料群のため、この容器には、きびしい防食塗装が施されてあるが、缶材より溶出したと考えられるスズイオンが、僅かに（1~2 ppm 程度）検知されることがある。又、別に調合原飲料中にスズイオンが含まれている場合もあるので、スズイオンの共存下では、アルミニウムの検出にどのような影響を与えるかを検討した結果を Table. 11 に示したが、僅かに検出値の増加が認められるが、炭酸飲料或は、ビール等の缶詰中に時たま認められる程度の僅かなスズイオンでは殆ど影響を与えない。

Table. 11

	Lamp	Aluminum	
	Wavelength	3093Å	
Al	5 ppm	in Water	10.0mm
Sn	250 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Sn soln.	11.0mm
Sn	200 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Sn soln.	10.5mm
Sn	150 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Sn soln.	10.5mm
Sn	100 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Sn soln.	10.5mm
Sn	50 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Sn soln.	10.0mm

Table. 12

	Lamp	Aluminum	
	Wavelength	3093Å	
Al	5 ppm	in Water	9.5mm
Fe	100 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Fe soln.	10.0mm
Fe	50 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Fe soln.	10.0mm
Fe	25 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Fe soln.	10.0mm
Fe	10 ppm	in Water	0.0mm
Al	5 ppm	in Fe soln.	9.5mm

3.13 鉄イオンの影響

液体類飲料の製造工程、貯蔵タンク、及び原料自身に含まれるかも知れない鉄イオンが供試料中に混在しているものを、直接原子吸光分析法で、アルミニウムの測定を実施した場合、どのように影響を与えるかを検討した結果を Table. 12 に示したが、アルミニウムの検出値に殆ど影響を与えない。

4 検量線

4-1 標準アルミニウム水溶液の検量線

アルミニウムの分析線としては、3093Å, 3962Å 其他数種存在するが、3093Å について、3-1の実験条件で測定して得た数値で検量線を求めると、Fig. 1 となり、0.2~20ppm の範囲で、Lambert-Beer の法則に従う良好な直線性を示す。

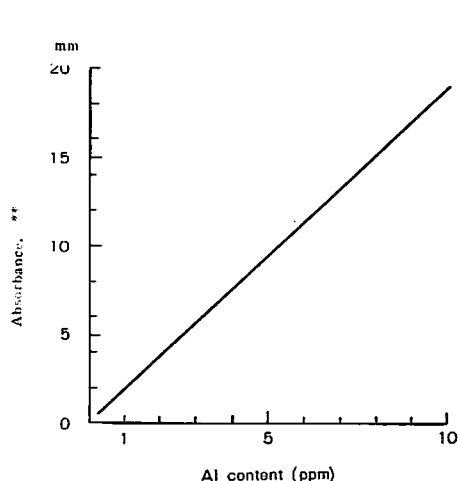


Fig. 1 Calibration curve for Aluminum.
** (Scale divisions of Readout accessory)

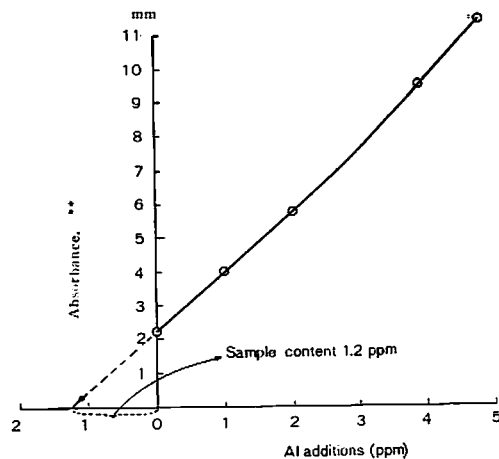


Fig. 2 Typical working curve for the method of additions.
Sample; Aluminum End Cans for Grape-type carbonated beverage.
** (Scale divisions of Readout accessory)

4.2 飲料に既知濃度のアルミニウムイオンを添加した場合 (Recovery test)

試料飲料中に含まれている分析目標のアルミニウムの物理的・化学的性質が未知の状態にもかかわらず、これに無機の調整したアルミニウムイオンを添加し、その回収率を検討する所謂、Recovery test は食品のような複雑な試料に対しては、必ずしも当を得た方法とは考えないが、原子吸光分析法に於ては、分析試料中の共存物質の干渉を補償する目的を実施した。

試料：グレープタイプ炭酸飲料の缶詰を試料とし、これをビーカーに移し、炭酸ガスを除いた後標準アルミニウム水溶液をこの飲料試料で希釈してアルミニウムの添加量を 0, 1, 2, 4, 5 ppm とし、測定条件は 3.1 で実施した結果を Fig. 2 に示した。

5 結 語

液体類飲料の缶詰中のアルミニウムの含有量を、灰化或は酸分解処理を行わずに直接、原子吸光分析機を用いて測定する場合の、共存物質がアルミニウムの検出値に対する影響を調査し、次の結論を得た。

即ち、分析線 3093\AA を用い、Fuel として C_2H_2 を、Oxidizer として N_2O を使用することにより、試料中のアルミニウムの直接測定は可能であり、次に示した飲料中に含まれている物質は、測定に殆ど影響を与えない。

- 1) りん酸； 2) クエン酸； 3) 酒石酸； 4) マレイン酸； 5) アスコルビン酸； 6) 蔗糖；
- 7) 蔗糖脂肪酸エステル； 8) スズイオン； 9) 鉄イオン

但し、その成分含量が特に多い場合（濃縮物等）は検出度は低下する。特に試料を原子吸光分析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、Standare additionmethod (Fig. 2) を実施して、共存物質の干渉を補償すれば良い。

なお、試料中にアルコールが含まれている場合は、標準アルミニウム水溶液のアリコートをし、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、液体類飲料中のアルミニウムの測定は、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省略して直接測定が可能である。

参 考 文 献

- 1) Scherrer ; J. Research Natl. Bur. Standards, 21, 105 (1938)
- 2) 田中克, 山吉勝利 ; Japan Analyst, vol. 13, 540 (1964)
- 3) 前川静弥, 加藤清敏 ; Japan Analyst, vol. 17, 70 (1968)
- 4) 四条好雄, 武内次夫 ; Japan Analyst, vol. 17, 323 (1968)
- 5) 太田一男 ; Japan Analyst, vol. 7, 162 (1958)
- 6) 武内次夫, 鈴木正巳 ; 原子吸光分析法 ; 南江堂 (1964)
- 7) J.A.F. Gidley, ; Analyst, vol. 85, 249 (1960)