

# 原子吸光分光分析法による食品中の金属の定量に関する研究—III

## 鉄の定量について

長 田 博 光・後 藤 郁 子

### The Determination of Metals in Foods by Atomic Absorption Spectrophotometry - III

#### On the determination of iron.

HIROMITSU OSADA. and IKUKO GOTO.

For the purpose of determining the iron in foods, atomic absorption spectrophotometry was applied. Iron was determined by the condition at lamp current of 15/ mA, wave length of 248.3 m $\mu$ , acetylene pressure of 0.35 Kg/cm, flow rate about 1.5 L/min, and air pressure of 1.3 Kg/cm, flow rate about 7 L/min.

The results of investigation on the influence of hydrochloric acid and coexistent elements on iron determination were explained that hydrochloric acid, tin, zinc, chromium, sodium, magnesium, copper, cadmium, cobalt, mercury and nickel interfered with the iron determination only slightly, whereas phosphate, aluminium and silicon interfered with it remarkably, but the interferences were eliminated by adding excess amount of strontium.

Iron in foods was determined with treatment that foods were burnt to ashes in an electric muffle furnace at 550°C, and after the ashes were dissolved with 10 ml. of 6 N hydrochloric acid and dried up on a water bath and dissolved with 4 ml. of 6 N hydrochloric acid and made up to 100 ml. with water and pipetted 5 ml. of the acid solution and added 5 ml. of 6 N hydrochloric acid, 2500 ppm of strontium and 5 ml. of ethyl alcohol, and made up to 100 ml. with water and determined at 248.3 m $\mu$ .

Recoveries of iron added to the sample solution were found to be satisfactory, and the values obtained by this method agreed well with those obtained by o-phenanthroline method, and the reproducibility of analytical values was also satisfactory, that is, the coefficient of variation for iron was 1.63% for skipjack and 4.23% for clam.

Contents of iron in marine products were about 1-20 mg%, and the content of that in shrimp was the smallest of all marine products examined, and contents of that in clams were remarkably high in comparison with other fishes.

食品中の鉄は従来主として O-フェナントロリン法<sup>1)</sup> により定量されているが、この方法は鉄(II)と試薬が反応して桃赤色の  $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$  という錯イオンをつくることを利用しているため鉄(III)は還元剤により鉄(II)にする必要がある。また O-フェナントロリンはキレート

剤であるので亜鉛，カドミウム，水銀，銅，ニッケル，コバルトが多量に存在すると鉄とのキレート化が妨害され発色が不完全となる。またピロリン酸，或はケイ素が多量に存在すると発色が不完全となり測定誤差を生じる。なお発色を完全にするために30分以上，或は一夜放置しなければならず，測定に長時間を必要とする。

原子吸光分光分析法は比較的共存元素の影響が少なく，短時間で測定できる。しかしこれまでに原子吸光分光分析法により鉄を定量したものは比較的少なく Allan<sup>2)</sup> が鉄標準液を用いて定量法を検討したのが始めて，その後 Densham<sup>3)</sup> らが都市ガス中の鉄の定量に，勝間<sup>4)</sup> らがポリエチレン中の鉄の定量に応用したにすぎない。

本研究は食品中の鉄を迅速に定量する目的で，その定量法について検討を行なったのでその結果を以下に報告する。

## 実験方法と結果

### 1. 装置と試薬

1.1) 装置：日立パーキンエルマ139 分光光度計および 139-0420 原子吸光附属装置を用いた。本装置のバーナーは火口長 9cm の魚尾状のもので空気，アセチレン炎を用いた。

1.2) 試薬：鉄標準液は硫酸第1鉄アンモニウム 3.512g を水に溶解し，濃塩酸 0.1 ml を加え，水で 500 ml にする。この溶液は 1 ml = 1 mg Fe である。この溶液を希釈して使用した。

ストロンチウム溶液は特級塩化ストロンチウムを蒸留水に溶解して 1 ml = 50 mg Sr の溶液を調製して使用した。

### 2. 測定条件の検討

原子吸光分光分析法は光源のランプの電流値，スリット幅，アセチレン圧，および空気圧等が分析感度および精度に大きな影響を与える<sup>5)</sup> ので，これらの測定条件の検討を行なったが，その結果次の条件で測定することに定めた。

波長 248.3 m $\mu$  電圧 200 v ランプ電流 15 mA スリット幅 0.2 mm アセチレン圧 0.35 kg/cm<sup>2</sup>，1.5 l/min 空気圧 1.4 kg/cm<sup>2</sup>，7 l/min。

### 3. 塩酸の影響

試料は乾式灰化処理を行ない，その灰分を塩酸に溶解し，塩酸溶液の状態での測定するため，鉄に吸光度におよぼす塩酸の影響を調べた。

鉄の吸光度におよぼす塩酸の影響は Fig. 1 に示した如く 6 N 塩酸 3 ml までは吸光度は増

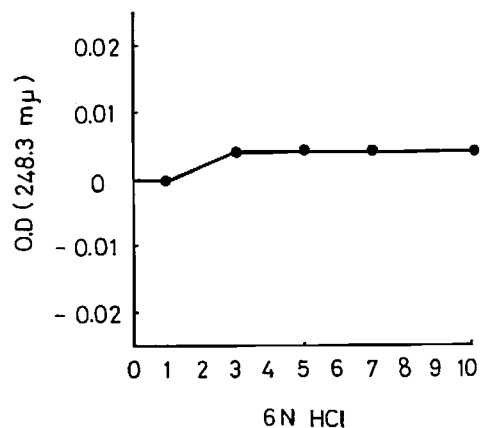


Fig. 1 Influence of hydrochloric acid on iron absorption.

加するがそれ以上では吸光度の変化がなかったので本実験では 6 N 塩酸 5 ml を用いることに定めた。

#### 4. 共存元素の影響並びに抑制剤について

原子吸光分光分析法は一般に共存元素の影響は少ないといわれているが、共存元素が目的元素と揮発しにくい化合物を生成する時や、試料液の噴霧効率を変化させる時には目的元素の定量に影響することが認められている。そこで生、或は缶詰食品中にかなり多く共存すると考えられる主な元素、並びに O-フェナントロリン法に於て妨害する元素について鉄の吸光度におよぼす影響を調べた。

またそれらの影響を抑制するために EDTA、メチルイソブチルケトン、ストロンチウムの添加による効果を調べた結果 Table 1 に示した如くストロンチウムが最も効果的であったので本実験ではストロンチウムを用いることに定めた。またその添加量が鉄の吸光度にどのように影響をおよぼすかを合せて調べた。

Table 1 Influence of silicon and effect of suppression agents on iron absorption.

Fe (ppm)	Si (ppm)	Suppression agents	0.D
10	0		0.130
10	300		0.097
10	300	25000 ppm Sr	0.128
10	300	3000 ppm EDTA	0.095
10	300	10ml Methyl iso-Buthyl Ketone	0.195

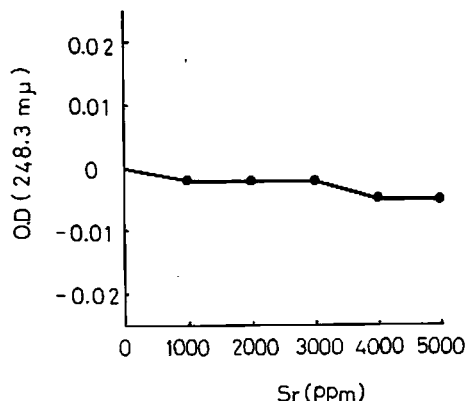


Fig. 2 Influence of strontium on iron absorption.

鉄の吸光度におよぼすストロンチウムの影響は Fig. 2 に示した如く 3000 ppm まで殆んど影響が認められなかった。また最も妨害の大きいケイ素の抑制についてストロンチウムの添加量を調べた結果 2500 ppm で十分な抑制効果が認められたので本実験では 2500 ppm 添加することに定めた。

なおストロンチウムを添加することによりノイズが非常に大きくなる。そこでこの問題を解決するために種々検討した結果 Table 2 に示した如くアルコール 5 ml 添加するとノイズが全くなり、また感度もよくなることを認めたので本実験では全てアルコール 5 ml 添加することに定めた。

#### 4.1) ケイ素、リン及びアルミニウムの影響

鉄の吸光度におよぼすケイ素、リン、アルミニウムの影響は Fig. 3 に示した如くいずれも吸光度を減少させたが、特にケイ素の影響が大ききケイ素が 200 ppm 共存すると吸光度は約 27% 減少

Table 2 Effect of ethyl alcohol on iron absorption.

Fe (ppm)	Et-OH (ml)	O.D
10	0	0.056
10	3	0.066
10	5	0.076
10	10	0.078
10	15	0.078
10	20	0.079

することを認めた。しかしストロンチウムを 2500 ppm 添加することによりいずれもその干渉を十分抑制できることを認めた。

#### 4.2) その他の共存元素の影響

生、或は缶詰食品中に多く含むと考えられる錫、亜鉛、銅、クローム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウム、並びに O-フェナントロリン法に於て妨害するカドミウム、コバルト、マンガン、水銀の鉄の吸光度におよぼす影響について調べた。その結果は Fig. 4-1, 2, 3, 4 に示した如くいずれも殆んど影響がなかった。

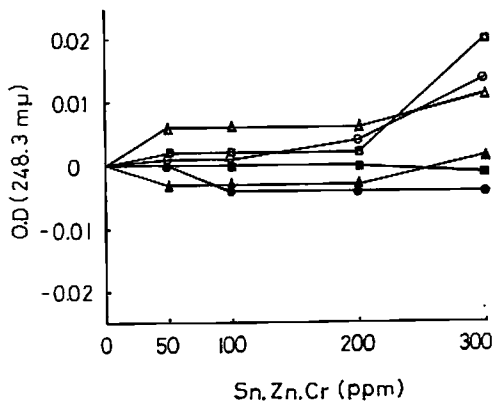


Fig. 4-1 Influences of tin, zinc and chromium, and effect of the addition of strontium on iron absorption.

- Fe+Sn
- Fe+Sn+2500 ppm Sr
- △—△ Fe+Zn
- ▲—▲ Fe+Zn+2500 ppm Sr
- Fe+Cr
- Fe+Cr+2500 ppm Sr

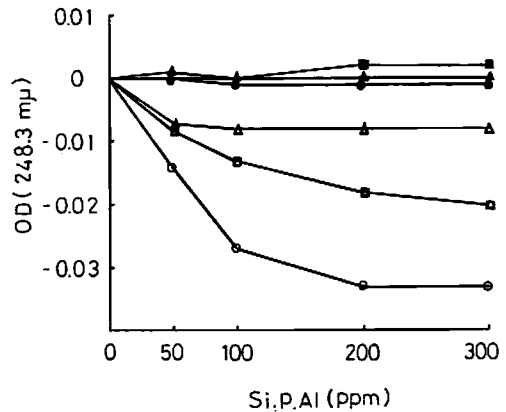


Fig. 3 Influences of silicon, phosphate and aluminum, and effect of the addition of strontium on iron absorption.

- Fe+Si
- Fe+Si+2500 ppm Sr
- △—△ Fe+P
- ▲—▲ Fe+P+2500 ppm Sr
- Fe+Al
- Fe+Al+2500 ppm Sr

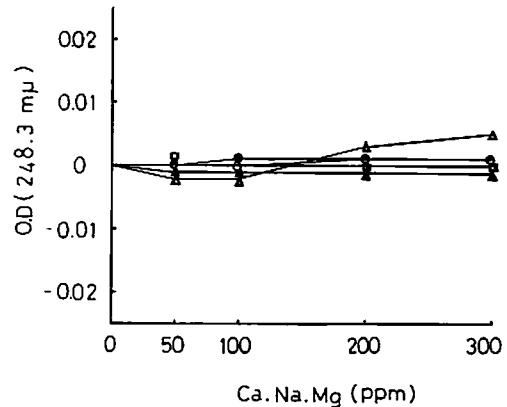


Fig. 4-2 Influences of calcium, sodium and magnesium, and effect of the addition of strontium on iron absorption.

- Fe+Ca
- Fe+Ca+2500 ppm Sr
- △—△ Fe+Na
- ▲—▲ Fe+Na+2500 ppm Sr
- Fe+Mg
- Fe+Mg+2500 ppm Sr

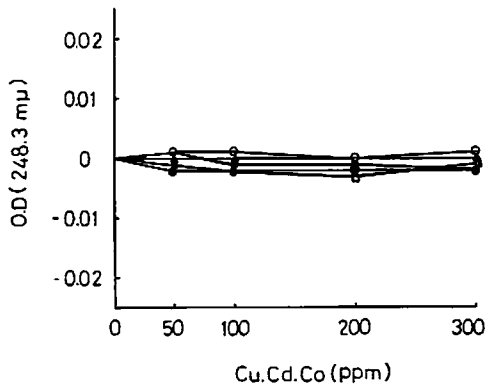


Fig. 4-3 Influences of copper, cadmium and cobalt, and effect of the addition of strontium on iron absorption.

Fe+Cu  
 Fe+Cu+2500 ppm Sr  
 Fe+Cd  
 Fe+Cd+2500 ppm Sr  
 Fe+Co  
 Fe+Co+2500 ppm Sr

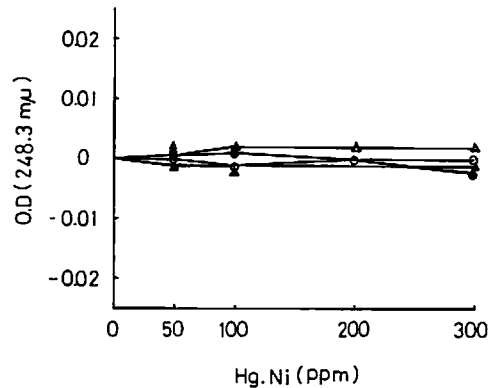


Fig. 4-4 Influences of mercury and nickel, and effect of the addition of strontium on iron absorption.

○—○ Fe+Hg  
 ●—● Fe+Hg+2500 ppm Sr  
 △—△ Fe+Ni  
 ▲—▲ Fe+Ni+2500 ppm Sr

### 5. 検量線

鉄の各濃度の標準液に 6 N 塩酸 5 ml, 塩化ストロンチウム溶液 5 ml (ストロンチウム 2500 ppm), エチルアルコール 5 ml 添加し, 蒸留水で 100 ml にして(2)に示した測定条件の下に検量線を作製した。

鉄の検量線は Fig. 5 に示した如く 0~15ppm の範囲で直線性を示した。

### 6. 食品中の鉄の定量法

試料 10 g を硬質のビーカーに秤取し, 550°C の電気炉にて完全に灰化し, その灰分を 6 N 塩酸 10 ml に溶解した後水浴上で蒸発乾涸する。十分乾涸した後 6 N 塩酸 4 ml に溶解し, 100 ml の定容フラスコに移して蒸留水で 100 ml に

する。この溶液 5 ml に 6 N 塩酸 5 ml, 塩化ストロンチウム溶液 5 ml, エチルアルコール 5 ml を添加し, 蒸留水で 100 ml にして(2)に示した測定条件により測定し, 検量線から鉄の量を求める。

### 7. 回収試験

食品中に既知量の鉄を添加して, その回収率を求めた。その結果は Table 3 に示した如くである。アサリに鉄 5 mg 添加した場合の回収率を除いて満足の回収率を得た。

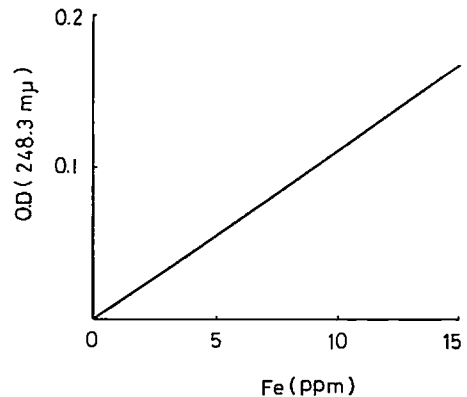


Fig. 5 Calibration curve for the determination of iron by atomic absorption spectrophotometry.

The standard solutions contained 2500 ppm of strontium, 5 ml. of 6 N hydrochloric acid and 5 ml. of ethyl alcohol.

Table 3 Recovery of iron added in tuna and baby clam.

Content of Fe in tuna (mg)	Added Fe (mg)	Total Fe (mg)	Recovered Fe (mg)	Recovery (%)
2.32	2	4.32	4.25	96.5
2.32	5	7.32	7.45	102.6
2.32	10	12.32	12.76	104.0

Content of Fe in baby clam (mg)	Added Fe (mg)	Total Fe (mg)	Recovered Fe (mg)	Recovery (%)
2.69	2	4.69	4.65	98.0
2.69	5	7.69	8.25	111.2
2.69	10	12.69	12.56	98.7

Table 4 Contents of iron in marine products, and comparison of the results of o-phenanthroline method.

Marine products	Atomic absorption spectrophotometry (mg%)	o-Phenanthroline method (mg%)	Ratio (%)
Horse mackerel*	2.40	2.80	85.7
Mackerel*	1.87	1.82	102.7
Mackerel**	4.08	4.71	86.6
Sardine*	4.08	3.94	103.5
Sardine**	8.59	9.02	95.2
Tuna**	7.80	7.60	102.6
Skipjack**	18.05	19.00	95.0
Sea bream*	4.80	5.16	93.0
Salmon**	6.96	7.30	95.3
Crab**	5.04	4.79	105.2
Shrimp*	3.53	3.41	103.5
Shrimp**	0.67	0.72	93.1
Octopus**	7.28	6.90	105.5
Cuttlefish*	4.24	4.08	103.9
Bloody clam*	11.68	11.79	99.1
Baby clam*	12.12	11.60	104.4
Clam*	9.16	8.59	106.6
Oyster**	8.59	9.02	95.2
Corbicula*	13.08	12.90	101.4

\* raw

\*\* canned

8. 食品中の鉄含有量および原子吸光分光分析法と O-フェナントロリン法による定量値の比較  
食品中の鉄含有量は Table 4 に示した如く 1~20 mg % であり、貝類の鉄含有量は他の魚介類に比べてやや多かった。また O-フェナントロリン法と比較した結果は Table 4 に示した如くほぼ同値を得た。

Table 5 Reproducibility of analytical value.

Number of measurement	Quantitative value of iron (mg%) (Skipjack)	Quantitative value of iron (mg%) (Clam)
1	18.08	10.20
2	18.72	9.76
3	19.12	9.76
4	18.72	9.44
5	18.72	9.24
6	18.72	9.24
Average value	18.68	9.61
Standard deviation	0.305	0.406
Coefficient of variation (%)	1.63	4.23

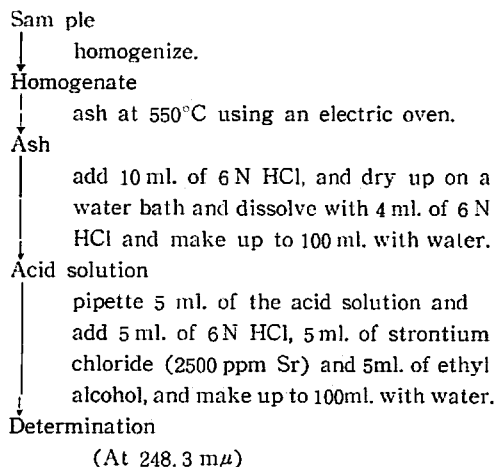


Fig. 6 Procedure for the determination of iron in foods by atomic absorption spectrophotometry.

### 9. 再現精度

原子吸光分光分析法の精度を知るために食品の同一試料を測定日を変えて6回測定し、測定値の変動係数を求めた。その結果は Table 5 に示した如くカツオ(缶詰)の変動係数は1.63%、アサリの変動係数は4.23%であった。この再現精度は原子吸光分光分析法による鉄の定量法として十分満足できるものと考えられる。

## 考 察

食品中の鉄の定量は従来主として O-フェナントロリン法が用いられているが、この方法は多量のケイ素、ピロリン酸が存在すると発色が不完全となり測定誤差を生ずる。また分析所要時間が長くなる。これに反して原子吸光分析法は共存元素の影響が比較的少なく、一部の共存元素の影響もストロンチウムを添加することにより完全に抑制でき、再現精度も良く、また比較的迅速に定量できるので多くの食品中の鉄を定量するのに最も適していると考えられる。

## 要 約

1. 食品中の鉄を迅速に、しかも正確に定量する目的で原子吸光分光分析法を検討した。
2. 原子吸光分光分析法による鉄の定量について基礎的な検討を行ない、その測定条件を定めた。即ち波長 248.3 mμ, 電圧 200 V, ランプ電流 15 mA, スリット幅 0.2 mm, アセチレン圧 0.35 kg/cm<sup>2</sup>, 15 l/min, 空気圧 1.4 kg/cm<sup>2</sup>, 7 l/min とした。
3. 共存元素の影響について調べた結果ケイ素、アルミニウム、リン、スズ、亜鉛、クロームがかなり鉄の吸光に影響したが、いずれも測定液中にストロンチウム 2500 ppm を添加することによ

りこれらの干渉を抑制することができた。

4. ストロンチウムの添加によりノイズが大きくなり測定が困難になるが、測定液中にエチルアルコール 5 ml 添加し、測定前にバーナーヘッドを 1%フイチン酸溶液に約10分間浸漬し、水洗することにより完全にノイズを抑制することができた。

5. 添加回収試験を行なったがほぼ満足な結果を得た。

6. 原子吸光分光分析法と O-フェナントロリン法との定量値の比較を行なったがほぼ同値を得た。

7. 原子吸光分光分析法による定量値の再現精度は同一試料液について 6 回測定した結果カツオ、アサリの変動係数はそれぞれ 1.63%, 4.23%であった。

8. 水産食品中の鉄の含量は 1~20 mg% であり、小エビが最も少なく、貝類に比較的多く含まれていた。

#### 文 献

- 1) Fortune, W.B., Mellon, M.G.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 60 (1938)
- 2) Allon, J.E.: Spectrochimica acta, 15, 800 (1959)
- 3) Densham, A.B., Beale, P.A.A. and Palmer, R.: J. Appl. Chem., 13, 576 (1963)
- 4) 勝間行雄, 増田嘉弘: 日本分析化学会第16年会講演要旨 (1967)
- 5) 武内次夫, 鈴木正己, 保田和雄: 工化, 65, 1025 (1962)