プラズマ発光分析装置による
清酒中铁分の迅速分析山下浩一・山中信介・松沢一幸
(奈良県工業試験場)

平成3年12月2日受理

A Rapid Method for the Determination of
Iron in Sake by the Emission Spectral
Analysis of the Inductively
Coupled PlasmaHirokazu YAMASHITA, Shinsuke YAMANAKA
and Kazuyuki MATSUZAWA(Nara Prefectural Industrial Research Institute,
129-1, Kashiwagi-cho, Nara-shi, Nara 630)

The emission spectral analysis of the inductively coupled plasma (ICP) using the internal standard was applied to the determination of iron in sake in comparison with the conventional methods using the atomic absorption spectrometric (AA) method or colorimetric determination using PDTS. The present study aimed at to decrease the influence of alcohol and sugars contained in sake without pretreatment.

The following results were obtained.

1. ICP-internal standard method has a good accuracy and a good reproducibility.
2. It has good correlations with conventional methods.

Key words: 清酒・鉄分・プラズマ発光分析

緒言

清酒の酒質に大きく影響する鉄分濃度を迅速に、しかも精度よく分析することは品質管理上、大変重要なことである。清酒中の鉄分の分析方法としては、 α, α' -dipyridyl 法¹⁾、*o*-phenanthroline 法²⁾などの比色法、ポーログラフによる方法³⁾、原子吸光 (AA) を用いた方法⁴⁾などが報告されている。しかし、糖やアルコール等の共存物質が分析値に大きく影響するため、これらの方法はいずれも前処理が必要となり、分析に非常に時間と労力を要する。これらを解決するために、堀池⁵⁾は PDTS 液

を用いた比色法で、前処理せずに分析する簡易法を報告している。

近年、プラズマ発光分光分析装置 (ICP) が、さまざまな元素の分析に利用されている。ICP は、高い感度と精度を有し、水質分析から金属・窯業材料の分析、さらに生物試料の分析に至るまで幅広く用いられている。そこで今回、この装置を導入し、内部標準法を用いることにより、清酒中の鉄分濃度を前処理しないで迅速に、しかも精度よく分析する方法を検討したので報告する。

実験方法

1. 装置及び測定条件

プラズマ発光分光分析装置は、日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-575 II を使用し、プラズマトーチは有機溶媒用のものを用いた。アルゴンプラズマは、周波数 27.12 MHz、出力 1.6 kW、冷却アルゴン流量 18 l/min、プラズマガス流量 0.8 l/min、キャリアガス圧力 1.3 kg/cm² の条件で点灯し、プラズマの観測高さはコイル上 15 mm とした。

原子吸光分析装置は、島津製 AA-650 を使用し、バーナーは空気-アセチレン炎用のものを用いた。測定条件は波長 2,483 Å、電流 7 mA、スリット幅 2 Å、燃焼系は空気流量 10 l/min、アセチレンガス流量 2.5 l/min とした。

PDTS 法における吸光度の測定は、日立製 556 型分光光度計 (10 mm 石英セル使用) を使用した。

2. 試薬

金属標準液は、和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液 1,000 ppm を用いた。その他の試薬については、市販の特級品を使用した。

3. 試料調製

ICP 法では、50 ml 容メスフラスコに試料を 40 ml 入れ、0.1 N 塩酸溶液となるよう調製した。内部標準法の場合、内部標準元素の濃度が 2.0 ppm となるよう調製した。

原子吸光法では、前処理は湿式灰化法を用い、戸塚らの方法⁴⁾により行った。

PDTS 法では、堀池の方法⁵⁾により試料を調製した。

実験結果及び考察

1. 糖、アルコールの影響

疑似清酒として、鉄 0.2 ppm 溶液をブドウ糖 0~20%、エタノール 0~20% となるように添加して作製し、前処理を省略した時の、ICP 分析における鉄分測定時の糖及びアルコールの影響を検討した。Fig. 1 に示すように、糖、アルコール共にそれぞれの濃度変化に伴

Fig. 1 Effect of alcohol or glucose on the emission intensity.

—○—: alcohol, —●—: glucose

い、発光強度が変化し、鉄濃度が見かけ上変化した。ICP の場合、プラズマの炎が 5,000 K 以上の高温であるため、原子吸光法にみられるような化学干渉がほとんどないと考えてよい⁶⁾。しかし、前処理を省略して清酒を直に分析した場合、糖やアルコールが含まれることで、試料の粘性や密度が変化するため、試料導入時の輸送及び噴霧過程で物理干渉が生じるものと考えられる。

2. 内部標準法の検討

前処理省略時の物理干渉抑制策として、マトリックスマッチングや標準添加法が考えられるが、多種類の試料を迅速に分析することは不可能である。また、定量下限の問題から、希釈も困難である。従って、今回、内部標準法の採用を検討した。清酒中に含まれず、発光挙動が鉄元素と比較的類似している元素として、クロムとコバルトが考えられ⁷⁾、これらを内部標準元素とした場合の発光強度比に及ぼす糖やアルコールの影響を調査した。Fig. 2 に示すように、内標準元素にクロムを用いた場合、糖やアルコールの影響による測定誤差を $\pm 10\%$ 以下に抑えることができ、コバルトを用いるよりも分析精度がよいことがわかった。従って、内部標準元素として、クロムを選択した。

3. くりかえし試験

ICP 内部標準法により、10 回のくりかえし試験を行った。鉄=0.2 ppm、クロム=2.0 ppm、ブドウ糖=5%、エタノール=15% の標準液を作成し、連続及び 5 分おきの 2 通りで鉄分の測定を行った。Table 1 に示すように、いずれにおいても誤差は 5% 以内、変動係数はそれぞれ 0.54, 0.72 となり、糖やアルコール等の共存物質の影響を最小限に抑えることができ、測定精度、再現性共によいことがわかった。

4. 他法との比較

実際の清酒を試料にして、ICP 内部標準法と従来の分析である原子吸光法、あるいは PDTS 法との比較を検

Fig. 2 Effect of chrome or cobalt as internal standard element on the emission intensity.

—○—: internal standard element is chrome, not containing glucose
—●—: internal standard element is chrome, containing 5% glucose
—◇—: internal standard element is cobalt, not containing glucose
—◆—: internal standard element is cobalt, containing 5% glucose

Table 1 Repeatability test.

	max (ppm)	min (ppm)	average (ppm)	S. D. ^{a)}	C. V. ^{b)} (%)
10 times, continuously	0.210	0.206	0.208	0.001	0.53
10 times, per 5 min	0.207	0.202	0.205	0.002	0.73

a) Standard deviation

b) Coefficient of variation

Fig. 3 Scatter diagram between ICP internal standard method and AA method.

討した。Fig. 3, Fig. 4, Table 2 に示すように、ICP 内部標準法はいずれの方法とも高い相関がみとめられ、また、それぞれの関係について平均値の差の検定を行ったところ、いずれも両者の平均値に有意差は認められな

Fig. 4 Scatter diagram between ICP internal standard method and PDTs method.

った。従って、これらの従来法を ICP 内部標準法で置換できるものと考えられる。

また、ICP 内部標準法は、イニシャルコストが高いというデメリットはあるものの、1 時間に 30 点の試料の分析が可能であり、多種類の試料をまとめて分析するには便利である。さらに、試料の計量から分析までの操作が、従来の諸方法に比べて、短時間かつ簡便であるため、外部からの鉄の汚染、例えば前処理中の実験器具及び試薬からの汚染、加熱濃縮中や冷却中のダストの混入等による分析誤差の危険も少なくなると考えられる。

今後、適正な分析条件を確立すれば、清酒中の他の無機元素についても ICP 内部標準法による迅速分析が可能になるであろうと考えられる。

要 約

清酒中の鉄分濃度の定量において、ICP の導入を検討した結果、クロムを内部標準元素とした内部標準法を用いることにより、前処理を省略して迅速に、しかも精度良く定量できることがわかった。本法による分析値は、

Table 2 Comparison between ICP method and the conventional ones.

Method	<i>n</i>	Average (ppm)	Coefficient of correlation <i>r</i>	Regression line <i>y</i> =	Significance test of the difference between the two means <i>t</i> ₀
ICP (<i>x</i>) and AA (<i>y</i>)	18	<i>x</i> =0.076 <i>y</i> =0.084	0.9171	0.859 <i>x</i> + 0.018	0.792 ^{a)}
ICP (<i>x</i>) and PDTs (<i>y</i>)	26	<i>x</i> =0.074 <i>y</i> =0.091	0.9287	1.014 <i>x</i> + 0.016	2.008 ^{b)}

a) *t* (34, 0.05) = 2.032

b) *t* (50, 0.05) = 2.009

従来の分析法である原子吸光法や、PDTs 法とも高い相関を示した。

本研究を行うにあたり、ICP の操作に関して御助言賜りました日本ジャーレルアッシュ社及び試料の提供を賜りました奈良県酒造組合連合会の皆様に謝意を表します。

文 献

- 1) 武藤 浩, 斎藤富男, 蓼沼 誠: 醸造試験所報告, 56, 723 (1961)
- 2) K. OTOZAKI, K. MIZUMOTO: *Microchim. Acta.*, 12, 217 (1961)
- 3) 近藤竜雄: 食衛誌, 7, 327 (1966)
- 4) 戸塚 昭, 難波康之祐, 小武山温之: 醸造試験所報告, 65, 1116 (1970)
- 5) 堀池 昭: 京都市工業試験場報告, 8, 8 (1980)
- 6) 原口紘丞: ICP 発光分析の基礎と応用, p. 194, (1986)
- 7) 日本ジャーレルアッシュ株式会社: ICAP EMISSION No. 196-04-26, p. 2~13