報 文

黒鉛炉原子吸光法による油脂中の銅、鉄及びニッケルの定量
油脂及び油脂製品試験法部会原子吸光専門委員会合同実験結果について

太田 芳夫*¹・原 正昭*²・井出 淳*³・小日山正剛*⁴
高見沢 正*⁵・松本 清*⁶・横山 伸一*⁷

- *1 昭和産業株式会社総合研究所 (〒273 船橋市日の出 2-20-2)
- *2 株式会社ホーネンコーポレーション分析センター (〒424 清水市新港町2)
- *3 日清製油株式会社研究所 (〒221 横浜市神奈川区千若町 1-3)
- *4 財団法人日本食品油脂検査協会 (〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)
- *5 味の素株式会社横浜工場 (〒230 横浜市鶴見区大黒町 7-41)
- *6 花王株式会社栃木研究所 (〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽 2606)
- *7 日本油脂株式会社油脂研究所 (〒660 尼崎市大浜町 1-56)

Determination of Copper, Iron, and Nickel in Fats and Oils by Graphite
Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry
Collaborative Study of J.O.C.S. Working Group for
Atomic Absorption Spectrophotometry

Yoshio OHTA*¹, Masaaki HARA*², Atsusi IDE*³, Masatake KOHIYAMA*⁴

Tadashi TAKAMIZAWA*⁵, Kiyoshi MATSUMOTO*⁶, and Shin-ichi YOKOYAMA*⁷

- *1 Showa Sangyo Co., Ltd. (2-20-2, Hinode, Funabashi-shi, 〒273)
- *2 Honen Corporation Co., Ltd. (2, Shinminatocho, Shimizu-shi, 〒424)
- *3 Nisshin Oil Mills Ltd. (1-3, Chiwakacho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, 〒221)
- *4 Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo, 〒103)
- *5 Ajinomoto Co., Inc. (7-41, Daikokucho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, 〒230)
- *6 Kao Corp. (2606, Akabane, Ichikaimachi, Haga-gun, Tochigi-ken, 〒321-34)
- *7 Nippon Oil & Fats Co., Ltd. (1-56, Ohamacho, Amagasaki-shi, 〒660)

By a collaborative study, a standard method was established for determining copper, iron, and nickel in vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.

One gram of sample was dissolved in 10 mL of isobutyl methyl ketone containing a small amount of nitric acid followed by injecting a 10 or 20 μ L aliquot of the solution directly into a graphite furnace for atomization according to a heating program. Atomic absorption signals were measured by a peak height or absorbance mode. Metal content was determined from a calibration curve.

This study was conducted at seven laboratories, using various types of equipment and analytical conditions.

The data obtained using soybean oil and hydrogenated soybean oil, added with metals at 0.6 ppm, were statistically analyzed. The coefficients of variation were approximately 5% for copper, 18% for iron, and 10% for nickel, respectively.

This method is simple and rapid. It will prove useful for the analysis of metals in vegetable oils.

1 諸 言

食品油脂中の重金属類, 特に Cu と Fe は微量でも品質劣化の原因となるため, 品質管理の面からその迅速で簡便な定量法の開発が望まれている。

一般的に行われている分析法は, 試料油脂を前もって灰化, または, 湿式分解の後にフレイムを用いる原子吸光法で定量する方法であり, 基準油脂分析試験法¹⁾でもこの方法が採用されている。原子化時に黒鉛炉やタングステン炉のような高温加熱炉(ファーンেসアトマイザー)を用いる原子吸光法(以下, ファーンেস原子吸光法という)の応用もかなり以前から検討されているが, 試料液のファーンেসへの注入に細心の注意を要し, 良好な精度を保つのが難しいとされ, わが国の油脂関連機関ではフレイム法ほどには利用されていないようである。また, 灰化階段での発煙が著しく, 炉周辺の汚れが大きいのも敬遠される一因となっている。

しかし, ファーンেস原子吸光法は前処理がほとんど不要で試料の汚染がなく, 迅速に結果が得られる長所があり, 高感度なことから, ある程度の精度の範囲内で本法が充分利用できることを確認し, 基準法として確立しておくことは意義がある。最近の機種では装置の改良が進み操作性において格段の向上がみられており, 精度及び感度も従前の機種に比べかなり良くなっている。ファーンেস原子吸光法は, 現在, AOCS²⁾ や IUPAC³⁾ では基準化されている。

日本油化学協会ではファーンেস原子吸光法による油脂中の Cu, Fe 及び Ni の基準法を確立するために, 油脂及び油脂製品試験法部会の中に原子吸光専門委員会を設

けて合同実験を行い, 検討を重ねたところ一応の成果が得られたので, ここに報告する。

2 実 験

2.1 装置及び測定条件

本合同実験に参加した7機関が使用した装置及び測定条件を Table-1 に, 各機関の黒鉛炉加熱プログラムを Table-2 に示した。

ガラス器具類は使用前に塩酸(1:1)または硝酸(1:2)に一昼夜浸した後, 水で洗浄し, 乾燥してから用いた。

2.2 試験及び試薬

分析法の検討及び合同実験のための試料として, 精製大豆油及び精製水素添加大豆油(融点 40℃)(以下, それぞれ大豆油及び水添油と略)に Cu, Fe 及び Ni の標準原液を一定量添加したものをを用いた。

4-シクロヘキシル酪酸銅, 4-シクロヘキシル酪酸鉄, 4-シクロヘキシル酪酸ニッケル: 和光純薬工業(株)製原子吸光分析用標準試薬。

2-エチルヘキサン酸: 和光純薬工業(株)製一級

Organometallic standards (4-cyclohexylbutyrate)
 ↓
 Cu, Fe, and Ni, corresponded to 10mg each
 in 50mL beaker
 ← xylene 5mL, 2-ethylhexanoic acid 5mL, dissolved
 ← MIBK
 ↓
 transferred to 100mL volumetric flask
 Standard stock solution
 each metal 100µg/mL

Scheme-1 Preparation of standard stock solution.

Table-1 Instrumental conditions used by individual collaborators.

Lab.	Apparatus, Model	Wavelength and bandwidth (nm)			Background correction	Graphite furnace	Purge gas	Measurement of AA signal
		Cu	Fe	Ni				
A	Hitachi 170-70	324.7 0.4	248.3 0.4	232.0 0.4	Polarized Zeeman	Cup, Uncoated	Nitrogen	Peak height (mm)
B	Varian AA-40	324.7 0.5	248.3 0.2	232.0 0.2	Deuterium	Tube, Pyrocoated	Argon	Absorbance
C	Hitachi Z-8100	324.7 1.3	248.3 0.2	232.0 0.2	Polarized Zeeman	Tube, Fe : Uncoated Cu, Ni : Pyrocoated	Argon	Absorbance
D	Varian 1100/63	324.7 0.2	248.3 0.2	232.0 0.2	Deuterium	Tube, Uncoated	Nitrogen	Peak height (mm)
E	Hitachi 170-70	324.7 1.1	248.3 0.4	232.0 0.4	Polarized Zeeman	Tube, Uncoated	Argon	Peak height (mm)
F	Nippon Jarrell Ash AA-860	324.7 0.7	248.3 0.3	232.0 0.3	Deuterium	Tube, Uncoated	Argon	Peak height (mm)
G	Hitachi 180-80	324.7 1.3	248.3 0.2	232.0 0.2	Polarized Zeeman	Tube, Pyrocoated	Argon	Absorbance

その他の試薬は市販原子吸光分析用試薬を用いた。

Cu, Fe 及び Ni の標準原液:4-シクロヘキシル酪酸塩をキシレン及び2-エチルヘキサン酸で溶解後, イソブチルメチルケトン (MIBK) で定容し, 冷蔵保存した。操作の手順を Scheme-1 に示した。

2・3 分析方法

試料油脂約 1 g を精ひょうし, 硝酸を少量添加した MIBK に溶解後, 10 mL に定容し, 試料溶液とした

(Scheme-2 の左列フローシート)。

検量線用の溶液 (以下, 標準溶液) は標準原液より一定量を採取し, 硝酸を含む MIBK で各金属をそれぞれ 0,50, 及び 100 mg/mL を含むように希釈した。原子吸光光度計の感度が高く, 直線的な検量線が得られない機関では, さらに希釈し (MIBK+硝酸), 直線の範囲内で測定することにした。

各機関で装置を Table-1 及び Table-2 の測定条件

Table-2 Heating programs of graphite atomizer operated by individual collaborators.

Lab.	Program-med stage	Cu			Fe			Ni		
		Temp. (°C)	Time (s)	Gas flow (mL/min)	Temp. (°C)	Time (s)	Gas flow (mL/min)	Temp. (°C)	Time (s)	Gas flow (mL/min)
A	Drying	100	30	3000	100	30	3000	100	30	3000
	Ashing	860	20	3000	1000	60	3000	940	30	3000
	Atomizing	2500	5	0	2500	5	0	2500	7	0
	Cleaning	2500	10×2	40	2500	10×2	40	2500	10×2	40
B	Drying	30~85 ^{a)}	10	3000	30~85 ^{a)}	10	3000	30~85 ^{a)}	10	3000
		85~100 ^{a)}	40	3000	85~100 ^{a)}	40	3000	85~100 ^{a)}	40	3000
		100~110 ^{a)}	30	3000	100~110 ^{a)}	30	3000	100~110 ^{a)}	30	3000
		110~900 ^{a)}	10	3000	110~800 ^{a)}	10	3000	110~900 ^{a)}	10	3000
	Ashing	900	7	0	800	7	0	900	7	0
		900~2500 ^{a)}	0.8	0	800~2800 ^{a)}	1	0	900~2850 ^{a)}	1	0
	Atomizing	2500	1	0	2800	1	0	2850	1	0
		2500~2600 ^{a)}	1	3000	2800~2900 ^{a)}	1	3000	2850~2900 ^{a)}	1	3000
	Cleaning									
C	Drying	80~120 ^{a)}	30	200	80~120 ^{a)}	30	200	80~120 ^{a)}	30	200
	Ashing	600~750 ^{a)}	15	200	600~750 ^{a)}	15	200	750~900 ^{a)}	15	200
		750	30	200	750	30	200	900	30	200
	Atomizing	2800	6	30	2800	6	30	2850	6	30
	Cleaning	2900	4	200	2900	4	200	2900	4	200
D	Drying	150	30	8	120	30	8	130	30	8
	Ashing	800	35	8	800	20	8	900	30	8
	Atomizing	2700	2	8	2800	2	8	2800	2	8
	Cleaning ^{b)}	2700	2	8	2800	2	8	2800	2	8
E	Drying	100	30	20	100	30	20	100	30	20
	Ashing	800	30	20	800	30	20	800	30	20
	Atomizing	2800	10	20	2800	10	20	2800	10	20
	Cleaning	2800	5	20	2800	5	20	2800	5	20
F	Drying	150	30	2000	150	30	2000	150	30	2000
	Ashing	900	45	2000	900	45	2000	900	45	2000
	Atomizing	2750	10	2000	2800	10	2000	2900	10	2000
	Cleaning ^{b)}	3000	5	2000	3000	5	2000	3100	5	2000
G	Drying	80~120 ^{a)}	30	200	80~120 ^{a)}	30	200	80~120 ^{a)}	30	200
	Ashing	700	30	200	700	30	200	700	30	200
	Atomizing	2700	7	0	2700	7	0	2700	7	0
	Cleaning	2800	3	200	2800	3	200	2800	3	200

a) : Ramp Mode b) : Done every fourth or fifth measurement.

Scheme-2 Analytical procedure of metal in vegetable oil.

に設定した後、標準溶液及び試料溶液の一定量を黒鉛炉に注入し、原子吸光分析を行った。各溶液共、吸光度（または、ピーク高さ）を3回測定し、その平均値でひとつの分析データとした。

$$\text{油脂中の金属量 (ppm)} = \frac{A \times B}{C}$$

A : 検量線から求めた試料溶液中の金属の濃度 (µg/mL)

B : 試料溶液の容量 (mL)

C : 試料採取量 (g)

3 結果と考察

3.1 標準原液の調製とその安定性

AOCS 法では標準原液の調製法に関して、Cu, Fe 及び Ni の油溶性標準物質として、それぞれビス (1-フェニル-1,3-ブタンジオノ) 銅 (II), トリス (1-フェニル-1,3-ブタンジオノ) 鉄 (III) 及びシクロヘキシル酪酸ニッケルを用いている (いずれも NBS 標準品)。これらの化合物から標準原液を調製するには、Cu では少量のキシレンと 2-エチルヘキシルアミンを、Fe 及び Ni ではキシレンと 2-エチルヘキサン酸を用いてあらかじめ溶解を行った後、MIBK で希釈し、おおよそ 100 µg/mL の溶液を調製することになっている。

IUPAC の方法では金属をほとんど含まないひまわり油 (酸化アルミニウムカラムを用いて精製) に有機金属化合物を添加し、Cu は 2 mg/kg, Fe 及び Ni は 10 mg/kg に調製することになっている。

今回の試験では、各金属共、4-シクロヘキシル酪酸塩を標準品とし、キシレンと 2-エチルヘキサン酸を溶解剤とし、MIBK で希釈・定容することに統一した。

Cu, Fe 及び Ni を各 100 µg/mL 含む溶液をあらかじめ 90 日前及び 180 日前に調製し、冷蔵保存していたものと、測定日当日調製した溶液について、一定量を採用し、金属濃度の測定を行い、比較した。

その結果、180 日後でもいずれの金属も値の低下は見

Table-3 Stability of standard stock solution in MIBK^{a)}

Metal	Lab.	Found (%)	
		90 d	180 d
Cu	C	103	98
	E	103	104
	F	99	97
	G	99	100
Fe	C	104	102
	E	101	104
	G	100	102
Ni	C	95	100
	E	99	101
	F	100	97
	G	103	107

a) : Cu, Fe, and Ni standard solution (100 µg/mL), prepared as shown in Scheme-1 and stored in the refrigerator.

られず、全く安定であることがわかった (Table-3)。

3.2 硝酸添加による感度及び安定性への影響

Olejko⁴⁾ は油脂中の金属の測定の際、MIBK の溶液に硝酸を少量添加すると感度及び安定性が上昇することを報告した。AOCS 法ではこのことより Fe と Ni の標準溶液及び試料溶液共、10 mL 当たり 5 滴の硝酸を添加することになっている。ただし、Cu については硝酸を添加することにはなっていない。

当委員会参加各機関で標準溶液及び試料溶液 (大豆油を含む溶液) 各 10 mL 当たり硝酸 150 µL を添加した場合の感度への影響を調べたところ、Cu では大部分の機関で良い効果を認めた (Table-4)。Fe については 1 機関で負の結果を報告したが大半の機関で上昇の傾向が認められた。しかし、Ni でははっきりとした効果は認

Table-4 Effect of addition of nitric acid to solvent (MIBK) on absorbance or peak height of atomic absorption used with a graphite furnace.

Metal	Lab.	Concentration of standard solution (ng/mL)	Injection amount (μ L)	Absorbance or peak height ^{a)}					
				Standard solution			Standard solution+Oil ^{b)}		
				(A) MIBK	(B)MIBK +HNO ₃ ^{c)}	$\frac{(B)-(A)}{(A)} \times 100\%$	(A) MIBK	(B)MIBK +HNO ₃ ^{c)}	$\frac{(B)-(A)}{(A)} \times 100\%$
Cu	C ^{d)}	100	20	49	56	14	48	51	6
	D ^{e)}	100	10	76	90	19	57	51	-11
	E ^{e)}	100	10	82	91	11	103	104	1
	F ^{e)}	100	10	20	30	50	22	27	23
	G ^{d)}	50	10	113	120	6	99	112	13
Fe	A ^{e)}	50	10	83	72	-13	77	70	-9
	B ^{d)}	10	20	426	492	16	334	407	22
	C ^{d)}	100	20	143	150	5	149	164	10
	E ^{e)}	50	10	76	83	9	82	82	0
	G ^{d)}	50	10	264	262	-1	242	245	1
Ni	B ^{d)}	40	20	265	293	10	250	269	7
	C ^{d)}	100	20	125	133	6	106	107	1
	D ^{e)}	100	10	86	90	5	78	81	4
	E ^{e)}	200	10	62	59	-5	59	56	-5
	G ^{d)}	50	10	92	95	3	93	98	5

a) : Mean of duplicate determinations.

b) : One gram of soybean oil was contained in 10 mL of test solution, respectively.

c) : Mixed with 150 μ L of HNO₃ per 10 mL of solution.d) : Expressed as absorbance $\times 10^3$.

e) : Expressed as peak height (mm).

められなかった。

安定性については標準溶液と試料溶液をそれぞれ 24 h 前、及び 48 h 前に調製したものと原子吸光測定直前に調製したものとで吸光度を比較した。標準溶液の結果を Table-5(1) に、試料溶液の結果を Table-5(2) に示した。

標準溶液では Cu, Fe 及び Ni いずれの金属も、硝酸が添加されない場合、大部分の機関で 24 h 後に数値が低下し、不安定であることが認められた [Table-5 (1)]。しかし、硝酸が添加されると非常によく安定し、48 h 後でも測定可能であることがわかった。なお、1 機関より硝酸無添加の溶液は 30 min 後でも吸光度が 80 % に低下することがあり、この場合、硝酸を添加すると直ちに吸光度が回復したとの報告があった。

一方、試料溶液では、吸光度の低下は標準溶液ほどではなかったが一部の機関では大きく認められ、これも硝酸添加を行うことで溶液が安定化された [Table-5 (2)]。

溶液濃度が低下する原因は有機金属化合物、あるいは、その分解物の容器への付着によるものと考えられるが、硝酸を添加することでこの現象が防がれ、また、容

器壁に付着したものは硝酸で再度溶媒中に溶かし出されるものと推定した。

以上の結果より、Cu, Fe, Ni いずれの測定の場合も、標準溶液及び試料溶液に硝酸を添加することが必要であると判断した。硝酸の添加量についても検討したが (100~400 μ L/10 mL), 150 μ L/10 mL で良いことがわかった。

3.3 検量線法と標準添加法による値の差異

標準添加法はマトリックスによる影響を避けることができるので、検量線法に比べて、より正確な測定値が得られる可能性がある。そこで Cu, Fe 及び Ni を含む大豆油及び水添油を試料とし、検量線法と標準添加法による分析値の違いを調べた。

各金属について、各機関で行った結果をまとめ Table -6 に示した。

個々に見れば大きな差異が出ている機関もあり、また、金属及び試料によって数値の差が逆転している機関もあったが、平均的に見れば両方法の分析値に差異は見られなかった。

Table-6 の結果、及び分析操作の簡便性と迅速性の点から、基準法としては検量線法が適当であると判断し

Table-5 Effect of addition of nitric acid to solvent (MIBK) on stability of metal solution.

(1) Standard solution

Metal	Lab.	Absorbance or peak height of standard solution ^{a)}					
		MIBK			MIBK+HNO ₃ ^{b)}		
		0 h	24 h	48 h	0 h	24 h	48 h
Cu	C ^{c)}	112 (100)	111 (99)	73 (65)	53 (100)	53 (100)	53 (100)
	D ^{d)}	76 (100)	71 (93)	59 (78)	90 (100)	89 (99)	87 (97)
	E ^{d)}	82 (100)	82 (100)	81 (99)	91 (100)	92 (101)	92 (101)
	F ^{d)}	19 (100)	17 (89)	18 (95)	30 (100)	28 (93)	28 (93)
	G ^{c)}	117 (100)	78 (67)	56 (48)	130 (100)	129 (99)	126 (97)
Fe	A ^{d)}	88 (100)	79 (90)	80 (91)	76 (100)	73 (96)	71 (93)
	B ^{c)}	462 (100)	248 (54)	129 (28)	499 (100)	498 (100)	509 (102)
	C ^{c)}	150 (100)	127 (85)	152 (101)	162 (100)	163 (100)	160 (99)
	E ^{d)}	76 (100)	74 (97)	76 (100)	83 (100)	84 (101)	81 (98)
	G ^{c)}	220 (100)	182 (83)	142 (65)	251 (100)	240 (96)	233 (93)
Ni	B ^{c)}	288 (100)	241 (84)	211 (73)	319 (100)	314 (98)	318 (100)
	C ^{c)}	103 (100)	100 (97)	89 (86)	102 (100)	104 (101)	100 (97)
	D ^{d)}	86 (100)	82 (95)	84 (98)	90 (100)	88 (98)	82 (91)
	E ^{d)}	62 (100)	62 (100)	62 (100)	59 (100)	61 (103)	61 (103)
	G ^{c)}	175 (100)	121 (69)	132 (75)	98 (100)	97 (99)	96 (98)

(2) Standard solution+oil ^{e)}

Metal	Lab.	Absorbance or peak height of standard solution containing oil ^{e)}					
		MIBK			MIBK+HNO ₃ ^{b)}		
		0 h	24 h	48 h	0 h	24 h	48 h
Cu	C ^{c)}	47 (100)	45 (96)	46 (98)	52 (100)	52 (100)	51 (98)
	D ^{d)}	57 (100)	58 (102)	58 (102)	51 (100)	51 (100)	51 (100)
	E ^{d)}	103 (100)	105 (102)	104 (101)	104 (100)	105 (101)	103 (99)
	F ^{d)}	21 (100)	19 (90)	20 (95)	27 (100)	23 (85)	24 (89)
	G ^{c)}	97 (100)	98 (101)	89 (92)	111 (100)	114 (103)	92 (84)
Fe	A ^{d)}	76 (100)	75 (99)	75 (99)	73 (100)	69 (95)	68 (93)
	B ^{c)}	350 (100)	278 (79)	275 (79)	415 (100)	379 (91)	413 (100)
	C ^{c)}	113 (100)	111 (98)	114 (101)	150 (100)	151 (101)	147 (98)
	E ^{d)}	82 (100)	85 (104)	78 (95)	82 (100)	79 (96)	84 (102)
	G ^{c)}	227 (100)	217 (96)	215 (95)	236 (100)	237 (100)	238 (101)
Ni	B ^{c)}	285 (100)	140 (49)	101 (35)	304 (100)	299 (98)	295 (97)
	C ^{c)}	79 (100)	79 (100)	79 (100)	71 (100)	72 (101)	72 (102)
	D ^{d)}	78 (100)	81 (104)	74 (95)	81 (100)	83 (102)	80 (99)
	E ^{d)}	59 (100)	57 (97)	58 (98)	56 (100)	55 (98)	57 (102)
	G ^{c)}	99 (100)	98 (99)	105 (106)	100 (100)	102 (102)	89 (89)

a) : Mean of duplicate determinations. Concentration of standard solution and injection amount are the same as those in Table-4.

b) : Mixed with 150 μ L of HNO₃ per 10 mL of solution.

c) : Expressed as absorbance $\times 10^3$, and as percent of values in parentheses.

d) : Expressed as peak height (mm), and as percent of values in parentheses.

e) : One gram of soybean oil was contained in 10 mL of test solution, respectively.

Table-6 Comparison of metal values ^{a)} obtained with calibration curve method and standard addition method. —a preliminary collaborative study

Metal	Lab.	Soybean oil ^{b)}			Hydrogenated soybean oil ^{b)}		
		Calibration curve method	Standard addition method	Difference	Calibration curve method	Standard addition method	Difference
Cu	A	0.36	0.32	+0.04	0.46	0.42	+0.04
	B	0.50	0.51	-0.01	0.51	0.60	-0.09
	C	0.50	0.49	+0.01	0.51	0.49	+0.02
	D	0.54	0.51	+0.03	0.62	0.56	+0.06
	E	0.48	0.51	-0.03	0.52	0.53	-0.01
	F	0.38	0.56	-0.18	0.54	0.58	-0.04
	G	0.36	0.31	+0.05	0.45	0.42	+0.03
	Mean	0.45	0.46	-0.01	0.52	0.51	+0.01
Fe	A	0.42	0.44	-0.02	0.40	0.63	-0.23
	B	0.47	0.48	-0.01	0.50	0.49	+0.01
	C	0.69	0.61	+0.08	0.55	0.40	+0.15
	D	0.43	0.45	-0.02	0.47	0.46	+0.01
	E	0.46	0.46	0.00	0.49	0.53	-0.04
	F	0.48	0.55	-0.07	0.45	0.65	-0.20
	G	0.55	0.54	+0.01	0.42	0.48	-0.06
	Mean	0.50	0.50	0.00	0.47	0.52	-0.05
Ni	C	1.19	1.14	+0.05	1.02	0.88	+0.14
	D	1.22	1.35	-0.13	1.27	1.18	+0.09
	E	1.13	1.23	-0.10	1.18	1.04	+0.14
	F	0.87	1.14	-0.27	0.95	1.09	-0.14
	G	1.04	1.35	-0.31	0.98	1.34	-0.36
	Mean	1.10	1.25	-0.15	1.07	1.06	+0.01

a) : Values expressed as ppm.

b) : Metal added oil at the level of *ca.* 0.5 ppm (Cu, Fe), or *ca.* 1.0 ppm (Ni), prepared in each laboratory.

MIBK+HNO₃ (10+0.15, vol/vol) was used as the diluting solvent for sample (oil) in both methods.

Paired t test : Any significant differences were not found between two methods in all six cases (three metals×two types of samples) by analysis for paired data ($\alpha=0.05$).

た。

3・4 本法による合同実験

以上の結果に基づき基準分析法原案を作成し (Scheme-2), 同一標準原液及び同一試料 (大豆油及び水添油に Cu, Fe及び Ni を各 0.6 ppm 相当量を添加したもの) による合同実験を行い, 機関内と機関間精度を調べた。

参加各機関が用いた標準溶液の濃度, 測定溶液の注入量, 試料溶液の希釈方法等を Table-7 に示した。各機関の現状で最も測定しやすい条件を任意に選ぶことにしたが, 機関間で測定溶液の濃度の設定に大きな違いが見られた。なお, 水添油の 10 倍希釈の試料溶液は, 室温が低いと油脂が凝固・沈殿するので, この場合, 試料溶

液を暖めた状態で機器に注入し, 測定することが必要であった。

Table-8 に Cu, Table-9 に Fe, Table-10 に Ni の合同実験結果を記した。

Cu では機関内, 機関間共, 精度は良好であり, 機関間の変動係数 (CV) は大豆油で 3%, 水添油で 7% であった。Fe では機関内は良好であったが, 機関間精度は CV で 15~20% と, ばらつきは大きかった。Ni の場合, 機関内精度は良かったが, 機関間では CV が平均で約 10% と, やや変動が見られた。

大豆油及び水添油の試料間による精度の差異については, Table-8~10 の結果より, 大きな違いはないものと判断した。

Table-7 Preparation^{a)} for standard working solution and sample solution for collaborative study.

Lab.	Concentration of standard working solution (ng/mL)	Injection amount (μ L)	Preparation of sample solution ^{b)}
A	0, 50, 100	10 ^{c)}	1 g $\rightarrow$ 10 mL
B	Cu, Fe : 0, 5, 10 Ni : 0, 10, 20	20 ^{c)}	Cu, Fe: 1g $\rightarrow$ 200mL Ni: 1 g $\rightarrow$ 100 mL
C	0, 50, 100	20 ^{d)}	1 g $\rightarrow$ 10 mL
D	0, 50, 100	10 ^{c)}	1 g $\rightarrow$ 10 mL
E	Cu, Fe : 0, 50, 100 Ni : 0, 25, 50	10 ^{c)}	1 g $\rightarrow$ 10 mL
F	0, 50, 100	10 ^{c)}	1 g $\rightarrow$ 10 mL
G	0, 25, 50	10 ^{c)}	1 g $\rightarrow$ 20 mL

a) : Prepared daily.

b) : Dissolved with MIBK+HNO₃ (150 μ L per 10 mL of solution).

c) : Injected manually.

d) : An autoinjector, Hitachi SSC-200, was used.

この合同実験に際し、検出限界を求めたところ、機関間で数値に大きな差異が見られた。

試料当たりの濃度で、Cu では 10~40 ppb, Fe で 20~100 ppb, Ni では 30~100 ppb の値が各機関から報告されたが、機器の種類及び装置の操作条件によるものと考えている。

4 総 括

油脂中の Cu, Fe 及び Ni の黒鉛炉原子吸光法による定量法を検討した。試料は少量の硝酸を含む MIBK に溶解した後、一定量を黒鉛炉に注入し、吸光度を測り、検量線法で定量した。

本法を用い合同実験を行ったところ、比較的再現性の良い結果が得られた。本法は高感度で簡便、かつ、迅速に分析できる特長があるので、油脂中の金属の分析法として充分活用できるものと思われる。

終わりに臨み、本研究の推進に当たり、終始御指導、御鞭達を頂きました油脂及び油脂製品試験法部会・部会長 浅原照三博士、並びに同幹事 橋本哲太郎博士に対し、深甚の謝意を表します。

〔平成2年(1990年)2月22日受理〕

Table-8 Determination of copper in vegetable oil^{a)}

Lab.	Soybean oil					Hydrogenated soybean oil				
	Values estimated			Mean	Range	Values estimated			Mean	Range
A	0.68	0.56	0.52	0.59	0.16 ^{b)}	0.62	0.57	0.52	0.57	0.10
B	0.57	0.57	0.61	0.58	0.04	0.66	0.65	0.68	0.66	0.03
C	0.53	0.56	0.55	0.55	0.03	0.53	0.53	0.57	0.54	0.04
D	0.52	0.54	0.53	0.53	0.02	0.55	0.52	0.53	0.53	0.03
E	0.55	0.58	0.59	0.57	0.04	0.65	0.63	0.63	0.64	0.02
F	0.57	0.63	0.61	0.60	0.06	0.57	0.54	0.58	0.56	0.04
G	0.55	0.52	0.56	0.54	0.04	0.48	0.62	0.63	0.58	0.15
Average				0.57	0.06				0.58	0.06
SD (w) ^{c)}	0.037					0.040				
CV ^{d)}	6.5					6.9				
SD (b) ^{e)}	0.016					0.042				
CV	2.8					7.2				

a) : Expressed as ppm. Cu was added to oil at the level of 0.6 ppm.

b) : Outside the UCL, and not deleted from summary calculations.

c) : Standard deviation within a laboratory.

d) : Coefficient of variation (%).

e) : Standard deviation between laboratories.

Table-9 Determination of iron in vegetable oil ^{a)}

Lab.	Soybean oil					Hydrogenated soybean oil				
	Values estimated			Mean	Range	Values estimated			Mean	Range
A	0.46	0.44	0.42	0.44	0.04	0.42	0.48	0.46	0.45	0.06
B	0.49	0.62	0.46	0.52	0.16	0.70	0.69	0.71	0.70	0.02
C	0.63	0.63	0.66	0.64	0.03	0.64	0.70	0.68	0.67	0.06
D	0.60	0.52	0.53	0.55	0.08	0.60	0.67	0.63	0.63	0.07
E	0.57	0.53	0.51	0.54	0.06	0.53	0.57	0.55	0.55	0.04
F ^{b)}										
G	0.64	0.58	0.61	0.61	0.06	0.65	0.65	0.63	0.64	0.02
Average				0.55	0.07				0.61	0.05
SD (w)	0.044					0.025				
CV	8.0					4.1				
SD (b)	0.113					0.090				
CV	20.5					14.8				

a) : Expressed as ppm. Fe was added to oil at the level of 0.6 ppm.

b) : Not determined because of instrumental problems.

Table-10 Determination of nickel in vegetable oil ^{a)}

Lab.	Soybean oil					Hydrogenated soybean oil				
	Values estimated			Mean	Range	Values estimated			Mean	Range
A	0.64	0.60	0.64	0.63	0.04	0.60	0.60	0.56	0.59	0.04
B	0.52	0.51	0.53	0.52	0.02	0.60	0.64	0.64	0.63	0.04
C	0.51	0.50	0.53	0.51	0.03	0.54	0.58	0.55	0.56	0.04
D	0.61	0.53	0.57	0.57	0.08	0.50	0.50	0.53	0.51	0.03
E	0.51	0.54	0.58	0.54	0.07	0.70	0.76	0.75	0.74	0.06
F	0.65	0.59	0.63	0.62	0.06	0.66	0.61	0.68	0.65	0.07
G	0.53	0.53	0.50	0.52	0.03	0.56	0.57	0.52	0.55	0.05
Average				0.56	0.05				0.60	0.05
SD (w)	0.027					0.026				
CV	4.8					4.3				
SD (b)	0.046					0.074				
CV	8.2					12.3				

a) : Expressed as ppm. Ni was added to oil at the level of 0.6 ppm.

文 献

- 1) 日本油化学協会編, 基準油脂分析試験法 2.2.9.2 及び 2.2.9.7
- 2) A.O.C.S Official Method Ca 18-79

- 3) P.W. Hendrikse, F.J. Slikkerveer, J. Zaalberg, A. Hautfenne, *Pure & Appl. Chem.*, **60**, 893(1988)
- 4) J.T. Olejko, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 480(1976)