

短報

誘導結合プラズマ発光分光分析装置による清涼飲料水における重金属の分析

赤星 猛, 藤巻照久

Analysis of heavy metals in soft drinks by ICP-OES

Takeshi AKABOSHI and Teruhisa FUJIMAKI

はじめに

清涼飲料水はカドミウム, 鉛, スズ, ヒ素の4元素について, 規格基準が定められている。これら4元素に対し, カドミウム, 鉛は原子吸光光度法またはポーラログラフ法, スズはサリチリデン-2-チオフェノール法またはポーラログラフ法, ヒ素はグットツァイト法またはジエチルジチオカルバミン酸銀法が告示法となっている<sup>1)</sup>。これらの試験法では試料を灰化した後, 各測定法に合わせた抽出操作や呈色反応が必要であり4元素を測定するためにはいくつかの操作を並行して行うこととなる。また比色法は溶液の安定性が悪く測定精度に影響を与えている。一方誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法では, 灰化した試料をそのまま酸で希釈することにより4元素を測定可能な試験溶液とすることができ, 前処理にかかる時間や試薬を削減できる。更に多波長同時測定可能なアキシアル型のICP発光分光分析装置を用いると, 4つの元素を同時に測定でき分析時間の短縮も可能となる。

アキシアル型ICP発光分光分析装置は原子吸光光度計やラジアル型ICP発光分光分析装置と比較して感度もよく, 多元素微量分析に優れている一方, 感度がよいため灰化時に用いる硫酸や清涼飲料水に含まれる他の元素の影響を受けやすく, 物理干渉, イオン化干渉など様々な干渉が定量値に影響を与える<sup>2)</sup>。この問題の解決に, 検量線に用いる標準溶液のマトリックスを合わせる方法が考えられるが, 検体が複数ある場合, それぞれの検体のマトリックスに合わせた標準溶液を作成することになり, 多くの手間をかけることとなる。そこで, 標準溶液のマトリックスを合わせることなく, 干渉の影響を抑え

る, または補正する方法について, 検討した。

実験方法

1. 試験溶液の作成

硫酸分解により灰化した後の試験溶液を想定して以下のように模擬試験溶液を調製した。

Cd(0.1 $\mu$ g/g), Pb(0.4 $\mu$ g/g), Sn(5.0 $\mu$ g/g), As(0.2 $\mu$ g/g)を含む0.1N硝酸水溶液20gに, 内標準元素としてY, Yb, In, Teを試験溶液中で1 $\mu$ g/mlとなるように添加した。更に, 試験溶液中のマトリックスとして, 硫酸を0~2ml, ナトリウムイオン(食塩を用いて)を0~500 $\mu$ g/mlとなるように添加し, 0.1N硝酸水溶液により50mlに定容した(表1)。試験溶液A~Xはそれぞれ3本ずつ調製した。

表1 清涼飲料水模擬試験溶液への硫酸及びナトリウムイオンの添加量

		硫酸(ml)			
		0	0.5	1.0	2.0
Na <sup>+</sup> ( $\mu$ g/ml) (試験溶液中)	0	A	B	C	D
	100	E	F	G	H
	200	I	J	K	L
	300	M	N	O	P
	400	Q	R	S	T
	500	U	V	W	X

試験溶液は0.1N硝酸により50mlに定容した

ここで, マトリックスに硫酸と, ナトリウムイオンを代表として用いたのは, 次の理由による。硫酸は, 検体の灰化時に用いるため, 試験溶液に含まれる。粘性が高いため, 測定時には物理干渉の主な原因となる。ナトリウムイオンは食品中に通常含まれており, イオン化エネルギーが低いことから, 測定時にはイオン化干渉の主な原因となる。

2. 装置及び分析条件

ICP 発光分光分析装置はセイコーインスツルメンツ社製 Vista-pro を用い, 高周波出力 1.2kW, プラズマフロー15L/min, 補助フロー1.5L/min, ネブライザーフロー0.75L/min, 積分時間 3sec として測定した。測定線は目的元素, 内標準元素ともに感度がよい3つの波長を選んだ(表2)。表中(I)は測定線が原子線であること, (II)はイオン線であることを示す。

3. データの取扱いについて

試験溶液 A(表1)はマトリックスを添加していない。そこで試験溶液 A の発光強度を基準とした発光強度比 S を用いてマトリックスの影響を評価した。

$$S = I_n / I_A \quad \dots (式1)$$

ここで,  $I_n$ は試験溶液 n(n=A~X)の発光強度を表す。

表2 測定波長 (nm)

Cd	214.439(II) 226.502(II) 228.802(I)*	Pb	220.353(II) 182.143(II)* 217.000(I)	Sn	189.927(II) 283.998(I) 235.485(I)*	As	188.980(I) 193.696(I) 197.198(I)*
Y	371.029(II)* 360.074(II) 377.433(II)	Yb	328.937(II) 369.419(II) 289.138(II)	In	230.606(II) 325.609(I) 303.936(I)*	Te	214.282(I) 182.150(I)* 238.579(I)

(I)は原子線, (II)はイオン線を示す. 分光干渉があったものを\*で示す.

また, 内標準補正を行う場合は内標準に使用した元素の測定線  $\lambda_i$  の発光強度  $I_n(\lambda_i)$  に対する, 目的元素の測定線  $\lambda_p$  の発光強度  $I_n(\lambda_p)$  を相対発光強度  $I_n(\lambda_p)/I_n(\lambda_i)$  として用いた. この場合 (式1) の発光強度を相対発光強度におきかえた相対発光強度比  $S_r$  によりマトリックスの影響を評価した.

$$S_r = \{I_n(\lambda_p)/I_n(\lambda_i)\} / \{I_n(\lambda_p)/I_n(\lambda_i)\} \dots (式2)$$

結果及び考察

1. 分光干渉について

表2に分光干渉のある測定波長を示した. これらの測定波長は他の金属の発光線と重なるため正確な結果が得られない (Pb の 182.143nm の例を図1に示す). バックグラウンド補正により真度, 精度ともに多少の改善が見られるが, これらの波長は使用しないこととした. 分光干渉のない波長による測定結果は精度よく与えられ, 全て相対標準偏差3%以内であった.

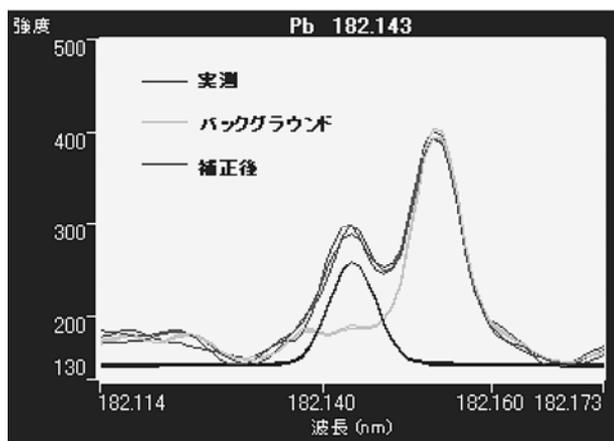


図1 Pb182.143nm 付近の発光スペクトル

2. マトリックスによる影響

(1) ナトリウムイオンによる発光強度変化

各目的元素の分析線から1波長ずつ選び試験溶液に含まれるナトリウムイオンによる発光強度変化を図2に示す. 各元素ともナトリウムイオンの増加に伴い, 感度の減少がみられたが, その減少率がそれぞれ異なっており,

ヒ素の発光強度変化はわずかである.

(2) 硫酸による発光強度変化

硫酸添加量による発光強度変化を(1)と同じ波長を選び図3に示す. カドミウム, 鉛, スズの発光強度は硫酸の増加に伴いほぼ同様に減少したのに対し, ヒ素はほとんど変化していない.

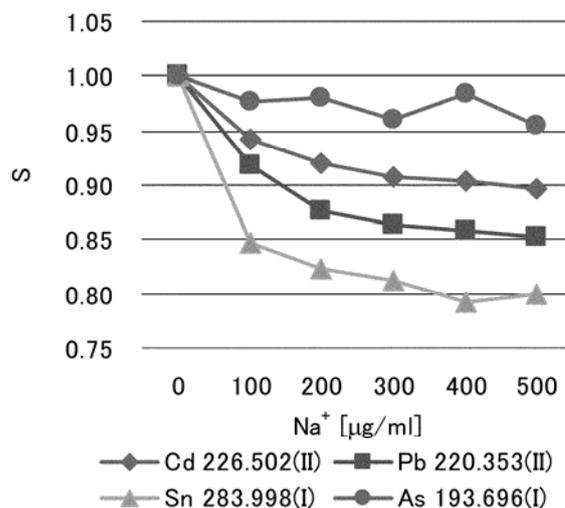


図2 Na+濃度による発光強度変化

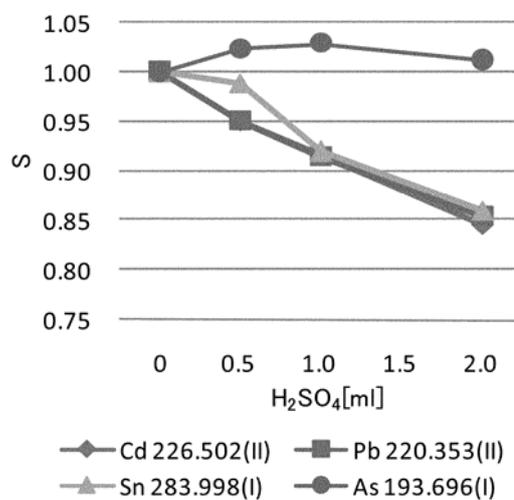


図3 硫酸添加量による発光強度変化

(3) ナトリウムイオン及び硫酸混合マトリックスによる発光強度変化

ナトリウムイオン及び硫酸を添加した試験溶液のカドミウム、及びヒ素の発光強度変化を表3、4に示す。カドミウムの場合、ナトリウムイオンだけを添加したものと硫酸だけを添加したものと比べ、更に発光強度が低下していることがわかる。この強度低下の度合いは例えばナトリウムイオン100 µg/ml及び硫酸1mlを添加している試験溶液Gの場合、発光強度比Sは0.87であったが、これはこの添加量に対応する試験溶液E及びCの発光強度0.94及び0.92の積0.865に近い値をとっている。これは他の試験溶液に対してもほぼ成り立っており、また鉛やスズでも同様な傾向がみられた。このことから、ナトリウムイオンと硫酸が発光強度の変化に対して互いに独立な作用を及ぼしていることが考えられる。一方ヒ素については、ナトリウムイオン及び硫酸からほとんど影響を受けていないため両方が含まれている試験溶液でも、ほとんど影響を受けていない。

表3 Cd 226.502(II)のマトリックスによる発光強度比S

		硫酸(ml)			
		0	0.5	1.0	2.0
Na <sup>+</sup> (µg/ml) (試験溶液中)	0	1.00	0.95	0.92	0.85
	100	0.94	0.89	0.87	0.81
	200	0.92	0.88	0.85	0.80
	300	0.91	0.86	0.84	0.80
	400	0.90	0.86	0.84	0.79
	500	0.90	0.86	0.83	0.78

表4 As 193.696(I)のマトリックスによる発光強度比S

		硫酸(ml)			
		0	0.5	1.0	2.0
Na <sup>+</sup> (µg/ml) (試験溶液中)	0	1.00	1.02	1.03	1.01
	100	0.98	1.02	0.98	0.99
	200	0.98	0.99	1.01	1.00
	300	0.96	0.98	1.03	0.99
	400	0.98	0.96	1.01	0.96
	500	0.95	1.00	1.01	1.01

3. 分析線によるマトリックスの影響の違い

マトリックスによる発光強度の変化について試験溶液Kを例として表5に示す。イオン線を測定線として選んだ場合Inを除いて、およそ15%程度強度が減少している。一方、原子線を測定線として選んだ場合、20%以上強度が減少する元素とほとんど変化のない元素の2グループに分かれた。一般にICPの内標準補正は線種をそろえて行うと良いとされている<sup>2)</sup>。しかし、この結果から線種がそろえばどの波長を選んでも良いとはいえず、適した組合せを選ばなければならないことがわかる。

表5 各分析線及び発光強度比S

元素及び線種	分析波長 (nm)	S	元素及び線種	分析波長 (nm)	S
As(I)	188.980	1.04	Cd(II)	214.439	0.86
As(I)	193.696	1.01	Cd(II)	226.502	0.85
Pb(I)	217.000	0.77	Pb(II)	220.353	0.81
Sn(I)	283.998	0.79	Sn(II)	189.927	0.89
In(I)	325.609	0.77	In(II)	230.606	0.75
Te(I)	214.282	0.98	Y(II)	360.074	0.85
Te(I)	238.579	0.97	Y(II)	377.433	0.85
			Yb(II)	328.937	0.86
			Yb(II)	369.419	0.84
			Yb(II)	289.138	0.83

4. 内標準元素による補正

これらの結果をふまえ、今回測定した内標準元素の測定線の中から、目的元素の発光強度変化にできるだけ近いものを選び、カドミウムの226.502nmはイットリウム360.074nm、鉛の220.353nmはイッテルビウムの289.138nm、スズの283.998nmはインジウムの325.609nmで補正を行ったところその相対発光強度比S<sub>r</sub>は表6～8のようになり適切な補正が行われた。一方

表6 Cd 226.502nmをY 360.074nmで補正したときの相対発光強度比Sr

		硫酸(ml)			
		0	0.5	1.0	2.0
Na <sup>+</sup> (µg/ml) (試験溶液中)	0	1.00	0.98	0.97	0.96
	100	1.00	0.99	0.99	0.98
	200	1.01	1.00	1.00	0.99
	300	1.01	1.00	0.99	0.99
	400	1.01	1.00	1.00	0.99
	500	1.01	1.01	1.00	0.99

表7 Pb 220.353nmをYb 289.138nmで補正したときの相対発光強度比Sr

		硫酸(ml)			
		0	0.5	1.0	2.0
Na <sup>+</sup> (µg/ml) (試験溶液中)	0	1.00	0.99	0.98	0.97
	100	1.00	0.97	0.97	0.95
	200	0.98	0.98	0.98	0.97
	300	0.99	0.99	0.97	0.97
	400	0.99	0.97	0.98	0.98
	500	0.99	1.00	0.99	0.98

表8 Sn 283.998nmをIn 325.609nmで補正したときの相対発光強度比Sr

		硫酸(ml)			
		0	0.5	1.0	2.0
Na <sup>+</sup> (µg/ml) (試験溶液中)	0	1.00	1.03	0.98	0.97
	100	0.98	1.02	1.02	1.02
	200	0.99	1.02	1.02	1.00
	300	1.00	1.00	1.01	0.99
	400	0.98	1.01	1.00	1.00
	500	1.01	1.06	1.01	1.01

表9 実サンプル添加回収試験結果 (n = 3)

サンプル	回収率	Cd		Pb		Sn		As	
		RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	
スポーツドリンク	100.1	0.6	99.8	0.3	104.2	1.4	104.3	2.1	
炭酸飲料	99.8	0.7	96.8	1.6	98.2	1.8	102.6	1.8	
りんご果汁	100.8	0.7	97.4	1.3	96.3	1.6	101.3	1.4	
乳飲料	101.2	0.9	92.1	2.1	93.1	2.4	103.6	1.6	

ヒ素は同様の傾向を示す内標準元素の分析線がなかった。しかし、マトリックスの影響をほとんど受けていないため、補正せずに定量が可能であると考えられる。

#### 実サンプルによる検証とまとめ

この結果について実サンプルを用いて検証を行った。サンプルは、事前にカドミウム、鉛、スズ、ヒ素が検出されなかった市販の清涼飲料水（スポーツドリンク、炭酸飲料、りんご果汁および乳飲料）それぞれ20gにCd (0.1 $\mu$ g/g), Pb(0.4 $\mu$ g/g), Sn(5.0 $\mu$ g/g), As(0.2 $\mu$ g/g) となるように標準用液を添加して、硫酸分解した後内標準元素を加えて50mlに定容した。この試験溶液を測定し内標準元素で補正したところ、4元素ともに90～

105%の回収率が得られ、相対標準偏差が3%以内と良好な結果が得られた（表9）。このように適切な内標準元素及びその波長を選ぶことで、マトリックスの影響を有効に補正することが可能であり、清涼飲料水に規格基準のある4元素について同時測定することができた。

（平成19年7月20日受理）

#### 参考文献

- 1) 日本食品衛生協会, 食品衛生検査指針 理化学編 2005, 421-435
- 2) 原田紘キ, ICP発光分光分析の基礎と応用, pp185-216, 講談社サイエンティフィック, 東京(1986)