

原子吸光法による鉄の測定

Fe analysis by Atomic Absorption

はじめに

Introduction

鉄は、地殻中にO, Si, Alに次いで多く存在し、赤鉄鉱 (Fe_2O_3)、褐鉄鉱 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、磁鉄鉱 (Fe_3O_4)、菱鉄鉱 (FeCO_3)、硫化鉄鉱 (FeS_2)、クロム鉄鉱 ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) 等の鉱石として産出されます。金属鉄は鉱石をコークスで還元し得られますが、不純物を取り除くため、さらに水素で還元します。また、純鉄は電気分解によっても得ることができます。

鉄は反応性が強く、湿った空気中で侵されますが、濃硝酸に浸すと表面に酸化被膜が形成され、不動態となり、これ以上侵されなくなります。

鉄を主成分とする合金は、炭素含量により純鉄 (炭素0.02%以下)、鋼 (炭素0.02~2%)、鑄鉄 (炭素2~4.5%)、鋳鉄 (炭素3%以上) に分類されます。鋼には、炭素鋼や合金鋼、普通鋼、特殊鋼などがあります。合金鋼はCrやMn, Mo, Ni等を添加した鋼であり、Crを添加したステンレス鋼は強度が高く、18-8ステンレス鋼 (Cr18%, Ni8%含有) が代表的です。

鉄は、生体の必須元素であり、生理機能には鉄の酸化還元反応が関わっています。鉄は、食物中に無機鉄化合物 (3価鉄イオンとアミノ酸、ペプチドとの錯体) や非ヘム鉄蛋白質、ヘム鉄蛋白質 (ポルフィリンの鉄錯体) として含まれます。無機鉄化合物は、胃で2価鉄イオンになり、主に、十二指腸から吸収されます。一方、ヘム鉄は、胃酸により蛋白質から遊離し腸管から吸収されます。栄養障害の一つである鉄欠乏症は、食物中の鉄の約90%が、腸管吸収率の低い非ヘム鉄であることに起因します。最近、鉄欠乏予防のため、吸収率の高いヘム鉄を成分とするサプリメント等が販売されているのを見かける機会が増えています。

鉄の測定は、環境や工業、食品・医薬品などの広い分野で行われています。今回はサプリメント中铁のフレイム測定例とファーンネス法におけるグラファイトチューブの種類と使い分けについて紹介します。

M.Takasaka

鉄の基礎データ

Basic data of Fe

原子量	55.847
融点	1535 (FeCl_2 672 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 60.5)
沸点	2750 (FeCl_2 1024 , FeCl_3 317)
酸化数	+2 例 FeO , FeS , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ +3 例 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCl_3
溶解度	FeCl_2 68.5g/100g水 (20) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 81.8g/100g水 (20)

参考：理化学辞典等

鉄の測定波長

Wavelength of Fe

	感度比
248.33nm	1.0
271.90nm	0.27
371.99nm	0.09
385.99nm	0.06

食品の分析

Analysis of foods

食品は、通常、不均一なため、充分な量を採取し、粉碎やすりつぶしにより均質化した後、溶液調製を行います。食品分析で用いられる溶液調製法には、乾式灰化法、湿式分解法、希酸抽出法があります。これらの方法は、食品の種類、測定元素とその含有量に応じて選択されます。また、測定元素が低濃度の場合や共存物による干渉が無視できないケースでは、溶液化した後、溶媒抽出やキレート樹脂を用い、測定元素の濃縮や妨害成分の除去を行うことがあります。

食品における無機質の代表的な含有量を知るためには、日本食品標準成分表が有効です。2000年に発表された五訂では、Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Znの8種の元素が、また、一部の食品でMnの成分値も掲載されています。五訂の分析には、主に、フレイム原子吸光法が用いられています。Table.1に五訂で使用された溶液調製法と測定法を示します。

溶液調製法の中で、乾式灰化法は、高温の電気炉で有機物を燃焼し、残った無機質を希酸で溶解し溶液化する方法です。湿式分解のように多量の酸を用いないため、溶液調製に多くの試

料量を要する無機質含量の少ない試料に適します。灰化容器には、ガラスピーカーや磁製皿、白金皿を使用しますが、ピーカーからは材質由来、磁製皿からはうわ薬由来の元素の混入があるため、食品の種類や測定元素によって使い分けが必要です。例えば、灰がアルカリ性を示す野菜類の灰化では、Naの溶出やKの吸着に注意が必要です。

湿式分解法は、硫酸 - 硝酸、硝酸 - 過塩素酸、硝酸 - 硫酸 - 過塩素酸、硝酸 - 過酸化水素などの混酸を使用し、有機物を分解する方法です。As, Hg, Sb, Seなどの乾式灰化で揮散しやすい低沸点元素の前処理法に用いられます。

希酸抽出法は、希酸によって無機成分を遊離させ抽出する方法で、汚染が少ない、操作が簡便、などの特長を有します。例えば、K, Naは1%塩酸に抽出され、また、Ca, Cu, Mg, Mn, Zn等も酸濃度や抽出温度を上げることで適用できます。一方、希酸では抽出が不十分なFe, P等の元素もありますので注意が必要です。

フレイム測定

Flame analysis of Fe

食品中铁の前処理では、溶液調製に乾式灰化法を用いました。サプリメント10gを白金ルツボに秤量し、550 に加熱した電気炉内で、6時間灰化しました。取り出して放冷後、灰に20%塩酸5mLを添加し、ホットプレートで加熱溶解後、蒸留水で50mLにメスアップしたものを測定溶液としました。Fig.1にプロファイルを示し、Fig.2に検量線を示します。測定結果は0.3mg/100gとなり、表示値に一致しています。

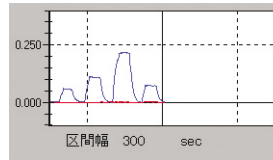


Fig.1 プロファイル
Profile of flame method

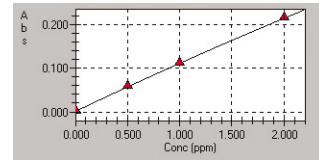


Fig.2 検量線
Calibration Curve of flame method

ファーンズ測定

Furnace analysis of Fe

ファーンズ測定では、用いるグラファイトチューブの種類によって、感度や干渉の程度が異なるため、試料や測定元素に適したチューブの選択が不可欠となります。

高密度チューブは、大部分の元素で使用可能ですが、Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Si, Vなどの炭素と結合して高沸点の炭化物を作り易い元素において感度が低い傾向があります。高密度チューブに表面処理したパイロ化チューブは、試料のしみ込みが少なく、炭化物を生成しにくいため、前述の元素で感度の向上が見られます。試料の加熱がチューブ壁面からの輻射熱により間接的に行われるプラットフォームチューブは、干渉の影響を受けにくいため、血液や海水など共存成分の多い試料の分析に適します。特にCd, Pbなどの低沸点元素の測定に有効です。Fig.3に各チューブでFe10ppb (20 μL注入)を測定した際のプロファイルを示し、Fig.4~6に検量線を示します。いずれもTable.2の加熱条件で測定しました。

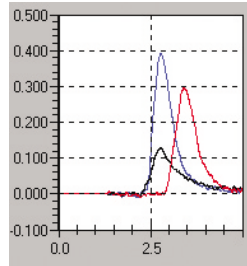


Fig.3 プロファイル比較
(青:パイロ 黒:高密度,
赤:プラットフォーム)
Comparison of profiles
(Blue:Pyro, Black:High
Density, Red:Platform)

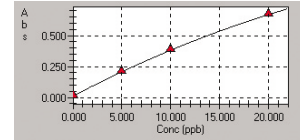


Fig.4 検量線 (パイロ化)
Calibration curve
(Pyro-coated tube)

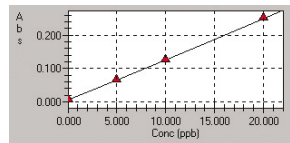


Fig.5 検量線(高密度)
Calibration curve
(High density tube)

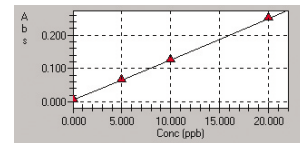


Fig.6 検量線(プラットフォーム)
Calibration curve
(Platform tube)

Table 1 食品の分析法
Method of food analysis

元素	溶液調製法	測定法
Ca	乾式灰化法	過マンガン酸カリウム滴定法 フレイム原子吸光法 (干渉抑制剤添加)
Cu	乾式灰化法	フレイム原子吸光法 溶媒抽出-フレイム原子吸光法
Fe	乾式灰化法	1,10-フェナントロリン吸光光度法 フレイム原子吸光法
K	希酸抽出法 乾式灰化法	フレイム原子吸光法
Mg	乾式灰化法	フレイム原子吸光法 (干渉抑制剤添加)
Na	希酸抽出法 乾式灰化法	フレイム原子吸光法
P	乾式灰化法	バナドモリブデン酸吸光光度法 モリブデンブルー吸光光度法
Zn	乾式灰化法	フレイム原子吸光法

Table 2 加熱条件
Heat condition

	温度	加熱時間	加熱方式	Ar流量
1	150	20	RAMP	0.1
2	250	10	RAMP	0.1
3	1000	10	RAMP	1.0
4	1000	10	STEP	1.0
5	2400	3	STEP	0.0
6	2500	2	STEP	1.0

まとめ

Conclusion

一般的に、金属はアルカリ性下において、水酸化物を生成するため、金属溶液のpHを酸性に調整する必要があります。

金属が水酸化物を生成して沈殿するpH領域は金属の種類や共存状態、共存物によっても変化しますが、おおよそFe³⁺ではpH5~12で残留濃度が1mg/L以下、Fe²⁺ではpH9~12で残留濃度が3mg/L以下に低下するため、溶液の劣化防止には酸の添加が不可欠となります。

鉄は、地殻中に4.70%、土壌中に3.80%程度含まれており、環境からの汚染を受け易い元素ですので、鉄の極微量分析を行う際には、環境・器具・試薬等に配慮し、汚染に留意した測定を心がけなければなりません。

 島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

<http://www.an.shimadzu.co.jp>

会員情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-10401-16A-1K
2004.10