

フレイム・ファーンレス原子吸光分析法による 蜂蜜中の微量元素の分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

キーワード

原子吸光分析 / フレイム / 重水素バックグラウンド補正 /
グラファイトファーンレス / はちみつ / ゼーマン補正

主な利点

- ・ 堅牢なフレイム試料導入システムで蜂蜜試料を分解し、干渉や汚染のない分析が可能
- ・ 高性能ファーンレスオートサンプラーがひとつの標準溶液から検量線を自動作成し、分析を効率化
- ・ 真のデュアルオートマイザにより、フレイム分析とファーンレス分析を自動切替え
- ・ 重水素・ゼーマンバックグラウンド補正により、蜂蜜などの難しいマトリックス試料の分析にフレキシブルなソリューションを提供

概要

iCE 3500原子吸光分析装置は、蜂蜜中の主成分元素、微量元素、および有害金属の分析のための理想的なソリューションです。固定配列の真のデュアルオートマイザにより、フレイム分析による堅牢かつ信頼性の高い主成分元素分析を実現するとともに、ファーンレス分析により微量元素および有害金属元素を正確に定量することが可能です。

はじめに

蜂蜜は、植物や花の蜜や分泌物から作られる甘くて粘性のある食品です。花蜜はミツバチにより巣箱に運ばれ、そこで働き蜂が酵素を加えて蜂蜜を作ります。蜂蜜のほとんどは複数の植物や花から作られますが、一部の地域では、単独の花から高価な蜂蜜が作られています。蜂蜜は花の種類や産地により特長づけられ、多くの蜂蜜製品は各種原材料からブレンドされたものです。世界市場では何百もの種類の蜂蜜が生産され、それぞれが、独特の味、色、結晶特性を持っています。EUでは、蜂蜜は、糖分、水分、ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) 含有量など、厳しい成分基準に従わなければなりません¹。



蜂蜜は大部分が果糖およびブドウ糖であり、その他有機酸や酵素などの自然成分を含有します。また、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムなど少量のミネラル分を含んでいます。これらミネラル成分は、大部分が土壌から植物や花に移動するので、蜂蜜の金属成分は産地によって大きな違いがあります。これらの元素は、水質・大気汚染などからも蜂蜜中に移動します。したがって、蜂蜜の金属成分は、産地、栄養分、および有害性の3つの意味で極めて重要です。

一方で、蜂蜜はその粘性と糖分のため、微量元素分析が難しい試料でもあります。蜂蜜は水溶性であるため、グラファイトキューベットなどの試料導入部分の汚染の原因となります。また、標準試料は、粘性の違いや有機成分量を考慮して、マトリックスマッチングを要します。簡単な前処理手法として、酸分解法を用いて試料から有機物を除去する方法が考えられます。

本アプリケーションノートでは、蜂蜜中の微量元素分析の2つのメソッドについて説明します。1つは簡単な溶解とフレイム分析による主成分2元素の分析、もう1つはマイクロ波分解を用いたファーンズ分析による微量有害金属2元素の分析です。

試料調製

試薬

- ・ 硝酸、69 %、微量金属分析グレード
- ・ 過酸化水素、30 % w/v、微量金属グレード
- ・ カドミウム、鉛、マグネシウム、ナトリウム 1000 ppm標準溶液
- ・ 硝酸マグネシウム

標準液および試薬はすべて Fisher Scientific製を用いました。

フレイム分析用の試料調整（溶解）

3種類の蜂蜜試料（スペイン産オレンジ蜂蜜、オーストラリア産ユーカリ蜂蜜、ブラジル産純蜂蜜）を入手しました。これら蜂蜜試料を購入時の容器のままウォーターバス内で回転させながら約60℃に温め、均質化しました。蜂蜜約10gを清浄なビーカーに移し、そこからさらに約1gの蜂蜜を容量フラスコに秤量しました。試料を1%硝酸で約100gに希釈し、重量 %濃度と希釈係数を算出しました。完全に溶解するため、希釈した蜂蜜試料は超音波装置にかけました。

ファーンズ分析用の試料調製（マイクロ波分解）

蜂蜜試料を上記と同様に分取し、約0.25gを、洗浄・乾燥したテフロンマイクロ波分解容器に秤量しました。蜂蜜の吸湿性とテフロン絶縁性のため、蜂蜜がテフロン表面に引きつけられて秤量が難しいので、秤量前に分解容器の帯電防止を行い、ピペットを用いて蜂蜜を分解容器の底に入れました。硝酸4 mLと過酸化水素2 mLを容器に加え、蓋をせずに15分間放置しました。この試料を密閉し、10分間で200℃まで昇温、5分間放置後、20分間で200℃まで昇温、15分間放置して分解しました。同様に硝酸と過酸化水素のみを含む操作ブランクを調製しました。分解した試料を100 mL容量フラスコに移して定容しました。

標準溶液および試薬の調製

フレイム標準溶液は、硝酸1 % v/vベースで作成しました。100 mL容量フラスコに1000 ppmマグネシウムおよびナトリウム標準原液0.1、0.2および1.0 mLをピペットでとり、1%硝酸を注いで1.0、2.0および10 ppm多元素標準を調製しました。さらに10 ppm多元素標準溶液3.0および5.0 mLをピペットでとり、100 mL容量フラスコで定容して、0.3および0.5 ppm多元素標準溶液を調製しました。1%硝酸ブランクも調製しました。

0、0.3、0.5、1.0および2.0 ppmの標準溶液を用いて、マグネシウムとナトリウムの検量線を作成しました。

ファーンズ分析用の検量標準溶液は、酸マトリックスが試料に一致するように、硝酸4 % v/vベースで調製しました。1000 ppmのカドミウムおよび鉛標準原液0.1 mLをピペットでとり、100 mL容量フラスコに4%硝酸で定容して、1 ppm多元素標準溶液を調製しました。この標準溶液2 mLをさらに4%硝酸で100 mLに定容して、20 ppbのメソッド基本標準溶液を調製しました。測定ではファーンズオートサンプラーを用いて、2、5、10、15および20 ppbで検量標準溶液を自動的に作成しました。4%硝酸ブランクも調製しました。

鉛分析で用いるマトリックス修飾剤として硝酸マグネシウム溶液を調製しました。試薬1gを純水100 mLに溶かし、5 μLで50 μg硝酸マグネシウムを試料に添加できるようにしました。

メソッド開発および分析

フレイム分析

マグネシウムとナトリウムをフレイム原子吸光により分析しました。1 ppm多元素標準を用いて水平および回転方向バーナー位置とインパクトビードを手動で最適化しました。バーナーの高さとガス流量は、分析メソッドの一部として各元素について自動で最適化しました。装置のパラメータを表1に示します。

表1: 蜂蜜中のマグネシウムおよびナトリウムのフレイム分析装置パラメータ

装置パラメータ	マグネシウム	ナトリウム
フレイムタイプ	空気/アセチレン	
ガス流量 (L/min)	1.0	
バーナー高さ (mm)	8.6	6.2
波長 (nm)	285.2	589.0
バンドパス (nm)	0.2	
バックグラウンド補正	重水素	なし
測定時間 (s)	4	
繰り返し測定回数	3	
検量線タイプ	分割曲線近似	

ファーンズ分析

カドミウムと鉛をファーンズ原子吸光により分析しました。両元素ともデフォルトの装置パラメータが最適であることを確認しました。SOLAAR ソフトウェアクックブックにある通り、鉛についてはピーク形状と回収率の最適化の目的で、50 µg の硝酸マグネシウムをマトリックス修飾剤として添加しました。装置パラメータを表2に示します。

表2: 蜂蜜中のカドミウムおよび鉛のファーンズ分析装置パラメータ

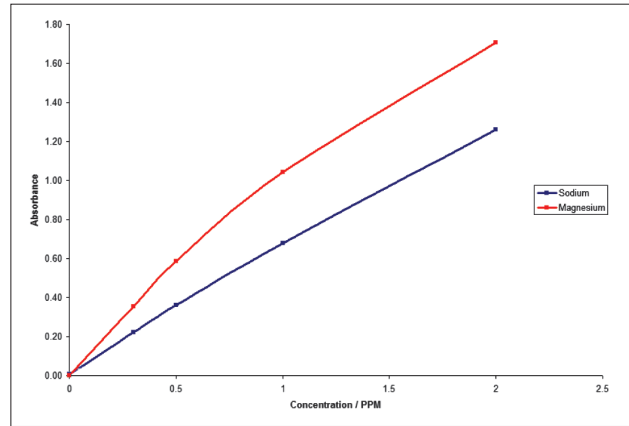
装置パラメータ	カドミウム	鉛
波長 (nm)	228.8	217.0
キュベット	ノーマル	ELC (長寿命キュベット)
乾燥温度 (°C)	100	
灰化温度 (°C)	800	
原子化温度 (°C)	1000	1200
バンドパス (nm)	0.5	
バックグラウンド補正	ゼーマン	
信号測定法	ピーク高さ	
繰り返し測定回数	3	
検量線タイプ	二次最小二乗近似	

結果および考察

フレイム分析

バーナー高さとガス流量を自動最適化した後、1%硝酸で希釈した蜂蜜試料のフレイム原子吸光分析を実施しました。分析は非常に容易でした。マグネシウムおよびナトリウムの検量線を図1に示します。

図1: マグネシウムおよびナトリウムのフレイム分析検量線



このメソッドを検証するために、希釈試料中に0.2 ppmの標準溶液を添加して、回収率を算出しました。結果を表3に示します。

表3: 蜂蜜試料中のマグネシウムおよびナトリウムのフレイム分析結果

試料	元の蜂蜜試料中 換算の濃度 / ppm	
	マグネシウム	ナトリウム
スペイン産オレンジ蜂蜜	9.26	16.9
オーストラリア産ユーカリ蜂蜜	25.33	94.08
ブラジル産純蜂蜜	25.14	42.83
添加蜂蜜試料		
試料溶液中測定濃度 (ppm)	0.196	0.187
回収率 (%)	96	92

この結果から分析した各蜂蜜試料にマグネシウムおよびナトリウムが存在することが判ります。これらの元素が蜂蜜に含まれていることは想定内ですが、文献によればそのレベルは原産国、環境、花の種類により大きく異なります²。添加試料については良好な回収率が得られました。これは本メソッドがフレイム原子吸光分析による蜂蜜中の主要元素の分析に適していることを示しています。一試料あたりの分析所要時間は3回の繰り返し測定でわずか12秒でした。

ファーンズ分析

蜂蜜試料を高圧マイクロ波分解装置で分解し、フレイム原子吸光分析で定量しました。ファーンズオートサンプラーを用いて、一つの基本標準溶液から検量線を自動作成し、鉛はマトリックス修飾剤をキュベットに自動注入して分析しました。今回分析した蜂蜜試料中には、カドミウムと鉛は検出されませんでした。このメソッドを検証するために、マイクロ波分解の前に標準溶液を5 ppb相当添加し、上記と同様に分解した蜂蜜試料を作成しました。回収率の計算結果を表4に示します。

表4：蜂蜜試料中のカドミウムおよび鉛のファーンズ分析における添加回収率

	カドミウム	鉛
試料溶液中の測定濃度 (ppb)	4.66	5.49
回収率 (%)	93	110

まとめ

本アプリケーションノートでは、原子吸光分析を用いた蜂蜜中の微量元素の分析メソッドを示しました。フレイム分析では、簡単な溶解法を用いてマグネシウムおよびナトリウムの分析を、ファーンズ分析では、マイクロ波分解法を用いてカドミウムおよび鉛の微量分析を行いました。標準添加試料を用いて各メソッドを検証し、非常に良好な回収率を得ました。iCE 3500原子吸光分析装置は、蜂蜜中の微量元素の分析のための強力かつ信頼できるツールであることが証明されました。

参考文献

1. Official Journal of the European Communities, Council Directive 2001/110/EC of December 2001 relating to honey.
2. P. Pohl, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 28, No. 1, 2009

サーモサイエンティフィック iCE 3500 原子吸光分析装置

iCE 3500

デュアルオートマイザ原子吸光分析装置

(フレイム・ファーンズ共用機)

フレイム：D2 ランプバックグラウンド補正

ファーンズ：ゼーマン、D2 ランプバックグラウンド補正

- ・全自動フレイムファーンズ切替
- ・6本ランプ装着の自動位置調整機構付きランプターレット
- ・グラファイトファーンステレビジョン (GFTV) 標準装備
- ・ダブルビーム光学系、エシエル型モノクロメータ



サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

代理店

☎ 0120-753-670 FAX 0120-753-671

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9 C棟2F

〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル

E-mail: analyze.jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.com (グローバル)

www.thermoscientific.jp (日本)

E1212

Thermo
SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific