

重金属のフレイム原子吸光分析における酸の増感効果について

—クロム／硝酸／過塩素酸の系を中心に—

花石 竜治 佐藤 裕久

食品中の重金属分析のうち、クロムのフレイム原子吸光分析における酸の増感効果について報告する。当所の標準作業手順書(SOP)で採用している、硝酸／過塩素酸の混酸での湿式灰化処理後のフレイム原子吸光分析をクロムについて行くと、増感効果が認められた。この原因について調査し、文献を検討したところ、原子吸光分析の検液に存在する過塩素酸が増感効果を与えることが判明した。さらに酸処理後の定容操作に用いる硝酸さえも、増感効果があることが明らかになった。過塩素酸の存在によりクロムの存在形態としての酸化数と、存在形態の違いによる酸の増感効果の差異についても検討した。

Key words : chromium, flame atomic absorption spectrophotometry, acid, interference

1. 緒言

重金属類のフレイム原子吸光分析は古典的手法である¹⁾が、食品衛生の分野では現在でも有効な方法である。より感度の優れた電気加熱原子吸光分析法、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、ICP質量分析法(ICP-MS)が導入されても、食品ゆへの強いマトリクス効果が影響すると懸念される状況では、フレイム原子吸光分析法は、堅牢な分析法として、その存在意義があると考えられる。

これらの重金属類の中で、クロムも食品衛生分野では原子吸光法で測定する。他分野の、例えば環境科学分野では、6価クロムとしてジフェニルカルバジド吸光度法¹⁾や、その前処理としてはニッケルるつぼ中におけるアルカリ融解が行われ、ごく微量で共存物質の影響が少ない場合は、硝酸／フッ化水素酸／過酸化水素分解後のICP-MS法²⁾が採用される。よって、重金属分析技術が発達して原子吸光が古典的手法となった環境分野からすれば、クロムの原子吸光による微量分析は、分析手法がよく検討されてきたとは決して言えない状況である。

当所におけるホタテ貝等の食品中のクロムの分析は、フレイム原子吸光分析が機器分析法として標準作業手順書(SOP)化されているが、筆者が昨年度、実際の検体の分析に先んじて行った内部精度管理で、異常回収率を示し、電気加熱法に移行した。電気加

熱原子吸光分析法は、高感度で優れた手法であるが、高価な消耗性部品を使用すること、分析に長い時間を要するなどの欠点を持つ。他方、フレイム原子吸光分析法は迅速な分析が可能であり、クロム以外の元素については干渉効果も少ないという、分析化学的利点があり、維持費も安価というメリットもあって、食品衛生の分野では、必須な手法である。

本研究では、クロムのフレイム原子吸光分析における干渉効果を検討し、若干の知見を得たので報告する。得られた結果は、この元素についてのフレイム原子吸光分析の基礎的知見になると考えられる。

2. 装置及び試薬

分析装置はPerkin Elmer社フレイム原子吸光装置AAnalyst200を用いた。アセチレン-空気炎を用い、クロムの測定波長は357.87 nmで、D₂ランプによるバックグラウンド補正をして測定した。

試薬は、クロムミョウバンはAlfa Aesar社製、それ以外は和光純薬工業社製のものをを用いた。

3. 方法、結果及び考察

3.1 過塩素酸の増感効果

3.1.1 硝酸／過塩素酸処理を模したクロム溶液のフレイム原子吸光分析

文献³⁾によれば、あらゆる湿式灰化法では食品中

のクロムは3価になって、試験検液に存在すると言われている。そこで、まず、実験室内で一般的なクロムの存在形態として、標準溶液の6価のクロム溶液を希釈したものと、これに硝酸の存在下エタノールで還元した3価のクロム溶液を調製した。この還元法は文献などでよく知られている方法である。すなわち、2.5 mLの10 mgCr(6+)/L (硝酸(3+97)で調製)に約1 mLのエタノールを加え、熱板上で15分間加熱した。この操作によりエタノールは還元反応で消費されるとともに揮散した。放冷して室温にして以後の操作に供した。

過塩素酸白煙処理の模擬試験として、50 mL ビーカーに、クロム相当量として25 µg 分取した上で、10 mLの硝酸を加え、熱板上で40分間加熱し、数mLに濃縮し、室温まで放冷して5 mLの過塩素酸を加え、さらに熱板上で加熱して白煙処理を行った。室温まで放冷し、硝酸(3+97)を加えて50 mLに定容した。

さらに文献³⁾に基づき、湿式灰化法で得られた3価クロム溶液を酸化して6価にし、溶媒抽出によってクロムを分離抽出する方法によって、溶媒抽出の試験検液を調製した。すなわち、全量ピペットにより10 mLの0.5 mgCr/L溶液を100 mL ビーカーに分取し、10%ペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液を5 mL加え、アンモニア水(1+1)を滴下してpH試験紙でpH=3とした。これを時計皿で覆って、熱板上で15分間加熱し、放冷して室温にした。水45 mLを用い、100 mLの分液漏斗へ洗いこみ、酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液を5 mL (pH=5となるように)加えてよく振り混ぜ、2%の*N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム(DDTC)溶液5 mLを加え、4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)10 mLを加えて3分間振とうした。有機層を50 mL ビーカーに移し、水層はさらに5 mLのMIBKを加えて3分間振とうし、ここで得られた有機層を1回目の抽出の有機層とあわせた。抽出有機層を入れたビーカーは、熱板上で穏やかに加熱してMIBKを揮散させ、完全に乾固し、2 mLの硝酸、1 mLの過塩素酸をこの順序で加えて、さらに熱板上で加熱し、錯体を分解した。過塩素酸の濃い白煙が生ずるまで加熱し、室温に放冷し、硝酸(3+97)で溶解して10 mLの比色管で定容した。文献³⁾の方法では、抽出有機層を直接フレーム原子吸光に供するが、有機溶液噴霧の方法では、原子吸光分析装置の噴霧部部品の劣化を惹起するので、逆抽出によって、過塩素酸を含んだ硝酸溶液として、原子吸光分析に供した。なお、溶媒抽出を行って得られた試験検液は、過塩素酸については、溶媒抽出を行わない試験検液

と同濃度を含むものであった。

検討の結果を表1に示す。なお、表1において回収率は、硝酸(3+97)で調製したクロム標準液の検量線により測定した結果で、回収率100%とは、0.5 mgCr/Lの濃度に相当し、表1における各runでは、クロムの濃度をその濃度に調製したものであった。

表1 クロムの価数と溶媒抽出による回収率の変化

Run	EtOH 処理 (Cr ⁶⁺ →Cr ³⁺)	溶媒抽出	回収率
1	有	有	223 %
2	有	無	245 %
3	無	有	239 %
4	無	無	218 %

表1から、すべての組み合わせにおいて、回収率が200%を超え、異常となった。

3.1.2 過塩素酸による増感効果

異常回収率を受けて、フレーム原子吸光分析装置のバックグラウンド補正の程度や光源ランプの点検を含めた機器の調整を行い、多数回の実験を行った結果、硝酸/過塩素酸分解・過塩素酸白煙処理に用いていた過塩素酸が、増感効果をもたらしていることが分かった。

これは、原子吸光分析の検量線を描くために用いた標準溶液が、市販のクロム標準液(1000 mg/LのCr⁶⁺を含む)を単に硝酸(3+97)で希釈して調製されているため、検量線用の標準溶液は過塩素酸を含まず、試験検液は含んでおり、その違いが反映されたものと判明した。

表2に、過塩素酸を含まない0.5 mgCr/L(Cr⁶⁺)溶液、過塩素酸を含んだ同Cr濃度の溶液を、この順に噴霧して測定した結果を示す。

表2 過塩素酸による増感効果

測定順序	Run	過塩素酸添加	回収率
↓	1	無	106 %
	2	有	223 %

表2に示した結果により、過塩素酸の増感効果が存在することが明らかであった。

この増感効果を精査したところ、

- ① 過塩素酸は、設定した添加濃度(5 mLを取って50 mLに定容)で、クロムの濃度を約2倍に検量させる。

- ② この効果は検液噴霧後も持続し、15 分間の純水噴霧後も継続する。よって分析装置の噴霧系が効果を保持するものと考えられる。

したがって、例えば、この増感効果を標準溶液と試験検液とで同一にするなどの調整はできないことになる。なんとすれば、酸分解の酸化反応で、過塩素酸の消費が考えられ、試験検液で一定濃度にならない可能性が大きいと想定されるからである。

文献^{4,5)}によれば、過塩素酸がクロムのフレイム原子吸光分析において増感効果を示すとある。文献⁴⁾で述べられている過塩素酸の濃度は、本報告の試験で用いたものよりもはるかに低濃度であり、その報告以上の影響があるものと推定された。

また、一般的な原子吸光分析の分析技術概説書⁶⁾では、酸の濃度は測定値に大きく影響する、とある。その文献の中では、硝酸/過塩素酸分解が湿式灰化法の一つとして記述されている。

3.2 過塩素酸白煙処理後のクロムの存在形態

文献³⁾には、あらゆる湿式灰化法で得られた試験検液において、クロムは3価で存在するとある。この記述の湿式灰化法には、硝酸/過塩素酸分解・過塩素酸白煙処理も含まれると読めるが、過塩素酸は強力な酸化剤であって、クロムの酸化状態を高める可能性も考えられた。一般的に、酸化還元反応の可能性を考えるには、標準電極電位の差を論ずるが、これはあくまでも希薄溶液でのことであり、今話題になっているのは、濃い酸溶液での話である。よって、文献等に記載のある電極電位の議論から離れて、実際の条件でクロムの価数がどうなるのかを検討した。

3 価クロムの溶液として、当初は 6 価クロム溶液を希酸存在下のエタノール処理することで得ていたが、以後は、クロムミョウバンを用いた。その理由は、クロムの 3 価の硫酸塩や硝酸塩は、結晶水の保持が不安定で、クロム溶液の重量法によるファクターの決定が困難だからである。クロムミョウバン $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ は結晶水を堅固に保持しており、風解などの現象がなく、精密に重量を測定し、ファクターを決定できるという利点がある。

実験は、3 価及び 6 価の 10 mgCr/L クロム溶液 (硝酸(3+97)で希釈) を 50 mL ビーカーに 2.5 mL 分取した。過塩素酸処理は、5 mL の過塩素酸を加えて、時計皿で覆い、熱板上で 30 分間加熱し白煙処理をしたものである。クロムの価数別定量は、諸言の項で述べたジフェニルカルバジド発色・吸光光度法で行っ

た。過塩素酸処理を行ったもの、行わなかったものを、水で 50 mL に定容し、硫酸(1+9)を 5 mL 加え、さらに 1%ジフェニルカルバジド・50%アセトン溶液を 2 mL 加えて発色させ、吸光光度計で 540 nm での吸光度を測定した。標準溶液はクロム(Cr^{6+})標準液を硝酸(3+97)で希釈し、0.1~2 mgCr/L を調製して、検液と同様に操作し、検量線を求め、定量に供した。

表 3 に 6 価クロムの回収率を示す。

表 3 クロムの価数の過塩素酸処理による変化

Run	クロムの価数	過塩素酸処理	6 価クロム回収率
1	Cr^{3+}	無	0 %
2	Cr^{3+}	有	1 %
3	Cr^{6+}	無	105 %
4	Cr^{6+}	有	24 %

表 3 で分かることは、

- ① 過塩素酸処理によって、3 価クロムは 6 価にはならない。
- ② 過塩素酸処理によって、6 価クロムは部分的に 3 価になる。

ということである。単に過塩素酸処理を行っても、6 価クロムは得られないということであった。

3.3 硝酸の増感効果

クロムのフレイム原子吸光分析で、前述のように過塩素酸が著しい増感効果を示すことが明らかであった。それに協調する因子として、硝酸の存在が考えられたので、これについても検討を行った。試験溶液は、3 価または 6 価のクロム溶液(10 mgCr/L)の 2.5 mL に、それぞれの条件の酸を加えて硝酸(3+97)で 50 mL に定容した、0.5 mgCr/L 溶液を使用した。

表 4 に検討結果を示す。なお、測定順序を工夫しており、過塩素酸無添加→添加 (第一原則)、硝酸添加 (量の少ないほう→多いほうへ、第二原則) とした。

表 4 から、硝酸もまたクロムのフレイム原子吸光分析において増感効果があることがわかる。この現象は、過塩素酸が存在するか否かに拘わらず、認められた。また、6 価クロムのほうが、3 価クロムよりも硝酸の増感効果を受けやすいことがわかった。さらに、過塩素酸と硝酸の増感効果の程度を比較すると、過塩素酸のほうが増感効果が強いことがわかった。過塩素酸の増感効果は、クロムの価数、硝酸の添加量の条件で一定の比であり、約 1.8 倍と認めら

れた。

硝酸の増感効果については、過塩素酸と異なり、噴霧系に持続するものではないことが、実験により示された。

表4 硝酸の増感効果

Run	クロムの価数	過塩素酸 5 mL	硝酸添加 体積/mL	回収率
1	Cr ⁶⁺	有	0	201 %
2	Cr ⁶⁺	有	5	266 %
3	Cr ⁶⁺	有	10	316 %
4	Cr ⁶⁺	無	0	106 %
5	Cr ⁶⁺	無	5	144 %
6	Cr ⁶⁺	無	10	192 %
7	Cr ³⁺	有	0	194 %
8	Cr ³⁺	有	5	261 %
9	Cr ³⁺	有	10	301 %
10	Cr ³⁺	無	0	92 %
11	Cr ³⁺	無	5	133 %
12	Cr ³⁺	無	10	167 %

4. 結語

当所 SOP が採用している、食品中クロムの硝酸／過塩素酸分解・過塩素酸白煙処理によるフレイム原子吸光分析での酸の効果について検討した。その結果、

- 1) 酸化分解（湿式灰化）を完全にするために行う過塩素酸の添加及びそれによる白煙処理で得られた試験検液についてフレイム原子吸光分析でクロムを定量しようとする、過塩素酸による

増感効果が著しい。

- 2) 過塩素酸処理によって、6 価クロムは部分的に 3 価になるが、逆に 3 価クロムが 6 価になることはない。
- 3) 過塩素酸より程度は弱いものの、硝酸も増感効果がある。

ということが結論として得られた。本研究で得られた知見は、クロムの原子吸光分析における基礎的なものである。試料溶液に含まれる酸の濃度を揃える方法は原子吸光分析で一般的方法であり、元素によっては大きな感度変化をもたらすものと再認識する必要があると考えられた。

文 献

- 1) 日本化学会編：「新実験化学講座 9 分析化学[I]」, 丸善, 東京, 1976
- 2) 環境省編：「有害大気汚染物質測定分析マニュアル」, 2011
- 3) 日本薬学会編：「衛生試験法・注解 2015」, 金原出版, 東京, 2015
- 4) 大黒 紘：「原子吸光分析における過塩素酸の干渉」, 分析化学, **23**, 1362-1369, 1974
- 5) 大黒 紘：「クロムの原子吸光分析における過塩素酸アンモニウムの増感効果を利用する鉄の干渉の除去」, 分析化学, **25**, 785-789, 1976
- 6) 太田清久他：「分析化学実技シリーズ 機器分析編 5 原子吸光分析」, 共立出版, 東京, 2011