

9110 海塩および食塩の分析

赤間 美文(明星大学)

【緒言】天日塩には、不純物としてMg, Caなどおよび微量にFe, Alなどが含まれおりこれらの成分を迅速にそして正確に定量することは天日塩の品質管理上きわめて重要である。本研究では、天日塩試料中のMg, Caをイオンクロマトグラフ法(IC)によりまたAl, Feについてはキレート剤として1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン(PMBP)を用い錯体とした後、高速液体クロマトグラフ法(HPLC)により定量した。

【実験】Mg, Caの測定では、横河電機製イオンクロマトアナライザーIC 100型、プレカラム(PCX1, 500 mm×4.6 mm)および分離カラム(SCX1, 250 mm×4.6 mm)を用いた。移動相には、2mM エチレンジアミン-4mM 酒石酸を用い、流速を2ml/minとした。試料の注入量を100 μlとし、イオンの検出には導電率検出器を用いた。Mg, Ca標準溶液(1mg/ml)：和光純薬工業製の原子吸光分析用標準溶液を適宜希釈して用いた。Fe, Alの測定では、日本分光製880-PUポンプ、875-UV検出器、データ処理装置には島津製C-R4A型クロマトパック、およびChemcosorb 5-ODS-UHカラム(250 X 4.6 mm, i. d.)を用いた。移動相には、アセトニトリルを用い、流速を1.0 ml/minとした。試料を10 μl 注入し、測定波長は245nm を利用した。

Mg, Caの場合には、天日塩を溶解後、直接IC分析した。一方、AlとFeの場合には、天日塩試料溶液にPMBPのメタノール溶液を加えAl-, Fe-PMBP 錯体として沈殿させ、これを25mlのジオキサソに溶解後HPLC分析した。

【結果】IC法およびキレート滴定法いずれの場合も5回ずつ測定し、それらを比較したところほとんど同じ結果(Mg: 0.016 ~ 0.09%, Ca: 0.042 ~ 0.201%)が得られた。またMg, Caの変動係数は、IC法の場合Mgは3.1%以下、Caは2.8%以下であった。一方Al, FeのHPLC分析において、245 nm におけるAl-, およびFe-PMBP錯体のモル吸光係数は 5.7×10^4 および $7.4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、目的元素を高感度に測定できることが分かった。なお、移動相として純粋なアセトニトリルを用いた場合に、両錯体の良好な分離が得られた。また、二価金属錯体は少なくともモル比で10倍まで共存しても影響しないことが分かった。さらにAlおよびFeの既知量を試料に加え、回収率を調べたところAlの場合94~101%、Feでは92~99.7%であった。本法により、天日塩中1.3 ppm ~ 1.7 ppm のAl, 1.8 ~ 4.6 ppmのFeを、再現性および回収率とも良好に定量できた。

- ① 赤間美文、脇本真理、海水誌、46、42(1992)
- ② Y. AKAMA, A. TONG, J. Chromatogr., in submitting

9110 海塩および食塩の分析

赤間 美文 (明星大学)

1. 研究目的

天日塩を原料として水酸化ナトリウムなど各種製品が製造されているが、不純物として含まれるMg, Caなどのアルカリ土類元素および微量に含まれるFe, Alなどは製品上大きな問題となる。従って、これらの成分を迅速にそして正確に定量することは天日塩の品質管理上きわめて重要である。本研究では、高速液体クロマトグラフ法により天日塩および食塩試料中のMg, Caさらに微量Al, Feの定量法の改良、開発を目的とする。内容は、イオンクロマトグラフィー(IC)によるMgとCaの定量およびAl-, Fe-PMBP(1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン)錯体の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)より成る。

①-2. 研究方法 (IC法による天日塩中MgとCaの定量)

2.1 装置と試薬

イオンクロマトグラフ：横河電機製イオンクロマトアナライザーIC 100型、カラムは低イオン交換容量の陽イオン交換樹脂を充填したプレカラム(PCX1, 50mm×4.6mm)および分離カラム(SCX1, 250mm×4.6mm)である。移動相には、2mMエチレンジアミン-4mM酒石酸を用い、流速を2ml/minとした。イオンの検出には導電率検出器を用いた。

Mg, Ca標準溶液(1mg/ml)：和光純薬工業製の原子吸光分析用標準溶液を適宜希釈して用いた。その他、使用した試薬は市販特級品である。

2.2 定量操作

天日塩をよく混合し、そのなかから約50gを採取し、乳鉢で細かく粉碎したものを分析用試料として用いた。このように調製された試料をデシケーター内に保存した。IC法およびキレート滴定法により、MgとCaを定量するために、先に述べたように調製した試料25gを採取し、溶解、ろ過後全量を250mlとし、これを原液とした。IC法では、これを分析する際に0.22μmのフィルターを通しその100μlを先に示した条件で測定した。一方、キレート滴定法の場合には、原液20mlを採取し公定法に従って分析した。

①-3. 研究結果

3.1 検量線

先に示した条件に基づいてMgとCaそれぞれ1.6ppmの標準溶液を測定したときのクロマトグラムをFig.1-Aに示すまた、MgおよびCaともに0.4~2.0ppmの濃度範囲においてピーク高さとの関係を調べたところいずれも良好な直線性が示された。各元素の検出限界(S/N=3)は試料注入量100 μ l

においてMg約5ppb, Ca約7ppbであった。

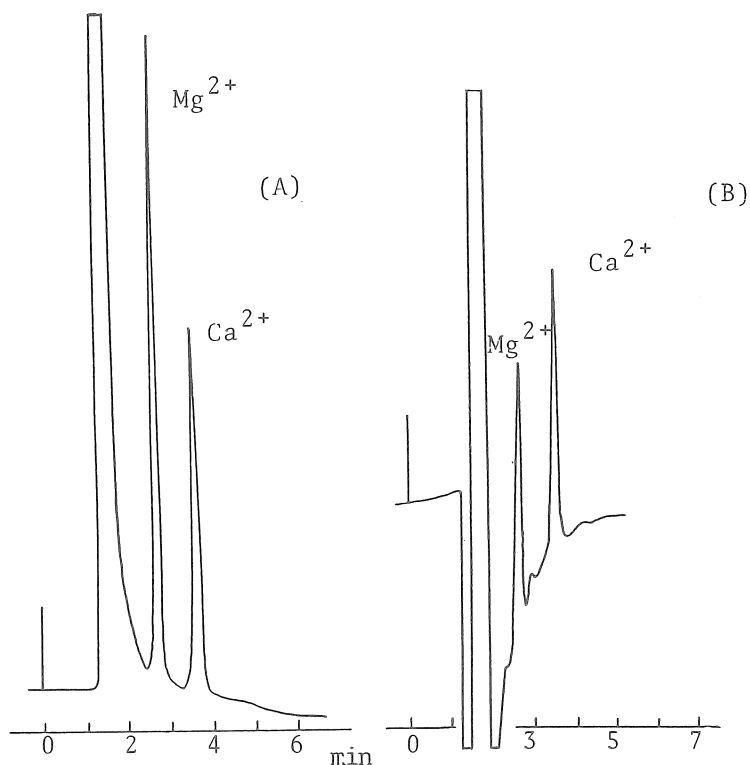


Fig.1 Typical ion chromatograms
(A) Standard solution : 1.6ppm Mg and 1.6 ppm Ca, (B) Sample solution : 0.2 % solution of solar salt

3.2 MgとCaの分離および検出

Fig.1-Bに天日塩試料の代表的クロマトグラムを示す。このクロマトグラムはMgCa標準溶液のクロマトグラム(Fig.1-A)と比較してベースラインの大きな変動が見られる。これはおもに多量に存在する塩化ナトリウムのためと思われるが、MgとCaの分離は良好であった。なお、定量に際してはベースライン分を差し引いたものをピーク高さとし計算した。

MgとCaをIC分析する場合、塩化ナトリウムの濃度を0.1~0.5%の範囲で変化させその影響について検討したところ、少なくとも0.5%まではまったくその影響が認められなかった。

3.3 天日塩中のMgおよびCaの定量

実験試料として、天日塩6種類を選び、IC法およびキレート滴定法によりMgとCaの定量を行った。IC法およびキレート滴定法いずれの場合もそれぞれ5回ずつ測定し、それらと比較したところTable-1に示すようにほとんど同じ結果が得られた。またそれぞれの方法についてMg、Caの繰返し精度を求めたところ、IC法の場合Mgは3.1%以下、Caは2.8%以下であった。一方、キレート滴定法の場合、Mgは4.0%以下、Caは2.2%以下であった。

Table - 1 Comparison of analyses for Mg and Ca in solar salt sample by ion chromatography method and EDTA titration method (Results are averages of 5 determinations).

Sample	I C method		Titration method		I C method		Titration method	
	Ca (%)	R.S.D. (%)	Ca (%)	R.S.D. (%)	Mg (%)	R.S.D. (%)	Mg (%)	R.S.D. (%)
1	0.058	2.8	0.059	1.2	0.042	3.1	0.052	1.9
2	0.053	1.6	0.055	1.6	0.034	2.1	0.039	4.0
3	0.042	1.7	0.046	2.2	0.016	0.0	0.017	7.1
4	0.063	1.1	0.060	1.2	0.041	1.2	0.045	1.1
5	0.048	1.5	0.045	0.0	0.053	0.9	0.052	1.9
6	0.201	0.4	0.200	0.5	0.090	0.8	0.107	1.1

^a No.1-4 : Australia ; No.5 : Mexico ; No.6 : China.

①-4. 考察

本法は、天日塩試料を溶解後、直接 I C 分析するので、キレート滴定法と比較して使用する試薬の種類が少なく、また分析に供する試料量も少なくよい。さらに目的元素を短時間に同時に感度よく測定できるという特徴がある。

本分析法と溶媒抽出-I C 法によって得られた結果と比較したところ、Mg, Ca ともに同様な分析値が得られたが、Sr, Ba については本法では測定できなかったこれらの微量成分については分離濃縮を併用する必要がある。

以上、電気伝導度検出器を用いる I C 分析法により天日塩試料中の Mg, Ca を前処理なしに、溶解後直接定量できた。

②-2. 研究方法 (天日塩中微量 Al, Fe の HPLC 分析)

2.1 装置と試薬

実験に用いられた装置は日本分光製 880-PU ポンプ、875-UV 検出器、インジェクターは、レオダイン 7125 型およびデータ処理装置は島津製 C-R4A 型クロマトパックである。カラムは、Chemcosorb 5-ODS-UH (250 X 4.6 mm i. d.) である。移動相には、純粋なアセトニトリルを用い、流速を 1.0 ml/min とし、測定波長は 245 nm を利用した。

Al および Fe の定量に用いられた標準試料は、Al-PMBP および Fe-PMBP 錯体で、これらを適当な濃度になるようにジオキサンに溶解してから使用した。なお、Al, Fe-PMBP 錯体の合成法は次のようである。カリミョウバンおよび鉄ミョウバンを少量の硫酸を含む溶液に溶解後、クエン酸二アンモニウム溶液を加えアンモニア水で pH を 4~5 に調整後、各金属に対して 3 倍モルの PMBP をメタノールに溶解し加える。これをウォーターバス中で約 70°C で 1 時間、加熱攪拌し反応させる。沈殿を濾過した後、メタノールから再結あるいはメタノールで十分洗浄し錯体を精製した。合成された錯体を元素分析したところ、金属 : PMBP = 1 : 3 のモル比で結合していることが確認された。

②-3. 研究結果

3.1 錯体の吸収スペクトル

Al- および Fe-PMBP 錯体は、ジオキサンによく溶解するので、これを溶媒として用いた。両錯体の吸収スペクトルを測定したところ、いずれも、245 nm および 290 nm 付近に吸収極大を示したが、両成分を同時に測定するには 245 nm が適当であった。Fig.1 に吸収スペクトルを示す。245 nm における Al- および Fe-PMBP 錯体のモル吸光係数は 5.7×10^4 および $7.4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、目的元素を高感度に測定できることが分かった。

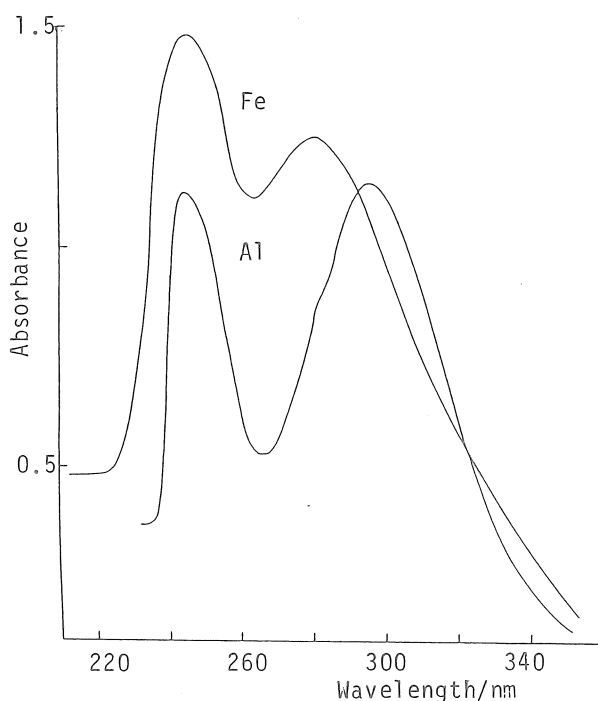


Fig. 1 UV spectra of PMBP chelates
Al(PMBP)₃, Fe(PMBP)₃: $2 \times 10^{-5} \text{ M}$

3.2 移動相溶液の選択

移動相として、アセトニトリル、メタノールおよびこれらの溶媒と水との混合系について検討した。メタノールを用いた場合には、ジオキサンのピークの前に Al- および Fe-PMBP 錯体に対応する 1 つのピークがあらわれており、両錯体はほとんど保持されない上に全く分離されずに溶出していることが分かった。なお、移動相として純粋なアセトニトリルを用いた場合には、Fig. 2 に示されるように両者において良好な分離が得られた。さらに、両錯体の完全な分離を得るために、アセトニトリル

一水系について検討したところ、分離において改善が見られたが、水の割合が増加するに従ってピーク面積、高さ共に減少してきており、10%以上になると溶出に約1時間かかる上、ピークはほとんど認められない。これは、移動相に水が含まれることによって、錯体がカラム内で分解するためと考えられる。従って、本研究では、アセトニトリルのみを移動相として用いることにした。

3.3 共存物の影響

AlおよびFe-PMBP錯体に他の二価金属(Mn, Zn, Ni, Co, Pb)のPMBP錯体を共存させそれらの影響を調べた。その結果、ジオキサンのピークの後に二価の金属-PMBP錯体のピークがあらわれ、その後AlおよびFe-PMBP錯体のピークが出現した。そのクロマトグラムをFig. 3に示す。二価金属錯体は少なくともモル比で10倍まで共存しても影響しないことが分かった。

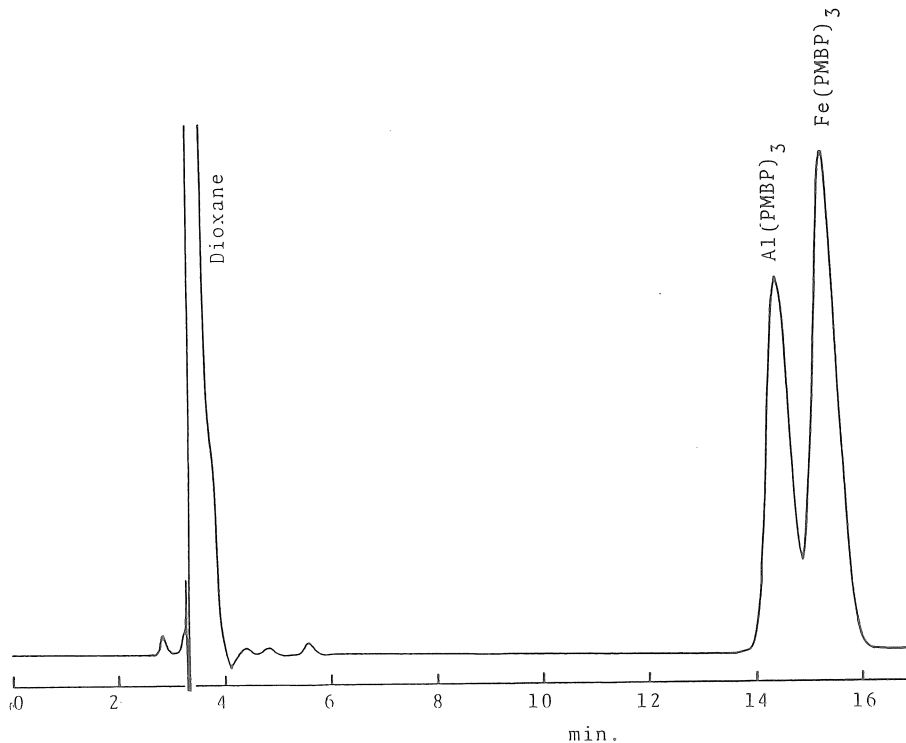


Fig.2 Chromatogram of Al- and Fe-PMBP Chelates
with Pure Acetonitrile as the Mobile Phase

3.4 検量線

A l および F e - P M B P 錯体の濃度を $0 \sim 5 \times 10^{-5} M$ と変化させ $10 \mu l$ 注入し、濃度とピーク面積あるいはピーク高さとの関係を調べたところいずれの元素も良好な直線性を示した。その結果を Fig. 4 に示す。なお、本法による A l および F e の検出限界は $20 \mu l$ 注入でそれぞれ 14 ppb および 28 ppb であった。さらに両元素とも $2.5 \times 10^{-5} M$ の溶液を 5 回繰り返し注入しピーク高さより得られた精度は変動係数で Fe の場合 1.5 %、A l の場合 1.0 % であった。

3.5 応用

本法により輸入天日塩中の微量 A l および F e を定量した。天日塩 40g を採取し、これに濃硝酸 5ml を含んでいる水溶液 150ml を加え、ホットプレート上で加熱溶解した。これを正確に 200ml に希釈した後、その中から 20ml を採取し、1 M の酢酸ナトリウム溶液で

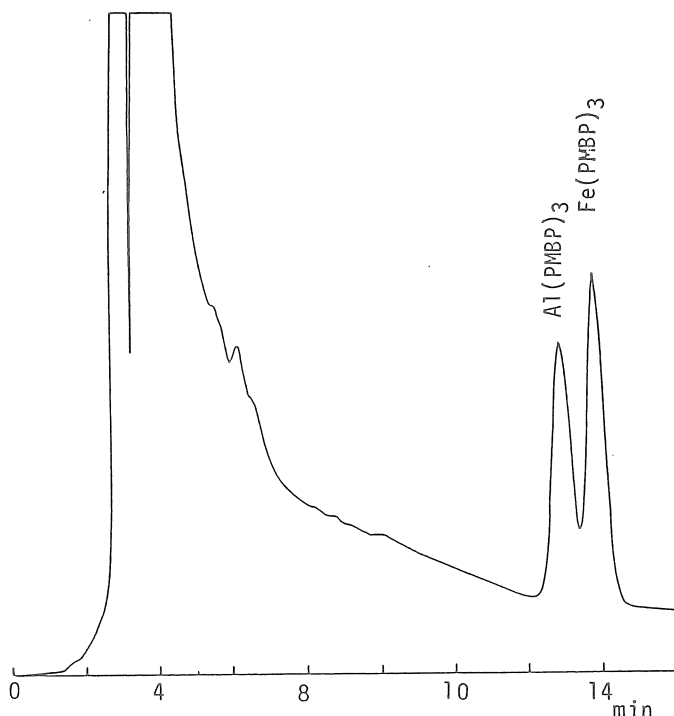


Fig. 3 Chromatogram of metal-PMBP chelates

Al-, Fe-PMBP : $2.5 \times 10^{-5} M$; Mn-, Co-, Ni-, Pb-, Zn-PMBP : $2.5 \times 10^{-4} M$

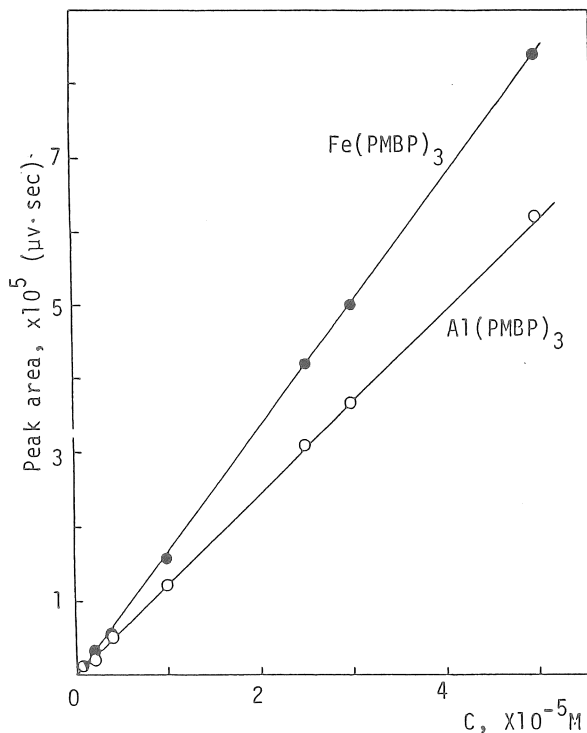


Fig. 4 Calibration curves

pHを約3とした。これに 0.02 M PMBPのメタノール溶液10ml加えウォーターバス中で約1時間加熱攪拌し、十分に反応させた。沈殿物をろ過し、水でよく洗浄後、ジオキサンに溶解し全量をジオキサンで 25ml とした。この中から10 μ l を採取し、AlおよびFeのHPLC分析を行った。

Table - 1 Analytical Results for Al and Fe in Solar Salts

Sample	Taken (g)	Element	Added (μ g)	Found (μ g)	Found in salt (ppm)	Recovery (%)
SA 1	3.85	Al	0.0	6.75	1.7	
		Fe	0.0	17.6	4.6	
		Al	15.0	21.6		99.0
		Fe	30.0	47.5		99.7
SA 2	3.93	Al	0.0	5.1	1.3	
		Fe	0.0	9.50	2.4	
		Al	15.0	19.2		94.0
		Fe	30.0	38.3		96.0
SA 3	3.91	Al	0.0	5.47	1.4	
		Fe	0.0	7.11	1.8	
		Al	15.0	20.6		101.0
		Fe	30.0	37.0		99.6
SM	3.93	Al	0.0	4.98	1.3	
		Fe	0.0	13.8	3.5	
		Al	15.0	19.2		94.8
		Fe	30.0	41.4		92.0

SA 1 : Australia salt (date of sampling: July '88)

SA 2 : Australia salt (date of sampling: April '89)

SA 3 : Australia salt (date of sampling: Jan. '89)

SM : Mexico salt (date of sampling: dec. '89)

Fig. 5に実際試料をHPLC分析した時のクロマトグラムを示す。ジオキサンのピークの後に大きなピークが見られるが、これは過剰に添加されたキレート剤のピークと試料中に含まれる二価金属-PMBP錯体によるピークと一緒に現れたものと

考えられる。また先の試料溶液 20 ml に Al および Fe を 15 μg および 30 μg を加え回収実験を行った。結果を Table-1 に示す。今回分析した天日塩試料に Al は 1.3 ~ 1.7 ppm、Fe は 1.8 ~ 4.6 ppm 含まれていた。なお、本法による回収率は Al について 94.0 ~ 101 %、Fe について 92.0 ~ 99.7 % であった。

②-4. 考察

PMBP は多くの金属イオンと反応し安定な錯体を形成する上に、これらの錯体が紫外領域で強い

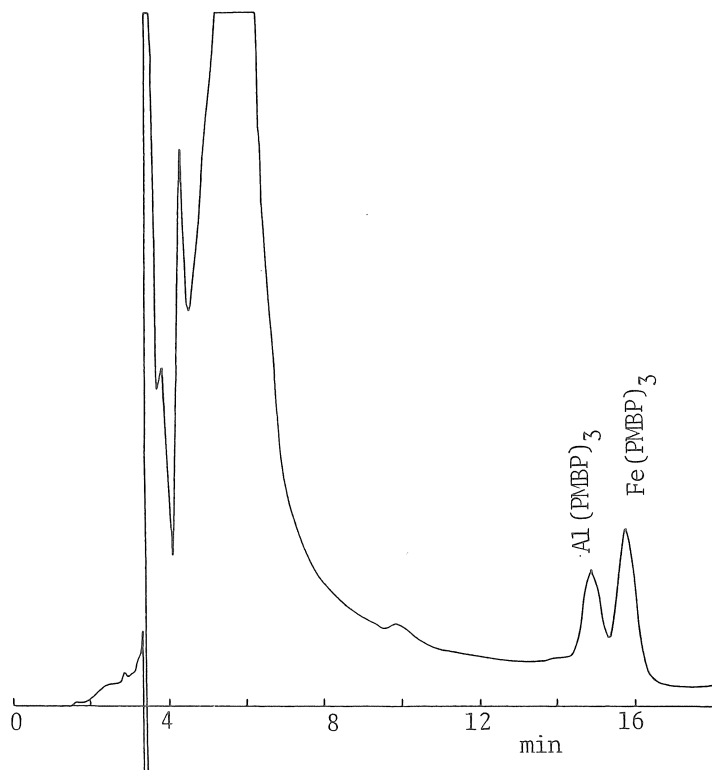


Fig. 5 Chromatogram obtained for a solar salt sample

吸収を示すので、金属の HPLC 分析に有効であることが分かった。Al-および Fe-PMBP 錯体は、ODS カラムを用い移動相として純粋なアセトニトリルを利用したところ良好に分離された。また、二価金属錯体が共存していても保持時間が大きく異なり、ほとんど影響が認められなかった。なお移動相中に水分が含まれる場合カラム内での錯体の分解と思われる現象が認められた。このような影響は移動相にキレート剤を添加することによって防げられると思われるが今回はそのことについては検討しなかった。本法を天日塩試料中の微量 Al、Fe の定量に応用したところ精度、回収率も良好でその有効性が確認できた。

5. 今後の課題

海塩試料中の微量成分を定量する場合には、NaCl による影響が問題となる。これまで各種分離濃縮法が検討されている。そこで今後は、PMBP と類似のキレート剤で、さらに疎水性の大きい 1-フェニル-3-メチル-4-ステアロイル-5-ピラゾロンを合成し、これを担持した高分子樹脂による微量金属の濃縮について検討し海水試料の分析に応用していく。また、これまで研究してきた IC 法により微量陰イオンの定量や、ICP 法により海塩や食塩中の微量成分の分析法についての改良を行

っていく予定である。

発表論文

1. A. Tong, Y. Akama , Bull. Soc. Sea Water Sci., 46, 37(1992)
2. 赤間美文、脇本真理、海水誌、46, 42(1992)
3. Y. Akama, A. Tong, J. Chromatogr., in submitting

A n a l y s e s o f S e a S a l t s

Subtitles ① Determination of Mg and Ca Ions in Solar Salts by Ion Chromatography

② High Performance Liquid Chromatographic Determination of Al and Fe in Solar Salts in the Form of Their PMBP Chelates
Yoshifumi AKAMA, Aijun TONG and Mari WAKIMOTO
Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Meisei University

Summary

① A method for the simultaneous determination of Mg and Ca ions in solar salt was studied by ion chromatography with a conductivity detector. The samples, about 25 g, were dissolved in about 150 ml of water and the solution was filtered through a filterpaper into a 250 ml volumetric flask. Then 1 ml aliquot of this solution was pipetted into a volumetric flask and diluted to 100 ml with water. A 100 μ l aliquot of the sample solution was analyzed by an ion chromatograph equipped with a precolumn (PCX 1, 50 mm \times 4.6 mm i.d.) and a separation column (SCX 1, 250 mm \times 4.6 mm i.d.) using 2 mM ethylenediamine - 4 mM tartaric acid as a mobile phase (2 ml / min).

Linear calibration curves were obtained up to 2.0 ppm for Mg and Ca. The detection limits (S / N = 3) were 5 ppb for Mg and 7 ppb for Ca. Relative standard deviations (n = 5) were less than 3.1 % for 0.016 - 0.09 % of Mg and 2.8 % for 0.042 - 0.20 % of Ca in solar salt for the simultaneous determination of these elements.

② Aluminum and iron ions in solar salts were separated and simultaneously determined in the form of their 1- phenyl- 3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (PMBP) chelates by HPLC. Four imported solar salt samples were subjected to this investigation. The samples were dissolved in diluted nitric acid solution with heating. An aliquot of the solution was pipetted and adjusted to pH 3 with acetate buffer, then 10 ml of 0.02 M PMBP - methanol solution was added. The obtained chelates were dissolved in dioxane ; 10 μ l of it was injected and analyzed by HPLC. The determinations were within 20 min and recoveries of each metal were satisfactory. Di-valent metal ions did not interfere at the same chromatographic conditions.