

9222 海塩および食塩の分析

助成研究者:赤間 美文(明星大学 理工学部)

天日塩試料には、微量の重金属などが含まれており、これら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重要である。本研究では、標準添加法を併用したICP発光分析法により天日塩中 Al, B, Ba, Fe, Mn, Sr, および Zn の定量を行った。

[実験] 天日塩試料を25.0g 採取しこれを約100ml の水に溶解する。次に、5ml の濃硝酸を加え、ホットプレート上で30分間加熱処理する。放冷後この溶液をろ過し全量を250ml に希釈する。この中から50mlを分取し、さらに目的元素を添加し全量を100mlにする。目的元素の濃度が異なる試料を4種類作成して標準添加法により各元素を定量する。

[結果] 測定溶液中のNaCl濃度の影響について検討したところ、NaCl濃度が増加するといずれの元素も発光強度が減少することが分かった。これは主にNaCl濃度が高くなると溶液の粘性が増すために、プラズマに導入される試料の量が減少したためと考えられる。従って、本研究では塩濃度を常に5%にして実験を進めた。

試料を溶解する際の過熱時間について検討したところ、FeやAlは加熱時間が長くなると定量値が高くなっていく傾向にあった。一方、SrやBなどの定量値はほとんど変化しなかった。これは、試料に含まれる不溶解物中のFeやAlなどが加熱処理によって次第に流出してくるためと考えられる。本研究では、30分間の加熱処理によって調製された試料について各元素を測定した。

各種天日塩試料の分析を行ったところ、Sr濃度は37-54ppm、Baは0.3 - 10ppmであった。Srの分析値に関しては、以前著者らがイオンクロマトグラフ法によって得た結果とほぼ同じであった。中国産の天日塩は他の試料と比較してAl, B, Fe, およびMn, が多く含まれていた。また、これまでに天日塩中のFe, Mn およびZnなどについては原子吸光法で定量されており、オーストラリア産の試料について本法による分析結果と比較したところ大きな違いは認められなかった。ただし、分析した天日塩試料が異なる点や分析した試料の数が少ないので十分な考察はできない。なお、各元素についての本分析法の測定精度は、変動係数で10%以下であった。

天日塩中 Al, B, Ba, Fe, Mn, Sr, および Zn のICP発光分析法について検討したところ、標準添加法を併用することによって、目的成分をNaClから分離するなどの前処理なしに直接定量できた。

9222 海塩および食塩の分析

助成研究者: 赤間 美文(明星大学 理工学部)

1. 研究目的

天日塩中には、主成分である塩化ナトリウム以外にアルカリ土類元素および微量の重金属元素などが含まれている。これらの成分を迅速そして正確に定量することは天日塩の品質管理上重要である。本研究では、ICP発光分析法により天日塩中の微量元素(Al, B, Ba, Fe, Mn, SrおよびZn)の定量法について検討した。これまで海塩中の微量元素の定量に原子吸光法など¹⁾⁻⁵⁾が利用されている。この場合一般に目的成分を主成分である塩化ナトリウムから分離濃縮するために溶媒抽出法や共沈法などの前処理行われている。一方、近年著しく発展普及しているICP発光分析法は、共存物の影響を受けにくく目的成分を高感度で定量できる、ダイナミックレンジが広いさらに、多成分を同時に定量できるなどの特徴がある。Barnesらは⁶⁾塩化ナトリウム中の微量成分をイオン交換樹脂を用い分離濃縮した後ICP分析しているが、この方法では目的成分の定量に時間がかかる。本分析法では、ICP発光分析法の特徴を生かして、天日塩試料中の微量成分を分離濃縮しないで直接定量した。

2. 研究方法

装置と試薬 ICP発光分析装置: 島津シーケンシャル型ICP-1000IIまたトーチ管は石英製、ネブライザーはパイレックス製でいずれも高塩用である。なお測定条件はTable 1に示した。

各測定元素の標準溶液は和光純薬工業製の原子吸光分析用標準溶液1000ppm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。分析に用いられた天日塩試料は、メキシコ、オーストラリアおよび中国から輸入されたものである。

これらの試料を約100gとり乳バチで細かく粉碎した後、デシケータに保存し、分析に際してこの中から適当量採取した。

2.2 定量操作

天日塩試料をICP分析する際の手順は次のようである。2.1に述べたように調製された天日塩試料を25.0g採取し、これを約100mlの水に溶解する。次に5mlの濃硝酸を加え、ホットプレート上で30分間加熱処理する。放冷後、この溶液をろ過し全量を250mlに希釈する。この中から50mlを採取し、さらに目的元素を添加し全量を100mlにする。目的元素の濃度が異なる試料を4種類作成

して、標準添加法により各元素を定量した。3. 2で述べているように、マトリックス成分である塩化ナトリウムの濃度変化によって各元素の発光強度が大きく変わるのでこの方法を採用した。また、標準溶液中の塩化ナトリウム濃度を5%とし検量線法により各元素を測定したところ、SrとMnの場合は標準添加法と

Table 1 Specification of ICPS - 1000 II and operating conditions

Generator-----	Shimadzu ICPS - 1000 II
Mouting-----	1 m crossed Czerny-Turner
Grating-----	3600 grooves mm ⁻¹
Wavelength range---	163 — 458nm
Entrance slit-----	20 μ m
Exit slit-----	30 μ m
ICP radiofrequency power-----	1.2 kW
Coolant argon flow-rate-----	15 l min ⁻¹
Plasma argon flow-rate-----	1.2 l min ⁻¹
Carrier argon flow-rate-----	1.0 l min ⁻¹
Purge argon flow-rate-----	1.0 l min ⁻¹

(3.5 l min⁻¹ for B)

ほとんど同じ結果が得られたが、他の元素の場合には試料によって両方法の分析結果に違いがみられた。全体的に、標準添加法を併用した方が高い分析値を示していることが分かった。

Fig.1 にはSrおよびBaに対する標準添加法の検量線を示したが、他の元素についても同様に良好な直線性を示した検量線が得られた。

3. 研究結果

3. 1 測定波長および検出限界

ICP発光分析法では多くの元素が測定可能であるが、本研究においてはAl, B, Ba, Fe, Mn, SrおよびZnの測定を行った。測定波長については、いくつか選択した中で分光干渉が少なく感度の良いものを利用した。各試料についてFig.

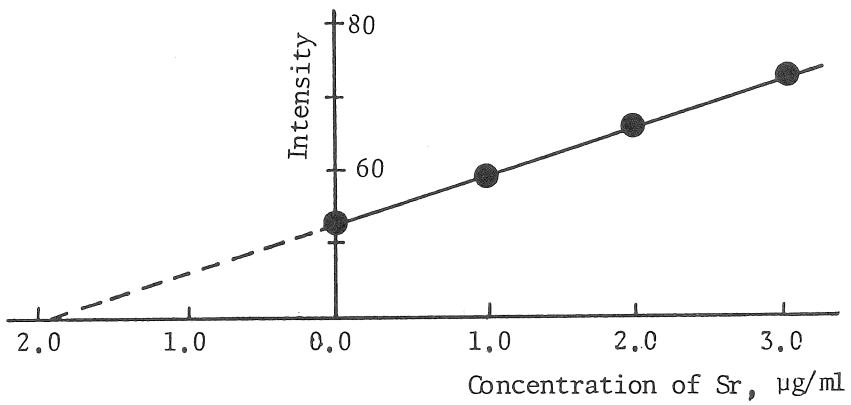
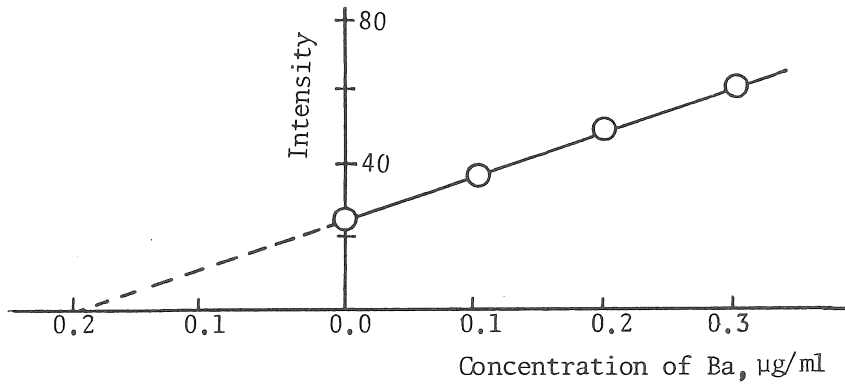


Fig. 1 Determination of Ba and Sr in solar salt sample

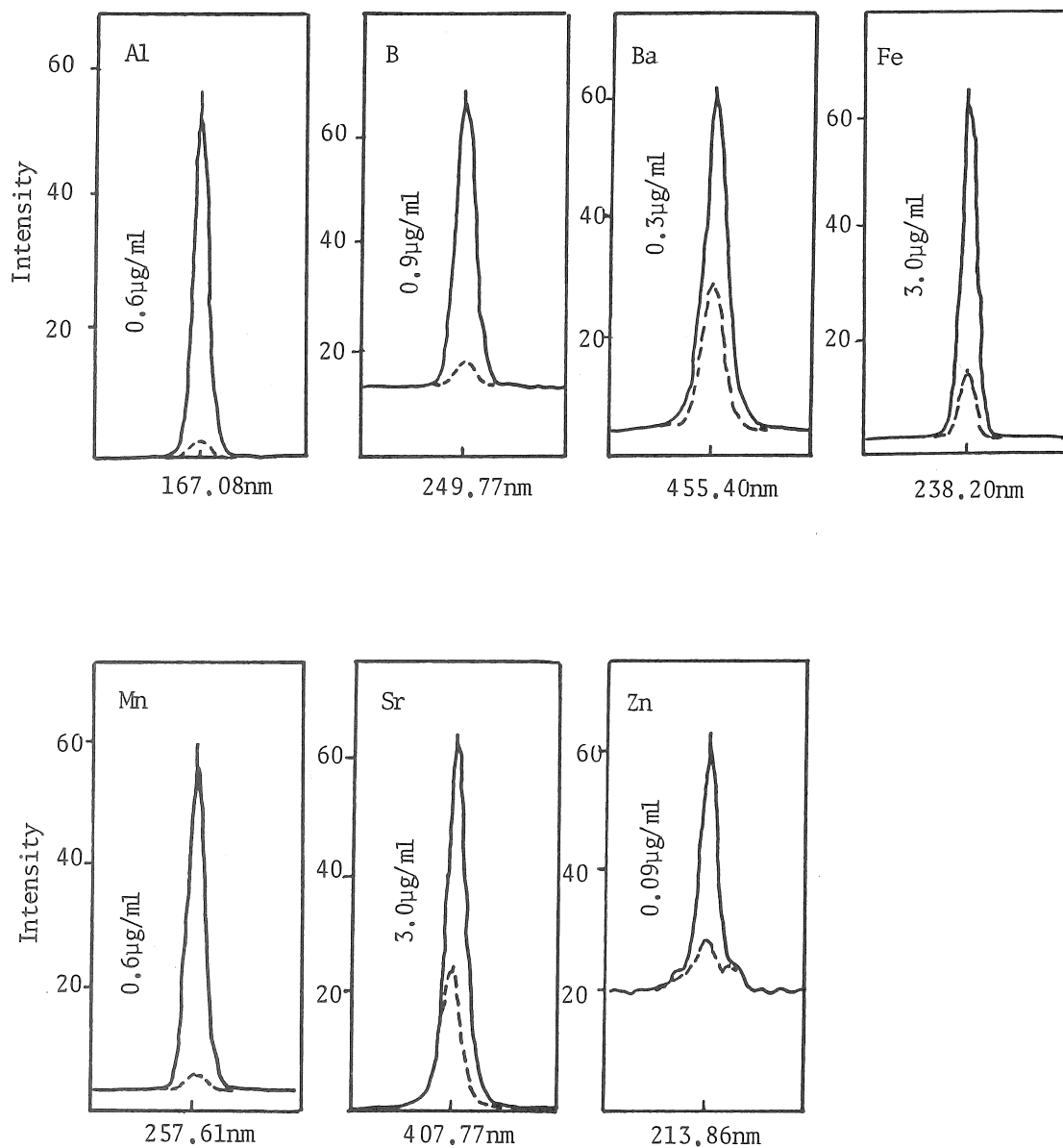


Fig. 2 Spectral profiles for Al, B, Ba, Fe, Mn, Sr and Zn

----- Sample solution; — Each metal added to the sample solution

2 に示すようにそれぞれの元素の強度曲線を描き測定感度を決めた。また、バックグラウンドについては測定波長を中心として長波長および短波長側に適当に離れた位置で安定した強度を示しているところを選択した。そして、それらの強度の平均値をバックグラウンド強度として測定波長での発光強度から差し引いた。

各元素についての測定波長およびその波長での検出限界をTable 2 に示した。標準の塩化ナトリウムを用い、その濃度が5%の状態でS/N=3に相当する発光強度から目的元素の検出限界を求めた。その結果、ほとんどの元素は従来報告されて

Table 2 Analytical lines and detection limit

Element	Analytical lines/nm	Detection limit in 5% NaCl solution/ppb
Al	167.1	8.7
B	249.8	3.4
Ba	455.4	0.3
Fe	238.2	4.3
Mn	257.6	0.8
Sr	407.8	0.2
Zn	213.9	0.3

いる検出限界に比べて多少悪くなっており、これは、3.3で述べたようなことが原因と考えられる。

3.2 ネブライザーやバーナーへの塩の詰り

多量の塩類を含む試料中の微量成分を分析する場合、一般に溶媒抽出などの前処理を行い目的成分を分離濃縮する手段がとられるが、本研究では操作上の煩雑さを避けるため直接分析する方法について検討した。原子吸光法やICP発光分析法で高塩濃度試料を直接分析すると、ネブライザーやバーナーに塩が詰り感度が悪くなったりプラズマの消灯の原因になる。本実験では高塩濃度用ネブライザーおよびトーチ管を利用し、さらに多元素を同時に測定する場合には、一元素の測定が終了するごとに溶媒を噴霧しネブライザーなどの洗浄を行った。このような手法で、塩化ナトリウムを5%

含んでいる各元素の標準溶液を調製し、これを繰り返し測定した時の発光強度の変化について検討した。この場合の測定方法は初めに溶媒を30秒間噴霧した後、65秒間試料を噴霧し最後の25秒間を発光強度の積分時間とした。その結果、少なくとも16試料を連続的に測定しても目的元素の発光強度には、大きな変化は認められなかった。

3.3 塩化ナトリウム濃度の影響

天日塩試料はほとんど塩化ナトリウムより成るので、目的とする微量元素を直接定量するに際して塩化ナトリウム濃度の影響について検討した。

標準の塩化ナトリウム(99.99%)を用いその濃度が0, 3, 5, 7%の状態、各元素の検量線を作成した。その結果、いずれの元素も良好な直線性を示しているが(Fig.3)、塩化ナトリウム濃度が増加するに従って発光強度が減少することが分かった。これは、主に溶液の比重が増しプラズマに導入される試料の量が減少したためと考えられる。微量成分を定量する場合には試料濃度をある程度高くする必要があるが、ネプライザーやトーチ管の塩による目づまりなどを考慮して測定時の塩濃度は5%とした。

3.4 試料の加熱処理時間の検討

天日塩試料を25g採取し、これに約100mlの水を加え溶解しさらに5mlの濃硝酸を加えた後、ホットプレート上で15, 30, 60分間加熱した。これをろ過した後、全量を250mlに希釈した。この中から50mlを採取し100mlに希釈した後、ICP発光分析した。

FeやAlなどは加熱時間が長くなると定量結果が高くなっていく傾向にあり、一方SrやBなどには大きな変化は認められなかった。これは、天日塩中の不溶解物中にFeやAlなどが含まれており、これらが加熱処理によって次第に溶出してきたためと考えられる。深沢らは⁷⁾、海塩中Alの定量において酸濃度や加熱時間などの溶解条件が定量値に大きく影響することを報告している。本研究結果からも同様な傾向がみられるが、著者は30分間の加熱処理時間という条件下で調製された試料について各元素を測定した。

3.5 定量結果

Table 3 に各種天日塩試料の分析結果を示す。いずれの試料も3回測定しその平均値を求めたものである。各元素についての測定精度は、変動係数で10%以下であった。Sr濃度は40ppm程度の試料が大部分で、これは以前に著者らがイオンクロマトグラフ法によって定量した結果とほぼ同じである⁸⁾。なお、FeおよびBaは同じ輸出先の試料でもバラツキが大きかった。また、中国産の天日塩は他の試料に比べてAl, B, Fe, Mnが多く含まれていた。

これまで、原子吸光分析法により天日塩試料中Fe, Mn, Znなどの定量に関し

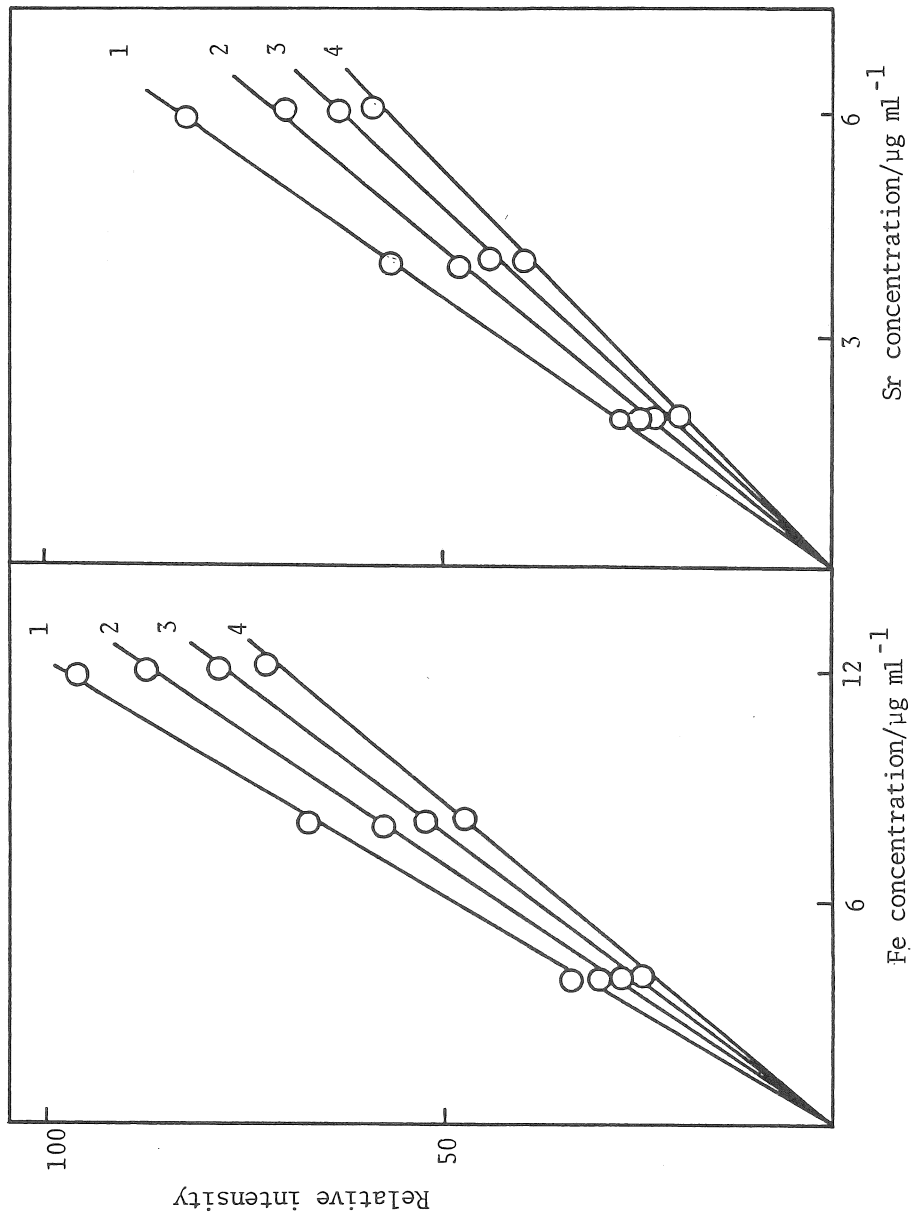


Fig. 3 Calibration curves for Fe and Sr in the various NaCl concentrations
1:0% NaCl, 2:3% NaCl, 3:5% NaCl, 4:7% NaCl

Table 3 Analytical results of solar salt samples

Sample	Al	B	Ba	Fe	Mn	Sr	Zn
1	2.4	1.3	10.0	14.6	0.7	37	0.8
2	1.5	2.1	0.8	7.6	1.1	38	0.3
3	0.8	1.6	6.4	15.3	0.5	38	0.6
4	0.8	2.4	0.3	6.6	0.6	54	0.6
5	20.0	11.0	5.4	193	14.0	37	0.8

1, 2 : Australia, 3, 4 : Mexico, 5 : China

てはいくつか報告されており、それらと比較してほぼ同様な結果が得られたが、同じ試料を扱っていないので十分比較検討できない。

4. 結言および今後の課題

天日塩試料中の Al, B, Ba, Fe, Mn, Sr および Zn を直接 ICP 発光分析する方法について検討した。標準添加法を併用すれば分離などの前処理なしに定量できることが分かった。塩化ナトリウム濃度が増加するに従って、目的元素の発光強度は減少するが塩化ナトリウム濃度が少なくとも 7% であっても、各元素は良好な直線性を示した。

今後は、同様な方法で天日塩試料中の Cr, Mo, V などについて定量しさらに、他の分析方法との比較を行う予定である

引用文献

1. 日本海水学会、ソルトサイエンス研究財団共編 “ 塩の分析と物性測定 ” (1992) .
2. 杉本 太、前田嘉道、安積敬嗣、日本海水学会誌、44, 124 (1990)
3. 山口茂六、上杉勝弥、日本海水学会誌、39, 89 (1985) .
4. 上杉勝弥、山口茂六、石原良雄、日本海水学会誌、36, 387 (1983)
5. Y. Akama and A. Tong, J. Chromatogr., 633, 129 (1993) .
6. R. M. Barnes and S. -J. Lu, Can. J. Spectrosc. 28, 139 (1983) .
7. 深沢力、川久保進、山本修司、日本海水学会誌、44, 334 (1990) .
8. 佐藤健二、赤間美文、田中誠之、中井敏夫、分析化学、36, 552 (1987) .

Analysis of Sea Salts

Subtitle Determination of Al, B, Ba, Fe, Mn, Sr and Zn in Solar Salts by ICP-AES

Yoshifumi AKAMA

Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Meisei University

Summary

This work describes the applications of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) in conjunction with standard addition method to the determination of Al, B, Ba, Fe, Mn, Sr and Zn in solar salt samples. The samples were directly analysed without any preconcentration technique of desired elements.

A 25.0g amount of solar salt sample was dissolved with 100ml of distilled water in a beaker, and subsequently 5ml of concentrated nitric acid was added. After covering the beaker with a watch glass, the mixture was heated on a hot plate for 30min at 100 °C. After cooling, the solution was filtered through a filter paper then diluted with distilled water in a 250ml calibrated flask. A 50ml aliquot of the original sample solution was spiked adequately with each desired element and then diluted to 100ml with distilled water. Each solution was analyzed twice to establish the standard curve. The NaCl as matrix resulted in the same decrease in emission intensity for each element. This effect can be explained as follows; variations in the NaCl concentration lead to a variations in the viscosity, which influence the transport properties of the sample into the ICP. The standard addition method should be used to avoid any interferences from variation of NaCl concentration. Most elements show a relative standard deviation of better than 10% at several ppm level in the sample. The determined amounts of Ba and Sr in the samples were 0.3 - 10 and 37 - 54ppm respectively. Strontium results agreed well with previously reported values. Furthermore, the Mn and Zn concentrations in Australian solar salt found here compare well with those reported elsewhere. It is interesting to note the considerable differences in the Al, B, Fe and Mn contents between the Chinese solar salt and other countries' solar salts.