

技術報告

有機酸存在下におけるフェナントロリン 吸光光度法による食塩中の鉄の定量

古賀明洋・新野 靖

要旨

有機酸が含まれている食塩中の鉄の定量分析を o-フェナントロリン吸光光度法で行う際、有機酸が妨害物質となって結果に誤差が生じることを確認した。これは有機酸と鉄との錯体形成によって、フェナントロリンと鉄との錯体形成が完全に行われないことが原因であると判断した。そこで、試料を 600°C で加熱処理し、有機酸を分解することによって、o-フェナントロリン吸光光度法による鉄の定量が可能となった。

1. 緒 言

塩の商品の中には、添加物として有機酸（クエン酸、コハク酸等）を含むものが見られる。これら有機酸を含む塩中の鉄の定量を o-フェナントロリン吸光光度法によって行う場合、正確な定量値が得られないとの指摘がある。これは、添加物として含まれている有機酸が妨害物質となって吸光度に影響しているためと考えられる。

有機酸の影響として、次の二通りの原因が推定される。第一の原因是、有機酸が解離したときの $[H^+]$ による pH の低下のために、o-フェナントロリンによる呈色の度合いが異なり、吸光度に差が見られること、第二の原因是、有機酸と鉄との錯体形成のために、o-フェナントロリンと鉄との錯体形成が完全に行われずに誤差が生じることである。

そこで、塩中の鉄の定量における有機酸の影響を確認し、その影響を除去する方法を検討し、以下の知見を得たので報告する。

2. 方 法

試料は鉄の含有量が多い特殊用塩（長者のうまい塩）と天日塩を用いた。試料用塩にクエン酸、コハク酸をそれぞれ加え、有機酸の影響の確認、及びその影響への対処法を検討した。

2.1 有機酸による影響の確認実験

塩 10 g に対しクエン酸、コハク酸をそれぞれ 0.1 g, 1 g, 10 g 加えて試料とした。以下、「塩試験方法¹⁾」に準じて溶液を発色させ、吸光度を測定し、鉄の定量を行った。

2.2 pH 調整による検討

有機酸の存在による pH 低下が、発色に寄与していると考え、次の方法を検討した。塩 10 g に対しクエン酸、

コハク酸をそれぞれ 0.1 g, 1 g, 10 g 添加したものを試料とした。「塩試験方法」に準じて塩酸 (1+1) を加え、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液、o-フェナントロリン溶液を加えた。その後、有機酸の存在による pH 低下の影響を防ぐため、pH 計を用いアンモニア水を加えて、正確に中性 ($6.8 \leq pH \leq 7.2$) に調整した。これに緩衝溶液 ($pH=4$) を加え、吸光度を測定し、鉄の定量を行った。

2.3 加熱による有機酸除去方法の検討

塩 10 g をルツボに入れ、クエン酸、コハク酸をそれぞれ 1 g 加えてよく混合し、300°C で 30 分間加熱した後、600°C で 1 時間加熱した。デシケーター内で放冷した後、ルツボ内の試料を水と塩酸 (1+1) によってビーカー内に溶かし込み、ろ紙でろ過したろ液について、「塩試験方法」に準じて吸光度を測定し、鉄を定量した。

3. 結果及び考察

3.1 有機酸による影響の確認実験の結果

有機酸を加えた塩中の鉄の定量結果を Table 1 に示す。

鉄の定量値は、有機酸添加量の増加に伴って減少していることが確認される。特に添加量が多い場合にこの傾向は顕著であり、有機酸の存在が吸光度に影響していると判断される。

Table 1 有機酸を加えた塩中の鉄の定量結果

添加した有機酸量	クエン酸	コハク酸
0.0 g	18 mg/kg	18 mg/kg
0.1 g	17 mg/kg	18 mg/kg
1.0 g	8.4 mg/kg	14 mg/kg
10 g	6.7 mg/kg	11 mg/kg

なお、この結果は、有機酸の添加量が1%以下であればこの影響は無視できることを示している。従って、「つけもの塩」のようにクエン酸含有量が0.05%の場合は、鉄の定量値に影響を与えることはないと判断される。

3.2 pH調整による検討結果

試薬添加時のアンモニア水を加える際に、塩試験方法の記載通りの量を加えた場合の定量結果(pH調整無)と、pH計で正確に中性を確認した場合の定量結果(pH調整有)をTable 2に示す。なお、コハク酸50%の試料は、アンモニア水を加えている際に沈殿が生成し、ゲル状に固まってしまったので測定は不可能であった。

この結果より、有機酸10%以上の試料では、緩衝液を加える前のpHを正確に中性に調整しても、有機酸無添加の試料との差がさらに大きくなり、pH調整の効果はないと判断される。

定量値の誤差がさらに大きくなった原因是、次のように考えられる。

コハク酸は、溶液中では次式のように解離している。

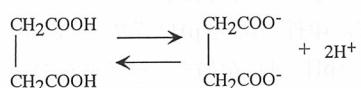


Fig. 1 コハク酸の解離

有機酸が存在している場合、pHを正確に中性に調整するためには、アンモニア水を塩試験方法の規定よりも多めに加える必要がある。そのため、溶液中の $[\text{H}^+]$ は減少し、上式の反応は右に移動し、 $[(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2]$ が増加する。従って、鉄(II)とコハク酸(CH_2COO^-)₂との錯体が増加し、逆にo-フェナントロリンと鉄(II)

Table 2 pH調整の有無による定量値の比較

添加した 有機酸量	クエン酸		コハク酸	
	pH調整無	pH調整有	pH調整無	pH調整有
0.0 g	18 mg/kg	18 mg/kg	18 mg/kg	18 mg/kg
0.1 g	17 mg/kg	17 mg/kg	18 mg/kg	19 mg/kg
1.0 g	8.4 mg/kg	6.4 mg/kg	14 mg/kg	12 mg/kg
10 g	6.7 mg/kg	4.8 mg/kg	11 mg/kg	—注)

注) 溶液がゲル化したため測定不可能

との錯体が減少するため、鉄の定量値が減少したと考える。クエン酸の場合も同様に考えられる。

この結果ではpH低下による影響の有無を判断することは難しいので、次の試験を行った。有機酸を加えずに、試料溶液のpHを段階的に調製し、pHの違いによる測定値への影響を確認した。pH計を用いて、pHを1, 3, 5, 7, 9, 11と調整した溶液に、緩衝溶液を加えて吸光度を測定し、鉄量を求めた。試料は天日塩を用い、結果をTable 3に示す。

pH=11以外の試料では緩衝溶液添加後にpHはほぼ一定になり、緩衝溶液の効果が保たれていることを示している。従って、緩衝溶液添加前のpHが、酸性から弱アルカリ性の範囲にあれば、鉄の定量値には影響がないことがわかった。このことからも、有機酸による鉄の定量誤差の原因はpHの低下によるものではないと考えられる。

一方、pH=11の試料では、緩衝溶液添加後のpHが他とは異なり、鉄の定量値にも誤差を生じた。従って、強アルカリの溶液ではこの緩衝溶液の効果は弱いと判断される。

3.3 加熱による有機酸除去法の検討結果

試料を電気炉内で加熱した後溶解し、吸光度を測定し、鉄の定量を行った結果をTable 4に示す。

有機酸を添加した塩を加熱した場合の定量値は、有機酸無添加の場合の定量値と等しく、有機酸の妨害は加熱によって除去できることが分かった。

有機酸による鉄の定量値の誤差を考察すると、溶液中において鉄とクエン酸は、クエン酸鉄またはクエン酸鉄アンモニウムとして存在していることが予想される。クエン酸鉄(II)($\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$)は、無色結晶で水にわずかに可溶である。しかし、アンモニア水を加えることによって、水に容易に溶け、クエン酸鉄(III)アンモニウムとなる。このような錯体形成のため、鉄(II)とo-フェナントロリンとの錯体形成に影響し、o-フェナントロリン

Table 4 加熱の有無における定量値の比較

試料	加熱無	加熱有
無添加	18 mg/kg	18 mg/kg
クエン酸(1:0.1)	8.4 mg/kg	18 mg/kg
コハク酸(1:0.1)	14 mg/kg	19 mg/kg

Table 3 pHを段階的に調製した溶液の定量結果

試料溶液	溶液A	溶液B	溶液C	溶液D	溶液E	溶液F
緩衝溶液添加前のpH	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0
緩衝溶液添加後のpH	4.1	4.3	4.3	4.3	4.4	10.0
定量値	7.1 mg/kg	6.7 mg/kg	7.0 mg/kg	7.7 mg/kg	8.2 mg/kg	10.5 mg/kg

トロリンによる発色が完全に行われなかつたため、鉄の定量値に誤差を生じたと思われる。コハク酸は2価の陽イオンと錯体を作りやすいので、鉄(II)と錯体を形成し、クエン酸と同様な影響を与えたものと考える。

有機酸の影響が加熱によって除去されたのは、有機酸の分解・燃焼のためと考える。クエン酸の融点は約100°Cであり、沸点は無く分解する。また、コハク酸の融点は188°Cで沸点は235°Cである。よって、本実験のように600°Cで加熱すると、双方とも分解または燃焼により、鉄との錯体形成能がなくなり、o-フェナントロリンと鉄との錯体形成が完全に行われ、正確な定量結果が得られたものと考えられる。

4. 要 約

有機酸が添加されている塩中の鉄の定量分析をo-フェナントロリン吸光光度法で行う場合、有機酸が妨害物質となって結果に誤差が生じることを確認した。この原因として、有機酸によるpHの低下及び、有機酸と鉄との錯体形成による発色の不完全さが考えられた。そこで、pHを調整して測定を行ったが、有機酸の影響を除去することはできず、有機酸と鉄との錯体形成による影響であると判断した。この影響を避ける方法としては、試料を600°Cで加熱処理する方法が効果があり、この方法により有機酸添加塩のo-フェナントロリン吸光光度法による鉄の定量が可能となった。

文 献

- 「塩試験方法」、(財)塩事業センター、P55 (1997)

Abstract

Determination of Iron in the Salt Added Organic Acid for o-Phenanthroline Absorption Method

Akihiro KOGA and Yasushi NIINO

Determination of the amount of iron in table salt containing added organic acid was carried out using the o-phenanthroline absorption method. However, we found that the presence of organic acid caused an error in measurement. We decided that the error resulted in the inability of the complex of iron and o-phenanthroline to form completely because of another complex formed by the formation of another complex between iron and organic acid. The table salt was then heated at 600°C, to decompose the organic acid, making the quantitative analysis of iron possible.