

研究報告

塩中のヘキサシアノ鉄(II)酸塩の分析 —ヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III)の分離分析法—

古賀明洋, 新野靖

要旨

食用塩中に低含有量で含まれるヘキサシアノ鉄(II)酸イオン(フェロシアノ化物イオン)の分析精度を向上させることを目的に、硫酸鉄(II)溶液を加えて生成したブルシアンブルー(PB)をメンブレンフィルター(ポアサイズ $0.45\mu\text{m}$, $\phi 25\text{mm}$)でろ過・分離を行い、蛍光X線によりFe強度を測定する方法及びフィルターごと溶解して吸光度を測定する方法の適用性を検討した。

その結果、塩化ナトリウム存在下では水溶性PBが生成し、ろ過フィルターの水洗浄時にPBが溶出して回収率が低下する現象が生じた。しかし、硫酸鉄(II)溶液に塩化鉄(III)溶液を加えて($5 \times 10^{-3}\text{M}$)反応させることにより、水溶性PBを生成させずに濃縮分離を行い、上記の二方法で測定することが可能となった。蛍光X線法、吸光光度法によりそれぞれの検量線を作成した結果、共に塩化ナトリウム濃度の影響はなく、 R^2 が0.99以上と良好な直線関係が得られ、本法を用いることにより、従来法で 1 mg/kg であった測定下限を 0.1 mg/kg まで下げる事ができた。

1. 緒 言

ヘキサシアノ鉄(II)酸塩(フェロシアノ化物塩)は、塩の商品性を損なう固結に対し、微量(mg/kgオーダー)の添加で防止効果を示す化合物として、海外では食用の乾燥塩にも多く利用されている。日本の塩専売法廃止以降、海外の食用塩の輸入が急増しており、添加された塩が国内に輸入・販売される可能性があるので、分析方法の確立が必要であった。

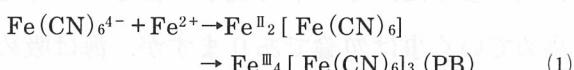
ヘキサシアノ鉄(II)酸塩の検査方法として、一般的に硫酸酸性溶液中で鉄(II)を反応させ、生成した不溶性のヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III)(ブルシアンブルー:以下PBと略す)の吸光度(720nm)を測定するブルシアンブルー吸光光度法が用いられ、「塩試験方法」¹⁾にも新たに採用された。この方法の測定下限は 1 mg/kg であり、多くの塩製品中のヘキサシアノ鉄(II)酸塩の検出法として有効であるが、一部その濃度以下で使用されている塩があり、さらに低濃度まで測定できる方法を確立する必要があった。

そこで、 1 mg/kg 以下のヘキサシアノ鉄(II)酸塩を測定することを目的とし、前処理法として鉄(II)と反応させて生成したPBをろ過捕集による分離濃縮を行い、捕集したPBを再分散させて吸光度を測定する方法、及び捕集したフィルター上のPB中の鉄を直接蛍光X線分析装置により測定する方法を検討した。また、PB生成反応時の塩化ナトリウムの影響を解析し、ブルシアンブルー法の改善を行った。

2. 実 験

2.1 操作手順

水溶液中でヘキサシアノ鉄(II)酸イオンは下式のように鉄(II)と反応してPBを生成する。PBは水及び酸に不溶なので、前処理としてPB捕集後のフィルターを溶媒で溶解し、PBを分散させて吸光度法により測定する方法を検討した。



検討した方法の操作手順を以下に示す。

- 1) 試料 100 g を水 500 mL に溶かし、硫酸鉄(II)溶液 25 mL を加えて混合し、30分間放置する。
- 2) メンブレンフィルターでろ過し、水で洗浄後、乾燥させる(40°C , 30 min.)。
- 3) 捕集したフィルターを少量の溶媒で溶解して分散させ、溶媒で 25 mL に定容する。
- 4) 光路長 50 mm のセルに入れ、波長 720 nm の吸光度を測定する。

上記の操作手順において、従来法は1)の後、4)の操作を行うが、本報では2), 3)の操作による濃縮操作を行う。蛍光X線法は、2)のフィルターをそのまま測定用試料とし、鉄の強度から求めることとした。

2.2 装置及び試薬類

試験に使用した装置は以下の通りである。

・吸光度計 島津製作所製 UV-1600PC

・蛍光X線分析装置 日本電子製 JSX-3200
試薬は以下の試薬を調製して用いた。
・硫酸鉄(II)溶液：硫酸鉄(II)7水和物3gを蒸留水に溶かし、硫酸1mLを加えて100mLに定容した。
・ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン標準溶液(1000mg/L)：ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム1.996gを蒸留水に溶かして1000mLに定容した。この溶液を適宜希釈して用いた。
ヘキサシアノ鉄(II)酸塩を鉄(II)と反応させて生成した不溶性PBを捕集するフィルターは、セルロースアセテート+ニトロセルロース製のメンブレンフィルター(ミリポア社製、Φ25mm)を用いた。フィルターの孔径は、0.1~3.0μmを試験対象とし、ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン100μg溶液の反応液をろ過し、ろ液の吸光度(720nm)を測定してPB捕集率を求め、フィルターの選定を行った。

PBを捕集したメンブレンフィルターを溶解する溶媒は、メンブレンフィルターが溶解可能な以下の7種の溶媒について溶解性と溶解後の吸光度の安定性を試験し、溶媒の選定を行った。

ethyl acetate, acetone, acetonitrile, dimethylacetamide, dimethylformamide, methyl alcohol, diethyl ether : ethyl alcohol = 2 : 1 混合液

3. 結果及び考察

3.1 PBの捕集及び溶解

メンブレンフィルターの孔径と捕集率を求めた結果をFig.1に示す。フィルター孔径0.45μm以下で捕集率が100%となったので、以下の試験では孔径0.45μmのフィルターを用いることとした。フィルター溶解用溶媒については、acetonitrileとDMF(N,N-dimethylformamide)が溶解性に優れていたが、溶解後の吸光度の安定性においてDMFの方が優れていたので、DMFを用いることとした。ただし、DMFを用いてフィルターを溶解した際、PBはフィルム状の塊となるので、超音波を照射して分散させることにより、吸光度法による測定が可能となった。

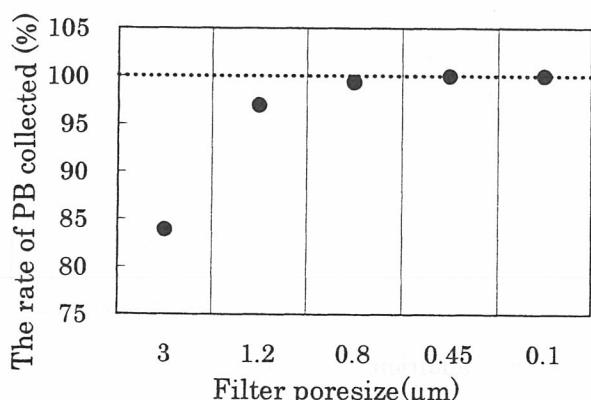


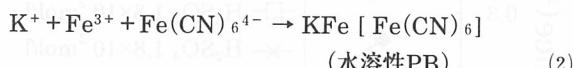
Fig.1 Relation between filter poresize and the rate of PB collected

3.2 塩化ナトリウムの影響

3.1の結果に従い、塩化ナトリウム溶液(20%)に標準溶液を加えた溶液を反応させ、PBの分離濃縮を行い、吸光度を測定した。その結果、塩化ナトリウムが共存すると回収率が低下する傾向が認められた(Fig.2)。ろ過操作の際、生成したPBは完全に捕集されていた(ろ液吸光度で確認)ことから、捕集したPBの水洗浄操作における溶出が原因であると考えられた。この現象から、塩化ナトリウム共存状態でヘキサシアノ鉄(II)酸イオンと鉄(II)を反応させた場合、目的とするPBとは異なる構造の水可溶性錯体(以下水溶性PB)が生成されると推測し、以下の検討を行った。

3.3 水溶性PBの生成条件

水溶性PBの生成条件として、下式のように Fe^{3+} と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を1:1で反応させた時に共存する K^+ と結合し、 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が生成すると報告されている^{2,3)}。



本実験では塩化ナトリウム共存下で生成することから、(2)式のKがNaに置き換わった水に可溶な性質を有する $\text{Na}_m\text{Fe}_n[\text{Fe}(\text{CN})_6]_l$ が生成している可能性を考えられた。

水溶性PBが生成する現象は反応に使用する硫酸鉄(II)溶液を調製した直後に顕著に発生しており、同溶液を数日間放置後に使用すると水溶性PBは生成しなかった。硫酸鉄(II)溶液は調製後、溶液中の鉄(II)が徐々に鉄(III)に酸化され、溶液中の硫酸濃度が低いほどその酸化量も増大することが報告されている⁴⁾。そこで、硫酸鉄(II)溶液の硫酸濃度を変え、溶液調整から1日後、2日後の水溶性PBの生成状況を確認した(Fig.3)。その結果、硫酸濃度が低いほど、そして溶液を調製してから日数が経過するほど水溶性PBの生成量が減少していた。また、鉄(III)が全く

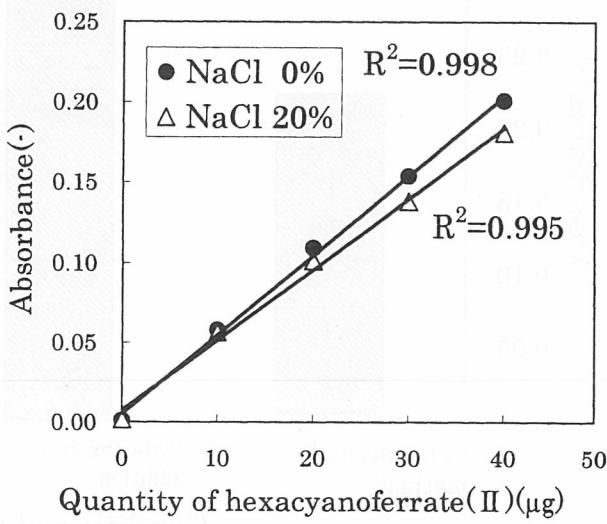
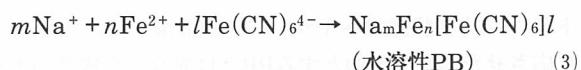


Fig.2 The calibration curve by the absorption spectrochemical analysis

存在していない状態 [硫酸鉄(II)溶液に還元剤（塩化ヒドロキシアノモニウム）を添加] では、還元剤を添加した時の方がろ液の吸光度は高く、より多くの水溶性PBが生成していることが示された(Fig. 4)。従って、水溶性PBは、下式で表した Na^+ , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ より生成すると考えられ⁵⁾、鉄(III)の共存がヘキサシアノ鉄(II)酸イオンとの反応生成物（不溶・可溶）を決定する因子であると考えられた。



3.4 水溶性PBの生成防止法の検討

鉄(III)が存在すると水溶性PBの生成を抑制できる可能性が示唆されたが、塩化ナトリウム溶液中の鉄(III)溶液とへ

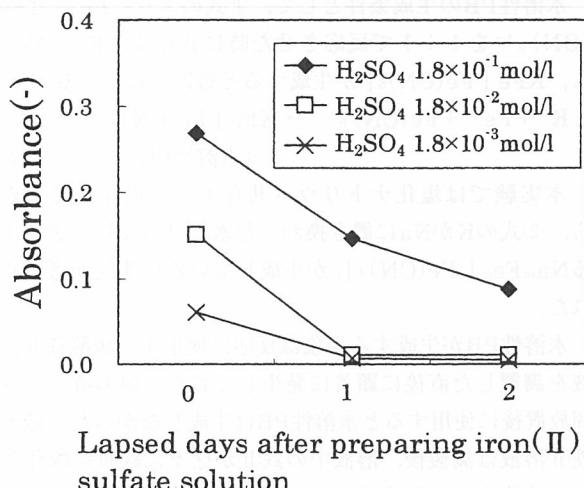


Fig. 3 Relation between lapsed days after preparing iron (II) sulfate solution and the absorbance of the filtrate

キサシアノ鉄(II)イオンとの反応については、発色時間が20時間⁶⁾と長く分析法として適さない。Fig. 3の結果は、鉄(II)と鉄(III)を共存させて反応させることにより、不溶性PBを短時間で生成できることを示している。そこで、硫酸鉄(II)溶液に鉄(III)溶液(FeCl_3 溶液)を添加した溶液、また酸化剤として過酸化水素水を加えて硫酸鉄(II)溶液中の鉄(II)の一部を鉄(III)に酸化した溶液を用いてPBを生成させ、水洗浄時のろ液吸光度を測定した。結果をFig. 4に示すが、双方とも従来法と比較してろ液中の吸光度が低いことから、硫酸鉄(II)溶液中に鉄(III)を共存させることによって短時間で不溶性のPBを生成できることが示された。

鉄(III)の共存量を決定する為、 FeCl_3 溶液を段階的に加えて反応させた結果をFig. 5に示すが、鉄(III)が $12 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 以上存在すると水溶性PBがほとんど生成しないことが

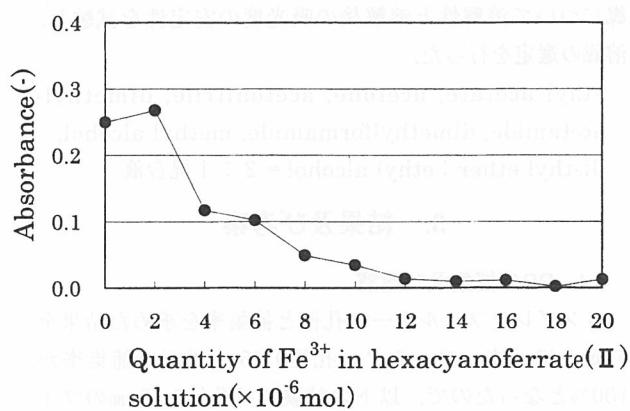


Fig. 5 Relation between quantity of Fe^{3+} and absorbance of the filtrate

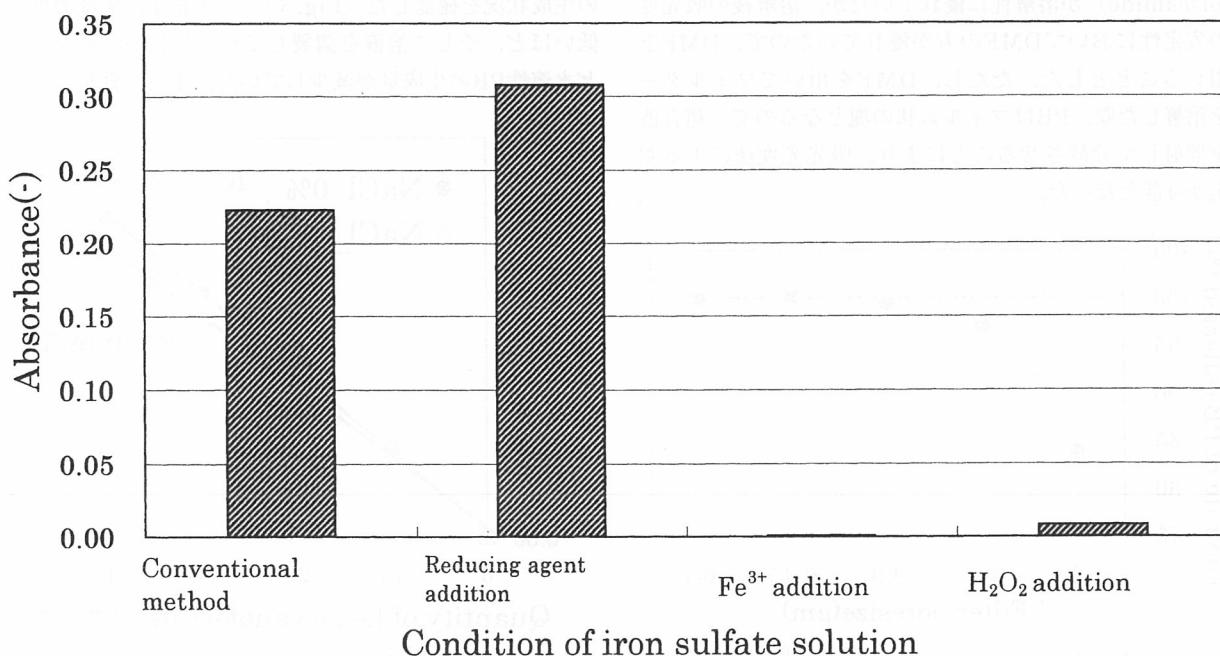


Fig. 4 The absorbance of the filtrate when forming PB on various conditions

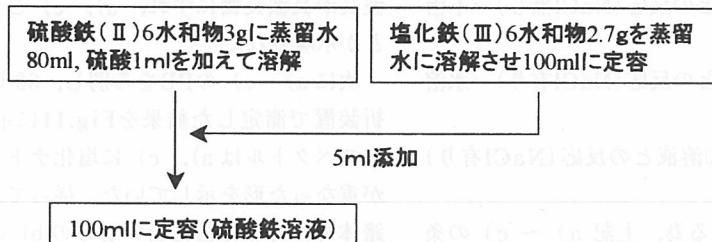
示された。この結果から算出して、硫酸鉄(II)溶液調製時に0.1M-FeCl₃溶液を5ml添加することにより、水溶性PBの生成を抑制して濃縮分離を行い、測定することが可能となった。

3.5 操作方法と測定精度

本検討から得られた操作手順をFig. 6に示し、吸光光

度法と蛍光X線法で作成した検量線をそれぞれFigs. 7, 8に示す。塩化ナトリウム0%, 20%ともプロットはほぼ一致し、R²も0.99以上と良好な直線関係が得られ、標準液の最低量10μgまでの測定が可能となった。また、ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン量25μgにおける繰り返し精度は、吸光光度・蛍光X線法それぞれ(RSD=)6.1%, 6.2%

1. 硫酸鉄溶液の調製



2. 標準液及び検液の調製、測定

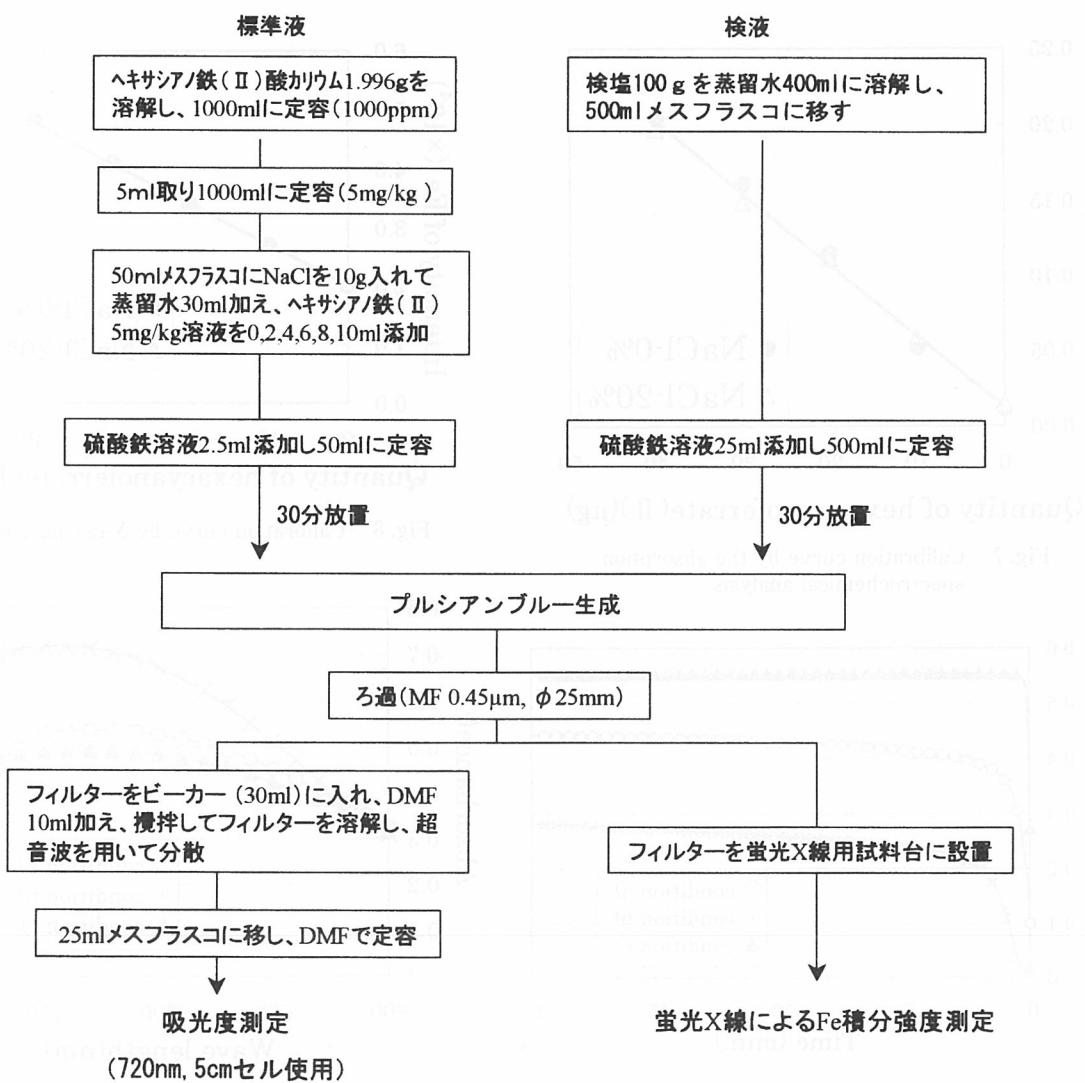


Fig. 6 Flow chart of analytical method of hexacyanoferrate (II)

と良好であった。本方法を用いることにより、検塩100g使用で0.1mg/kgまで測定可能となり、従来方では測定できなかった中国産製品2点は0.1, 0.4mg/kgであることが明らかとなった。

3.6 PB生成過程の一考察

鉄(Ⅲ)の添加により水溶性PBの生成が抑制される現象の解明のため、次の条件下で生成したPBの性質を比較検討した（ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオン100μg溶液中）。

- a) 硫酸鉄(Ⅱ)溶液(2.2.参照)との反応(NaCl無し)→不溶性PB
- b) 硫酸鉄(Ⅱ)溶液(2.2.参照)との反応(NaCl有り)→水溶性PB
- c) 鉄(Ⅲ)を添加した硫酸鉄(Ⅱ)溶液との反応(NaCl有り)→不溶性PB

それぞれの反応過程を推測する為、上記a)～c)の条件で硫酸鉄(Ⅱ)溶液をヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸塩溶液に添加してからの経時変化（吸収波長：720nm, 0～20分）を測定した結果をFig.9に示す。a), b) の反応は比較的ゆ

っくりと吸光度が上がるなどらかな曲線、c)の反応は数秒で吸光度が上がり、その後一定の吸光度を示した。a)は反応式(1)のように、中間体から最終形態への酸化が律速となる為、などらかな曲線になったと考えられる。従って、b)においても何らかの中間体が存在し、c)では中間体が存在しない反応形態であると考えられる。a)～c)のPBの吸収スペクトルをFig.10に示す。a), c)の極大波長はほぼ一致したが、b)のPBの極大波長が長波長側にずれ、a), c)と異なる錯体であることが示唆された⁷⁾。

次にa)～c)のPBをろ別し、60℃90分乾燥後X線回折装置で測定した結果をFig.11に示す。この結果、b)のスペクトルはa), c)に塩化ナトリウムのスペクトルが重なった形を示していた。従って、a), c)とは別の錯体であるとは言えないもののb)の錯体は極大吸収波長と水への溶解度が異なり、さらに、b)のFe, Naを分析した結果、錯体中のFe:Naのモル比は約1:1であったことから、錯体中にNaが含まれている可能性は高

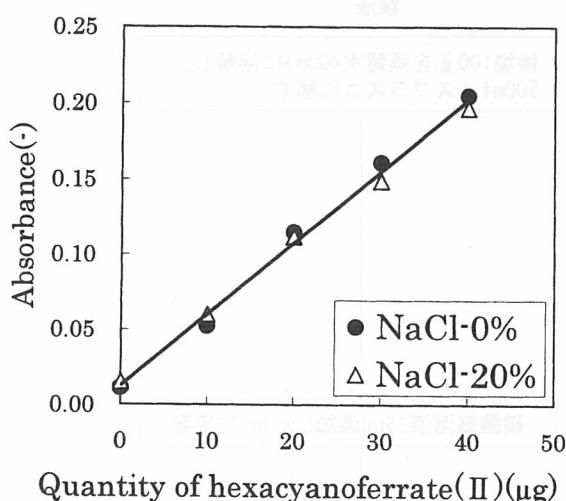


Fig. 7 Calibration curve by the absorption spectrochemical analysis

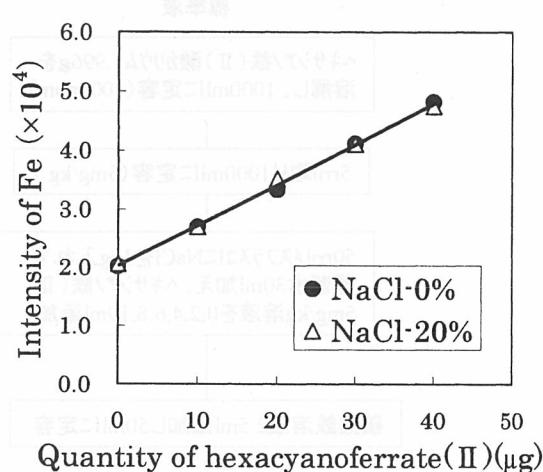


Fig. 8 Calibration curve by X-ray fluorometry

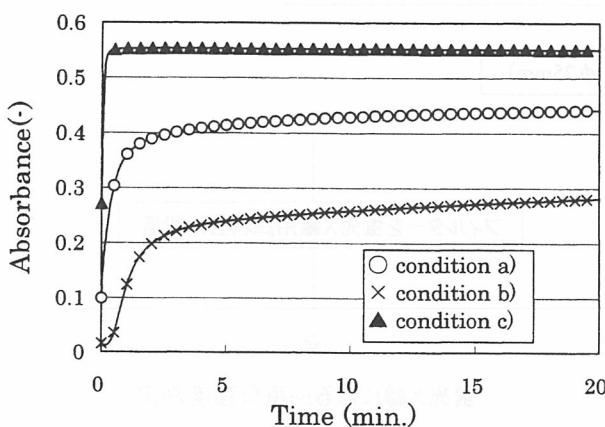


Fig. 9 Action of absorbance with the lapse of time at the time of PB generation (720 nm)

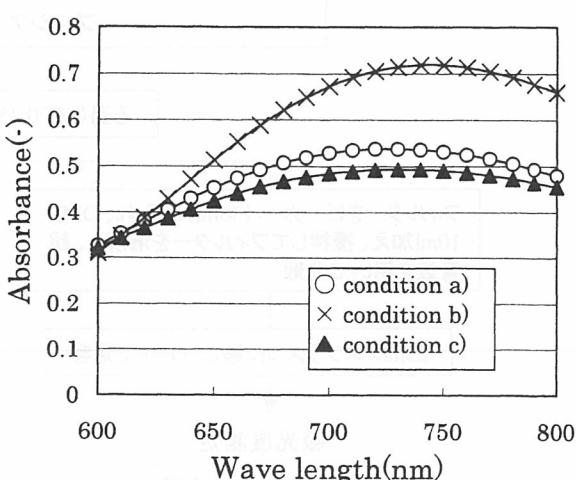


Fig. 10 The absorption spectrum after the filtration filter dissolution

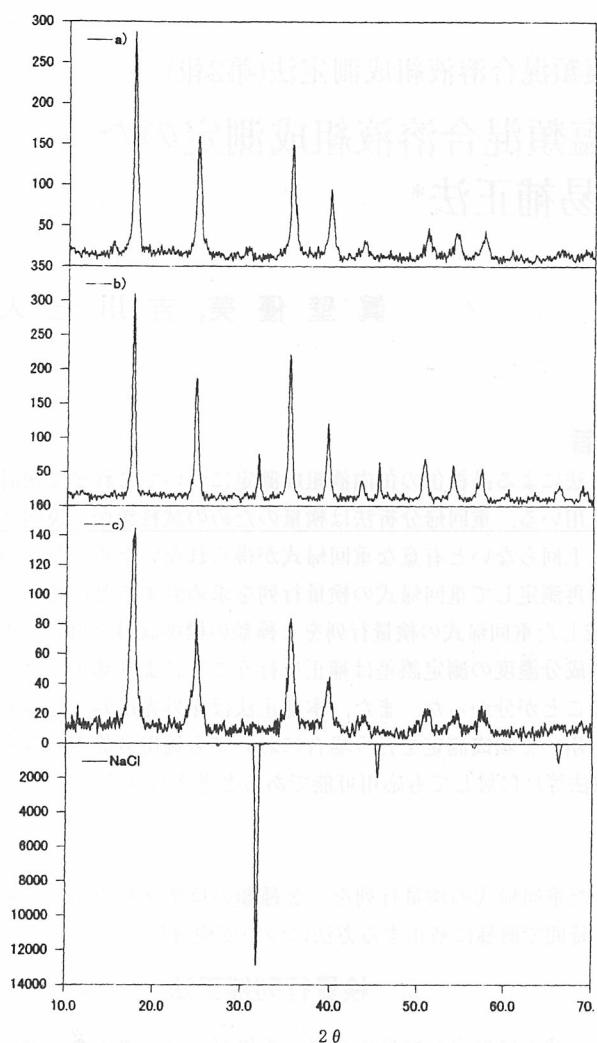
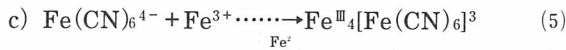
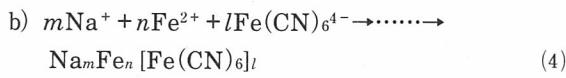
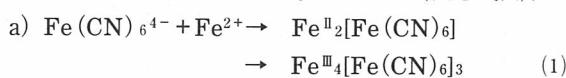


Fig.11 The spectrpgram of PB generated on conditions a-c) by X-ray diffractiometry

い。推定される反応を下式（反応式(4)）に示すが、詳細な構造は不明である。また、a), c) は同一のスペクトルを示したので、目的であるc) の生成物はa) と同一であると考えられる。c) の詳細な反応機構は不明であるが、鉄(II)が触媒的に作用して鉄(III)との反応が促進され、a) と同様のPBを形成したと考えられる（反応式(5)）。



引用文献

- 1) (財) 塩事業センター, 塩試験方法 - 第2版, pp.72-73 (2002)
- 2) R.B.Heslop, K.Jones, 無機化学, 東京化学同人, pp.793-794(1984)
- 3) Hiroko Saito, Yoshio Matsumoto, *Journal of Chromatography*, 168, pp.227-229(1979)
- 4) Masao Iwai, Hiroshi Majima, Yasuhiro Aikawa, *Metallurgical Transactions B*, 13B, September, pp.311-318(1982)
- 5) K. Ogura, M. Nakayama, K. Nakaoka, *Journal of electroanalytical chemistry*, 474, pp.101-106(1999)
- 6) 米井祥男, 増沢 力, 日本塩学会誌, 18, (6), pp.263-268 (1965)
- 7) Roger J. Mortimer, David R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp.2059-2061(1984)

Abstract

Analysis of Hexacyanoferrate (II) in Salt

Akihiro KOGA and Yasushi NIINO

This study was carried out to improve the analysis accuracy of the low content of hexacyanoferrate (II) contained in table salt. Using a membrane filter, filtration and separation were performed for prussian blue (PB), formed by iron (II) sulfate solution, and the applicability of the methods of measuring Fe intensity by X-ray fluorometry, of dissolving the filter and measuring absorbance was examined.

Under the presence of NaCl, PB dissolved when the filtration filter was washed with water, and the recovery rate fell. However, concentration and separation was performed without making forming soluble PB by iron (II) sulfate solution with iron chloride solution (0.005M). Consequently measurement became possible by employing the previous two methods. As a result, each calibration curve was observed to be a straight line by the X-ray fluorometry and the absorption spectrochemical analysis, and NaCl had no effect on the measurement. By using this method, measurement of 0.1mg/kg became possible.