

短報

ミョウバンの識別分析について

外館史祥, 羽田千香子, 甲斐茂美, 熊坂謙一

Analytical Method for Discrimination of Alum

Fumiaki SOTODATE, Chikako HADA,
Shigemi KAI, Kenichi KUMASAKA

諸 言

ミョウバンは、 $M_2(SO_4)_3 \cdot M'SO_4 \cdot 24H_2O$ からなる組成をもつ複塩の総称である¹⁾。Mは3価の金属でAl, Cr, Fe及びCeなど、またM'は1価の金属等でK, Na及びNH₄などである。その物質名については、通常「ミョウバン」と呼ばれるものはカリウムミョウバン（硫酸アルミニウムカリウム）であり、他のミョウバンについてもアンモニウムミョウバン（硫酸アンモニウムアルミニウム）、ナトリウムミョウバン（硫酸ナトリウムアルミニウム）等と呼ばれることが多い¹⁾。

また、ミョウバンは、食品添加物の保存剤として用いられる焼きミョウバンの原料になるだけでなく、顔料、染料、製紙用、皮なめし、浄水剤、メッキ工業また医薬品として幅広い用途に用いられる。その一方で、大量の内服により嘔吐、下痢、更に消化管の炎症を起こす¹⁾。ミョウバン中のアルミニウムは暫定耐容週間摂取量として体重1 kg、一週間当たり、2 mgと国際機関（JECFA：FAO/WHO合同食品添加物専門家会議）により制限されている²⁾。ラットを用いた動物実験では、アルミニウムを多量に投与したときに腎臓や膀胱への影響や握力の低下などが認められている²⁾。

試験検査にて未知物質を分析する場合、先ずはその外観等を参考として有機化合物を念頭に置いた機器分析を実施するが、メタノール等の有機溶媒に不溶な場合は、無機化合物の可能性も考慮した分析を行う必要がある。その場合、一般的に汎用されるフォトダイオードアレイ（PDA）検出器付きの高速液体クロマトグラフィー、液体クロマトグラフ質量分析法及びガスクロマトグラフ質

量分析法などの分析手法では、測定原理と物質特性が一致しないことから、適切な分析データを得ることは困難である。

そこで、未知物質から無機化合物を同定するための分析手法を検討する目的で、赤外吸収スペクトル測定法（FT-IR法）、蛍光X線分析法及び炎色反応による分析を実施した。その結果、構成元素の組み合わせが多岐に渡るミョウバンのうち、アルミニウムを含有し、1価の金属元素のみ異なるカリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン及びナトリウムミョウバンの3種類の識別に関する知見を得たので報告する。

方法

1 試薬

試薬は、関東化学（株）製 硫酸カリウムアルミニウム・12水（カリウムミョウバン、特級）及び 硫酸ナトリウムアルミニウム・12水（ナトリウムミョウバン、鹿特級）並びに和光純薬工業（株）製 硫酸アンモニウムアルミニウム・12水（アンモニウムミョウバン、純度99.9%）及び塩酸（試薬特級）を用いた。

2 FT-IR法

赤外分光光度計は日本分光（株）製FT/IR-4700を用い、測定方法はダイヤモンドプリズムを用いたATR法として、分解能を4 cm⁻¹、測定範囲を4000–400 cm⁻¹とした。各種試薬を適量とり、メノウ乳鉢で粉末化して試料とした。

3 蛍光X線分析法

蛍光X線分析装置は（株）島津製作所製EDX-8000を用い、重元素を対象にした分析条件は管電圧を50 kV、解析範囲を0–40 keVとし、軽元素を対象にした分析条件は管電圧を15 kV、解析範囲を0.8–4.4 keVとし、それぞれ積分時間は60 秒、雰囲気は真空条件で分析した。また、各種試薬を適量とり、微量用試料容器と試料容器保持フィルム（マイラ）に入れ試料とした。

4 炎色反応

炎色反応試験法は、日本薬局方一般試験法の炎色反応試験法³⁾に従い、各種試薬に塩酸を少量加えてかゆ状にし、試料とした。

5 焼きミョウバンの調製方法

試薬より適量採取し、300 °Cで1 時間乾燥後、放冷したものを焼きミョウバンとした。各種焼きミョウバンは吸湿を避けるため放冷にはデシケーター（シリカゲル）を用い、24 時間以内に試験に用いた。

結果及び考察

1 FT-IR法

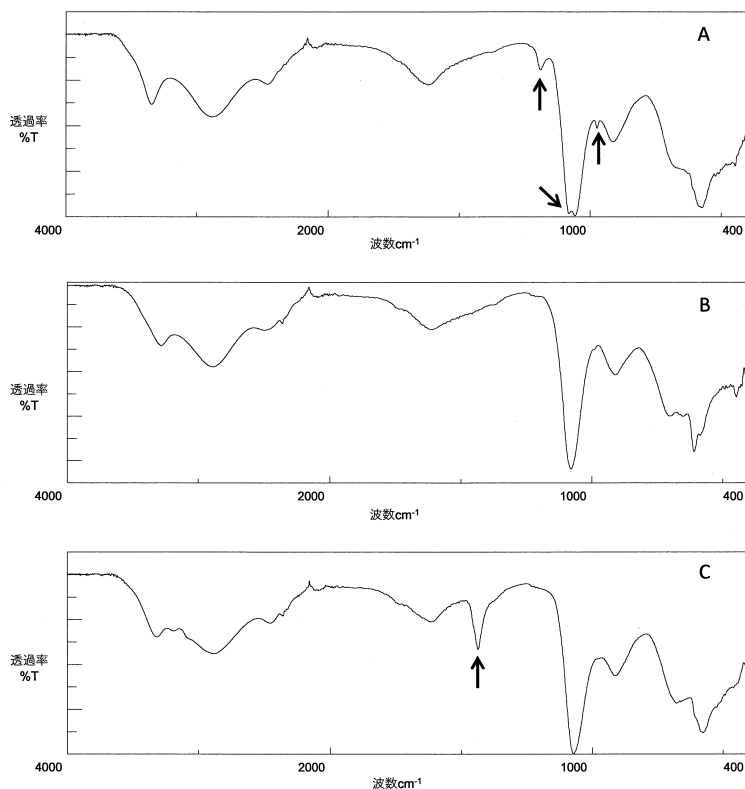


図 1 各種ミョウパンの赤外吸収スペクトル

Aはカリウムミョウパンを、Bはナトリウムミョウパンを、Cはアンモニウムミョウパンについて示す。図内の矢印は各種ミョウパンに特徴的な吸収箇所を示す。なお、測定法はATR法とした。

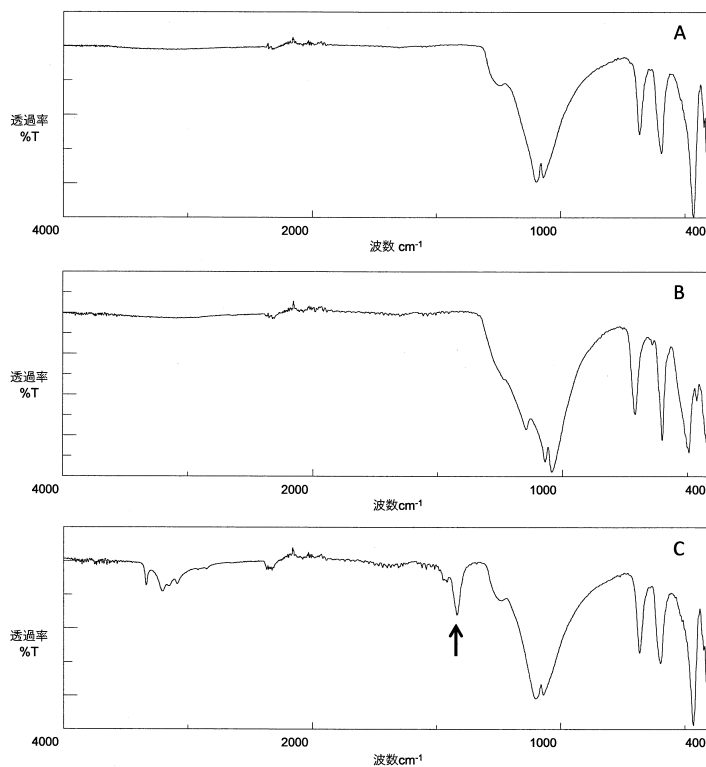


図 2 各種焼きミョウパンの赤外吸収スペクトル

Aはカリウムミョウパンを、Bはナトリウムミョウパンを、Cはアンモニウムミョウパンについてそれぞれ焼成後のIRスペクトルを示す。

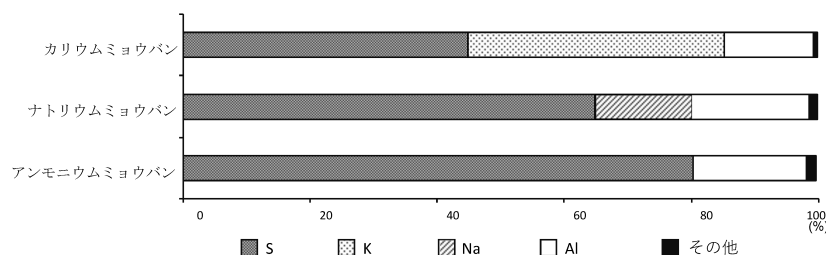


図3 各種ミョウパンの蛍光X線分析法による構成元素
分析結果は主要元素のみで、1.0%以下の微量構成元素は除いた。

表1 各種ミョウパンの蛍光X線分析法による各種元素の存在比

	存在比 (%)				
	SO ₄	K	Al	Na	その他
カリウムミョウパン	72.7 (74.4)	17.0 (15.1)	9.8 (10.5)	—	0.5
ナトリウムミョウパン	77.2 (79.4)	—	10.6 (11.1)	11.6 (9.5)	0.6
アンモニウムミョウパン	88.5 (87.7)	—	10.7 (12.3)	—	0.8

各種元素は質量%で存在比を、括弧内は理論値を示した。硫黄はSO₄として質量%を算出した。

FT-IR法は一般的には有機化合物の同定、構造解析等に用いられる分析手法であるが、水酸化物や炭酸塩など、陰イオンが特徴的な一部無機化合物にも有効な分析手法である⁴⁾。分析対象とした3種類のミョウパンの赤外吸収スペクトルを図1に示した。いずれも異なるスペクトルを示しており、特にカリウムミョウパンでは1200及び1000 cm⁻¹付近に、アンモニウムミョウパンでは1500 cm⁻¹付近に特徴的な吸収が確認された。

次に各種焼きミョウパンのFT-IR法による識別について検証した。その赤外吸収スペクトルを図2に示した。なお、安野らの報告⁵⁾によると公定書¹⁾の条件である200℃、4時間の乾燥では結晶水の脱水が不十分であることから、安野らの方法に従い、300℃で1時間乾燥し脱水物(焼きミョウパン)を得た。焼成により各種ミョウパンの性状は、無色の結晶から白色の粉末に変化した焼成する前の全てのミョウパンでは3500-3300 cm⁻¹付近の水和物由来と思われる吸収が認められた。焼成後ではその吸収が認められなくなったことから、ミョウパンの内部の結晶水がなくなったものと考えられた。また、焼きアンモニウムミョウパンでは3500 cm⁻¹付近にN-Hと考えられる吸収が見られ、1500 cm⁻¹付近に焼成前のミョウパンと同様の特徴的な吸収が認められた。一方、カリウムミョウパンとナトリウムミョウパンでは焼成によって吸収スペクトルが変化し、カリウムミョウパンの特徴的な吸収が見られなくなったが、1200-1000 cm⁻¹付近の吸収が異なっていることから識別が可能であると考えられた。

以上のことからFT-IR法では、3種類のミョウパン及び

それらの焼きミョウパンについて異なる赤外吸収スペクトルが得られることを確認した。

2 蛍光X線分析法

蛍光X線分析法では、分析対象にX線を照射すると、元素特有の蛍光X線が放射される。この蛍光X線の波長(エネルギー)と強度を測定することで分析対象に含有される元素の種類と量を知ることができる⁶⁾。そのため、各種ミョウパンの構成元素の確認に有効な分析手法であると考えられた。その分析結果を図3に示す。各種ミョウパンに特徴的な元素としてカリウムミョウパンからはカリウムが、ナトリウムミョウパンからはナトリウムが検出された。アンモニウムミョウパンはカリウムやナトリウムが検出されなかったが、硫黄の全体に占める比率が他の2種類と比較して増加していた。

次に構成元素の存在比について検討した。マイラの影響により酸素及び窒素は検出されないため、酸素については硫黄をSO₄とし、窒素については除外し測定値を再計算した。その結果を表1に示す。今回の条件における各種ミョウパンの理論値と測定値はほぼ一致していた。以上の結果より蛍光X線分析法は、構成元素とその比率が異なる各種ミョウパンの確認には、有効な分析手段であると考えられた。

3 炎色反応

炎色反応では、熱によって原子中の電子が励起され、それが低エネルギー準位に遷移する際に元素に特徴的な波長の光が放出される性質を利用して、その元素の定性を行う方法である⁷⁾。そこで各種ミョウパンを構成してい

る元素の違いによる識別について検証を行った。

カリウムミョウバンでは、コバルトガラスを通じてカリウムの薄赤紫色の炎を確認した。また、ナトリウムミョウバンではナトリウムに特有な黄色の炎を確認したが、コバルトガラスを通じて特有な色は確認されなかった。一方、アンモニウムミョウバンでは特有な炎色を確認できなかった。以上の結果より、炎色反応では1価の金属元素等の違いに基づく異なる結果が得られ、ミョウバンの構成元素の確認の一助となると考えられた。

まとめ

本研究では3種類のミョウバンを識別する分析手法について検討を行った。その結果、分析対象としたFT-IR法、蛍光X線分析法及び炎色反応にていずれも構成元素の違いに基づく異なる分析結果が得られることを確認した。しかしながら、ミョウバンを構成する3価及び1価の金属元素等の種類が多岐に渡ることから、単一の分析手法での識別は困難と考えられ、複数の分析手法の組み合わせにより、確実な識別が可能になるものと考えられる。また、今回は未検討であるが、無機化合物の分析手法としてICP発光分光分析法、ICP質量分析法及びイオンクロマトグラフィーなどもあり、構成元素が多岐に渡るミョウバンの分析では有益な分析結果が得られると考えられる。よって今後も未知物質や異物等の分析対応を鑑み、無機化合物の分析について知見を蓄積したい。

参考文献

- 1) 食品添加物公定書解説書, 第8版, 谷村顕雄, 棚元憲一監修, pp. D-1738-D-1741, 廣川書店, 東京(2007)
- 2) 厚生労働省, 食品中のアルミニウムに関する情報, (平成25年7月4日) http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryoku/shokuhin/syokuten/aluminium/index.html (2018/5/7アクセス)
- 3) 厚生労働省告示第64号: 第十七改正日本薬局方(平成28年3月7日), 一般試験法1.04 炎色反応試験
- 4) 藤岡裕二, 金橋康二, 斎藤公児, 斎藤吉俊, 後藤潔: 赤外分光分析法による無機水酸化物の脱水挙動の解析と不定形耐火物評価技術への応用, 鉄と鋼, 93, 150 - 155(2007)
- 5) 安野哲子, 萩野周三, 小野綾子, 大島敏子, 遠藤英美: 焼きミョウバンの水不溶物に関する知見, 食品衛生学雑誌, 20, 471 - 476(1979)
- 6) Tetsuya Masuda.: Topics of Elemental Analysis, Journal of the society of Inorganic

Materials, Japan, 11, 57-62(2004)

- 7) 田中勝久: 無機物質の色, 化学と教育, 65, 194-197 (2017)