ノ ー ト

酒類に含有する微量スズ定量のための乾式灰化方法の検討

日暮 久敬^{®1}, 田中 美穂¹

1 緒 言

スズは缶入り飲料や果物缶詰などに用いられるスチール缶の内面メッキに用いられ、そこから溶出したスズが原因で食中毒が起こった事例が報告されている¹⁾。現在、厚生省告示第370号(昭和34年)²⁾により清涼飲料水に基準(150 ppm)が設けられている。厚生省告示で定める試料溶液の調製方法には、試料を硫酸と硝酸で分解する湿式分解法と、電気炉等で450~500℃として灰分を得る乾式灰化方法が採用されている²⁾³⁾。

湿式分解で試料を処理する場合、試料液に多量の硫酸が含まれるため、原子吸光法やICP発光分光法で測定するには測定元素の分離が必要となる。しかし、乾式灰化方法で処理を行う場合、電気炉の昇温プログラムを制御することで分解の自動化が可能なことや、硫酸を含まない試料溶液を調製することが可能となるので、分析元素であるスズの分離なしに原子吸光法やICP発光分光法による測定が可能となる。ところが、スズの乾式灰化方法で測定の妥当性を調べるために標準溶液の添加により確認を行うと、十分な回収率が得られないことがあった。

スズは溶液中でII価とIV価の価数をとることが知られている。例えばIV価のスズ化合物として沸点が114℃であるSnCl₄⁴⁾が存在し、試料を加熱する段階で蒸発損失の可能性がある。また、IV価のスズは難溶性の沈殿を形成し、その場合には濃塩酸でも溶解が困難だとされている⁵⁾。

乾式灰化方法を適用している例としては、灰化前の処理として濃縮みかんジュースを添加し回収率を向上させた報告⁶⁾がある。また、灰化後の灰を溶解するときに、塩酸に加えて塩化ヒドロキシルアンモニウムを添加してから蒸発乾固して溶解しやすくした後、1 mol L⁻¹塩酸に溶解して測定を行った報告⁷⁾がある。

今回、既報を参考にしつつスズの乾式灰化方法において一連の検討を行い、スズの損失を防止し、標準溶液を用いた添加回収試験で良好な結果を得る条件を見いだしたので報告する。

2 実 験

2.1 器具と装置

磁器の丸底蒸発皿を試料の蒸発濃縮と灰化に用いた。試料の蒸発乾固はドラフト内の沸騰水浴上で行った。灰化に使用した電気炉はアサヒ理化製作所製AMF-25N。測定は日立製作所製Z-2000偏光ゼーマン原子吸光光度計を用い、空気-アセチレンフレームで測定を行った。Table 1に測定条件を示す。スズ濃度5~20 mg L⁻¹の範囲で検量線を作成した。

2.2 試 薬

使用した試薬はすべて関東化学製を用いた。標準液は市販品スズ標準液(Sn-1000)を使用した。この標準液は塩化スズ(IV)の2.5 mol L⁻¹塩酸酸性である。II価のスズ標準液は、塩化スズ(II)二水和物より調製し2.5 mol L⁻¹塩酸酸性とした。

乾式灰化に使用する添加試薬は、還元性のある5% (w/v) アスコルビン酸溶液、8% (w/v) 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液及び2% (w/v) シュウ酸アンモニウム溶液を使用した。中和には1 mol L⁻¹水酸化ナトリウム溶液及び灰化補助剤として30% (w/v) 硝酸マグネシウム溶液を用いた。

2.3 乾式灰化法による試料分解操作

試料を蒸発皿にとり、沸騰水浴上で蒸発乾固し、電気炉で250℃に昇温し1時間炭化後、500℃に昇温し4時間灰化する。放冷した灰に6 mol L⁻¹塩酸を5 mL加えて、沸騰水浴上で蒸発乾固する。乾固後1 mol L⁻¹塩酸で蒸発皿を洗い出してメスフラスコに集めて定容し、その測定用試

Table 1 Operating condition of AAS

Wave length	224.6 nm
Slit width	1.3 nm
Lamp current	12.0 mA
Background correction	Zeeman
Acetylene flow	2.8 L min ⁻¹
Air pressure	160 kPa
Air flow	15.0 L min ⁻¹
Burner position	7.5 mm

[®] E-mail: logus@jcom.home.ne.jp

¹ ニッカウキスキー株式会社環境分析センター: 277-0033 千葉県柏市増尾字松山 967

Table 2 Recovery of tin by the official method ²⁾

Sample	Recovery/% ^{a)}
	$n = 1$
Beer	100
Wine	93
Whisky	45
Shochu	18

a) Added Sn(IV) 500 μg .

験液を用いて原子吸光法によりスズを測定した。この操作法は清涼飲料水中のスズ試験方法²⁾³⁾に記載されている乾式灰化法に準拠した試料溶液調製法である。

3 結果と考察

3・1 公定法記載の灰化方法を用いた場合のスズの回収率

2・3 項に記した試料調製分解操作法が酒類含有スズの定量に対して適用可能か検討した。試料として様々な酒類を 50 g とり、これを上記の方法に従って処理して 25 mL に定容して測定した。この操作で試料にスズ(IV) 500 μg となるよう標準液を添加して回収率を求めた。その結果を Table 2 に示す。

ビール・ワインは、上記の灰化操作で 500 $^{\circ}\text{C}$ 4 時間の加熱では、灰中に炭化物を多く含み完全に分解することができなかつた。そこで、残留する炭化物に水を加えて蒸発乾固し、再び 500 $^{\circ}\text{C}$ の電気炉で 4 時間加熱した。この操作をもう 1 回繰り返す、計 12 時間 500 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した。しかし、少量の炭化物が残ったため、汙過して試験溶液を作製した。回収率は良好であったが、分解に長時間と煩雑な操作を要することが難点である。

一方、ウイスキーと焼酎は、500 $^{\circ}\text{C}$ 4 時間の加熱で完全に灰化することができたが、回収率は低値を示した。この操作を用いた場合には分析元素であるスズが揮散または難溶化して測定値に影響を及ぼすことが考えられるため、操作手順に関する系統的検討を行い、灰化方法の改良を試みた。

3・2 蒸発乾固時のスズの回収率

2・3 乾式灰化法による試料分解操作には、① 試料溶液の水分を飛ばすための蒸発乾固と ② 灰化後の灰の溶解性を良くするために塩酸を加えて蒸発乾固する操作の二つの蒸発乾固の操作がある。そこで、沸騰水浴上で試料を蒸発乾固する際のスズの損失について検討した。蒸発皿にスズ(IV) または (II) 500 μg となるよう標準液を分取し、それぞれ 2・2 項に記した添加試薬を加えて混合した後、沸騰水浴上で蒸発乾固した。なお、この標準液は 2.5 mol L⁻¹ 塩酸酸性となっているため、② の塩酸を加えて蒸発乾固する操作に近い実験である。① の蒸発乾固では、試料が中性である場合が多いため、水酸化ナトリウム溶液を加えて中

Table 3 Recovery of tin in drying over a boiling bath

Added solution or treatment ^{a)}	Recovery/%
	$n = 1$
Sn(IV) standard solution alone	< 10
Sn(II) standard solution alone	10
Sn(IV) + HNO ₃ 1 mL	59
Sn(IV) + 8 % (w/v) Hydroxylammonium chloride 1 mL	100
Sn(IV) + 5 % (w/v) Ascorbic acid 1 mL	103
Sn(IV) + 2 % (w/v) Ammonium oxalate 1 mL	105
Sn(IV) + Neutralization ^{b)}	102

a) Standards are a solutions of 2.5 mol L⁻¹ HCl. b) Neutralized by 1 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution before drying.

性とした試料も用意した。乾固後の蒸発皿を 1 mol L⁻¹ 塩酸で洗い出して 50 mL に定容し測定した。測定結果を Table 3 に示す。

試薬無添加で塩酸酸性の標準溶液を乾固すると、Sn(IV)・Sn(II) どちらの標準液であってもほとんど回収できないことが分かった。塩化ヒドロキシルアンモニウム、アスコルビン酸、シュウ酸アンモニウム、いずれの還元剤の添加でも良好な回収率を得た。しかし、アスコルビン酸添加では、水浴上の蒸発乾固で溶液が炭化したため、炭化物によるスズの吸蔵が懸念される⁸⁾。よって、① の蒸発乾固に使用しても後で灰化されるので使用可能だが、② の蒸発乾固に加えるには不相当であると考えられる。また、中和によっても良好な回収率を得た。

硝酸を添加するとスズが酸化物の沈殿を作り難溶化するため、乾式灰化法に使用しない方が良い¹⁾とされているが、試薬無添加よりは回収率が良かった。良好な回収率を得られなかった試薬無添加と硝酸添加の試験では、スズが蒸発によって失われたか、または、難溶化によって 1 mol L⁻¹ 塩酸で溶出できなくなったか二通りの仮説が考えられる。スズの損失がどちらの原因によるのか確認するために、次に示す検討を行った。

Table 3 の実験で試薬無添加または硝酸を添加して蒸発乾固し、測定のために 1 mol L⁻¹ 塩酸で洗い出した後の蒸発皿に、シュウ酸アンモニウム溶液 1 mL と 6 mol L⁻¹ 塩酸を加えて再び蒸発乾固した。この操作はスズが難溶化している場合に溶解性を高める目的で行った操作である。Table 3 の結果で回収率の良かった還元剤添加の蒸発乾固法の中から、スズを難溶性の IV 価から II 価に変化させることを目的に、最も還元力の強い試薬であるシュウ酸アンモニウムを加える方法を選んだ。この方法では蒸発乾固後、スズが II 価であっても IV 価であってもシュウ酸ス

Table 4 Recovery of tin by washing out with 1 mol L⁻¹ HCl after drying with the addition of 6 mol L⁻¹ HCl 5 mL and a 2 % (w/v) ammonium oxalate solution (1 mL) with regard to low-recovery dishes in Table 3

Added solution	Recovery/%
	<i>n</i> = 1
Sn(IV) standard solution alone	< 10
Sn(II) standard solution alone	< 10
Sn(IV) + HNO ₃ 1 mL	42

ズ(II)あるいはシュウ酸ズ(IV) となって乾固するため再溶解しやすいと考えた。乾固後の蒸発皿を 1 mol L⁻¹ 塩酸で洗い出して 50 mL に定容し測定した。結果を Table 4 に示す。

試薬無添加で蒸発乾固した蒸発皿からは、II 価, IV 価どちらのスズも回収できなかったが、硝酸を加えたものからは回収率 42 % を得た。Table 3 での硝酸添加の蒸発皿が回収率 59 % であったので、足し合わせると、ほぼ 100 % が回収できている。硝酸を添加するとスズは酸化物の沈殿を生じ不溶化し、蒸発乾固時に塩酸が混在していても、Cl⁻ がすべて HCl ガスとして蒸発して無くなるまで分離できたため、SnCl₄ として蒸発せずに蒸発皿に留まっていたと考えられる。一方、試薬無添加の場合、IV 価のスズは SnCl₄ となって蒸発し、II 価の場合でも空気中の酸素等により酸化され (Sn²⁺ + O₂ + 4HCl → SnCl₄ + 2H₂O), 大部分のスズは SnCl₄ となって蒸発揮散したと考えられる。

以上の検討結果から、特に 500 °C 灰化後の灰に塩酸を加えて約 100 °C に加熱する ② の蒸発乾固の際、スズの蒸発揮散の可能性が大きいことが分かった。スズの揮散を防ぐためには、灰化後の蒸発乾固時に塩酸に加えてシュウ酸アンモニウムを添加して蒸発乾固すると良いことが分かった。この操作により、難溶化したスズも回収できることを確認した。また、① の蒸発乾固に際して、通常の実験試料は pH が中性付近であり、スズの揮散の可能性は低いと考えられるが、塩化物イオンは様々な試料に含まれていると考えられるので、還元剤を添加して蒸発乾固することが好ましいと考えられる。

3.3 乾式灰化 (500 °C) でのスズの回収率

3.3.1 灰化前の試薬添加の効果 蒸発皿にスズ(IV) 500 µg となるよう標準液を分取し、これに添加試薬を加えて蒸発乾固後、500 °C で灰化した。この試験では、試料としてウイスキー 10 g を添加したもの以外は試料を用いず、標準溶液のみ添加して検討を行った。灰化後の処理は 6 mol L⁻¹ 塩酸 5 mL とシュウ酸アンモニウム溶液 1 mL を加えて蒸発乾固後に 1 mol L⁻¹ 塩酸で洗い出して 50 mL に定容して測定した。なお、実試料の灰化では試料中にリン

Table 5 Effect of added reagent before ashing on the recovery of tin

Added solution before ashing	Recovery/% ^{a)}
	<i>n</i> = 1
Sn(IV) + 8 % (w/v) Hydroxylammonium chloride 1 mL	27
Sn(IV) + 5 % (w/v) Ascorbic acid 1 mL	< 10
Sn(IV) + 2 % (w/v) Ammonium oxalate 1 mL	< 10
Sn(IV) + HNO ₃ 1 mL	< 10
Sn(IV) + Whisky 10 g	68
Sn(IV) + Whisky 10 g + 5 % (w/v) Ascorbic acid 1 mL	99

a) Samples ashed at 500 °C were added a 2 % (w/v) ammonium oxalate solution (1 mL) and 6 mol L⁻¹ HCl before dried over boiling bath in order to prevent loss of tin.

を含むものが多く、中和は水酸化ナトリウムを使用するため、500 °C で灰化する際にリン酸ナトリウム塩などが融解して残存する有機物を包み、炭化しやすくなるため検討を行わなかった。Table 5 に結果を示す。

沸騰水浴上での蒸発乾固では効果のあった還元剤の添加もすべて 500 °C まで昇温すると効果を発揮しなかった。しかし、試料としてウイスキー 10 g に標準溶液を加えたものでは 68 % の回収率を得た。さらに、ウイスキーにアスコルビン酸を添加した場合、ほぼ 100 % の回収率を得ている。

シュウ酸アンモニウムを添加した場合には、100 °C での蒸発乾固の際に塩酸由来の Cl⁻ と NH₄⁺ により NH₄Cl が生成して蒸発皿に残留する。一方、スズはシュウ酸ズとして 200 °C 近くまでは安定であるが、180 ~ 190 °C 位でシュウ酸が分解⁴⁾ するため、そのあと 340 °C から昇華が顕著になる NH₄Cl 由来の Cl⁻ とスズが化合して SnCl₄ として揮散していると考えられる。塩化ヒドロキシルアンモニウムを用いた場合も同様の理由でスズが揮散している可能性がある。なお、アスコルビン酸や硝酸でも回収できない理由は不明である。Gorsuch⁹⁾ は、アンチモン、鉛、亜鉛などが塩化アンモニウムの添加された状態で灰化を行うと蒸発することを報告している。よって、灰化前の添加試薬としては、塩化ヒドロキシルアンモニウムとシュウ酸アンモニウムは不適であると考えられる。

何故ウイスキーを試料とした場合にスズの揮散が防止できたのかを考察した。当初、試料に含有する有機物由来の炭化物内にスズが抱合されるため、先に Cl⁻ が揮散しスズは残留したものと予想した。そこで、乾式灰化時に炭化物を生成する還元剤であるアスコルビン酸溶液を選択し、添加量を 1 ~ 20 mL の範囲で変化させ検討を行った。しかし、スズの回収率は、いずれの添加量でも低い回収率にと

どまった。

そこで、スズの揮散を防止するため硝酸マグネシウムを添加する方法を検討した。この試薬を用いる理由は、マグネシウムが塩化物イオンを融点 714°C ⁴⁾ の MgCl_2 として安定化させ、スズは硝酸イオンの分解により生成する酸素と化合して融点 1630°C ⁴⁾ の SnO_2 として安定化することが期待できるためである。これによりスズは難溶化すると考えられるが、3・2 で示したように塩酸と共にシュウ酸アンモニウムを添加して 100°C で蒸発乾固を行えば、 1 mol L^{-1} 塩酸に溶解可能となる。硝酸マグネシウム添加量とスズの回収率との関係を Fig. 1 に示す。

硝酸マグネシウムのみの添加でも 80 % 程度の回収率を得たが、硝酸マグネシウムにアスコルビン酸溶液 1 mL、または硝酸を 1 mL さらに加えたものでは 100 % 近い良好な回収率を得た。

焼酎のように無機塩類の含有量の少ない試料は、塩化物イオンを安定化できないために、スズが SnCl_4 となって揮散していたと考えられる。このような含有塩類の少ない試料に対しては、硝酸マグネシウムと還元剤を添加して蒸発乾固し、その後 500°C で灰化を行うことで、スズの回収率低下を防ぐことができると考えられる。一方、ビールやワ

Fig. 1 Effect of an added reagent before ashing
◆, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ alone; ▲, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ 1 mL; ■, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ascorbic acid}$ 5 % (w/v) 1 mL; added $\text{Sn}(\text{IV})$, 500 µg.

インは 500°C の灰化では炭化物が残留しやすく、残留する炭化物によるスズの吸蔵により分析値を低下させる懸念があった⁸⁾。そこで、灰化補助剤の硝酸マグネシウムや硝酸を添加できるなら、このような難分解性の試料の灰化にも有効である。

3・3・2 灰化後の試薬添加の効果 ウイスキー 10 g にアスコルビン酸溶液 1 mL と $\text{Sn}(\text{IV})$ 500 µg となるようスズ標準溶液を添加し、蒸発乾固した後 500°C で灰化させた。得られた残留物に 6 mol L^{-1} 塩酸と各追加試薬を添加して蒸発乾固を行い、追加試薬の効果に関して比較・検討を行った。その結果を Table 6 に示す。

スズが含有している試料の灰化後の残留物を、塩酸のみで処理した場合にはスズの回収率は低値を示したが、そこへ還元剤を共存させることでスズの揮散を防止させることが可能であることが分かった。

3・4 添加試薬の原子吸光測定への影響

添加試薬がスズの測定に与える影響の確認を目的として、各種試薬を添加したスズの 20 mg L^{-1} 溶液をそれぞれ原子吸光法で測定した。その結果を Table 7 に示す。

いずれの添加試薬も測定値に与える影響は軽微であった。しかし、灰化補助剤として硝酸マグネシウムを用いた場合は、マグネシウムがスズの原子吸光測定に影響を与えることが報告¹⁰⁾されているため注意が必要である。

3・5 改良した乾式灰化方法による酒類等の測定例

焼酎やウイスキーのように含有塩類の少ない試料でも、スズの揮散損失なく乾式灰化法で処理を行うために、Fig. 2 に示す試料分解法を考案した。本法を様々な酒類に

Table 6 Effect of added reagents after ashing on the recovery of tin

Added solution before ashing	Recovery/% ^{a)}
	<i>n</i> = 1
HCl (1+1) 5 mL alone	72
HCl+8 % (w/v) Hydroxylammonium chloride 1 mL	98
HCl+2 % (w/v) Ammonium oxalate 1 mL	99

a) Whisky 10 g and 5 % (w/v) ascorbic acid solution 1 mL was added to $\text{Sn}(\text{IV})$ 500 µg to prevent loss of tin at 500°C ashing.

Table 7 Influence of added solutions to the absorbance of tin

Added solution and the amount	ABS	Ratio of absorbance
$\text{Sn}(\text{IV})$ standard solution 20 mg L^{-1}	0.0287	1.00
+8 % (w/v) Hydroxylammonium chloride 1 mL	0.0295	1.03
+2 % (w/v) Ammonium oxalate 1 mL	0.0291	1.01
+30 % (w/v) Magnesium Nitrate 1 mL	0.0289	1.01

適用し, その効果の確認を行った. その結果を Table 8 に示す.

本改良法により, 従来法では良好な回収率が得られなかった焼酎・ウイスキーにおいても良好な回収率が得ることができた. しかし, ワインでは回収率がわずかに 90 % を下回った.

ワインでの回収率低下の明確な原因は特定できていないが, ワインのような有機物を多く含む試料の場合, 硝酸マグネシウムを初めから添加すると, 硝酸塩と有機物が瞬間的に反応して発熱あるいは発火する危険性がある. 発火すると温度コントロールができなため, 測定対象のスズを揮散させる可能性がある. 一方, 有機物を多く含む試料では, 一般に無機塩も多く含む傾向があるため, 500 °C 加熱の際に硝酸マグネシウムを添加しなくても, 共存塩が塩化物イオンを安定化し, スズを揮散させないと考えられる. また一方, 有機物を多く含む試料は 500 °C 4 時間の加熱では, 完全に分解できないことが多いため, 硝酸マグネシウムの添加により灰化を促進させることが有効である.

Fig. 2 Method A: for containing little organic substance and salt samples

Table 8 Recovery of tin with an improved ashing method A^{a)}

Type of samples	Recovery/%
	<i>n</i> = 1
Beer	105
Wine	89
Whisky	92
Shochu	97
Tap water	98

Concentration of tin: Sn(IV) 50 µg mL⁻¹. a) Tested by method A showed in Fig. 2.

以上の考察から Fig. 3 に示す方法を考案した. これは有機物と無機物を多く含む試料を対象とした方法で, 1 回 500 °C で灰化を行い, 分解しやすい有機物を分解した後, 残留する炭化物の灰化促進のために硝酸マグネシウム及び硝酸を添加して蒸発乾固後, 再び 500 °C で加熱することで, 従来法より容易に試料を完全分解できる方法である. この方法を適用してワインに対するスズの添加回収試験を行った. 結果を Table 9 に示す.

Fig. 3 に示す改良法により, 従来法では完全分解が難しかったワインでも炭化物を残さず灰化を行うことができた. また, スズの回収率も良好であった.

4 結 言

本検討では, 系統的实验により, スズの測定を行うための乾式灰化方法においてスズを揮散・不溶化させずに回収する方法を明らかにした. 要点をまとめると以下のように

Fig. 3 Method B: for containing much organic substance and salt samples

Table 9 Recovery of tin with an improved ashing method B^{a)}

Type of samples	Recovery/%
	<i>n</i> = 1
Wine	100

Concentration of tin: Sn(IV) 50 µg mL⁻¹. a) Tested by method B showed in Fig. 3.

なる。

(1) 従来法に従い 500 °C で灰化後、得られた灰に塩酸を加えて蒸発乾固すると、スズが SnCl_4 となって揮散する可能性が高いことが分かった。この揮散を防ぐためには、塩酸に加えてシュウ酸アンモニウムを添加して蒸発乾固すると良いことが分かった。

(2) 無機塩類の含有量が少ない試料では、灰化補助剤の硝酸マグネシウムの添加を行うことで、500 °C で加熱した際にスズを揮散させずに回収できることが分かった。

(3) 従来は、硝酸や硝酸マグネシウムを添加するとスズが難溶化するために、乾式灰化法に使用しない方が良いとされてきたが、500 °C で灰化後に、塩酸とシュウ酸アンモニウムを添加して約 100 °C で蒸発乾固することでスズを回収できることが分かった。

なお、硝酸マグネシウムは硝酸塩を含むため、酸化されやすい有機物を多量に含む試料に加えて加熱すると、激しく反応する場合がある。よって、この試薬の使用方法は、分析試料の性状を勘案して決めなくてはならない。本検討では、有機物の含有量により、Fig. 2 と Fig. 3 の二つの分解手順を使い分けることを提示した。

謝 辞

この検討試験の実施と発表の許可を与えていただいた本田栄一所長、山内道博部長、朝日輝部長に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 日本薬学会編：「衛生試験法・注解」，p. 407, 423 (2010), (金原出版)。
- 2) 厚生省：食品，添加物等の規格基準，昭和 34 年厚生省告示第 370 号。
- 3) 厚生労働省監修：「食品衛生検査指針理化学編」，p. 429 (2005), (日本食品衛生協会)。
- 4) 日本化学会編：「化学便覧 基礎編」，改訂 3 版，p. I-149, 150, 156, 189, 291 (1984), (丸善株式会社)。
- 5) G. Charlot：「*Qualitative Inorganic Analysis*」，p. 228 (2007), (Methuen and CO. LTD, London)。
- 6) 堀尾嘉友，岩本善友，小村祥子：食品衛生学雑誌，**11**, 147 (1970)。
- 7) 小田久三：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**10**, 882 (1961)。
- 8) 久保彰治，堤 忠一：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**8**, 260 (1959)。
- 9) T. T. Gorsuch：*Analyst*，**87**, 112 (1962)。
- 10) P. O. Juliano, W. W. Harrison：*Anal. Chem.*，**42**, 84 (1970)。

Investigation of Dry Ashing Procedure for Trace Tin Determination in Alcoholic Beverage Sample

Hisanori HIGURASHI^{®1} and Miho TANAKA¹

[®]E-mail: logus@jcom.home.ne.jp

¹ NIKKA WISKY DISTILLING CO., LTD, 967, Matsuyama, Masuo, Kashiwa-shi, Chiba 277-0033

(Received September 26, 2013; Accepted December 2, 2013)

There have been some cases concerning the low recovery of tin when samples of alcoholic beverages were determined by a dry ashing method. A series of experiments were subjected to reveal the causes of losses. It was confirmed that the chief causes were volatilization and insolubilization. We found that there were high risks of evaporation of tin, as SnCl_4 , when it was dried over a boiling bath with HCl. It was effective for reducing the losses of tin by adding ammonium oxalate to the ash, and drying with HCl after ashing at 500 °C. According to this procedure, an insoluble form of tin could dilute with 1 mol L⁻¹ HCl. The addition of magnesium nitrate was also effective to improve the recovery of containing low-salt samples. It was impossible in this survey to recommend a single method for the ashing for all types of alcoholic beverage samples. We showed two alternative procedures, depending upon whether the sample contains much or little salt and organic materials.

Keywords: tin; dry ashing method; recovery; alcoholic beverage samples; atomic absorption spectroscopy.