金属キレート陽イオンによる陰イオンの溶媒抽出吸光光度定量法 (第45報¹⁾)

缶詰食品中のスズの新しい比色定量法

山本勇麓,^{2a)} 小林太郎,^{2b)} 日色和夫, 田中 孝^{2c)}

広島大学理学部,^{2a)} 大阪府立公衆衛生研究所,^{2b)} 大阪工業技術試験所^{2c)}

The Spectrophotometric Determination of Anions by Solvent Extraction with Metal Chelate Cations. XLV.¹⁾

A New Colorimetric Method for the Determination of Tin in Canned Foods

YUROKU YAMAMOTO,^{2a)} TARO KOBAYASHI,^{2b)}

KAZUO HIRO, and TAKASHI TANAKA^{2c)}

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University,^{2a)}

Osaka Public Health Institute,^{2b)} and Government Industrial Research Institute Osaka^{2c)}

(Received January 8, 1970)

A new spectrophotometric method for the determination of tin in canned food is proposed.

A small amount of tin (IV) can be selectively extracted into nitrobenzene, when a moderate amount of tris-(1,10-phenanthroline)-iron (II) chelate cation and a large excess of oxalic acid are contained in the aqueous phase. Thus, tin (IV) can be determined spectrophotometrically by measuring the absorbance of the extract at 516 m μ .

To obtain optimum conditions for the determination of tin in canned foods, various factors were examined. A maximum extraction is obtained at pH 0.8—1.8, when an excess of at least 30-fold molar amount of the phenanthroline-iron (II) chelate and 1000-fold molar amount of oxalic acid to that of tin are present. Possible composition of the extracted species is suggested to be $[\text{Fe}(\text{phen.})_3]^{2+}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$. Beer's law is obeyed up to about 60 μg of tin in aqueous solution. The effect of several ions on this method was examined. Satisfactory results were obtained by applying the proposed method to the analysis of tin in several canned foods.

果実や野菜などの缶詰食品中から多量のスズが検出されるのは、主として缶のスズが食品によっておさされるためであり、こうして食品中に溶出されたスズは、動物実験の結果では胃の炎症、肝臓、じん臓の病的変質、体重減少などの影響をおよぼすと言われている。そのた

め、たとえば昭和34年12月28日付の厚生省告示第370号では、清涼飲料水中のスズ量を、包装容器に由来する場合にかぎり 150 ppm 以下と規定している。しかし実際には食品中のスズ含有量が相当高い場合があり、スズの溶出量に関する報告³⁻⁹⁾も多い。

- 1) 日本分析化学会第17年会で発表 (1968年10月); 第44報: Y. Yamamoto, T. Tarumoto, E. Iwamoto, *Anal. Letter*, **2**, 1 (1967).
- 2) Location: a) *Higashisenda-Machi, Hiroshima-shi* (広島市東千田町); b) *Mori-Machi, Higashi-ku, Osaka-shi* (大阪市東区森町); c) *Midorigaoka, Ikeda-shi* (池田市緑ヶ丘).
- 3) G. S. Buchanan, S. B. Schryver, "Report No. 7 of Inspector of Foods," Great Britain, pp. 1—30; *Brit. Food J.*, **11**, 101 [*C. A.*, **3**, 2329 (1909)].
- 4) S. B. Schryver, *J. Hyg.*, **9**, 253 [*C. A.*, **4**, 618 (1910)].
- 5) A. W. Owe, *Tidsskrift for kemi og Bergvaesen*, **3**, 8, 31 (1923) [*C. A.*, **17**, 3145 (1923)].

従来からスズの吸光光度定量法に関する研究はきわめて多く、各種の呈色試薬も提案されており、ジチオール,¹⁰⁻¹²⁾ フェニルフルオロン,¹³⁻¹⁸⁾ ヘマトキシリンおよび酸化ヘマトキシリン,¹⁹⁻²¹⁾ ピロカテコールバイオレット,²²⁻²⁵⁾ ガレイン²⁶⁾ スチルバゾ,^{22,27)} オキシフラボン類^{22,28,29)} などのほか多数³⁰⁻³³⁾ が研究されている。しかし、これらの方法では pH 値、加温時間、放置時間、試薬、緩衝溶液などの濃度やこれらの添加順序が呈色に微妙に影響する。これはスズとの呈色化合物が不安定な懸濁液であることがその原因の1つと考えられている。³⁴⁾

一方、スズは酸性溶液中で過剰のシュウ酸と反応して安定なオクサラト錯陰イオンとなることが知られているので、³⁵⁾ シュウ酸共存下におけるスズの抽出について検討した結果、トリス-(1,10-フェナントロリン)-鉄(II)キレートを用い、ニトロベンゼンで抽出すれば、スズの抽出光度定量が可能であることがわかった。³⁶⁾ そこでこの方法を缶詰食品中のスズの定量に応用するため、基礎

的定量条件について種々検討し、実試料の分析を行なったところ、きわめて満足すべき方法であることがわかったので、ここに報告するしだいである。

実験の部

試薬 1. スズ標準溶液——塩化第1スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (関東化学製、試薬特級) の 0.046 g を約 5 N の HCl に溶解したのち少量の蒸留水を加える。つぎに H_2O_2 水 (30%) の 10 ml を加え、還流冷却器をつけたフラスコ内に入れて煮沸し、スズを4価に酸化するとともに過剰の過酸化水素を分解除去する。冷却したのち容量 500 ml のメスフラスコに洗液とともに移し、標線までうすめ約 50 ppm のスズ溶液を調製する。この溶液の HCl 濃度は、スズの加水分解を防ぐため約 1 N に保つてある。このようにして得られたスズ溶液について EDTA を用いる滴定法³⁷⁾ によってその正確な濃度を求めた結果、49.1 ppm であった。

2. トリス-(1,10-フェナントロリン)-鉄(II)キレー

- 6) W. B. Adam, G. Horner, *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 329 (1937) [*C. A.*, **32**, 257 (1938)].
- 7) H. Cheftel, *Ann. fals. fraudes*, **43**, 360 (1950) [*C. A.*, **45**, 7263 (1951)].
- 8) V. Cielezsky, K. Lindner, *Magy. Kém. Folyóirat*, **57**, 102 (1951) [*C. A.*, **45**, 10413 (1951)].
- 9) 小田久三, 分化, **10**, 882 (1961).
- 10) H. Onishi, E. B. Sandell, *Anal. Chim. Acta*, **14**, 153 (1956).
- 11) M. Farnsworth, J. Pekola, *Anal. Chem.*, **26**, 735 (1954).
- 12) 河淵計明, 賀谷美紗子, 大内慶和, 分化, **15**, 543 (1966).
- 13) E. N. Pollock, L. P. Zopatti, *Anal. Chem.*, **37**, 290 (1965).
- 14) 中村 宏, 三浦利夫, 橋本美恵, 分化, **13**, 264 (1964).
- 15) 石橋雅義, 重松恒信, 山本勇麓, 井上 泰, 分化, **7**, 473 (1958).
- 16) 石原義博, 小室秀夫, 分化, **12**, 380 (1963).
- 17) 清水和雄, 尾方 昇, 分化, **12**, 526 (1963).
- 18) C. L. Luke, *Anal. Chim. Acta*, **37**, 97 (1967).
- 19) H. Teicher, L. Gordon, *Anal. Chem.*, **25**, 1182 (1953).
- 20) 小島益生, 分化, **6**, 139 (1957).
- 21) JIS-G 1226 (1963).
- 22) T. N. Nazarchuk, *Zh. Analit. Khim.*, **14**, 696 (1959).
- 23) W. J. Ross, J. C. White, *Anal. Chem.*, **33**, 421, 424 (1961).
- 24) 田中 克, 分化, **13**, 725 (1964).
- 25) 田中 克, 山吉勝利, 分化, **13**, 540 (1964).
- 26) 村野正躬, 宮崎 滋, 分化, **15**, 657 (1966).
- 27) A. R. Eberle, M. W. Lerner, *Anal. Chem.*, **34**, 627 (1962).
- 28) 岡 好良, 田中玲子, 梅原美佐緒, 日化, **83**, 699 (1962).
- 29) 岡 好良, 田中玲子, 日化, **81**, 1846 (1960).
- 30) A. D. Paul, J. A. Gibson, Jr., *Anal. Chem.*, **36**, 2321 (1964).
- 31) 塩原ヤイ, 日化, **84**, 913 (1963).
- 32) R. T. Arnesen, A. R. Selmer-Olsen, *Anal. Chim. Acta*, **33**, 335 (1965).
- 33) E. Kovács, H. Guyer, *Z. Anal. Chem.*, **208**, 255 (1965).
- 34) 坂口武一, 上野景平編, “金属キレート [II],” 南江堂, 1966, p. 233.
- 35) G. A. Kataev, N. I. Slezko, *Trudy tomsk. gos. Univ.*, **170**, 76 (1964) [*Anal. Abstr.*, **13**, 1727 (1966)].
- 36) 日色和夫, 田中 孝, 白井豊造, 山本勇麓, 分化, **18**, 563 (1969).
- 37) 上野景平, “キレート滴定法,” 南江堂, 1960, p. 308.

ト溶液——1, 10 フェナントロリン(和光純薬製, 試薬特級)の 1.5858 g と, モール氏塩 ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬製, 試薬特級)の 0.7843 g をとり, 1N H_2SO_4 2.0 ml と約 20 ml の蒸留水に溶解し, さらに水で全量 200 ml に希釈して, トリス-(1, 10-フェナントロリン)-鉄(II)キレートとして $1 \times 10^{-2}\text{M}$ 溶液 (pH 2) を調製した。

3. ニトロベンゼン——市販の特級品(キンダ化学製)をそのまま使用した。

装置 1. 分光光度計——日立製 EPU-2A 型光電分光光度計を使用した。吸収セルは光路長 10 mm のガラス製のものを使用した。

2. pH メーター——東亜電波製 HM-5 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

3. ふりまぜ器——イワキ製 KM 型を用いた。

標準操作 1. 缶詰食品試料の分解法——日本薬学会編, 衛生試験法³⁸⁾に準じて操作した。すなわち試料 50 g を 300 ml 容量のケールダール・フラスコにとり, HNO_3 10 ml を加えて暫時加熱後放冷し, H_2SO_4 10 ml を加えふたたび加熱し, HNO_3 を少しづつ添加しながら分解する。最後に SO_3 白煙の出るまで強熱し, 分解液が無色または淡黄色になるまで分解を行なう。冷却後分解液を容量 100 ml のメスフラスコに入れ, 20% H_2SO_4 でケールダール・フラスコを洗浄する。ケールダール・フラスコ内に不溶解分が残っている場合は 30 % NaOH 溶液少量を加えて加熱溶解する。洗液および NaOH 溶液はともにメスフラスコに入れ, 20 % H_2SO_4 で標線までうすめる。

2. 分解液中のスズの定量——容量 50 ml のビーカーに, 約 60 μg までのスズ量の試料分解液 0.5—4.0 ml をとり, 1N HCl 1.0 ml, 0.2 M シュウ酸溶液 2.5 ml を加え, NaOH 溶液を用いて pH を約 0.8—1.8 に調節する。この液を容量 100 ml の目盛つきなす型の分液漏斗に移し, 上述の 10^{-2}M フェナントロリン-鉄(II)キレート溶液 1.6 ml を加え, 水で全量 25 ml にうすめる。これにニトロベンゼン 10 ml を加え, ふりまぜ器または手で約 2 分間はげしくふりまぜる。約 30 分間静置し, 下層の有機層は遠心分離管にとり, 約 1 g の無水硫酸ナトリウムを加えてふりまぜ, 脱水したのち約 2000 rpm で約 3 分間遠心分離する。このようにして得られた有機層の吸光度を, まったく同じように調製した試薬ブランク(スズだけをふくまない)を対照として, 516 m μ で測定する。

検量線 標準操作のスズ定量法にしたがって, スズ標準溶液を用いて操作し, 検量線を作成した。その結果は Fig. 1 のとおりで, 62.3 μg のスズ量まで直線の検量線が得られた。なおスズ 62.3 μg で 10 回のくり返し精度を求めたところ, 吸光度での標準偏差は 1.5 % であった。このことから本法は従来のスズの比色法にくらべ

Fig. 1. Calibration Curve

aqueous layer: oxalic acid ($2 \times 10^{-2}\text{M}$),
1, 10-phenanthroline-iron (II)-
chelate ($6.4 \times 10^{-4}\text{M}$)
organic layer: nitrobenzene
reference : reagent blank

れば, 精度の高いものであることがわかった。

定量条件の検討 1. 吸収スペクトル——標準操作のスズ定量法によって得られた吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。曲線 I および II はそれぞれスズが 62.3 μg および 31.1 μg が水層中に存在するときに, ニトロベンゼンで抽出した有機層について, ニトロベンゼンを対照として測定したものであり, 曲線 III は試薬ブランクをニトロベンゼンを対照として測定したものである。Fig. 2 からわかるように, 3 本の吸収スペクトルは同じ形で, 吸収極大波長はいずれも 516 m μ にあり, スズ濃度が高いほど吸光度が大きくなっている。以下の実験では試薬ブランクを対照として 516 m μ で吸光度を測定した。

2. 抽出におよぼす pH の影響——標準操作のスズ定量法において, pH を種々変化させて抽出を行ない, その影響をしらべた。その結果は Table I に示すとおりである。有機層の吸光度は試薬ブランクを対照とすれば pH 0.8—1.8 ではほぼ一定であることがわかる。

3 シュウ酸濃度の影響——標準操作のスズ定量法に

38) 日本薬学会編, “衛生試験法,” 1965, p. 313.

Fig. 2. Absorption Spectra of the Extracts

curve I : tin 623 μg
 curve II : tin 31.1 μg
 curve III : reagent blank
 reference : nitrobenzene

TABLE I. Effect of pH Value

pH	Absorbance	pH	Absorbance
0.10	0.400	1.33	0.532
0.30	0.453	1.46	0.534
0.53	0.505	1.80	0.533
0.62	0.522	1.93	0.527
0.70	0.527	2.10	0.475
0.79	0.533	2.21	0.430
0.88	0.532	2.48	0.321
1.02	0.533	2.65	0.250
1.13	0.531		

tin : 62.3 μg , reference : reagent blank

TABLE II. Effect of Oxalic Acid Concentration

Oxalic acid concn. ($\times 10^{-2}\text{M}$)	Absorbance	Oxalic acid concn. ($\times 10^{-2}\text{M}$)	Absorbance
0.4	0.408	2.8	0.532
1.2	0.484	3.5	0.534
2.0	0.533	4.0	0.533

tin : 62.3 μg , reference : reagent blank

TABLE III. Effect of 1, 10-Phenanthroline-Iron(II) Chelate Concentration

Chelate concn. ($\times 10^{-4}\text{M}$)	Absorbance	Chelate concn. ($\times 10^{-4}\text{M}$)	Absorbance
2.0	0.381	6.4	0.533
3.2	0.430	8.8	0.532
4.8	0.489	12.0	0.534

tin : 62.3 μg , reference : reagent blank

において、シュウ酸濃度の抽出に与える影響を検討した結果を Table II に示す。スズの定量的抽出のためには、シュウ酸濃度は $2 \times 10^{-2}\text{M}$ 以上、すなわちスズに対して 1000 倍モル以上添加する必要がある。

4. フェナントロリン-鉄(II)キレート濃度の影響——標準操作のスズ定量法で、フェナントロリン-鉄(II)キレート添加量を変化させて検討した結果、Table III に示すように、キレート濃度は $6.4 \times 10^{-4}\text{M}$ (スズに対して約 30 倍モル) にする必要がある。

5. ふりまぜ時間の影響——抽出は 1 分間のふりまぜで平衡に達するが、本実験では便宜上約 2 分間ふりまぜることとした。

6. 溶媒の検討——ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、ブロモベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン、 CS_2 、 CCl_4 、 CHCl_3 、 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、*n*-および *iso*-BuOH、メチル-*iso*-ブチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、*iso*-プロピルエーテル、2,2'-ジクロルジエチルエーテルおよびニトロベンゼンなどの抽出溶媒について実験したが、スズをよく抽出するものはニトロベンゼンのみであった。

7. 呈色の安定性——抽出後の有機相を吸収セル内で放置し、吸光度の経時変化をしらべた結果、少なくとも 5 時間吸光度は変化せず、呈色はきわめて安定であることがわかった。この点は従来の有機試薬を用いる比色法と比較すれば本法の大きい特長である。

8. 抽出種の組成——連続変化法により検討した結果、フェナントロリン-鉄(II)キレートとスズの組成比は 1:1 であり、抽出種の化学形は $[\text{Fe}(\text{phen.})_3]^{2+} \cdot [\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ であらわされるイオン対であると推定される。

9. 共存物質の影響——缶詰ジュース中に存在が予想される各種金属イオンがスズの定量にどの程度影響を与えるかについて、標準操作法のスズ定量法にしたがってしらべた結果を Table IV に示す。検討したすべての金

TABLE IV. Effect of Diverse Ions

Ion	Added as	Amount (mg)	Absorbance	Relative error(%)
—	—	—	0.213	—
Pb (II)	acetate	4.0	0.218	+2.3
Fe (III)	sulfate	1.1	0.200	-6.1
As (V)	sulfate	1.5	0.205	-3.7
Cu (II)	sulfate	0.13	0.208	-2.3
Sb (III)	chloride	0.25	0.223	+4.7
Zn (II)	sulfate	0.013	0.225	+5.6
Cd (II)	sulfate	0.22	0.225	+5.6

tin : 24.9 μg , reference : reagent blank

TABLE V. Analytical Results of Tin in Several Kinds of Canned Juice

Sample	Tin found (ppm)	
	Proposed method	Phenylfluorone method
Orange juice A	69.6	67.2
	68.0	69.6
Orange juice B	53.8	53.4
	52.8	53.4
	54.6	
Orange juice C	53.0	
	35.4	36.2
	35.9	
Orange juice D	98.4	100.6
Orange juice E	17.2	16.8
Orange juice F	14.1	14.3
Pine apple juice	35.2	34.0
	35.9	
Vegetable juice	31.4	31.7

TABLE VI. Results of the Recovery Test of Tin

Sample	Tin added (ppm)	Tin found(ppm) Obtained mean		Devia- tion (ppm)	Reco- very (%)
Peach	—	42.0			
	—	40.8			
	—	39.2			
	—	41.2	40.8	25.2	101
	24.9	66.6			
	24.9	64.8		25.2	101
	24.9	64.8			
	24.9	67.6	66.0		
Orange	—	47.6			
	—	46.4	47.0	12.5	101
	12.4	59.0			
	12.4	60.0	59.5	12.5	101

属イオンについて、Table IV に示した共存量の範囲内では、スズ定量値におよぼす誤差は数%以下であった。また缶詰食品の変色を防止するために加えられるリン酸イオンの妨害作用も比較的少なく、 BO_3^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- などの陰イオンは比較的多量あっても妨害しない。

缶詰食品中のスズの定量 数種の缶詰ジュースを、標準操作にしたがって硫酸分解し、スズの定量を行なった。また同じ試料の分解液について衛生試験法に準じてフェニルフルオロン法で定量した。これらの結果はTable V に示す。Table V からわかるように、両方法による定量値は $\pm 3.5\%$ 以内の偏差でよく一致した。つぎに缶詰果実試料に一定量のスズ標準溶液を加えて、標準操作にしたがって、硫酸分解してスズを定量し、スズ標準溶液を加えない場合の定量値と比較して、スズの回収率を検討した。その結果はTable VI に示すとおりで、回収率はほぼ100%であった。

結 語

缶詰食品に対するスズの新しい抽出吸光度定量法を提案した。本法はシュウ酸の存在下で、フェナントロリン-鉄(II)キレート陽イオンを加えてニトロベンゼンでスズを抽出し、有機層の呈色を測定してスズを定量する方法である。本法の特長は、呈色が安定で、抽出操作による感度向上が得られ、再現性においてもすぐれている。缶詰果実やジュース試料中に通常存在しているような金属イオンの妨害はほとんどなく、試料分解液をそのまま本法によって分析することができる。数種の缶詰試料中のスズの定量に本法を応用し、フェニルフルオロン法とよく一致した値が得られ、またスズの回収率もほぼ100%であった。