ピロカテコールバイオレットによる缶詰食品中のスズの吸光光度定量

出口正一, 隅田憲武,^{1a)} 屋敷幹雄^{1b)}広島大学工学部,^{1a)} 広島大学医学部^{1b)}

Spectrophotometric Determination of Tin in Canned Foods with Pyrocatechol Violet

MASAKAZU DEGUCHI, YOSHITAKE SUMIDA,^{1a)}and MIKIO YASHIKI^{1b)}

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University,^{1a)} and Department of Legal Medicine,
Faculty of Medicine, Hiroshima University^{1b)}

(Received February 7, 1974)

Pyrocatechol violet was applied as a reagent for the spectrophotometric determination of tin in canned foods. The sample of canned food was first decomposed with a mixture of sulfuric and nitric acids, and tin in resulting solution was determined by a method reported by Tanaka, *et al.*^{2c)} using Pyrocatechol violet. Analytical results of several canned foods were in good agreement with those obtained by SATP method.³⁾ Good results were obtained for the recovery test of tin in canned foods.

緒 言

ピロカテコールバイオレット (以下 PV と略記)⁴⁾ は金属のキレート滴定用指示薬として用いられるほか, 種の金属の吸光光度定量試薬としても利用されている. この試薬によるスズの吸光光度定量法に関しては, すでに報告^{2a-f)} が行なわれており, とくに Dagnall ら^{2f)} による界面活性剤共存下における PV-スズ錯体の呈色を利用した定量法はもっとも感度が高い. 著者らは PV を缶詰食品中のスズの定量に用いることを目的として, これらスズの定量に関する諸報告^{2a-f)} のうちから, 操作の簡便さ, 感度の点などから適当と思われる方法の一つとして田中ら^{2e)} による報告を選びだし, PV 添加量, 吸光度測定までの待ち時間などにつき変更を行なったのち,

実試料に適用した結果実用性があることがわかったので報告する.

実 験 の 部

- 試薬** 1. スズ標準溶液——金属スズ (99.999%, 日本試薬工業) 0.2727 g をはかりとり, 塩酸 15 ml を加え加熱溶解したのち, 30% 過酸化水素水 0.5 ml を加え, さらに 1N 塩酸でうすめて 250 ml とした. 使用時 1N 塩酸でうすめて適当濃度の溶液とした.
2. PV 溶液——ドータイト PV 0.05 g を水に溶かして 100 ml とした.
3. 酢酸ナトリウム溶液——特級酢酸ナトリウム 20 g を水に溶かして 100 ml とした.
4. その他の試薬——市販特級品を用いた.

- 1) Location: a) Senda-machi, Hiroshima-shi (広島市千田町); b) Kasumi-machi, Hiroshima-shi (広島市霞町).
- 2) a) W.J. Ross, J.C. White, *Anal. Chem.*, **33**, 421 (1961); b) W.J. Ross, J.C. White, *Anal. Chem.*, **33**, 424 (1961); c) 田中 克, 山吉勝利, 分化, **13**, 540 (1964); d) 田中 克, 分化, **13**, 725 (1964); e) E.J. Newman, P.D. Jones, *Analyst*, **91**, 406 (1966); f) R.M. Dagnall, T.S. West, P. Young, *Analyst*, **92**, 27 (1967).
- 3) 日本薬学会編, “衛生試験法注解,” 1973, p. 310.
- 4) 上野景平, “キレート滴定法,” 南江堂, 東京, 1972, p. 143.

装置 1. 分光光度計——吸光度測定には日立 101 形分光光度計, 1 cm ガラスセルを用いた.

2. pH メーター——日立-堀場ガラス電極 pH メーター M-3 形を用いた.

標準操作 1. 缶詰食品試料の分解法——おおむね衛生試験法⁵⁾ 収載の硫酸分解法に準じた. すなわち, 試料 5 g を 30 ml ケルダールフラスコにとり, 硝酸 3—5 ml および硫酸 2 ml を加えおだやかに加熱し, 内容物が暗色になりはじめたら硝酸を少しずつ添加しながら加熱をつづけ, 最後に硫酸白煙がでるまで強熱する. 冷後, 水 2 ml および尿素 0.5 g を加え, 発泡が終わるまでおだやかに加熱する. ふたたび冷却後分解液を 50 ml メスフラスコに移し, 1N 塩酸でケルダールフラスコ内を洗浄し, メスフラスコ内に合する. なお, ケルダールフラスコ内に白色不溶性物質が残っている場合には, 30 w/v %水酸化ナトリウム溶液 1 ml を加え加熱溶解したのち, 1N 塩酸で中和し, もとのメスフラスコに移して 1N 塩酸で定容とする.

2. 分解液中のスズの定量——おおむね田中ら^{2c)}の方法に準じた. 50 ml のビーカーに試料分解液 1—4 ml (スズ約 2—30 μg を含む) をとり, PV 溶液 0.5 ml を加えつづいて酢酸ナトリウム溶液を添加して溶液の pH が 3.5 ± 0.1 になるように調節する. この溶液を 25 ml メスフラスコに移し水で定容とする. 室温で 60 分間放置したのち, 試薬ブランクを対照液とし, 555 nm で吸光度を測定して検量線からスズ量を求める.

定量条件の検討 1. 呈色の経時変化——田中ら^{2c)}は PV-スズ錯体の呈色は安定で発色後数時間では変化がほとんどみられなかったと述べているが, 吸光度測定までの待ち時間については触れていない. また田中^{2d)}の報告では発色操作を行なって, 数分後に吸光度を測定するように述べている. 著者らの実験では室温 15° の場合, PV-スズ錯体の吸光度が最大かつ一定となるには発色操作後 40 分を要したことから, この実験では発色操作終了 50 分後より吸光度を測定することとした.

2. 検量線——田中ら^{2c)}によるとスズ 10—50 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ でベールの法則に従うとされているが, PV 添加量を減じた本法ではスズ 2.2—30.5 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ でベールの法則に従った. 本法での検量線 I ならびに後述の鉄(III)共存時のスズ定量において使用する L-アスコルビン酸添加のもとで作成した検量線 II を Fig. 1 に示す.

3. 鉄(III)のマスキング法——田中ら^{2c)}は鉄(III)をはじめ数種の金属イオンがスズの定量に対し妨害を与える

Fig. 1. Calibration Curves for Tin
I : standard procedure II : standard procedure
(1 ml of 1 w/v % L-ascorbic acid was added)

TABLE I. Analytical Results of Tin in Several Kinds of Canned Foods

Sample	Tin found (ppm)	
	This method	SATP method
Pineapple	66.0	65.7
Orange	48.8	48.5
Loquat	64.0	63.9
Peach juice	33.8	32.7
Vegetable juice	14.4	14.2

TABLE II. Results of the Recovery Test of Tin

Sample	Tin added (ppm)	Tin found (ppm)	Recovery (%)
Pineapple	—	66.0	
	21.8	87.8	100
	43.6	109.4	100
Orange	—	48.8	
	21.8	70.9	101
	43.6	92.5	100
Loquat	—	64.0	
	21.8	85.4	98
	43.6	107.7	100
Peach juice	—	33.8	
	43.6	77.5	100

ことを述べているが, そのマスキング法については触れていない. 著者らはこれら妨害イオンのうち鉄(III)に対するマスキング法を試みた. すなわち, 鉄(III)はスズの 16.4 μg に対し 20 μg が共存しても 8.4 % の負誤差を与

えたが、スズ定量時 PV 溶液添加のまえに 1 w/v % L-アスコルビン酸溶液 1 ml を加えて、以後の発色操作を行ない、同一条件で作成した検量線を用いれば、鉄[III] 500 μ g 以下の共存ならば 3 % 以内の誤差にとどまることがわかった。

缶詰食品中のスズの定量 数種の缶詰果実および缶詰ジュースを標準操作にしたがって分解し、分解液についてスズの定量を行なった。また同一試料の分解液につき、衛生試験法³⁾ に準じてサリチリデンアミノ-2-チオフェノール法 (SATP 法と略記) で定量を行なった。これらの結果は Table I に示す。すなわち、両者の方法による測定値はよい一致を示した。さらに同一試料に一

定量のスズ標準溶液を加え、標準操作にしたがって分解したのちスズを定量し、回収率を求めた結果を Table II に示す。いずれも満足すべき回収率が得られた。

結 語

田中ら²⁰⁾ により報告された PV によるスズ定量法を準用し、缶詰食品中のスズの定量を行なった。スズ測定値の再現性も良好であり、SATP 法による測定値ともよい一致を示し、さらにスズの添加回収実験においても満足すべき結果が得られた。したがって、用いた操作法は缶詰食品中のスズ定量法としてじゅうぶん利用できるものと考えられる。