ガレインによるスズ (IV) の吸光光度定量法の改良,
およびシュウ酸の吸光光度定量法¹⁾

森 逸男

大阪薬科大学²⁾

An Improved Method of Spectrophotometric Determination
of Sn (IV) and $C_2O_4^{2-}$ with Gallein¹⁾

ITSUO MORI

Osaka College of Pharmacy²⁾

(Received April 5, 1971)

An improved method for the spectrophotometric determination of Sn(IV) with gallein was devised. Considerable reduction in time was achieved by the addition of oxalic acid and cetylpyridinium chloride. A spectrophotometric determination of oxalic acid was also established.

A recommended procedure is as follows: To the solution of Sn(IV) are added 1.5 ml of $1.0 \times 10^{-2}M$ cetylpyridinium chloride solution, 0.3 ml of $1.0 \times 10^{-3}M$ $C_2O_4^{2-}$ solution, and 1.0 ml of $1.0 \times 10^{-3}M$ methanolic gallein solution. To another solution of $C_2O_4^{2-}$ are added 1.5 ml of $1.0 \times 10^{-2}M$ cetylpyridinium chloride solution, 0.5 ml of $5.0 \times 10^{-4}M$ Sn(IV) solution, and 0.2 ml of $1.0 \times 10^{-3}M$ methanolic gallein solution. A mixture of these two solutions is diluted to 10 ml with water and 3% sulfuric acid. The absorbance is measured at 530 nm for Sn (IX) and $C_2O_4^{2-}$ after standing for 15 minutes at 25°.

従来、スズ (IV) の呈色試薬として phenylfluorone,³⁾ pyrocatechol violet,⁴⁾ gallein^{5a,b)} などが利用されているが、いずれも不安定な呈色をスズ (IV) の吸光光度定量に使用しているため、試薬濃度、pH、温度、時間などの条件を規定する必要がある。またスズ (IV) は酸性溶液中で過剰の $C_2O_4^{2-}$ などと安定なオキサラト錯イオンを生成してスズ (IV) の分離、抽出など⁶⁾ に利用されている。前報^{5b)} においてスズ (IV) と gallein の呈色を安定化するために陽イオン性界面活性剤である臭化セチルピリジニウム (CPB) の添加が有効で、CPB の共存によりスズ (IV)-gallein 錯体の呈色が安定して吸光度も増大することを報告した。今回、 $C_2O_4^{2-}$ の共存によりスズ (IV) と gallein との呈色が安定化する時間が著しく短縮されることを認めたので、新たに gallein, $C_2O_4^{2-}$, 塩化セチルピリジニウム (CPC) を用いるスズ (IV) の吸光光度法の改良、ならびに gallein, CPC, スズ (IV) を用いる $C_2O_4^{2-}$ の吸光光度定量法について検討した。

1) 第 91 年年会で発表, 福岡, 1971 年 4 月。

2) Location: Kawai-cho, Matsubara-shi, Osaka.

3) E.N. Pollock, L.P. Iopatti, *Anal. Chem.*, **37**, 290 (1965); 中村 宏, 三浦利夫, 橋本美恵, 分析化学, **13**, 264 (1964); 石橋正義, 重松恒信, 山本勇龍, 井上 泰, *ibid.*, **7**, 473 (1958); 石原義博, 小室秀夫, *ibid.*, **12**, 380 (1963); L. B. Ginzburg, É. P. Shrobot, *Zavodsk Lab.*, **23**, 527 (1957) (*Anal. Abstr.*, **4**, 3611 (1957)); 清水和雄, 尾方 昇, 分析化学, **12**, 526 (1963); G.L. Luke, *Anal. Chim. Acta*, **37**, 97 (1967).

4) W.J. Ross, J.C. White, *Anal. Chem.*, **33**, 421, 424 (1961); V.P. Sagakova, A.I. Lyubiraya, *Trud'y Ukr. Nauch. Inst. Konserv. Prom.*, (2) Pt., **1**, 118 (1959) (*Anal. Abstr.*, **8**, 2344 (1961)); 田中 克, 分析化学, **13**, 725 (1964); 田中 克, 山吉勝利, *ibid.*, **13**, 540 (1964).

5) a) 村野正躬, 宮崎 滋, 分析化学, **13**, 994 (1964); **15**, 657 (1966); b) 森 逸男, *ibid.*, **19**, 455 (1970).

6) G.A. Kataev, N.I. Slezko, *Trud'y tomsk. gos. Univ.*, **170**, 76 (1964). (*Anal. Abstr.*, **13**, 1727 (1966)); G.W. Smith, S.A. Reynolds, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 151 (1955); 白色和夫, 田中 孝, 白井豊三, 分析化学, **18**, 563 (1969).

実験の部

試薬および装置 スズ (IV) 標準溶液——前報^{5b)} にしたがって $2.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 液を調製し、ついで水および硫酸で適宜 $5.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 液に希釈した。

Gallein 溶液——前報^{5b)} の $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ メタノール溶液を用いた。

CPC 溶液——半井化学社製 CPC 0.9 g を 50 ml メタノール溶解後、水を加えて全量を 250 ml の $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 溶液とした。

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液——メルク社製シュウ酸を用いて $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 溶液を調製後、水で適宜希釈した。その他の試薬はすべて試薬特級品を用い、水は再蒸留水を用いた。

吸光度、pH の測定——島津 QV50 型分光光度計で層長 10 mm の石英セルを吸光度の測定に、日立堀場 M5 型および東亜電波 HM 4 型ガラス電極メーターを pH の測定に用いた。

実験結果

吸収スペクトル

陽イオン性界面活性剤の CPC が共存する場合と、共存しない場合の、それぞれについて $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を添加して得るスズ (IV)-gallein 錯体の吸光度を求めた。Fig. 1 は呈色 15 分後に測定した吸収スペクトルでスズ (IV)-gallein 錯体と gallein との吸収スペクトルの差は、CPC と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の共存するとき、もっとも大きく、またスズ (IV)-gallein 錯体の呈色が一定するまでに要する時間も $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の共存しない場合に比べて短いことを認めた。

Fig. 1. Absorption Spectra of Sn(IV)-Gallein and Gallein

Sn(IV): $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$, gallein: $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$,
 —●—: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $5.0 \times 10^{-5} \text{M}$, CPC, $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$
 —○—: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $5.0 \times 10^{-5} \text{M}$, CPC, none
 —×—: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, none, CPC, $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$
 —●—: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, none, CPC, none
 I: Sn(IV)-gallein II: gallein
 reference: water

体の吸光度を 25° で 15 分間静置して $530 \text{ m}\mu$ で求めた。その結果、 $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ スズ (IV) に対して $1.25 \times 10^{-5} \text{M}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を添加した場合に、ほぼ一定の吸光度を示した。

Gallein 量の影響

$2.3 \mu\text{g}$ のスズ (IV) に $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ gallein 液の添加量を変えて生成するスズ (IV)-gallein 錯体の吸光度を求

Fig. 2. Effect of Concentration of Gallein

Sn(IV): $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ gallein: $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $3.0 \times 10^{-4} \text{M}$ CPC: $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$
 reference: reagent blank

pH の影響

前報^{5b)} と同じく pH 2 以下の液性ではほぼ一定の吸光度を示した。

CPC 量の影響

CPC の添加量を変えてスズ (IV)-gallein 錯体の吸光度を求めたところ、 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ CPC 液 1.0 ml 以上の添加で、ほぼ一定の吸光度を示した。したがって以下の定量操作に $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ CPC 液を 1.5 ml 用いることとした。

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 量の影響

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の添加量を変えて生成するスズ (IV)-gallein 錯

Fig. 3. Effect of Time

Sn(IV): $3.0 \times 10^{-4} \text{M}$ gallein: $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$
 CPC: $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ reference: water
 —○—: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $3.0 \times 10^{-3} \text{M}$,
 —x—: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, none

Fig. 4. Effect of Concentration of Sn(IV)

Sn(IV): $5.0 \times 10^{-5} \text{M}$ gallein: $3.0 \times 10^{-4} \text{M}$
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$ CPC: $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$
 reference: water
 difference of absorbance: $[\text{Cl} \cdot \text{gall} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Sn(IV)} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{Cl} \cdot \text{gall} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Sn(IV)}]$

めた。その結果、Fig. 2 に見られるように $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ と CPC 液の共存する場合、スズ (IV) 量の約 10 倍モル比に相当する gallein 溶液を添加するとき、ほぼ一定の吸光度を示した。

試薬順序、温度および時間の影響

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を吸光光度定量するとき、スズ (IV)-gallein 錯体は試薬添加順序によって吸光度に差を認めるので、

Fig. 5. Calibration Curve for Sn(IV) with Gallein

gallein: $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $3.0 \times 10^{-4} \text{M}$
 CPC: $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ reference: water

Fig. 6. Calibration Curve for $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Sn(IV): $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ gallein: $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$
 CPC: $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ reference: water
 difference of absorbance: $[\text{Cl} \cdot \text{gall} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Sn(IV)} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{Cl} \cdot \text{gall} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Sn(IV)}]$

以下定量操作に際して比較的吸光度が一定するスズ (IV)→CPC→gallein の添加順序を用いることとした。つぎにスズ (IV)-gallein 錯体の 25° における呈色の安定化に要する時間を求めたところ、 $C_2O_4^{2-}$ および CPC が共存するとき、Fig. 3 に見られるように、呈色後、約 15 分で一定の吸光度を示した。なおスズ (IV)-gallein 錯体は温度の影響を受けやすいので以下、25°, 15 分間静置した後、吸光度を測定することとした。

スズ (IV) 量の影響

$C_2O_4^{2-}$ の定量に必要なスズ (IV) 濃度を $1.5 \times 10^{-4}M$ $C_2O_4^{2-}$ 液について求めた。すなわち、 $5.0 \times 10^{-4}M$ スズ (IV) 添加量を変えて得る $C_2O_4^{2-}$ 共存時のスズ (IV)-gallein 錯体と $C_2O_4^{2-}$ 共存しない場合のスズ (IV)-gallein 錯体との 530 m μ における吸光度の差を求めた。その結果、Fig. 4 に見られるように、 $1.5 \times 10^{-4}M$ $C_2O_4^{2-}$ に対して $2.5 \times 10^{-4}M$ スズ (IV) 液を添加するとき、ほぼ一定の吸光度の差を示すので、以下の操作に $2.5 \times 10^{-4}M$ スズ (IV) 液を用いることとした。

定量操作および検量線の作製

スズ (IV) の定量 スズ (IV) に $1.0 \times 10^{-2}M$ CPC 液 1.5 ml, $1.0 \times 10^{-3}M$ $C_2O_4^{2-}$ 液 0.3 ml, $1.0 \times 10^{-3}M$ gallein 液 1.0 ml, 3% 硫酸および水を加えて pH 2 以下の全量の 10.0 ml 溶液として 25° で約 15 分間静置する。ついで 530 m μ で水を対照に吸光度を求めて、あらかじめ得た検量線よりスズ (IV) 濃度を求める。

$C_2O_4^{2-}$ の定量 $C_2O_4^{2-}$ に $5.0 \times 10^{-4}M$ スズ (IV) 液 0.5 ml, $1.0 \times 10^{-3}M$ gallein 液 0.2 ml, $1.0 \times 10^{-2}M$

TABLE I. Effect of Foreign Ions

Foreign ions	Added as	Added $\mu g/10$ ml	Absorbance at 530 m μ
—	—	—	1.04
Bi(III)	nitrate	156.8	1.10
Sb(III)	sulfate	60.9	1.12
Th(IV)	nitrate	174.0	1.12
Mo(VI)	acid	47.9	1.10
Fe(III)	chloride	41.0	1.08
Ge(IV)	chloride	7.3	1.19

Sn(IV) taken: 25.0 $\mu g/10$ ml, gallein: $1.0 \times 10^{-4}M$, $C_2O_4^{2-}$: $3.0 \times 10^{-4}M$, CPC: $1.5 \times 10^{-3}M$, reference: water

Fig. 7. Continuous Variation Method

[gallein + Sn(IV)] = $1.0 \times 10^{-4}M$
 $C_2O_4^{2-}$: $3.0 \times 10^{-4}M$ CPC: $1.5 \times 10^{-3}M$
 reference: reagent blank

CPC 液 1.5 ml に 3% 硫酸および水を加えて全量 10.0 ml の pH 2 以下の溶液とする。べつに $C_2O_4^{2-}$ のみ除いて得たスズ (IV)-gallein 錯体とともに 25° で 15 分間静置後、530 m μ で水を対照に吸光度を求め、その吸光度の差より、 $C_2O_4^{2-}$ 濃度をべつに得た検量線より求める。

スズ (IV) および $C_2O_4^{2-}$ の検量線 Fig. 5 および Fig. 6 に見られるように、0—5.0 $\mu g/ml$ スズ (IV), および 0.9—3.8 $\mu g/ml$ $C_2O_4^{2-}$ の濃度範囲で直線性の検量線が得られる。

共存イオンの影響 本報におけるスズ (IV), および $C_2O_4^{2-}$ の定量において共存イオンの影響を検討したところ、酸性領域で gallein と反応する金属イオン, すなわち, ビスマス (III), アンチモン (III), ゲルマニウム (IV), トリウム (IV), モリブデン (VI), 鉄 (III) などの過量の共存は正の誤差を示してスズ (IV), $C_2O_4^{2-}$ の定量を妨害する。また前報^{5b)}でも認めたように、 NO_2^- , $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 などの共存はスズ (IV)-gallein 錯体の呈色を妨害するが、その他の大部分の陰イオンの共存はほとんど影響しない。

錯体の組成 過剰の $C_2O_4^{2-}$ と CPC の共存下に生成する

スズ (IV) と gallein 錯体の結合モル比を連続変化法, モル比法を用いて求めた. その結果, Fig. 7 に見られるようにスズ (IV) と gallein との結合モル比は 1:2 モル配位と推定された.

考 察

過剰の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ および CPC の共存下に gallein を用いる本スズ (IV) の吸光光度定量法は, 呈色の安定する時間が比較的短かく, 過剰 CPC 共存下に gallein を用いた前報^{5b)} の約 1/4, すなわち 15 分で呈色が安定点に達する. しかしながら, 定量感度における本報と前報^{5b)} との差はない. また $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の吸光光度定量法はスズ (IV)- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を介して安定なスズ (IV)-gallein 錯体に移行すると考えられる $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ のスズ (IV)-gallein 錯体に対する反応を利用するもので, スズ (IV)- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -gallein 錯体とスズ (IV)-gallein 錯体の吸光度の差を定量に用いるため, 時間を規定する必要がある. なお本 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の吸光光度定量法は陰イオンの妨害が少ない利点を有する.