

13 食品中のスズ比色定量法の検討(第1報) —ピロカテコールバイオレットによるスズ 比色定量時のリンの妨害について—

Studies on Colorimetric Determination of Tin in Foods —Obstruction of Phosphorus at Colorimetric Determination of Tin with Pyrocatechol Violet—

武口 裕 鈴木 俊一 平田 睦子
岸 信夫 青木 襄 高杉 信男

Yutaka Takeguchi, Shun-ichi Suzuki, Mutsuko Hirata
Nobuo Kishi, Minoru Aoki and Nobuo Takasugi

要 旨

魚肉食品のようなリンを多量に含有する場合のスズ定量法の基礎的検討を行った。

スズとリンを硫酸-硝酸で湿式分解する際、しばしば生成するスズ・リン不溶性化合物をアルカリによって溶かし、次いで硫酸を加えて酸性溶液とする。更に、リンを除くためにスズをヨウ化物の形でベンゼンに抽出する操作を加え、ピロカテコールバイオレット法により比色定量を行った。

本法によると、スズ 200 μ g にリン 50mg の添加でも、回収率 99.2%、変動係数 4.0% であった。

1 緒 言

食品中のスズの定量には、比色法^{1)~6)}、ポーログラフ法⁷⁾、原子吸光法^{8),9)}など多くの定量法がある。その中で、操作の簡便さ、感度、精度などの点を総合的に判断するとピロカテコールバイオレットによる比色方法(以下PV法と略す)がより優れていると思われる。

しかし、PV法は、鉄(III)をはじめ数種の金属イオンの妨害をうける。また、魚肉食品等に多量に含まれるリンは、より顕著な妨害を示し、湿

式分解においても、しばしばスズ・リンの不溶性化合物を生ずるなど測定値に大きな誤差を与える。

これまでにスズを定量する際のリンの妨害あるいは除去についての詳細な報告はほとんどない。

そこで、われわれはPV法とスズをヨウ化物の形でベンゼンに抽出する操作を加えたPV法(以下抽出PV法と略す)および公定法のサリチリデンアミノ-2-チオフェノール法⁶⁾(以下SATP法と略す)におけるリンの妨害を比較検討し、さらに湿式分解時に生成するスズ・リン不溶性化合物のアルカリ溶解の効果について述べた。

2 実験方法

2-1 試薬・器具および装置

スズ標準溶液：金属スズ(99.999%) 100 mg を塩酸 10 ml に加熱溶解し、水を加えて 100 ml とし、原液とした。必要に応じ原液を 2 N 硫酸で希釈し標準溶液とした。

リン標準溶液：デシケーター中で乾燥した特級リン酸二水素カリウム 439 mg を水に溶かして 100 ml とし、原液とした。必要に応じ原液を水で希釈し標準溶液とした。

PV溶液：ドータイトPV 0.10gを水に溶かして100mℓとした。

2M酢酸ナトリウム溶液：特級酢酸ナトリウム(3水和物)136gを水に溶かして500mℓとした。

75%ヨウ化カリウム溶液：特級ヨウ化カリウム75gを水に溶かして100mℓとした(用時調製)。

pH試験紙：B.P.B試験紙(pH 2.8~4.4)を用いた。

その他の試薬：市販特級品を用いた。

分光光度計：日立124型分光光度計，1cmガラスセルを用いた。

2-2 標準操作

2-2-1 湿式分解

スズとリンの標準溶液をケルダールフラスコにとり，硫酸3mℓ，硝酸200mℓを加え白煙のまで強熱する。冷後，少量の水と尿素0.5gを加え，ふたたび白煙のまで加熱し，放冷後，50mℓメスフラスコに移し，水で定容とし試験溶液とした。

2-2-2 アルカリ溶解

湿式分解終了後，少量の水と30%水酸化ナトリウム溶液15mℓを加え，おだやかに加熱し不溶性化合物を溶解する。冷後，析出する硫酸ナトリウムを少量の水を加えて溶かし，不溶性化合物の溶解を確認した上，硫酸4mℓを加え，すみやかに混ぜ合わせ酸性溶液とする。放冷後，50mℓメスフラスコに移し，水で定容とし試験溶液とした。

2-2-3 PV法

試験溶液5mℓをビーカーにとり，PV溶液0.5mℓを加え，次いで2M酢酸ナトリウム溶液を添加して溶液のpHを約3.5に調節する。この溶液を25mℓメスフラスコに移し，水で定容とする。室温で60分間放置した後，試薬ブランクを対照とし，555nmにおける吸光度を測定した。

2-2-4 抽出PV法

試験溶液10mℓを分液ロートにとり，硫酸(1

+2)20mℓ，75%ヨウ化カリウム溶液4mℓ，60%過塩素酸2mℓを加えて混和した後，ベンゼン10mℓを加えて5分間振とうし，スズを抽出する。静置後，ベンゼン層5mℓを分液ロートに分取し，1N塩酸5mℓを加えて5分間振とうし，スズを逆抽出する。静置後，水層をビーカーにとり，ベンゼン層に，さらに1N塩酸3mℓを加えてよく振り混ぜ，静置後，水層を先のビーカーに合わせる。以下PV法に従って発色を行い吸光度を測定した。

2-2-5 SATP法

衛生試験法⁶⁾に準じて測定した。

3 結果と考察

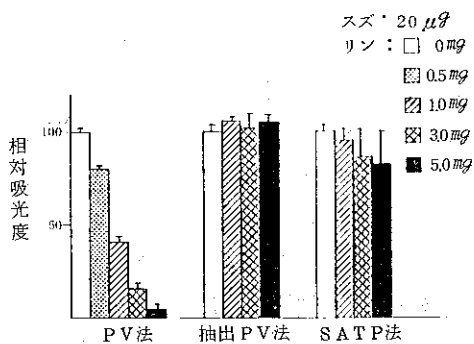
3-1 各測定法におけるリンの妨害

PV法，抽出PV法およびSATP法におけるリンの妨害を測定するため，スズ20μgとリンの各濃度について発色操作を行い吸光度を測定した(n=7)。

PV法が最も著しい妨害をうけ，リン0.5mg，1mg，および3mg添加での吸光度は，リン無添加と比較し，それぞれ80.0%，40.8%および8.4%と急激に低下し，5mg添加ではほとんど呈色を示さなかった。

抽出PV法は，スズをヨウ化物の形でベンゼンに移行させるため，ほとんどの金属やイオンからスズを単離することができ，したがって，リン0~5mg添加でも吸光度はほぼ一定であった。また，SATP法は，リンの増加にともなって吸光度が低下する傾向にあり，特に，リン3mg以上の添加では，測定値のばらつきが大きくなった(図-1)。

以上の結果より，リンが多量に共存する場合のスズの測定には抽出PV法がより適当であると思われる。



図一 各測定法におけるリンの妨害

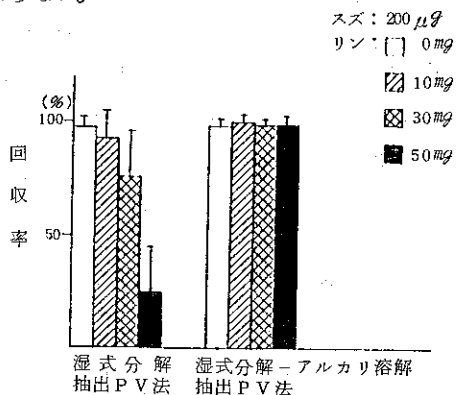
3-2 湿式分解におけるスズ・リン不溶性化合物の生成とアルカリ溶解の効果

リンが多量に共存する場合の湿式分解において、しばしば生成する白色沈殿物は、そのまま回収率を低減させる。そこで、スズ 200 μg とリンの各濃度について湿式分解後、標準操作に従いアルカリ溶解を行った場合と行わない場合の回収率を抽出PV法によって測定した (n = 7)。

その結果、アルカリ溶解を行わない場合、リン 10 mg, 30 mg および 50 mg 添加での回収率は、それぞれ、93.0%, 76.1% および 24.4% とリンが増加するにしたがって急激な減少を示した。抽出PV法によれば、リンの妨害を除去することができるので、これら回収率の低下は、スズ・リン不溶性化合物の生成を意味しており、その生成条件が一定でないため、測定値に大きなばらつきがでてくるものと思われる。一方、アルカリ溶解を行い、この不溶性化合物を溶解させた場合は、リン 50 mg 添加でも回収率 99.2%, 変動係数 4.0% と良好な結果を示した (図-2)。

通常、スズ定量における湿式分解において、メタスズ酸等の沈殿物が生成した場合、分解液を取り除いたのち、沈殿物をアルカリで溶かすことになっている¹⁰⁾が、リンの 10 mg 共存程度では、スズ・リン不溶性化合物を肉眼で確認することは難しく、また、分解液と分離することも容易ではない。

したがって、リンを多量に含む試料を湿式分解した場合、不溶性化合物を含む分解液全体をアルカリ溶解する必要がある。また、ひき続き硫酸酸性にする操作では、水酸化第一スズの沈殿生成を防ぐため、pH の移動はすみやかに行わなければならない。



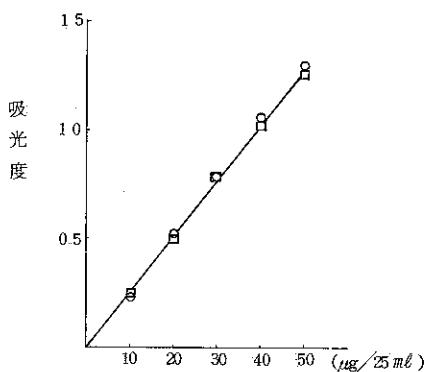
図二 湿式分解におけるアルカリ溶解の効果

3-3 検量線

標準溶液よりスズ 0~50 μg をとり、PV法と抽出PV法により検量線を作成した (図-3)。

田中ら¹¹⁾は、抽出PV法により 0~50 μg の範囲で直線性があると報告しているが、PV法に比較し 20~30% 程度感度が低下している。

われわれは、硫酸酸性の標準溶液を使用したため、PV法、抽出PV法とも、よく一致した良好な直線関係にある。



図三 スズ検量線

○: PV法, □: 抽出PV法

4 結 語

リンが多量に含まれる食品中のスズを定量する場合、抽出P V法がより優れており、その際、湿式分解を行った場合は、アルカリ溶解の操作を加える必要がある。また、抽出P V法の検量線作成におけるスズ標準溶液は、抽出の条件を考慮し、硫酸酸性溶液を用いる必要がある。

5 文 献

- 1) 田中克, 山吉勝利: 分化, **13**, 540(1964)
- 2) 出口正一, 隅田憲武, 屋敷幹雄: 衛生化学, **20**, 233(1974)
- 3) 中村幸男, 上和田幸子: 食衛誌, **14**, 352 (1973)
- 4) 山畑慧位子, 楠山尚, 小西一生: 分化, **20**, 223 (1971)
- 5) I. Yamamoto, S. Tukada, K. Watanabe & T. Konishi: J. Food Hyg. Soc. Japan, **20**, 41(1979)
- 6) 日本薬学会編: "衛生試験法注解", 310 (1973), 金原出版
- 7) 林英夫: 分化, **18**, 58(1969)
- 8) 江波戸舉秀, 原田裕文: 東京都衛研年報 **28-1**, 100(1977)
- 9) 佐藤直樹, 霍田克彦ほか: 食衛誌, **14**, 245 (1973)
- 10) 日本分析化学会関東支部編: "公害分析指針・食品編2-b", 13 (1972)
- 11) 田中克: 分化, **13**, 725 (1964)