

## スズの比色分析についての分析化学的な考察

花石竜治 佐藤裕久

清涼飲料水のスズ分析の公定法である、サリチリデンアミノ-2-チオフェノール(SATP)による比色分析(吸光光度法)におけるイオン平衡について考察した。イオン平衡を論じる際に必要な平衡定数の決定、公定法分析における関係化学種の濃度について検討した。その結果、公定法の分析条件で、検体中のほとんどのスズが 2 価で 1:2 の SATP 錯体を形成することが、イオン平衡の見地からも示された。これらの分析化学的検討により、分析法の理解を深化させることができた。

Key words:tin,SATP,colorimetry

### 1. 緒言

無機スズは、ブリキ板の表面から缶詰等の食品に移行することが知られており<sup>1),2)</sup>、清涼飲料水中のスズとしての規格基準が定められている<sup>3)</sup>。そのスズ濃度の分析の根拠となっている公定法が、現在でも、サリチリデンアミノ-2-チオフェノール(SATP)による比色分析(吸光光度法)である<sup>3)</sup>。図 1 に SATP の分子構造式を示した。

この分析は 1960 年代以降に分析化学のテーマとなり<sup>4),5),6)</sup>、分析法に関する数編の研究結果の公表がなされている。

無機分析に原子吸光光度法(電気加熱法も含む)、誘導結合プラズマ発光法(ICP-AES)、さらに ICP 質量分析法(ICP-MS)が使われるようになって、食品衛生の分野では、検体が大量のマトリクスを含むことから、苛酷な条件下での酸分解等を含めた前処理が必要であり、得られる試験検液に多量の塩類が含まれることが想定され、最新の微量分析を難しくしているとも考えられる。このことと相まって、スズは、基準が他の有害重金属類に比べて高い濃度であることから、発色剤による可視領域での吸光光度法は、今なお公定法として、その存在価値があると考えられる。

この分析法に関する既報において、SATP 錯体は、ニッケル<sup>7)</sup>や銅<sup>8)</sup>では、化学量論的に金属イオン:SATP が 1:1 であるが、スズでは 1:2 の比で形成されるとある<sup>9)</sup>。他方、SATP は金属イオンに配

位する場合、SATP 分子内にある硫黄と酸素の 2 種類の原子の配位が考えられ、二座配位子の可能性もある。また、1:2 の比で錯体を形成するとなると、二座配位ではスズが 4 価のイオンとなる可能性もあり、既報<sup>9)</sup>では「スズ-SATP 錯体を単離し、メスバウアー分光法によりスズは 4 価と推定された」ともある。しかし、スズの分析法では、スズに対して当量の大過剰の還元剤としてチオ硫酸ナトリウムを添加しており、平衡電気化学の見地からは、錯形成を行う分液ロート内で、スズの酸化数をもっとも高い 4 価である可能性は低い。

以上、公定法としてのスズ分析に関する既報における分析化学的疑問点を述べた。本稿は、これらの疑問点を整理し、分析化学の立場から所要な実験を行って、得られた実験結果や文献データを解析し、イオン平衡の立場で考察して、スズ分析法の分析化学的理解の深化を期するものである。

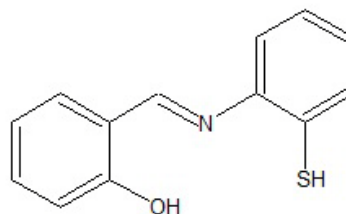


図 1 SATP の分子構造式

## 2. 方法

### 2.1 抽出系における錯体濃度の測定

SATP を用いたスズの比色分析では、溶液系の pH の調整が重要とされている。実験結果の定量的な解析を行うため、バッチ試験で用いられる、10 %水酸化ナトリウム溶液による中和及び乳酸溶液添加の pH 調整のバラツキを抑えるために、堀尾らの方法<sup>5)</sup>である、乳酸水酸化ナトリウム混液の使用を行った。

すなわち、濃度を確定したスズ標準液 (1 mol/L HCl 溶液) 5 mL に 1 mol/L HCl を 5 mL 加えて、2.5 mol/L NaOH 溶液 405 mL と 20 %乳酸 200 mL を混和し 1 L とした溶液を 10 mL 正確にホールピペットで加えた。この酸塩基系の pH は、pH=2.1 を示すとされている。

平衡定数の決定のために、分液ロート系内で、スズ濃度を一定とし、SATP 濃度を可変する実験を行った。スズ濃度が  $2.11 \times 10^{-5}$  mol/L となるように、スズ標準原液 1000 mg/L を 1 mol/L HCl で 10 mg/L に希釈したものを加えた。これに 1 mol/L HCl を 5 mL 加え、上述の乳酸・水酸化ナトリウム混液を 10 mL 加えて、チオ硫酸ナトリウム五水和物 1.57 g を水に溶かして 100 mL とした溶液 1 mL を加え混和し、その後に種々の量の 0.1 % SATP 溶液を加えて、錯生成を行った。加えた SATP 溶液の量の範囲はマイクロピペットを用いての 43  $\mu$ L から 782  $\mu$ L の範囲 (SATP 濃度として、 $9.38 \times 10^{-6}$  mol/L  $\sim$   $1.71 \times 10^{-3}$  mol/L の範囲) であった。また完全なスズの抽出量を知るために、公定法<sup>3)</sup>の SATP 溶液 5 mL 添加の溶液も調製した。SATP 溶液添加後は直ちに振り混ぜ、20 分間静置して、キシレンを正確に 10 mL 加えて、振とう機で 5 分間抽出し、静置後、有機層を 415 nm の波長で、分光光度計により、吸光度を測定した。SATP を大過剰に加えている公定法の条件で求めた吸光度と空試験値とから、SATP の濃度を可変した系のスズ-SATP 錯体の濃度を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 SATP の酸解離定数の決定

SATP 0.20 g を 10 %含水エタノール 50 mL に加えて、攪拌しながら弱く加熱し溶解した溶液 (SATP として  $1.7 \times 10^{-5}$  mol/L) の pH を測定したところ、pH=5.8 であったので、以下の要領で SATP の酸解離定数を決定した。

$$K_a = \frac{[\text{SATP}^-][\text{H}^+]}{[\text{SATP}]} \quad \dots (1)$$

SATP の分析濃度を  $[\text{SATP}]_0 = c$ 、解離度を  $\alpha$  とすると

$$\begin{aligned} [\text{SATP}^-] &= c\alpha \\ [\text{H}^+] &= c\alpha \quad \dots (2) \end{aligned}$$

$$[\text{SATP}] = c(1 - \alpha)$$

が成り立つので、(1) に代入して整理すると

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad \dots (3)$$

(2) に pH から求めた  $[\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-6}$  mol/L、SATP の分析濃度の  $c = 1.7 \times 10^{-5}$  mol/L を代入して  $\alpha$  を求めると

$$\alpha = 0.088$$

これと SATP の分析濃度  $c$  とを(3)に代入して

$$K_a = 1.5 \times 10^{-7}$$

を得る。すなわち酸の解離定数  $pK_a$  は

$$pK_a = -\log(K_a) = 6.8$$

となる。

なお、SATP 分子には、ベンゼン環上に水酸基とチオール基が存在するが、関連物質として、フェノール及びチオフェノールの  $pK_a$  を参照する<sup>10, 11)</sup>と、

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \quad pK_a = 10.0$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} \quad pK_a = 6.4$$

であり、ベンゼン環上のチオール基のほうが酸性度が高いことから、SATP の第一酸解離は、図 2 のようになると考えられる。

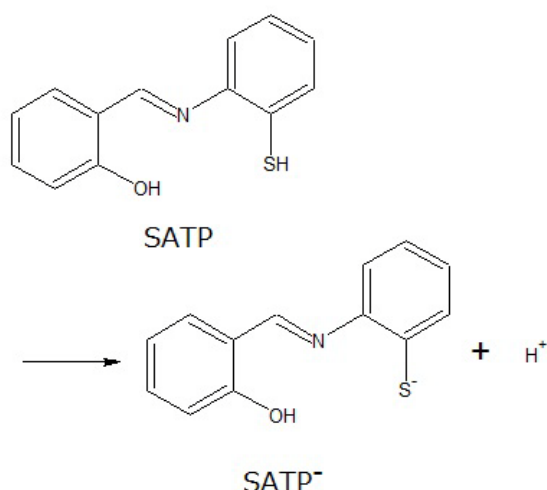
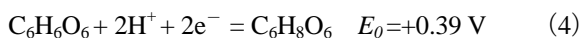


図2 SATPの第一酸解離

### 3.2 抽出系におけるスズイオンの酸化数

抽出系には2種類の還元剤が存在し、一つはL-アスコルビン酸、もう一つはチオ硫酸ナトリウムである。

L-アスコルビン酸については



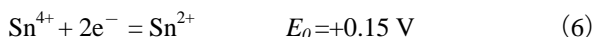
チオ硫酸ナトリウムについては



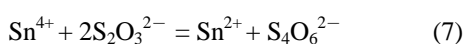
と既報<sup>11)</sup>がある。

これらのうち、抽出系における濃度を計算すると、L-アスコルビン酸は  $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、チオ硫酸ナトリウムは  $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  であり、前者は後者の4倍程度であるが、標準電極電位は後者のほうがかなり低い。

スズイオンの酸化還元反応については既報<sup>11)</sup>により



である。(4)と(6)の電位の比較により、L-アスコルビン酸は4価のスズイオンは2価に還元できないことがわかる。他方、チオ硫酸ナトリウムは還元剤として作用でき、その反応と平衡定数  $K_o$  は、(5)と(6)から2電子反応であり、



$$K_o = \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

$$\log(K_o) = \frac{2 \times (0.15 - 0.09) \text{ V}}{0.059 \text{ V}} = 2.2$$

であり、(7)の平衡は右に大きく偏っていることがわかる。すなわち抽出系において、スズは2価で存在するということが結論である。

### 3.3 スズ-SATP 錯体の形成の化学平衡および錯体の生成定数の決定

スズ-SATP 錯体の形成に関する化学平衡について考察する。考慮すべき化学平衡は、SATPの酸解離と、それに伴う共役塩基のスズイオンへの配位反応である。前項で抽出系ではスズは2価で存在することが示された。また生成する錯体は、水と混和しない有機溶剤によく溶解するとされている<sup>9)</sup>ことから、電気的に中性な錯体分子と考えられる。これらの点に着目して議論を行う。

次なる錯生成の平衡定数を求める。スズとSATPが1:2の錯体を形成する場合、

$$K_f = \frac{[\text{SnSATP}_2]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{SATP}^-]^2} \quad (8)$$

配位子SATPの質量保存式は、SATPの初期濃度を  $a$  として、

$$[\text{SATP}] + [\text{SATP}^-] + 2[\text{SnSATP}_2] = a \quad (9)$$

スズの質量保存式は、遊離スズイオン及び錯体中のスズが全スズで濃度  $b$  として、

$$[\text{Sn}^{2+}] + [\text{SnSATP}_2] = b \quad (10)$$

(9)、(10)から適当な変換により、(8)及び(1)から

$$K_f = \frac{[\text{SnSATP}_2]}{(b - [\text{SnSATP}_2]) \left( \frac{a - 2[\text{SnSATP}_2]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \right)^2}$$

いま、抽出系の pH=2.1 から  $[\text{H}^+] = 7.9 \times 10^{-3}$  mol/L、前々項の結果からの  $K_a = 1.5 \times 10^{-7}$ 、設定値としての  $a$ 、 $b$  を用いて、任意の  $[\text{SnSATP}_2]$  から錯生成の平衡定数  $K_f$  を求める。

方法の項で示した SATP 濃度可変の値を用いて、さらに仮定として、抽出操作において水層中の SATP 錯体が完全に有機層に移行し、SATP 配位子の有機層への分配が無視できるとして、表 1 を得た。

表 1 スズ-SATP 錯体の生成の平衡定数の試算

	初期濃度		錯体濃度	平衡定数	
	$b$	$a$		$K_f$	$\log(K_f)$
	$\text{Sn}^{2+}$	SATP	$\text{SnSATP}_2$		
	mol/L	mol/L	mol/L		
run1	2.11E-05	7.63E-06	7.57E-09	1.72E+16	16.23
run2	2.11E-05	9.38E-06	1.14E-08	1.71E+16	16.23
run3	2.11E-05	1.90E-05	4.54E-08	1.68E+16	16.22
run4	2.11E-05	3.79E-05	3.67E-07	3.55E+16	16.55
run5	2.11E-05	5.69E-05	2.66E-06	1.50E+17	17.18
run6	2.11E-05	9.49E-05	5.45E-06	1.37E+17	17.14
run7	2.11E-05	1.71E-04	9.32E-06	9.52E+16	16.98
			平均		16.65

上表で run1~7 は異なった SATP 初期濃度を用いたものである。各 run で求めた平衡定数を系列でグラフにすると下図になる。概ね各 run から同一の平衡定数を得ることができた。このことは、スズ:SATP=1:2 の比の錯生成平衡が平衡定数(8)で表されることが妥当であることを意味している。

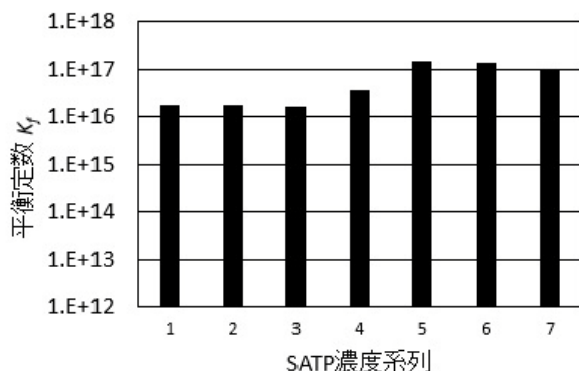


図 3 異なった SATP の初期濃度による SATP 錯体の錯生成の平衡定数の試算

上表より、スズ-SATP 錯体の錯生成の平衡定数として、 $\log(K_f) = 16.7$  を得た。

式 (8) と (1) から、スズの錯生成の比は

$$\frac{[\text{SnSATP}_2]}{[\text{Sn}^{2+}]} = K_f \left( \frac{K_a}{[\text{H}^+]} [\text{SATP}] \right)^2$$

すなわち

$$\log \left( \frac{[\text{SnSATP}_2]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = \log(K_f) - 2\text{p}K_a + 2\text{pH} + 2\log([\text{SATP}]) \quad (11)$$

SATP が公定法の条件で大過剰にあつて濃度  $[\text{SATP}] = 1.1 \times 10^{-3}$  mol/L、pH=2.1 とすると、求めた  $\log(K_f) = 16.7$  及び  $\text{p}K_a = 6.8$  から、公定法における錯生成の比は

$$\log \left( \frac{[\text{SnSATP}_2]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = 1.3$$

であり、錯生成の平衡は右に偏っており、95% の濃度比で錯生成がなされると試算された。実際の実験系では、溶媒抽出により、水層中の錯体が有機層に移行するため、水層中の錯生成はこの比率よりも進むものと考えられる。

(11)式は pH の関数であり、錯生成の比率を pH に対してプロットすると図 4 になる。pH が高くなると、理論上の抽出率は完全になるが、上記の議論では考慮していない化学平衡である SATP の第二酸解離、それによるスズイオンへの二座配位や、スズのアクア錯体の加水分解などが起こる可能性があり、pH>2.5 のプロットはしていない。

スズの抽出は、公定法の条件である pH=2 付近という調整を厳守しないと定量的にはならないことから、実際の分析ではこのことを念頭に入れ、行う必要があると推定された。

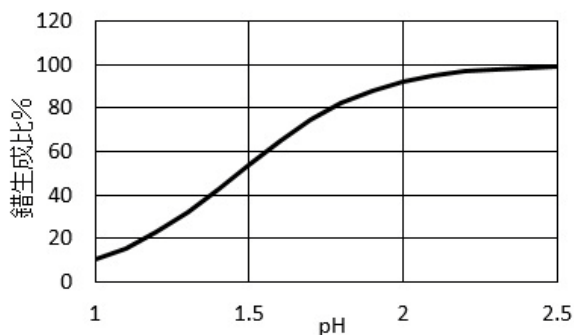


図4 SATPによるスズの錯生成比のpH依存性

#### 4. 結語

SATPの酸解離定数を求め、その結果を用いて、スズ分析の公定法としての分析条件における、スズイオンとの錯生成の平衡定数を算出した。

スズイオンとSATPは1:2の比で錯体を生成することが妥当であり、SATPの第一酸解離によって生ずるモノアニオンの配位によるものと推定された。スズイオンは分析条件下で2価イオンとして存在することが適当であると考えられた。

得られたイオン平衡のデータをもとに、スズ分析の公定法の分析条件での錯生成比を算出したところ、スズは95%の比でSATPと錯体を生成することが確認できた。

最後にSATPによるスズ錯体の生成比をpHに対してプロットしたところ、この分析ではpHの調整が極めて重要であることが示された。

#### 文 献

- 1)石井猛:かん詰中のスズの定量.岡山理科大学紀要,**13**,107-117,1970
- 2)日本分析化学会関東支部編:公害分析指針 8 食品編 2-b,共立出版,東京,1972
- 3)昭和34年厚生省告示第370号
- 4)前川静弥他:サリチリデンアミノ-2-チオフェノールによる鉄鋼中のスズの吸光光度定量.*Jpn. Anal.*, **20**, 474-479,1971
- 5)堀尾嘉友他:サリチリデンアミノ-2-チオフェノールによるかん詰食品中のスズの比色定量法.東洋食品工業短大・東洋食品研究所研究報告書,270-278,1971
- 6)G. R. E. C. Gregory et al.: Salicylideneamino-2-thiophenol - A New Reagent for the Photometric Determination of Tin: Application to the Ores, Rocks and Minerals. *Analyst*,**92**,293-299,1967
- 7)石井一他:2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量ニッケルの吸光光度定量.日本化学雑誌,**91**,175-180,1970
- 8)石井一他:2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量銅の抽出-吸光光度定量.日本化学雑誌,**91**,734-737,1970
- 9)E. Uhleman et al.:Extraktion und Photometrische Bestimmung von Zin und Blei mit 2-(o-Hydroxyphenyl)Benzthiazolin. *Anal. Chim. Acta.*, **65**, 319-328,1973
- 10)有機合成化学協会編:有機化合物辞典.,講談社,東京,1985
- 11)日本化学会編:化学便覧 基礎編 改訂2版.,丸善,東京,1975

## Discussion on Colorimetry of Tin from View Points of Analytical Chemistry

Ryuji Hanaishi, Hirohisa Sato

A colorimetry of tin by the use of salicylideneamino-2-thiophenol (SATP) as an official analysis method of this element was discussed in terms of the ionic equilibria. The determination of equilibrium constants that were necessary when the equilibria were explored, and the concentrations of the related chemical species were determined. As the results, test sample solutions in separating funnels in laboratories concerning this analysis turned out to contain this element as the oxidation state of tin(II), and the completely most of the tin proved to form the 1:2 SATP complex from the point of view of the ionic equilibria. These discussion in terms of the analytical chemistry made it possible to understand this analysis method more precisely.

Key words: tin, SATP, colorimetry