

クリスタルバイオレットとチオシアン酸イオンによるトリフェニルスズの溶媒抽出：吸光光度定量法

著者	佐藤 成哉, 光永 和之
雑誌名	熊本大学教育学部紀要 自然科学
巻	39
ページ	5-10
発行年	1990-09-30
その他の言語のタイトル	Extraction and Spectrophotometric Determination of Triphenyltin with Crystal Violet and Thiocyanate Ion
URL	http://hdl.handle.net/2298/2231

クリスタルバイオレットとチオシアン酸イオンによる トリフェニルスズの溶媒抽出—吸光光度定量法

佐藤成哉・光永和之*

Extraction and Spectrophotometric Determination of Triphenyltin with Crystal Violet and Thiocyanate Ion

Shigeya SATO and Kazuyuki MITSUNAGA*

(Received May 21 1990)

A simple method for spectrophotometric determination of triphenyltin has been developed. Triphenyltin(as hydroxide) is only slightly soluble in acidic aqueous solution, and by adding thiocyanate the ionized one is quantitatively extracted into chlorobenzene as ion pairs with thiocyanate. On the other hand, a micro amounts of thiocyanate ion is extracted into chlorobenzene with crystal violet and to be determined by measuring the absorbance of the crystal violet in the extract at 595 nm. Accordingly, by measuring the remaining amounts of thiocyanate, small amounts of triphenyltin(up to 0.17 ppm) can be indirectly determined.

Key words : triphenyltin, thiocyanate, extraction, spectrophotometry

1 緒 言

スズは、酸化スズとして自然界に広く分布しており、このうち無機スズ化合物は体内に吸収されにくくまた排出されやすいため毒性が低く、工業的にはメッキや可融合金（ハンダ等）の主成分として、また日常的には歯磨き剤や食品添加物として広く利用されている。一方、トリブチルスズ化合物やトリフェニルスズ化合物に代表される有機スズ化合物は微生物に対する毒性が強いことから、漁網の防汚剤、船底塗料、殺虫剤や農薬などに多量に使われている^{1,2)}が、環境中での汚染形態についてはあまり検討されていない。近年成長阻害やリンパ球・白血球減少などの毒性が認知されたため、有機スズ化合物による環境汚染が大きな社会問題として注目されており、簡便かつ有効な分析・同定法の確立が望まれている。従来の有機スズ化合物の定量法としては、抽出分離後適当な還元剤で水素化し原子吸光や GC を用いて定量する方法が多数報告³⁻⁷⁾されているが、吸光光度法に関しては報告されていない。

著者らは、①水酸化トリフェニルスズは中性領域ではまったく水に溶けないが、酸性領域（pH 1 以下）で僅かに水に溶けること、②トリフェニルスズ陽イオンはベンゼン環を有するため有機溶媒に抽出され易いこと、に着目し、トリフェニルスズの間接的な溶媒抽出—吸光光度定量法について検討した。その結果、トリフェニルスズイオンは対陰イオンとしてチオシアン酸イオンを用いたときに非常によくクロロベンゼンに抽出されてきた。また、水相中のチオシアン酸イオンはクリ

* 熊本大学教育学部中学校課程（理科）平成元年度卒業

スタルバイオレットにより高感度に抽出定量できることもわかった。今回、これらの現象を利用したトリフェニルスズの間接的な溶媒抽出-吸光度定量法について、確立したチオシアン酸イオンの定量法と共に報告する。

2 実 験

2・1 装置

吸収スペクトルの測定は、日本分光 UVIDEC-660 型可視紫外分光光度計を、各吸光度は、日立分光光度計を用い、吸収セルはガラス製 1 cmセルを使用した。

pH の測定には、日立堀場 M-8 型 pH メーターを、振り混ぜにはイワキ KM 式垂直振り混ぜ器を、遠心分離には日立遠心分離器 03-P 型を用いた。

2・2 試薬

トリフェニルスズ標準溶液 ($5.0 \times 10^{-4} \text{M}$)：市販の水酸化トリフェニルスズ (N) (和光・試薬特級) 17.5mgを 1N-硫酸10mlに溶かし、水で 100mlに希釈して用いた。

クリスタルバイオレット溶液 (CV と略記)：市販のクリスタルバイオレット (和光・試薬特級) を水に溶かして $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 溶液を調製し、適宜希釈して用いた。

チオシアン酸カリウム溶液：市販の 0.1N-チオシアン酸カリウム標準溶液 (和光純薬・容量分析用試薬) を適宜希釈して用いた。

緩衝溶液：市販のリン酸水素二ナトリウムを水で溶かし硫酸及び水酸化ナトリウム水溶液で種々の pH に調整後、水で 0.1M溶液に希釈調製した。

水：イオン交換水を用いた。

その他の試薬・溶媒は市販の試薬特級をそのまま用いた。

2・3 標準操作法

操作 I：トリフェニルスズ陽イオンの抽出除去

10ml目盛付試験管にトリフェニルスズ標準溶液を適量 (0.04~ 0.4ml) とり、これにチオシアン酸カリウム溶液 ($1.0 \times 10^{-4} \text{M}$) 0.8ml加え水で全量を 3.0mlにする。

これにクロロベンゼンを 3.0ml加え、5分間振り混ぜた後3分間遠心分離器にかけて水相と有機相に分離する。

操作 II：CV によるチオシアン酸イオンの定量

10ml目盛付試験管に上記の水相から 1.0mlとり、0.1M-リン酸塩緩衝溶液 (pH 5.0) 1.0ml, CV 溶液 ($1.0 \times 10^{-3} \text{M}$) 0.5ml加え、水で全量を3.0mlにする。この溶液にクロロベンゼンを3.0ml加えて5分間振り混ぜた後、両相を分離し、クロロベンゼンを対照として有機相の吸光度を測定する (波長 595nm)。

3 実験結果

3・1 トリフェニルスズイオンの間接定量について

水酸化トリフェニルスズの溶解

本試薬はベンゼン環を有しているため非常に疎水性が強く水にほとんど溶けないが、強酸性溶液(特に硫酸)中ではわずかに溶解することがわかった (Fig.1 参照). 従って, 本試薬を 0.1N-硫酸溶液に溶解して以後の実験に用いた.

対陰イオンの検討 酸性溶液中でトリフェニルスズ陽イオンを効率よく有機溶媒に抽出除去させ, さらに塩基性染料によって感度よく抽出定量される対陰イオンについて検討を行った. なお, 除去溶媒としては抽出能の高いクロロベンゼンを, 塩基性染料としては抽出されやすいクリスタルバイオレットを用いた. その結果, Table 1 に示すように, イオン半径の小さいフッ化物イオンや臭化物イオンおよび2価のクロム酸イオンでは, それ自体の抽出性がよくない. また, イオン半径の大きな過塩素酸イオンでは非常によく抽出されてくるが, 目的陽イオンの抽出除去には全く関与しなかった. チオシアン酸イオンの場合に最も高い除去効果が得られたので, 添加する対陰イオンとしてチオシアン酸イオンを選び, チオシアン酸イオンの抽出-吸光度定量法について検討し (3・2 参照) 2・3の標準操作法を定めた.

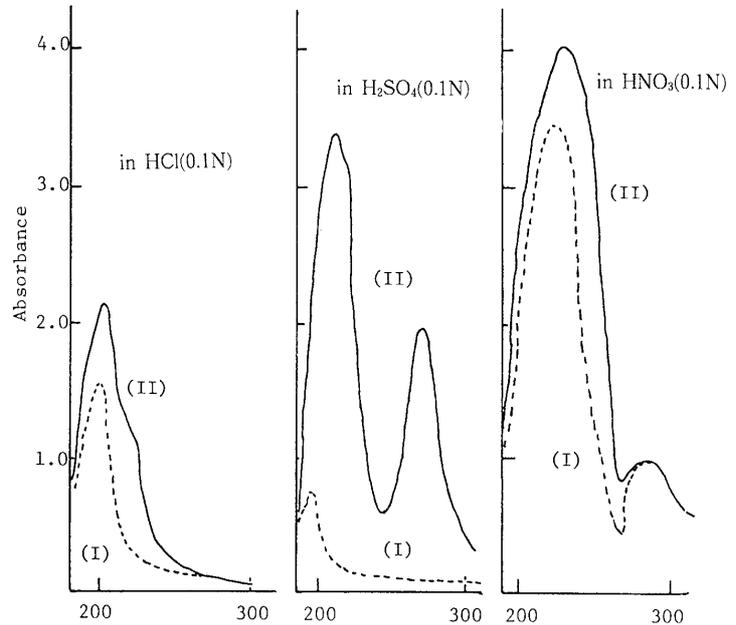


Fig. 1 Dissolution of triphenyltin hydroxide (I); Reagent blank (II); $\text{Ph}_3\text{Sn-OH}$

Table 1. Effect of counter anion

Anion	Added as	triphenyltin($5.0 \times 10^{-4}\text{M}$)		
		0 ml	0.2ml	ΔAB
F^-	KF	0.086	0.086	0.0
Br^-	KBr	0.101	0.095	0.006
I^-	KI	0.482	0.088	0.394
ClO_4^-	KClO_4	0.878	0.878	0.0
SCN^-	KSCN	0.675	0.192	0.483
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.263	0.213	0.050

[Anion]: $5.5 \times 10^{-6}\text{M}$ Ref: Chlorobenzene

検量線 2・3の標準操作法にしたがい, トリフェニルスズ標準溶液の添加量を変えて検量線を作成した. クロロベンゼンを対照とした試薬ブランクの吸光度は 0.996であり, トリフェニルスズ標準溶液の添加量の増加にともないトリフェニルスズ陽イオンとチオシアン酸陰イオンがイオン対を形成して有機相に抽出除去されていくために水相中のチオシアン酸イオンが消費され, 得られる吸光度は減少していった. 本法での見かけのモル吸光係数は $-1.04 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ となり, トリフェニルスズイオン濃度が, $(0.48 \sim 7.31) \times 10^{-6}\text{M}$ (0.17~2.56 ppm) の範囲で定量可能であるこ

とがわかった。

実試料への応用 本法を実試料（特に海水）に応用するため、試料溶液中の塩化物イオン濃度を变化させることにより、本法に対する塩化物イオンの許容量について検討し、得られた結果を Table 2 に示す。塩化物イオンが存在しないと、トリフェニルスズ陽イオンはチオシアン酸イオンとイオン対を形成してクロロベンゼン中に抽出除去されるために、水相中のチオシアン酸イオンの残存量はトリフェニルスズ陽イオンの添加量に比例して減少していく。ところが、塩化物イオン共存下では、トリフェニルスズ陽イオンとの比例関係は認められなかった。これは、トリフェニルスズ陽イオン中の3つのベンゼン環で作られる隙間に塩化物イオンが取り込まれ、電気的に中性で球形のイオン対が生じるために、チオシアン酸イオンとのイオン対よりもより有機溶媒に抽出されていくためと思われる。

従って、海水中のトリフェニルスズイオンを定量しようとする場合、塩化物イオンを取り除く前処理を、または一度トリフェニルスズイオンをクロロベンゼン等で塩化物として抽出し、この抽出溶媒をチオシアン酸イオンを含む水溶液と振り混ぜて有機相中の塩化物イオンをチオシアン酸イオンに置き換え、置換されたチオシアン酸イオンの量（水相から消費された）を測定することにより、目的イオンの定量が可能であると思われる。

Table 2. The apparent molar absorptivity (ϵ) for triphenyltin in the presence of chloride ion

$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]}$	0	0.01	0.1	1	10
ϵ	10.4	10.4	8.6	7.0	1.8

$[\text{SCN}^-] : 8.9 \times 10^{-6} \text{M}$ $\epsilon : \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

3・2 チオシアン酸イオンの定量法について

陽イオン染料及び抽出溶媒の検討 チオシアン酸イオンの濃度を $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$ に固定して、陽イオン染料と抽出溶媒について検討を行った。調べた陽イオン染料は、エチルバイオレット (EV), メチルバイオレット (MV), クリスタルバイオレット (CV), ブリリアントグリーン (BG) とマラカイトグリーン (MG) であり、抽出溶媒はクロロベンゼン、ベンゼンとトリエンを選んだ。Table 3 にはそれらの組合せによって得られた試薬ブランク値と見かけのモル吸光係数を示す。その結果、陽イオン染料として CV を、抽出溶媒としてクロロベンゼンを用いた場合に最も高い定量感度を得ることができた。そこで、添加するチオシアン酸イオン濃度を一定 ($5.0 \times 10^{-6} \text{M}$) にして更に詳しく実験条件の検討を行った。

Table 3. The reagent blank and apparent molar absorptivity (ϵ) for thiocyanate with selected dyes and solvents

Solvent	EV		MV		CV		BG		MG	
	RB	ϵ								
Chlorobenzene	conc	conc	0.15	8.0	0.11	10.4	0.05	8.3	0.05	5.0
Benzene	0.03	7.5	0.01	0.6	0.0	0.5	0.0	0.8	0.01	0.2
Toluene	0.01	5.2	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3

$[\text{Dye}] : 1.33 \times 10^{-4} \text{M}$ RB : Reagent blank pH : 5.0

定量条件の検討 Figure 2 には、標準操作法に従って得られた有機相の吸収スペクトルを示す。チオシアン酸イオンを含む場合及び試薬ブランクのいずれの場合も 595nm において極大吸収が見られ、チオシアン酸イオンが存在すれば CV がよく抽出されていることがわかる。よって、測定波長を 595nm に固定した。

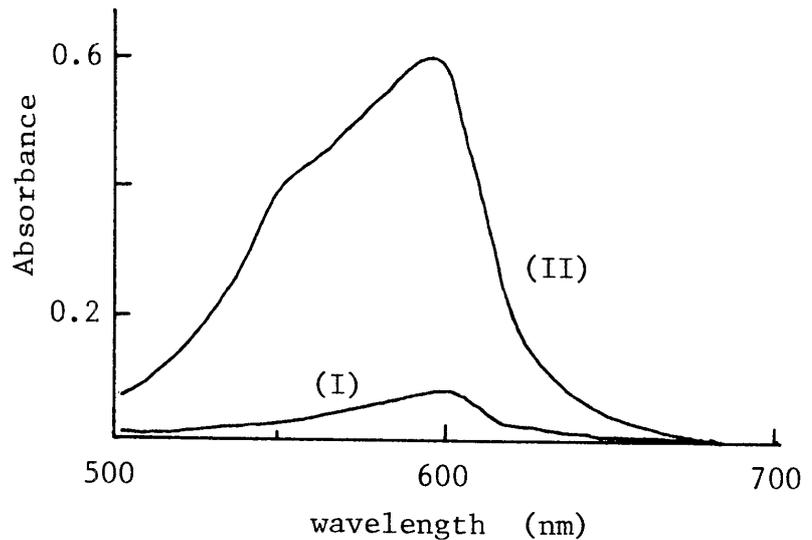


Fig. 2 Absorption spectra
(I); Reagent blank [CV]= 1.3×10^{-4} M pH=5
(II); [SCN]= 5.0×10^{-6} M Ref; Chlorobenzene

抽出時の pH や CV 濃度の影響について検討した結果、Fig. 3,4 に示すように 1.2~10 の pH 域で、 1.0×10^{-4} M 以上の CV 濃度で、また 1 分以上の振り混ぜ時間で最大かつ一定の吸光度差を得ることができた。緩衝溶液の種類については、酢酸塩緩衝溶液でも同じ定量感度を得ることができたが、高い試薬ブランク値しか得られなかった (AB=0.121)。クエン酸、酒石酸や乳酸では定量感度が低かった。従って、最適実験条件としてはリン酸塩緩衝溶液 (pH=5)、CV= 1.67×10^{-4} M 及び 5 分間の振り混ぜ時間とした。

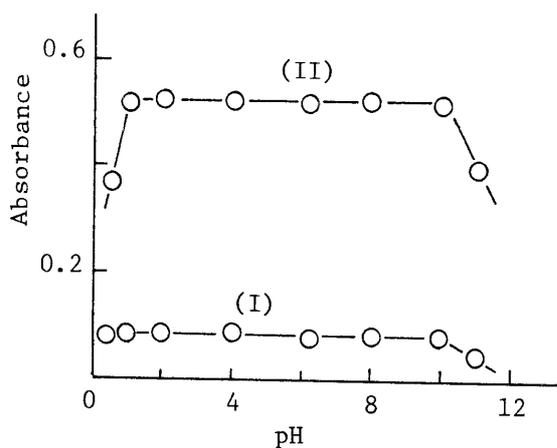


Fig. 3 Effect of pH on the extraction
(I); Reagent blank [CV]; 1.7×10^{-4} M
(II); Net absorbance [SCN]; 5.0×10^{-6} M

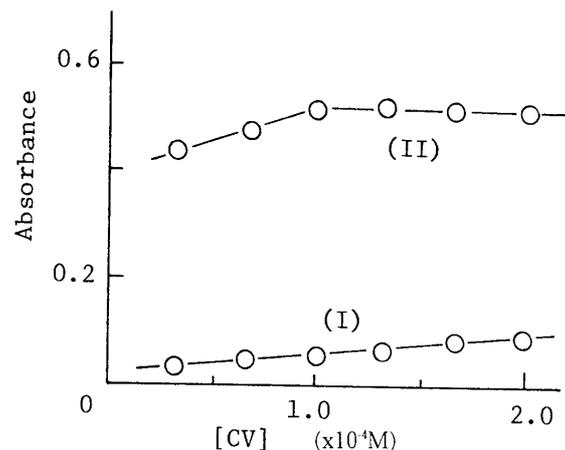


Fig. 4 Effect of CV concentration
(I); Reagent blank pH=5
(II); [SCN]= 5.0×10^{-6} M
Ref; Reagent blank

検量線 以上の検討結果から、標準操作（2・3の操作Ⅱ）を定め、チオシアン酸イオンの添加量を変えて検量線を作成した。クロロベンゼンを対照にしたときの試薬ブランクの吸光度は 0.086 で、チオシアン酸イオンが $(0.05\sim 1.04) \times 10^{-5} \text{M}$ の範囲でベールの法則が成り立ち、得られた見かけのモル吸光係数は $1.04 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

共存イオンの影響 本チオシアン酸イオン定量法における共存イオンの影響について調べたところ、鉄（Ⅲ）以外の陽イオンに関しては全く妨害を与えなかった。鉄（Ⅲ）イオンは弱酸性溶液中で沈殿を生成するために負の妨害（100倍：40%）を与えた。陰イオンの場合は、CV とイオン対を形成してクロロベンゼン中に抽出されてくるため、正の妨害を与えやすい。ヨウ素イオンや過塩素酸イオンのようにイオン半径の大きな陰イオンは 0.1倍量（モル比）で正の妨害を与えるが、イオン半径の小さな塩化物イオンでは1000倍量の共存でも正の妨害を与えなかった（Table 4 参照）。

Table 4. Effect of diverse ions (pH=5.0)

Anion	Added as	Mole ratio	Recovery(%)
Cl^-	KCl	1000	104
Br^-	KBr	100	118
I^-	KI	0.1	110
NO_3^-	NaNO_3	1	110
ClO_4^-	KClO_4	0.1	112

[Dye] : $1.67 \times 10^{-4} \text{M}$ $[\text{SCN}^-]$: $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$

文 献

- 1) 平野四蔵 等：“無機応用比色分析” 5巻, p. 88, 1976, 共立出版.
- 2) 伊藤博弥 等：化学の領域, 18, 1033 (1964).
- 3) C.J. SODERQUIST, D.G. CROSBY: *Anal. Chem.*, 50, 1435 (1978).
- 4) K. TAKAMI, H. YAMAMOTO, T. OKUMURA, A. SUGIMAE, M. NAKAMOTO: *Anal. Sci.*, 3, 165 (1987).
- 5) T. TSUDA, H. NAKANISHI, S. AOKI, J. TAKEBAYASHI: *J. Chromatogr.*, 387, 361 (1987).
- 6) 高見勝重, 奥村為男, 山崎裕康, 中本雅雄：分析化学, 37 (9), 449 (1988).
- 7) T. FERRI, E. CARDARELLI, B.M. PETRONIO: *Talanta*, 36 (4), 513 (1989).