

ポーラログラフに依る罐詰の研究 (第3報) 罐詰内容物中に溶出し来る錫の定量

小 田 久 三

Polarographic Studies on Canned Foods (3rd report)
On the Tin dissolving in the Contents of a Can

Kyuzo Oda

Measurement was performed on the amount of tin dissolving in the contents from the material of the can. When measured under 0.3V-0.8V (Anodic Potential), using the mixed liquid of 1 Mol-HCl: and 1 Mol-NH₄Cl as Supporting electrolyte, it shows Reduction wave according to the amount of tin contained.

Compared with Iodimetry, Polarographic method proved to be by far more effective, giving the same measurement and not being so complicated as the former.

1 緒 言

罐詰食品中の錫の定量に付ては、James Dick and L.I.Pugsly (註1)、T.N.Morris (註2)、藤巻、小田切 (註3)、諸氏等多数の報告があるが、当方に於ては此を Polarograph 法にて測定を行い、非常に良好なる結果を得たので、衛生検査指針罐詰食品衛生検査法に示されて居る方法も一部対称試験として施行したが、沃度滴定法に比べ Polarograph 法は其操作が頗る迅速且正確であるので此度は主として U.S.A. 製 Pineapple juice 罐詰の溶出錫量を測定したが、Polarograph 法に於ては、沃度滴定法の場合には不可欠の試料の分解操作を全く行はなくても何ら障害なく正確なる測定結果を得られた。

なお Polarograph 法による錫の定量に付ては W.E.Alsopp, V.R.Damerell (註4)、J.J. Lingame (註5)、Vilmos Cielezsky and Karoly Lindner (註6)、諸氏等多数の人々により研究が行はれて居り、JIS に於ても亜鉛地金金属分析法に於て其不純物としての錫の定量法 (註7) が集録されて居る。

2 実 験 の 部

A 電気精練錫を濃塩酸に溶解して、此を容量稀釈法にて一定の含有錫溶液を調製し此に Supporting electrolyte として 1 M-HCl : 1M-NH₄Cl を注加して錫の一定 p.p.m. 数の溶液を調製して Polarograph 分析を行った結果を Table 1 に示した。なお此測定は全て室温にて行った。

Table I

Concentration (p.p.m.)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Anodic potential (volt) v.s.S.C.E.	-0.01	-0.01	-0.03	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03	-0.02	-0.01
Half-wave potential (volt) " "	-0.49	-0.48	-0.51	-0.51	-0.50	-0.51	-0.51	-0.50	-0.50
Wave-height (mm)	32	60	87	104	41	50	78	83	111
Galv. sense. (1.20×10^{-9}) Amp.	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$

即ち、錫の 1M-HCl:1M-NH₄Cl 溶液中に於ける Reduction wave は -0.5V 附近に測定し得られる美しい波を生じるので其 1 例として錫含有量 50p.p.m. の試料についての Polarogram を Fig 1 にて示す。

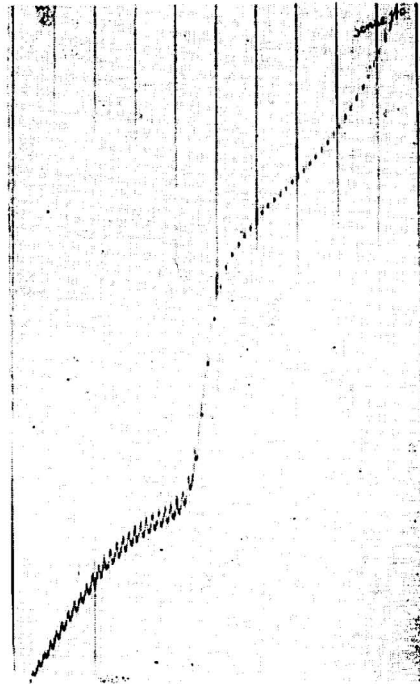
Fig 1



Sample	Sn ⁺⁺ 50p.p.m.
Supporting electrolyte	1M-HCl : 1M-NH ₄ Cl
Galv. sense.	$\frac{1}{20}$
Anodic potential (v.s.S.C.E)	-0.03V
Half-wave potential (")	-0.50V
Wave-height	41mm
加電圧範囲	-0.3V~0.8V間

B 次に Pineapple juice 一定量をホールビベットにて取り、此に2M-HCl : 2M-NH₄Cl を等量注加し充分混和後遠心分離器を用いて液相を分離後電解瓶に分取して水素ガスを導通後直ちに Polarograph 分析を行った結果を Fig 2 にて示す。

Fig 2

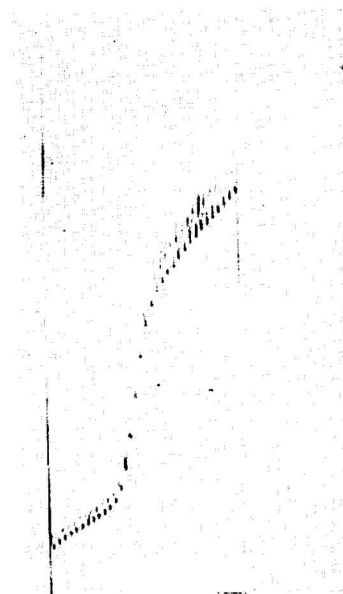


Sample	Pineapple juice 2 倍稀釈液
Supporting electrolyte	1M HCl : 1M-NH ₄ Cl
Galv. sense.	1/10
Anodic potential (v.s.S.C.E.)	-0.05V
Half-wave potential (//)	-0.53V
Wave-height	63.2mm
加電圧範囲	0V~-1.0V間

即ち概 Pineapple juice 中の錫の量は Table 1 より逆算し $21.5 \times 2 = 43$ (p.p.m.) と算出された。

C Pineapple juice 一定量を分取し実験Bと同一操作の後 Polarograph分析を行った結果を Fig 3 に示す。(即ち操作を同じくし罐詰試料を異にする)

Fig 3

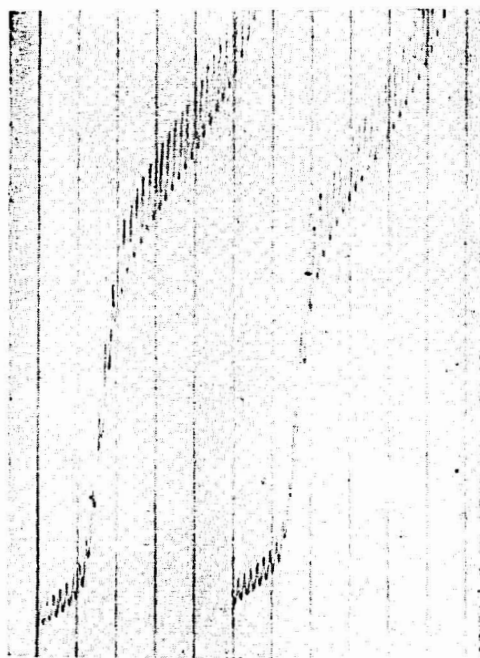


Sample	Pineapple juice 2倍稀釈液
Supporting electrolyte	1M-HCl : 1M-NH ₄ Cl
Galv. sense.	1/10
Anodic potential (v.s.S.C.E.)	-0.03V
Half-wave potential (// //)	-0.56V
Wave-height	58mm
加電圧範囲	-0.3V~0.8V間

即ち此 Pineapple juice 罐詰中の溶出錫量は Tafle 1 より逆算し $20 \times 2 = 40$ (p.p.m.) と算出された。

D 実験Cにて測定せる Pineapple juice に Sn⁺⁺ を添加して Polarogram を撮りたるに、Fig 3 の見掛上 -0.50 附近に生じて居る Reduction wave は 明かに増大して居るので次に示す Fig 4 の見掛上 -0.5V 附近に表はれて居る Reduction wave は Sn⁺⁺ の wave であり此事と沃度滴定法(後記)の結果の数値とを共に考察するに Pineapple juice 罐詰中に溶存する錫は全てが Sn⁺⁺ の型で存在して居る。

Fig 4

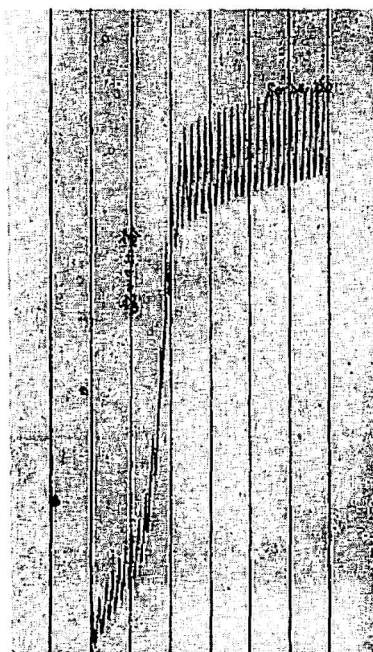


Sample	Fig 3 と同試料+Sn ⁺⁺
Supporting electrolyte	1M-HCl : 1M-NH ₄ Cl
Galv.sense.	1/10
Anodic potential (vs.S.C.E)	-0.04V
Half-wave potential (// //)	-0.51V
Wave-heght	83.8mm
加電圧範囲	-0.3V~-0.9V間再度撮影

即ち Fig 3 に示した Wave-height 58mm が Sn^{++} を添加した事により同じ Half-wave potential にて 83.8mm と増大して居る。

E 新しく Pineapple juice 罐詰を開罐し其一部を実験 B と同一方法にて測定せるに溶出錫量 32p.p.m. であった試料 100cc を分解瓶に取り、濃縮後湿導的に加熱分解を行いたる後濃塩酸を以て溶解して此をメスフラスコ中に流し込み再び 100cc となし其 20cc を正確に取り蒸発乾固後 1M-HCl : 1M- NH_4Cl 10cc を加えて漸時放置後、其上澄液濾液に水素ガスを通じて後、直ちに Polarograph 分析を行った結果を Fig 5 に示す。

Fig 5



Sample Pineapple juice を湿導的に加熱分解後、所定の調製液に溶解す。即ち試料の 2 倍濃液

Supporting electrolyte 1M-HCl : 1M- NH_4Cl

Galv. sense. $\frac{1}{20}$

Anodic potential (v.s.S.C.E.) -0.02V

Half-wave potential (// //) -0.50V

Wave-height 90.6mm

加電圧範囲 -0.3V ~ 0.9V 間

即ち Table 1 より逆算し、 $62 \div 2 = 31$ (p.p.m.) なる測定値となり Pineapple juice を分解操作を行はずに直接 Polarograph 分析を行って得た測定数値 32p.p.m. と殆ど同一数値であり湿導的に分解操作を行った場合に僅か (此場合 1p.p.m.) ながらも小なる測定数値となつて居るのは複雑なる操作に原因して居ると考える。

F 実験 D 及び実験 E にて測定を行った同一罐 Pineapple juice を衛生検査指針の容量法による錫

の定量を忠実に施行せるに31.7p.p.m.なる数値を得た。(但沈澱の濾過分離の操作に於て濾紙の使用が結果に於て好ましくなかつたので3 Gの glass filter を使用した)

3 実験結果

当期に於て罐詰食品(果実)中の溶出錫量を測定せる数値(p.p.m.)をTable 2に示す。

Table 2

試料	p.p.m. 数
○A. Pineapple juice (Polarograph 直接測定法)	32
同一試料 (壊機後 Polarograph 法)	31
同一試料 沃度滴定法	32
○B. Pineapple juice (Polarograph 直接測定法)	43
○C. Pineapple juice (同上次下同)	42
○D. Pineapple juice (")	40
○E. Pineapple juice (")	28
○夏 み か ん (")	58
○夏 み か ん 汁 (")	44
○ Figs in Heavy Syrup ((膨張罐))	92
○冬 み か ん 白 罐	34
○冬 み か ん ラ ッ カ ー 罐	7
○冬 み か ん 白 罐	45

4 要 約

- I 錫溶液を 1M-HCl: 1M-NH₄Cl を Supporting electrolyte として-0.3V~-0.8V 間のPolarogram を撮ると錫は見掛上 -0.5V附近に其含有量に応じて測定し得る美しい Reduction wave を生ずる。
- II 此Reduction wave を測定する事により罐詰食品(今回は果実のみ)中溶解し来った錫を測定せるに試料を壊機処理を行はなくても何ら Polarograph 分析を行うに当り支障を来さず従来の沃度滴定法と同一数値を得た。即ち沃度滴定法に於ては試料の壊機処理は缺くことの出来ない工程であるが、Polarograph 法に於ては直接試料汁より溶出錫を測定し得る。
- III 本試験に於ては溶出錫は食品中に Sn⁺⁺ となって存在して居る事が明かとなった。即ち試料を壊機後アルミニウムにて還元して沃度滴定法にて測定せる数値と Polarograph 法にて直接測定せる数値が同一であり、又 Polarograph 法にてSn⁺⁺ を添加する事により直ちに見掛上 -0.5V 附近の Reduction wave が増大して居る。

以 上

参 考 文 献

- 註 1 Can.J. Research 28F 199-201 (1950)
- 註 2 罐詰 29 67-70
- 註 3 衛生検査指針 III 100 (1950)

- 註 4 Annal. Chem., 21, 677 (1949)
註 5 J. Am. Chem. Soc., 67, 919 (1945)
註 6 Magyar Kem. Folyoirat 57
註 7 JIS-H 1112 (1952)