

クロム処理鋼板製空缶使用の缶詰中のクロムの ジフェニルカルバジドによる定量

岩本喜伴 飯貝忠子

Quantitative Analysis of Chromium Ions Dissolved in Canned Foods from
Chromium Treated Steel Plate Cans by the Diphenylcarbazide Method.

Yoshitomo Iwamoto and Tadako Iigai

Chromium ions dissolved in canned products from chromium treated steel plate cans were quantitatively analyzed by the method of diphenylcarbazide.

Sample was ignited to about 500°C, after drying under infrared Lamp, until complete ash was obtained.

The ash was dissolved in mixture of 1 part of nitric acid, 3 parts of phosphoric acid, 4 parts of sulfuric acid and 22 parts of water.

The method gave a good result with reasonable accuracy and quickness, when chromium ions were oxidized by potassium permanganate.

A large amount of iron ions existing in the sample caused positive errors in the results, when more than 5 minutes elapsed after colorations.

Removing of iron ions from sample solution before testing with 5 ml of 5 % cupferron solution, made the color stable for about 10 minutes.

1. 緒 言

世界各国で“Tinless Can”なる思想のもとに、錫をつかわない表面処理材料の研究が進められてきた。近年、冷間圧延した薄板にクロム処理を行なった化学処理鋼板（塗装を前提とした表面処理鋼板）が注目をあびるようになった。

佐藤¹⁾は、クロム許容量に関する諸規則および種々の文献をまとめ、クロム処理鋼板が衛生的な食缶材料であるとのべている。また、小松²⁾は理論的、実証的根拠から、クロム処理鋼板を食缶材料に使用しても衛生学上安全であることを立証している。

ブリキ缶には150年の歴史があり、ブリキ缶からの溶出錫イオンが生体に及ぼす影響について種々検討されているが³⁾、クロムについても十分な知見が必要となって来る。

本研究は、クロム処理鋼板がブリキに変わり得る食品の包装器材としての利用を目的として、内容物の保存性も含めた耐腐食性試験、食品衛生学上の問題等についての試験研究の一環として、溶出して来るかも知れない微量クロムの分析法を検討した。

ジフェニルカルバジド法によるクロムの比色分析法は、既に確立されており、極めて鋭敏な感度

を有している。しかし、ジフェニルカルバジドは、Cr(VI)と特異的に反応し呈色するのでCr(III)→Cr(VI)に酸化する必要がある。缶詰食品中の総クロムをCr(VI)に酸化する条件を、過硫酸塩と銀による方法⁴⁾⁵⁾、過マンガン酸カリによる方法⁶⁾、過塩素酸による方法⁷⁾、ハイポブロマイトによる方法⁸⁾⁹⁾について検討した結果、灰化試料を混酸(硝酸1部：磷酸3部：硫酸4部：水22部)に溶解し、5%クペロン溶液で大部分の鉄を除去してから過マンガン酸カリでCr(III)→Cr(VI)に酸化、比色定量する方法が、多量分析のための分析精度および簡易迅速性をも満足せしめる結果を与えることがわかったのでここにそれを報告することとする。

この方法は、日本缶詰協会、富士製鉄、北海製罐、東洋製罐で検討され、改良が加えられ、日本缶詰協会より化学処理鋼板缶詰中のクロム分析法として利用されていることを附記しておく。

2. 試薬および装置

試薬はすべて特級もしくはそれに準じたものを使用した。

2. 1. クロム(VI)標準溶液

再結晶した重クロム酸カリ($K_2Cr_2O_7$)を蒸留水に溶かし、1γ/mlのCr(VI)溶液を調製し、これを原液とした。

2. 2. クロム(III)標準溶液

再結晶、精製したクロム明バン($KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)を蒸留水に溶かし、1γ/mlのCr(III)溶液を調製し、これを原液とした。

2. 3. 混酸溶液

硝酸1部：磷酸3部：硫酸4部：水22部

2. 4. 5%クペロン溶液

クペロン5gを蒸留水100mlにとかした。本溶液は使用のつど調製した。

2. 5. 0.5%過マンガン酸カリ溶液

過マンガン酸カリ0.5gを蒸留水100mlにとかした。

2. 6. 5%尿素溶液

尿素5gを蒸留水100mlにとかした。

2. 7. 2%亜硝酸ソーダ溶液

亜硝酸ソーダ2gを蒸留水100mlにとかした。本溶液は使用のつど調製した。

2. 8. ジフェニルカルバジド溶液

ジフェニルカルバジド0.2gをアセトン100mlにとかした。本溶液は使用のつど調製した。

以上は過マンガン酸カリ酸化法についての試薬のみ列記した。他の方法については原報を参照されたい。

2. 9. 装 置

吸光度の測定には、日立製、EPU-2A型分光光電光度計を使用し、1cmのガラス製セルを用いた。

3. 実験 I

ジフェニルカルバジドとCr(VI)は、0.2N程度の硫酸⁴⁾酸性で特異的な呈色反応を示し、Fig. 1に示す如く540m μ に極大吸収を示す。

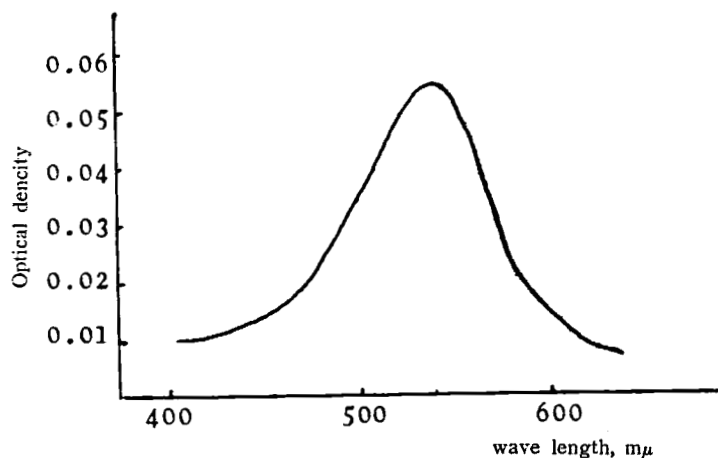


Fig. 1 Absorbance curve of diphenylcarbazide-Cr (VI) compound.

3. 1. 検量線の作成

Sandell¹⁰⁾は0.1 γ /mlのCr(VI)まではBeerの法則に従うと述べている。

クロム(VI)標準溶液を適当に稀釈して0.2N硫酸酸性溶液となし、ジフェニルカルバジド溶液で発色し、試薬ブランクを対照にして吸光度を求め、検量線をFig. 2の如く作成した。

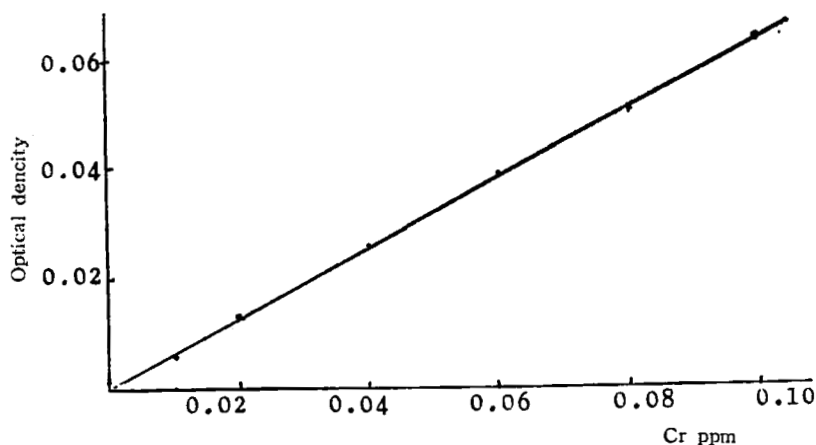


Fig. 2 Determination of diphenylcarbazide-Cr (VI) (540m μ)

この結果、Beerの法則に従うことがわかる。検量限界は0.005 γ /mlであった。

3. 2. クロムの酸化

ジフェニルカルバジド法で呈色するのは、Cr(VI)でCr(III)は呈色しない。総クロムを定量するには適当な酸化剤でCr(VI)に酸化しておかねばならない。しかも発色前にCr(VI)を還元すること

なしに過剰の酸化剤を破壊、除去しておかねばならない。酸化剤には酸性溶液で過硫酸塩^{4) 5)}、過マンガン酸カリ⁶⁾、過塩素酸⁷⁾ が用いられている。アルカリ性溶液ではハイプロマイト^{8) 9)} が用いられている。

以上の酸化操作のうち、過塩素酸による酸化法は負の誤差が大きく、再現性にも乏しかったので省略する。また、ハイプロマイト法のうち、専売公社で行なっている方法は、操作が煩雑で簡易、迅速分析法としての目的からはずれるので省略する。

3.3. 総クロムの定量

3.3.1. 過硫酸による酸化法

灰化試料に混酸 10ml を加え、加熱し灰分を出来るだけ溶解させる。これを 100ml メスフラスコに移し、標線まで水で満たし検液とする。この中から 50ml を 200ml 容の高精度ビーカーに取り、ゆるやかに煮沸しながら、5%硝酸銀溶液を塩化銀の沈澱が生成しなくなるまで、やや過剰に加え、熱時濾過、熱水で沈澱を充分洗滌し、濾液を合し過硫酸アンモン 1g 加え、約 20 分間煮沸してクロムを酸化し、同時に過剰の過硫酸アンモンを分解する。これを 100ml のメスフラスコにこし込み（もし過マンガン酸の呈色が生じていたら、5%尿素溶液 5ml を加え、その呈色を消失させる）ジフェニルカルバジド溶液 2ml を加え、試薬ブランクを対照として 540m μ における吸光度を測定し検量線からクロム量を算出する。

3.3.2. 過マンガン酸カリによる酸化法

3.3.1. 法における検液 50ml に 0.5% 過マンガン酸カリ溶液 5ml を加え、加熱して約 1/2 量に濃縮する。冷却後 100ml のメスフラスコにこし込み、充分洗滌後 5%尿素溶液 5ml を加え、振り混ぜながら 2%亜硝酸ソーダ溶液を滴下して過マンガン酸の呈色を消失させる。発色、測定は 3.3.1. の方法に準ずる。

3.3.3. ハイプロマイト、アルカリ性酸化法

灰化試料に硝酸 (1:1) 5ml を加え溶解後湯浴上で蒸発乾固する。これに水 20ml を加え、ハイプロマイト溶液 (N-NaOH 100ml に飽和ブロム水 6ml を加えたもの) 5ml を加え、30分 ~ 45分間煮沸、冷却後 6N 硫酸 4ml を加える。100ml のメスフラスコにこし込み沈澱を充分洗滌し、1.2% フェノール溶液 5ml を加え臭素の呈色を消去せしむ、発色、測定は 3.3.1. の方法に準ずる。

3.4. 各酸化法によるクロム添加、回収実験結果と考察

上記 3 種の酸化方法について灰分の少ないオレンジジュース、灰分の多いサンマトマト漬缶詰を使用し Cr(III) を添加して、その回収試験を行なった。

3.4.1. クロム標準液の回収試験

添加クロム(III)としてはクロム明バンを用い、各濃度の標準液について回収試験を行なった。その結果、Table 1 に示すような成績が得られた。

この結果より過マンガン酸カリ酸化法の回収率が最も良いことがわかる。

Table 1 Results of recovery test of standard solution of chromium ion.

Oxidation method	Cr added amounts and recovery					
	0.05 ppm	recovery %	0.10 ppm	recovery %	0.50 ppm	recovery %
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +Ag	0.043	84.0	0.089	89.0	0.410	82.0
KMnO_4	0.050	100.0	0.095	95.0	0.510	102.0
Hypobromite	0.054	108.0	0.086	86.0	0.438	97.6

3.4.2. オレンジジュースを用いたクロム回収試験

オレンジジュースにクロム標準液を添加し、灰化後クロム量を測定した結果を Table 2 に示す。なおこのジュース中には錫 360.4ppm, 鉄 4.3ppm を含んでいた。

Table 2 Results of recovery test of chromium ion in orange juice

Oxidation method	control ppm	Cr added amounts and recovery					
		0.05 ppm	recovery %	0.10 ppm	recovery %	0.50 ppm	recovery %
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +Ag	0.03	0.06	60.0	0.10	70.0	0.33	60.0
KMnO_4	0.02	0.08	120.0	0.12	100.0	0.45	86.0
Hypobromite	0.03	0.07	80.0	0.17	40.0	0.41	76.0

この結果より過マンガン酸カリ酸化法は、他の酸化法よりも回収率は若干良好である。また、分析操作の迅速性からしても、他の酸化法よりすぐれている。

このオレンジジュースには錫が著るしく多量に存在するため、メタ錫酸の白濁を生じ、濾過に可成り時間を要する。また、メタ錫酸にクロムが吸着されるかも知れないので、錫を臭化水素酸で揮散除去した試料についても同様な回収試験を行なった。しかし、回収率は良い結果を示さなかった。

3.4.3. サンマトマト漬を用いたクロム回収試験

この試料には鉄が多量に存在し、灰分の多い試料であった。オレンジジュースの場合と同様にクロム標準液を添加し、灰化後クロム量を測定した。Table 3 にその結果を示す。なおこの試料には鉄 160.1ppm, 錫 4.9ppm 含んでいた。

Table 3 Results of recovery test of chromium ion in tomato-skipper

Oxidation methods	Control ppm	Cr added amounts and recovery					
		0.05 ppm	recovery %	0.10 ppm	recovery %	0.50 ppm	recovery %
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +Ag	0.08	0.14	120.0	0.20	120.0	0.46	76.0
KMnO_4	0.08	0.13	100.0	0.18	100.0	0.49	82.0
Hypobromite	0.04	0.09	100.0	0.12	80.0	0.33	58.0

この結果より過マンガン酸カリ酸化法が、他の酸化法よりも良好な回収率を示し、分析操作の迅速性からも充分満足すべき方法である。

ハイポブロマイト法は、可成り低い回収率を示したが、この原因として 160ppm という多量の鉄

を含有する試料では、酸性条件でなければ酸化が行なわれ難いものと考えられる。

試料中に多量の鉄が存在すると、発色後5分から10分後に相当色調が変化(黄変)することを認めた。

4. 実験 II

3.4.3.で多量の鉄を含む試料では、発色後時間とともに正の誤差を生ずることを認めたので、クペロン試薬で脱鉄し、色調の安定化を図かった。

4.1. 5%クペロン使用量の検討

試料(50g)中に鉄 300 ppm (15mg), 150ppm (7.5mg), 60ppm (3mg), 6ppm (0.3mg) を含むように調整し、5%クペロンを加え、脱鉄後の残存鉄量を O-フェナンスロリン法で測定した。Table 4 にその結果を示す。

Table 4 The effect of 5% cupferron on the removing of iron.

Fe ppm	5%cupferron used ml	remains Fe ppm
300	2.0	98.6
150	2.0	5.3
60	2.0	1.4
30	2.0	1.3
6	2.0	1.3
300	8.0	1.5
150	4.0	1.5
60	4.0	1.3
30	4.0	1.1
6	4.0	1.4

この結果より5%クペロンで鉄を除去しても1~2ppm程度残存することが解る。また、150 ppm(試料50g)以上の鉄量ならば4ml以上のクペロン溶液を必要とする。

4.2. 脱鉄併用のクロム分析法

灰化試料を10mlの混酸に溶解後、水10ml添加、5%クペロン5mlを加えよく攪拌、100mlのメスフラスコ中にこし込み、沈澱を熱湯で充分洗滌し、冷後標線まで水を満たす。この中より50ml分取し、3.3.2.の方法に準じて酸化、発色、測定を行なった。

4.3. 脱鉄併用の過マンガン酸カリ酸化法によるクロム回収試験結果

添加するクロム(III)標準液について回収試験を行なった結果はTable 5に示した如く100%近い回収率を得た。

Table 5 Results of recovery test of standard solution of chromium ion.

Cr added amounts and recovery					
0.05 ppm	recovery %	0.10 ppm	recovery %	0.50 ppm	recovery %
0.049	98.0	0.101	101.0	0.512	102.4

Table 6には鉄220ppmを含むサンマトマツ漬にクロム(III)標準液を添加し、その回収試験の結果を示した。また、同じ試料を5%クペロン5mlで脱鉄処理し、クロムの回収試験の結果をTable 7に示す。

Table 6, 7の結果より90%以上の回収率を得た。3.3.2.の過マンガン酸カリで酸化処理を行なう前に、5%クペロンで脱鉄処理を行なっても簡易・迅速分析法として満足出来る。

Table 6 Results of recovery test of chromium ion in tomato-skipper.

control ppm	Cr added amounts and recovery					
	0.05 ppm	recovery %	0.10 ppm	recovery %	0.50 ppm	recovery %
0.074	0.127	106.0	0.167	93.0	0.532	91.6

Table 7 Results of recovery test of chromium ion in tomato-pkipper, when excess iron ion was removed.

control ppm	Cr added amounts and recovery					
	0.05 ppm	recovery %	0.10 ppm	recovery %	0.50 ppm	recovery %
0.058	0.108	90.0	0.152	94.0	0.528	94.0

4. 4. 呈色後色調の安定性について

クロム量が 0.05~0.50ppm なる標準液では、発色後30分経過しても、ほとんど変化なく安定であった。しかし、鉄 200ppm を含むサンマトマト漬について、脱鉄処理をしないものと、5%クベロン 5ml で脱鉄処理後酸化し、発色後 540m μ における色調の安定度を調べた。その結果は Table 8, 9 のとおりである。

Table 8 Change of optical density after coloration. (iron was not removed).

min. \ Cr. ppm	3	5	10	15	20	60
0.00	0.0114	0.0119	0.0141	0.0150	0.0155	0.0214
0.05	0.0214	0.0214	0.0241	0.0246	0.0250	0.0296
0.10	0.0264	0.0264	0.0292	0.0301	0.0301	0.0357
0.50	0.0835	0.0835	0.0851	0.0862	0.0862	0.0894

発色後、3~5分間はほとんど変化は認められない。

Table 9 Change of optical density after coloration (iron was removed by cupferron).

min. \ Cr.ppm	3	5	10	30	60
0.00	0.0088	0.0088	0.0101	0.0146	0.0173
0.05	0.0168	0.0168	0.0168	0.0209	0.0227
0.10	0.0255	0.0250	0.0250	0.0255	0.0260
0.50	0.0851	0.0856	0.0856	0.0862	0.0856

以上の結果より、脱鉄処理を行なったものは、脱鉄処理を行なわないものより呈色の変化は少なく、10分間は安定している。クベロンで大部分の鉄は除去できるが、Table 4 に示す如く、1~2 ppmの鉄が、発色後10分間以上経過すると、高濃度のクロム量よりも、低濃度のクロム量の測定に正の誤差を生ぜしめる可能性がある。

5. 分析操作

缶詰内容物全量をミキサーで混砕した試料 50g をルツボに秤取し、赤外線灯を照射して有機成分

を炭化する。これを500°Cで完全に灰化し（灰化不十分な時は、1:1硝酸約5mlで処理し、灰化を完全に行なう）分析試料とする。

灰化試料に混酸10mlを加え加熱し、灰分を溶解後水約10mlを加える。5%クベロン5mlを加え、攪拌後100mlのメスフラスコ中にかし込み、沈澱を熱湯で充分洗滌し冷却する。標線まで水を満たし、この中より50ml分取し、200ml容の大型ビーカーに移し、0.5%過マンガン酸カリ溶液5mlを加え煮沸する。過マンガン酸カリの赤紫色が消えるときは、消えなくなるまで1mlずつ加える。溶液の約半量まで煮沸し濃縮する。冷却後100mlのメスフラスコにかし込み、5%尿素溶液5mlを加え振り混ぜながら2%亜硝酸ソーダ溶液を滴下して過マンガン酸の色を消失させる。

0.2%ジフェニルカルバジド溶液2mlを加え標線まで水を加え発色する。試薬ブランクを対照として速やかに540m μ で測定し、検量線からクロム量を求める。

6. 総 括

缶詰食品のクロム分析法において、クロム酸化法、比色時の色調の安定のため、脱鉄法を検討し次のような結果が得られた。

- (1) 試料灰分は混酸（硝酸1部：磷酸3部：硫酸4部：水22部）に溶解する。
- (2) クロム酸化には、過マンガン酸カリ法を採用する。
- (3) 脱鉄処理を行わない時は、発色時3～5分以内に比色を完了すべきである。併し、
- (4) クベロンで脱鉄処理を行なうと、鉄が200～300ppm含まれていても発色後10分間は比較的安定で誤差の導入は少ない。
- (5) クベロンで脱鉄処理を行なっても、分析の精度、簡易迅速性にはあまり影響がない。終りに本研究のうち、各種酸化法の比較試験は東洋製罐・東洋鋼鋳総合研究所小松克彰氏、東洋製罐清水工場研究分室、上野重行氏との共同研究であったことを明記する。また、種々御指導、御援助下さった東洋製罐本社研究部の諸氏および当研究所員の諸氏に深謝申し上げます。

文 献

- (1) 佐藤秀之：富士製鉄技報，11(3)42(1962)
- (2) 小松克彰：昭和38年度，日本缶詰協会，研究発表会にて発表。
- (3) 志賀岩雄：食品衛生学雑誌，3(3)244(1962)
- (4) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals." P 396 (1959)
- (5) 森本，乾：東洋鋼鋳，下松工場研究所報告，5(1961)
- (6) JIS：G1227鋼および鋳鉄のクロム分析方法(1958)
- (7) 日本水道協会：“飲料水の判定標準とその試験方法” P. 6, 129(1955)
- (8) A. P. H. A., A. W. A. "Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes." Tenth Edition 85 (1955)
- (9) 日本専売公社：“塩試験方法” P. 48 (1961)
- (10) E. B. Sandell, "Colorimetric Metal Analysis." 3rd Edition.