

サンセットエローのポーラログラフィー

伊 達 善 夫[※]・山 本 春 海^{※※}

Yoshio DATE and Harumi YAMAMOTO

Polarography of Sunset Yellow

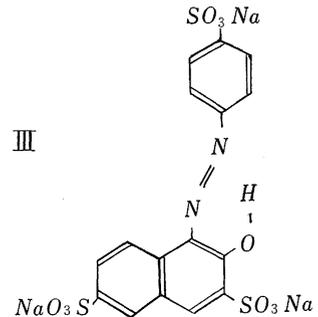
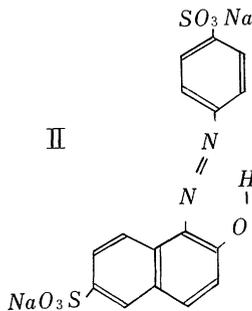
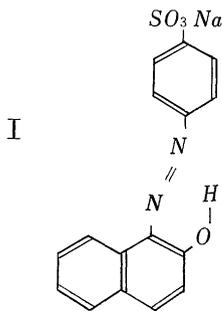
1. 緒 言

サンセットエロー、アマランスおよびニューコクシン等のオキシアゾ色素は、近来非常に規制がきびしくなった我が国の食品工業に於て、現在なお使用を許可されている比較的無害な物質であり、その色彩は美しくかつ鮮明である。しかし食品添加剤としては、色以外に被酸化性、被還元性、あるいは耐酸性、耐アルカリ性等の化学的諸性質もまた種々の使用条件と関連して重要な意味をもっている。

一般にこれらオキシアゾ化合物の還元性を定量する手段としてポーラログラフ法を用いることが出来るが、これはさらに電解を支配する諸条件の影響や反応機構等の基礎化学的な検討にも用いられ、すでにいくつかの研究が行なわれている。たとえば Hoang⁽¹⁾ はオレンジⅡ(I)のポーラログラムを pH1.92~12.32 の範囲の緩衝液中で求め、一分子当りの還元に関与する電子数 (n) は2であったと報告している。また Gilbert⁽²⁾ らは微量液電解槽中で水銀滴下極を用いる連続還元を行ない、pH 9の緩衝液中でサンセットエロー (SY, II) について $n=$

よって $E_{1/2}$ は変化するが限界電流は一定で n 値は4であったとのべている。これらの研究内容は必ずしも完全に一致してはいない。そして仮に電極過程が4電子還元に相当するとしても、電子移行の過程あるいはその可逆性等についてはほとんどふれられていないし、またこれらの色素の変色域の両側における構造と電極過程との関連等についてもほとんどのべられていない。

われわれはサンセットエローについて、そのポーラログラムにおける電極過程、可逆性および電極過程と変色との関係等について究明しようと試みたが、とくにこれらポーラログラムの諸性質に対し最も影響すると考えられる緩衝液の pH、その構成成分、その濃度および溶液のイオン強度について検討を行なった。通常の直流ポーラログラフ法のみをもってしてはなおこのものの電極過程の詳細について解明することは困難であるが、この報告では上記諸条件の影響を中心にえられた知見についてふれることとする。またポーラログラム極大の抑制剤として添加したゼラチンその他の界面活性物質が高アルカリ性下における SY のポーラログラムに対し顕著な影響



4を得、McKeown⁽³⁾ はアマランス (III) のポーラログラフ的挙動を pH2~10の範囲について研究し、pHに

を与えることを見出したが、その詳細は次報で紹介する。

2. 実 験

2. 1 試料

※ 農芸化学工学研究室
※※ 島根県衛生研究所

緩衝溶液：用いた緩衝溶液は McIlvaine 緩衝液、Kolthoff 緩衝液および Sørensen 緩衝液である。これらの調製に用いたクエン酸、およびリン酸水素二ナトリウムは鹿印1級品をそれぞれ3回再結晶し、ポーラログラムによって純度を確かめた。また塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム、および硼砂は鹿印特級品を、スルファニル酸および1-アミノ-2-ナフトール-6-スルホン酸は井筒印特級品をそれぞれそのまま使用した。

色素および極大抑制剤：SYは東京化成工業株式会社製の1級品をつぎの方法⁽⁴⁾によって精製使用した。すなわち、これを少量の熱水にできるだけ多く溶解させ、酢酸ナトリウムを加えて沈澱させる。同様の操作を数回くり返した後沸とうエタノールで処理して酢酸ナトリウムを溶解除去した。

オレンジIIはメルク社の特級品をそのまま使用した。

ゼラチンは良質の市販品を小片にくだき、これを時々水を新しく取り替えながら数日間蒸留水中に浸漬した後4~5回蒸留水で洗浄することにより可溶性塩類その他の不純物を除去し、つぎにこれを熱水にとかして滷過し、滷液を90%エタノール中にエタノールをかきまぜながら徐々に注加した。沈澱してくるゼラチンを集め、ふたたび熱水にとかしエタノールで沈澱させる。同様の操作を2~3回行なった後、はじめ純エタノールで、つぎにエーテルで洗い、硫酸を入れた減圧デシケター中で乾燥させた。

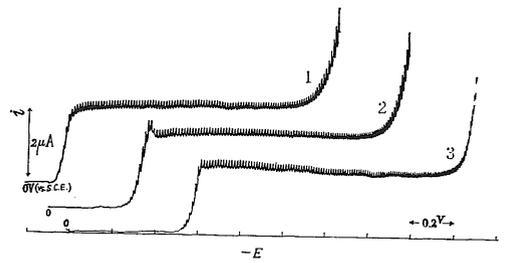
2. 2 装置および測定法

ポーラログラムの測定には柳本製作所製ペン記録式ポーラログラフPA-101型およびCP-20型を、また定電位電解装置としては同社製VE-3型を用い、溶液の温度は、原則として $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ にたもった。ポーラログラフ電解セルとしては飽和甘こう電極を対極とするH型セルを使用した。水銀滴下極はその毛細管係数 $(m^{2/3}t^{1/6})$ が水銀圧 $h_{\text{corr}}=58\text{cm}$ のとき 1mol/l 塩化カリウム溶液中、開回路でそれぞれ1.070および1.365の値を示す2種を用いた。緩衝溶液のpHは堀場製作所製M型ガラス電極pHメーターで測定し、高アルカリ性溶液の場合には特に同社製広温用ガラス電極No.1127を使用することにより塩誤差を最小限にとどめた。その他のポーラログラム操作は常法に準拠した。また紫外線吸収スペクトルの測定にはEPS-2U型日立分光光度計を用いた。

3. 実験結果

3. 1 ポーラログラムの一般的特性

酸性、中性および弱アルカリ性におけるSYのポーラ



	pH	μ
1	3.36	0.31
2	6.45	0.54
3	9.50	0.31

SYの濃度 $=0.46 \times 10^{-3}\text{mol/l}$
ゼラチン濃度 $=0.01\%$
図1 SYのポーラログラム

ログラムを図1に示した。SYの変色域はおよそpH10~12 ($pK=11.4$)であるが、pH10程度以下の黄色帯領域ではすべて図1に示されたものと同様、典型的な還元波が得られた。その極大は顕著であるが0.01~0.015%のゼラチンを添加することによってほとんど完全に抑制された。

pH7.76においてSYの濃度を種々に変えると、表1に示されるようにおよそ $(0.05 \sim 1.0) \times 10^{-3}\text{mol/l}$ の濃度範囲で波高はSYの濃度に比例し拡散律速であるが、 $E_{1/2}$ は濃度の増大と共に漸次陰電位側に移行する。

表1 SYのポーラログラム特性に対する濃度の影響
pH=7.76, $\mu=0.43$, ゼラチン濃度 $=0.01\%$

濃度 ($\times 10^{-3}\text{mol/l}$)	$-E_{1/2}$ (vs. SCE)	i_d (μA)
0.06	0.48 _s	0.30
0.11	0.50 _s	0.59
0.23	0.52 _o	1.12
0.46	0.54 _o	2.10
0.92	0.57 _o	4.14

この場合、高濃度のSYはゼラチンを0.01%添加してもなお極大電流が消失せず、そのため求めた $E_{1/2}$ は幾分実際よりも陽側にあると思われるが、その点を考慮に入れると濃度と $E_{1/2}$ との関係に対する前述の傾向は一層はっきりする。

3. 2 緩衝液のpHおよび濃度への影響

つぎに緩衝液の種々の条件、すなわち、a)同一種類の緩衝液でpHが異なる場合、b) pHが同一で緩衝液の種類が異なる場合、c) pHも緩衝液の種類も同一で、ただ後者の成分濃度のみが異なる場合、およびd) pH

も緩衝液の種類も成分濃度も同一で、KClの添加によりイオン強度のみが異なる場合等において求めたSYのポーラログラム特性を表2にまとめた。

8.22の間で約70mV/pHの傾斜を有する直線が、それ以上pH10.42までは43mV/pHの直線が得られた。

表2 種々の緩衝液中におけるSYのポーラログラム特性

$C=0.46 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $m^{2/3}t^{1/6}=1.070$
 温度=25±0.1°C, ゼラチン濃度=0.01%

緩衝溶液	濃度 緩衝溶液			pH	μ	$-E_{1/2}$	i_d (μA)	n
	第1成分 mol/l	第2成分 mol/l	KCl mol/l					
Na ₃ citrate-HCl	0.10	0.28	—	2.28	0.26	0.11 _s	2.48	3.8
"	0.41	1.13	—	2.28	1.05	0.10 _s	1.94	3.0
"	0.11	0.13	—	4.28	0.27	0.27 _d	2.51	3.9
"	0.46	0.51	—	4.26	1.11	0.27 _o	2.01	3.1
H ₃ citrate-Na ₂ HPO ₄	0.18	0.04	0.06	2.28	0.11	0.10 _e	2.41	3.7
"	0.18	0.04	0.20	2.28	0.25	0.11 _s	2.41	3.7
"	0.08	0.05	0.20	3.36	0.31	0.19 ₁	2.51	3.9
"	0.04	0.06	—	4.23	0.11	0.27 _e	2.51	3.9
"	0.12	0.18	—	4.23	0.33	0.28 _o	2.34	3.6
"	0.05	0.11	0.10	5.42	0.44	0.37 ₂	2.44	3.8
"	0.03	0.13	0.20	6.45	0.54	0.44 _s	2.48	3.8
"	0.02	0.16	0.20	7.00	0.62	0.48 _s	2.45	3.8
"	0.01	0.18	—	7.76	0.27	0.53 _o	2.34	3.6
"	0.003	0.19	0.20	8.22	0.78	0.57 _s	2.27	3.6
HOAc-NaOH	0.34	0.10	—	4.23	0.09	0.26 _s	2.51	3.9
"	1.02	0.3	0	4.23	0.27	0.26 _o	2.34	3.6
Na ₂ B ₄ O ₇ -NaOH	0.05	0	0.20	9.50	0.31	0.63 _o	2.27	3.6
"	0.03	0.06	—	10.42	0.11	0.69 _o	2.06	3.1
"	0.07	0.12	—	10.42	0.22	0.67 _e	2.11	3.2
"	0.034	0.06	1.5	10.42	1.61	0.64 _s	1.94	3.0
Na ₂ HPO ₄ -NaOH	0.14	0.016	—	10.42	0.43	0.66 _s	2.01	3.1

波高はpH9.50以下すなわちSYの黄色帯領域においては一般にpHの変化によってほとんど影響されないが、ただ同一pH値においても緩衝液の成分濃度が増大するとかなり顕著な減少を示し、たとえば μ が0.1より0.3に増大すれば約7%減少する。そして μ が1を超えると、0.25程度の場合の電流値より20%程度の減少を来している。またpHが10を超えてSYが深紅色性を示す領域に入ると、波高は低pHの場合よりかなり減少するが、これは後述のべるようなゼラチンによる影響で、ゼラチン添加量が、0.005%以下の場合は波高は低pH側の波とほとんど変わらない。

一方、 $E_{1/2}$ は緩衝液の種類、濃度およびKCl添加の影響をほとんど受けずpHの変化によってのみ影響される。後の関係を点描すると図2に示すようにpH2.28~

前者は次式⁽⁵⁾

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+]_0 \quad (1)$$

によって与えられる値、59mV/pHに比べて傾斜がやや急である。

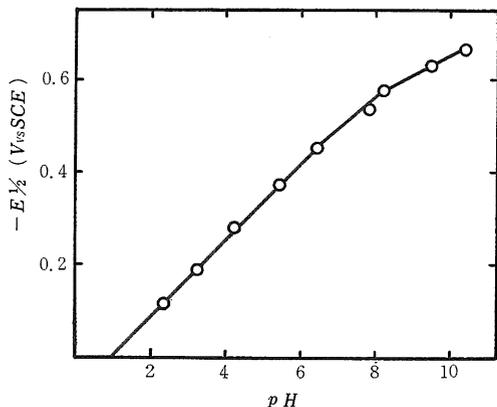
また、非可逆波を表現する次式⁽⁶⁾

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_l - i} \right) \quad (2)$$

(ここにEは電極電位、nは酸化還元に与かる電子数、 α は補正係数で0と1の間にある)

にしたがって種々のpH値におけるポーラログラムのEと $\ln(i/i_l - i)$ の関係を点描すると図3が得られた。

pH4.28~11.45のすべての場合について $E_{1/2}$ 付近で折れ曲る直線が得られ、波の前半における αn 値は一様に



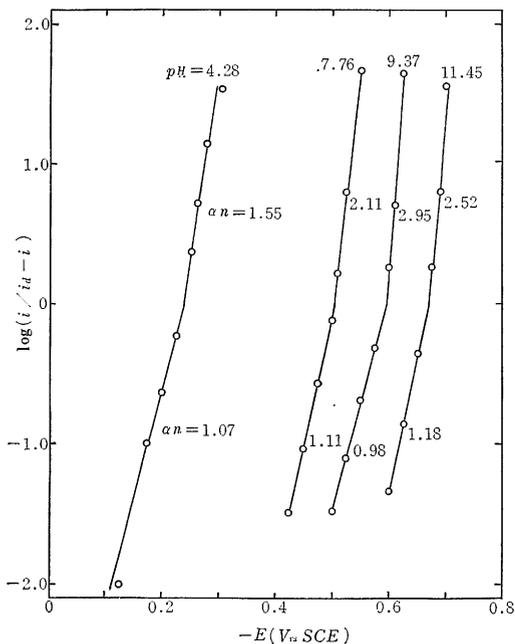
S Y の濃度 = 0.46×10^{-3} mol/l
ゼラチン濃度 = 0.01%

図2 S Y の $E_{1/2}$ と pH との関係

1 前後であるが、後半になると pH 4.28 の場合 1.55, pH 7.76 の場合 2.11 となり、pH が 9 以上では 2.5~3.0 と非常に大きくなっている。

3. 3 定電位電解

水銀滴下極の代りに広表面水銀陰極を用いて定電位電解を行ない、電解終了後紫外線吸収スペクトル法によって生成物の推定を行なった。



S Y の濃度 = 0.46×10^{-3} mol/l
ゼラチン濃度 = 0.01%

図3 S Y のポーラログラムの波形解析

電解条件

陰極：表面積 58cm² の水銀

陽極：表面積 70cm² のスパイラル状白金帯

陰極液：試料 4.1238 g (9.12mmol) + (0.11mol/l クエン酸ナトリウム—0.13mol/l 塩酸) 溶液 300ml

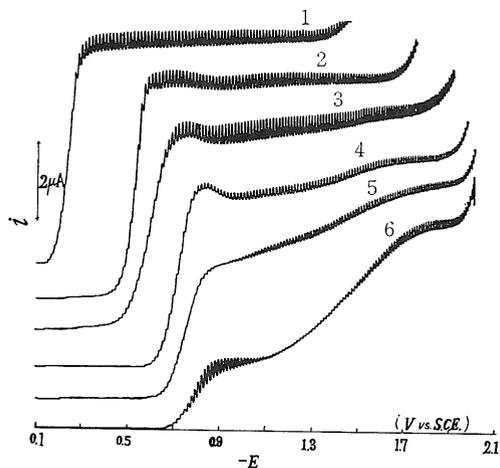
∴ 試料濃度 = 30.4mmol/l, pH = 4.28, $\mu = 0.27$

陽極液：陰極液と同組成

陰極電位：-0.50 V vs SCE (S Y のポーラログラムの限界電流部分に相当)

電解開始後約 5 時間で電流値は 850mA から 20mA まで下降し液は濃赤色から淡赤色に変わった。この液についてポーラログラムをとると S Y の波はほとんど消失していることが示された。

つぎにこの液を S Y が電解前に含まれていた状態で、0.02mol/l になるよう希釈して紫外部吸収を調べた結果、236m μ に最大吸収部をもつスペクトルが得られた。同じ組成の緩衝液を用いてスルフェニル酸および 1-アミノ-2-ナフトール-6-スルホン酸の濃度がそれぞれ 0.02mmol/l になるよう調製した溶液もまた同じ波長部にやや強い最大吸収をもつスペクトルを与えた。



pH	緩衝液の成分	μ
1 : 3.02	H ₃ citrate—Na ₂ HPO ₄	0.88
2 : 7.05	H ₃ citrate—Na ₂ HPO ₄	0.42
3 : 9.50	Na ₂ B ₄ O ₇ —NaOH	0.31
4 : 10.43	Na ₂ HPO ₄ —NaOH	0.43
5 : 11.36	Na ₂ HPO ₄ —NaOH	0.50
6 : 12.15	Na ₂ HPO ₄ —NaOH	0.62

S Y の濃度 = 0.89×10^{-3} mol/l
ゼラチン濃度 = 0.015%

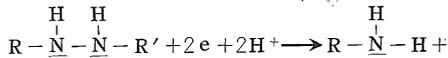
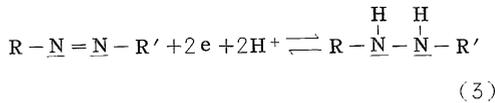
図4 各種 pH における S Y のポーラログラムにおよぼすゼラチンの影響

3. 4 ゼラチンの影響

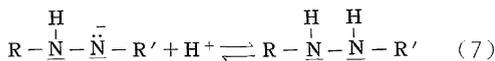
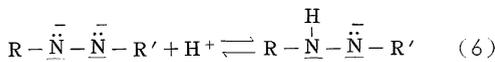
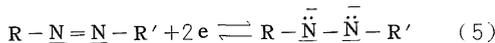
図4はゼラチン添加量を0.015%とした場合の各pH値におけるポーラログラムである。これにより極大抑制剤としてのゼラチンの添加は、SYの黄色帯域では極大を抑制するだけであるが、pHが10以上の深紅色帯領域になると波形に著しい影響を与えることが判った。

4. 考 察

図2において、Ilkovic式によって計算された n 値は、基底溶液のイオン強度が特に高い場合、あるいは高pH領域においてゼラチンの影響が関与する場合を除いては、pHの全領域にわたってほぼ4である。またpH4.28における定電位電解の結果、SYから2種のアミンが生成する場合の n 値もまた当然4であり、したがってSYの還元的全過程は一応つぎのように考えることができる。



(3)と(4)の継起反応において、(4)の反応速度が非常に速い場合には電極反応は事実上(3)の過程に律速されることになるが、波形からはそのような推論が可能である。そうすると(3)はさらにつぎのような素反応に分けることができる。



この一連の反応において、(5)が完全に非可逆の場合、あるいは可逆であっても(6)、(7)のプロトン付加反応が非常におそい場合にはポーラログラムの $E_{1/2}$ に対するpHの影響は現われないはずである⁽⁷⁾。しかし実際にはこれが現れており、したがって一応(5)が可逆で(6)、(7)のプロトン付加が非常に速いと考えると電流電位式を導くと、

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln(K_1 K_2) + \frac{RT}{2F} \ln(K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) - \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_{RH}}} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{i}{i_d - i} \right) \quad (8)$$

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln(K_1 K_2) + \frac{RT}{2F} \ln(K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) \quad (9)$$

となる。⁽⁷⁾ただしここに K_1 、 K_2 はそれぞれ(7)および(6)に関する解離定数である。

本式において、 $E_{1/2} \sim \text{pH}$ 関係直線の傾斜は $[\text{H}^+] \gg K_1$ の場合58mV/pHで、 $K_1 \gg [\text{H}^+] \gg K_2$ の場合には29mV/pHになるはずであるが、実際の傾斜はpH<8で70mV/pH、pH>8で42mV/pHとややずれており、したがって水素イオン濃度の大きいpH領域における傾斜の理論値58mV/pHと実測値70mV/pHとを比較すれば(5)がある程度非可逆性をもつ、すなわち準可逆であると解釈すべきであろう。このことは図3において $E \sim \log(i/i_d - i)$ プロットが直線とならぬ場合を準可逆の電極過程に相当するとする考え方⁽⁸⁾とも一致する。そこで図3におけるそれぞれの αn 値に $n=2$ を代入すると、 α 値はすべてのpH値の波について前半では0.5~0.6、後半では0.8~1.5と計算される。前者は妥当であるとしても、後者は $1 > \alpha > 0$ という制限に照した場合大きすぎる。したがって図3で試みたような波形解析法をSYの電極過程に適用し、これを解明しようとしても困難である。

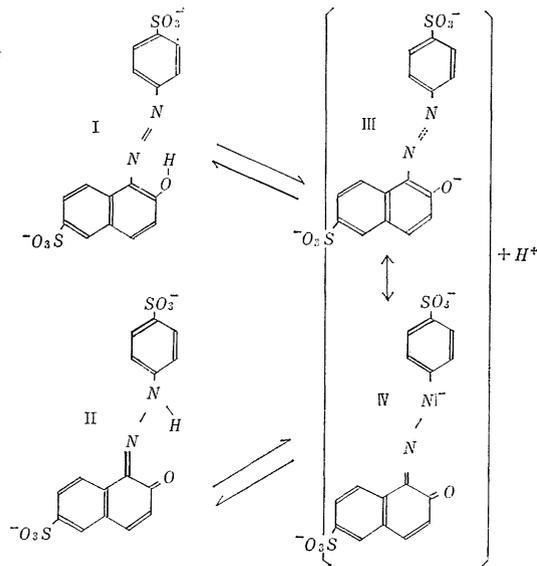
⁽⁹⁾鍋島はSYに類似したオキシアゾ色素の電極反応で、 $E_{1/2}$ に対する核置換基の影響にHammett則を適用し、電極過程は最初の1電子の導入とそれにつづくプロトン付加によって律速されるだろうとのべている。SYについても同様の機構を提起することはできるが、本研究の範囲では、さきにあげた機構と比較していずれが妥当であるか論ずるに足る実験的根拠がない。

またLaitinen⁽¹⁰⁾は p -ジメチルアミノアゾベンゼンの電極還元について研究し、これがまず2電子還元をうけることによってヒドラゾ化合物となり、アゾ化合物との間に準可逆的な酸化還元系を構成するが、さらに2分子ずつのヒドラゾ化合物が不均化反応を受けて1分子ずつのアゾ化合物および2分子ずつのアミンが生成すると言っている。SYにもこのような機構を適用し、不均化反応速度がpHの全領域にわたって非常に速いため、反応は事実上いずれの場合にも4電子還元に対応すると考えることも可能である。表2において、イオン強度が1を

超える場合に波高が通常値のおよそ20%も減少するという事実は、このような不均化反応速度に対するイオン強度の影響という立場から論ずる方が妥当であるかもしれないが、これも他に不均化を支持する実験的根拠がなく、今後の検討にまっほかはない。

要するにここではっきり言えることは、SYの電極過程が電子の導入と同時にプロトンの付加によって律速され、全体として4電子をうけて2種のアミンにまで還元されるということである。

つぎにおよそpH10を境としてSYが変色する原因については、オレンジIにおける変色理論⁽¹¹⁾をそのまま適用してよいと考えられる。



すなわち、pH 値がほぼ10以下の酸性色（オレンジ色）ではSYはIのようなヒドロキシルアゾ型またはIIのようなヒドラゾン型の互変異性体として存在し、スルホン基が解離する領域ではいずれも2価の陰イオンであるが、pH 値がほぼ10以上のアルカリ性色（深紅色）になるとプロトンを失ってIIIおよびIVで示されるような価イオンのメゾメリー構造をとるものと思われる。

図4に示したようなゼラチン添加のポーラログラムに対する著しい影響は、IまたはIIのような2価陰イオンではおこらず、IIIまたはIVで示されるような構造においてのみおこることが判る。実験によればこのもののナフタリン核にSO₃⁻基を有しないオレンジIIでもこのような影響が見受けられないところから、これは分子の両端に近く存在する2個のSO₃⁻基の電荷とアゾ基およびo-オキシ間の陰イオンメゾメリー構造に基づく

作用であると推定されるが、このような問題の詳細は次報で論ずる。

5. 要 約

サンセットエロー（SY）はpH2～10の各種緩衝液中で明瞭な1段波を示した。

E_{1/2}は緩衝液の種類、濃度およびKCl添加等の影響をほとんど受けないが、pHの変化によって影響を受け、両者の間にはpH2～8の範囲で約70mV/pH、pH8～10の範囲で約42mV/pHの傾斜をもつ直線関係が得られた。

波高はpHの影響をほとんど受けないが、イオン強度

の増大によりかなり顕著に減少し、イオン強度が1を超えると通常値のおよそ20%程度減少した。

またpH10以上では極大抑制剤として添加したゼラチンにより波形と波高がいちじるしい影響を受けた。

pHの全領域において、SYは全電極過程で4電子を受けとってアミンにまで還元されることが判った。

文 献

1. Hoang, N. T. : J. chim. phys., 36, 164 (1939)
2. Gilbert, G. A. and Rideal, E. K. : Trans. Faraday Soc., 47, 396 (1951)
3. McKeown, G. G. and Thomson, J. L. : Can. J. Chem., 32, 1025 (1954)
4. Vickerstoff, T. : The Physical Chemistry of Dyeing, Imp. Chem. Ind., London (1954) P.19

5. 館勇：ポーラログラフィー，岩波，東京（1954）
P.131
6. 文献5，P.49
7. 小出真次：ポーラログラフィー，6，111（1958）
8. Delahay, P.: J. Am. Chem. Soc., 75, 1430 (1953)
9. Iijima, T.: Rev. Polarography, 14, 317 (1967)
10. Laitinen, A. and Kneip, J. J.: J. Am. Chem. Soc., 78, 736 (1956)
11. Zollinger, H.: Chemie der Azofarbstoffe, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart., (1958)
P.219

Summary

Sunset Yellow (SY) shows a well defined wave in various buffer solutions of pH values between 2 and 10. It's half-wave Potential ($E_{1/2}$) does not depend on the kinds of buffer components, their concentrations and the addition of potassium chloride. $E_{1/2}$ shifts about 70 mV/pH unit at pH values between 2 and 8, while at the other pH values higher than 8 shifts about 42 mV/pH unit. The height of the wave is independent of pH, and is remarkably affected by the increase of ionic strength (μ). SY is reduced to amines by accepting four electrons per molecule through the whole electrode process.