

報 文

モリンとの錯形成速度の差を用いるスズ(II) 共存下での
スズ(IV) の蛍光定量山田 眞吉[®], 阿知波信夫, 中村 基, 中村 茂*Fluorometric determination of tin(IV) in the presence of tin(II)
based on different rates of complexation with morin

Shinkichi YAMADA, Nobuo ACHIWA, Motoshi NAKAMURA and Shigeru NAKAMURA*

*Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432

(Received 19 September 1995, Accepted 29 November 1995)

The kinetics and thermodynamics of the complexation reactions of tin(II) and tin(IV) with morin have been studied fluorometrically in sulfuric and perchloric acids to design a differential analysis of tins. The time necessary to complete the reaction in 0.5~3 M of the respective acids was about 5 s in sulfuric acid and about 10 s in perchloric acid for tin(II), and about 3~8 min in sulfuric acid and about 1 min in perchloric acid for tin(IV). Taking these results together with the effect of acid concentration on the fluorescence intensities of the respective complexes and morin into consideration, the conditions, in which the concentrations of morin and sulfuric acid are 8×10^{-4} M and 1.5 M, respectively, were selected for the determination of tin(IV) in the presence of tin(II). Under these conditions, although the fluorescence intensities of the respective complexes are almost the same, tin(II) reacts with morin about 60 times faster than tin(IV) does. Employing the difference in fluorescence intensities measured at two reaction times (20 s and 1 min) as a calibration parameter, tin(IV) up to 1×10^{-5} M was selectively determined with a detection limit of 2×10^{-7} M. The proposed method was applied to follow the air oxidation of tin(II).

Keywords : kinetic determination of tin(IV) in the presence of tin(II); complexation reactions of tin(II) and tin (IV) with morin; fluorometry.

1 緒 言

有機試薬との錯形成反応を用いるスズの分光光度定量法としては、スズ(II)については、チオグリコール酸、アスコルビン酸等の還元剤共存下でのトルエン-3,4-ジ

チオール^{1)~4)}、カコテリン⁵⁾、サリチリデンアミノ-2-チオフェノール⁶⁾⁷⁾による吸光光度法、6-ニトロ-2-ナフチルアミン-8-スルホン酸⁸⁾による蛍光法等が報告されている。一方、スズ(IV)については、様々な分光光度定量法が報告されており^{9)~12)}、蛍光法としては、3-ヒドロキシフラボン¹³⁾、3,4',7-トリヒドロキシフラボン¹⁴⁾、3,7-ジヒドロキシフラボン¹⁵⁾、ケルセチン¹⁶⁾による方法

* 静岡大学工学部: 432 静岡県浜松市城北 3-5-1

等が報告されている。このように、いずれか一方の酸化状態にあるスズの定量法については数多くの報告があるが、既知量の両スズが定常状態で共存し得る条件の設定が困難であるため、両スズの分別定量についての報告は見当たらない。しかし、還元剤が共存しない系でのスズ(II)の空気酸化反応のような過渡状態に関する知見を得るためには、両スズの同時定量あるいは一方のスズを選択定量法の開発が望まれる。

著者らは、先にアンチモン(III)及びアンチモン(V)と3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボンとの蛍光性錯体生成反応速度の差を用いる、各アンチモンの選択定量及び両アンチモンの同時定量法を開発し、速度論的手法が酸化数の異なる金属イオンの分別定量に有効な方法であることを示した¹⁷⁾。今回、スズ(II)及びスズ(IV)とモリンとの蛍光性錯体生成反応の平衡と速度とを検討したところ、スズ(II)共存下でのスズ(IV)の選択定量の条件が設定できたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

スズ(IV)溶液(2×10^{-2} M)は、金属スズ(99.999%) 0.593 gを硫酸5 mlに加熱溶解した後、過酸化水素2 mlを加えて蒸発乾固し、5 Mの硫酸250 mlに溶解して調製した¹⁵⁾。スズ(II)溶液は、このスズ(IV)溶液をチオグリコール酸で還元して調製した。スズ(II)の空気酸化反応には、塩化スズ(II)二水和物(和光純薬製, 99.9%)を1.5 Mの硫酸あるいは過塩素酸に溶解した溶液を用いた。モリン(和光純薬製, アルミニウム, ベリリウム定量用)はメタノール溶液として用いた。メタノールは活性炭を加えて蒸留したものを、その他の試薬は特級品をそのまま用いた。

2.2 装 置

蛍光スペクトル及び蛍光強度の測定には、日立 F-3010 型分光蛍光光度計を用いた。蛍光強度の経時変化は、循環恒温水槽及び恒温セルホルダーにより反応溶液を $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保ち、スズ(II)の場合には大塚電子 RA-401 型ストップフロー分光光度計を用い、スズ(IV)の場合には大塚電子 MX-7 型サンプル混合装置を上記の分光蛍光光度計に接続して測定した。錯形成速度の解析及び定量条件設定のための反応曲線のシミュレーションには、大塚電子 RA-451 型データ処理装置及び日本電気 PC 9801RA 型パーソナルコンピュータを用いた。

2.3 実験操作

2.3.1 錯形成平衡 スズ(II)の場合： 1×10^{-5} M のスズ(IV)に、適当量の硫酸あるいは過塩素酸、メタノール(最終濃度 50% v/v)、10 μl のチオグリコール酸をこの順序で加え10分間放置した。次いで、適当量のモリンを加え水で全容を50 mlとした後、恒温水槽中に10分間放置した。硫酸中では435 nmで励起し500 nmでの蛍光強度を、過塩素酸中では444 nmで励起し500 nmでの蛍光強度を測定した。スズ(IV)の場合：チオグリコール酸の添加を省いた以外はスズ(II)の場合に準じた。いずれの酸中でも、435 nmで励起し500 nmでの蛍光強度を測定した。

2.3.2 錯形成速度 スズ(II)の場合： 2×10^{-5} M のスズ(IV)、適当量の硫酸あるいは過塩素酸、メタノール(最終濃度 30% v/v)、10 μl のチオグリコール酸をこの順序で加えた金属溶液50 mlと、モリン(硫酸中では 1.6×10^{-3} M、過塩素酸中では 8×10^{-4} M)に上記の金属溶液と同量の酸及びチオグリコール酸とメタノール(最終濃度 70% v/v)を加えた試薬溶液50 mlとを調製し、これらをストップフロー装置のミキサーにより体積比1:1で混合した。なお、上記の濃度でのモリンの溶解度を考慮して、試薬溶液のメタノール濃度は70% v/vとした。2.3.1に示した波長で励起し、460 nmのカットフィルターを用いた全蛍光の経時変化を自動記録して反応を追跡した。スズ(IV)の場合：チオグリコール酸の添加を省いた以外はスズ(II)の場合と同様な金属溶液と試薬溶液とをサンプル混合装置により体積比1:1で混合した。反応は、2.3.1に示した波長での蛍光強度の経時変化を自動記録して追跡した。

2.3.3 スズ(II)の空気酸化 2×10^{-5} Mの塩化スズ(II)、1.5 Mの硫酸あるいは過塩素酸、メタノール(最終濃度 30% v/v)を含む金属溶液と、 1.6×10^{-3} Mのモリン、上記の金属溶液と同量の酸、メタノール(最終濃度 70% v/v)を含む試薬溶液とを調製し、2.3.2のスズ(IV)の場合と同様な測定を行った。塩化スズ(II)の結晶を溶解した時点を基準とし、大気中に放置した金属溶液について任意の時間間隔でこの測定を繰り返し、空気酸化の経時変化を追跡した。

2.4 錯形成速度の解析

錯形成速度を測定した条件では、両スズに比べてモリンが大過剰存在し、反応溶液の酸濃度が一定に保たれているので、この反応を擬一次として取り扱うことができる。モリン及び酸濃度を定数として含む条件速度定数(k)を以下の解析から評価し、錯形成速度に及ぼす酸の

種類と濃度の影響を検討した。スズ(II)の場合: ストップフロー装置付属のデータ処理プログラムを用いた。スズ(IV)の場合: 擬一次のプロットから k の初期値を求めた後, 実測の反応曲線と計算から求めた反応曲線の誤差二乗和が最小となるように, 自作のプログラム¹⁸⁾でこの k の値を精密化した。

3 結果と考察

3.1 錯形成平衡

両スズとモリンとの錯形成反応を各種無機酸中で検討した結果, 塩酸及びリン酸中では蛍光性錯体の生成はほとんど認められなかったが, 硫酸及び過塩素酸中では比較的強い蛍光を発する錯体の生成が認められたので, これらの酸について以下の検討を行った。

3.1.1 チオグリコール酸の添加量 3.3 で述べる方法によりスズ(II)共存下でスズ(IV)を選択定量目的で, スズ(IV)を定量的にスズ(II)に還元するために添加するチオグリコール酸量を, 1.5 M の硫酸あるいは過塩素酸を含む 1×10^{-5} M のスズ(IV)溶液について検討した。硫酸中での結果を Fig. 1 に示す(過塩素酸中でもほぼ同様な結果を得た)。いずれの酸中에서도, 溶液 50 ml 当たり $5 \mu\text{l}$ のチオグリコール酸の添加でスズ(IV)が定量的に還元できることが分かったので, スズ(II)の反応を検討する場合には, $10 \mu\text{l}$ のチオグリコール酸を添加することとした。

3.1.2 酸濃度の影響 0.5~3 M の範囲で, 両スズ錯体の蛍光強度に及ぼす硫酸及び過塩素酸の影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。両スズ錯体の蛍光強度に対する酸の種類と濃度の依存性には, 以下の傾向が認められた: (1) 1.5 M 程度以下の酸中ではスズ(IV)のほうがより強い蛍光を発する錯体を生成するが, 3 M 程度の酸中では両スズ錯体の蛍光強度には大きな差はない, (2) 硫酸中では両スズ錯体の蛍光強度には大きな差はない, (3) 過塩素酸 1 M 中で両スズ錯体の蛍光強度の差が最大となる。感度だけを考慮すれば, スズ(IV)の定量条件としては過塩素酸 1 M が望ましいが, 3.2 で述べる両スズ錯体の生成速度の差(選択性)を重視するとともに, モリン自体の蛍光が硫酸濃度に比例して強くなることも考慮して, スズ(II)共存下でのスズ(IV)の反応の検討には硫酸 1.5 M を用いることとした。なおスズ(II)及びスズ(IV)単独の反応の検討には過塩素酸 3 M 及び 1 M を用いた。

3.1.3 モリン濃度の影響 硫酸 1.5 M 及び過塩素酸 3 M で, スズ(II)錯体の蛍光強度に及ぼすモリン濃度の影響を検討した。硫酸中では 8×10^{-4} M 以上

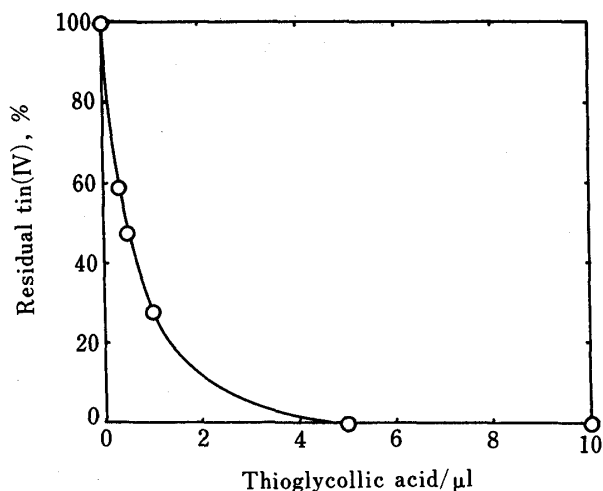


Fig. 1 Effect of the amount of thioglycollic acid on the reduction of Sn(IV) in sulfuric acid

Sn: 1×10^{-5} M; Morin: 8×10^{-4} M; Sulfuric acid: 1.5 M; Methanol: 50% v/v; Solution volume: 50 ml

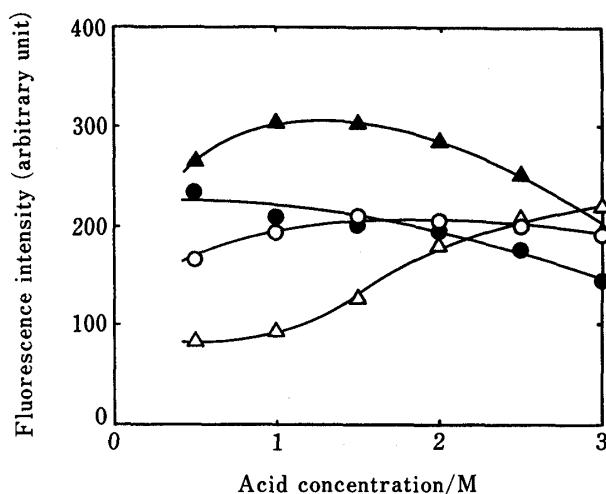


Fig. 2 Effect of acid concentration on the fluorescence intensities of the morin complexes

Sn(II) (○, △), Sn(IV) (●, ▲): 1×10^{-5} M; Morin: 4×10^{-4} M in perchloric acid (△, ▲) and 8×10^{-4} M in sulfuric acid (○, ●); Methanol: 50% v/v

で, 過塩素酸中では $(3 \sim 6) \times 10^{-4}$ M で最大かつ一定の蛍光を得た。スズ(IV)錯体の蛍光強度に及ぼすモリン濃度の影響は, 硫酸 1.5 M 及び過塩素酸 1 M で検討した。硫酸中では 8×10^{-4} M 以上で, 過塩素酸中では $(3 \sim 5) \times 10^{-4}$ M で最大かつ一定の蛍光を得た。同一条件下で両スズの反応を比較するために, 硫酸中では

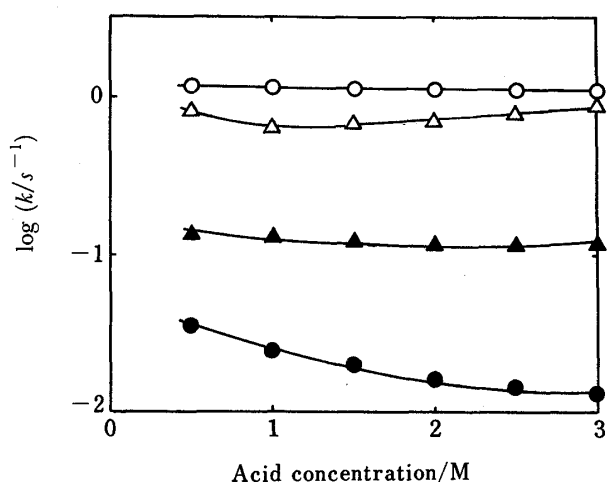


Fig. 3 Effect of acid concentration on the rate constants for the formation of the morin complexes

All the conditions and symbols are the same as those in Fig. 1.

8×10^{-4} M, 過塩素酸中では 4×10^{-4} M のモリンを用いることとした。

3.2 錯形成速度

両スズ錯体の生成反応曲線を 2.4 の方法で解析し、錯形成速度に及ぼす酸の影響を検討した結果を Fig. 3 に示す。いずれの酸中でもスズ(II) 錯体のほうが生成速度が大きく、スズ(IV) 錯体との生成速度差は硫酸中でのほうが大きい。とりわけ硫酸 1 M 以上では 50 倍以上の速度差が認められたので、この差を利用して両スズの分別定量を検討することとした。

3.3 スズ(IV) の選択定量

3.3.1 定量条件 スズ(II) 共存下でのスズ(IV) の選択定量のための最適条件としては、スズ(IV) 錯体の蛍光強度がスズ(II) 錯体のそれに比べて大きく、両錯体の生成速度に大きな差がある条件が望ましい。前者(感度)を重視すれば過塩素酸 1 M が適当となるが、この条件では両錯体の生成速度差はさほど大きくはない。後者(選択性)を重視すれば硫酸 1~3 M が適当となるが、両錯体の蛍光強度にはほとんど差がない。ここでは、感度より選択性を重視するとともに、モリン自体の蛍光が硫酸濃度に比例して強くなることを考慮して、スズ(IV) の選択定量を硫酸 1.5 M で検討することとした。又、3.3.5 で述べるスズ(II) の空気酸化に及ぼす酸の影響を検討するために、過塩素酸 1.5 M についても同様の検討を行った。

3.3.2 定量方法 Fig. 3 に示した速度定数から分かるように、硫酸 1.5 M でのスズ(II) の錯形成は 5 秒程度で完結する比較的速い反応であるのに対して、スズ(IV) の反応が完結するには約 4 分を要する。従って、濃度 $2C_{\text{Sn(II)}}$ のスズ(II) と濃度 $2C_{\text{Sn(IV)}}$ のスズ(IV) とを含む金属溶液と濃度 $2C_L$ のモリンを含む試薬溶液とを体積比 1:1 で混合した場合、スズ(II) 錯体生成反応が完結した後に観測される蛍光強度 F_t の経時変化は、スズ(IV) の錯形成反応に対する条件速度定数を $k_{\text{Sn(IV)}}$ で表すと

$$F_t = f_L C_L + f_{\text{Sn(II)}} C_{\text{Sn(II)}} + f_{\text{Sn(IV)}} \{1 - \exp(-k_{\text{Sn(IV)}} t)\} C_{\text{Sn(IV)}} \quad (1)$$

で与えられる¹⁹⁾。ここで、 f_L 、 $f_{\text{Sn(II)}}$ 及び $f_{\text{Sn(IV)}}$ は、モリン、スズ(II) 錯体及びスズ(IV) 錯体各 1 M 当たりの蛍光強度を表す。式(1)の条件で、任意の時間 t_1 及び t_2 での蛍光強度 F_1 及び F_2 を測定し、その差 $\Delta F = F_2 - F_1$ を求めると

$$\Delta F = f_{\text{Sn(IV)}} \{ \exp(-k_{\text{Sn(IV)}} t_1) - \exp(-k_{\text{Sn(IV)}} t_2) \} C_{\text{Sn(IV)}} \quad (2)$$

となり、 ΔF 値から共存するスズ(II) の影響なくスズ(IV) が選択的に定量できる(チオグリコール酸の最大添加量が約 3×10^{-3} M であり、反応溶液の酸濃度が 1.5 M であることから、この濃度までのチオグリコール酸は両スズの条件速度定数に影響を及ぼさないと考えた)。様々な t_1 と t_2 の組み合わせについて ΔF と $C_{\text{Sn(IV)}}$ の直線性及び直線範囲を検討し、 t_1 及び t_2 とし 20 秒及び 1 分を選んだ。

3.3.3 検量線 上述の方法を用い、次の操作によって検量線を作成した。操作: 2×10^{-5} M までのスズ(IV)、硫酸 1.5 M、メタノール 30% v/v を含む金属溶液と、モリン 1.6×10^{-3} M、硫酸 1.5 M、メタノール 70% v/v を含む試薬溶液とを、サンプル混合器で体積比 1:1 で混合し、435 nm で励起した 500 nm での蛍光強度を数分間測定し、得られた反応曲線から反応開始 20 秒後と 1 分後の蛍光強度差を求める。この操作により、 1×10^{-5} M までのスズ(IV) について良好な直線関係を与える検量線を得た。検出限界を空試験値の標準偏差の 3 倍で定義すると 2×10^{-7} M であった。

3.3.4 定量法の確認 還元剤が共存しない系ではスズ(II) は比較的速やかにスズ(IV) に空気酸化されるため(3.3.6 参照)、既知量のスズ(II) を添加することができない。そこで、チオグリコール酸によるスズ(IV) の還元を検討した際の反応曲線 {Fig. 4(a)} 及びそ

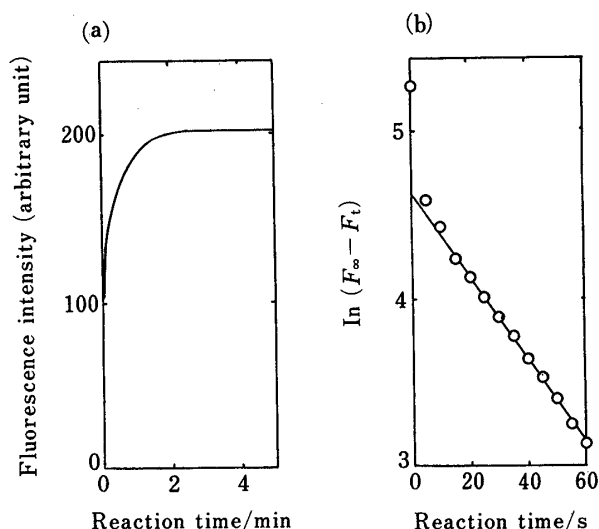


Fig. 4 Reaction curve(a) and its logarithmic extrapolation plot(b) for the complexation of Sn(IV) with morin in the presence of Sn(II)

Sn: 1×10^{-5} M; Morin: 8×10^{-4} M; Sulfuric acid: 1.5 M; Thioglycolic acid: 0.5 μ l; Methanol: 50% v/v; Solution volume: 50 ml

の対数補外プロット¹⁹⁾ {Fig. 4(b)} を用い, 間接的な確認を行った. Fig. 4(a) は遅い成分であるスズ(IV)の反応が3~4分, Fig. 4(b) は速い成分であるスズ(II)の反応が5秒程度で完結していることを示す. これらの反応時間は, Fig. 3 の速度定数から算出される時間(それぞれ5秒及び4分)とほぼ一致する. 一方, この条件でのスズ(IV)の存在率が47%である(Fig. 1)ことは, この溶液には 5.3×10^{-6} M のスズ(II)と 4.7×10^{-6} M のスズ(IV)が含まれることを示す. 両錯体の蛍光強度に加成性が成り立つと仮定して算出した蛍光強度値203(Fig. 2参照)は, 両反応が完結した後に観測される値 {Fig. 4(a)} とほぼ一致する. これらの結果は, 速度論的にも熱力学的にも両反応が独立に並行して進行している, すなわち, 3.3.2に示した取り扱いが妥当であることを示唆している. 同じ理由で, 本法を用いるスズ(IV)の定量に対するスズ(II)の共存許容量を直接には評価できないが, 後述する Fig. 5は, 2×10^{-6} M のスズ(IV)に対しては4倍モル程度のスズ(II)の共存が許容できることを示している.

3.3.5 共存イオンの影響 1×10^{-5} M のスズ(IV)の定量に及ぼす共存イオンの影響を検討した. 陽イオンについては, モリンと同じく3-ヒドロキシフラボンの誘導体である3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボンを用いる硫酸酸性でのアンチモン¹⁷⁾の定量の際の結果¹⁷⁾

Table 1 Effect of diverse anions and organotin(IV) compounds on the determination of 1×10^{-5} M tin(IV)

Tolerance ratio [ion]/[Sn(IV)]	Ion
1000 [†]	acetate, nitrate, sulfite
100	chloride, nitrite, oxalate, phosphate, tartrate, trimethyltin, tributyltin
1	dimethyltin
0.1	EDTA, dibutyltin, diphenyltin
0.01	triphenyltin

[†] Maximum ratio examined

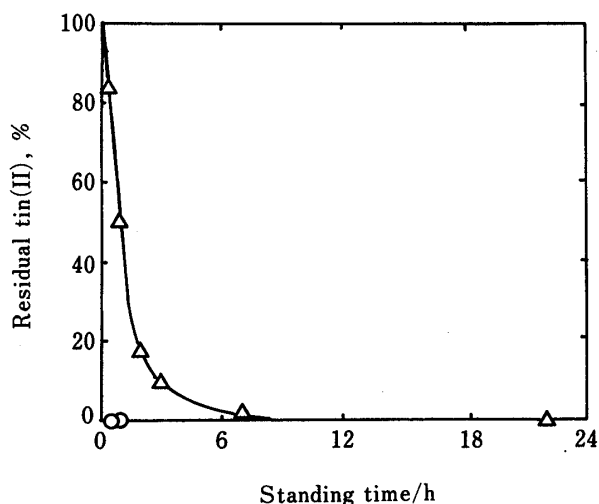


Fig. 5 Air oxidation of Sn(II)

Sn: 1×10^{-5} M; Morin: 8×10^{-4} M; Perchloric acid(Δ): 1.5 M; Sulfuric acid(\circ): 1.5 M; Methanol: 50% v/v

が参考になると考え, 今回は, 幾つかの有機スズ(IV)及びスズ(IV)との錯形成が予想される陰イオンの影響を検討した. その結果を Table 1 に示す. なお, 陰イオンはナトリウム塩として, 有機スズ(IV)は塩化物として加えた. 又, $\pm 5\%$ 以上の誤差を与える場合を妨害とした. Table 1 に示した有機スズ(IV)は, スズ(IV)と同様にモリンと蛍光性錯体を生成し, 正の妨害を与えた.

3.3.6 スズ(II)の空気酸化 本法の応用の一例として, スズ(II)の空気酸化を検討した. 2.3.3に示した操作で得られた反応曲線を3.3.2の方法で解析し, 空気酸化により生成したスズ(IV)を定量した. その結果を Fig. 5 に示す. 硫酸中ではスズ(II)は溶液調製 30

分以内で定量的にスズ(IV)に空気酸化されたが、過塩素酸中では定量的にスズ(IV)に酸化されるには10時間程度を要することが分かった。これらの反応の詳細については今後の検討課題とする。

3.2に示した条件速度定数の差から判断すると、ストップフロー法で反応を追跡すれば、スズ(IV)共存下でのスズ(II)の選択定量が可能と考えられるが、本装置は蛍光強度の相対変化の測定(速度定数の評価)には良好な再現性を与えるものの、蛍光強度の絶対値の測定の再現性は必ずしも良好ではなかったため、本研究では遅い反応成分であるスズ(IV)の選択定量を中心に検討した。なお、試料溶液の一部について本法でスズ(IV)を選択定量し、別の一部についてスズ(II)をスズ(IV)に酸化し含量を求めても、スズ(II)の定量は可能となる。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金一般研究C No. 06650931及び総合研究A No. 06303005によって行われた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) T. J. C. Ovenston, C. Kenyon: *Analyst* (London), **80**, 566 (1955).
- 2) H. Onishi, E. B. Sandell: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 153 (1956).
- 3) 小島益生, 野村祐次郎, 鈴木敦夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **6**, 34 (1957).
- 4) M. Fransworth, J. Pekola: *Anal. Chem.*, **31**, 410 (1959).
- 5) G. Fritz, H. Scheer: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **331**, 151 (1964).
- 6) G. R. E. C. Gregory, P. G. Jeffery: *Analyst* (London), **92**, 283 (1967).
- 7) 前川静弥, 加藤清敏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **20**, 474 (1971).
- 8) J. R. A. Anderson, S. L. Lowry: *Anal. Chim. Acta*, **15**, 246 (1956).
- 9) M. Fransworth, J. Pekola: "Treatise on Analytical Chemistry", Vol. 3, Edited by I. M. Kolthoff, P. J. Elving, (1961), (John Wiley, New York).
- 10) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", (1973), (共立出版).
- 11) F. S. Snell: "Photometric and Fluorometric Methods of Analysis-Metals Part 1-", (1978), (John Wiley, New York).
- 12) H. Onishi: "Photometric Determination of Traces of Metals", in "Chemical Analysis", Vol. 3, Part IIa, Edited by P. J. Elving, J. D. Winefordner, (1986), (John Wiley, New York).
- 13) C. F. Coyle, C. E. White: *Anal. Chem.*, **29**, 1486 (1957).
- 14) T. D. Filer: *Anal. Chem.*, **43**, 1753 (1971).
- 15) 村田 旭, 杉山 昇, 鈴木哲夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 204 (1981).
- 16) R. S. Kirk, W. D. Pocklington: *Analyst* (London), **94**, 71 (1969).
- 17) 山田真吉, 前島勝己, 村田 旭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 455 (1991).
- 18) 山田真吉, 大戸教義, 中村 基, 中村 茂: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 257 (1992).
- 19) 山田真吉: *ぶんせき (Bunseki)*, **1989**, 885.

要 旨

錯形成速度の差を用いるスズの分別定量法を開発する目的で、スズ(II)及びスズ(IV)とモリンとの錯形成反応の平衡と速度を、硫酸及び過塩素酸酸性で蛍光光度法で研究した。酸濃度0.5~3Mで錯形成に要する時間は、スズ(II)については硫酸中では5秒程度、過塩素酸中では10秒程度、スズ(IV)については硫酸中では3~8分、過塩素酸中では1分程度であった。これらの結果と生成する錯体及びモリン自体の蛍光強度に及ぼす酸の影響とを考慮して、スズ(II)共存下でのスズ(IV)の選択定量の条件として硫酸1.5M、モリン 8×10^{-4} Mを選んだ。この条件では、両スズ錯体の蛍光性にはほとんど差がないが、両スズ錯体の生成速度には約60倍の差がある。この反応性の差に基づき、反応開始後20秒と1分の蛍光強度の差を検量線に用いることにより、検出限界 2×10^{-7} Mで 1×10^{-5} Mまでのスズ(IV)の選択定量が可能であった。又、この方法を用いて、塩化スズ(II)の空気酸化反応を追跡した。