びに同所衛生化学課長蔵行義雄博士に深謝いたします。

(昭和 37 年 11 月, 第 16 回日
本薬学大会において一部発表)

文 献

- 1) 厚生省: “食品添加物公定書”, p. 77, 275 (1960).
- 2) 北川純男, 豊田勤治: 衛生誌, 74, 243 (1956).
- 3) E. Cerma: *Rass. Chim. per chim. e ind.*, 12, No. 1, 13 (1960); *Chem. Abstr.*, 55, 1953 (1961).
- 4) 志方益三, 館 勇: 農化, 8, 954 (1932).

☆

Polarographic study of water-soluble azo dyes.
(Polarographic study of artificial food colors. I.)
Yasuhisa MIZUNOYA and Takako KITA (The
Osaka City Institute of Hygiene, Kita-ku,
Osaka)

The polarographic behaviors of eight water-soluble azo compounds used as artificial food colors—Food Orange No. 1 (Orange I), Food Red No. 101 (Ponceau R), Food Red No. 1 (Ponceau 3R), Food Yellow No. 5 (Sunset Yellow FCF), Food Red No. 4 (Ponceau SX), Food Red No. 2 (Amaranth), Food Red No. 102 (New Coccine)

and Food Yellow No. 4 (Tartrazine)—were studied in buffered solutions at pH 1.0~14.0, with 0.1M tetramethylammonium chloride as a supporting electrolyte. All these dyes gave well defined waves in acidic medium, which corresponded with two electrons reduction except for Food Red No. 102.

When the pH of solution became higher in the acidic range, the half-wave potentials shifted remarkably to negative, but the shifts were not so great in the alkaline side. Moreover, the second waves appeared at lower pH in the order of numbers (3, 2 and 1) of acid radicals in the dye molecules, and became irreversible as the pH became higher.

It could be concluded that the limiting currents of the azo compounds were diffusion currents, because the observed temperature coefficients in acidic solutions on the limiting currents from 15°C to 35°C ranged 1.3~2.2% per degree and the limiting currents were proportional to square roots of the heights of mercury reservoir.

The eight water-soluble azo compounds of the concentrations 10^{-3} ~ $10^{-4}M$ could easily be determined polarographically in acidic solutions.

(Received Nov. 24, 1964)

ベンゾヒドロキサム酸とのかっ色錯化合物を抽出する 微量バナジウムの吸光定量法の改良*

宮本 正俊**, 片桐 正武***

従来, 種々難点があったベンゾヒドロキサム酸による微量バナジウムの抽出吸光定量法を検討して, ごく簡単な操作により精度よく定量する方法を提出した. 本法では pH 緩衝剤が妨害イオンの被覆剤としても働き, バナジウム (V) は試薬の有機溶媒溶液により発色と同時に抽出される. 抽出試薬溶液は調製が容易であり, 少なくとも 2 箇月間は有効である. pH の許容範囲は著しく広い. 次の操作によりバナジウム 2.8~約 90 μg を定量できる.

試料溶液にマロン酸 0.0444~0.0556M を加え, pH を 2.8~4.4, 容積を 25 ml にする. これを試薬 0.144~0.171% を含む 3-ヘプタノール 5 ml で 3 分間振り, 抽出層の 450 m μ における吸光度を水を対照にして 1 cm 吸収そうで測る. 抽出層の色は少なくとも 2 日間は安定である. 鉄 (III), モリブデン (VI), 白金 (IV) およびタングステン (VI) はそれぞれ 1.0, 0.50, 1.25 および 0.001 mg 以下であることを要するが, チタン (IV) その他の普通のイオンは少なくとも 2.0 mg まであってもさしつかえない. ピロリン酸ナトリウムを 0.02M 加えると, 鉄の共存許容量は少なくとも 5 mg までふえる.

* 微量バナジウムの吸光定量 (第 1 報)

** 東海電極製造株式会社: 藤沢市大鋸天神台

*** 東海電極製造株式会社: 藤沢市大鋸天神台

現在 東北薬科大学分析化学教室: 仙台市原町小田原南光沢

現在 日本ポリウレタン工業株式会社: 横浜市保土ヶ谷区天王町

1 ま え が き

数多く報告されたバナジウムの吸光定量法のなかで、ベンゾヒドロキサム酸 $\{C_6H_5C(:NOH)OH\}$ をバナジウム (V) の発色試薬にする方法は感度がきわめて高く、また試薬が安価である。この試薬ははじめ、Singh と Das Gupta¹⁾ によってバナジウム (V)、モリブデン (VI)、ウラン (VI) などの点滴法による検出に用いられたが、のちに、かれらによってバナジウムの吸光定量²⁾に発展された。そのうち、この試薬によって水層に生じることのバナジウム錯化合物を、有機溶媒で抽出する吸光定量法により、銅と石油³⁾、六フッ化ウランと酸化ウラン⁴⁾、動物体⁵⁾、植物体⁶⁾などの試料中のバナジウムが定量された。しかし、これら抽出吸光定量法は妨害イオンの除去、試薬の調製法、抽出溶媒の安定性、pH の許容範囲などに難点がある。また、かっ色錯化合物が水層で著しく不安定なので、ただちに有機溶媒で抽出しなければ色あせる心配がある。著者らは、これらの難点を避けることを試みて、マロン酸を pH 緩衝剤および妨害イオンの被覆剤として試料溶液に加えたのち、3-ヘプタノールに溶かした試薬溶液で、バナジウムを発色と同時に抽出する吸光定量法を得た。本法の操作はきわめて簡単であり、感度も著しく高い。

2 定 量 法

本法は3に述べる実験結果と考察を基にして得られたものであり、バナジウム 2.8~約 90 μg を定量できる。なお、450 $m\mu$ より長波長で吸光度を測れば、さらに多量のバナジウムも定量できる。

2.1 装置と薬品

吸光度の測定には分光光度計と 1 cm 吸収そうを用いる。著者らは日立 EPU-2A 型を用いた。薬品は特に断らないかぎり JIS 特級品または保証品を用いる。なお、本法の検討にも同じものを用いたが、吸収曲線の測定には日立 EPS-2 型自記分光光度計と 1 cm 吸収そうを用いた。

抽出試薬溶液：ベンゾヒドロキサム酸 0.160 g を 3-ヘプタノール 100 ml に溶かす。これは少なくとも 2 箇月以上たかわえる。著者らは、東京化成特級品を酢酸エチルで 2 回再結晶したベンゾヒドロキサム酸と、東京化成 1 級品を無水炭酸ナトリウムで脱水後蒸留して得た 3-ヘプタノールを用いた。

マロン酸緩衝溶液：0.500M マロン酸 5 部に 0.500M 水酸化ナトリウム 1 部を混ぜる。このものはマロン酸根について 0.278M であり、pH 3.4 である。

バナジウム標準溶液：メタバナジン酸アンモニウムを溶かしてつくる。著者らは、アンモニア水に溶かしたのち、塩化アンモニウムを加えて析出⁷⁾させた精製品を用いて、バナジウム 2.92 mg/ml、塩酸 0.60N の溶液をつくった。これは、バナジウム濃度を重量分析で定めたのち、適当にうすめて用いた。

2.2 定量操作

試料溶液を発色用メスフラスコ⁸⁾にとり、塩酸またはアルカリでフェノールフタレイン中性にしたのち、マロン酸緩衝溶液 4.0~5.0 ml と水を加えて 25 ml にする。これによって溶液の pH は約 3.4 になる。抽出試薬溶液を正確に 5 ml 加えて約 3 分間振ったのち、約 3000 rpm で約 5 分間遠心分離する。抽出層をスポイトで 1 cm 吸収そうに移し、その吸光度を水を対照にして 450 $m\mu$ 、波長幅 1 $m\mu$ で測る。

試料溶液の pH を調節する別法として、マロン酸緩衝溶液の代わりに 0.5M マロン酸を 2.5 ml 加えたのち、2,4-ジニトロフェノールの黄色点まで酸またはアルカリを加えてもよい。検量線は約 90 μg 以下の種々の量のバナジウムを用いて上記の操作に従ってつくる。

3 実験結果と考察

以下の検討における実験は、特に断らないかぎり 2 に準じて行なった。

3.1 水溶液で生じるバナジウム錯化合物

バナジウム (V) 溶液にベンゾヒドロキサム酸 (以下単に試薬とよぶ) の水溶液を加え、pH を種々に調節した際についた色を 40~100 分後の吸収曲線で Fig. 1 に示す。曲線 I は pH 2.3 で得られたかっ色の吸収曲線であり、460 $m\mu$ の吸収帯が他の色の吸収帯よりも強い。pH を 6.6, 8.5 および 10.0 にしたときは、可逆的に、それぞれ淡黄色 (曲線 III)、赤かっ色 (曲線 IV) および無色 (曲線 V) になった。曲線 II は pH 3.9 で得られたものであり、曲線 I から曲線 III に移る途中である。従来、弱酸性では赤色、アンモニアアルカリ性では紫色の錯化合物を生じるといわれている⁹⁾が、pH の変化による吸収曲線の変化が上記のように複雑であるので、試薬とバナジウムの反応生成物についてはさらに検討が必要である。

これら pH 領域で得られる色はどれも不安定であり、放置によって著しく色あせる。たとえば、バナジウム 35.1 $\mu g/ml$ にモル比で 18 倍の試薬を加え、pH 2.2 で発色させた溶液の吸光度は、約 10 分後に 0.95、30 分後に 0.79 であった。退色の速さは散光下でも暗処で

Fig. 1 バナジウム錯体の吸収曲線

曲線	溶媒	V (μg/ml)	備 考
I	水	35.12	pH 2.3, 試薬 $1.21 \times 10^{-2} M$, 緩衝剤なし
II	"	"	" 3.9, " "
III	"	"	" 6.6, " "
IV	"	"	" 8.5, " "
V	"	"	" 10.0, " "
VI	3-ヘプタノール	8.78	0.0200M マロン酸, pH [3.3 の溶液から 0.160% 試薬溶液で抽出したもの]

Fig. 2 試薬の吸収曲線

曲 線	溶 媒	試薬濃度	酸・アルカリ性度
I	水	$4.83 \times 10^{-5} M$	pH 1.7~7.0
II	"	"	pH 8.0
III	"	"	0.59N NaOH
IV	3-ヘプタノール	$7.01 \times 10^{-5} M$	—

も変わらない。また、pH が低い場合ほど速く色あせる。

試薬の溶液は Fig. 2 に示すように紫外部の光を吸収する。アルカリ性になると、新しく 270 mμ の吸収帯を生じるが、これは変化が可逆的であるから、試薬のイオン解離によるものであろう。

3.2 有機溶液によるかっ色錯化合物の抽出

アルカリ性側の pH 領域で生じる呈色物質は有機溶媒で抽出されない。従来、酸性側で生じるかっ色錯化合物は溶媒抽出されることが知られている。水層のかっ色錯化合物は著しく退色するので、吸光定量に利用するには、これを有機溶媒で抽出して安定にしなければならない。従来はバナジウムを水層中で発色したのち溶媒で抽出したが、本法では、バナジウム溶液を試薬の有機溶媒溶液で振って発色と同時に抽出する方針をとった。

3.2.1 抽出溶媒の選択

従来、試薬とバナジウム (V) によって生じる種々の呈色化合物は、脂肪族アルコール、エーテル、エステルなどの構造酸素を含む有機溶媒で抽出されるが、炭化水素などの構造酸素を含まないものでは抽出されないといわれ⁸⁾⁹⁾、1-ヘキサノール⁹⁾、1-オクタノール⁹⁾、2-オクタノールと四塩化炭素の混合物⁹⁾、ジイソブチルケトン⁹⁾ などが、かっ色錯化合物の抽出に用いられた。しかし著者らは、これら溶媒の選択理由に満足できないので、従来すでに検討されたものも含めて、新たに数種の溶媒を検討した。Table I に、pH 3.3 の水溶液中で発色させて得たかっ色錯化合物をただちに各種有機溶媒で抽出したときの結果を示す。抽出層の吸収曲線はどの有機溶媒の場合でもほとんど同形であり、450 mμ⁹⁾ に吸収極大がある (Fig. 1-曲線 VI)。これら有機溶媒のうち 3-ヘプタノールの場合には抽出層の吸光度が大きく、また抽出による有機溶媒層の

Table I 各種有機溶媒によるかっ色錯化合物の抽出

有 機 溶 媒	比 重 ¹⁰⁾	沸 点 ¹⁰⁾ (°C)	溶解度 ¹⁰⁾ (g/水 100 g)	抽出層 の 色	2層分離 の 状 態	抽出層の 容積変化† (%)	450 mμ に おける抽出 層の吸光度
1- ブ タ ノ ー ル	0.810	117.7	7.9	かっ色	良	著しく負	—
1- ペ ン タ ノ ー ル	0.814	138	2.7	"	"	著しく負	—
1- ヘ キ サ ノ ー ル	0.819	157.2	0.59	"	"	-0.5	0.560
3- ヘ プ タ ノ ー ル	0.823	156.2	0.45	"	"	-0.2	0.819
1- オ ク タ ノ ー ル	0.825	195	微 量	"	"	0.8	0.805
メチルイソブチルケトン	0.803	116.9	不 溶	"	"	—	0.326
シクロヘキサノン	0.948	156.7	2.4	"	"	-39.0	1.220
酢 酸 ブ チ ル	0.882	126.5	0.5	黄 色	不 良		0.138

発色条件: V 58.5 μg; 試薬 $1.21 \times 10^{-3} M$; pH 3.3; 全容積 25 ml

抽出条件: 有機溶媒 5.00 ml; 振り混ぜ時間 3分間

† 文献 8) の方法で測った値

容積変化が最も小さい。しかも、この溶媒の沸点は蒸留精製や取扱いに手ごろである。これらの点から、3-ヘプタノールを抽出試薬溶液の溶媒に用いることにした。なおこの溶媒で抽出した抽出層の吸光度は、過剰に試薬を加えて十分発色させた直後の水層の吸光度と比べると、抽出による濃縮効果から期待される吸光度の約2.5倍であって、溶媒効果による吸収の強化が著しい。シクロヘキサノール、アセトフェノン、エーテルなどは構造酸素を含むが、かっ色錯化合物を抽出しえない。

3.2.2 抽出試薬溶液、抽出率および色の安定性 試薬を溶かした有機溶媒で振って、バナジウムを発色と同時に抽出する方法は、かっ色錯化合物が分解する危険がないほか、操作も簡単である。本法の抽出試薬溶液は、きわめて簡単につくることができ、普通の条件で2箇月間保存しても、効力が全く変わらないほど安定である。従来法⁵⁻⁶⁾では試薬は水溶液にして用いられたが、水に溶けにくく、アルカリ性では著しく不安定なので、試薬溶液の調製に手間がかかった。また、抽出溶媒の保存による分解生成物¹¹⁾が、かっ色錯化合物を分解して定量を妨げた¹²⁾。本法ではこれらの難点が全くない。なお抽出試薬溶液は Fig. 2-曲線 IV からわかるように、かっ色錯化合物の可視部における吸光度測定を妨げない。

抽出試薬溶液で、バナジウムを反覆抽出した際の抽出層の吸光度を Table II に示す。この結果から、1回の抽出でバナジウムがほとんど全部抽出されることがわか

る。抽出層の色は安定であり、Fig. 3 に示すように少なくとも2日間は吸光度が変わらない。

3.3 pH 緩衝剤の影響

従来、pH 緩衝剤としてグリシン⁵⁾や酢酸アンモニウム⁶⁾が用いられたが、各種金属イオンが定量を妨げるので、これらイオンを複雑な方法で除く必要があった。もし、pH 緩衝剤が妨害イオンの被覆剤としても働くならば、定量操作は大いに簡単になる。しかし、バナジウムも同時におおわれて、試薬との反応がおさえられる心配がある。著者らは金属錯塩を生成しやすい数種の有機酸を pH 緩衝剤に用い、これら酸がバナジウムの発色を妨げる状態を調べた。すなわち、有機酸を加えたバナジウム溶液に試薬を加えて発色させ、生じたかっ色錯化合物をただちに 1-ヘキサノールで抽出して抽出層の吸光度を測った。Table III に結果を示す。この結果は試薬濃度、pH、抽出溶媒の種類などによって変わるであろうが、有機酸の種類による違いの傾向を知ることができる。この結果に基づいて、マロン酸を pH 緩衝剤および妨害イオンの被覆剤として用いることにした。

水層のマロン酸濃度が増すにつれて、抽出試薬溶液によるバナジウムの抽出がおさえられる。この状態を Fig. 4 に示す。この結果から、少なくとも pH 3.4 においては、マロン酸が 0.0556M 以下ならば、0.144% 以上の

Table II バナジウムの反覆抽出

抽出順序	抽出層の 450 m μ における吸光度
第 1 回	0.650
第 2 回	0.009
第 3 回	0.001

V 43.9 μ g; マロン酸 0.020M; pH 3.3; 0.160% 抽出試薬溶液

Fig. 3 抽出層の吸光度の経時変化

V: 43.9 μ g; マロン酸: 0.0200M; pH: 3.3;
抽出試薬溶液の濃度: 0.144%

Table III 抽出に及ぼす pH 緩衝剤の影響

pH 緩衝剤	抽出層の 450 m μ における吸光度
なし	0.560
シュウ酸	0.000
マロン酸	0.523
クエン酸	0.270
酒石酸	0.450

発色条件: V 58.5 μ g; pH 緩衝剤 0.025M; pH 2.7;
試薬濃度 1.21×10^{-3} M; 全容積 25 ml

抽出条件: 抽出溶媒 1-ヘキサノール 5.00 ml; 振り混ぜ時間 3分間

Fig. 4 マロン酸濃度の影響

V: 43.9 μ g; pH: 3.4
—○— 0.128% 抽出試薬溶液
—□— 0.144% "
—×— 0.171% "

試薬を含む抽出試薬溶液で振って、一定の吸光度を示す抽出層が得られることがわかる。

3.4 酸性度と抽出試薬濃度の影響

従来は pH 2~4.7 間の適当な酸性度で抽出が行なわれた^{3)~6)}が、適当な pH 範囲に対する試薬濃度の影響は検討されていない。本法における抽出試薬溶液によるバナジウムの抽出はバナジウムに対する抽出試薬とマロン酸の競合反応である。したがって、マロン酸の濃度が増せば、バナジウムは抽出されにくくなって抽出に適当な pH 範囲が狭くなり、逆に抽出試薬溶液の濃度が増せば、pH 範囲が広がるはずである。著者らはマロン酸が比較的やすい場合の抽出に及ぼす pH の影響を調べて、Fig. 5-曲線 I で示す結果を得た。これによると、pH

Fig. 5 酸性度の影響

V: 43.9 μ g
 曲線 I: マロン酸 0.0250M ; 0.104% 抽出試薬溶液
 " II: " 0.0490M ; 0.144% "
 " III: " 0.0556M ; 0.144% "

3.5 付近でバナジウムが最もよく抽出される。抽出試薬溶液の濃度を少し増せば、曲線 II と III で示すように、マロン酸の濃度が相当増したにもかかわらず、抽出に適当な pH 範囲が広く得られる。すなわち、抽出試薬溶液の濃度が 0.144% 以上ならば、マロン酸が 0.0556M あっても pH 2.8~4.4 で振って、最高かつ一定の吸光度を示す抽出層が得られる。この pH 範囲は抽出試薬溶液の濃度を増せばさらに広がるであろうが、後述のように、pH の調節がきわめて容易なので、これ以上の広範囲を必要としないであろう。なお、水層の pH は抽出前後で差がない。

抽出層の吸収曲線の形は、実験した pH 範囲ではみな同じであった。また、この吸収曲線の形は、抽出試薬溶液の濃度が違って変わらない。すなわち Fig. 6 に示す結果は、抽出試薬溶液の濃度が増すにつれて、抽出層の各波長における吸光度が平行して増している。なお、

Fig. 6 抽出試薬溶液濃度の影響

V: 43.9 μ g ; pH: 3.3
 —○— マロン酸 0.0232M
 —●— " 0.0556M
 —△— " 0.0556M

Fig. 6 の 450 m μ における二つの曲線からわかるように、マロン酸の濃度を相当増しても、抽出試薬溶液の濃度を少し増せば、バナジウムの抽出が妨げられない。

本法の許容 pH 範囲は十分広いので、従来の pH 変動許容範囲が ± 0.34 または ± 0.19 であるのに対して有利である。すなわち、次のようにしてきわめて容易に pH を調節できる。試料溶液の遊離酸またはアルカリを、2,4-ジニトロフェノール、フェノールフタレインまたはジメチルイエローを指示薬にして中和したのち、所定量の pH 緩衝溶液を加えると pH が約 3.4 になる。この場合、マロン酸根が 0.05M 程度になるので、0.30 meq. の遊離の酸またはアルカリが中和されずに残っていても、酸性度は pH 2.8~4.4 にはいる。したがって、pH 調節を誤る心配はない。なお、中和に際して生じる共存イオンの沈殿はマロン酸緩衝溶液を加えると容易に溶ける。ブロムフェノールブルー、ブロムチモールブルー、コンゴーレッド、メチルオレンジなどは一部または全部が抽出されて可視部の光を吸収するので、中和指示薬として不適当である。試料溶液にマロン酸を加えてから pH を調節する場合には、試料溶液が少し呈色していても、pH 2.6~4.0 で 2,4-ジニトロフェノールが無色から黄色に変わるのが認められるので、この指示薬を用いるのが便利である。

3.5 バナジウムの量と吸光度との関係

以上の検討結果から、マロン酸 0.0556M 以下、pH 2.8~4.4、容積 25 ml のバナジウム溶液を、0.144% 以上の試薬を含む 3-ヘプタノール 5 ml で 1 回抽出すれば、バナジウムが全部抽出されることがわかる。この条件内で、マロン酸の濃度、pH、抽出試薬溶液の濃度などを高値および低値が得られる傾向にいろいろ組み合わせ、0.0~87.7 μ g のバナジウムを抽出して検量線を求

Fig. 7 検量線

マロン酸: 0.0227 および 0.0556M

pH : 2.8~4.2

抽出試薬溶液: 0.144 および 0.160%溶液, 5.00 ml

めた。その結果を Fig. 7 に示す。吸光度はバナジウムの量に比例し、吸収曲線の形は変わらない。450 mμ における検量線は

$$V(\mu\text{g}) = (67.484 \pm 0.352)A - (0.568 \pm 0.136)$$

で表わされる (A は吸光度)。傾斜と切片のそれぞれの標準偏差の和を定量値の標準偏差とすると、

$$\text{標準偏差}(\%) = 0.52 + \frac{13.6}{V(\mu\text{g})}$$

となり、直線性がきわめてよかった。定量下限は吸光度 0.05 までとるとバナジウム 2.81 μg であり、定量上限は約 90 μg である。ほかの波長を用いると 90 μg 以上のバナジウムも定量できると思われる。ただし、モリブデン (VI) による吸収妨害を避けるためには、450 mμ 以上における吸光度を測らなければならない。

3.6 妨害イオン

従来の抽出吸光定量法では、数多くの金属元素が定量を妨げる^{3)~6)}。本法では pH 緩衝剤に用いられるマロン酸が被覆剤になるので、金属元素による妨害が著しくおさえられる。Table IV に各種共存物による妨害の状態と共存許容量を示す。

鉄 (III) は赤色錯化合物となって、従来の方法ではかなり抽出され、Fig. 8-曲線 I のような吸収を示して定量を著しく妨げるが、本法では 2.0 mg までの共存は許容される。もし、さらに他の被覆剤を加えるならば、鉄の共存許容量をさらに増すことが可能である。たとえば、ピロリン酸ナトリウムを 0.02M 加えると、少なくとも 5 mg まで鉄があってもさしつかえない。チタン (IV) 錯化合物は抽出されて淡黄色を呈し、従来の方法では著しい妨げになるが、本法においては、鉄と同程度

Table IV 共存物の影響と共存許容量

共存物	加えた化合物	加えた量 (mg)	定量誤差 (%)	許容量 (mg)†
アルミニウム	硝酸アルミニウム	2.0	-1.1	2.0
ヒ素 (IV)	ヒ酸水素二ナトリウム	2.0	-0.9	2.0
ホウ素	四ホウ酸ナトリウム	2.5	-2.3	2.5
クロム (III)	硝酸クロム	2.0	-2.5	2.0
フッ素	フッ化ナトリウム	2.5	-1.1	2.5
鉄 (III)	塩化第二鉄	{ 1.0 2.5 }	{ -1.7 +7.1 }	1.0
マンガン (II)	硫酸マンガン	2.5	-2.6	2.5
モリブデン (VI)	モリブデン酸アンモニウム	{ 0.50 1.25 }	{ -1.6 -25.3 }	0.50
リン (正リン酸)	リン酸水素二ナトリウム	10.0	-2.3	10.0
リン (ピロリン酸)	ピロリン酸ナトリウム	15.0	-0.7	15.0
白金 (IV)	塩化白金酸	1.25	-2.0	1.25
トリウム (IV)	硝酸トリウム	2.5	-0.7	2.5
チタン (IV)	硫酸チタン	2.0	-3.0	2.0
ウラン (VI)	酢酸ウラニル	2.5	-0.2	2.5
タングステン (VI)	タングステン酸ナトリウム	{ 0.01 0.001 }	{ -3.8 -15.0†† }	0.001
コバルト (II), 銅 (II), ニッケル	硝酸塩と硫酸塩	各 1.25	-0.7	各 1.25
シアンイオン	シアン化カリウム	2600	約 -9	
酒石酸イオン	カリウム・ナトリウム塩	1180	-9.6	
クエン酸イオン	ナトリウム塩	1510	-28.0	
EDTA	遊離酸	5850	約 -9	

実験条件: V 43.9 μg; マロン酸 0.0444M; pH 3.4; 抽出試薬溶液 0.171%溶液; 測定波長 450 mμ

† ±3.0% 以下の誤差の許容量。 †† バナジウムを 3.0 μg 用いて試験した。

Fig. 8 鉄, モリブデン, タングステンなどによる妨害の状態

マロン酸: 0.0444M; pH: 3.4; 0.171% 抽出試薬溶液
 曲線 I: Fe (III), 200 μ g (ただしマロン酸なし)
 " II: V 43.9 μ g + Mo (VI) 500 μ g
 " III: Mo (VI), 500 μ g
 " IV: V 43.9 μ g + W (VI) 125 μ g
 " V: V 43.9 μ g

にチタンが共存してもさしつかえない。モリブデン(VI)とタングステン(VI)は本法でも従来法の場合と同じように負の誤差の原因となる。モリブデンは錯化合物となって一部抽出され、Fig. 8-曲線 III で示すように短波長の光を吸収する。このため、モリブデンがあるときは 450 m μ より短波長の光を定量に用いえない。なお、抽出試薬溶液の濃度を増してもモリブデンとタングステンによる抽出妨害をおさえることができない。これは両者による試薬の消費に基づくのではなく、両者がバナジウムとヘテロ縮合酸をつくるためであると思われる。モリブデンとタングステンをフッ素、シアン、リン酸、ピロリン酸、ホウ酸、酒石酸、クエン酸などのイオンで被覆することを試みたが、どれも成功しなかった。なお、3-ヘプタノールの水への溶解度が小さいので、抽出層をマロン酸緩衝溶液で洗って、妨害イオンの共存許容量を増すことができよう。

本研究を励ましてくださった東北大学教授小野健二、岡 好良両先生に感謝するとともに、発表を許可された東海電極製造株式会社に礼を述べる。

(昭和 38 年 4 月, 日本化学)
 (会第 16 年会において講演)

文 献

- 1) M. M. Singh, A. K. Das Gupta: *J. Sci. Ind. Research (India)*, **8B**, 186 (1949); *Chem. Abstr.*, **44**, 2885 (1950).
- 2) A. K. Das Gupta, M. M. Singh: *J. Sci. Ind. Research (India)*, **11B**, 268 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 10405 (1953).

- 3) W. M. Wise, W. W. Brandt: *Anal. Chem.*, **27**, 1392 (1955).
- 4) P. R. Kuehn, O. H. Howard, C. W. Weber: *ibid.*, **33**, 740 (1961).
- 5) F. H. Hulcher: *ibid.*, **32**, 1183 (1960).
- 6) G. B. Jones, J. H. Watkinson: *ibid.*, **31**, 1344 (1959).
- 7) 日本化学会編: “実験化学講座”, 第 9 巻, p. 273 (1958), (丸善).
- 8) 宮本正俊: 本誌, **12**, 32 (1963).
- 9) H. Compaan: *Nature*, **180**, 980 (1957).
- 10) C. D. Hodgman: “Handbook of Chemistry and Physics”, 38th Ed., (1956), (Chemical Rubber Publishing, Cleveland, Ohio).
- 11) C. E. Meloan, W. W. Brandt: *Anal. Chem.*, **33**, 102 (1961).

☆

An improved extraction-absorptiometry for the determination of microamounts of vanadium as a brown complex with benzohydroxamic acid. (Absorptiometric determination of microamounts of vanadium. I.) Masatoshi MIYAMOTO* and Masatake KATAGIRI** (*Tohoku College of Pharmacy, Sendai; **Nippon Poriretan Kogyo K. K., Hodogaya-ku, Yokohama)

In the extraction-spectrophotometric determination of microamounts of vanadium (V) by benzohydroxamic acid, a pH-buffer solution simultaneously acting as a masking agent for interfering metals was used, and the color reaction and the extraction were done in one step by shaking with an organic solvent containing the reagent in order to avoid the difficulties hitherto reported as to the stability of the complex in the aqueous phase, the stability of organic extractants, and the preparation of the aqueous reagent solution. The proposed reagent solution was stable at least for 2 months. A wider optimum pH range was given for the extraction.

Procedure: pH of a solution containing 2.8 to about 90 μ g vanadium (V) is adjusted to 2.8~4.4 by adding 4.0~5.0 ml of a malonate buffer consisting of 5 parts of 0.5M malonic acid and 1 part of 0.5M sodium malonate after the solution is roughly neutralized against phenolphthalein or 2,4-dinitrophenol. Dilute the solution to 25 ml and shake it for 3 min. with 5.00 ml of 0.144~0.171% extracting reagent solution in 3-heptanol. Resulting organic layer is ready for the absorption measurement at 450 m μ with 1 cm cells against water. The color is stable for at least 2 days. Permissible amounts of common diverse ions including titanium (IV) are individually 2.0 mg at least. The amounts of Fe (III), Mo (VI), Pt (IV), or W (VI) should not exceed 1.0, 0.5, 1.25, or 0.001 mg, respectively. The addition of 0.02M sodium pyrophosphate improved the permissible amounts of Fe to 5 mg.

(Received Nov. 28, 1964)