チオマリック酸を用いるタリウムの紫外吸光光度定量*

林 康 久 , 村木 勇夫**

タリウム (I, III) は酸性, 中性, アルカリ性でチオマリック酸と反応し, 無色の安定な水溶性錯塩を生成する. 特にアルカリ性においては紫外部に最大吸収を有し, 紫外吸光光度定量が可能であると思われるので, これを利用して紫外吸光光度定量する際の基礎的条件ならびに錯体の組成について検討した. pH 10.5, チオマリック酸の 0.1% 水溶液 30 ml/100 ml, 測定波長 300 m μ で 0~130 ppm タリウムの範囲内でベールの法則が成立する. また, タリウム (I)-チオマリック酸の反応モル比は 1:2 であり, 分子吸光係数は 1.8×10^3 であった. 共存イオンの影響としては, Cd²⁺, Hg²⁺, La³⁺, In³⁺, Pb²⁺ などについて検討した.

1 緒 論

脂肪酸のメルカプト化合物, 特にチオマリック酸 (以下 TMA と略記) についていろいろのイオンとの反応を研究し, 分析化学への応用につき検討した.

すでに報告¹⁾²⁾したように, TMA は硫化水素族, 白金族元素などと反応しアルカリ性, 酸性において可溶性錯塩を生成する特性がある. タリウム (I, III) はともに TMA と反応して無色の水溶性錯体を生成し, 特にアルカリ性において紫外部に最大吸収を有し, 紫外吸光光度定量が可能であると思われるので, TMA によるタリウム (I) の紫外吸光光度定量する際の基礎的条件を検討した. なお, タリウム (III) の吸光光度定量法については現在企画中である.

2 実 験

2.1 試薬および装置

タリウム標準溶液: 試薬特級硫酸タリウム (Tl₂SO₄) を硫酸 (1:100) に溶解し, 1000 ppm タリウムとした. 実際の使用にはこれを適当にうすめて使用した.

TMA 溶液: 東京化成製 TMA を水に溶かし 0.1% 溶液として使用した. また TMA 溶液は使用のつど調製した.

緩衝溶液: 0.1M 水酸化ナトリウム-0.1M ホウ酸ナトリウム系, 0.1M 酢酸-0.1M 酢酸ナトリウム系緩衝溶液を使用した.

そのほかの試薬はすべて試薬特級品を使用した.

吸光度測定: 日立製 EPU-2 型光電分光光度計を使用し, 光路長 10mm の石英製セルを使用した.

pH 測定: 堀場製 M-3 型ガラス電極 pH メーターを使用した.

2.2 定量操作

タリウム標準溶液の適量 (0~130 ppm) を 100 ml のメスフラスコに移し, 0.1% TMA 溶液 30 ml を添加し, 0.1M 水酸化ナトリウム-0.1M ホウ酸ナトリウム系緩衝溶液 15 ml を加え pH を 10.5 に調節し, 水で正しく 100 ml としよく混ぜたのち, その一部を 10mm の石英セルに移し, 水を対照として 300 m μ で吸光度を測定する.

3 定量条件の検討

3.1 吸収曲線

2.2 の定量操作に従って pH 3.9, 5.3, 9.5, 10.5 にそ

Fig. 1 Absorption spectra of thallium(I)-TMA solutions

① Tl (I)-TMA soln., Tl (I) 40 ppm, pH 10.5

② Tl (I)-TMA soln., Tl (I) 40 ppm, pH 9.5

③ Tl (I)-TMA soln., Tl (I) 40 ppm, pH 5.3

④ Tl (I)-TMA soln., Tl (I) 40 ppm, pH 3.9

⑤ 0.1% TMA soln. only, pH 10.5

Buffer: 0.1M NaOH-0.1M Na₂B₄O₇ system

0.1M CH₃COOH-0.1M CH₃COONa system

Reference: Water

* メルカプト化合物の分析化学的研究 (第 4 報)

** 近畿大学理工学部: 大阪府布施市小若江

それぞれ調整したタリウムについて 40 ppm の溶液の吸収曲線は Fig. 1 に示すとおりで, タリウム-TMA 錯体は酸性側では 260~400 m μ の範囲で最大吸収がみられず, アルカリ性側においては 300 m μ に最大吸収を有する。

3.2 pH の影響

タリウム-TMA 錯体の吸光度に及ぼす pH の影響について検討した。タリウム 40 ppm の溶液について 2.2 の定量操作に従って pH の値を変化させて, そのときの吸光度を 300 m μ において測定した。その結果は Fig. 2 に示すように, pH 10.2~10.9 の範囲で吸光度の変化は認められなかった。以下の実験では pH を 10.5 とした。

Fig. 2 Effect of pH on absorbance

Tl (I) : 40 ppm
TMA : 0.1% soln. 30 ml/100 ml
Reference : Water
Buffer : 0.1M NaOH-0.1M Na₂B₄O₇ system

3.3 試薬濃度の影響

タリウム 40 ppm の溶液に 0.1% TMA 溶液の添加量をいろいろに変化させて, 300 m μ における吸光度を測定した。吸光度と試薬濃度との関係を Fig. 3 に示した。

3.4 錯体の安定性

タリウム-TMA 錯体の安定性をみるために, タリウム 40 ppm の溶液を 2.2 の定量操作に従って反応させ, 300 m μ における吸光度を測定してその経時変化を調べた。その結果は Fig. 4 のとおりである。

Fig. 3 Effect of reagent concentration

Tl (I) : 40 ppm
Buffer : 0.1M NaOH-0.1M Na₂B₄O₇ system
15 ml/100 ml, pH 10.5
Reference : Water

Fig. 4 Effect of time of standing

① Tl (I) 40 ppm ② Tl (I) 20 ppm
TMA : 0.1% soln. 30 ml/100 ml
Buffer : 0.1M NaOH-0.1M Na₂B₄O₇ system
15 ml/100 ml, pH 10.5
Reference : Water

この錯体は TMA 溶液添加後ただちに最大吸収を示し, そののちは 15 時間は吸光度が一定である。また温度の影響については液温 15~38°C の範囲では吸光度の変化は認められなかった。

4 検 量 線

以上のような基礎的条件の検討の結果得られた 2.2 の定量操作法に従って検量線を作成したところ, Fig. 5 に

Fig. 5 Calibration curve

TMA : 0.1% soln. 30 ml/100 ml
 Buffer : 0.1M NaOH-0.1M Na₂B₄O₇ system
 15 ml/100 ml, pH 10.5
 Reference : Water
 Temp. : 21°C

示すとおり 0~130 ppm タリウム (I) の範囲でベールの法則に従っている。

この検量線から得られる分子吸光係数は約 1.8×10^3 である。

5 共存イオンの影響

共存イオンの影響を検討するために、タリウム 40ppm の溶液に被検イオンを混ぜ合わせ、2・2 に従って定量操作を行ない、300 mμ における吸光度を測定した。その結果は Table I に示すとおりである。この Table からわかるように鉛 (II)、ビスマス (II) が特に影響する。

Table I Effect of diverse ions

Ion	Added (ppm)	Added as	Absorbance
—	—	—	0.350
Al (III)	200	sulfate	0.347
Zn (II)	150	"	0.361
"	100	"	0.352
Cd (II)	100	"	0.375
"	75	"	0.351
Hg (II)	200	chloride	0.249
"	100	"	0.349
La (III)	50	"	0.349
In (III)	50	"	0.318
"	30	"	0.350
Ag (I)	50	nitrate	0.376
"	40	"	0.353
Pb (II)	10	"	0.619
Bi (III)	10	"	0.662
W (VI)	50	ammonium salt	0.356

6 タリウム (I)-TMA 錯体の組成

タリウム (I)-TMA 錯体の組成を定める目的で常法の連続変化法^{3,4)}により、タリウム-TMA の組成比を求めた結果は Fig. 6 に示すとおりで、タリウム (I) : TMA=1 : 2 であることがわかった。

Fig. 6 Determination of the mole ratio of thallium-TMA complex by the method of continuous variations

Total concentration :

① $4.08 \times 10^{-4} M$, ② $2.04 \times 10^{-4} M$

Reference : Reagents

Buffer : 0.1M NaOH-0.1M Na₂B₄O₇ system
 15 ml/100 ml, pH 10.5

Wavelength : 300 mμ

7 総括

TMA を用いるタリウム (I) の紫外吸光度定量する際の基礎的条件について研究を行ない、測定波長 300 mμ において、タリウムの 0~130 ppm の範囲でその吸光度と濃度の間にベールの法則が成立することを認めた。従来、タリウムの定量法にはタリウム (I), (III) としてジチゾン法⁵⁾、ローダミンB法⁶⁾などがあり、いずれも抽出などの方法がとられているが、本法は、タリウム (I) の定量法であり操作法が簡単である。

本法の感度は吸光度 $0.001 = 0.115 \mu g \text{ Tl/cm}^2$ である。

よって TMA を用いるタリウム (I) の紫外吸光度定量は十分可能であると思われる。

最後に、この研究を行なうにあたり、いろいろご指導いただいた大阪工業技術試験所、原 重雄技官に感謝します。

文 献

- 1) 村木勇夫, 原 重雄, 林 康久 : 本誌, 投稿中.
- 2) I. Muraki, S. Hara, Y. Hayashi : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中.

- 3) P. Job: *Ann. Chim.*, 9, 113 (1928).
- 4) 柴田雄次, 井上 敏, 中塚佑一: 日化, 42, 983 (1921).
- 5) E.B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 827 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).

☆

Ultraviolet spectrophotometric determination of thallium by thiomalic acid. (Study on Mercapto-compounds for Analytical Chemistry. IV.) Yasuhisa HAYASHI and Isao MURAKI (Faculty of Science and Technology, Kinki University, Hueshi, Osaka)

Mercapto-compounds of fatty acids react with

various metal ions. Among these acids, thiomalic acid was found to react with thallium (I, III) to form a complex having an ultraviolet absorption. Some fundamental conditions in the ultraviolet spectrophotometric determination of thallium (I) by this reagent was investigated. The absorbance at 300 m μ followed the Beer's law over the range of 0~130 ppm Tl (I) at pH 10.5 when 30 ml of 0.1% thiomalic acid aqueous solution was present in 100 ml of total solution.

The mole ratio of Tl (I) to thiomalic acid was 1:2, the molar absorptivity and the sensitivity being found to be 1.8×10^3 and 0.115 μ g Tl (I)/cm² for log $I_0/I=0.001$, respectively.

Bi (III) and Pb (II) strongly interfere.

(Received Jan. 4, 1965)

溶融塩吸収スペクトル測定用高温セルの試作

——ニッケルおよびコバルト塩化物の吸収スペクトル*——

間 宮 真 佐 人**

溶融塩の吸収スペクトルを測定するため, Cary 14M 型分光光度計に付属して使用する性能のよい高温セルを設計, 試作した. 本装置は従来の高温セルに比べ温度制御を容易にし, 炉内の温度分布をできるだけ少なくし, $\pm 0.5\%$ の温度差で室温から 800°C の任意の温度で測定できる.

加熱時におけるふく射光は 350°C 以下では無視できる. それ以上の温度では対照側の炉を用いて補償し, 高温時においても紫外外部から近赤外部の吸収スペクトルを正しく測定できるようにした.

この高温セルを使用して塩化リチウム-塩化カリウム 易溶融塩に塩化ニッケルおよび塩化コバルトを溶解し, その吸収スペクトルを 0.3~2.5 μ の波長範囲で, それぞれの温度変化を 360~700°C の間で測定した. その結果, 両者とも 390°C 以下の温度域では溶媒塩の sintering の影響により異常なスペクトルを与えるが, 400°C 以上の温度ではコバルトは一定の錯体として溶融塩中に存在しスペクトルは安定する. しかし, ニッケルの第1吸収帯は 390~490°C の間で吸収ピークの変動が測定される. これは光学的に区別できる2種類以上の錯体がこの温度域では存在し, その量(平衡)が温度によって変わる, いわゆる thermo chromism の現象であることを明らかにした.

1 ま え が き

溶融塩の吸収スペクトルの研究は 1956 年, Gruen¹⁾ がアルカリ硝酸塩の易溶融塩に溶解した遷移金属イオンの陰イオンによる吸収スペクトルの変化を測定したのが最初である. それ以来, 溶融塩の独特な溶媒特性は各方面で注目され, 溶融塩中での化学的な挙動²⁾, 不安定な酸化還元状態のスペクトル³⁾, 近赤外部の電子スペクトル⁴⁾ など興味ある問題の研究に役立っている. この吸収

スペクトル法を分析化学の立場から見れば水溶液では考えられない高濃度の試料の測定ができること, また一般に見てその吸光係数は水溶液の場合より大きいので, 数百倍その検知限度を上げる可能性がある. さらに適当な融解剤が見いだされれば試料を融剤に溶かし, その吸収スペクトルを測定してただちに分析することができるなど非常に興味ある方法である.

溶融塩の吸収スペクトルの測定は, その初期には吸収セルにヒーターを巻き付けるなどの簡易な方法も取られていたが, 正確なスペクトルは Beckman DU 型分光光度計にサーモジャケットを付属させ, そこに加熱した

* 溶融塩吸収スペクトル法の研究 (第3報)

** 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町1