ローダミン B によるホウ素の吸光光度定量

大西 寛，永井 斉*

ローダミン B によるホウ素の吸光光度定量のための基礎的條件の検討を行なった。ホウ酸にフッ化水素酸を加えてテトラフルオロホウ酸イオンとしたのち，ローダミン B を加え，酢酸-*n*-ブチルで抽出する。抽出されたローダミン B-テトラフルオロホウ酸錯体は 555 m μ に吸収極大を示す。

この波長において 0~40 μ g ホウ素/10 ml 酢酸-*n*-ブチルの範囲でベールの法則が成立し，見かけのモル吸光係数は 1.2×10^3 であった。共存イオンの影響については，チオシアン酸イオン，過塩素酸イオンは定量値に正の妨害を与え，1 mg のトリウムまたはジルコニウムは負の影響を与えた。

1 まえがき

ホウ素の吸光光度定量法は多数報告されている¹⁾²⁾が，クルクミン³⁾⁴⁾およびメチレンブルー⁴⁾を用いる方法が現在広く用いられているようである。著者らはローダミン B によるホウ素の吸光光度定量の可能性を検討した結果，定量感度はクルクミン法やメチレンブルー法より低い，再現性よく定量できることを見いだした。なお，ローダミン系の染料（主としてブチルローダミン）によるホウ素のけい光定量の報告⁵⁾はあるが，吸光光度定量の報告は見あたらない。

2 試薬および装置

2.1 試薬

ホウ素標準溶液：特級ホウ酸 0.5716 g を水に溶解し，100 ml とし，1 mg B/ml の溶液を調製した。使用に際して水で適当に希釈した。

ローダミン B 溶液 (0.1%)：0.10 g を水 100 ml に溶解した。

酢酸-*n*-ブチル：特級品を蒸留して用いた。

フッ化水素酸 (0.5%)：46% フッ化水素酸 11 g をとり水 990 g を加え溶解した。

硫酸 (1N)。

2.2 装置

日立 139 形分光光度計，1 cm セル。

遠心器，10 ml ポリエチレン製遠心沈殿管。

メスピペット：ダイフロン管を加工し，全容積 4 ml，1 目盛 0.5 ml のメスピペットをつくり，検定して用いた。

3 定量方法

試料溶液を 50 ml ポリエチレン製細口びんにとり，

* 日本原子力研究所東海研究所：茨城県那珂郡東海村

1N 硫酸 4 ml，0.5% フッ化水素酸 1.5 ml を加え，水で 20 ml に希釈し，混ぜ，室温で 1 夜放置する。0.1% ローダミン B 溶液 0.5 ml を加え，酢酸-*n*-ブチル 10.0 ml を加え，1~2 分間振り混ぜる。有機相をポリエチレン製遠心沈殿管に移し，約 3000 rpm で約 3 分間遠心分離を行なう。透明な有機相の一部を 1 cm セルに移し，酢酸-*n*-ブチルを対照として 555 m μ における吸光度を測定する。

検量線は 0，10，20，40 μ g のホウ素をそれぞれポリエチレン製細口びんにとり，上と同様に操作し作成する。

4 結果および考察

4.1 吸収曲線

0.2N 硫酸溶液から酢酸-*n*-ブチルに抽出されるローダミン B とテトラフルオロホウ酸イオンとの反応生成物（以下ローダミン B-テトラフルオロホウ酸錯体と呼ぶ）

Fig. 1 Absorption curves

(1) 30 μ g of B vs. $n\text{-CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$, (2) 30 μ g of B vs. reagent blank, (3) Reagent blank vs. $n\text{-CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

の吸収曲線を Fig. 1 に示す。吸収曲線はローダミン B 錯体に共通の特徴ある形を示し、極大吸収は $555\text{ m}\mu$ に認められる。したがって、以下の検討には $555\text{ m}\mu$ の波長を用いることにした。

なお、ローダミン B-テトラフルオロホウ酸錯体はベンゼンにはほとんど抽出されなかった。

4.2 硫酸濃度の影響

ローダミン B-テトラフルオロホウ酸錯体の抽出の際の硫酸濃度と吸光度の関係を Fig. 2 に示す。硫酸濃度 $0.1\sim 0.4\text{ N}$ で検討を行なった結果、吸光度にほとんど変化は認められなかった。以下の検討において硫酸濃度は 0.2 N とした。

Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration

(1) $30\text{ }\mu\text{g}$ of B vs. reagent blank, (2) Reagent blank vs. $n\text{-CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

4.3 フッ化水素酸濃度の影響

ホウ素はフッ化水素酸と反応して、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) の形でローダミン B と錯体を形成する。 0.2 N 硫酸酸性においてフッ化水素酸濃度の影響を検討した (Fig. 3)。テトラフルオロホウ酸イオンを生成させるためにフッ化水素酸添加後溶液を 1 夜放置した。その結果、 0.5% フッ化水素酸 $1.0\sim 2.0\text{ ml}$ の間でほぼ一定の吸光度が得られた。 0.5% フッ化水素酸が 2.0 ml をこえるとセルの中で濁りを生じ、そして色も強くなった。

以上の結果から 0.5% フッ化水素酸 1.5 ml を加えることにした。なお、フッ化水素酸が存在しないとローダミン B、酢酸- n -ブチル抽出を行なっても有機相は着色しなかった。

Fig. 3 Effect of hydrofluoric acid concentration

Total volume of aqueous phase about 20 ml , (1) $30\text{ }\mu\text{g}$ of B vs. reagent blank, (2) Reagent blank vs. $n\text{-CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

4.4 テトラフルオロホウ酸イオンの生成時間

3 の定量条件においてローダミン B を加えるまえの放置時間と有機相の吸光度との関係を Table I に示す。その結果、室温で 7.5 時間以上の放置が必要であった。

Table I Time necessary for the formation of tetrafluoroborate ion

Time (hr)	Absorbance	
	Blank vs. solvent	$30\text{ }\mu\text{g}$ B vs. blank
4.5	0.056	0.291
7.5	0.054	0.318
18	0.065	0.321
24	0.060	0.326

溶液を $40\sim 60^\circ\text{C}$ で $1\sim 2$ 時間加熱して、テトラフルオロホウ酸イオンの生成時間の短縮を試みたが、室温で 7.5 時間以上放置の場合よりも少し低い吸光度が得られた。

フッ化水素酸の量を非常に多くすればテトラフルオロホウ酸イオンの生成は速くなると考えられるが、酢酸- n -ブチル抽出液の吸光度がセルの中で急速に増加することが認められた。したがって、3 の定量方法の条件を用いることにした。

4.5 ローダミン B 濃度の影響

0.2 N 硫酸溶液におけるローダミン B 濃度と有機相の吸光度の関係を Fig. 4 に示す。したがって、 0.1% ローダミン B 溶液 0.5 ml を採用することにした。

Fig. 4 Effect of Rhodamine B concentration

Total volume of aqueous phase about 20 ml, (1) 30 μ g of B vs. reagent blank, (2) Reagent blank vs. n - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

ローダミン B-テトラフルオロホウ酸錯体の吸光度はローダミン B 濃度が増すと増加するが、ブランクの吸光度はあまり変化しなかった。一定量のテトラフルオロホウ酸イオンに対してローダミン B 濃度とともに吸光度が増加することは、テトラフルオロホウ酸の抽出が完全でないことを示唆している。しかし、本実験においてローダミン B-テトラフルオロホウ酸錯体の分配比および抽出率は実験上の困難から検討できなかった。なお抽出される錯体の組成はおそらく $(\text{RH}^+)(\text{BF}_4^-)$ であると考

Fig. 5 Effect of time of shaking

(1) 30 μ g of B vs. reagent blank, (2) Reagent blank vs. n - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

えられる。ここで RH^+ はローダミン B 陽イオンを表わす。

4.6 振り混ぜ時間

振り混ぜ時間と吸光度の関係を Fig. 5 に示す。抽出時間 30 秒～2 分では一定の吸光度を示し、4 分間では吸光度はやや低くなるようである。本法では 1～2 分間振り混ぜることにした。なお振り混ぜにはシェーカーを用いることができなかったので手で振り混ぜた。

4.7 安定性

定量操作に基づいて抽出されるローダミン B-テトラフルオロホウ酸錯体溶液のセルの中での安定性を Fig. 6

Fig. 6 Stability of extract

(1) 30 μ g of B vs. reagent blank, (2) Reagent blank vs. n - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

Fig. 7 Calibration curve

Table II Interference study

Ion	Added as	Amount of ion (mg)	B found (μg)
Cl^-	NaCl	1	30.4
		10	33.8
		0.01	36.4
ClO_4^-	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.1	29.6
NO_3^-	NaNO_3	1	35.5
		0.01	47.0
SCN^-	KSCN	50	29.6
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	100	29.0
		0.1	30.6
		0.5	30.2
Al^{3+}	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1	29.8
		10	29.8
		0.1	24.8
Ca^{2+}	CaCl_2	1	29.8
		10	24.8
Co^{2+}	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1	29.9
		1	30.0
Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1	29.9
		1	30.5
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	29.9
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1	30.7
		5	27.7
		10	24.8
Mg^{2+}	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	30.4
		10	38.8
Ni^{2+}	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1	29.7
		1	30.9
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1	31.0
		1	31.7
Th^{4+}	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1	30.7
		1	23.4
UO_2^{2+}	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1	30.3
		1	31.6
Zr^{4+}	Zr sulfate	0.84	28.7
		4.2	22.3

B taken = 30.0 μg

に示す。その結果、吸光度は時間とともにやや減少する。本法では有機相をセルに移したのちただちに測定した。

4.8 検量線

3の定量方法に従って作った検量線を Fig. 7 に示す。0~40 μg B/10 ml 酢酸-*n*-ブチルの範囲でベールの法則が成立した。感度は波長 555 $\text{m}\mu$ で吸光度 0.001 に対して 0.009 μg B/ cm^2 であり、見かけのモル吸光係数 (100% 抽出を仮定) は 1.2×10^3 であった。

ホウ素 30 μg をとり、6 回定量した結果、吸光度の平均値は 0.321, 相対標準偏差 (変動係数) は 2.4% であった。

実験は 23~29°C の室温で行なった。この範囲で吸光度に差は認められなかった。

4.9 共存イオンの影響

ホウ素 30.0 μg をとり、各種イオンを共存させその影響を調べた結果を Table II に示す。

Table II からわかるように、過塩素酸イオンとチオシアン酸イオンの妨害は特に大きく、0.01 mg 共存しても高い吸光度が得られた。金属イオンではトリウムまたはジルコニウムが 1 mg 共存すると低い吸光度が得られた。

文 献

- 1) 日色和夫 : *Dotite News Letter*, **11**, No. 4, 2 (1963).
- 2) 日色和夫, 村木勇夫 : 大阪工技誌, No. 321 (1964).
- 3) M. R. Hayes, J. Metcalfe : *Analyst*, **87**, 956 (1962).
- 4) 内海 隆, 伊藤舜介, 磯崎昭徳 : 日化, **86**, 921 (1965).
- 5) A. K. Babko, Z. I. Chalya : *Ukr. Khim. Zh.*, **30**, 268 (1964).

☆

Spectrophotometric determination of boron with Rhodamine B. Hiroshi ONISHI and Hitoshi NAGAI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken)

A spectrophotometric method is described for the determination of less than 40 μg of boron. To a sample solution are added 4 ml of 1 *N* sulfuric acid and 1.5 ml of 0.5% hydrofluoric acid, and the solution is diluted to 20 ml with water. After allowing the solution to stand overnight, 0.5 ml of 0.1% Rhodamine B solution is added, and Rhodamine B tetrafluoroborate is extracted with 10.0 ml of *n*-butyl acetate. The organic phase is separated and centrifuged, and its absorbance is measured in a 1 cm cell at 555 $\text{m}\mu$.

The sensitivity of the method is 0.009 μg B/ cm^2 for an absorbance of 0.001, and an apparent molar absorptivity is 1.2×10^3 at 555 $\text{m}\mu$. Among foreign ions examined, perchlorate and thiocyanate interfered seriously, and 1 mg of thorium or zirconium caused low results.

(Received Oct. 7, 1967)

☆

☆