An infrared spectrophotometric method for the determination of hydrogen in chlorine gas was proposed. Sample gas was exposed to the photochemically active light in a quartz reactor tube, to form hydrogen chloride by the reaction $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$. Then the reaction gas was led into a 100 mm I. R. gas cell, and the absorption from 3400cm^{-1} to 2400cm^{-1} was measured by an infrared spectrophotometer.

The absorbance at 2980cm^{-1} on 2840cm^{-1} , each a

maximum of saw toothed absorption curve of hydrogen chloride, was calculated by the use of base line method. Since water and carbon dioxide did not interfere at those wavenumbers, the method was suitable for the determination of hydrogen in electrogenerated chlorine gas. The values of hydrogen contents in electrogenerated chlorine determined by this method were well congruent with those obtained by the more complicated explosion method.

(Received Feb. 5, 1968)

チアミンによる銅の新けい光定性分析法*

山根 靖弘, 山田 洋子, 国弘 茂**

本分析法は、著者らがさきに見いだした塩酸チアミンすなわちビタミン B_1 のチオール型が銅イオンと反応してあざやかな赤色けい光を発することを応用したものである。第二銅および第一銅イオンともに本反応にあずかるが、第一銅イオンのほうがよりけい光が強い。

試料溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加え、アルカリで pH 約 7 に調整し検液とする。これにチオール型チアミン試液を加えて生ずる赤色けい光を長波長の紫外線で観察する。上記反応を汚紙上で行なうスポットテスト法と、そのけい光物質をイソamilアルコールで抽出する抽出法とを確立した。

この赤色けい光は銅イオンに特異的であり、またほかのイオンが共存しても消光的妨害を受けにくい。確認限界はスポットテスト法において 1 滴中 $0.3\mu\text{g}$ 、抽出法において 1 ml 中 $6\mu\text{g}$ である。なお、けい光の安定性は抽出法のほうがややすぐれている。

1 緒 言

著者らはさきに、塩酸チアミンすなわちビタミン B_1 塩酸塩のチオール型化合物が銅イオンと反応しあざやかな赤色けい光を発することを見だし^{1)~3)}、このけい光性を塩酸チアミンの分析に応用した⁴⁾。

今回本反応を銅イオンの定性分析法に応用したところ、美しく見やすい赤色けい光が現われ、非常に感度がよく、従来銅イオンの定性分析に用いられているベンゾインオキシムあるいはサリチルアルドキシム法⁵⁾程度の感度を有すること、またほかの金属ではほとんどこのような赤色けい光が現われないこと、さらに共存物質の影響を受けにくいなどの点において、分析上じゅうぶん価値あることが認められたのでここに報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

チアミン試液：塩酸チアミン（ビタミン B_1 塩酸塩、

* チアミンによる銅のけい光分析（第 1 報）

** 千葉大学薬学部衛生化学教室：千葉市弥生町

武田薬品）を水-アセトンにより精製し、本品 0.05g を水に溶かして全量 100ml とする。この液に 1N 水酸化ナトリウム液を加え pH $10\sim 11$ とし、室温で約 30 分間放置後チオール型チアミン試液とし使用する。この試液は用時調製する。

20% 水酸化ナトリウム液：試薬特級水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100ml とする。

1N 水酸化ナトリウム液：試薬特級水酸化ナトリウム 4.3g を水に溶かして 100ml とする。

塩酸ヒドロキシルアミン：試薬特級を用いる。

イソamilアルコール：試薬特級を用い、あらかじめ盲けい光のないことを確かめておく。

無水硫酸ナトリウム：試薬特級を用いる。

第二銅標準溶液：試薬特級硫酸銅（5 水塩） 400mg を水に溶かして 1000ml とする。本原液 1ml は $100\mu\text{g}$ の銅を含む。本液を適当に希釈して標準溶液とする。

第一銅標準溶液：上記第二銅標準溶液 5ml に塩酸ヒドロキシルアミン 1g を加え、20% 水酸化ナトリウム液で pH を約 7 としたのち、これに水を加えて 10ml とする。

2.2 装 置

紫外線発生装置としては長波長（ $3650\text{\AA}$ ）のマナスル

ライトを、pH 測定には東亜電波製 pH 計 HM-5¹型を用いた。

3 分析法

3.1 汚紙上スポットテスト (汚紙法)

試料溶液 1 ml に塩酸ヒドロキシルアミン 0.1 g を加え、20% 水酸化ナトリウム液を用いて BTB 試験紙で pH 約 7 に調整し、室温で約 15 分間放置し検液とする。

汚紙上に検液 1 滴を滴下し、風乾後チアミン試液を 1 滴滴下する。1~2 分後 (室温 20°C 以上では直後) 暗所において長波長の紫外線で赤色けい光を観察する。

確認限界は 1 滴中 0.3 μg である。

3.2 試験管内反応 (抽出法)

試料溶液 1 ml を汚紙法と同じ操作により検液とする。この試験管内検液にチアミン試液 0.5 ml を加え、氷浴中に約 3 分間放置し無水硫酸ナトリウム 0.2 g を加えたのち、さらにイソアミルアルコール 0.5 ml を加えて 1 分間振とう抽出する。1~2 分後暗所においてイソアミルアルコール層に移行した赤色けい光を長波長の紫外線で観察する。

確認限界は 1 ml 中 6 μg である。

4 実験

汚紙法、抽出法についてそれぞれ分析法の基礎的条件を検討した。

4.1 汚紙法

4.1.1 検液 (Cu^{2+} と Cu^{+}) とその pH との関係

検液として第二銅および第一銅溶液につき比較し、さらに各銅溶液の pH の関係についても検討した。0.05% チアミン試液を用いて pH 5.4~9.1 までの 1 μg /滴の銅を含む検液につき比較検討し、その結果を Table I に示した。

その結果、第二銅および第一銅検液いずれも pH 5.4

Table I Fluorescence intensities produced by cupric and cuprous ions with thiolized thiamine (Spot test)

Sample soln.	pH†				
	5.4	6.2	7.2	8.2	9.1
Cu^{2+} CuSO_4	+	+	+	+	+
Cu^{+} $\{\text{CuSO}_4$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}\}^{\dagger\dagger}$	+	+	+	+	+

Reagent : 0.05% thiolized thiamine soln. ; Sample soln. : 1 μg of Cu^{2+} or Cu^{+} per drop ; † Initial pH of sample solution before reaction ; †† $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$: 0.1 g per ml

~9.1 まですべて陽性であるが、第一銅検液において pH 約 7 の中性付近で強陽性を示した。

このように検液としては第二銅溶液よりも pH 約 7 の第一銅溶液のほうがよい結果が得られたので、pH 約 7 に調整した第一銅溶液として用いることとした。

4.1.2 試液濃度の影響

チアミン試液の濃度 5.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05 および 0.01% 6 種につき、第一銅標準溶液 1 μg /滴を用いて検討した結果を Table II に示す。

Table II Effect of thiamine concentration on the fluorescence intensity produced by cuprous ion with thiolized thiamine (Spot test)

Thiamine concn. (%)	5.0	1.0	0.5	0.1	0.05	0.01
Fluorescence intensity	—	+	+	+	+	+

Sample soln. : 1 μg of Cu^{+} per drop

その結果、5.0% では反応は陰性であったが、1.0~0.01% まで陽性で、特に 0.1 および 0.05% においてより強いけい光を呈した。

それゆえ今後は 0.05% 溶液を用いることとした。

4.1.3 塩酸ヒドロキシルアミンの濃度の影響

第二銅溶液に加える塩酸ヒドロキシルアミン量の影響を 10 μg /滴および 1 μg /滴の銅溶液 1 ml を用いて 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g 3 種について検討した。その結果、塩酸ヒドロキシルアミンの量が多くなるにつれ pH 約 7 付近において沈でんが析出して反応は陰性になるので、第二銅溶液 1 ml につき塩酸ヒドロキシルアミン 0.1 g を用いることとした。

4.1.4 そのほかの影響

第一銅検液を汚紙上に滴下後ただちに試液を滴下した場合 (湿潤汚紙) と、検液を汚紙上に滴下し風乾後試液を滴下した場合 (風乾汚紙) を比較した結果、風乾汚紙のほうがけい光が強く、より長時間持続した。したがって第一銅検液を汚紙上に滴下して風乾後、試液を滴下することとした。

なお、上記の添加順序を逆にして試液を汚紙上にスポットしてから、銅検液を添加すると感度は減少する。

4.2 抽出法

4.2.1 検液 (Cu^{2+} と Cu^{+}) とその pH との関係

検液として第二銅および第一銅溶液につき比較し、さらに各銅溶液の pH の関係についても検討した。0.05% チアミン試液 0.5 ml を用いて pH 5.4~9.1 までの 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の銅を含む検液について比較検討し、その結

Table III Fluorescence intensities produced by cupric and cuprous ions with thiolized thiamine (Extraction method)

Sample soln.	pH†				
	5.4	6.2	7.2	8.2	9.1
Cu ²⁺ CuSO ₄	+	++	++	+	+
Cu ⁺ {CuSO ₄ [NH ₂ OH·HCl]††}	++	+++	+++	++	+

Reagent : 0.05% thiolized thiamine soln. ; Sample soln. : 20 μ g of Cu²⁺ or Cu⁺ per ml; † Initial pH of sample solution before reaction; †† NH₂OH·HCl : 0.1 g per ml

果を Table III に示した。

第二銅および第一銅検液はいずれも pH 5.4~9.1 まで反応はすべて陽性であるが、沝紙法と同じく第一銅検液において pH 約 7 の中性付近で強陽性を示した。その結果、検液として、pH 約 7 に調整した第一銅溶液を用いることとした。

4.2.2 試液濃度の影響 チアミン試液の濃度 5.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05 および 0.01% 6 種につき第一銅標準液 20 μ g/ml を液量 1.0 および 0.5 ml を用いて検討した結果を Table IV に示した。

Table IV Effect of thiamine concentration on the fluorescence intensity produced by cuprous ion with thiolized thiamine (Extraction method)

Thiamine concn. (%)	Reagent volume	
	1.0 ml	0.5 ml
5.0	—	—
1.0	—	±
0.5	±	+
0.1	+	++
0.05	++	+++
0.01	++	++

Sample soln. : 20 μ g of Cu⁺ per ml

試液濃度 5.0 および 1.0% において液量 1.0, 0.5 ml ともに反応は陰性であるが、0.1~0.01% 濃度においていずれも陽性である。しかし 0.05% 濃度 0.5 ml を用いたとき強陽性を示したので、今後は 0.05% 濃度を用いることとし、その液量は 0.5 ml とした。

4.2.3 塩酸ヒドロキシルアミンの濃度の影響 第二銅溶液に加える塩酸ヒドロキシルアミンの量を、20 μ g/ml の銅溶液 1 ml につき比較検討した。その結果、沝紙法と同じく 10% 濃度を用いることとした。

5 けい光の安定性

本分析法における赤色けい光の安定性について、沝紙

法と抽出法とを比較検討したが、沝紙法において銅 1 μ g/滴溶液では約 30 分間けい光を保ち、抽出法において銅 20 μ g/ml の溶液では約 5~6 時間けい光を保つ。したがって抽出法のほうがけい光は安定である。

6 共存物質の影響

本定性分析法に及ぼす共存物質の影響について検討した。沝紙法においては銅として 1 μ g/滴、抽出法においては 20 μ g/ml を含む溶液を用いて、各種イオンの影響を調べた。

沝紙法において、S²⁻ は銅と同量程度で妨害し、Ag⁺ は 10 倍量の共存で、Pb²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, BO₂⁻, SCN⁻, CN⁻, CO₃²⁻ および S₂O₃²⁻ は 100 倍量の共存で妨害する。この場合の妨害は赤色けい光を消光する。NH₄⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, As³⁺, Cl⁻, I⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, 酢酸, シュウ酸, 酒石酸, クエン酸は妨害しない。

抽出法における妨害作用は沝紙法とほとんど同じであるが、Bi³⁺, I⁻, S₂O₃²⁻ は抽出法において沝紙法よりやや妨害程度が大きい。

7 結 論

本けい光定性分析法は、銅イオンとチオール型チアミンとの反応による赤色けい光を観察するものであるが、このような赤色けい光はほかの金属イオンに見られず、銅のみに特異的である利点を有している。また感度の点においても一般に用いられているベンゾインオキシムやサリチルアルドキシム法と同程度であるので、実用性がじゅうぶんにあると考えられる。さらに妨害物質についても、銅イオンと強く結合する S²⁻ が銅と同程度の量で、Ag⁺ が 10 倍量で妨害するほかは、約 100 倍量の共存まで消光的妨害はない。

沝紙法と抽出法において感度は両者ともほとんど同じである。しかし抽出法はけい光の安定性においてまさっているが、Bi³⁺, S₂O₃²⁻ などによる妨害をやや受けやすい欠点を持っている。

(昭和 42 年 10 月 2 日, 日本分析化学会第 16 年会において発表)

文 献

- 1) 山根靖弘, 本宮幸子, 馬場紀子: 衛生化学, **10**, 251 (1964).
- 2) 山根靖弘, 本宮幸子, 小宮山陽子: 同上, **12**, 191 (1966).
- 3) 山根靖弘, 宮崎一, 本宮幸子, 深谷啓子: ビタミン, **36**, 134 (1967).
- 4) 山根靖弘, 本宮幸子, 山田洋子: 同上, **36**, 205

(1967).

5) F. Feigl: "Spot test", I, p. 78 (1954).

☆

New fluorescence analysis of copper with thiamine. Yasuhiro YAMANE, Yoko YAMADA and Shigeru KUNIHIO (Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Chiba, Yayoi-cho, Chiba-shi)

In connection with the previous report^{1)~3)}, the present paper deals with the application of the red fluorescence, which appears in the reaction of copper ions with thiolized thiamine, to a new qualitative analysis of copper. Cuprous ion was more sensitive to this fluorescence analysis than cupric ion.

The thiolized thiamine reagent was prepared by dissolving thiamine hydrochloride in sodium hydroxide at pH 11. The sample solution was prepared by reducing cupric ion to cuprous with hydroxylamine

hydrochloride, and adjusting pH to 7. The fluorescence study was carried out on both spot test and solvent extraction methods.

In spot test analysis, a portion of sample solution was spotted on a filter paper, the thiolized thiamine reagent was then added, and the red fluorescence was measured under ultraviolet rays of 3650 Å. The limit of identification was 0.3 µg Cu per drop.

In the extraction method, the reaction product of cuprous-thiolized thiamine system was extracted with *iso*-amyl alcohol and then the intensity of the red fluorescence was also examined in the same way described above. The limit of identification of copper was 6 µg per ml.

Further study showed that this red fluorescence was quite specific for copper ion, and no other cations and anions except sulfide quenched the fluorescence and interfered with the detection of copper.

(Received Jan. 30, 1968)

N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンによる ケイ酸塩中のチタンの抽出-吸光光度定量*

石井 一，永長 久彦**

ケイ酸塩試料中の少量ないし微量のチタンを定量する目的で、BPA を用いる抽出-吸光光度法について総括的に検討して定量方法を確立するとともに、チタン (IV)-BPA 錯体の抽出特性についても若干の検討を行なった。

基礎的条件についての検討結果より、錯体の吸収極大は 350 mμ に存在し、この錯体が抽出される最適塩酸濃度は 7~10N であることがわかり、これらの点では先行研究者の結果と異なった結果が得られた。また錯体の抽出特性について検討した結果、錯体の組成は 1:2 (金属:試薬)であることを確認し、錯体の構造を提案した。

1 緒 言

N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン(以下 BPA と略記)は従来、バナジウムの抽出吸光光度定量用試薬として広く用いられているが、近年、田中ら²⁾は BPA が濃塩酸中でチタン (IV) と選択的に不溶性化合物を生成し、これが有機溶媒に抽出されて黄色を呈することを見だし、これを利用して微量チタンの抽出-吸光光度定量が可能なこと、および応用例として金属材料中の微

量チタンの定量について報告している。

著者らはケイ酸塩試料中の少量ないし微量のチタンの定量という観点からこの方法に興味をいだき追試を行なったところ、二、三の点で若干異なった結果が得られたので、さらにこの方法について総括的に検討し、ケイ酸塩中のチタンの抽出-吸光光度定量法を確立し(田中らもケイ酸塩中のチタンの定量に応用可能であると述べているが、その方法についてはまったく述べられていない)、またチタン (IV)-BPA 錯体の抽出特性についても若干の検討を行なったので報告する。なお田中らには有機溶媒としてクロロホルムを用いているが、クロロホルムは水に若干溶け、また安定剤として少量のアルコールを含んでいるのでこれらをきらい、また比較の意味をも含

* この研究は小野田セメント株式会社中央研究所で行なったものである。

** 科学技術庁無機材質研究所：東京都文京区本駒込 2 丁目