With an aim of determining aldehyde in TPA, BHET and their mixture by a single procedure, a simple method using Tollens' reagent was applied for the aldehyde in BHET. As a result, a method was established for aldehyde in BHET, in which 200 mg of sample was dissolved by heating with 4 ml of 3% aqueous solution of NaOH, its 1 ml aliquot and 2 ml

of Tollens' reagent were mixed in a small glass vessel, and the reflectance at 440 m μ was measured after 12~13 min., the values of which were compared on a calibration curve. The time required for an analysis was 30 min., and the lower limit of determination of aldehyde was *ca.* 0.01%.

(Received Aug. 15, 1968)

サリチリデン-*o*-アミノフェノールを用いる微量銅の 抽出吸光光度定量*

石井 一，永長 久彦**

(1968 年 8 月 22 日受理)

銅 (II) がサリチリデン-*o*-アミノフェノール錯体としてメチルイソブチルケトンに抽出されることに着目し、基礎的な検討を行なって 0~40 μ g の銅の定量方法を確立した。

錯体は弱酸性ないしアルカリ性の水溶液からメチルイソブチルケトン相に抽出され、pH 4.3~8.3の間では吸光度は一定となった。抽出された錯体はきわめて安定で、その吸収曲線は 423 m μ に極大を有し、その組成は 1:1 であることが確認された。銅濃度と吸光度との間には良好な直線関係が認められ、モル吸光係数および吸光度 0.001 に対する感度はそれぞれ 16200 および 3.9×10^{-3} μ g Cu/cm² であった。鉄 (III)、バナジウム (IV および V)、モリブデン (VI)、過塩素酸塩およびクエン酸塩は銅の定量を妨害するが、そのほかのたいのイオンは妨害しない。鉄 (III) による妨害はアスコルビン酸で還元することにより除去できた。

1 緒 言

サリチリデン-*o*-アミノフェノール (以下 SAP と略記) はサリチルアルデヒドに *o*-アミノフェノールを縮合させて得られる一種の Schiff 塩基で、前報¹⁾に述べたサリチリデンアミノ-2-チオフェノールと同様三座配位子として銅 (II) と 1:1 錯体を形成することが知られており^{2,3)}、分析化学的応用例としてはすでに飯盛⁴⁾により銅 (II) の選択的沈殿試薬として用いられているほか、アルミニウム^{5,6)}、ガリウム⁷⁾、など⁸⁾のけい光光度定量に用いられている。しかしながら、上述の飯盛の報告⁴⁾に見られる銅の定量方法は、銅 (II)-SAP 錯体を

沈殿として分離したのちこれを酸で分解して遊離する *o*-アミノフェノールの吸光度を測定して間接的に銅を定量するか、あるいは直接沈殿の重量をはかって銅を定量するため、定量にかなりの長時間を要したり、操作が煩雑であったりするばかりでなく、いずれも錯体を沈殿として分離する関係上、 μ g 量程度の微量の銅の定量には使えない。

著者らは Schiff 塩基を用いる微量元素の定量という観点から種々検討しているが、SAP を用いる銅の定量についても検討したところ、銅 (II)-SAP 錯体はベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、メチルイソブチルケトン (以下 MIBK と略記) などの有機溶媒に抽出されることがわかったので、抽出溶媒として錯体の抽出性などの点ですぐれている MIBK を選び、銅を SAP 錯体として抽出したのち直接有機相の吸光度を測定する抽出吸光光度法につき基礎的な諸条件を検討して微量銅の定量方法を確立した。本報ではこれらの結果について述べる。

* Schiff 塩基を用いる微量成分の定量 (第 2 報)。第 1 報は石井 一，永長久彦：日化，90，No. 2 (1969) 掲載予定

** 科学技術庁無機材質研究所：東京都文京区本駒込 2 丁目

2 試薬および装置

2.1 試 薬

(1) SAP 溶液: SAP は Freeman ら⁹⁾の方法により合成し, 特記した場合を除き, 0.012% MIBK 溶液として用いた。

(2) 銅 (II) 標準液: 硫酸銅を水に溶かし, これに硫酸をその濃度が最終的に約 0.1*N* となるように加え, 銅の約 1 mg/ml 溶液を調製し, EDTA 滴定法¹⁰⁾によりこの溶液の銅含有量を求め, これを原液として水で適当に希釈して使用した。

(3) 緩衝液: 目的とする pH 値に応じ, 1*M* 酢酸-1*M* 酢酸ナトリウム系または 1*M* アンモニア-1*M* 塩化アンモニウム系溶液を使用した。

なお上記試薬およびそのほか本実験で使用した試薬類は特記したものを除き, いずれも市販特級品もしくはこれに準ずるものである。

2.2 装 置

前報¹⁾に述べたものと同一の装置を使用した。

3 定量方法

銅 (II) 40 μ g 以下を含む微酸性溶液を 50 ml の分液漏斗にとり, 水で約 30 ml にうすめ, 酢酸塩緩衝液 (pH 約 5) 1 ml を加える。これに 0.012% SAP の MIBK 溶液 10.0 ml を加え, 10 分間振り混ぜ機にかけて銅を SAP 錯体として抽出する。しばらく静置して二相に分離したのち, あらかじめ約 1 g の無水硫酸ナトリウムを入れてある 50 ml の共せんびんに有機相を分離して脱水し, 同様に処理した試薬ブランクを対照に波長 423 m μ で吸光度を測定する。銅 (II) 標準液を用い, 同様の操作により作成した検量線から銅含有量を求める。

4 実験, 結果および考察

4.1 吸収曲線

銅 (II) 24.7 μ g をとり, 酢酸塩緩衝液 (pH 5.1) 1 ml および水を加えて液量を 10 ml とし, SAP の MIBK 溶液 ($4.5 \times 10^{-5} M$) 10 ml を加え (この場合 [Cu]:[SAP]=1:1.2 となる), 30 分間振り混ぜ, 銅を SAP 錯体として抽出し, 有機相の吸収曲線を記録した。結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 の結果から明らかなように, MIBK 中では SAP は 353 m μ に, またその銅 (II) 錯体は 423 m μ にそれぞれ吸収極大を有することがわかる。この錯体の吸収極大波長は抽出時の水相の pH を 3.5~11.0 の範囲内で変化させても, また銅に対して SAP が過剰または過少

Fig. 1 Absorption spectra

Cu(II): 24.7 μ g; SAP concn.: $4.5 \times 10^{-5} M$; pH: 5.1; $V_{aq}/V_{org}=1$ ($V_{org}=10$ ml); Shaking time: 30 min; I: Cu(II)-SAP complex against MIBK; II: Cu(II)-SAP complex against reagent blank; III: Reagent blank against MIBK

(後述するように, 錯体の組成は 1:1 である) 場合においても変化しなかった。したがって, 抽出された錯体の種 (species) は 1 種と考えられる。以上の結果に基づき, 以後の実験では吸光度の測定は 423 m μ で行なうことにした。

4.2 pH の影響

抽出時の水相の pH が銅 (II) の抽出に及ぼす影響を調べるため, 銅 12.4 μ g をとり, 酢酸塩またはアンモニウム塩緩衝液を用いて水相の pH を種々変化させて抽出し, 有機相の吸光度を測定した。この場合の操作は 3 に述べた方法に従って行なったが, 水相と有機相との容積比は 1:1 として行なった。結果は Fig. 2 に示したとおりで, pH 4.3~8.3 の間でほぼ一定の吸光度が得られることがわかった。

したがって, 銅を定量する場合の抽出時の水相の pH は上述の範囲内であればいずれの値でもよいわけであるが, pH は低いほうが共存イオンによる影響が小さいことを考慮して抽出時の水相の pH は酢酸塩緩衝液を用いて約 5 に調節することにし, 以後の実験でもこれに従って行なった。

4.3 試薬量の影響

銅 (II) を MIBK 相へ抽出する場合の SAP 量の影響を調べるため, 銅 12.4 μ g をとり, SAP 濃度を種々

Fig. 2 Effect of pH

Cu(II): 12.4 μ g; $V_{aq}/V_{org}=1$ ($V_{org}=10$ ml)

変化させ、3に述べた方法に準じて操作し、吸光度を測定した。結果を Fig. 3 に示した。銅に対しモル比にして約 10 倍量以上の SAP が存在すれば一定の吸光度が得られることがわかる。一方、この SAP の必要量は抽出時の振り混ぜ時間とも関係があり、次項に述べるように、SAP 量を少なくすると振り混ぜ時間を長くする必要がある。しかしながら、測定波長である 423 m μ においては SAP 自体わずかながら吸収を有するので、試薬ブランクの吸収を小さくすることからすれば SAP 量は吸光度が一定値を与える範囲内で少なくすることが得策と考えられる。

Fig. 3 Effect of SAP concentration

Cu(II): 12.4 μ g; pH: 5.2; $V_{aq}/V_{org}=1$ ($V_{org}=10$ ml)

以上述べた事がらを考慮し、さらに銅の定量範囲を 0~40 μ g と想定して SAP は 0.012% MIBK 溶液として 10.0 ml を加えることにした。

4.4 振り混ぜ時間の影響

銅 (II) の抽出に及ぼす振り混ぜ時間の影響を調べるため、3に述べた方法に従い、振り混ぜ時間だけを変化

させて抽出し、吸光度を測定した。結果は Fig. 4 に示したとおりで、振り混ぜ時間 7 分以上で一定の吸光度が得られた。しかしながら、この振り混ぜに要する時間は前項で触れたように、銅に対する SAP の量に関係があり、SAP 量を減少するにつれて一定の吸光度を得るためには振り混ぜ時間を長くする必要があると認められた。

Fig. 4 Effect of shaking time

Cu(II): 12.4 μ g; pH: 5.2; $V_{aq}/V_{org}=3$ ($V_{org}=10$ ml)

本法では上述の事がらおよび 3 に述べた定量方法における銅と SAP との比率を考慮し、抽出時の振り混ぜ時間は安全性をも考慮して 10 分と定めた。

4.5 容積比の影響

抽出時の MIBK 相と水相との容積比が吸光度に及ぼす影響を調べるため、MIBK 相の容積を一定 (10 ml) とし、水相の容積を変化させて抽出操作を行ない、有機相の吸光度を測定した結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 から明らかなように、水相の容積が増加するにつれて吸光度はわずかずつではあるがほぼ直線的に減少した。これは主として後述するように錯体の抽出率が低いことに起因していると考えられる。Fig. 5 に示した結果に基づき、さらに実際試料を分析する場合の抽出による銅の濃縮をも考慮して、本法では MIBK 相と水相との比率を 1:3 に保つことにした。

4.6 抽出率と抽出回数

銅の抽出率を求めるため銅 12.4 μ g をとり、3に述べた方法に従って SAP 錯体として抽出した際に得られる水相について新たに毎回 10.0 ml ずつの SAP 溶液を加えて抽出操作をくりかえし、毎回得られた有機相の吸光度を測定した。その結果によると、1 回の抽出操作により抽出される銅は添加した量の 86.9% で、完全に

Fig. 5 Effect of volume ratio

Cu(II): 12.4 μ g; pH: 5.2; V_{org} : 10 ml

抽出するには抽出操作を4回行なう必要があった。したがって、銅の定量に際しては抽出操作は4回行なうべきであると考えられたが、1回の抽出により得られる有機相についての吸光度の再現性がきわめて良好であったので、定量操作の煩雑さを避け、迅速性、感度などの点をも考慮して抽出操作は1回と定めた。

4.7 安定性

4.7.1 試薬の安定性 SAP の MIBK 溶液は室温で密栓して暗所に保存した場合には溶解後3日間は吸収スペクトルに変化が認められなかったが、それ以後は徐々に分解してゆく傾向が認められた。したがって、化学量論的な厳密な測定を行なう場合には3日ごとに新しく溶解したものをを用いるべきであるが、3に述べた定量方法に従って銅を定量する場合には銅に対してかなり過剰に SAP を加えることになる関係もあって溶解後1か月を経過した溶液でも定量の目的にはじゅうぶん使用することができた。なお SAP は水には不溶であるが、水と混合しうる溶媒、たとえばエチルアルコール、ジオキサンなどに溶解したのち水で希釈した場合には加水分解する傾向があり、その分解速度は酸またはアルカリが共存すると促進され、0.1N 程度の酸性またはアルカリ性溶液中ではきわめてすみやかに分解することが認められた。

4.7.2 錯体の安定性 MIBK 相に抽出された錯体はきわめて安定で、抽出後6時間までの測定結果では吸光度にまったく変化が認められなかった。

4.8 錯体の組成

銅(II)-SAP 錯体の組成についてはすでに 1:1 で

あることが報告されているが^{2,3)}、著者らもこれを確認するため、連続変化法およびモル比法により検討した。それらの結果によれば錯体の組成は 1:1 であることが確認された。1例として連続変化法による結果を Fig. 6 に示した。

Fig. 6 Continuous variation method

$[Cu]+[SAP]=5.85 \times 10^{-5} M$; pH: 5.2; $V_{aq}/V_{org}=1$ ($V_{org}=10$ ml); Wavelength — I: 400 mμ, II: 423 mμ, III: 445 mμ

4.9 濃度と吸光度との関係

銅濃度と吸光度との関係を調べるため、銅(II)を 0~40 μ g の範囲内で段階的にとり、3に述べた方法に従って操作し、検量線を作成した。結果は Fig. 7 に示したとおりで、銅濃度と吸光度との間には良好な直線関係の存在することがわかった。また別に3に述べた方法に従って抽出操作をくりかえし、モル吸光係数および吸光度 0.001 に対する感度を求めたところ、それぞれ 16200 および $3.9 \times 10^{-3} \mu$ g Cu/cm² という値が得られた。

4.10 共存イオンの影響

種々のイオンが銅(II)と共存する場合の影響を検討した結果を Table I に示した。鉄(III)、バナジウム(IV および V)、モリブデン(VI)は SAP と錯体を形成することにより正の誤差を与え、クエン酸塩は銅と錯体を形成することにより、また過塩素酸塩は抽出時に白濁を生ずることによりいずれも負の誤差を与えたが、そ

Fig. 7 Calibration curve for copper

pH: 5.2; $V_{aq}/V_{org}=3$ ($V_{org}=10$ ml)

Table I Influence of diverse ions

Ion	Ion added	Cu(II) found (μg)	Relative error (%)
Al(III)	135.0 μg	12.7	2.4
Ca(II)	40.0 "	12.4	0.0
Cd(II)	100.0 "	12.3	- 0.8
Co(II)	100.0 "	12.4	0.0
Cr(III)	100.0 "	12.4	0.0
Cr(VI)	50.0 "	12.3	- 0.8
Fe(II)	49.6 "	12.3	- 0.8
Fe(III)	28.0 "	21.6	74.2
Hg(II)	100.0 "	12.3	- 0.8
Mg(II)	25.0 "	12.4	0.0
Mn(II)	100.0 "	12.4	0.0
Mo(VI)	100.0 "	16.4	32.3
Ni(II)	100.0 "	12.5	0.8
Pb(II)	100.0 "	12.4	0.0
Si(IV)	35.0 "	12.4	0.0
Sn(II)	93.0 "	12.8	3.2
Ti(IV)	82.5 "	12.2	- 1.6
V(IV)	50.0 "	22.1	78.2
V(V)	30.0 "	13.6	9.7
W(VI)	100.0 "	12.4	0.0
Zn(II)	65.4 "	12.4	0.0
Zr(IV)	45.6 "	12.3	- 0.8
Cl ⁻	17.8 mg	12.3	- 0.8
ClO ₄ ⁻	50.0 "	10.1	-18.5
NO ₃ ⁻	31.0 "	12.4	0.0
SO ₄ ²⁻	24.0 "	12.4	0.0
PO ₄ ³⁻	16.0 "	12.1	- 2.4
Tartrate	37.1 "	12.2	- 1.6
Citrate	31.5 "	6.5	-47.6

Cu(II) taken : 12.4 μg

のほかのイオンはほとんどあるいはまったく影響しないことがわかった。なお、影響を及ぼすイオンのうち鉄(III)による影響は抽出に先だって 5% アスコルビン酸溶液 1 ml を加えて鉄(III)を鉄(II)に還元しておくことによりほぼ完全に除去することができた。

4.11 定量方法について

以上述べてきた実験結果に基づいて微量銅の定量方法として 3 に述べた方法を確立した。この方法では SAP は MIBK 溶液として加えることにしたが、代わりにエチルアルコールまたはジオキサン溶液として加え、水相中で銅(II)との錯形成反応を行なわせたのち、生成した錯体を MIBK 中に抽出する方法によっても本法同様銅の定量は可能であった。しかしながら、後者の方法によった場合には SAP の過剰分が加水分解されるため試薬ブランクの吸収が著しく小さくなること、抽出の際の振り混ぜ時間を著しく短縮できることなどの利点もあったが、反面、SAP 溶液を加えてから抽出を行なうまでの時間が吸光度に著しい影響を及ぼすため、結果の再現性がいくぶんわるくなること、4.10 に述べた妨害イオンのほかにアルミニウム、クロム(VI)、チタン(IV)、ジルコニウム(IV)なども銅の定量を著しく妨害すること、SAP 溶液の安定性が MIBK に溶かした場合に比べ劣ることなどかなりの欠点が認められた。また抽出溶媒については本法では MIBK を用いたが、このほかにベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素についても検討した。いずれの溶媒を用いても錯体は抽出され、銅の定量は可能であったが、錯体の抽出性の良好なこと、許容 pH 範囲の広いこと、容積比の影響が小さいことなどの点でこれらの溶媒のなかでは MIBK が最もすぐれていた。このような理由から本法では抽出溶媒としては MIBK を選び、SAP は抽出溶媒である MIBK に溶解して加えることにした。

本法は許容 pH 範囲も比較的広く、妨害イオンの数も少なく、感度の点でも他の方法、たとえば銅の代表的な定量方法であるジエチルジチオカルバミン酸塩を用いる抽出吸光光度法(感度: $4.0 \times 10^{-3} \mu\text{g Cu/cm}^2$)¹⁰⁾に匹敵し、銅の定量方法としては有用な方法と考えられる。

5 結 言

銅(II)-SAP 錯体が MIBK 相中に抽出されることを見だし、基礎的な諸条件を検討して微量銅の抽出吸光光度定量法を確立した。

(昭和 43 年 10 月、本会第 17 年会において発表)

文 献

- 1) 石井 一, 永長久彦: 日本化学会第 21 年会講演予稿集, **2**, p. 904 (1968); 日化, **90**, No. 2 (1969) 掲載予定.
- 2) Y. Muto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1242 (1960).
- 3) 飯盛喜代春: 日化, **82**, 1172 (1961).
- 4) R. M. Dagnall, R. Smith, T. S. West: *Talanta*, **13**, 609 (1966).
- 5) N. B. Lebed, R. P. Pantaler: *Zavodsk. Lab.*, **31**, (2), 163 (1965); *Anal. Abstr.*, **13**, 2874 (1966).
- 6) R. M. Dagnall, R. Smith, T. S. West: *Chem. Ind. (London)*, **1965**, 1499; *Anal. Abstr.*, **13**, 6769 (1966).
- 7) I. I. Kurbatova: *Zavodsk. Lab.*, **32**, 1064 (1966); *Anal. Abstr.*, **14**, 7501 (1967).
- 8) D. C. Freeman, Jr., C. E. White: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2678 (1956).
- 9) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 253 (1965), (南江堂).
- 10) E. B. Sandell: “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 3rd Ed., p. 443 (1965), (Interscience Publishers Inc., New York).

☆

Extraction-spectrophotometric determination of traces of copper with salicylidene-*o*-aminophenol.

(Determination of traces of constituents with Schiff bases. II.) Hajime ISHII and Hisahiko EINAGA (National Institute for Researches in Inorganic Materials, Science and Technology Agency, Bunkyo-ku, Tokyo)

A study was carried out on the spectrophotometric determination of 0~40 μg of copper by extracting its salicylidene-*o*-aminophenol (SAP) complex in to methyl-iso-butylketone (MIBK).

Copper (II) was extracted as its SAP complex from weakly acidic to alkaline aqueous media into MIBK phase and a constant absorbance was obtained in the pH range between 4.3 and 8.3. The complex extracted was very stable and had an absorption maximum at 423 $\text{m}\mu$. Its composition was confirmed to be 1 to 1. A linear relationship was maintained between the concentration of copper and the absorbance. The molar extinction coefficient and the sensitivity for $\log(I_0/I)=0.001$ at 423 $\text{m}\mu$ were 16200 and 3.9×10^{-3} $\mu\text{g Cu/cm}^2$, respectively. Several ions including iron-(III), vanadium (IV and V), molybdenum(VI), perchlorate and citrate interfered with the determination. Interference due to iron(III) could be removed by reducing it to ferrous state with ascorbic acid.

(Received Aug. 22, 1968)

飽和脂肪酸パラオキシフェナシルエステルの クロマトグラフィー*

小菅 貞良, 古田 正次, 滝川 良典**

(1968 年 8 月 24 日受理)

飽和脂肪酸のパラオキシフェナシルエステル (HPE と略記) のクロマトグラフィーに関する研究を行なった。すなわち、ペーパークロマトグラフィーにおいては、展開剤として 0.1N 水酸化ナトリウム (含水アセトン溶液) を用いるとき、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 酸の HPE はおのおの単独の場合 R_f に差があった。薄層クロマトグラフィーにおいては、吸着剤としてシリカゲル、展開剤として酢酸-シクロヘキサン系を用いるとき、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 酸の HPE は相互に分離した。またカラムクロマトグラフィーでは、吸着剤としてセルロースパウダー、溶出剤として酢酸-シクロヘキサン系を用い、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{14}$ 酸の HPE を相互に分離することができた。HPE の検出はいずれもフェノール呈色反応によって行なった。

1 緒 言

脂肪酸のクロマトグラフィーは、それをエステルにし

* 脂肪酸に関する分析化学的研究 (第 2 報)。第 1 報は小菅貞良, 古田正次, 山口起立: 本誌, **17**, 310 (1968)

** 岐阜大学農学部農芸化学科: 岐阜県各務原市那加門前町

て行なうことが多い。不飽和度の大小, 不飽和部位異性および幾何異性などによって, 不飽和脂肪酸を分離あるいは確認する場合, 同エステルをさらに付加物¹⁾²⁾や錯体³⁾⁴⁾にする方法が行なわれている。また幾何異性体のガスクロマトグラフィー⁵⁾はキャピラリーを使用して

さきに, 脂肪酸のパラオキシフェナシルエステル (以