メチルチモールブルーによるビスマスの吸光光度定量法

榎 健寿，森 逸男，泉 揚子*

(1969 年 1 月 13 日受理)

ビスマス (III) とメチルチモールブルー (MTB) の青色キレートを用いるビスマス (III) の水溶液、および溶媒抽出吸光光度定量を検討した。水溶液内で生成する青色キレートを用いて $0 \sim 17.0 \mu\text{g}$ のビスマス (III) が、また 1,3-ジフェニルグアニジン (DPG) 共存下にビスマス (III)-MTB-キレートを 1-ブタノールで抽出して $0 \sim 10.5 \mu\text{g}$ のビスマス (III) が定量できる。いずれの場合もアンチモン (III)、アンチモン (V)、スズ (II)、スズ (IV)、トリウム (IV)、ジルコニウム (IV) などは妨害しないが、アルミニウム (III)、鉄 (III)、インジウム (III)、フッ素、酒石酸、シュウ酸イオンなどは妨害する。

1 緒 言

メチルチモールブルー (MTB) は酸性、塩基性両領域で多価金属イオンと鋭敏に反応して青色キレートを生成するので、キレート滴定用金属指示薬^{1)~3)}として、また吸光光度法用発色試薬^{4)~11)}として広く利用されている。最近 Tolmachev¹²⁾、小友¹³⁾¹⁴⁾らは 1,3-ジフェニルグアニジン (DPG) 共存下のキシレノールオレンジ (XO)、MTB を用いるチタン (IV)、ジルコニウム (IV)、トリウム (IV) などの溶媒抽出吸光光度法が DPG を使用しない水溶液内での定量に比べて感度の上昇することを認めている。著者らは今回、新たに MTB を用いるビスマス (III) の水溶液内、および溶媒抽出吸光光度法を検討し、ビスマス (III)-MTB の青色キレートを用いて、それぞれ $0 \sim 17.0 \mu\text{g}$ 、および $0 \sim 10.5 \mu\text{g}$ のビスマスの定量を行なった。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ビスマス (III) 溶液：シェーリング社製、酸化ビスマス 233.0 mg を硝酸 5 ml に溶解後、水で全量を 100 ml とし、MTB を金属指示薬として $1.0 \times 10^{-2} M$ EDTA³⁾ でビスマス (III) 量を求め、正確に $5.0 \times 10^{-4} M$ に希釈した。

MTB 溶液：同仁薬化学製 MTB ($\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{SNa}_2$) 40.0 mg をメタノール 100 ml に溶解して $5.0 \times 10^{-4} M$ 溶液とした。

DPG 溶液：東京化成製、試薬特級 DPG 10.5 g を塩酸 (1:1) 12 ml に溶解後、水を加えて全量を 100 ml

として $5.0 \times 10^{-1} M$ 溶液とした。

硝酸溶液：和光純薬製、試薬特級硝酸 15 ml に水を加えて全量を 250 ml とした。

2.2 装 置

吸光度の測定：島津 QV-50 型分光光電光度計、および日立 101 型分光光電光度計を用い、セルは層長 10 mm の石英製のものを用いた。

pH の測定：東亜電波 HM5A 型ガラス電極 pH メーター、およびメトローム社製ポテンショグラフ E336A 型を用いた。

3 実験および結果と考察

3.1 水溶液中での吸光光度法

3.1.1 定量操作 $17 \mu\text{g}$ 以下のビスマス (III) を含む溶液に $5.0 \times 10^{-4} M$ MTB 溶液 1.0 ml を加えて、pH を 0.5~2.05 に調節後、全量を水で 10.0 ml とし、5 分間静置後 550 m μ で試薬ブランクを対照として吸光度を測定する。

3.1.2 吸収曲線 pH 値を変えて生成するビスマス (III)-MTB キレートの吸収曲線を試薬ブランクを対照として測定したところ、Fig. 1 に見られるように、pH 0.5~2.05 ではほぼ一定の吸収曲線が得られた。なお pH 6 以上では対照液の吸収変化のために、吸収極大が短波長側に移動する。

Fig. 2 は一定 pH 値において MTB の添加量を変化させたときの吸収曲線で、吸収極大波長は MTB 量によって、590 m μ から 450 m μ 付近まで移動することがわかる。また、550 m μ 付近には明りょうな等吸収点が見られた。したがって以下の吸光度測定には 550 m μ の波

* 大阪薬科大学：大阪府松原市河合町

Fig. 1 Absorption curves of Bi(III)-MTB chelate at various pH

Curve I: pH 0.5; Curve II: pH 2.05; Curve III: pH 3.85; Curve IV: pH 5.55; Bi(III): 5.22 μ g; MTB: $2.5 \times 10^{-5} M$; Reference: Reagent

Fig. 2 Absorption curves of Bi(III)-MTB chelate at pH 1.5

MTB concentration—Curve I: $5.0 \times 10^{-5} M$; Curve II: $4.38 \times 10^{-5} M$; Curve III: $2.61 \times 10^{-5} M$; Curve IV: $2.5 \times 10^{-5} M$; Bi(III): 5.22 μ g; Reference: Water

長を用いた。

3.1.3 pH の影響 ビスマス (III) キレート の生成量と pH の関係について検討した。3.1 の操作に従い pH を変化させて吸光度を測定し、Fig. 3 に示す結果を得た。吸光度は pH 0.5~2.05 においてほぼ一定であ

Fig. 3 Effect of pH on absorbance of Bi(III)-MTB chelate

Bi(III): 5.22 μ g; MTB: $2.5 \times 10^{-5} M$; Reference: Reagent

るが、pH 2.4 以上、および pH 0.5 以下では、しだいに減少する。なお検量線の直線性を検討して定量操作では pH 1.5 を選んだ。

3.1.4 MTB 量の影響 MTB 量の添加量を変えてビスマス (III) キレートの吸光度を測定し、Fig. 4 に示す結果を得た。吸光度は $2.5 \times 10^{-4} M$ MTB 溶液 0.75 ml/10 ml 以上で、ほぼ一定の値を示す。

Fig. 4 Effect of amount of MTB on absorbance of Bi(III)-MTB chelate

Bi(III): 5.22 μ g; MTB: $2.5 \times 10^{-5} M$; pH: 1.5; Reference: —x— Water, —o— Reagent

3.1.5 呈色の安定度 pH 1.5, 温度 20°C, 波長 550 mμ におけるビスマス (III) キレートの吸光度の経

時変化を測定した。溶液調製後、約 5 分で吸光度が一定になり、呈色はその後きわめて安定である。

3.1.6 温度および試薬添加順序の影響 ビスマス (III) キレートを生成させるときの温度、試薬添加順序の影響を調べたところ、いずれも影響を認めなかった。

3.1.7 検量線 以上の検討の結果、ビスマス (III) の定量条件として 3.1.1 の操作が適当であることを知ったので検量線を作成し、Fig. 5 に示す結果を得た。Fig. 5 から吸光度 0.001 に相当する感度は $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ビスマス (III) と計算された。

Fig. 5 Calibration curve for the determination of Bi(III) with MTB
MTB: $5.0 \times 10^{-5} M$; pH: 1.5

3.2 溶媒抽出吸光光度定量

3.2.1 定量操作 $10.5 \mu\text{g}$ のビスマス (III) を含む溶液に $5.0 \times 10^{-4} M$ DPG 溶液 3 ml, $5.0 \times 10^{-4} M$ MTB 溶液 2.0 ml を加えたのち、pH 0.6~2.38 に調節し、水を加えて全量を約 20 ml とする。5 分放置後、1-ブタノール 10 ml と約 20 秒間振り混ぜて抽出したのち、10 分間静置し、乾燥ろ紙を用いて有機相をろ別し、試薬ブランクを対照として波長 560 $m\mu$ で吸光度を測定する。

3.2.2 吸収曲線 pH を変えて 1-ブタノール抽出相の吸収曲線を測定したところ、Fig. 6 のように異種キレートの生成がみられるが、pH 0.6~2.38 で最大の吸光度が得られる。なお、抽出溶媒として iso-アミルアルコール、酢酸エチルエステル、1-ブタノールなどのうち、1-ブタノールを用いたときに、最も吸光度が高いので、以下の操作では 1-ブタノールを抽出溶媒とした。また、測定波長は 560 $m\mu$ とした。

Fig. 6 Absorption curves of Bi(III)-MTB-DPG chelate at various pH

Curve I: pH < 2.38; Curve II: pH 3.85; Curve III: pH 5.05; Curve IV: pH 5.30; MTB: $2.5 \times 10^{-5} M$; Bi(III): $5.22 \mu\text{g}$; DPG: $16.7 \times 10^{-2} M$; Reference: Reagent

3.2.3 pH の影響 ビスマス (III)-MTB-DPG キレートを 1-ブタノールで抽出するときの pH の影響を検討したところ、pH 0.6~2.38 にしたときにほぼ一定の吸光度が得られた。

3.2.4 DPG 量の影響 DPG の添加量によるビスマス (III)-MTB キレートの 1-ブタノール抽出液の吸光度を求めた。その結果、ビスマス (III) $52.23 \mu\text{g}$ に対して $5.0 \times 10^{-4} M$ DPG 溶液 3.0 ml を用いるとき、ほ

Fig. 7 Effect of amount of MTB on absorbance of Bi(III)-MTB-DPG chelate

Bi(III): $2.61 \mu\text{g}$; MTB: $5.0 \times 10^{-5} M$; DPG: $16.7 \times 10^{-2} M$; pH: 1.5; Reference: Reagent

ば一定の吸光度が得られた。

3.2.5 MTB 量の影響 MTB の添加量を変えたときに生成するキレート を 1-ブタノールで抽出し、MTB 量と吸光度との関係を求めた。Fig. 7 に見られるようにビスマス(III) に対してモル比で約 4 倍以上の MTB を添加すれば、ほぼ一定の吸光度が得られる。

3.2.6 試薬添加順序の影響 試薬添加順序の変化によるキレートの吸光度を求めたところ、沈殿の生成しない MTB-ビスマス(III)-DPG または MTB-DPG-ビスマス(III) の順序で操作すればよいことを知った。

3.2.7 振り混ぜ回数、振り混ぜ時間の影響 1-ブタノールを用いてビスマス(III)-MTB-DPG キレート を抽出するときの振り混ぜ時間、および回数と有機相の吸光度の関係を求めた。振り混ぜ時間については Table I に示したように、約 20 秒間以上振り混ぜるとき、ほぼ一定の吸光度が得られる。また、1-ブタノール 10ml ずつを用いて抽出回数と有機相の吸光度の関係を求め、52.25 μg ビスマス(III) に対して 1 回目の吸光度が 0.199, 2 回目 が 0.010 を示すので、1 回のみの抽出操作でじゅうぶんと考えられる。

Table I Effect of shaking time

Shaking time (second)	Absorbance at 560m μ
10	0.188
20	0.199
30	0.199

Bi(III) : 52.25 μg ; MTB : $2.0 \times 10^{-5} M$; DPG : $16.7 \times 10^{-2} M$; pH : 1.80

3.2.8 呈色の安定性 水溶液中で生成したビスマス(III)-MTB-DPG キレートを 1-ブタノールで抽出する前の放置時間と、1-ブタノール抽出液の吸光度との関係、および抽出液の呈色の安定性を求めた。Table II に見られるように、水溶液を 5 分間放置して抽出するとき、1-ブタノール相の吸光度は約 60 分間は一定であるが、その後はしだいに減少する。

Table II Effect of standing time

Minutes	0	10	30	60	90	150
Absorbance at 560m μ	0.198	0.198	0.198	0.196	0.193	0.190

MTB : $2.0 \times 10^{-5} M$; Bi(III) : 52.25 μg ; DPG : $16.7 \times 10^{-2} M$; pH 1.80

3.2.9 検量線 以上の検討の結果、ビスマス(III) の定量条件として 3.2.1 の操作に従って検量線を作成し、Fig. 8 に示す結果を得た。Fig. 8 から吸光度 0.001

Fig. 8 Calibration curve for the determination of Bi(III)

MTB : $1.0 \times 10^{-4} M$; DPG : $16.7 \times 10^{-2} M$; pH : 1.5

に相当する感度は $0.08 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ビスマス(III)と計算された。

3.3 共存イオンの影響

MTB を発色試薬とするビスマス(III)の水溶液内および抽出吸光度法を行なった場合の共存イオンの影響について検討した。

3.3.1 陰イオン 塩化物、硝酸塩、硫酸塩、およびヨウ化物はモル比でビスマス(III)の約 1,000 倍まで共存しても妨害しない。また Table III に見られるように、シュウ酸塩、フッ化物、酒石酸塩が共存すれば水溶液法では負誤差を与える。しかしながら抽出法ではフッ化物、酒石酸塩は妨害しない。また NTA, IDA, EDTA

Table III Effect of diverse ions

Ions	Added as	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Absorbance at 550 m μ (in aqueous)
Bi(III)	—	—	0.158
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Sodium	250.0	0.083
F^-	Ammonium	1500.0	0.152
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	Sodium	160.0	0.109
In(III)	Nitrate	112.4	0.164
Ga(III)	Nitrate	69.7	0.168
Fe(III)	Chloride	444.0	0.143
Al(III)	Nitrate	1274.0	0.168
Tl(I)	Chloride	207.4	0.166

Bi(III) : 5.2 μg ; MTB : $5.0 \times 10^{-5} M$; pH : 1.5; Reference : Reagent

などのキレート化剤は, いずれも負誤差を与える。

3.3.2 陽イオン 大部分の 2 価金属イオン, 希土類元素および強酸性領域で MTB と反応しないスズ(II), スズ(IV), アンチモン(III), アンチモン(V), トリウム(IV), ジルコニウム(IV) などの多価金属イオンが共存してもビスマス(III)の定量を妨害しない。また, Table III に見られるように, 水溶液法ではアルミニウム(III), ガリウム(III), 鉄(III), タリウム(I) などの共存により, 抽出法でもガリウム(III), 鉄(III) などの共存により妨害を受けるので, あらかじめこれら共存イオンを分離する必要がある。

Fig. 9 Continuous variation method
Bi(III) + MTB = 1.0×10^{-4} M; pH : 2.05

Fig. 10 Continuous variation method
Bi(III) + MTB = 1.0×10^{-4} M; DPG : 1.5×10^{-1} M;
pH : 1.5

3.4 キレートの組成

ビスマス(III)-MTB キレート, およびビスマス(III)-MTB-DPG キレートの組成を連続変化法およびモル比法で検討した。Fig. 9 および Fig. 10 に見られるように, 水溶液内で生成するキレートも, 有機相に抽出されたキレートも, ビスマス(III)と MTB の結合比は, ほぼ 1:1 と考えられる。しかしながら MTB-DPG やビスマス(III)-DPG の結合比については検討しなかった。

3.5 結 語

ビスマス(III)-MTB キレートを用いるビスマス(III)の吸光度法はビスマス(III)-ジチゾン法¹⁵⁾に比べて, 定量操作を強酸性領域で行なうため, トリウム(IV), ジルコニウム(IV), 水銀(II), 鉛(II)などの影響を受けず, 比較的妨害イオンの少ない迅速定量法と考えられる。また, ビスマス(III)-MTB キレートの有機溶媒による抽出は不可能であるが, DPG を共存させれば, 1-ブタノールで抽出が可能となり, 水溶液内で用いる定量法に比べて共存イオンの影響がより少なくなる。

終わりに, 終始ご激励をいただいた本学学長, 宮道悦男先生に深謝します。

(昭和 44 年 4 月 4 日, 日本薬学会第 89 年会において一部講演)

文 献

- 1) J. Körbl, R. Pribil : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **23**, 873 (1958); *Chem. Listy*, **51**, 1061 (1957).
- 2) F. Budon, J. Körbl : *Czechoslov. Farmac.*, **7**, 789 (1958); *Anal. Abstr.*, **5**, 3892 (1958).
- 3) 上野景平 : “キレート滴定法”, p. 220 (1960), (南江堂).
- 4) A. K. Babko, P. P. Kish : *Zh. Analit. Khim.*, **17**, 693 (1962).
- 5) 岡田浩子, 金子啓二, 後関璋一 : 本誌, **12**, 822 (1963).
- 6) 入谷信彦, 宮原武恒 : 同上, **12**, 1183 (1963).
- 7) 小友 允 : 同上, **14**, 229 (1965).
- 8) L. S. Sevdyuk, V. S. Smirnaya : *Zh. Analit. Khim.*, **20**, 161 (1965).
- 9) 外崎巧一, 境 恭子 : 本誌, **14**, 495 (1965).
- 10) K. Tonosaki : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 425 (1966).
- 11) J. Metgalfe : *Analyst*, **90**, 409 (1965).
- 12) V. N. Tolmachev, I. M. Goltsberg, V. P. Konkin : *Zh. Analit. Khim.*, **22**, 950 (1967).
- 13) 小友 允 : 日化, **89**, 503 (1968).
- 14) 小友 允, 若松義信 : 同上, **89**, 1087 (1968).
- 15) O. H. Hubbard : *Anal. Chem.*, **20**, 363 (1948).

☆

Spectrophotometric determination of bismuth

(III) with Methylthymol Blue. Takehisa ENOKI, Itsuo MORI and Yoko IZUMI (Osaka College of Pharmacy, Takaminosato, Matsubara-shi, Osaka-fu)

Sensitive reaction of bismuth(III) with Methylthymol Blue (MTB) was applied to the spectrophotometric determination of bismuth(III) in aqueous, and micro-amount of bismuth(III) was determined by extracting spectrophotometry with 1-butanol in the presence of 1,3-diphenylguanidine (DPG). The

effects of pH, the amounts of MTB and DPG, the standing period after the color development, temperature, order of reagent additions and species of solvents were examined. The complex of bismuth(III) with MTB in aqueous and 1-butanol was found to have 1 to 1 composition by continuous variation method and by mole ratio method.

(Received Jan. 13, 1969)

ガスクロマトグラフ用圧力計に基因するゴーストピークとその除去法

岸本 賢一, 北村 弘志, 柳本 督通*

(1969 年 1 月 14 日受理)

高純度ガスを分析する場合、酸素と窒素のピークがゴーストピークとして検出されることを見いだした。この酸素、窒素のピークは圧力計のブルドン管内に残留する微量の空気によることが明らかになった。

このピークは試料中の酸素、窒素と同じ保持時間をもつが、これはサンプリングコック操作による圧力変動によってブルドン管から微量の空気がキャリアガス中にはいるためである。

ブルドン管内にキャリアガスが流れる流路をもった新しい圧力計を使用することによって、ゴーストピークを除去することができ、さらに安定時間も短縮できた。新しい型の圧力計を Fig. 3 に示し、流通型圧力計と呼ぶことにした。

1 緒 言

ガスクロマトグラフィーにおいて、試料の成分に無関係なピークが検出されることがあり、これらは一般にゴーストピークと称されている。

これらの生成原因としてはカラム中および注入部における試料の触媒的な反応や熱分解が報告されており^{1,2}、昇温ガスクロマトグラフィーでは試料注入部のシリコンゴムの分解生成物や、注入部における試料の滞留によっても起こることを著者らは明らかにした³。

これら以外の原因として、高純度のガスを分析する場合、ガスクロマトグラフに使用されているブルドン管型圧力計に微量存在する空気がゴーストピークとして検出されることがあることを見いだしたので報告する。

このゴーストピークの保持容量は4で述べるように酸素および窒素の保持容量とそれぞれ一致するので、分析

上大きな誤差を与えるおそれがある。

このゴーストピークを除去するには、ブルドン管内部を常に新しいキャリアガスで置換できる流通型圧力計が有効であり、また基線の安定に要する時間も著しく短縮できることを見いだした。

2 実 験

2.1 装置および実験条件

ガスクロマトグラフ：柳本製作所製 G-8 型。

キャリアガス：ヘリウム, 30 ml/min.

カラム：モレキュラーシーブ 5A, 2m.

カラム温度：50°C.

検出器：熱伝導型, フィラメント抵抗 60 Ω , 4 素子。

ブリッジ電流：100 mA.

感度：S 感度において約 1500 mV · ml · mg⁻¹。

2.2 実験方法

Fig. 1 に装置の流路図を示す。ゴーストピーク発生の有無を検出するため、キャリアガスと同じボンベのへ

* 株式会社柳本製作所技術部：京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町