文 献

- 1) 南川伝憲, 山岸法明: 本誌, **19**, 1557 (1970).
- 2) 南川伝憲: 薬誌, **90**, 1457 (1970).

☆

Determination of scopolamine in scopolamine-*n*-butyl bromide. Tsutanori MINAMIKAWA and Noriaki YAMAGISHI (Central Research Laboratory, Hokuriku Pharmaceutical Co., Ltd., Inokuchi, Katsuyama-shi, Fukui)

In order to examine the amount of scopolamine contained as impurity in scopolamine-*n*-butyl bromide (BSB), determination method employing ultraviolet absorption was studied.

About 2 g of BSB was accurately measured, and dissolved in 4 ml of water. The solution, to which 1 ml of ammonia test solution was added, was saturated with salt, and extracted five times with 10 ml of mixture of carbon tetrachloride and chloroform (1:2). After dehydration with anhydrous sodium sulphate, the extract was evaporated to remove the solvent on a water bath under reduced pressure. The residue was extracted five times with successive 10 ml of carbon tetrachloride. The extract was filtered and the filtrate was evaporated on a water bath under reduced pressure to remove the solvent as complete as possible. The residue, dissolved in about 10 ml of ethanol, was evaporated again to remove the solvent under reduced pressure. Another 10.0 ml of ethanol accurately measured was added to the residue, 1.5 ml of the resultant solution was accurately measured and water was added to it to make 100 ml. This was served as test solution. In another place, about 10.00 mg of reference standard of scopolamine was measured and dissolved in 4 ml of water. After addition of 1 ml of ammonia test solution, the mixture was treated just as in the case of test solution to make standard solution. The absorptions at 205 nm of the test solution and standard solution were measured using 1.5% of ethanol as a blank, it made A_t and A_s , respectively. Weight of scopolamine (mg) was calculated from following formula.

$$\text{weight of scopolamine (mg)} = 10.00 \text{ (mg)} \times f \times \frac{A_t}{A_s}$$

A_s : absorbance at 205 nm of standard solution,

A_t : absorbance at 205 nm of sample solution,

f : purity of standard scopolamine

The experimental results revealed that recovery from the prepared test material (2.0 g of BSB with 9.75 mg of scopolamine added) was 96.5 ± 1.63 (average $\pm$ standard deviation) by our method, and these corresponds with the result of gas chromatography.

(Received July 17, 1972)

フェニルフルオロンと塩化セチルピリジニウムを用いるモリブデン酸およびジルコニウム(IV)の吸光光度定量

森 逸男, 山本 栄, 榎 健寿*

(1972 年 11 月 9 日受理)

1 緒 言

第4級アンモニウム塩の共存下に XO , クロムアズロール S, フェニルフルオロン (Ph) などを用いる多原子価金属イオンの定量法の利点が最近数多く報告^{1)~8)}されるとともに, フッ素イオンのジルコニウム(IV)- XO , -ガレイン錯体に対する接触効果が認められている^{9)~11)}。したがってモリブデン酸, ジルコニウム(IV)-Ph の呈色反応^{9)~13)}について, それぞれ第4級アンモニウム塩, 第4級アンモニウム塩とフッ素イオンの効果を期待して塩化セチルピリジニウム (CPC) を用いるモリブデン酸, CPC とフッ化ナトリウムを用いるジルコニウム(IV)の吸光光度定量法について検討した。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

モリブデン酸, ジルコニウム(IV)液: 試薬特級モリブデン酸ナトリウムの $5.0 \times 10^{-4} M$ 水溶液および 5.0×10^{-4} , $1.0 \times 10^{-3} M$ 硝酸ジルコニウム液を調製して用いた。

Ph 液: メルク社製 Ph を用いて $1.0 \times 10^{-3} M$ Ph メタノール液を調製して用いた。

第4級アンモニウム塩液: 既報¹⁴⁾と同じ塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC), 塩化セチルピリジニウム (CPC) のそれぞれ $1.0 \times 10^{-2} M$ 液を用いた。

ポリビニルピロリドン (PVP) 液: 1.0% PVP 水溶液として用いた。

フッ化ナトリウム液: 既報¹⁵⁾と同じく $1.0 \times 10^{-2} M$ フッ化ナトリウム水溶液を用いた。また緩衝液に Sørensen の塩酸とグリコール-塩化ナトリウム液, Walpole の酢酸-酢酸ナトリウム液 (pH 4.6) を用い, 試薬はすべて特級品を用い調製した。

2.2 装 置

吸光度の測定には島津 QV 50 型, 日立 101 型分光光電光度計で層長 10 mm の石英製セルを用いた。また pH の測定には日立堀場 M 5 型ガラス電極 pH メータ

* 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合町 2-10-65

ーを用いた。

3 定量操作

3.1 モリブデン酸

モリブデン酸 $60 \mu\text{g}$ 以下を含む溶液に緩衝液 (pH 1.5) 1.5 ml , $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ CPC 液 1.5 ml , $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ Ph 液 2.0 ml を加え, 水を加えて全量を 10.0 ml とし, 45°C で約 30 分間加温反応後 10 分間水冷する. 別にモリブデン酸のみ除いて処理して得た Ph 液を対照に 540 nm で吸光度を測定し, あらかじめ得たモリブデン酸の検量線よりモリブデン酸量を求める.

3.2 ジルコニウム(IV)

ジルコニウム(IV) $7 \mu\text{g}$ 以下を含む溶液に緩衝液 (pH 4.6) 1.5 ml , $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ フッ素イオン液 0.8 ml , $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ CPC 液 1.5 ml , $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ Ph 液 1.0 ml を加え, 水を加えて全量を 10.0 ml とし, Ph 液を対照に 560 nm で吸光度を求め, ジルコニウム(IV) 濃度を求める.

4 定量操作の検討

4.1 吸収スペクトル

第4級アンモニウム塩の CPC が共存する場合と共存しない場合のモリブデン酸-Ph 液, CPC とフッ素イオンの共存, CPC のみの共存およびいずれも共存しない場合のジルコニウム(IV)-Ph 液の吸収スペクトルを求めた. その結果, Fig. 1 および 2 に見られるように, CPC 共存下のモリブデン酸-Ph 錯体, CPC とフッ化ナトリウム共存下のジルコニウム(IV)-Ph 錯体は CPC の共存しない場合に比べて, 呈色が安定で吸光度も高い. なお, CPC の共存しない場合のモリブデン酸-Ph 錯体は不安定であるので分散剤として 1% PVP 液を共存させて吸収スペクトルを測定した.

4.2 pH の影響

モリブデン酸-Ph 液は pH 1.2~1.9 で, ジルコニウム(IV)-Ph 液は pH 4.2~5.0 で, それぞれほぼ一定の吸光度が得られるので, それぞれ pH 1.5 の Sørensen 緩衝液 1.5 ml , pH 4.6 の Walpole 緩衝液 1.5 ml を用いることとした.

4.3 第4級アンモニウム塩の影響

CTAC よりも CPC を添加したほうが吸光度が大であるので, 以下最適 CPC 量と考えられる $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ CPC 液をそれぞれ 1.5 , 1.0 ml 用いることとした. な

Fig. 1 Absorption spectra of phenylfluorone and phenylfluorone- MoO_4^{2-} complex

MoO_4^{2-} : $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$; Ph: $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$; pH: 1.4; Reference: Water; — Ph-PVP (1.0 ml); --- Ph- MoO_4^{2-} -PVP (1.0 ml); - · - Ph-CPC ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$), — × — Ph- MoO_4^{2-} -CPC ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Fig. 2 Absorption spectra of phenylfluorone and phenylfluorone-Zr(IV) complex

Zr(IV): $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$; Ph: $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$; CPC: $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; F⁻: $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH: 4.6; Reference: Water; --- Ph; — Ph-Zr(IV); — × — Ph-CPC-F⁻; - · - Ph-CPC-F⁻-Zr(IV)

お, $1.0 \times 10^{-2} M$ フッ化ナトリウム液 0.4 ml 以上の添加によりジルコニウム(IV)-Ph 液の呈色体の吸光度が一定するので, 以下 $1.0 \times 10^{-2} M$ フッ化ナトリウム液 0.8 ml を用いることとした。

4.4 Ph 液量の影響

$2.5 \times 10^{-3} M$ モリブデン酸に $1.0 \times 10^{-3} M$ Ph 液 1.0 ml 以上の添加でほぼ一定の吸光度が得られるのでモリブデン酸の定量に際して $1.0 \times 10^{-3} M$ Ph 液 2.0 ml を用いることとした。またジルコニウム(IV)の定量においては Ph 液量の影響が大きいので, 比較的 Ph 液の影響の少ない $1.0 \times 10^{-3} M$ Ph 液 1.0 ml を精取することとした。

4.5 呈色の安定性

モリブデン酸-Ph 液は $20 \sim 25^\circ \text{C}$ で約 120 分間の静置によりほぼ一定の吸光度を示すが, $40 \sim 60^\circ \text{C}$ では約 20 分間の静置により, その呈色は一定するので, 以下 45°C , 30 分間加温の操作を用いることとした。またジルコニウム(IV)-Ph 液は $20 \sim 40^\circ \text{C}$ で約 15 分間の静置によりほぼ一定値を示すので, 以下 20°C 15 分間静置の操作をジルコニウム(IV)の定量操作に用いることとした。

4.6 検量線の作成

3 の定量操作に従って検量線を作成したところ, $4 \sim 60 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ モリブデン酸, $0 \sim 7 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ ジルコニウム(IV) 濃度範囲で直線性を示し, 吸光度 0.001 に相当する Sandell の感度は $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ モリブデン酸, $0.002 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ジルコニウム(IV) である。

4.7 共存イオンの影響

モリブデン酸の定量においてジルコニウム(IV), トリウム(IV), 水銀(II), 銅(II), 亜鉛(II), 鉛(II), ニッケル(II), 酢酸, ハロゲンイオンなどの共存はほとんど妨害しないが, アンチモン(III), スズ(IV), ゲルマニウム(IV), ビスマス(III) などの共存はいずれの場合においても誤差を与える。

4.8 錯体の組成

CPC の過剰共存下に生成するモリブデン酸-Ph, ジルコニウム(IV)-Ph 錯体の結合比を連続変化法, モル比法により求めたところ, いずれも $1:2$ モル配位と考えられる結果を得たが, CPC およびフッ化ナトリウムの結合モル比は求めなかった。

Table I Effects of foreign ions

Foreign ion	Added as	MoO ₄ ²⁻		Zr(IV)	
		Added (μg)	Absorbance at 540 nm	Added (μg)	Absorbance at 540 nm
—	—	—	0.421	—	0.263
Sb(III)	sulfate	6.9	0.487	6.9	0.252
Th(IV)	nitrate	—	—	11.6	0.265
Sn(IV)	sulfate	5.9	0.611	5.9	0.295
Ge(IV)	chloride	3.6	0.531	3.6	0.254
Bi(III)	nitrate	—	—	5.2	0.318
Cd(II)	nitrate	—	—	5.6	0.267
Fe(III)	sulfate	2.8	0.507	2.5	0.305
VO ₃ ⁻	ammonium	4.9	0.505	2.5	0.315
CN ⁻	potassium	0.3	0.390	—	—

MoO₄²⁻ taken : $3.8 \mu\text{g}$, Ph : $2.0 \times 10^{-4} M$, CPC : $1.5 \times 10^{-3} M$, pH : 1.5; Zr(IV) taken : $43.0 \mu\text{g}$, Ph : $1.5 \times 10^{-4} M$, F⁻ : $8.0 \times 10^{-4} M$, pH : 4.6, CPC : $1.5 \times 10^{-3} M$; Reference : Reagent blank

Fig. 3 Continuous variation method

[Ph + MoO₄²⁻] = $1.0 \times 10^{-4} M$; CPC : $1.5 \times 10^{-3} M$; pH : 1.5; Reference : Reagent blank

5 結果および考察

CPC の過剰共存下に Ph を用いる本モリブデン酸の吸光度定量法は Ph のみを用いた場合に比べて呈色が安定で定量感度も高く, ガレインと CTAC を用いたモリブデン酸の吸光度定量法¹⁶⁾と同じような現象を認めることができ, じゅうぶん実用分析として利用しうる。また CPC とフッ化ナトリウムを用いるジルコニウム(IV)の本吸光度定量法はジルコニウム(IV)-Ph 呈色反応に対するフッ素イオンの接触効果, ならびに CPC の共存による pH 4.6 での Ph の H⁺ 解離反応の促進

によると推定される, より安定な高次の水溶性錯体の生成により著しい定量感度の増大が認められた。

文 献

- 1) R. M. Dagnall, T. S. West, P. Yond : *Analyst*, **92**, 27 (1967).
- 2) B. W. Bilay, I. E. Chester, R. M. Dagnall, T. S. West : *Talanta*, **15**, 1359 (1968).
- 3) 小原人司, 石橋信彦, 安部清美 : 本誌, **19**, 48 (1970).
- 4) J. W. Ledbetter, Jr., J. R. Bowen : *Anal. Chem.*, **41**, 1345 (1969).
- 5) 堀内芳蔵, 西田 宏 : 本誌, **17**, 1325 (1968); **18**, 850 (1969); **19**, 830 (1970).
- 6) M. L. Cabello-Tomas, T. S. West : *Talanta*, **16**, 781 (1969).
- 7) R. V. Hema, G. F. Kirkbright, T. S. West : *ibid.*, **16**, 789 (1969).
- 8) V. Svoboda, V. Chromy : *ibid.*, **12**, 431 (1965).
- 9) A. K. Babko, V. T. Vasilenko : *Ukrain. Khim. Zhur.*, **26**, 514 (1960); *Chem. Abstr.*, **55**, 7144 (1961); *Zh. Analit. Khim.*, **18**, 171 (1963); *Chem. Abstr.*, **59**, 1062 (1963).
- 10) H. Sano : *Talanta*, **2**, 187 (1959); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 299 (1959); **33**, 286 (1960).
- 11) V. A. Nazarenko, N. N. Lebedeva, E. A. Birkyuk, M. B. Shustova : *Zh. Neorgan. Khim.*, **7**, 2731 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 10961 (1963).
- 12) S. B. Savvin : *Zh. Analit. Khim.*, **22**, 1627 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 65359 (1968).
- 13) A. H. Black, J. D. Bonfiglio : *Anal. Chem.*, **33**, 431 (1961).
- 14) 山崎美紗子, 森 逸男, 榎 健寿 : 本誌, **22**, 112 (1973).
- 15) 森 逸男 : 薬誌, **92**, 264 (1972).
- 16) C. L. Leong : *Analyst*, **95**, 1018 (1970).

☆

Spectrophotometric determination of molybdenic acid and zirconium(IV) with phenylfluorone and cetylpyridinium chloride. Itsuo MORI, Sakae YAMAMOTO and Takehisa ENOKI (Osaka College of Pharmacy, 2-10-65, Kawai-cho, Matsubara-shi, Osaka)

In the presence of excess cetylpyridinium chloride (CPC) in an acidic solution molybdenic acid (MoO_4^{2-}) forms a water soluble complex with phenylfluorone, whose color was very stable. The color development of a water soluble reddish brown complex between phenylfluorone and Zr(IV) enhanced by the catalytic action of sodium fluoride, particularly in the coexistence of excess CPC which increased the absorbance of the complex. Their absorption maximum wavelength were at about 540 nm (MoO_4^{2-}), 560 nm {Zr(IV)} against the reagent blank, and the coloration was stable over the pH range from 1.2 to 1.9 (pH was adjusted with NaCl glycolic acid-HCl buffer solution) and pH range from 4.2 to 5.2 (pH was adjusted $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$ buffer solution). A linear calibration curve was obtained for 4~60 μg MoO_4^{2-} /10 ml and 0~7 μg Zr(IV)/10 ml. According to Sandell's expression the sensitivities were 0.01 μg /

cm^2 of MoO_4^{2-} and 0.002 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ of Zr(IV) for absorbance of 0.001. From the data, the recommended analytical procedures of MoO_4^{2-} , and Zr(IV) are as follows.

A sample containing 4~60 μg MoO_4^{2-} is taken in a 10.0 ml measuring flask, and 1.0 ml of 1.0×10^{-2} M CPC solution, 2.0 ml of buffer solution (pH 1.5), and 2.0 ml of 1.0×10^{-3} M phenylfluorone methanolic solution are added. The solution is diluted to 10.0 ml with water, and allowed to stand at 45°C for 30 minutes, the absorbance of phenylfluorone- MoO_4^{2-} -CPC complex is measured at 540 nm against the reagent blank. To the solution of Zr(IV) is added each 1.5 ml of 1.0×10^{-2} M CPC solution, 0.8 ml of 1.0×10^{-2} M sodium fluoride solution, 1.0 ml of 2.0×10^{-3} M methanolic phenylfluorone solution, and 1.5 ml of buffer solution (pH 4.6). After making up to the volume to 10.0 ml and allowing it to stand for 10 minutes, the absorbance is measured at 560 nm against the reagent. The effects of diverse ions on the absorbance of the complex were examined and shown.

(Received Nov. 9, 1972)

水銀中の微量鉄の溶媒抽出分析

坂野哲正, 清木嘉巳, 泊 康雄*

(1972 年 12 月 18 日受理)

1 緒 言

水銀法食塩電解工場の水銀中には微量の鉄が含まれている。これを定量するには水銀の妨害を除くため、鉄を水銀から分離する必要がある。一般には水銀を分離するため蒸留除去法が用いられている¹⁾が、そのための装置を必要とし、また多数の試料を同時に処理する場合には多くの装置が必要となりふつごうであるため、ここでは溶媒抽出法を検討した。

抽出は水銀および鉄の塩類が溶けやすい抽出系で、しかも水銀と鉄が分離しやすい塩素イオン抽出系によることにした²⁾³⁾。そのうちで物理的、化学的に安定なメチルイソブチルケトン (MIBK)、イソプロピルエーテル (IPE)、酢酸イソアミル (IAA) を抽出溶媒として選定し、それら相互の適否、優劣を比較した。これらの溶媒を鉄の抽出に適用した報告^{4)~6)}はあるが、水銀中の微量の鉄の溶媒抽出分析に適用した報告は見受けられない。

抽出後は溶媒抽出-原子吸光法の利点を適用して 定量

* 徳山曹達株式会社技術研究所：山口県徳山市御影町