phenyl mercuric acetate, methyl mercuric chloride were reduced with tin(II) after addition of 10 ml of 10 M sodium hydroxide and traces of Cu(II) ion (alkali method). The ratio of the stained length to the amounts of mercury compounds in water by the acid method was equal to that by the alkali method.

The length of a stain had a definite value in correspondence to the amounts of mercury in water when the volume of aeration for separating mercury from water attained to 600~700 ml at the average velocity 75~150 ml/min.

Interference of the reduction of mercury compounds with coexisting substances in alkali method was smaller than that in the acid method except when silver ions were present. When nitrous ions were present more than 10 ppm nitrogen dioxide was generated and disturbed the determination of mercury by the acid

method, because nitrogen dioxide produce a stain similar to that produced by mercury (grayish yellow or pale orange). However, the stains of hydrogen sulfide (pale brown) and ammonia (light blue) which were generated from sulfide ions in the acid method and ammonium ions in the alkali method, respectively were distinguishable from that of mercury.

This method was applied to the analysis of submicrogram amounts of mercury in waste waters and river waters. In the majority of cases the results approximately agreed with those obtained by atomic absorption spectrophotometric method with wet digestion.

The range of determination was 0.05~0.7 μg of Hg in 50 ml and the coefficient of variation was 5% at 14 ppb level. The time required for a sample was about 8 minutes.

(Received May 8, 1974)

ジアンチピリル-2-ヒドロキシフェニルメタンを用いる チタンの吸光光度定量

石井 一*, 樋口 俊範**

(1974 年 5 月 11 日受理)

チタン(IV)は水-メタノール系酸性溶液中でジアンチピリル-2-ヒドロキシフェニルメタン(DHPM)と反応して 347 nm 付近に吸収極大を有する安定な黄色錯体を形成する。この錯体生成に及ぼす酸濃度、DHPM 濃度、メタノール濃度などの影響につき検討して微量チタンの定量方法を確立した。少なくともチタン濃度 4.8 ppm までは検量線は直線となり、モル吸光係数は $9.1 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ であった。多量のジルコニウムは妨害するが、その他のイオンは妨害しないので本法はきわめて実用的な方法と考えられ、カオリン中のチタンの定量に応用して満足しうる結果を得た。

なお、チタン(IV)-DHPM 錯体は過塩素酸イオンの存在下でジクロロエタンに定量的に抽出されたのでチタンの抽出吸光光度定量についても検討して定量方法を確立した。

1 緒 言

ジアンチピリルメタン(DAM)誘導体の分析化学的研究に関してはこれまで主としてソ連の研究者により研究され、かなりの報告が見受けられる¹⁾。今回取り上げたジアンチピリル-2-ヒドロキシフェニルメタン(DHPM)はDAMの中心のメタンの水素を2-ヒドロ

キシフェニル基で置き替えたもので、この化合物の分析化学的応用例としてはチタンの沈殿分離ならびに検出についての報告²⁾があるだけでほかには見あたらないようである。そこで著者らはDHPMの分析試薬としての利用につき種々検討した結果、この試薬はチタン(IV)をはじめ、種々のイオンと錯体を形成するが、それらの多くは無色であるのに反しチタン(IV)錯体は黄色を呈すること、およびチタン(IV)錯体は過塩素酸イオンやチオシアン酸イオンなどのアニオンの存在下ではジクロロエタン、メチルイソブチルケトン(MIBK)などの有機溶媒に定量的に抽出されることがわかったので、この試薬

* 東北大学非水溶液化学研究所：宮城県仙台市片平2-1-1

** 東北大学工学部応用化学科：宮城県仙台市荒巻字青葉

をチタンの発色試薬として使用できると考え, 種々検討した結果, DHPM が微量チタンの吸光光度定量試薬として特に選択性の点ですぐれており, 感度の点でもそんな色なく, きわめて実用的な試薬であることがわかった.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

DHPM 溶液: 0.7% メタノール溶液として用いた. DHPM はサリチルアルデヒドとアンチピリンとから Kanaev の方法³⁾により合成した. 収率: 約 90%, mp 150~151°C, 水には溶けないが, 低級アルコール, 有機溶媒に可溶.

チタン(IV) 標準溶液: 二酸化チタン 0.45 g を 8 g の重硫酸カリウムで融解し, 硫酸 (1+19) に溶かして 250 ml とした. 標定はアンモニア水を用いる重量分析法によった. この溶液を硫酸 (1+19) で適当にうすめて使用した.

その他の試薬類はすべて特級品を使用した.

2.2 装 置

吸光度の測定: 日立-Perkin Elmer 分光光度計 139 型 (10 mm 石英セル) を使用した.

pH の測定: 東亜電液製 ガラス電極 pH メーター HM-5A 型を使用した.

抽出時の振り混ぜはイワキ製 KM 式万能シェーカー VS 型を使用した.

3 定量方法

3.1 発色操作および吸光度の測定

チタン(IV) 120 μ g 以下を含む溶液を 25 ml のメスフラスコにとり, 硫酸 (1+19) または塩酸 (1+6) 1 ml を加えたのち水で適当にうすめる. 必要があれば {鉄(III), パナジウム(V) またはクロム(VI) が存在する場合} 還元剤として 10% アスコルビン酸溶液 1 ml を加え, 約 1 分間放置する. これに 0.7% DHPM のメタノール溶液 5 ml を加え, 水で標線までうすめる. 20 分間放置したのち試薬ブランク液を対照として波長 347 nm で吸光度を測定する. チタン(IV) 標準溶液を用い, 同様の操作により作成した検量線からチタン含有量を求める.

もしこのようにして得られた呈色液の吸光度が著しく小さいと予想された場合には次に述べる抽出操作を行なう. すなわち, 呈色液を分液漏斗に移し, 少量の水でメスフラスコを洗ってその洗液も分液漏斗に加える. これに 1M 過塩素酸ナトリウム溶液 4 ml および 1,2-ジクロロエタン 10.0 ml を加え, シェーカーを用いて 2 分間振り混ぜる. しばらく静置して 2 層に分離したなら, 約 1 g の無水硫酸ナトリウムを入れてある共せんびんに

有機相を移して脱水し, 同様の操作により得た試薬ブランク液を対照として波長 338 nm で吸光度を測定する. この場合の検量線は同様の抽出操作を行なって作成したものを用いる.

3.2 カオリン中のチタンの定量操作

試料 0.5 g をはかりとり, 常法⁴⁾により炭酸ナトリウム融解, フッ化水素酸処理, ピロ硫酸ナトリウム融解を行ない, 最終的に 250 ml 定容の酸性溶液を調製する. この溶液 5 ml を 25 ml のメスフラスコ中に分取し, 以後 3.1 に従って操作する.

4 実験, 結果および考察

4.1 吸収曲線

チタン(IV) は酸性で DHPM と反応して黄色の錯体を形成する. この場合 DHPM はチタンに対して大過剰に加える必要があった. Fig. 1 にチタン(IV)-DHPM 錯体の水-メタノール溶液中における吸収曲線を示した. 吸収極大は 347 nm 付近に認められた. この錯体は過塩素酸, チオシアン酸, 臭素などのアニオンの共存下ではジクロロエタンに抽出され, Fig. 1 と類似の吸収曲線を与えるが, その場合には吸収極大は約 10 nm ほど短波長側に移行し, 338 nm 付近に認められた.

Fig. 1 Absorption curves

Ti(IV): 2.5 ppm; Conc. of H_2SO_4 : 0.07 N (Apparent pH $\approx$ 1.6); Conc. of DHPM: 0.14%; Methanol content: 20%; A: Ti(IV)-DHPM complex against reagent blank; B: Reagent blank against 20% methanol

4.2 酸濃度の影響

発色に及ぼす硫酸濃度の影響を調べた結果は Fig. 2

Fig. 2 Influence of H₂SO₄ concentration

Ti(IV) : 2.6 ppm; Concn. of DHPM : 0.14%; Methanol content : 20%; Reference : Reagent blank

に示したとおりで、最終液量 25 ml に対し、硫酸 (1+19) 添加量 0.5~2 ml の場合に吸光度は一定となり、それ以上硫酸濃度を増加すると吸光度はわずかながら減少する傾向が認められた。また硫酸濃度が著しく低い場合には発色はすみやかであるが(後述のように酸濃度は発色時間にも影響する)、過剰の DHPM が沈殿して濁りを生じ、吸光度の測定が不可能であった。硫酸 (1+19) の代わりに塩酸 (1+6) を用いても同様の結果が得られた。したがって酸は最終液量 25 ml に対し硫酸 (1+19) または塩酸 (1+6) を 1 ml 添加することにした(見かけの pH は約 1.6 になる)。

4.3 DHPM 濃度の影響

予備実験の結果によれば既述したように、発色にはチタンに対し大過剰の DHPM が必要であった(チタンに対しモル比で 10 倍程度ではほとんど発色しなかった)ので発色に及ぼす DHPM 濃度の影響を調べた。結果は Fig. 3 に示したとおりで、DHPM 濃度を増加するにつれて吸光度も増加するが、0.7% DHPM のメタノール溶液添加量 4 ml 以上では吸光度の増加は無視しう程度であること、さらに、DHPM 濃度が低い場合には最高呈色強度を与えるに要する時間が長いことがわかった。したがって DHPM 溶液の添加量はこの結果ならびに酸濃度の影響、さらに後述のメタノール量の影響、発色に要する放置時間などをも考慮して 0.7% メタノール溶液を 5 ml 添加することにした(最終液量 25 ml 中の濃度に換算すると 0.14% に相当する)。

4.4 メタノール量の影響

DHPM は水に不溶なためメタノール溶液として添加

Fig. 3 Influence of DHPM concn.

Ti(IV) : 2.4 ppm; Concn. of H₂SO₄ : 0.07 N (Apparent pH≒1.6); Methanol content : 20%; Reference : Reagent blank; Standing time : —○— 20 min, —×— 40 min, —●— 60 min

することにしたのでメタノール量の影響を調べた。結果は Fig. 4 に示したとおりで、メタノール濃度 16% 以上で一定の吸光度が得られた。なお、メタノール濃度 10% 以下の場合には過剰の DHPM が析出し、濁りを生じた。

Fig. 4 Influence of methanol content

Ti(IV) : 2.4 ppm; Concn. of DHPM : 0.14%; Concn. of H₂SO₄ : 0.07 N (Apparent pH≒1.6); Reference : Reagent blank

4.5 放置時間の影響

既述の実験結果からも推察されるように、DHPM 濃度が低いほど、また酸濃度が高いほど最高呈色強度を得るには長時間を要したが、3・1 に示した定量条件に従った場合には DHPM 溶液添加後約 15 分間放置すれば吸光度は一定かつ最大値を示し、以後 3 時間までの測定で

は吸光度にまったく変化が認められなかった。

4.6 チタン濃度と吸光度との関係

3.1 の操作に従って水-メタノール系溶液中で発色させ、検量線を作成したところ、少なくともチタン 120 μg (約 4.8 ppm に相当) までは原点を通る直線となり、これから計算したモル吸光係数は $9.1 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$, 吸光度 0.001 に対する感度は $5.3 \times 10^{-3} \mu\text{g Ti/cm}^3$ であった。

4.7 共存イオンの影響と対策

種々のイオンを単独でチタン(IV) と共存させた場合の影響を調べた結果を Table I に示した。鉄(III), バナジウム(V) は DHPM と可溶性錯体を形成することにより正の誤差を、クロム(VI), 過塩素酸塩, ヨウ化物, チオシアン酸塩は DHPM と反応して沈殿を生じ、酒石酸塩, クエン酸塩はチタン(IV) と錯体を形成することにより負の誤差を生じた。そのほかジルコニウム(IV) も多量に存在すると定量を妨害した。

これら妨害イオンのうちクロム(VI), 鉄(III), バナジウム(V)による妨害は DHPM 溶液添加に先だち 10%

アスコルビン酸溶液 1 ml を添加し、それぞれクロム(III), 鉄(II), バナジウム(IV) 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 (Table II)。また過塩素酸塩, ヨウ化物, チオシアン酸塩が共存する場合は後述のように発色液をジクロロエタンで抽出し、抽出液の吸光度を測定すればこれらのイオンは妨害しないことがわかった。したがって本法では多量のジルコニウム(IV), 酒石酸塩, クエン酸塩以外の通常のイオンは妨害せず、選択性がきわめてすぐれている。

Table II Removal of interferences due to Cr(VI), Fe(III) and V(V) by addition of 1 ml of 10% ascorbic acid

Ion	Ion added (ppm)	Ti found (ppm)	Relative error (%)
Cr(VI)	200	2.45	-0.4
Fe(III)	50	2.46	0.0
"	100	2.47	0.4
V(V)	100	2.46	0.0
"	200	2.46	0.0

Ti(IV) taken : 2.46 ppm

4.8 錯体の抽出について

既述のようにチタン(IV)-DHPM 錯体は過塩素酸, チオシアン酸, 臭化物などのアニオンの共存下では、これらとおそらくイオン対を形成するためと思われるが、ジクロロエタン, クロロホルム, MIBK などの有機溶媒に抽出されるので、水-メタノール系溶液中で発色させて得られた呈色液の呈色強度が小さい場合には、この呈色液を適当な有機溶媒で抽出して濃縮することにより測定の精度, 正確さを向上させ、さらに定量下限を引き下げうると考え、呈色液の抽出につき検討を加えた。

4.8.1 アニオンの選択と添加量 アニオンとしては過塩素酸, チオシアン酸, 臭素, ヨウ素, 塩素イオンを添加して錯体の抽出挙動を検討した結果、イオン半径が比較的大きい過塩素酸イオンやチオシアン酸イオンを添加した場合には錯体の抽出はほぼ完全であったが、塩素イオンを添加した場合には抽出は不完全で、錯体の一部が抽出されるにすぎなかった。臭素イオンやヨウ素イオンを添加した場合も抽出はほぼ定量的であったが、後者の場合には少量遊離したヨウ素が抽出され、吸光度にばらつきを生ずるので好ましくなかった。

以上の結果から添加するアニオンとしては過塩素酸またはチオシアン酸イオンが適当と考えられたが、後者の場合はこれと有色の錯体を形成する金属イオンが共存するときはそれらも抽出されてチタンの定量を妨害し、選択性を低下させるので好ましくなく、添加するアニオン

Table I Influence of diverse ions

Ion	Ion added	Ti found (ppm)	Relative error (%)
Ag(I)	200 ppm	2.48	0.8
Al(III)	200 "	2.46	0.0
Ca(II)	200 "	2.48	0.8
Gd(II)	200 "	2.47	0.4
Co(II)	200 "	2.45	-0.4
Cr(III)	200 "	2.48	0.8
Cr(VI)	50 "	Precipitation was noticed	
Cu(II)	200 "	2.45	-0.4
Fe(II)	100 "	2.47	0.4
Fe(III)	0.8 "	2.60	5.7
Hg(II)	200 "	2.46	0.0
Mg(II)	200 "	2.46	0.0
Mn(II)	200 "	2.45	-0.4
Ni(II)	200 "	2.45	-0.4
V(IV)	200 "	2.46	0.0
V(V)	20 "	2.83	15.0
Zn(II)	200 "	2.46	0.0
Zr(IV)	10 "	2.44	-0.8
"	20 "	2.42	-1.6
"	40 "	2.27	-7.7
Cl ⁻	0.5%	2.46	0.0
ClO ₄ ⁻	0.4 "	Precipitation was noticed	
Br ⁻	0.4 "	2.46	0.0
I ⁻	0.4 "	Precipitation was noticed	
NO ₃ ⁻	0.5 "	2.47	0.4
SCN ⁻	0.5 "	Precipitation was noticed	
acetate	0.5 "	2.46	0.0
tartrate	0.5 "	2.21	-10.2
citrate	0.5 "	2.12	-13.8

Ti(IV) taken : 2.46 ppm

としては過塩素酸イオンが最も適当で、その添加量は1M 溶液 3 ml 以上加えればじゅうぶんであった。

4・8・2 抽出溶媒の選択 1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、MIBK、ベンゼンを用いて抽出挙動を調べたところ、錯体はベンゼンにはごく一部分抽出されるだけであったが、他の溶媒には定量的に抽出され、それらのなかでは抽出液の安定性、錯体ならびに試薬の溶解度、感度などの点でジクロロエタンが最も適当と考えられた。

上記4・8・1に述べた結果をも考慮して錯体の抽出は呈色液に1M 過塩素酸ナトリウム溶液 3 ml を加え、ジクロロエタン 10.0 ml を用いて行なうこととし、以後の検討はこれに従って行なった。

4・8・3 振り混ぜ時間の影響 振り混ぜ時間を1分から10分まで変化させて抽出実験を行なった結果、2分以上振り混ぜれば一定の吸光度が得られることがわかった。

4・8・4 抽出率と安定性 錯体の抽出率を調べるため、チタン(IV) 20.0 μg をとり、3・1の操作に準じて錯体を抽出し、その際得られた水相に新たにDHPM 溶液および過塩素酸ナトリウム溶液を加え、ジクロロエタンで抽出をくりかえし、そのつど有機相の吸光度を測定してみたが、2回目以降の抽出操作により得られた有機相については錯体の生成に基づく吸収は認められなかった。したがって錯体は1回の抽出操作によりほぼ完全に抽出されることがわかった。また有機相の吸光度は抽出後60分までの測定ではまったく変化しなかった。

4・8・5 検量線 原点を通る良好な直線性を示し、見かけのモル吸光係数は $1.0 \times 10^4 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ であった。

4・8・6 共存イオンの影響 水-メタノール系で発色させて吸光度を測定する場合(抽出しない場合)に妨害となった過塩素酸、ヨウ素、チオシアン酸イオンはまったく妨害せず、その他のイオンについてはTable Iと同様の結果が得られ、選択性はきわめてすぐれていることがわかった。

なお、添加アニオンとして過塩素酸イオンの代わりにチオシアン酸イオンを用いた場合には銅(II)、コバルト(II)、バナジウム(IV, V)、鉄(III)などチオシアン酸イオンと錯体を形成するイオンは大なり小なり抽出されるので妨害し、逆に抽出することにより選択性は低下した。

4・9 実試料分析への応用例

カオリン中のチタンの定量を行ない(この場合、水-メタノール系で発色させて得られた呈色液の吸光度が測

定にじゅうぶんであったので、あえて抽出は行なわなかった)、過酸化水素法⁶⁾による結果と比較し、Table IIIに示した。なお、過酸化水素法の場合には試料溶液 250 ml から 50 ml を分取し、水浴上で加熱濃縮後発色させた。Table III より本法は正確さ、再現性ともにじゅうぶん満足しうるものと考えられる。

Table III Determination of TiO_2 in kaolin

TiO_2 (%)	
DHPM method	H_2O_2 method
0.47	0.48
0.48	0.48
0.46	0.45
av. 0.47	av. 0.47

4・10 他の方法との比較

本法は感度の点では著者のひとりがさきに報告したDAM 法⁶⁾(モル吸光係数 $15000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$)には及ばないが、過酸化水素法 ($680 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{7)}$)に比べればはるかに高く、特に通常のイオンでは妨害するものがほとんどないのできわめて実用的な方法と考えられる。

5 結 言

ジアンチピリルメタン誘導体の一つであるDHPMを用いる微量チタンの吸光光度定量につき検討し、実用的な定量方法を確立した。本法をカオリン中のチタンの定量に応用して満足しうる結果を得た。

(1973年11月、日本分析化学)
(会第22年会において発表)

文 献

- 1) 石井 一: 本誌, **21**, 665 (1972).
- 2) R. G. Beiles: *Zavodsk. Lab.*, **22**, 1296 (1956); *Anal. Abstr.*, **4**, 1801 (1957).
- 3) N. A. Kanaev: *J. Anal. Chem. USSR*, **18**, 496 (1963).
- 4) JIS M 粘土分析方法 (案).
- 5) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 874 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 6) 石井 一: 本誌, **16**, 110 (1967).
- 7) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 870 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).

☆

Spectrophotometric determination of titanium with diantipyryl-2-hydroxyphenylmethane. Hajime Ishii* and Toshinori Higuchi** (*Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi; **Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,

Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai-shi, Miyagi)

A selective method is reported for the spectrophotometric determination of small amounts of titanium. The method is based on the complex formation of titanium (IV) with diantipyryl-2-hydroxyphenylmethane (DHPM).

Titanium(IV) forms a stable and yellow complex with DHPM in an aqueous methanolic medium. The complex has an absorption maximum at approximately 347 nm, and can be extracted quantitatively into dichloroethane in the presence of anions such as perchlorate, thiocyanate and iodide. Fundamental conditions for the determination of titanium including effects of concentrations of acid, DHPM and methanol, effect of standing time, extractability of the complex, etc. were studied and a practical method for the determination was established.

The outline of the procedure is as follows; Transfer the sample solution containing less than 120 μg of titanium(IV) into a 25-ml volumetric flask and add 1 ml of sulfuric acid(1+19) or hydrochloric acid(1+6). If necessary, add 1 ml of 10% ascorbic acid solution. Then add 5 ml of 0.7% DHPM solution in methanol and dilute to the mark with water. After standing for 20 minutes, measure the absorbance of the solution at 347 nm against a reagent blank solution. If the

absorbance of the colored solution is too low to measure, transfer all of the colored solution into a 50-ml separatory funnel, and add 4 ml of 1 M sodium perchlorate solution and 10.0 ml of dichloroethane. Extract titanium(IV) complex by shaking for 2 minutes, and measure the absorbance of the organic phase at 338 nm against a reagent blank solution prepared in the similar manner.

Under the optimum conditions, a good linear relationship between the absorbance and the concentration of titanium was obtained up to at least 4.8 ppm titanium and the molar absorptivity at 347 nm was $9.1 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$.

Iron(III), vanadium(V), chromium(VI), large amounts of zirconium(IV), perchlorate, iodide, thiocyanate, tartrate and citrate interfered with the determination, but the other common ions did not interfere. Interferences by iron(III), vanadium(V) and chromium(VI) could be eliminated by reduction of these ions with ascorbic acid. Interferences by perchlorate, iodide and thiocyanate could be removed by extracting the colored solution with dichloroethane.

The method established was applied to the determination of titanium in kaolin and a satisfactory result was obtained.

(Received May 11, 1974)

ベリリウムと 5-ヒドロキシフラボン, 5-ヒドロキシイソフラボンおよびそれらの誘導体とのけい光反応

村田 旭, 富永 正憲, 鈴木 哲夫*

(1974 年 5 月 13 日受理)

ベリリウムと 5-ヒドロキシフラボン, 5-ヒドロキシイソフラボンおよびこれらの誘導体 8 種とのけい光反応を検討し, 置換基の種類と位置とが錯体のけい光特性に与える影響を明らかにした. これらの試薬はいずれもベリリウムと黄色錯体を生成し, 四塩化炭素に抽出されて黄緑色のけい光を発する. 錯体のけい光強度はイソフラボンの 2 位にアルキル基特ニエチル基を置換すると大きくなり, さらに 7 位にメトキシ基を置換した 2-エチル-5-ヒドロキシ-7-メトキシイソフラボンが最大であった (励起波長 366 nm 水銀輝線). これを利用するベリリウムのけい光光度定量法についても検討した.

1 緒 言

さきに, ベリリウムと 5-ヒドロキシクロモンおよびその誘導体 13 種とのけい光反応を検討し, 置換基の種類と位置とが錯体のけい光特性に与える影響を明らかに

するとともに¹⁾, 最適の試薬と考えられる 2-エチル-3-メチル-5-ヒドロキシクロモンによるベリリウムのけい光光度定量について報告した²⁾. また 5-ヒドロキシクロモンの 2,3-ベンゾ誘導体である 1-ヒドロキシサントンおよびそのメチル誘導体 5 種とベリリウムとのけい光反応についても検討し, 最適試薬と考えられる 1-ヒド

* 静岡大学工学部: 静岡県浜松市城北 3-5-1