昭宣: 本誌, 23, No. 7 掲載予定.

☆

A simple method for colorimetric determination of alkylbenzene sulfonate. Takashi TANAKA, Kazuo HIRO and Akinori KAWAHARA (Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka)

A new method for simple colorimetric determination of alkylbenzenesulfonate (ABS) has been proposed using polyvinyl chloride as adsorption material of Crystal Violet (CV) and ABS complex. A small amount of ABS was selectively adsorbed on a polyvinyl chloride sheet in the presence of excess CV. The color intensity of the sheet adsorbing the CV-ABS complex was proportional to the ABS concentration of the aqueous solution, and thus the concentration of ABS could be determined visually or spectrophotometrically. The absorption maximum wavelength of the sheet was 596 nm, and color was very stable. When the sheet was immersed in 100 ml of ABS aqueous solution containing 0.001% CV at pH 2 for 15 minutes, the detection limit of ABS was found to be 0.2 ppm by the visual method. The applicable concentration range of ABS was 0.2 to 10 ppm. The color intensity increased

gradually with immersing time; the absorbance came to above 2 when the sheet was immersed in 100 ml of 5 ppm ABS solution for 1 day. It was observed that the polyvinyl chloride containing plasticizer, such as dioctyl phthalate or tricresylphosphate, adsorbed the CV-ABS complex, and that the color intensified with the increasing concentration of plasticizer in the polyvinyl chloride. Polyvinyl chloride not containing plasticizer slightly adsorbed the colored complex or not at all.

The recommended analytical procedure is as follows. Add 1 ml of 1 N sulfuric acid and 2.5 ml of 0.04% CV solution to the neutralized sample solution which contains less than 1 mg of ABS, and dilute to 100 ml with water. Immerse a plasticized polyvinyl chloride sheet (for example, 15×35×1 mm) in the solution for 15 minutes. Take up the sheet from the solution, wash it with water, and wipe the sheet to remove the water. Visually compare the color intensity of the sheet with the standard series previously prepared, or spectrophotometrically measure the absorbance at 596 nm. One hundred ppm of the other anions such as chloride, bromide, iodide, nitrate and stearate, colored very slightly the sheet by the proposed method.

(Received Dec. 10, 1973)

水 銀 蒸 気 の 高 分 子 膜 透 過

下 村 滋 , 三宅敏司郎 , 徳永 裕司 , 大西 勝利*

(1973 年 12 月 19 日受理)

水銀の分析を行なう際に考慮しなければならない問題点として、その分析過程における水銀の消失があげられる。一つの原因として水銀の膜透過現象が考えられるので、著者らはその基礎的研究を行なった。材料として一般に用いられる高分子膜、主として PVC を用い、その温度、厚さ、可塑剤などによる影響について検討した。その結果、温度の上昇および可塑剤の添加によって、明らかに透過性が増大することがわかった。また高分子膜の代わりに水を用いたが、水もまた完全に水銀蒸気の揮散を防止しえないことを証明した。

さらに水銀の高分子膜に対する透過速度と温度の関係より、高分子膜の物性を推察できる可能性を見いだした。

1 緒 言

著者のひとり、水銀-203 でラベルした水銀(II)の塩類の希薄溶液を取り扱っている際に、水銀が単原子の状態で揮散し、溶液より消失していくことを見いだす¹⁾に発表した¹⁾。その際ガラス管を溶封すれば、その揮

散を防止することができるが、ゴムせんなどではその現象を完全に防止することができないところから、水銀が高分子膜を透過して揮散していくことを予想した。

一方、フレイムレス原子吸光法による水銀の分析において、循環法ではシグナルがいったん平衡に達したのちに下降する現象があり、それが光源による影響²⁾、すなわち 253.7 nm の光によって原子状の水銀から他の物質

* 徳島大学薬学部: 徳島県徳島市庄町 1

に変わり系内に沈着すること³⁾、また接合部よりの漏えいなどに起因していると思われるが、それに加えて配管に用いた高分子膜チューブを透過して揮散することもその原因の一つではないかと考えた。

さらにまた高分子製の容器に保存した試料もしくは標準水銀溶液から水銀が消失していくのは⁴⁾、吸着はもちろんのこと高分子膜透過も考えねばならない。そこで水銀を分析するにあたり、単原子状の水銀のもつ高分子膜透過性を追求することが非常に重要な意義をもつものと考え本実験を行なった。

著者らはこれら透過の研究を行なうにあたり、閉鎖形式によるものと流通形式の二つの方法を選び、透過した水銀を原子吸光法で追跡した。高分子膜材料としては主として使用ひん度の高いポリ塩化ビニル（以上 PVC と略記）を用い、温度、厚さ、可塑剤などによる影響について検討した。またさらに温度変化による高分子の物性の変化も推察できる可能性を見いだした。

2 実験方法

2.1 高分子膜

東亜合成社製の可塑剤無添加の PVC をテトラヒドロフランに常温で溶解し、縁をつけたガラス板上に流し入れデシケーター中に水平に保存して徐々に溶媒を除去して膜(I)とした。なお、粘度測定法により重合度を測定したところ 1100 であった。

一方、市販品で各種厚みの PVC フィルムを膜(II)とした。なお、これを赤外分析法、原子吸光分析法などにより測定したところ、フタル酸誘導体および亜鉛の混在が認められ、また粘度測定法により重合度 600 であった。膜(II)は主として閉鎖系における測定に、膜(I)は主として流通系における測定に用いたが、二つの膜ともに再現性をよくする目的で、常法により 90°C で 2 日間熱処理したのちを使用した。その他ポリエチレンフィルム(American Can Co. 製商品名パラフィルム)、ポリ塩化ビニリデンフィルム(アサヒダウ、商品名サランラップ)なども同様な処理をしたのちに使用した。

2.2 装置

2.2.1 閉鎖形式による水銀の透過測定装置 水銀が単原子状態で気液平衡を示すことも利用して行なった原子吸光分析⁵⁾において、著者らが用いた装置の吸光測定用のセルの部分に水銀透過測定用のセルを入れる。すなわち吸光測定用セル部を除いて、光源と分光部などはすべて後述する流通方式に用いたのと同じである。セル部は Fig. 1 に示したが、上部は 20 mm の石英キューベットを使用し、下部とはゴムバンドで固定した。

2.2.2 流通形式による水銀の透過測定装置 全装置の概略は Fig. 2 に示す。光源としては市販の 4W 型低

Fig. 1 Absorption cell (closed system)

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus (open system)

- (1) Mercury lamp; (2) Iris diaphragm; (3) Quartz convex lens; (4) Spectrophotometer HITACHI 139; (5) Recorder QPD 33; (6) Nitrogen gas-bomb; (7) Water tank; (8) Micro-regulator; (9) Orifice flowmeter; (10) Teflon tube; (11) Permeation cell; (12) Absorption cell; (13) Air bath

圧水銀燈を用い、それからの光を円形絞りを、石英製レンズを通して集光したのち光束を流通型ガスセルに透過させ、焦点を分光器のスリット上に結ばせる。分光器は日立 139 型分光光度計を用い、スリット幅 0.1 mm で得られた 253.7 nm の水銀によるシグナルは、日立 QPD33 型レコーダーで記録した。ここに用いた流通型ガスセルは内径 18 mm、長さ 40 mm のガラス筒にガスの導入、排出口をつけ、その両側に石英製の窓板を接着したものである。また透過セル部は Fig. 3 に示すようなものである。そのすり合わせの部分は透明ずりであり、その部分に膜を平行にはさみ、側方に水銀だめがあり、コックを通して水銀が膜の直下に落下するようにした。膜の上方は一定流速でキャリアーガスが流れており、それは吸光を測定するガスセルに通じている。なお、これら両セルともに空気恒温そう中に入れてあり、温度記録は東亜電波 PB11A 精密型サーミスタープリアンプを経て東亜電波 EPR-10A で行なった。

本実験ではキャリアーガスとして窒素ガスを用いた

Fig. 3 Permeation cell (open system)

が、特に一定流量とするために2個のタンクを使用し、下部のタンクに窒素ガスを入れて上部のタンクにいったん水を押し上げ、その水を微調節バルブ、オリフィスマーターを通して一定流量で落下させる方法を採用した。なお、キャリアガスの温度を測定系の温度と同じにするために、空気恒温そうにはいってから透過セルまでのテフロン管を5mと長くした。さらに吸光セルより排出されたガスは、逆にした漏斗より吸い込まれ、過マンガン酸カリウム-硫酸による水銀の除去が行なわれたのち排出した。

2.2.3 熱分析 走査形差動熱量形熱分析装置(以下DSCと略記)は理学電機 8001型を使用した。

2.3 操作

透過セル部を空気恒温そう中にセットし、間にはさんだ膜を含めて装置が一定温度になるまで放置する。膜部分にサーミスターをそう入してその温度記録をとったところ、閉鎖形式で10分、流通形式で20分で一定温度となったので、セット後30分間放置することにした。その後水銀だめの水銀をコックを開いて膜下に落とし込み、その瞬間より253.7nmの吸収をレコーダーで記録した。

3 実験結果および考察

3.1 閉鎖形式の場合

得られた吸光度と時間の関係をFig. 4に示す。これは、0.08mmの膜(II)およびその他の市販の膜の透過性を表わしたもので、PVC系の高分子膜が水銀原子の揮散を防止することができないことを示している。またFig. 5は同じく膜(II)の温度による変化であつて、高温になるほど透過性が大きくなることを示している。これは温度上昇に伴う水銀蒸気圧の増加および高分子の自由体積の増加により、水銀原子が透過しやすくなるため

Fig. 4 Typical absorbance curves for mercury permeation of commercial products at 60°C (closed system)

(a) PVC film (0.08 mm); (b) Polyethylene film (0.13 mm); (c) Polyvinylidene chloride film (0.03 mm)

Fig. 5 Typical absorbance curves for mercury permeation through PVC film (0.08 mm) (closed system)

(a) 40°C; (b) 50°C; (c) 60°C

と考えられる。またFig. 6は膜の代わりにセルに水を満たして同様な方法で室温で測定したもので、水もまた水銀の揮散を完全に防止することができないことを示している。

3.2 流通形式の場合

膜(I)およびそれに可塑剤としてフタル酸ジオクチルを10%程度添加したものについて測定を行ない、閉鎖形式の場合と同様にプロットを行なうと、それぞれFig. 7およびFig. 8のような曲線が得られた。ここで

Fig. 6 Typical absorbance curves for mercury vaporization from water at 20°C (closed system)

(a) None barrier; (b) Water (5 mm)

Fig. 8 Typical absorbance curves for mercury permeation through PVC film (addition of plasticizer) : 0.10 mm (open system)

○ 50°C; □ 60°C; △ 70°C; × 80°C; ● 90°C;
— None barrier (50°C)

Fig. 7 Typical absorbance curves for mercury permeation through PVC film (no addition of plasticizer) : 0.02 mm (open system)

○ 50°C; □ 60°C; △ 70°C; × 80°C; ● 90°C

ブランクとして膜のない場合について行なうと、Fig. 8に示すように非常に短時間で平衡に達する。二つの図から明らかなように、温度の上昇とともに水銀の膜透過性が大きくなり、また可塑剤添加により透過性が極度に大きくなることもわかる。

次にこの現象を応用した高分子膜の物性を検討する一

Fig. 9 Arrhenius plot for mercury diffusion through PVC film

● Addition of plasticizer; ○ No addition

つの試みとして, 次のような解析を行なってみた. すなわち Daynes⁷⁾の方法を改良して Ziegel ら⁸⁾は水素, 重水素の透過をもってポリビニルフルオライドのガラス転移温度を次式によって求めている.

$$D = \frac{l^2}{7.199 \times t_{1/2}}$$

D : 拡散定数, l : 膜厚, $t_{1/2}$: 定常状態における透過速度の 1/2 に達するまでの時間.

著者らもこの方法を準用して, それらのガスの代わりに水銀蒸気の拡散定数 D を求めた. そして得られた各温度における D よりアレニウスプロットを行なってみると Fig. 9 のような屈折点をもった 2 本の直線が得られた. 一般に可塑剤添加により D は大きくなるが, 本実験においても同様の結果が得られ, かつその屈折点の位置は, 可塑剤添加により低温側にシフトするのがわかった. 屈折点を示す温度と DSC より得られたガラス転移温度とを Table I に示したが, この二方法による値がかなりよく一致しているところから, 本方法より得られた屈折点はガラス転移温度であろうと推察される.

Table I Transition temperature, T_g , in PVC

Film	Thickness (mm)	T_g (°C)	
		Arrhenius plot	DSC
A†	0.02	84.1	85.0
B††	0.08	81.6	78.0
C††	0.10	77.9	78.0
D††	0.20	78.8	78.0

Plasticizer: † No addition, †† Addition

4 結 言

以上の実験より, 単原子状の水銀が水および PVC 系などの高分子膜を透過し, さらに可塑剤などを添加することにより顕著に透過性は増大することが明らかとなった. また温度の上昇により水銀の蒸気圧は増大し, かつ膜の状態の変化により透過性は増大した. 以上の結果より類推すると, 水銀分析の諸装置に高分子膜チューブを用いる際には, その膜の透過性を考慮に入れる必要があり, できれば可塑剤などの混入の少ないものを用いることが望ましい.

また金属水銀および水銀溶液の保存にあたっては透過性に関するかぎり, ゴムせんなどのような高分子製のものを避けてガラス製のものを使用することが望ましい. さらにまた金属水銀を保存する場合にも, 精製水を張って開放して放置するときは, 水銀が揮散していることを考慮しなければならない.

(1972 年 10 月, 日本化学会中国・四国・九州支部合同宇部大会において発表)

文 献

- 1) 下村 滋, 西原洋一, 棚瀬弥一郎: 本誌, **17**, 1148 (1968); **18**, 1072 (1969).
- 2) 下村 滋, 林 康久, 森田秀芳, 篠原 剛, 大西勝利, 広戸良子: 日本化学会第 29 秋季年会講演予稿集, II, p. 875 (1973).
- 3) S. Shimomura, Y. Hayashi, H. Morita, T. Shinohara: *Anal. Letters*, **6**, 769 (1973).
- 4) R. V. Coyne, J. A. Collins: *Anal. Chem.*, **44**, 1093 (1972).
- 5) R. M. Rosain, C. M. Wai: *Anal. Chim. Acta*, **65**, 279 (1973).
- 6) 下村 滋, 服部禎二: 本誌, **19**, 847 (1970).
- 7) H. A. Daynes: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A97**, 286 (1920).
- 8) K. D. Ziegel, H. K. Frensdorff, D. E. Blair: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 7, 809 (1969).

☆

Permeation of mercury vapor through polymer films. Shigeru SHIMAMURA, Keishiro MIYAKE, Hiroshi TOKUNAGA and Katsutoshi OHNISHI (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University, 1, Shomachi, Tokushima-shi, Tokushima)

The author reported in the previous paper¹⁾ that mercury vaporized from dilute solutions of mercury salts. Recently, it was found that mercury vapor was permeated through various types of polymers. The permeation of mercury vapor through a film of polymers was investigated by the atomic absorption method as shown in Fig. 2.

In this paper, polyvinyl chloride was mainly chosen as a sample film. Various conditions such as temperature, thickness, and addition or none of a plasticizer (dioctyl phthalate) on the permeation of mercury vapor were performed using closed and open systems.

The experimental procedure for the open system is as follows: The sample film forms a barrier between the two chambers of a permeation cell. After the cell was placed in an airbath maintained at constant temperatures, a drop of mercury is added to the chamber of the cell. Mercury vapor is passed through the sample film little by little, and mixed with a carrier gas at a constant rate of flow and temperature. The mixed gas is introduced to an absorption cell and detected by the atomic absorption method.

It was found from the experiment at the closed or open system that mercury vapor was permeated through the film of polymers such as polyvinyl chloride, polyethylene, polyvinylidene chloride (Fig. 4), their permeability was clearly increased with increasing temperature (Fig. 5) and moreover, the vaporization of mercury could not be inhibited completely by covering the vapor with water as shown in Fig. 6; and their permeability was extremely increased with the addition of the plasticizer as shown in Fig. 7 and Fig. 8. This phenomenon was resulted from the fact that the microstructure of the polymer was loosed by the addition of the plasticizer.

As an example of the physical properties of polymers, the diffusion coefficients, D , were determined from the halftimes, $t/2$ which correspond to the steady-state plates as shown in Fig. 7 and Fig. 8. In the plot of $\log D$ vs. $1/T$ as shown in Fig. 9, the maximal

change in the slope was found and its inflection point corresponded virtually to the calorimetrically determined glass transition temperature as shown in Table I.

(Received Dec. 19, 1973)

2-アミノ-3-キノキサリンチオール誘導体による ニッケルおよびコバルトの吸光光度定量*

大平 一夫, 喜谷 喜徳, 小池 久**

(1973 年 12 月 19 日受理)

2-アミノ-3-キノキサリンチオール誘導体が2価金属イオンと錯体を生成することを利用してニッケル(II)およびコバルト(II)イオンの吸光光度定量法を検討した。50%ジメチルホルムアミド-水混合溶媒中で2-アミノ-3-キノキサリンチオール(AQT)を用いた場合のニッケル, コバルトイオンの感度はそれぞれ2.45, $1.56 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり, 錯体の組成はモル比法, 連続変化法によって金属に対して2個の配位子が結合している。酸解離定数は50%エタノール水溶液中で測定し, AQTでは $\text{p}K_1=2.86$, $\text{p}K_2=8.56$ であり, また錯体の安定度定数はニッケル錯体では $\log K_1=7.07$, $\log \beta_2=12.04$ およびコバルト錯体では $\log K_1=5.77$, $\log \beta_2=11.07$ であった。2-(*N*-メチルアミノ)-3-キノキサリンチオール(MQT)および2-(*N*-フェニルアミノ)-3-キノキサリンチオール(PQT)についても定量法の基礎的条件を検討し, これら誘導体中, AQTがニッケル(II)およびコバルト(II)の吸光光度定量法としてじゅうぶん利用できることを見いだした。

1 緒 言

Furst ら¹⁾²⁾は2,3-キノキサリンジチオールがニッケルイオンと反応し赤色の錯体を生成すると報告し, Ayres ら³⁾はこの試薬を用いてニッケルおよびコバルトイオンの定量を報告している。著者らはメルカプト基の一つをアミノ基に変えたところ感度が増大し, ニッケル(II)およびコバルト(II)イオンの定量に利用できることを見いだした。2-アミノ-3-キノキサリンチオール(AQT)の合成はSaikachi ら⁴⁾が2,3-キノキサリンジチオールを封管中エタノール性アンモニアを反応させたのに対して, 著者らは水溶液中で塩化アンモニウムを反応させることにより容易に, かつ収率よくAQTを得

た。AQTおよび2-(*N*-メチルアミノ)-3-キノキサリンチオール(MQT)については50%エタノール水溶液中での酸解離定数とニッケル, コバルト錯体の安定度定数を測定した。さらに2-(*N*-フェニルアミノ)-3-キノキサリンチオール(PQT)についてはAQTおよびMQTと同様ニッケル(II)およびコバルト(II)イオンの定量の基礎的検討と, 得られた錯体の赤外吸収スペクトルの測定を行ない比較検討した。

2 装置および試薬

2.1 装 置

島津製 UV-200 分光光度計, 日立-堀場製 M-5 型 pH メーター, 日本分光製 IRA-2 型および DS-701G 型赤外分光光度計。

2.2 試 薬

標準金属水溶液: 特級塩化ニッケルおよび塩化コバルトの6水塩を水に溶かしてニッケル(II)およびコバルト

* キノキサリン誘導体の金属錯体に関する研究(第4報)。前報は Y. Kidani, K. Ohira, H. Koike: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中

** 名古屋市立大学薬学部: 愛知県名古屋市瑞穂区田辺通 3-1