後では8~9%の減少を示した。更に、ポリエチレンびん中に冷暗所で1年間保存した溶液の濃度変化は、4, 8, 12か月後でそれぞれ6, 12, 21%の減少がみられた。

アルカリ性溶液の場合、ポリエチレンびん中のものは20日間で約1%、テフロンびんでは14日間ほとんど変化しないが、20日間では約1%とポリエチレンびんと同程度の分解を示した。5か月後では両方とも約8%の減少がみられた。

西山ら³⁾によればアルカリを加えない約3000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ 溶液 (pH10.9) は7日後に約90%と著しい濃度減少があり非常に不安定としているが、本研究の結果とは分解の程度がかなり異なっている。また、前述したWickの結果¹⁾ともかなり異なっているが、これは保存容器及び保存方法の違いによるものと思われる。市川ら⁶⁾は、シアンイオン濃度が50ppmの溶液の種々のpHのものを自然放置した場合の分解を検討しており、その結果はpH12以上でかなり安定であり、ここでの結果とほぼ同じ傾向を示している。このようにシアンイオンが揮散する最大の原因として、溶液中に溶存したあるいは空気中の二酸化炭素の影響が考えられる。

(1973年11月25日、日本分析
化学会第22年会において発表)

文 献

- 1) R. M. Wick : *Quart. Rev. Am. Electroplaters' Soc.*, **19**, 20 (1933); CA, **27**, 2394.
- 2) H. Saenger : *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, **27**, 23 (1951); CA, **46**, 6292.
- 3) 西山誠二郎, 入部和男 : 公衆衛生年報, **1**, 43 (1953).
- 4) E. Deltombe, M. Pourbaix : *Proc. 6th Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet.*, **1955**, 138; CA, **50**, 6896.
- 5) 西山誠二郎, 狐塚 寛 : 公衆衛生年報, **2** (2), 37 (1954).
- 6) 市川重春, 山手 昇 : 衛試報, **79**, 29 (1961).
- 7) JIS K 8003 (1961).
- 8) 藤沼 弘, 斎 加実彦, 平野四蔵 : 本誌, **23**, 153 (1974).
- 9) JIS K 0102 (1971).

☆

Stability of dilute standard solutions of cyanide.

Tatsuhiko TANAKA, Takeshi HONDA and Takayoshi YOSHIMORI (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

The stability of dilute cyanide solutions was investigated. The potassium cyanide solutions of 1, 10 and 1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ were stored in glass, colored glass, polyethylene and Teflon bottles. The solutions of the same concentration of cyanide in 0.1 N sodium hydroxide were also stored in polyethylene and Teflon

bottles. During the storage the concentration of cyanide was determined for 1 and 10 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ by spectrophotometry with phenolphthalin and for 1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ by argentimetry.

About 20% of cyanide was lost from the solutions of 1 and 10 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ after 20 days in every bottles. However cyanide in the alkaline solutions of the same concentration degraded in the same period only about 2% in Teflon bottle and about 10% in polyethylene bottle. The loss of cyanide in the solution of 1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ stored in polyethylene bottle, without alkali, was 2, 8 and 21% for 20 days, 6 and 12 months, respectively, and was approximately the same as that in the alkaline solution. The addition of alkali and the use of polyethylene or Teflon bottle seemed to be advisable, although their effectiveness has not been noticed for cyanide solution of higher concentration.

(Received July 17, 1974)

Keywords

Cyanide solution

Influence of container

ベルベリンの溶媒抽出による比色定量法

酒 井 忠 雄*

(1974年7月1日受理)

1 緒 言

ベルベリンは塩化物、硫酸塩のみならずタンニン酸とともに整腸剤、下痢止めに使用されている。ベルベリンの定量法としてはピクロロン酸ベルベリン法¹⁾、アセトンベルベリン法²⁾などの重量法、ヨウ化水素酸ベルベリンによる吸光光度法³⁾があげられている。しかしこれら重量法や吸光光度法は操作の複雑性や感度あるいは選択性などに欠点があった。そこで最近テトラフェニルホウ素ナトリウムによる直接滴定法⁴⁾が報告され、迅速で 10^{-2}M ベルベリン溶液の定量を可能にし、実試料への応用も試みられている。しかしベルベリンをタンニン酸塩として用いる試料ではタンニン酸がベルベリンの定量を妨害するためイオン交換法によってタンニン酸とベルベリンを分離した後定量しなくてはならない。そこでこの欠点を補うためテトラブromフェノールフタレインエチ

* 岐阜歯科大学化学教室 : 岐阜県穂積町高野 1851

ルエステル (以下 TBPE と略記) を用いてベルベリンを溶媒抽出後, 比色定量する方法を試みたところ, 直接滴定法による定量値とほぼ一致し, また操作も簡単で感度よく $2 \times 10^{-7} \text{M} \sim 2 \times 10^{-6} \text{M}$ の範囲内で直線関係が得られ, タンニン酸などの妨害をうけないことが分かったので報告する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

吸光度測定には日立製 124 型光電分光光度計を使用しセルは光路長 10mm の石英セルを用いた。pH の測定には日立堀場製 M-5 型 pH メーターを使用した。振り混ぜ機はイワキ製の KM 式万能シェーカーを使用した。

TBPE 溶液はテトラブromフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩 (東京化成製) の一定量をエタノールに溶かし $4 \times 10^{-3} \text{M}$ 溶液を調製し使用した。ベルベリン標準溶液は塩化ベルベリン (片山化学製) の一定量を温水中に溶かし重クロム酸カリウム溶液を用いる比較吸収法⁵⁾で標定し, $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 溶液を調製した。0.1M ホウ砂溶液に 0.3M リン酸二水素カリウム溶液を加えて pH 8.5 に調節したものをつくり緩衝溶液として使用した。

2.2 実験操作

ベルベリン溶液 ($1 \times 10^{-6} \text{M}$) 1 ~ 10 ml, 緩衝溶液 5 ml 及び TBPE 溶液 ($4 \times 10^{-3} \text{M}$) 2 ml を分液漏斗にとり, 水を加えて 50 ml に希釈する。1,2-ジクロロエタン 10 ml を加えて約 3 分間振り混ぜる。約 5 分間静置した後, 有機層を分離し, ろ紙でろ過して混入している水滴を取り除く。水または試薬ブランクを対照として 610 nm における吸光度を測定する。この操作は以下の諸条件を検討した結果に基づいて作成したものである。

3 結 果

3.1 定量条件の検討

抽出液の吸収極大波長は 610nm にあり, 最大一定の呈色を得られる pH 範囲は 5.5 ~ 11 までと広く, pH への依存性が小さい。酸性あるいはアルカリ性が強くなると吸光度は減少する。他の一塩基酸色素を用いた場合の至適 pH 範囲を検討したところ, 2,5-ジニトロフェノール (抽出溶媒はメチルイソブチルケトンで抽出液の極大吸収波長は 435nm) では pH 7 ~ 10, 2,6-ジクロロフェノールインドフェノール (抽出溶媒は 1,2-ジクロロエタンで抽出液の極大吸収波長は 650 nm) では pH 7.5 ~ 9.5, レザズリン (抽出溶媒はニトロベンゼンで抽出液の極大吸収波長は 635nm) では pH 9 ~ 13 であり, 定量感度も TBPE のほうが優れていた。なお油性染料とい

われるディープレッドやスカーレットレッドでは色素自体が多くの有機溶媒に抽出され, 定量には不適當であった。ベルベリンに対して TBPE の濃度が 20 倍モル以上のとき最大一定の吸光度が得られた。緩衝溶液の添加量を検討したところ, 1 ml 以下の添加量では抽出後の有機層の分離に長時間を要したが, (2 ~ 8) ml の添加量では短時間で分離され, かつ吸光度に影響を及ぼさなかった。30 秒間以上の振り混ぜ時間で抽出平衡に達し, 抽出液は室温で 2 時間は安定であった。抽出溶媒として 1,2-ジクロロエタン, モノクロロベンゼン, クロロホルム, イソアミルアルコール, 四塩化炭素, ニトロベンゼンなどについて検討したが, ベルベリンの存在によって抽出液が呈色するものは 1,2-ジクロロエタン, モノクロロベンゼン, クロロホルムであったが, このうち試薬ブランクの吸光度が低く, 最も強い呈色を示したものは 1,2-ジクロロエタンであった。また試薬ブランクを対照にして 10 回の繰り返し精度を求めたところ $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ベルベリン溶液に対して平均吸光度は 0.532 で標準偏差は 1.8% であった。2.2 の標準操作に従って試薬ブランクを対照として検量線を作成したところ, 水溶液中におけるベルベリンの濃度が $2 \times 10^{-7} \text{M} \sim 2 \times 10^{-6} \text{M}$ の範囲で濃度と吸光度の間に直線関係が得られた。そのときの水相中のベルベリン濃度に対する見掛けのモル吸光係数は, $5.3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と従来の方法に比べて感度のよい結果を得た。また連続変化法により抽出種の組成を検討したところ, TBPE とベルベリンが 1 : 1 からなるイオン対であると推定される。TBPE を用いる有機塩基の骨子はすでに報告されており^{6,7)}, 同じ原理をタンニン酸の共存するベルベリンの定量に応用できることが分かった。

3.2 共存イオンの影響

2.2 の操作で, 水溶液中における $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ベルベリンに各種のイオンをそれぞれ単独に共存させて抽出を行い, それらの影響について調べた。カルシウム, マグネシウム, アルミニウム, アンモニウムなどの金属, 非金属陽イオン及び塩化物, 臭化物, 硫酸, 炭酸, ケエン酸, 酢酸, サリチル酸, タンニン酸などの各陰イオンはベルベリンの 1 万倍モル共存しても妨害しない。その他の影響は次のとおりである。カフェイン, ニコチンアミド, トリエチルアミンは 100 倍モル以上, チアミンは 10 倍モル以上, パパベリンは 5 倍モル以上共存すると妨害する。なおグルコースやでんぷんは妨害しない。製剤試料中にはパパベリンやチアミンがベルベリンの 5 倍モル以上も含まれることはなく, タンニン酸含有試料のみならずこ

のような製剤試料への応用も可能であると思われる。ベルベリン 40mg, タンニン酸 40mg, 3-ヒドロキシナフトエ酸アルミニウム 100mg, ペクチン 50mg, シリコン粉末 5 mg を含む試料について, その水溶液をろ過せずに分析したところ, ベルベリン 38.5mg の値を得た。ろ過した場合に比べ 1 % 程度低い値が得られた。

文 献

- 1) E. Richter : *Arch. Pharm.*, **252**, 192 (1914).
- 2) 第八改正日本薬局方第一部解説書, C-506(1971), (広川書店).
- 3) 山口一孝, 太幡利一, 伊東 宏, : 薬誌, **73**, 1189 (1953).
- 4) 海東常敏, 富岡 勇, 相楽和彦, 伊東裕二 : 本誌, **22**, 1175 (1973).
- 5) 第八改正日本薬局方第二部解説書, 96 (1971).
- 6) M. Tsubouchi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 1560 (1971).
- 7) 坪内正弘 : 本誌, **20**, 1040 (1971).

☆

Spectrophotometric determination of berberine by solvent extraction. Tadao SAKAI (Laboratory of Chemistry, Gifu College of Dentistry, 1851, Takano, Hozumi-cho, Gifu)

Berberine is extracted into 1,2-dichloroethane as a 1:1 ion-pair with tetrabromophenolphthalein ethyl ester(TBPE). The proposed method has high sensitivity and can be applied to the determination of berberine in samples containing tannate. The inorganic substances, such as sodium chloride, calcium chloride and ammonium sulfate, as well as tannate of 10000 fold molar excess over berberine had no influence on the absorbance of the extract. Amines, such as thiamine and papaverine of (5~10) fold molar excess interfered slightly. The calibration curve was prepared as follows; (1~10) ml of a standard berberine solution (1×10^{-5} M) is taken in the separatory funnel, and 5 ml of borate(0.1 M)-phosphate(0.3 M) buffer (pH 8.5) and 2 ml of TBPE ethanol solution(4×10^{-3} M) are added. It is diluted to 50 ml with water, and shaken with 10 ml of 1,2-dichloroethane for 3 min. The extract is filtered through a filter paper to remove droplets of water. The absorbance is measured at 610 nm against a reagent blank.

(Received July 1, 1974)

Keywords

Spectrophotometry

Berberine

Solvent extraction

ローダミンBを用いるアルミニウム中の ガリウムの抽出吸光光度定量法

井上重雄, 大関三吾, 海野英夫*

(1974 年 7 月 24 日受理)

1 緒 言

ガリウムは普通のアルミニウム中に(0.01~0.02)%程度含まれており, 高純度アルミニウムにおいても, まれに0.00 n %含有のものもある。アルミニウム中のガリウムの定量にはけい光法¹⁾やフレイム光度法²⁾が知られている。吸光光度法として 1-(2ピリジルアゾ)-2ナフトール(PAN) による方法³⁾⁴⁾などもあるが, いずれもあらかじめ有機溶媒を用いてガリウムを抽出分離後定量するので操作が煩雑で, 分析に長時間を要する。

また, Parissakis ら⁵⁾は, 高純度アルミニウム中の0.0000 n %のガリウムをエチルエーテルで繰り返し抽出後, ローダミンBで光度定量している。この方法は感度が高いが, 分析操作が煩雑である。

著者らはアルミニウム中のガリウムの実用的な吸光光度法の確立を目的として, ローダミンBのガリウム錯体をメチルイソブチルケトン(MIBK)とベンゼンの混合溶媒で抽出し光度定量する方法^{6)~8)}の適用を検討した。その結果, ガリウムをあらかじめ主成分から分離する必要のないことを確かめた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

三塩化チタン溶液 (20%)

ローダミンB溶液 (0.5w/v%) : ローダミンB 0.1 g を塩酸(1+1) 20 ml に溶解し, 不溶解物をこしわけた。
標準ガリウム溶液 (10 µg/ml) : 酸化ガリウム 0.1344 g に塩酸 (1+1) 20 ml を加え, 緩やかに加温して溶解し, 水で1 l にうすめた。この50 mlを分取し, 塩酸(1+1) 9 ml を加え水で 500 ml にうすめた。

塩化ニッケル溶液 (0.1mgNi/ml) : 塩化ニッケル (6水塩) 0.405 g を少量の水に溶解し, 塩酸数滴を加え, 水で1 l にうすめた。

その他の試薬は特級品あるいは1級品を用いた。

2.2 装 置

日立 EPU-2A 形分光光度計 (1 cmセル) を用い,

* 昭和アルミニウム株式会社 : 大阪府堺市海山町