ピロリジンジチオカルバミン酸及び界面活性剤を用いる オスミウムの吸光光度定量

林 謙次郎， 佐藤 恭子， 越智 正子*

(1974 年 9 月 24 日受理)

微量オスミウムのピロリジンジチオカルバミン酸による吸光光度定量法を検討した。酸性溶液中で 8 価オスミウムはピロリジンジチオカルバミン酸と反応して難溶性黄色沈殿を生ずる。しかし、母液とともに 85°C で 3 分間加温するとこの沈殿は可溶化し、ピンク色の溶液に変わる。この溶液は 350nm と 555nm に吸収極大をもち、300nm 付近に大きな吸収を示す。これら波長における吸光度はトリトン X-100 の共存によって著しく増加する。そこで、トリトン X-100 をあらかじめ共存させ、オスミウム-ピロリジンジチオカルバミン酸の黄色錯体を可溶化した後、加温、変色させて、300nm, 310nm または 350nm でその吸光度を測定すると、ベールの法則によく従う。300nm での感度は $0.0078 \mu\text{g Os/cm}^2$ であった。妨害物質からオスミウムを分離するには、四酸化オスミウム-クロロホルム抽出と 2M 水酸化カリウム逆抽出を併用すればよい。

1 緒 言

ピロリジンジチオカルバミン酸は多くの金属と反応して難溶性沈殿を生成する。また、この沈殿はある種の有機溶媒によく溶解する。これらの性質を利用して、テルル¹⁾ やニオブ²⁾ の重量分析法、数多くの溶媒抽出-原子吸光光度法や溶媒抽出-吸光光度法などが報告されている。更に、ピロリジンジチオカルバミン酸錯体の難溶性沈殿のあるものはトリトン X-100 のような界面活性剤の共存によって可溶化することを利用した 2 価³⁾ 及び 4 価のテルル³⁾ や 3 価鉄⁴⁾ の吸光光度定量法も検討されている。著者らは、8 価オスミウムが塩酸酸性溶液中でピロリジンジチオカルバミン酸と反応して黄色沈殿を生ずるが、母液とともに加温するとピンク色の可溶性錯体になること、トリトン X-100 の共存によってその吸光度が著しく増加することを利用してオスミウムの吸光光度定量を試み、満足すべき結果を得た。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

オスミウム貯蔵液：1g 入り四酸化オスミウム（メルク社製、純度 99.98% 以上）のアンブルをやすりで割れやすいように傷をつけ、精ひょうする。次に蒸留水約 100 ml を入れた試薬びんにアンブルを入れ、せんをして強く振りアンブルを割る。四酸化オスミウムが溶解し

た後、ガラス汙過器を用いてガラス破片を汙別する。試薬びんとガラス汙過器を蒸留水でよく洗い、この洗液とさきの汙液を合し、メスフラスコを用いて蒸留水で全容を 500 ml にする。濃度はアンブルとガラス破片の精ひょう値の差から規定した ($7.544 \times 10^{-3} \text{M}$)。使用に際してはこの貯蔵液を蒸留水で適当に希釈して用いた。

ピロリジンジチオカルバミン酸溶液：和光純薬製ピロリジンジチオカルバミン酸 アンモニウム（以下 APDC と略記）をメタノールとエーテルを用いて再結晶し、硫酸デシケーター中で乾燥、保存した。試薬は 2 か月ごとに精製した。試薬を精ひょうし $6.10 \times 10^{-3} \text{M}$ の水溶液とし、2 週間ごとに調製した。

トリトン X-100 溶液：片山化学製トリトン X-100（アルキルアリルポリエーテルアルコール）をそのまま蒸留水で希釈して用いた。濃度は容量百分率で表示した。

その他の試薬はすべて市販の特級品をそのまま用いた。

2.2 装 置

吸光度測定には日立 139 型分光光度計（1cm 石英セルつき）を、pH 測定には東亜電波製 HM-5A 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

3 実験及び結果

3.1 錯体の吸収スペクトル

オスミウム 142 μg を 50 ml 容ビーカーにとり、2N 塩酸 2 ml、蒸留水 5 ml、2% トリトン溶液 2 ml を加える。 $6.10 \times 10^{-3} \text{M}$ APDC 溶液 4 ml を加えた後、

* 山口大学文理学部：山口県山口市吉田

0.5N アンモニア水溶液で pH メーターを用いて pH を約 0.9 に調節する。最後にメスシリンダーを用いて蒸留水で全容を 20 ml にする。最終 pH は 1.0 であった。この溶液は黄色を呈しているが、室温で 24 時間放置するとピンク色に変わる。85°C に加温すると約 2 分間でピンク色に変わり、30 分で青色になる。85°C で 4 分間加温したときに得られるピンク色の錯体の吸収スペクトル及び試薬ブランクの吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。350nm 及び 555nm に吸収極大をもつ。300nm より長波長側では試薬ブランクの光吸収が小さいので、以後の実験では 300nm, 310nm, 350nm の波長を選定してその吸光度を測定することにした。

Fig. 1 Absorption spectra of Os-PDC complex and reagent blank

I: Complex (Ref: reagent blank); II: Reagent blank (Ref: water); Os(VIII): 142 μ g; [APDC]: 1.22×10^{-3} M; [Triton X-100]: 0.2% (V/V); pH: 1.0; Heating time at 85°C: 4 min

3.2 吸光度に及ぼす諸因子

3.2.1 加温時間 先に述べたと同様にして調製した最終 pH が 1.00 ± 0.05 の溶液 20 ml を 35 ml 容試験管に移し、85°C に保った温水中で一定時間加温した後、取り出して流水中で冷却した。加温時間と各波長における吸光度との関係は Fig. 2 のとおりで、加温時間が 2.5 分～5 分の間で同一の吸光度が得られた。以後の実験では加温時間を 4 分とした。

3.2.2 発色後の放置時間 上に述べた条件の下で発色させたピンク色錯体の室温での安定性を 300nm, 310 nm, 350nm の各波長における吸光度の変化から調べたが、放置時間が 5 分～3 時間にわたって変化が認められなかった。

3.2.3 トリトン X-100 の濃度

トリトン X-100

Fig. 2 Effect of heating time at 85°C

Os(VIII): 142 μ g; [APDC]: 1.22×10^{-3} M; [Triton X-100]: 0.2% (V/V); pH: 1.0

の濃度を変える以外は 3.2.1 と同様に操作した場合のトリトン濃度と各波長における吸光度の関係は Fig. 3 のとおりで、トリトン濃度の増加とともに吸光度は増加の傾向を示す。しかし、0.15%～0.3%の間では一定の吸光度が得られたので、以後の実験では最終濃度が 0.2% になるよう規定した。トリトン X-100 が共存しなくても同様の呈色を示すが、その吸光度は低い。

Fig. 3 Effect of Triton X-100 concentration

Os(VIII): 142 μ g; [APDC]: 1.22×10^{-3} M; pH: 1.0; Heating time at 85°C: 4 min

3.2.4 pH 0.5N アンモニア水で溶液の最終 pH を変える以外はさきの最適条件に従って操作したとき、各波長における吸光度は最終 pH が 0.7~1.5 の間で一定であった。そこで最終 pH が 1.00 ± 0.05 になるよう定めた。

3.3 検量線

オスミウムを種々の濃度にとり、これに 2N 塩酸 2 ml を加えた後、蒸留水 5 ml, 2% トリトン X-100 溶液 2 ml を加えてよくかき混ぜ、ついで $6.10 \times 10^{-3} M$ APDC 溶液 4 ml を加えて発色させる。pH メーターを用いて 0.5N アンモニア水で最終 pH が 1.00 ± 0.05 になるよう調節した後、メスシリンダーを用いて蒸留水で全容を 20 ml にする。こうして得られた溶液を試験管に移し、85°C の温水中で 4 分間加温し、流水で冷却した後、300nm, 310nm, 350nm の各波長で吸光度を測定した。作成した検量線は 300nm 及び 310nm では (0~200) μg Os/20 ml, 350nm では (0~300) μg Os/20 ml の範囲で極めてよい直線性を示した。

Table 1 に見掛けのモル吸光係数及び Sandell の表示法の感度を示す。

Table 1 Molar absorptivity and sensitivity of Os-PDC complex

Wavelength (nm)	Molar absorptivity	Sensitivity (μg Os/cm ²)
300	$2.4_8 \times 10^4$	0.007 ₇
310	$1.6_3 \times 10^4$	0.01 ₂
350	$8.1_5 \times 10^3$	0.02 ₃

3.4 共存イオンの影響

オスミウム 71.5 μg をビーカーにとり、2N 塩酸 2 ml を加える。更に各種イオンを加えてかき混ぜ、以下 3.3 の操作に従って発色を行い、300nm または 350nm における吸光度を測り、各種イオンの影響を調べた。結果を Table 2 に示す。

APDC と有色沈殿を生成するようなイオンの共存は当然妨害が予想され、特にルテニウムはその微量の共存も許されない。従って、これらのイオンと共存する場合はあらかじめなんらかの方法でオスミウムを分離する必要がある。その方法として四酸化オスミウムをクロロホルムで抽出する Sandell の方法⁶⁾を検討した。まず、8 価オスミウム溶液 1 ml を 2M 水酸化カリウム溶液 10 ml にとり、アスベスト付金網上で数十分間加熱したときのオスミウムの散逸を調べたが、そのような現象は認められなかった。次に、オスミウムの 2M 水酸化カリウ

Table 2 Effect of diverse ions

Ion	Salt	Amount of ion added	Absorbance	
			at 300 nm	at 350 nm
—	—	—	0.465	0.153
SO ₄ ²⁻	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.20 g	0.465	0.151
		0.80 "	0.465	0.152
		1.6 "	0.469	0.155
Cl ⁻	NH ₄ Cl	0.20 "	0.468	0.156
		0.40 "	0.470	0.156
		0.80 "	0.470	0.154
NO ₃ ⁻	NH ₄ NO ₃	0.1 mg	0.470	0.157
		0.5 "	0.470	0.157
		1.0 "	0.465	0.154
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	0.05 g	0.461	0.154
		0.10 "	0.468	0.157
		0.40 "	0.482	0.180
Na ⁺	NaCl	0.01 "	0.466	0.155
		0.05 "	0.471	0.158
		0.10 "	0.484	0.159
K ⁺	KCl	0.20 "	0.468	0.156
		0.40 "	0.467	0.154
		0.80 "	0.410	0.136
Ca ²⁺	CaCl ₂	0.05 "	0.467	0.156
		0.10 "	0.469	0.151
		0.20 "	0.461	0.151
Mg ²⁺	MgCl ₂	0.05 "	0.469	0.156
		0.10 "	0.460	0.151
		0.40 "	0.411	0.139
Ba ²⁺	BaCl ₂	0.05 "	0.467	0.156
		0.10 "	0.473	0.159
		0.20 "	0.487	0.170
Zn ²⁺	ZnCl ₂	0.05 mg	0.467	0.156
		0.10 "	0.481	0.166
Ru ³⁺	RuCl ₃	5 μg	0.489	0.162
		20 "	0.511	0.173

(Os⁸⁺ taken : 71.5 μg)

ム溶液 10 ml を 20 ml のクロロホルムと振ったときのオスミウムのクロロホルム相への移行を調べたが、そのような現象も認められなかった。そこで、Sandell の方法による四酸化オスミウムのクロロホルム抽出と 2M 水酸化カリウムの逆抽出を併用した Fig. 4 の方法に従って、ルテニウムと共存するオスミウムの分離、定量を検討した。得られた結果は Table 3 に示すとおりである。

Table 2 から明らかなように、カリウムイオンの共存量が多くなると選定波長における吸光度が減少するので本操作で用いたと同量の塩化カリウム共存で作成した検量線を用いた。この場合も検量線はよくベールの法則に従った。Table 3 に見られるように結果はほぼ満足すべきものである。

3.5 応用例

ルテニウムと共存するオスミウムをほぼ満足すべき結果で分離、定量することができることを確かめたので、

Fig. 4 Scheme of the separation of osmium from ruthenium

Table 3 Separation of osmium from ruthenium

Ru ³⁺ added (μg)	Os taken (μg)	Os found (μg)					
		13.3	13.3	13.3	13.4	13.8	
4.75	14.3	13.8	13.8	13.9	13.9		
		Average ($\bar{x}$)					13.6
		Standard deviation (S)					0.3
		Coefficient of variation (CV)					2%
		68.5	68.7	68.7	69.0		
		69.0	69.2	69.5	70.1		
		$\bar{x}$: 69.1 S : 0.5 CV : 0.7%					

次に、ルテニウムやニッケルその他の金属をかなり多量に含む合成試料について定量分析を試みた。実験操作は Fig. 4 の方法に従った。

得られた結果を Table 4 に示す。

Table 4 Analytical results on synthetic samples

Amounts of coexistent ions	Os taken (μg)	Os found (μg)				
Ni ²⁺ : 40 mg	14.3	13.2	13.3	13.4	13.4	
Zn ²⁺ : 40 mg		13.5	13.5	13.5	13.5	
Cd ²⁺ : 40 mg		13.6	13.6			
Co ²⁺ : 40 mg		$\bar{x}$: 13.5, S : 0.14, CV : 1%				
Cu ²⁺ : 40 mg						
Ru ³⁺ : 475 μg	71.5	68.6	68.8	69.0	69.2	
		69.2	69.3	69.3	69.4	
		69.5	69.5			
		$\bar{x}$: 69.2, S : 0.3, CV : 0.4%				

ここで用いた分離操作においてはかなり多量のリン酸、硝酸、マンガンイオン、鉄イオンを添加しており、従って、これらイオンがあらかじめ共存している場合でも、本分離操作によりその妨害を除去できる。

4 検 討

塩酸酸性溶液中の 8 価オスミウムは APDC と反応して黄色錯体を生成するが、85°C で 2.5 分間加熱することによりピンク色の可溶性錯体に変化する。この錯体について、その化学組成やオスミウムの酸化状態など検討すべき多くの問題が残されているが、トリトン X-100 の共存で、本錯体による 300nm, 310nm, または 350nm における吸光度が著しく増大することを利用して、微量オスミウムの吸光光度定量が可能であることが確かめられた。その感度は 300nm において、一般に利用されているチオ尿素法の約 7 倍、テトラフェニルアルソニウム塩溶媒抽出法の約 3 倍であった。

ルテニウムその他多くの重金属イオンの共存は本吸光光度法に妨害を与えるが、四酸化オスミウム-クロホルム抽出及び水酸化カリウム溶液による逆抽出法を併用したオスミウムの分離法によって、それら多くの妨害を除去できた。この分離法によるオスミウムの回収率は (96±1)% 程度であるが Table 3 及び Table 4 から分かるように極めて再現性がよい。それゆえ、抽出-分離操作を加えた検量線を用いるならば満足すべき結果が得られる。

文 献

- 1) 林謙次郎ほか：日本化学会第 24 年会講演予稿集，第 2 分冊，p. 717 (1971)。
- 2) I. M. Gibalo, et al. : *Zh. Anal. Khim.*, **18**, 835 (1963). (CA, **59**, 9289)。
- 3) 林謙次郎ほか：本誌，**19**, 1673 (1970)。
- 4) 林謙次郎，伊藤恭子：同上，**20**, 1550 (1971)。
- 5) 林謙次郎ほか：同上，**21**, 1338 (1972)。
- 6) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 706 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York)。

☆

Spectrophotometric determination of osmium with 1-pyrrolidinecarbodithioate and surfactants.
Kenjiro HAYASHI, Kyoko SATO and Masako OCHI (Faculty of Literature and Science, Yamaguchi University, Yamaguchi-shi)

A simple spectrophotometric method for the determination of osmium in the presence of surfactants is described. The yellow precipitate of osmium(VIII) 1-pyrrolidinecarbodithioate complex was made water soluble by heating the solution, which showed a pink color with two absorption maxima at 350 and 555 nm (Fig. 1). Absorbance was measured at the wavelength

of 300, 310 and 350 nm, where the absorbance was high, and, moreover the absorptivity of the reagent blank was low. The absorbance was greatly enhanced by the addition of a surfactant, Triton X-100 (Fig. 3). The recommended procedure is as follows: Take into a 50-ml beaker an aliquot of the sample solution containing less than 300 μg of Os(VIII). Add 2 ml of 2N HCl, 2 ml of 2% (V/V) Triton X-100 solution and 4 ml of $6.1 \times 10^{-3}\text{M}$ ammonium 1-pyrrolidinecarbodithioate solution. Adjust the pH of the solution with 0.5N NH_4OH and dilute with water to give a 20-ml solution of pH 1.00 ± 0.05 . Transfer the solution to a 35-ml test tube and heat for 2.5 to 5 minutes in a water bath at 85°C . After cooling with running water, measure the absorbance at 300, 310 or 350 nm against the reagent blank.

The absorbance obeyed the Beer's law over the ranges of 0 to 200 μg Os/20 ml at 300 or 310 nm and 0 to 300 μg Os/20 ml at 350 nm. The absorptivities of the complex are given in Table 1. By the use of extraction of osmium (VIII) oxide with chloroform followed by back-extraction with 2M KOH solution, osmium was separated quantitatively from various interfering ions.

(Received Sept. 24, 1974)

Keywords

Colorimetry

Osmium

1-Pyrrolidinecarbodithioate

Surfactant

オルトフェニルフェノールによる芳香族アルデヒド及び 関連化合物の呈色反応*

浅部 喜博, 沼田 一求, 鈴木 政雄, 滝谷 昭司**

(1974 年 9 月 20 日受理)

50% 硫酸-メタノール溶液中でのオルトフェニルフェノール (OPP) と芳香族アルデヒド及び関連化合物の呈色反応について調べた。まず溶液法による定性試験により芳香族アルデヒド及びそのアセタール類がいずれも桃色ないし赤紫色を呈し、これらの検出に利用できることを確認した。次に標準試料としてベンズアルデヒド及びそのアセタール類を用いて定量条件を検討し定量法を確立した。なお、これらの試料では採取量 ($0.1 \sim 0.3 \mu\text{mol}/100 \mu\text{l}$) の範囲内で定量できた。更に、呈色反応液からカラム法及び分取薄層クロマトグラフ法により呈色色素及びその前駆体を単離し、機器的手段並びに化学反応を用いて、それらの構造を決め反応機構を検討した。その結果本反応の呈色はアルデヒド 1 分子と OPP 2 分子の縮合、更に酸化により生成するトリフェニルメタン系色素に由来することが分かった。

1 緒 言

中性ないしアルカリ性におけるアルデヒド類の呈色反応は多数知られているが酸性でのそれは限られているので、アセタール類や α -ヒドロキシカルボン酸類などのように分解反応によりアルデヒドを生成する化合物の場合、通常の分解条件 (酸、特に濃硫酸) における直接の

検出はかなり困難である。硫酸酸性中での検出反応としてはクロモトロップ酸によるホルムアルデヒドの呈色反応¹⁾、アンチピリンによる芳香族アルデヒドの呈色反応²⁾、オルトアミノチオフェノールによる芳香族アルデヒドのけい光反応³⁾、更にフェニルフェノール類による呈色及びけい光反応などがある。このうちフェニルフェノール類との反応は発色操作が簡単であり、硫酸中でオルトフェニルフェノール (以下 OPP と略記) は芳香族及び脂肪族アルデヒドによりそれぞれ呈色及びけい光、パラフェニルフェノールではいずれとも呈色することが知られている⁴⁾⁵⁾。しかしいずれも個々のアルデヒドに

* 置換フェノール類によるカルボニル化合物の呈色反応 (第 1 報)

** 東京理科大学薬学部: 東京都新宿区市ケ谷船河原町 12