amount of rhenium. The recommended procedures are as follows: To the sample solution (pH 3 to 5), add 3 ml of 0.11% cupric sulfate solution, 5 ml of 3.4% potassium dihydrogen phosphate solution and 2 ml of 5% hydroxylamine sulfate solution. Adjust the volume to about 25 ml with water, shake the solution for 3 min with 10 ml of ethyl acetate containing 0.042% of neocuproin. Separate the organic phase and dehydrate it with sodium sulfate anhydride. Determine rhenium concentration by either spectrophotometry or indirect atomic absorption spectrophotometry. The molar extinction coefficient of the species in ethyl acetate is 7.3×10^3 . Both methods are applicable to determination of more than $5 \mu\text{g}$ of rhenium. More than 1 mg of molybdenum interfere with the determination.

(Received Oct. 8, 1976)

Keywords

Extraction spectrophotometry
Indirect atomic absorption spectrophotometry
Neocuproin-copper chelate
Rhenium

新アゾ系指示薬による負コロイドの直接滴定

桐栄恭二, 宮田晴夫, 小野俊朗*

(1976年10月1日受理)

1 緒 言

コロイド滴定法¹⁾²⁾は電解質コロイドを定量する方法である。正コロイドに対しては負コロイドであるポリビニル硫酸カリウム (PVSK) を滴定剤として、又負コロイドに対しては過剰量の Cat-Floc³⁾ を加えて沈殿を作り、その過剰分を PVSK で滴定する方法が用いられている。この場合指示薬はカチオン染料のトルイジンブルー (TB) が用いられている。すなわち、天然に数多く存在する負コロイド試料の定量には適当な指示薬の無いまま、TB を用いた間接滴定がなされている。

最近、直接滴定の指示薬として Calcon⁴⁾ が用いられたが、著者らは更にこれらの指示薬について検討し、そ

の結果、6種のアゾ系色素を合成した。その中から次の構造をもつ NBS {3-(2-ヒドロキシ-3-カルボキシアニリド-1-アゾナフタレン)-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸} が適用 pH 域 (6.5~11) も広く色調変化も良好であったので、これを用いて数種の負コロイド試料を滴定した。それらの中で PVSK, アルギン酸ナトリウム,

ポリアクリル酸ナトリウムが定量可能であったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

NBS: 0.001 M 溶液を (1~3) 滴用いた。なお、合成は Acid Alizarin Violet N⁵⁾ と同様に行い、エタノールから2回再結晶し暗かっ色の結晶を得た。

N/400 PVSK (和光純薬), N/400 Cat-Floc (米国カルゴン社), TB は既報³⁾ に従って調製した。

pH は水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整した。

負コロイド試料: ポリビニル硫酸カリウム, アルギン酸ナトリウム (東京化成製1級), ポリアクリル酸ナトリウム (三晶製), カラゲニン (同), 硫酸セルロースナトリウム (同), コンドロイチン硫酸ナトリウム (和光純薬製1級), リグニンスルホン酸ナトリウム (東京化成製1級) をそれぞれ (50~60)°C で減圧乾燥して恒量としたものを再蒸留水に溶かして用いた。

2.2 操 作

直接滴定は試料を NBS を指示薬として N/400 Cat-Floc 溶液で滴定した。又、間接滴定は従来どおり試料に過剰の Cat-Floc 溶液を加え、過剰分を N/400 PVSK 溶液で TB を指示薬として滴定した。それぞれの溶液のかき混ぜにはテフロン製回転子をもったマグネチックスターラーを用い、pH は滴定終了後にも測定した。

3 実験結果

3.1 Cat-Floc の規定度の決定法

Cat-Floc の規定度の決定は間接滴定法では TB を用いた従来の方法⁶⁾ によった。直接滴定では NBS を用い、規定度既知の PVSK⁶⁾ を Cat-Floc で滴定し、その滴定値より規定度を決定した。

3.2 NBS の適用度

NBS は pH 6.5~11 の間で指示薬として使用でき、終点での変色は中性付近では紫から青、塩基性領域では

* 岡山大学理学部化学教室: 岡山県岡山市津島中 3-1-1

青紫 (570nm) から青 (620nm) である。

PVSK, アルギン酸ナトリウム, ポリアクリル酸ナトリウムは良好な結果を与えたが, カラゲニン, 硫酸セロースナトリウム, コンドロイチン硫酸ナトリウムの場合は通常の変色はせず, 終点も不明確で一定値が得られなかった。リグニンスルホン酸ナトリウムは用いた試料溶液そのものが濃いかっ色に着色していたため変色が確かめにくかった。

3.3 PVSK の滴定曲線

Fig. 1 に PVSK のコロイド滴定曲線を示す。直接, 間接滴定ともに一定値を示し, その結果はほぼ一致している。直接滴定では 5.71 meq/g, 純度 92.7%, 間接滴定では 5.68 meq/g, 純度 92.2% であった。

Fig. 1 The colloidal titration for PVSK vs. pH

—●— Direct titration method; --○-- Indirect titration method

3.4 アルギン酸ナトリウムの滴定曲線

この場合の滴定曲線は PVSK の場合とほぼ同様であり直接滴定では pH 6.7~10.5 の域で, 間接滴定では pH 7.5 から一定値を示しているが後者はわずかながら増加の傾向にある。直接滴定は 4.56 meq/g で純度 90.3%, 間接滴定は 4.51 meq/g で純度 89.3% であった。

3.5 ポリアクリル酸ナトリウムの滴定曲線

Fig. 2 に示すように直接滴定では pH 8~10 付近で一定値を示しているが, 間接滴定ではこの領域で増加の傾向が見られた。直接滴定での pH 8~10 の値から 9.18 meq/g, 純度 86.4% であった。

Fig. 2 The colloidal titration for sodium polyacrylate vs. pH

—●— Direct titration method; --○-- Indirect titration method

4 結 語

負コロイドの直接滴定法に用いる指示薬として NBS を合成し, これを用いて数種の負コロイドを滴定した。その結果, NBS はポリビニル硫酸カリウム, アルギン酸ナトリウム, 又間接滴定で良好な一定値が得難いポリアクリル酸ナトリウムの滴定に使用できる。

文 献

- 1) 寺山 宏: 化学の研究, 第1集, p. 75 (1948); 第4集, p. 31 (1949).
- 2) 千手諒一: “コロイド滴定法”, (1969), (南江堂).
- 3) 桐柴恭二, 河田 清: 本誌, **21**, 1512 (1972).
- 4) 喜納兼勇, 田村加代子, 石橋信彦: “第36回分析化学討論会講演要旨集”, p. B203 (1975).
- 5) 細田 豊: “染料化学”, p. 589 (1957), (技報堂).
- 6) K. Tôei, T. Kohara: *Anal. Chim. Acta*, **83**, 61 (1976).

☆

A new indicator for the direct negative colloid titration. Kyoji Tôei, Haruo Miyata and Toshiro Ono (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama)

The colloid titration is used as a determination method for the positive or negative charged colloid. For the negative one, the direct titration with Cat-Floc(poly-*N,N*-diallyldimethyl-ammonium chloride) is impossible, because of the indistinct color change of TB(toluidine blue indicator) at the end-point.

A new indicator, NBS[3-(2-hydroxy-3-carboxyani-

lid-1-azonaphthalene)-4-hydroxybenzene sulfonic acid], was synthesized by the coupling reaction of Naphthol AS with 3-diazo-4-hydroxybenzenesulfonic acid for the direct titration of negative colloid solution with Cat-Floc. NBS can be used at pH 6.5 to 11, and the color change at the end point is from violet to blue at pH about 7 and from bluish-violet to blue in alkaline range. NBS was successfully applied for the direct titration of negative colloids such as PVSK, sodium alginate and sodium polyacrylate. The results for PVSK are shown in Fig. 1. The value 5.71 meq/g (indicating 92.7% purity) by the direct method was fairly coincident with 5.68 meq/g (92.2% purity) by the indirect one. For sodium alginate, almost the same results were obtained between pH 7 and 10 by the both methods; 4.56 and 4.51 meq/g, corresponding to the

purity of 90.3% and 89.3%, respectively. For sodium polyacrylate, the value by the direct method was 9.18 meq/g, indicating 86.4% purity, while a constant value was not obtained by the indirect one as shown in Fig. 2.

(Received Oct. 1, 1976)

Keywords

Colloid titration

Indicator

NBS[3-(2-Hydroxy-3-carboxyanilid-1-azonaphthalene)-4-hydroxybenzenesulfonic acid]

Negative colloid

☆

☆

☆

☆