tions, standing temperature and time, foreign compounds, etc. As a result, the following standard procedure was chosen for the determination of phenolphthalein: fifty mg of phenolphthalein is dissolved in 100 ml of ethanol and the solution diluted with ethanol to yield (50~500) $\mu\text{g}/5\text{ ml}$ of the sample. Five ml of the sample solution is taken being evaporated to dryness on water bath. The residue is dissolved in 0.1 M carbonate buffer(pH 10.6) to give exactly 50 ml, and then the absorbance at 555 nm is immediately measured at 20°C (reference: the buffer solution). 0.1 M carbonate buffer(pH 10.6) gave better result than 0.1 M glycine buffer(pH 11.3) and 0.1 M phosphate buffer(pH 11.3) which have been widely used.

(Received Jan. 18, 1978)

Keywords

Color reaction

Phenolphthalein

Spectrophotometry

銅(II)-チオテノイルトリフルオロアセ トン錯体を用いた硫化物イオンの間接 吸光光度定量

出口 正一, 北村 彰秀*

(1978 年 1 月 30 日受理)

1 緒 言

チオテノイルトリフルオロアセトン (STTA) は Berg ら¹⁾ により金属の比色分析試薬への適用可能性が示唆されて以来, 種々の金属の抽出光度定量試薬²⁾ として利用されているが, 著者らはこれまでに硫化物イオン³⁾, チオシアン酸イオン⁴⁾, シアン化物イオン⁵⁾ による水銀(II)-STTA 錯体からの水銀(II) の解離に基づく吸光度の減少を利用したこれら陰イオンの定量法について報告を行ってきた. この度は 毒性の強い水銀(II) の代わりに銅(II) を用いて STTA 錯体を調製し, 硫化物イオンによる銅(II)-STTA 錯体からの銅(II) の解離に及ぼす諸条件を検討した結果, 硫化物イオンの微量定量法として有用な操作法を見いだすことができた. 本法は同じ間接定量法である 1-フェニルチオセミカルバジド銅(II) 錯塩法⁶⁾, *N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸銀法⁷⁾, ジ

エチルジチオカルバミン酸ナトリウム法⁸⁾ に比べ, それぞれ 6.6, 3, 2.6 倍と高感度である. 本法の感度 (吸光度 0.001 に対し $9.7 \times 10^{-4} \mu\text{g S}/\text{cm}^2$) は既報³⁾ ($1.0 \times 10^{-3} \mu\text{g S}/\text{cm}^2$) と同程度であるが, 有機相に対する水相の容積比 ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$) を大きく変化させても, 吸光度差に及ぼす影響が小さいため, 水相中 ppb レベルの硫化物イオンの定量が容易であり, 実質感度は増大したものと考えられる. 本法の定量範囲はやや狭いが, 感度, 分析精度及び選択性の点ではほぼ満足できることから, 実用分析法として利用できると考えられる.

2 試薬及び装置

試薬: 硫化物イオン標準溶液は, 表面を水洗し, 濾紙で付着水を取った特級硫化ナトリウム 1 g を水に溶かして 100 ml とし, チオ硫酸ナトリウム滴定法⁹⁾ で硫化物イオン濃度を定め, 直ちに水で希釈して適当濃度の溶液とした. この標準溶液は使用の都度調製した. ただし, 使用した水はすべて使用直前に煮沸後冷却したものである. 銅(II) 溶液は特級硫酸銅(II) を水に溶かして Cu^{2+} 1 mg/ml 溶液とした. STTA-キシレン溶液はドータイト STTA を特級キシレンに溶かして $4.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ 溶液とした. 緩衝溶液は 目的とする pH 値に応じて 0.1 M ホウ酸-0.1 M 水酸化ナトリウム系, 0.1 M ホウ酸ナトリウム-6 M 水酸化ナトリウム系を用いた. 又, その他の試薬は市販特級品を用いた.

装置: 日立 101 形分光光度計 (1 cm ガラスセル), 東亜電波ガラス電極 pH メーター HM-7B 形及びイワキ KM 式万能シェーカーを用いた.

3 定 量 法

3.1 銅(II)-STTA 錯体溶液の調製

銅(II) 溶液 (Cu^{2+} 1 mg/ml) 1 ml 及び水 50 ml を分液漏斗に取り, $4.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ STTA-キシレン溶液 20 ml を加え 5 分間シェーカーで振り混ぜ, 銅(II)-STTA 錯体の生成及び抽出を行う. 両相分離後, 水相を捨て, 有機相に混在している過剰 STTA を除くため, pH 11.5 の緩衝溶液 (0.1 M-ホウ酸ナトリウム-6 M 水酸化ナトリウム系) 20 ml ずつを用いて水相が着色しなくなるまで洗浄を繰り返す. 更に水 20 ml で 1 回洗浄を行い, 少量の無水硫酸ナトリウムを敷いた濾紙で濾過後, 冷蔵庫中に保存する. これを銅(II)-STTA 錯体原液とし, 使用時キシレンで希釈して錯体溶液 10 ml 中 Cu^{2+} 15 μg を含むように調製する.

3.2 定量操作

硫化物イオン (1.0~7.5) μg を含む試料溶液を 100 ml 分液漏斗に取り, これにホウ酸塩緩衝溶液 10 ml を加え溶液の pH を 10~11 に調節した後, 水で最終液量を

* 広島大学工学部: 広島県広島市千田町 3-8-2

50 ml とする。続いて銅(II)-STTA 錯体溶液 10 ml を加え 1 分間シェーカーで振り混ぜる (400 回/分)。両相分離後、有機相を取り、乾いた濾紙で濾過した後、キシレンを対照として 400nm で吸光度を測定する。同じ操作で得た硫化物イオン無添加の銅(II)-STTA 錯体 (試薬空試験) との吸光度差 (ΔA_{400}) を求め、検量線から硫化物イオン量を算出する。

4 実験結果

4.1 吸収曲線

硫化物イオン 5.14 μg を含む場合と含まない場合につき定量操作を適用し、各有機相の吸光度をキシレン対照で (350~500) nm において測定した結果からの吸収曲線及び各波長における両者の吸光度差から得た吸収曲線を Fig. 1 に示す。400nm における両者の吸光度差 (ΔA_{400}) が最大を示すことから、以後の諸検討は硫化物イオン 5 μg を用い、 ΔA_{400} を求めて行うこととした。

Fig. 1 Absorption spectra of Cu(II)-STTA complex in xylene

Cu(II): 15 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ (org. phase); S^{2-} : 5.14 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ (aq. phase); 1: Cu(II)-STTA complex (after shaking with aqueous phase not containing S^{2-} at pH 11.0) vs. xylene; 2: Cu(II)-STTA complex (after shaking with aqueous phase containing S^{2-} at pH 11.0) vs. xylene; 3: Difference of absorbance between 1 and 2

4.2 pH の影響

定量操作における水相の pH を緩衝溶液 10 ml の添加により種々変化させ、 ΔA_{400} に与える影響を調べた結果、pH 9.7~11.2 で最大かつ一定値が得られた。

4.3 振り混ぜ時間の影響

定量操作における振り混ぜ時間を 400 回/分の振り混

ぜ条件下で種々変化させ、 ΔA_{400} に及ぼす影響を検討した結果、(0.5~1) 分で最大かつ一定値が得られた。しかし、更に振り混ぜ時間を延長すれば ΔA_{400} は減少する傾向を示した。これは銅(II)が pH 11 程度のアルカリ性においても STTA と錯形成する能力を有するため¹⁰⁾、いったん解離した銅(II)の一部が再び STTA と錯形成して有機相に移行するためではないかと推測される。なお、アルカリ性において STTA との錯形成能の小さい水銀(II)¹¹⁾による STTA 錯体を利用した既報⁹⁾ではこのような現象は認められなかった。

4.4 容積比の影響

有機相の容積 (V_{org}) を 10 ml と定め、硫化物イオン 5.13 μg を含む水相の容積 (V_{aq}) を (50~300) ml と変化させた結果、(50~70) ml では一定の ΔA_{400} が得られたが、それ以上の V_{aq} では ΔA_{400} は減少する傾向を示し、 V_{aq} 300 ml では 50 ml の場合に比べ 6% 減少した。

4.5 銅(II)-STTA 錯体原液の安定性

調製後 40 日間冷蔵庫に保存した銅(II)-STTA 錯体原液の吸光度は調製直後と変わらず、又、その原液を希釈した錯体溶液を用いた場合も、調製直後の原液を希釈して用いた場合も硫化物イオンの定量感度は同じであった。

4.6 検量線

定量操作を適用した検量線は硫化物イオン (1.0~7.5) $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ (有機相) で ΔA_{400} との間に直線関係が認められた。硫化物イオン 5.05 μg の ΔA_{400} から算出した吸光度 0.001 当たりの感度は $9.7 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、硫化物イオン 1.05 及び 5.14 μg の 5 回の繰り返し測定の結果、変動係数はそれぞれ 1.37, 1.11% であった。又、 V_{aq} を 300 ml とした場合も (1.0~7.5) μg の硫化物イオンが定量可能である。

4.7 共存陰イオンの影響

硫化物イオン 5 μg を採り、定量時の陰イオンの影響について検討を行った (定量値に及ぼす誤差が $\pm 3\%$ 以内であれば妨害はないものと見なした)。Cl⁻、Br⁻、I⁻、F⁻、SCN⁻、BrO₃⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、S₂O₃²⁻、SO₃²⁻、PO₄³⁻ は 1 mg、ClO₃⁻ は 0.5 mg が共存しても妨害を与えないが、IO₃⁻ は 5 μg 、CN⁻ は 0.5 μg が共存しても妨害を与える。

(1977 年 10 月, 第 16 回日本薬学会)
(中国四国支部年会において一部発表)

文 献

- 1) E. W. Berg, K. P. Reed : *Anal. Chim. Acta*, **36**, 372 (1966).
- 2) 本淨高治, 木羽敏泰 : 本誌, **21**, 677 (1972).
- 3) 出口正一, 火神正雄, 屋敷幹雄 : 衛生化学, **18**, 61 (1972).
- 4) 出口正一, 火神正雄, 屋敷幹雄 : 同上, **18**, 287 (1972).
- 5) 屋敷幹雄, 出口正一 : 本誌, **20**, 1192 (1971).
- 6) 小松寿美雄, 春藤愛子 : 日化, **84**, 585 (1963).
- 7) 小松寿美雄, 野村俊明, 伊藤利恵 : 同上, **90**, 171 (1969).
- 8) 中村俊夫 : 本誌, **22**, 691 (1973).
- 9) JIS K 8949 (1968).
- 10) 出口正一, 木下武志, 上森博夫 : 衛生化学, **23**, 106 (1977).
- 11) 斎 加実彦, 小室秀夫 : 本誌, **19**, 1214 (1970).

☆

Indirect spectrophotometric determination of sulfide ion using copper(II)-thiothenoyltrifluoroacetone complex. Masakazu DEGUCHI and Akihide KITAMURA (Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-8-2, Senda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima)

Copper (II) complex of thiothenoyltrifluoroacetone (STTA) is decomposed by sulfide ion in alkaline aqueous solution, and copper(II) is liberated from the complex as sulfide. The fact was applied for the determination of sulfide ion, and the conditions for the determination were investigated. A sample solution containing (1.0~7.5) μg of sulfide ion was taken into a 100 ml separatory funnel, and 10 ml of borate buffer solution was added to adjust the pH of the solution to 10~11. The final volume was made up to 50 ml with water and 10 ml of copper(II)-STTA complex solution in xylene which contained 15 μg of copper(II) per 10 ml was added. After shaking the funnel for 1 min, the aqueous phase was removed and the absorbance of the organic phase containing undecomposed copper(II)-STTA complex was measured at 400 nm against xylene. The calibration curve was linear over the range of (1.0~7.5) μg of sulfide ion, and the sensitivity was $9.7 \times 10^{-4} \mu\text{g S/cm}^2$ for the absorbance of 0.001. The coefficient of variation for 1.05 and 5.14 μg of sulfide ion was 1.37 and 1.11%, respectively. No interference in determination of 5 μg of sulfide ion was observed for 1 mg of Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SCN^- , BrO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, and PO_4^{3-} , and 0.5 mg of ClO_3^- . However, IO_3^- , and CN^- interfered even when the amounts were 5 and 0.5 μg , respectively.

(Received Jan. 30, 1978)

Keywords

Copper(II)-thiothenoyltrifluoroacetone complex

Indirect spectrophotometry

Spectrophotometry

Sulfide ion

6-アミノ-2-ベンジルチオ-5-ニトロソ- 4-オキシ-3,4-ジヒドロピリミジンを用 いるコバルトの抽出吸光光度定量*

中島憲一郎, 平原裕久, 秋山修三**

(1978 年 1 月 23 日受理)

1 緒 言

水酸基あるいはアミノ基に隣接してニトロソ基を有するピリミジン類は種々の金属イオンの呈色試薬として用いられる^{1)~4)}。これらのピリミジン類は金属イオンと安定な水溶性錯体を形成することが特徴である。著者らは6-アミノウラシル誘導体の研究の一端として6-アミノ-2-ベンジルチオ-5-ニトロソ-4-オキシ-3,4-ジヒドロピリミジン(以下 ABNP と略記)を合成し、水に難溶でクロロホルムなどの溶剤に抽出可能な青色錯体を形成することを利用して鉄(II)の抽出吸光光度定量法を検討して報告した⁵⁾。今回、ABNP を他の金属の抽出吸光光度定量法に応用するための基礎的検討を行った結果、錯体が380nm以上に極大吸収を有する金属はTable 1に示すように鉄(II)以外では銅(II)、コバルト(II, III)、マンガン(II)、ニッケル(II)、クロム(III)、鉄(III)であった。その中でもコバルト(II)及びコバルト(III)は同程度のモル吸光係数を有し大きな値を示した。ここではコバルト-ABNP 錯体の生成につき基礎的諸条件を検討して新しいコバルトの抽出吸光光度定量法を確立した。

Table 1 Metal chelate of ABNP

	λ_{max}
Co(II)	410 (6.2×10^4)
Cu(II)	395 (2.0×10^4)
Fe(II)	385 (3.2×10^4), 670 (2.1×10^4)
Mn(II)	395 (1.5×10^2)
Ni(II)	385 (2.9×10^4)
Fe(III)	390 (6.0×10^3), 670 (3.4×10^3)
Co(III)	410 (6.3×10^4)
Cr(III)	390 (8.6×10^2)

λ_{max} : Wavelength of maximum absorption (nm); Figure in parenthesis is molar absorptivity ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The absorbance of the organic layer was measured without washing against the reagent blank. ABNP: $3 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH: 3.0

* ピリミジン誘導体の分析化学的研究 (第1報)

** 長崎大学薬学部: 長崎県長崎市文教町 1-14