れると考えられた。

3.3 検 出

金属硫化物の色と中心から何番目（又は距離）のリングかによって金属イオンの検出ができた。又分離を終えた濾紙を扇形に分割し、Table 1 に示す呈色剤をそれぞれスプレーし、熱風で素早く乾燥、発色させ金属イオンの検出ができた。

Table 1 Color reagent for metal ions

Metal ions	Color reagent	Detection limit (ng)
Bi(III)	Cinchonine+KI	80
Cd(II)	Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)	5
Co(II)	Rubeanic acid	10
Cu(II)	Bathocuproine	10
Fe(III)	Bathophenanthroline	9
Hg(II)	Diphenylcarbazine	75
Mn(II)	3,3'-Dimethylnaphthidine	75
Ni(II)	Dimethylglyoxime	15
Pb(II)	Sodium rhodizonate	70
Sb(II)	Rhodamine B	120
Zn(II)	Dithizone	50

未知試料の予試験や妨害物質の除去など、各種ガス中での分離濃縮方法の発展が考えられる。

終わりに、本研究について種々の御教示をいただきました名古屋大学池 敦教授及び本学小川忠彦教授に深く感謝します。

文 献

- 1) H. Weisz : "Microanalysis by the Ring Oven Technique", 2nd Ed., p. 1 (1970), (Pergamon Press, Oxford).
- 2) 千葉 淳 : 分化, **22**, 21 (1973).

☆

Separation and detection of traces of metal ions by a glass ring oven technique. Atsushi CHIBA (Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

A new type of glass ring oven was made, and a new separation method of metal ions based on the differences in the solubility of metal sulfides was developed. The separation was carried out at $(120 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ in the atmosphere of hydrogen sulfide. The developing solution used was $(0.02 \sim 4)\text{N}$ hydrochloric acid. Eleven metal ions, Bi(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III) and Zn(II) were separated into six coaxial groups on a single filter paper by the stepwise addition of the developing solutions of different concentrations. These metal ions were detected by the colors of their sulfides, or by using some coloring reagents, as well as from their ring positions.

(Received Jan. 29, 1980)

Keywords

Detection
Glass ring oven technique
Separation
Trace metal ion

原子吸光分析法による酸無水物の間接定量

南 幸男*, 三井利幸**®, 藤村義和***

(1980 年 1 月 31 日受理)

1 緒 言

酸無水物の定量法としては、既に酸無水物にアニリンを反応させ、過剰のアニリンを酸で滴定する方法¹⁾、ヒドロキサム酸鉄錯体を用いる吸光光度法²⁾、酸無水物を加水分解後、得られたカルボン酸について *p*-ニトロフェナシルプロミドを用いる吸光光度法³⁾、ガスクロマトグラフィー⁴⁾などが行われている。

本報告は酸無水物をヒドロキサム酸鉄錯体とした後、錯体中の鉄を原子吸光分析法で測定することにより、簡単な操作で精度よく間接的に酸無水物を定量する方法を検討した。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液：塩化ヒドロキシルアンモニウム 15.000 g を蒸留水に溶かし、全量を 100 ml とした。この溶液の pH は約 3.6 である。

水酸化ナトリウム溶液：水酸化ナトリウム 8.500 g を蒸留水に溶かし全量を 100 ml とした。

塩酸溶液：濃塩酸 10 ml に蒸留水を加え全量を 100 ml とした。

塩化鉄(III) 溶液：塩化鉄(III) 0.700 g を蒸留水に溶かし全量を 100 ml とした。この溶液中の鉄の濃度は 1.446 mg/ml である。

アンモニア溶液：濃アンモニア水 10 ml に蒸留水を加え全量を 50 ml とした。

その他の試薬は市販特級試薬をそのまま使用した。

* 大阪府警科学捜査研究所：大阪府大阪市東区大手前之町 9

** 愛知県犯罪科学研究所：愛知県名古屋市中区 3 の丸 2-1-1

*** 中部工業大学工業化学科：愛知県春日井市松本町 1200

2.2 装置

原子吸光分光光度計：ジャーレル・アッシュ社製 AA-80 型原子吸光分光光度計を使用した。光源はウエスティングハウス社製の鉄の中空陰極ランプを、バーナーは水冷予混合式バーナー（アセチレン-空気）を使用した。

3 定量操作

20 ml の共せん付き試験管に酸無水物のエタノール溶液 1 ml を採り、反応溶液中の pH を 5~6 にするため塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液と水酸化ナトリウム溶液の 2:1 混液 4 ml を加え振とうする。この溶液を室温に 10 分間静置した後、塩酸溶液 2 ml を加える。次いで塩化鉄(III) 溶液 1 ml を加えた後、更に未反応の鉄を除去するためにアンモニア溶液 5 ml を加え 10 分間静置する。生成した沈殿を No. 5c (東洋濾紙製) の濾紙で濾別除去する。得られた濾液中の鉄量を原子吸光分析法で測定し酸無水物を間接的に定量する。

原子吸光分析法の測定条件は、空気流量 8 l/min, アセチレン流量 2 l/min, ランプ電流 10 mA, 測定波長 248.3 nm で行った。無水フタル酸の検量線を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Calibration curve for phthalic anhydride

4 実験結果及び考察

3 の定量操作において、ヒドロキサム酸生成時及びヒドロキサム酸鉄錯体生成時における pH の影響、添加塩化ヒドロキシルアンモニウム量、添加鉄量、加熱温度、加熱時間、共存物質の影響などについて検討した。

4.1 塩化ヒドロキシルアンモニウム量の検討

無水フタル酸 (1.40 mg/ml ethanol) 1 ml に (0.100 ~ 0.300) g までの塩化ヒドロキシルアンモニウムを加え

3 に準じた操作を行い、ヒドロキサム酸生成のための最適塩化ヒドロキシルアンモニウム添加量を検討した。その結果、塩化ヒドロキシルアンモニウム 0.200 g (塩化ヒドロキシルアンモニウム/無水フタル酸, モル/モル, 304.5 倍) 以上の添加で一定の吸光度を示した。理論値は 1 であるからかなり過剰に加える必要がある。本実験では完全を期するため、実験に用いたすべての酸無水物に対し 0.400 g 添加することとした。

4.2 ヒドロキサム酸生成時における pH の影響

無水フタル酸 (1.40 mg/ml ethanol) 1 ml に種々の濃度の水酸化ナトリウム溶液を加え、3 に準じた操作を行いヒドロキサム酸生成時における pH の影響を検討した。その結果 Fig. 2 に示したように pH 5~6 の間で最大の吸光度を示した。本実験ではすべて pH 5~6 の範囲で行った。

Fig. 2 Effect of pH on formation of hydroxamic acid

4.3 ヒドロキサム酸鉄錯体生成時における pH の影響

無水フタル酸 (1.40 mg/ml ethanol) 1 ml に種々の濃度の塩酸溶液を加え、3 に準じた操作を行いヒドロキサム酸鉄錯体生成時における pH の影響を検討した。その結果, Fig. 3 に示したように pH 1.2~6 の間で最大の吸光度を示した。本実験ではすべて pH 約 5.5 の条件で行った。

4.4 添加鉄量の検討

無水フタル酸 (1.40 mg/ml ethanol) 1 ml に (0.07 ~ 1.03) mg までの Fe^{3+} を加え、3 に準じた操作を行いヒドロキサム酸鉄錯体生成における最適添加鉄量について検討した。その結果 0.69 mg 以上 (鉄/無水フタル酸,

Fig. 3 Effect of pH on formation of hydroxamic acid complex of Fe(III)

モル/モル, 1.3 以上)の添加で一定の吸光度を示した。本実験では完全を期すため, 実験に用いたすべての酸無水物に対し 1.45 mg を添加することとした。

4.5 加熱温度及び加熱時間の検討

無水フタル酸 (1.40 mg/ml ethanol) 1 ml を用いて, 3 に準じた操作を行い最適の加熱温度及び時間を検討した。その結果加熱温度は (10~80) °C, 加熱時間は (1~30) 分の間ではば一定の吸光度を示した。本実験では完全を期すために実験に用いたすべての酸無水物に対し室温 (約 20°C) で 10 分間静置することとした。

4.6 共存物質の影響

無水フタル酸 (1.40 mg/ml ethanol) 1 ml に共存物質を加え, 3 の操作を行い共存物質の影響について検討した。その結果 Table 1 に示したように, アルミニウム, 銅はモル比で 0.01 倍 (金属イオン/無水フタル酸) の共存でも回収率に負の影響を与えた。更に酸無水物と同様の条件でヒドロキサム酸鉄錯体を形成する酸ハロゲン化物である塩化アセチルは 0.001 倍の共存でも回収率に正の影響を与えた。しかし酢酸エチルは 1.5 倍, カリウム, マグネシウム, カルシウム, アセトン, 酢酸, ニトロベンゼン, フェノールなどは (5~20) 倍共存していても回収率に影響は認められなかった。

4.7 測定結果

上記によって求めた最適条件を満足する 3 の定量操作によって測定した 10 種類の酸無水物について, その測定結果を Table 2 に示した。本方法の定量限界はヒドロ

Table 1 Effect of diverse metal ions and compounds

Compounds	Added (compounds/phthalic anhydride, mol/mol)	Recovery (%)
Cu ²⁺	0.01	78.0
Al ³⁺	0.01	74.0
K ⁺	10.00	98.4
Mg ²⁺	8.20	100.6
Ca ²⁺	6.20	102.0
CH ₃ COC ₂ Cl	0.001	131.2
CH ₃ COCH ₃	5.00	102.4
CH ₃ COOH	8.40	100.8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	1.50	101.5
C ₆ H ₅ NH ₂	20.40	99.8
C ₆ H ₅ NO ₂	14.00	98.6
C ₆ H ₅ OH	5.00	100.9

1.40 mg of phthalic anhydride was used. Metal ions were added as nitrate.

Table 2 Range of measurement by atomic absorption spectrophotometry

Compounds	Measurement range (mg)	Recovery (%)
Acetic anhydride	0.10~1.23	97.3~102.3
Phthalic anhydride	0.12~2.50	98.3~102.5
Benzoic anhydride	0.65~4.00	97.5~101.8
Succinic anhydride	0.50~1.80	98.2~102.2
Maleic anhydride	0.25~1.70	97.5~102.0
Itaconic anhydride	0.40~2.00	98.3~102.5
Caproic anhydride	0.72~3.80	97.8~102.3
Propionic anhydride	0.20~2.34	98.0~101.4
Glutaric anhydride	0.28~2.00	98.7~102.8
Butyric anhydride	0.32~2.75	98.5~101.6

キサム酸鉄錯体を用いる吸光度法と比較して約 6600 倍, 滴定法と比較して約 10 倍よい結果が得られた。又, 無水フタル酸 1.5 mg を用いて再現性を検討したところ, 標準偏差は 0.01 mg, 変動係数は 1.2% の値を示し本方法は酸無水物の定量に十分利用できるものと考えられる。しかし, 本法はヒドロキサム酸鉄錯体の吸光度法と同様, 2 種類以上の酸無水物が混合している試料については個々の酸無水物の分別定量は不可能である。

5 結 語

酸無水物を弱酸性下で塩化ヒドロキシルアンモニウムと鉄イオンによりヒドロキサム酸鉄錯体とした後, 未反応の鉄を沈殿として濾別除去後, 溶液中の鉄量を原子吸光度法で測定することにより間接的に酸無水物を定量する方法を確立した。本方法は定量時間も約 30 分と短く, 定量限界もヒドロキサム酸鉄錯体を用いる吸光度法と比較して約 6600 倍よい結果を示した。更に共存物質も塩化アセチル, アルミニウム, 銅を除いてほとんど影響はみられなかった。しかし, 本法では 2 種類以上の

酸無水物の混合した試料については、個々の酸無水物の分別定量は不可能である。

(1978 年 10 月, 日本化学会第
38 秋季年会において一部発表)

文 献

- 1) S. Siggia, I. R. Kervenski : *Anal. Chem.*, **23**, 1717 (1951).
- 2) R. F. Goddu, N. F. LeBlanc, C. M. Wright : *Anal. Chem.*, **27**, 1251 (1955).
- 3) M. Pesetz, J. Bartos : "*Colorimetric and Fluorimetric Analysis of Organic Compounds and Drugs*", p. 295 (1974), (Marcel Dekker Inc., New York).
- 4) 日本化学会編: "実験化学講座", 続 9, p. 337~353 (1965), (丸善).

☆

Indirect determination of acid anhydrides by atomic absorption spectrophotometry. Yukio MINAMI*, Toshiyuki MITSUI** and Yoshikazu FUJIMURA*** (*Scientific Investigation Research Laboratory, Osaka Prefectural Police, 9, Otemaeno-cho, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka; **Criminal Science Laboratory Aichi Prefecture, 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi; ***Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi)

Acid anhydrides were determined with good precision by atomic absorption spectrophotometry. The recommended procedures are as follows: To 1 ml of ethanol solution of each sample {(0.10~4.00)mg/ml} is added 4 ml of $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -NaOH solution (a mixture of 150 mg- $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /ml solution and 85 mg NaOH/ml solution at a ratio 2:1 by v/v), and the mixture is allowed to stand for 10 min. To this solution is added 2 ml of 1.2 N HCl, 1 ml of 7 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ml solution and 5 ml of 5.5 % NH_4OH solution. After standing for 10 min, the resulted solution is filtered. The iron in the filtrate is measured by atomic absorption spectrophotometry. There was no interference in the presence of 5 to 20 molar fold of acetone, acetic acid, aniline, nitrobenzene, phenol, K^+ , Mg^{2+} , or Ca^{2+} and 1.5 molar fold of ethyl acetate, but a marked interference was observed when 0.001 to 0.01 molar fold of acetyl chloride, Cu^{2+} or Al^{3+} was present.

(Received Jan. 31, 1980)

Keywords

Acid anhydride

Atomic absorption spectrophotometry

Hydroxamic acid Fe complex

Indirect determination

2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェ ノールを含むポリ塩化ビニル膜による 数種の金属イオンの簡易比色定量法

田中 孝®, 日色和夫, 川原昭宣*

(1979 年 11 月 1 日受理)

1 緒 言

著者らは呈色試薬を溶解した有機溶媒を、ポリ塩化ビニル (PVC) で固化した検知膜を用いる水中の微量イオンの簡易比色定量法について研究してきた。呈色試薬としてパソフェナントロリン, あるいはパソクプロインを用いた検知膜は鉄(II)¹⁾, あるいは銅(I)²⁾と選択的に反応して着色し, それらのイオンの ppm オーダーの検知, 定量に用いることができる。又, 1-(2-ビリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) を用いた検知膜はだいたい色であり, 銅, 亜鉛など数種の金属イオンにより, 最大吸収波長に多少の差はあるが, 同様に赤く着色する³⁾。この検知膜は金属イオンに対する選択性に劣るが, それらによる水質汚染の概略を知るような場合に有用と考えられる。これらの検知膜は透明であり, 吸光度測定が容易であるので, 最大吸収波長を測定することにより, ある程度の定性が可能であり, 又吸光度法によればより精度よく定量できる。

本報告では, 2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (TAC) を用いた検知膜について述べる。この検知膜は黄色であり, 銅(II), 亜鉛(II), カドミウム(II), ニッケル(II) 及びコバルト(II) により緑色ないし緑かっ色に変化する。この場合, 膜自身と金属イオンにより着色した膜との色調の差が PAN を用いた検知膜に比べて大きいので, 視覚比色する場合にその判別が容易である。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度の測定には日立 EPS-3T 型自記分光光度計を用い, 検知膜は直径 8 mm の穴のある不透明プラスチック板にはさんで吸光度を測定した。

2.2 検知膜の作製

TAC 10 mg を 8 ml のテトラヒドロフラン及び 1.5

* 大阪工業技術試験所: 大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31