Fig. 1 Response curves of the sodium ion-selective electrodes

○ Based on ion-implanted alumina wafer as electrode material; ● Based on alumina wafer as electrode material

したサイト理論¹⁾である程度の説明がつくものと思われる。すなわち、アルミナ中にリチウムとケイ素をイオン注入し、更にアニーリング処理を施すことによりアルミナ表面に (AlOSi)- サイトができ、このサイトがナトリウム選択性に関与しているものと考えられる。

終わりに、イオン注入装置の使用などに際して便宜並びに有意義な助言を賜った東京大学工学部電子工学科菅野卓雄教授に感謝します。

文 献

- 1) G. Eisenman: "生物物理学の諸問題", 日本生物物理学会編, p. 245, 251 (1962), (吉岡書店).
- 2) 伊藤糾次, 鶴島稔夫, 谷田和雄, 大泊 巖: "イオンインプランテーション理論と応用", p. 2 (1976), (昭晃堂).
- 3) G. D. Moody, J. D. R. Thomas: "イオン選択性電極", 宗森 信, 日色和夫訳, p. 18 (1977), (共立出版).

☆

Sodium ion-selective electrode based on single crystal alumina wafer which was implanted Li⁺, Si⁺. Yasuhiro SANADA, Tatsuo AKIYAMA, Eiji NIKI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Fabrication of a solid membrane type sodium ion-selective electrode based on ion-implanted alumina wafer and its characteristics are described. Alumina wafer had the thickness of 100 μm and the diameter of 1.40 cm. Ion-selective membrane, was fabricated

that Li⁺, Si⁺ was implanted on the both side of single crystal alumina wafer. The total dose of Li⁺, Si⁺ was the same, viz., 10¹⁴/cm². The response curve had the slope of 42 mV/pNa in the concentration range (10⁰~10⁻⁴) mol/l. The full response was achieved after ca. 1 min, and the response was reproducible.

(Received May 1, 1981)

Keyword phrases

ion-selective electrodes; ion implantation; single crystal alumina; pNa sensor.

ピロガロールレッド-モリブデン(VI)

錯体を用いる硫酸キニーネの定量*

森 逸男[®], 藤田 芳一,

坂口紀美子, 坪根 朋子**

(1981 年 4 月 21 日受理)

1 緒 言

従来アミン、アルカロイド類などの吸光光度定量法に弱酸性色素のプロモクレゾールグリーン¹⁾、プロモチモールブルー²⁾、プロモフェノールブルー³⁾、テトラプロモフェノールフタレイソエチルエステル⁴⁾などが用いられているが、これら色素複合体利用の定量法には主に抽出法が用いられていて pH 依存性が強く、わずかな pH の変化により呈色の強度、吸収スペクトルに変化を起こしてばらつきを示し、やや簡便性にも欠けている。

著者らは抽出操作を省略した水溶液内での簡便で迅速な有機塩基の吸光光度法の確立を目的として、硫酸キニーネの定量に色素複合体の利用を試みた。すなわち、ピロガロールレッド (PR)-モリブデン {Mo(VI)} 間の呈色反応⁵⁾における陽イオン性界面活性剤の共存効果を硫酸キニーネによっても認めることができた。従って、新たに非イオン性界面活性剤共存下に PR-Mo(VI) 間の呈色と PR-Mo(VI)-硫酸キニーネ間の呈色の差を利用する硫酸キニーネの吸光光度定量法を検討した。

* キサンテン系誘導体の有機試薬としての利用研究 (第 17 報)。前報は森 逸男, 藤田 芳一, 坂口紀美子: 分化, **30**, 261 (1981)

** 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合 2-10-65

2 試薬及び装置

PR 溶液: PR の 1.0×10^{-3} M メタノール溶液⁵⁾を用いた。

モリブデン(VI) 溶液: 1.0×10^{-2} M モリブデン酸ナトリウム水溶液を適宜希釈し, 5.0×10^{-4} M 水溶液として用いた。

硫酸キニーネ溶液: 1.0×10^{-2} M 水溶液を調製し, 適宜水で希釈して用いた。

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (LT-221): 日本油脂製 LT-221 の 2.0% 水溶液を調製して用いた。

緩衝溶液: 液性調整に Walpole の 0.2 M の酢酸, 酢酸ナトリウム緩衝液を調製して用いた。

なお試薬はいずれも試薬特級品, 又は 1 級品を十分精製のうえ用いた。

吸収スペクトル, 吸光度の測定に島津 UV 200 型, QV 50 型分光光度計 (層長 10 mm の石英製セル) を用いた。又, pH の測定には日立堀場 M 5 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

3 定量操作

1120 μ g 以下の硫酸キニーネを 10 ml メスフラスコに採り, 2.0% LT-221 液 0.5 ml, 5.0×10^{-4} M モリブデン(VI) 溶液 1.0 ml を加える。次いで Walpole の酢酸塩緩衝液 (pH 4.5) 1.5 ml を加えて液性を調整後, 1.0×10^{-3} M PR 溶液 0.5 ml を加え, 水を加えて全量 10.0 ml の A 液とする。別に硫酸キニーネのみ除いて同じように調製した溶液の B 液とともに (20~25)°C で 50 分間静置する。次いで B 液を対照に 610 nm の A 液の吸光度を測定し, あらかじめ作成して得た硫酸キニーネ 0~1120 μ g/10 ml 濃度範囲の検量線より硫酸キニーネ含量を求める。

4 定量操作の検討

4.1 吸収スペクトル

非イオン性界面活性剤の LT-221 共存下に得られる PR-Mo(VI)-硫酸キニーネの A 液, PR-Mo(VI) の B 液並びに PR の C 液について各吸収スペクトルを測定した。その結果, A 液と B 液との吸光度の差は 610 nm において最も明りょうで, その吸光度差は硫酸キニーネ量に比例することを認めた。従って, 以下 B 液を対照とする A 液の 610 nm の吸光度を硫酸キニーネの定量に測定することとした。

4.2 pH の影響

全量 10.0 ml に対し, Walpole の酢酸塩緩衝液 1.5 ml 以上を用いて pH 4.0~4.7 とするとき 610 nm に

Fig. 1 Absorption spectra of PR-Mo(VI), PR-Mo(VI)-Quinine·H₂SO₄ and PR solution as pH 4.5

PR: 5.0×10^{-5} M; Mo(VI): 5.0×10^{-5} M; Quinine: 5.0×10^{-5} M; LT-221: 1.0 ml of 2.0% solution; Reference: Water; — PR; —×— PR-Mo(VI); —●— PR-Mo(VI)-Quinine·H₂SO₄

Fig. 2 Effect of pH on absorbance

Quinine·H₂SO₄: 1.0×10^{-4} M; PR: 5.0×10^{-5} M; Mo(VI): 5.0×10^{-5} M; LT-221: 1.0 ml of 2.0% LT-221 solution; Reference: PR-Mo(VI) solution

において PR-Mo(VI)-硫酸キニーネの三元錯体と考えられる一定した吸光度を示すので, 以上全量 10.0 ml に対し pH 4.5 の緩衝液 2.0 ml を用いて液性を調整することとした。

4.3 分散剤の影響

非イオン性界面活性剤に 2.0% LT-221 液, 陰イオン性界面活性剤に 2.0% ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム液を選び, A 液及び B 液の分散剤として用い, その共存効果を調べた。その結果, 非イオン性界面活性剤の併用が再現性ある値を示したので, 以下ポリビニルアルコール, ポリビニルピロリドン, ゼラチン, LT-221

などについて濃度の影響を調べた。全量 10.0 ml に対し 2.0 % LT-221 液 0.5 ml 以上を添加するとき、最も再現性ある一定した吸光度を得た。従って、以下 2.0 % LT-221 液 0.5 ml を分散剤に用いた。

4.4 モリブデン(VI), PR の濃度の影響

PR-金属イオン-硫酸キニーネ呈色体の形成に最適と考えられる金属イオンについて検討した。モリブデン(VI), ウラン(VI), タングステン(VI)のうち、モリブデン(VI)を用いるとき最も良好な結果が得られた。従って、硫酸キニーネの定量に必要なモリブデン(VI), PR の濃度を検討した。その結果、PR : Mo(VI)のモル比を 1 : 1 の割合に添加するときB液を対照とするA液の吸光度が最大値を示した。以下、吸光度の測定に十分な値を示す 5.0×10^{-4} M モリブデン(VI) 液 1.0 ml, 1.0×10^{-3} M PR 液 0.5 ml を用いた。

4.5 検量線の作成

定量操作によるとき 0~1120 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ 硫酸キニーネの濃度範囲において原点を通る良好な直線を得た。なお、吸光度 0.001 を示す硫酸キニーネの濃度は 0.082 $\mu\text{g}/\text{ml}$ である。

4.6 共存物質の影響

本定量における各種金属イオンの影響を検討したところ、アルミニウム(III), 鉄(III), クロム(VI)などの共存はいずれも PR と呈色して正の誤差を与える。又高級脂肪酸及び芳香族アミノ化合物、複素環素化合物などは硫酸キニーネと同様に呈色して正の誤差を与える(Table 1)。一方酒石酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸の共存は PR-Mo(VI) 呈色体の生成を妨害して負の誤差を与える。なおアルミニウム(III), 鉄(III), クロム(VI)などの金属イオンの妨害は EDTA, フッ化ナトリウム溶液などの添加でマスキングできた。

Table 1 Effect of foreign substances

Foreign substance	Added (M)	Absorbance at 610 nm
—	—	0.400
Cetylamine	(methanol soln.) 1.0×10^{-5}	0.500
Nicotinamide	(aqueous soln.) 5.0×10^{-3}	0.415
Papaverine-HCl	(aqueous soln.) 1.0×10^{-5}	0.609
Sparteine-H ₂ SO ₄	(aqueous soln.) 5.0×10^{-4}	0.950
Diphenylhydramine-HCl	(aqueous soln.) 1.0×10^{-4}	0.610

Quinine-H₂SO₄ taken : 1.0×10^{-4} M; PR, Mo(VI) : 5.0×10^{-5} M; LT-221 : 1.0 ml of 2.0 % solution; pH : 4.5; Reference : PR-Mo(VI) solution

5 結果及び考察

非イオン性界面活性剤の 2.0 % LT-221 液を分散剤に pH 4.5 付近で PR とモリブデン(VI) との間に生成するモル比 1 : 1 の呈色を利用した本硫酸キニーネの吸光光度定量法は 0.082 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 単位の感度を示す。本法は従来高感度とされている λ_{max} 450 nm を用いるけい光光度定量法⁶⁾ の 0.002 $\mu\text{g}/\text{ml}$ には劣るが、アンモニウムライネカートを用いるキニーネの間接吸光光度定量法⁷⁾ のほぼ 5 倍の定量感度で、抽出操作が省略された簡便迅速法である。なお、本法の繰り返し変動係数は 1.5 % で再現性にも優れている。

文 献

- 1) H. M. N. H. Irving, J. J. Morkham : *Anal. Chim. Acta*, **39**, 7 (1967).
- 2) V. D. Gupta, D. E. Cadwallader : *J. Pharm. Sci.*, **57**, 112 (1968). W. Decker, A. Mueller : *J. Chromatogr.*, **17**, 618 (1965). (Chem. Abstr., **63**, 431).
- 3) 立沢政義, 中山修二, 大河原晃 : 分化, **19**, 761 (1970).
- 4) 坪内正弘 : 日化, **91**, 1061, 1090 (1970), **92**, 239 (1971).
- 5) 森 逸男, 藤田芳一, 鎌田吉介, 前山昌子, 榎健寿 : 分化, **29**, 638 (1980).
- 6) B. B. Brode : *J. Biol. Chem.*, **168**, 311 (1947).
- 7) J. Bandelin : *J. Am. Pharm. Assoc.*, **39**, 493 (1952). L. Kumtatt : *Nature*, **180**, 1288 (1957). Anal. Abstr., **5**, 1665. 坂口武一 : “医薬品定量分析”, p. 448 (1959), (南江堂).

☆

Determination of quinine sulfate with pyrogallol red-molybdenum(VI) complex. Itsuo MORI, Yoshikazu FUJITA, Kimiko SAKAGUCHI and Tomoko Tsubone (Osaka College of Pharmacy, 2-10-65, Kawai, Matsubara-shi, Osaka)

A rapid and simple method for the spectrophotometric determination of micro amounts of quinine sulfate with pyrogallol red(PR) and molybdenum(VI) in the presence of polyoxyethylenesorbitanmonolaurate (LT-221) at pH 4.5 was established. The calibration curve for the spectrophotometric determination was linear in the range of 0~1.12 mg quinine sulfate/10 ml. The sensitivity was 0.082 μg quinine sulfate/ml for absorbance of 0.001. The recommended analytical procedure is as follows. A sample solution containing less than 1.12 mg of quinine sulfate is taken in a 10 ml measuring flask, and 1.0 ml of 5.0×10^{-4} M molybdenum(VI), 0.5 ml of 2.0 % LT-221 solution and 0.5 ml of 1.0×10^{-3} M PR solution are added, and then the resulting solution is adjusted to pH 4.5 with Walpole acetate buffer solution. The content is diluted to the mark with water, kept at (20~25) °C for 50 min, and the absorbance of the PR-molybdenum(VI)-quinine sulfate solution(A solution) is meas-

ured at 610 nm against PR-molybdenum(VI) solution (B solution). The effect of foreign substances on the absorbance were examined. Aluminum(III), iron(III) and chromium (VI) interfered, but could be masked by the addition of sodium fluoride or EDTA solution. (Received Apr. 21, 1981)

Keyword phrases

determination of quinine sulfate; with pyrogallol red and molybdenum(VI); spectrophotometry; ternary complex.

チタン(IV)-4-(2-ピリジルアゾ)-レンソ ルシノール試液による微量過酸化水素 の吸光光度定量法

——メタノール溶液中における応用——

松原 チヨ[®], 高村喜代子*

(1981 年 6 月 4 日受理)

1 緒 言

著者らは、チタン(VI) と 4-(2-ピリジルアゾ)-レンソルシノール (PAR) との混合溶液 (以下 Ti-PAR 試液) を呈色試薬とする微量過酸化水素の定量法を見だし、既に食品中の過酸化水素の検出定量への応用を試みた¹⁾。本法は、過酸化水素を含む錯体の生成に基づくものと考えられ、従って還元性共存物質の影響を受け難い特性を有する。しかし、食品衛生化学、生化学分野への応用を図る場合には、牛乳、魚肉類の浸出液、あるいは動物組織の懸濁液などのようにたん白性の乳濁を帯びているために吸光度測定が困難なことが多い。そこで溶媒としてアルコールの使用は、たん白性の濁りを除去するとともに、試料溶液調整時に過酸化水素を安定化させるためにも有利と思われる。本報では、メタノール溶液中において Ti-PAR 試液による微量過酸化水素定量の最適条件を求め、牛乳及びヨーグルトに過酸化水素を添加したモデル試料について定量を試みた。

2 実 験

2.1 試 液

Ti-PAR 試液: 既報¹⁾ に述べた方法によって調製したチタン(IV) 溶液 (1.0×10^{-2} M) 40 ml と PAR 溶液 (1.0×10^{-2} M) 30 ml とを混合し、水を加えて全量 100 ml とした。この溶液の pH は約 3.5 を示す。過酸化水素標準溶液 (1.000×10^{-1} M): 既報に述べた方法により調製し、この溶液は使用時に適宜希釈して用いる。

2.2 測定法

次項の検討の結果から本法による定量法を次のように定めた。試料 (40 ml 又は 40 g) に少量のメタノールを加えホモジナイズした後、200 ml の共せん付きメスシリンダーに移し、メタノールを加えて 200 ml とする。その内容物を遠心分離し (8000 rpm, 10 min, 0~5°C), 上澄液を検液とする。検液 (2~5) ml を採り、Ti-PAR 試液 0.2 ml, pH 8.6 の 2 M アンモニウム塩化アンモニウム緩衝液 0.3 ml, 及び 1 M 塩化ナトリウム 1 ml を加え、メタノールを加えて全量を 10 ml とし、45°C で 5 分間加温した後、常温にもどしてから 520 nm における吸光度を測定する。対照液には試薬空試験液を用いる。

3 結果と考察

3.1 メタノール溶液中における Ti-PAR 試液による 定量条件

Ti-PAR 試液をアルコール中で用いる場合の最適条件を検討した。メタノール-水混合溶媒中*におけるチタン(IV)-PAR-過酸化水素の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。PAR 及び過酸化水素を含むチタン(IV) 錯体の吸収ピークは、メタノール含量の増加に伴い長波長側へ移動するとともに、吸光度のわずかな増大が見られる。しかし、メタノール含量 60% を超えるとこの傾向は見られず、 $\lambda_{\max}$ 520 nm において一定吸光度が得られる (Fig. 1, d)。一方、この溶媒中における Ti-PAR 試液の吸収スペクトルは、pH 8.6 緩衝液の添加直後にいったん 520 nm 付近にチタン(IV)-PAR 錯体による大きな吸収を示す。しかし 45°C で 3 分間加温すると、このピークは完全に消失し、その際の吸収スペクトルは PAR のみの溶液のスペクトルと一致するようになる。従ってメタノール-水混合溶媒中においても、水溶液の場合¹⁾と同様に、加温によって試液中のチタン

* 数種のアルコールについて試みたが、メタノールが最も好結果を与えた。