absorbance of the complex in chloroform phase is measured at 400 nm against the reagent blank. The combining ratio of copper and DBPS in this complex was estimated to be 1:1 by the continuous variation method and it was confirmed by elemental analysis of the isolated complex.

(Received May 27, 1982)

Keyword phrases

spectrophotometry of copper(II); extraction with chloroform; 3, 5-dibromo-salicylaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone.

ゴム加硫促進剤テトラメチルチウラムジスルフィドのコバルト錯体化-吸光度法による定量

草野 文男[®], 川崎 仁士^{*}

(1982 年 3 月 23 日受理)

テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) はチオ硫酸ナトリウム存在下で塩化コバルト(II)と反応して黄緑色の錯体を生成するので、これを利用する加硫ゴム中の微量 TMTD の吸光度定量法を検討した。錯体は pH 5~10 の範囲で波長 245 nm, 268 nm, 323 nm に三つの吸収を示す。323 nm の吸光度は $(1\sim7.5)\times 10^{-6}$ M の範囲で直線となり、錯体のモル吸光係数は 1.17×10^4 l cm⁻¹ mol⁻¹, 連続変化法及びモル比法により求めた DMDC とコバルトの組成比は 1:1 であった。TMTD 0.5×10⁻⁴ M を採り、繰り返し実験 (7 回) を行ったときの変動係数は 0.22 % であった。加硫促進剤 (2-メルカプトベンゾチアゾール, ジベンゾチアゾールジスルフィド) の影響は 0.5 % 以下の誤差であり、加硫ゴム中の TMTD 回収率は未加硫ゴムで 95.6 %, 加硫ゴムで 67.4 % であった。

1 緒 言

テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) はゴムの加硫促進剤や殺菌剤などに用いられるが、特にゴム工業では超加硫促進剤の中でも利用度の高いものの一つとなっている。この分析はゴムの物理的性質などを知るうえに重要であるが、加硫の工程でその一部がジメチルジチオカルバミン酸亜鉛に変化¹⁾ するため非常に困難であり、従来マグネシウム末、硫酸、硫化ナトリウムなどで還元し、更に酸分解して生成するアミン、二硫化炭素を測定する間接定量法²⁾³⁾ や電導度法⁴⁾ などがあるにすぎない。

又吸光度法としては、TMTD の水溶液にチオ硫酸ナトリウムを共存させ、硫酸銅を加えて生じる錯体の呈色を利用する報告があるが⁵⁾、この方法は感度が低く (0.1 mg 以上)、又呈色の安定性の面でも問題がある。

一方、TMTD の類似化合物のテトラエチルチウラ

ムジスルフィド (TETD) はジエチルジチオカルバミン酸銅として定量⁶⁾ されており、又そのナトリウム塩 $[(C_2H_5)_2N-C\begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ S-Na \end{smallmatrix}]$ は多くの金属イオンと反応してキレート化合物 $[(C_2H_5)_2N-C\begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix}M/n]$ を作る性質がある⁷⁾。著者らはこれら TETD の性質に着目し、まず TMTD のクロロホルム溶液にチオ硫酸ナトリウム溶液を共存させ、更に塩化コバルト(II)のエタノール溶液を加えたところ、有機相に黄緑色の安定したジメチルジチオカルバミン酸のコバルト錯体 (Co-DMDC) が生成することを見いだした⁸⁾⁹⁾。この Co-DMDC は紫外部に特有の吸収を示すので、今回これを利用する TMTD の吸光度法について検討し、加硫ゴム中の定量に適用した。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

吸光度の測定は島津製 UV 200 S ダブルビーム分光光度計, 10 mm の石英製吸収セルを用いた。pH 測定には東洋化学製デジタル pH メーター, TMTD 標準溶

* 岡山県工業技術センター: 岡山県岡山市伊福町 4

液は Soxinol TT (住友化学製) を再結晶 (3 回) して 1×10^{-3} M のクロロホルム溶液を調整し、適宜希釈して用いた。塩化コバルト (II) 六水和物、チオ硫酸ナトリウム五水和物及び他の試薬、溶媒は和光純薬製特級をそのまま用いた。

2.2 標準操作

50 ml 容量の共栓付き三角フラスコに TMTD のクロロホルム溶液とチオ硫酸ナトリウム水溶液 (1×10^{-2} M) 及び塩化コバルト (II) のエタノール溶液 (0.5×10^{-3} M) を各々 10 ml 採り、25 °C の恒温水槽中で 1 時間スターラーでかくはんしながら反応させた。この混合溶液を 50 ml 容量の分液漏斗に採り、No. 2s の沓紙で有機相を分離した。沓紙をセルに採り、323 nm における吸光度を測定した。空試験液として、クロロホルムの 10 ml にチオ硫酸ナトリウム水溶液 (1×10^{-2} M) 10 ml と塩化コバルト (II) のエタノール溶液 (0.5×10^{-3} M) 10 ml を加え上記と同操作で得た混合有機溶媒相を用いた。

2.3 加硫ゴム試料

加硫ゴムは Table 1 に示す配合で、常法に準じて混練し 150 °C、9.20 分間加硫して作製した。配合量は重量比で表した。

Table 1 Compound rubber

Synthetic rubber (SBR #1502)	100†
Zinc oxide	5
Stearic acid	1
Sulfur	2
TMTD	1

† Composition, weight ratio

3 結果及び考察

3.1 チウラム化合物の吸収曲線

クロロホルム中に溶解した TMTD と 2.2 の標準操作により得られた Co-DMDC の吸収曲線を Fig. 1 に示す。可視部では感度の低下及び他のチウラム化合物との識別が困難であったため実験しなかった。クロロホルム中の TMTD は 240 nm に吸収極大を示し、280 nm 付近にブロードな吸収を有する (I)。Co-DMDC は 245 nm, 268 nm, 323 nm に三つの吸収を示し (II)、コバルト反応前の吸収曲線 (I) に比し異なっている。

一方 TMTD と他のチウラム化合物とを識別するため 4 種のチウラム系加硫促進剤 (住友化学製) を選んで検討した。まず、それぞれのチウラム系加硫促進剤をクロロホルムで所定濃度に希釈し、2.2 の操作に準じて反

Fig. 1 Absorption spectra of TMTD and its cobalt complex extracted at pH 7.02

(I) : 1×10^{-4} M TMTD in chloroform (ref. chloroform); (II) : 0.5×10^{-4} M Co-DMDC complex (ref. reagent blank)

Fig. 2 Absorption curves of thiuram compounds in chloroform after reaction with cobalt (II) salt

TBTD, TETD, TMTM : 1×10^{-4} M; TRA : 0.5×10^{-4} M

応させ紫外部の吸光度を測定した。結果を Fig. 2 に示す。テトラブチルチウラムジスルフィド (TBTD) とテトラエチルチウラムジスルフィド (TETD) は同じような吸収パターンを示し、反応前の吸収曲線と一致した。このことは両者が本法の反応液系内で反応せず、コバルト錯体が生成しなかったことを示している。ジペンタメ

チレンヘキサスルフィド (TRA) は 323 nm 付近にわずかに吸収が見られ, 幾らかの反応に関与しているものと思われる。一方, テトラメチルチウラムモノスルフィド (TMTM) は他のチウラム化合物と吸収パターンが異なっており, 他の 3 種と区別することができる。

以上の結果と本法の定量目的である TMTD の吸収曲線 {Fig. 1, (II)} を比較した場合, TMTD は Co-DMDC 特有の吸収パターンを示すことから, 上記 4 種のチウラム化合物との識別が可能である。

3.2 還元剤の影響

まず TMTD の吸光度に与える還元剤の影響を調べるため, チオ硫酸ナトリウム, 亜硫酸ナトリウム, 亜ジチオン酸ナトリウム, メタ亜硫酸ナトリウムの 4 種を選び, 2.2 の操作に従ってコバルトと反応させ得られた各有機相を用いて吸光度を測定した。別に上記 4 種の還元剤存在下でコバルトと反応させた後, 有機相を TLC で調べた。その結果チオ硫酸ナトリウム以外の還元剤では紫外部に特徴的な吸収は得られず, 又 Co-DMDC のスポットも見られなかった。以上のことから TMTD はチオ硫酸ナトリウムが存在しない限り Co-DMDC を生成しないことが推察される。このことは TMTD と銅との反応において還元剤がない場合, ジチオカルバミン酸銅は生成しないという報告¹⁰⁾と同じ現象と思われる。そこで還元剤にチオ硫酸ナトリウムを選び, その濃度を変化させてコバルトと反応させ, それぞれの吸光度を測定した。結果を Fig. 3 に示す。Co-DMDC の吸光度は還元剤モル比が一定割合まで増大するが, それ以上増加しても低下の傾向を示した。このことから以後の実験では吸光度の高い組成割合 (TMTD : ナトリウム 27) で行うことにした。

3.3 pH の影響

前報⁸⁾⁹⁾で反応系内の pH 調整に 0.1 M-(アンモニア 1 : 塩化アンモニウム 1, v/v) と 1 M (酢酸 1 : 酢酸ナトリウム 1, v/v) を用いて, 見掛け上の pH 6.08 と 8.09 の場合における吸光度を比較測定したところ, 波長 245 nm のとき前者が 0.50, 後者が 0.10 であった。323 nm では 0.42 と 0.12 であり, いずれの波長においてもほぼ (70~80) % の吸光度低下が見られることを述べてきた。そこでここでは pH 調整に 1/20 N 塩酸と 1/20 N 水酸化ナトリウム溶液を用い, 吸光度に与える影響を調べた (Fig. 4)。その結果 Fig. 4 から明らかなように見掛け上の pH が 5~10 で吸光度に安定した領域が見られる。本実験の {TMTD-チオ硫酸ナ

Fig. 3 Effect of reducing agent on the formation of Co-complex

Na₂S₂O₃ aqueous solution : 1×10^{-2} M; TMTD chloroform solution : 0.5×10^{-4} M

Fig. 4 Influence of apparent pH on the formation of Co-complexes

TMTD taken : 0.5×10^{-4} M

トリウム-塩化コバルト (II)} 系の場合, 見掛け上の pH が 6~8 にあるためそれらの影響は受けない。

3.4 反応時間の影響

Co-DMDC の波長 323 nm における吸光度と反応時間との関係を調べた結果を Fig. 5 に示す。吸光度は反応時間 60 分以上からはほぼ一定した値を示す傾向にあった。又別に Co-DMDC の経時変化をみるため, 反応時間 60 分間における有機相の吸光度を一定時間ごとに測

Fig. 5 Effects of the reaction time on the absorbance at 323 nm

TMTD taken : 0.5×10^{-4} M; CoCl_2 concn. : 1×10^{-3} M

定したところ、48 時間後も 0.2 % 以下の誤差であり良好な安定性を示した。

3.5 検量線

Co-DMDC の三つの吸収極大 (245 nm, 268 nm, 323 nm) はいずれも $(1 \sim 7.5) \times 10^{-6}$ M の範囲で直線性を示したが、245 nm, 268 nm の波長では還元剤濃度 1×10^{-2} M 以上でわずかに吸光度の安定性に欠ける。2.2 の操作で各波長における吸光度の変動係数 (7 回) を調べたところ、それぞれ 0.42 %, 0.37 %, 0.22 % であった。323 nm における検量線のこう配から求めたモル吸光係数は $\epsilon = 11700$ であった。TMTD 0.5×10^{-4} M の吸光度を測定 (7 回) したときの平均値は 0.446 であり、変動係数は 0.22 % であった。

3.6 錯体の組成

TMTD 0.5×10^{-4} M のクロロホルム溶液を 2.2 と同操作で処理し、生成する Co-DMDC の組成を連続変化法及びモル比法により調べた。連続変化法で求めた結果を Fig. 6 に示した。その結果 DMDC とコバルトの結合比は 1 : 1 と推定され、モル比法でも同様の結果を得た。

別に Co-DMDC の生成を確認するため TLC で調べた。すなわち、Co-DMDC をベンゼン-クロロホルム

Fig. 6 Determination of molar ratio of Co-DMDC complex at pH 7.02 by the continuous variation method

(9 : 10) 溶媒中で展開し、2,6-ジクロロキノクロロイミドを噴霧して発色させ、クロロホルムに溶解した未反応 TMTD のスポットと比較した。又ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DMDC)、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 (Zn-DMDC) などについても同操作でコバルトを反応させ、未反応のそれと比較した。その結果 Na-DMDC から得た錯体は TMTD から得た Co-DMDC の R_f と同位置に黄緑色のスポットが得られた。一方、Na-DMDC、Zn-DMDC から得たコバルト錯化合物の紫外吸収曲線は TMTD から得た Co-DMDC の吸収曲線と同一パターンを示した。

以上の結果から TMTD は本実験の混合溶媒系 (TMTD-クロロホルム・塩化コバルト(II)-エタノール・チオ硫酸ナトリウム-水) においてチオ硫酸ナトリウムによって還元され、コバルトと反応してジメチルジチオカルバミン酸のコバルト錯化合物を生成することが推察された。

3.7 共存物の影響

ゴムの加硫促進剤として用いられるチウラム化合物は多くの場合、他の加硫促進剤と併用されている。そこでここではメルカプトベンゾチアゾール (MBT) とジベンゾチアジルスルフィド (MBTS) を選び、各々 1×10^{-2} M 濃度で共存させ Co-DMDC の吸光度に与える影響を調べた。2.2 の操作で5回繰り返し実験を行い、それぞれの吸光度を測定して結果を Table 2 に示した。

Table 2 Effect of diverse vulcanization accelerators on the absorbance of the Co-TMTD complex at 323 nm

No additive	Vulcanization accelerator added					
	MBT (1×10^{-2} M)			MBTS (1×10^{-2} M)		
Absorbance†	Absorbance	Error (%)	Deviation	Absorbance	Error (%)	Deviation
0.446	0.448	+0.45	0.03	0.445	-0.22	0.02
	0.446	0		0.447	+0.22	
	0.445	-0.22		0.446	0	
	0.448	+0.45		0.447	+0.22	
	0.447	-0.22		0.447	+0.22	

TMTD concentration : 0.5×10^{-4} M; † Average of five measurements

MBT, MBTS が 1×10^{-2} M 共存した場合, わずかに正の誤差を与える傾向にある。しかしいずれの場合でも 0.5 % 以内の誤差で測定でき, ほとんど定量に支障をきたさないことが分かった。

3.8 実試料への適用

加硫ゴムはあらかじめ試験用ロール機でロール間隔を 0 に調整して 4 回通し, 微粉砕にしたものを用いた。その約 2 g を精ひょうし, クロロホルムで連続 8 時間還流抽出した。抽出液は所定量に希釈して 10 ml を採り, 2.2 の操作でコバルトと反応させ得られた Co-DMDC の吸光度から TMTD の回収率を求めた。未加硫ゴムについても同操作で実験した。結果を Table 3 に示す。その結果回収率は未加硫ゴムで 95.6 %, 加硫ゴムで 67.4 % であった。加硫ゴムの回収率が低いのは種々の原因が考えられる。主に加硫によって三次元の網目が形成されるため, あるいはゴムと反応している TMTD がゴムとペンドラントした促進剤基などがあり, 抽出が困難であることなどが挙げられる。

Table 3 Analytical results of TMTD in rubber

	Found† (mg)	Deviation	Recovery (%)
Unvulcan. rubber	0.044	0.03	95.6
Vulcan. rubber	0.031	0.19	67.4

TMTD theoretical : 0.046 mg; † Average of five measurements

しかしながら本法で加硫ゴム中の TMTD を測定することにより, ゴムの網目密度, 配合処法などに関する量的相関関係を把握する指針が得られる。又他の加硫促進剤と併用使用されたチウラム化合物でも識別が可能であり, 工場などの管理分析に応用できるものと思われる。

4 ま と め

TMTD を Co-DMDC として定量する吸光光度法は他の方法に比し, 錯化合物が安定であるため再現性に優

れ, 微量定量が可能である。TMTD 0.5×10^{-4} M の定量結果は変動係数 (7 回) 0.22 % であった。ゴム中の分析は未加硫ゴムの場合 95.6 % の回収率であったが, 加硫ゴムでは低い結果が得られた。加硫促進剤 (MBT, MBTS) による影響は 0.5 % 以下の誤差範囲であった。本法は他のチウラム化合物 (TETD, TRA, TMTM) との識別にも応用可能であり, これらとの分離定量に適用できる。

本研究に当たり有益な助言をいただいた工業技術院大阪工業技術試験所萩原芳一博士に謝意を表します。

(1979 年 10 月, 日本化学会中国四国支部合同大会及び 1981 年 10 月, 日本分析化学会第 30 年会において一部発表)

文 献

- 1) D. Craig : *Rubber Chem. & Technol.*, **29**, 944 (1956).
- 2) T. Callan, N. Strafferd : *J. Soc. Chem. Ind.*, **43**, 8T (1924).
- 3) D. C. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley, W. F. Hester : *Anal. Chem.*, **23**, 1842. 飯島友夫 : 日本ゴム協会誌, **29**, 22 (1956).
- 4) W. Scheele, C. Gensch : *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **6**, 147 (1953).
- 5) 飯島友夫, 江口 丈 : 日本ゴム協会誌, **29**, 551 (1956).
- 6) G. Doman, A. Fredga, H. Linderhalim : *Acta Chem. Scand.*, **3**, 1441 (1949). (Chem. Abstr., **44**, 10625). H. Linderhalim, K. B. Scand : *J. Chin. Lab. Tnnest*, **3**, 96 (1951).
- 7) J. Sary : "The solvent extraction of metal chelates", p. 158~163 (1964), (Pergamon Press, Oxford).
- 8) 草野文男, 川崎仁士 : 日本化学会中国四国支部合同大会講演予稿集, p. 42 (1979).
- 9) 草野文男, 川崎仁士 : 日本分析化学会第 30 年会講演要旨集, p. 87 (1981).
- 10) 川口輝雄, 植田賢一, 古賀白義 : 日本ゴム協会誌, **28**, 526 (1955).

☆

Absorption photometric determination of vulcanization accelerator tetramethylthiuram disulfide by cobalt complexation. Fumio KUSANO and Hitoshi KAWASAKI (Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 661-1, Imabo, Okayama-shi,

Okayama)

Tetramethylthiuram disulfide (TMTD) formed in organic solvents a yellow-green cobalt(II) complex (Co-DMDC; DMDC, dimethyldithiocarbamate) in the presence of aqueous sodium thiosulfate. The complex showed absorption maximum at 245 nm, 268 nm, and 323 nm and the absorption at 323 nm was constant in the pH range 5.0~10.0. These findings were applied to the extraction spectrophotometric determination of TMTD. The recommended procedure is as follows: To 10 ml chloroform solution of 0.5×10^{-4} M TMTD in a 50 ml volumetric flask were added 10 ml of 1×10^{-2} M aqueous sodium thiosulfate and 10 ml of 0.5×10^{-3} M ethanolic cobalt(II) chloride. The mixture was stirred for 60 min at 25 °C and allowed to stand for 10 min. The organic phase was separated and the absorbance at 323 nm was measured against the reagent blank. The calibration curve obeyed Beer's law over

the concentration range from 1×10^{-6} M to 7.5×10^{-6} M TMTD. The molar absorption coefficient of the complex was $1.17 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. The combining ratio of cobalt to DMDC in the complex was 1:1. The determination was not interfered by the presence of other vulcanization accelerators such as mercaptobenzothiazol and dibenzothiazyl disulfide. By this method, 5×10^{-5} M TMTD in chloroform could be determined with the variation coefficient 0.22 % for 7 determinations. The method was applied to the determination of TMTD in vulcanized and unvulcanized rubbers.

(Received Mar. 23, 1982)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of TMTD; cobalt-DMDC complex; rubber vulcanization accelerator.

黒鉛炉原子吸光法による微量過塩素酸イオンの間接定量

片岡 正光[®], 宮下 文秀, 神原 富民*

(1982 年 5 月 4 日受理)

過塩素酸イオンをトリス(バトフェナントロリン)コバルト(II)錯体とのイオン対として抽出し、抽出液中のコバルトを黒鉛炉原子吸光法を用いて測定することにより過塩素酸イオンを間接定量した。抽出液はバトフェナントロリン (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, 以下 B-phen と略記) のベンゼン溶液を用い、pH 3 で抽出したところ、過塩素酸イオンの濃度が 0~5 μM の範囲で直線の検量線が得られた。

1 緒 言

過塩素酸イオンは従来から JIS 法¹⁾で規定されているアルカリ融解、あるいは塩化チタン²⁾などによる還元によって生ずる塩化物イオンの定量値から求められる。又、同位体希釈法による方法³⁾も報告されている。しかしこれらの方法が適用できるのは比較的高濃度の試料に限られる。外に過塩素酸イオン選択性電極についての報告も多く、市販品もある。著者らは液膜型⁴⁾及び PVC 膜型⁵⁾の過塩素酸イオン選択性電極の試作とその応用について報告した。一方、イオン対抽出を利用した吸光光度法が多く報告されている。対イオンとしてカチオン染料を用いたものでは、メチレンブルー⁶⁾、クリスタルバイオレット⁷⁾、ニュートラルレッド⁸⁾などがある。又金属キレート陽イオンでは 0-フェナントロリン-鉄(II)⁹⁾、

更にクプロイン、及びネオクプロイン-銅(I)¹⁰⁾を用いたものがあり、後者の方法では原子吸光法¹¹⁾が適用された。今回バトフェナントロリン(B-phen)とコバルト(II)とのキレートに対イオンとし、ベンゼン抽出液中のコバルトを黒鉛炉原子吸光装置によって測定し、過塩素酸イオンを間接定量する方法を検討したところ、従来の方法に比べより低濃度の定量が可能となった。なお中心金属として鉄(II)、ニッケル(II)なども検討したが、空試験値が高かったのでコバルト(II)を用いた。

2 実 験

2.1 装 置

原子吸光装置は日立 508 原子吸光分光光度計に、日立 GA-2 グラファイトアトマイザーと日立レコーダー、056 を接続して用いた。又チューブ型のグラファイトキューベットを用い、光源として浜松テレビ社のコバルト中空陰極ランプと日立 D₂ ランプを用い、pH は日立堀場 pH メーター、F-5 で測定した。

* 北海道大学理学部化学科：北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目