- 6) 松枝隆彦, 森本昌宏: 分化, **29**, 769 (1980).
- 7) R. S. Danchik, D. F. Boltz: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 567 (1970).
- 8) 日色和夫, 田中 孝, 山本勇麗: 日本化学会第 22 年会講演要旨集, p. 1045 (1969).
- 9) T. Lane, J. Quagliano, E. Bertine: *Anal. Chem.*, **29**, 481 (1957).

☆

Indirect determination of cyanide ion in water by atomic absorption spectrophotometry (Indirect atomic absorption spectrophotometric method for the determination of anions with thiourea-copper (I) complex and its related compound II). Takahiko MATSUEDA (Fukuoka Environmental Research Center, 39, Mukaida, Mukaisano, Dazaifu-shi, Fukuoka)

A method was developed for the determination of cyanide ion in water. It is based on the extraction of the ion-pairs formed between cyanide ion and thiourea-copper(I) complex with methyl isobutyl ketone (MIBK). An addition of thiourea to an aqueous solution of copper(II) results in the formation of various thiourea-copper(I) complexes, which are extractable into the MIBK as ion-pairs with cyanide ion. The extracted cyanide ion can be determined by measurement of copper in the MIBK layer by atomic absorption spectrophotometry. The effect of pH, the molar ratio of thiourea to copper(II), and the concentration of thiourea-copper(I) complex on the determination of cyanide ion were examined. The recommended procedure is as follows: In a 35 ml graduated

test tube place a neutralized sample solution containing less than 25 µg of cyanide ion, add 2.5 ml of 1 M acetate buffer solution of pH 3.7, 1 ml of 0.075 M copper sulfate solution, and 1 ml of 0.3 M thiourea solution and then adjust the volume to 25 ml with water. Shake the mixture vigorously for several seconds and allow to stand for 5 min. Add 5 ml of MIBK and then shake the mixture for 1 min, and allow to stand for 5 min. Aspirate the MIBK layer directly to atomic absorption apparatus and measure the absorbance for copper. A linear relationship was observed between the absorbance and the amounts of cyanide ion in water in the range of (1~25) µg/25 ml. The precision (C. V.) was 1.7% for cyanide ion of 5 µg/25 ml. The interference of metal cations was not so serious, but such anions as halides, nitrate, perchlorate, thiocyanate, and alkylbenzenesulfonate strongly interfered. The interferences were successfully removed by distillation. The cyanide ion in practical samples separated previously from foreign anions by distillation. The proposed method was applied to the determination of cyanide ion in waste water and synthetic samples. The values determined by the proposed method agreed very closely with those obtained by the spectrophotometric method.

(Received Oct. 6, 1982)

Keyword phrases

determination of cyanide ion; thiourea-copper(I) complex; ion-pair extraction of cyanide; atomic absorption spectrophotometry.

高速液体クロマトグラフィーにおける 2,4-ジニトロフェニル ヒドラゾンと 1-ジメチルアミノナフタリン-5-スルホニルヒド ラゾンの溶出挙動への温度効果

谷 和 江[®], 鈴木 義仁*

(1983 年 1 月 26 日受理)

逆相分配系で水-メタノールを移動相としてアルデヒド・ケトンの異性体分離を行った際, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (2,4-DNPH と略記) 誘導体と, 1-ジメチルアミノナフタリン-5-スルホニルヒドラゾン (ダンシルヒドラゾンと略記) 誘導体とでは, 異性体間の溶出順序が逆になることを見いだした。すなわち, 2,4-DNPH 誘導体では, アルデヒド, 2-ケトン, 3-ケトンの順序で溶出し, ダンシルヒドラゾン誘導体ではその逆の順序で溶出した。この溶出挙動の違いが, カラム温度によってどのように変化するかを検討した。得られた結果から熱力学的関数を算出し, その比較から溶出挙動の説明を試みた。更に, 移動相組成の影響も重ねて検討した。

* 山梨大学工学部工学基礎教室: 山梨県甲府市武田 4-3-11

1 緒 言

最近の高速液体クロマトグラフィー（以下 HPLC と略記）の進歩は目覚ましく、特に逆相分配クロマトグラフィーはあらゆる分野に普及し、分離分析に大きな成果をあげている。しかし、逆相分配系における溶質保持の機構はまだ完全な説明がなされていない。そのため様々な研究が行われている。

Horváth らは、保持の機構として Solvophobic な相互作用という概念の導入を試みている¹⁾。Scott らは、シリカ表面での溶質と溶媒の相互作用を研究するに当たり、シリカに化学結合させた固定相の表面状態の検討を行っている²⁾。又、固定相のアルキル鎖の長さの溶質保持への効果についても多数の報告が行われている^{3)~5)}。更に、溶質保持における温度の効果も見逃せず、水を移動相としたときの結合炭化水素の配向性の温度による変化⁶⁾や、多環芳香族の分離における熱力学的な考察が報告されている⁷⁾。

著者らは、メタノール-水移動相において、アルデヒド・ケトン⁸⁾の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（以下 2,4-DNPH と略記）誘導体と 1-ジメチルアミノナフタリン-5-スルホニルヒドラゾン（以下 ダンシルヒドラゾンと略記）誘導体が異性体間で溶出順が互いに逆になることを見いだした。すなわち、ペンタナールの異性体を例にとると、2,4-DNPH 誘導体の場合には、ペンタナール、2-ペンタノン、3-ペンタノンの順で溶出してくるのに対して、ダンシルヒドラゾン誘導体では、3-ペンタノン、2-ペンタノン、ペンタナールの順で溶出してくる。

この溶出挙動の違いを検討することにより、誘導体化された化合物の保持に対する誘導体骨格の影響が説明できるものと考えられる。

本報は、カラム温度の効果に着目し、温度による溶出挙動の変化を測定した。容量比の対数 $\ln k'$ は、熱力学的関数の項によって、

$$\ln k' = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R + \ln V_s/V_m \quad \dots (1)$$

で表される。

ここで ΔH° は溶質が移動相から固定相へ移動する際の標準エンタルピー変化、 ΔS° は溶質が移動相から固定相へ移動する際の標準エントロピー変化、 R は気体定数、 T は絶対温度、 V_s は固定相の体積、 V_m は移動相の体積である。

式 (1) より、 $\ln k'$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットすると直線の傾き及び切片から ΔH° と ΔS° が求められる。従って、2,4-DNPH 誘導体とダンシルヒドラゾン誘導体の ΔH° 、 ΔS° を求めることによってその溶出挙動の違いに寄与している ΔH° 、 ΔS° の大きさが予想できるものと考えられる。合わせて移動相の影響についても検討した。

2 実 験

2.1 装置と試薬

液体クロマトグラフ装置は、日本分光トライロータ高速液体クロマトグラフを用い、検出器は UVIDEC 100-II 紫外検出器と FP-110 蛍光検出器を使用した。恒温水槽は清水理化機器の電子恒温水槽を用い、水温はアルメル-クロメル熱電対温度計で測定した。温度精度は $\pm 0.05^\circ\text{C}$ であった。クロマトグラムの記録は島津クロマトパック C-RIA で行った。装置図を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Flow diagram

1: Solvent; 2: Pump (Jasco TRI ROTAR); 3: Pre-heating coil (0.8 mm ID $\times$ 10 m); 4: Injector; 5: Pre-heating coil (0.25 mm ID $\times$ 1 m); 6: Column (4.6 mm ID $\times$ 150 mm); 7: Cooling coil (0.25 mm ID $\times$ 1 m); 8: Detector [Jasco UVIDEC-100-II (254 nm), FP-110 (ex. 365 nm, em. 510 nm)]; 9: Water bath

誘導体を合成する際の直鎖脂肪酸アルデヒド及び 2-ペンタノン、2-ヘキサノンは試薬 1 級品を、他の脂肪酸ケトン、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン、ダンシルヒドラジンは試薬特級品をそのまま用いた。反応溶媒のエタノールは、未変成 99% 以上のものを単蒸留して中間

留分を使用した。ダンシルヒドラゾン誘導体の抽出溶媒は試薬 1 級のジクロロメタンを用いた。

充てん剤合成においては、反応溶媒に試薬 1 級のトルエンを単蒸留してその中間留分を取り、塩化カルシウムで乾燥させて用いた。ジメチルオクタデシルクロロシランとクロロホルムは試薬 1 級品をそのまま使用した。ピリジンは、試薬 1 級品に水酸化カリウムを入れて乾燥させて用いた。HPLC の移動相溶媒などに使用したメタノールは試薬 1 級品を単蒸留してその中間留分を用いた。

2.2 誘導体合成

2,4-DNPH 誘導体は次のように合成した。すなわち 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 0.4 g に濃硫酸 2 ml を加え、水を滴下して完全に溶解するまでかき混ぜた。この 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液に、カルボニル化合物 0.5 g を含むエタノール溶液 10 ml を加えて室温に放置し、結晶を析出させた。同様にしてメタナールからヘプタナールまでの直鎖脂肪族アルデヒド及びプロパノンからヘプタノンまでの脂肪族ケトンの誘導体を合成した。析出した結晶は、エタノールで再結晶を行った。合成した誘導体の融点を Table 1 に示した。精製した各誘導体は、アルデヒド誘導体（メタナールからヘプタナールまで）と 3-ケトン誘導体（3-ペンタノンから 3-ヘプタノンまで）のメタノール溶液と 2-ケトン誘導体（プロパノンから 2-ヘプタノンまで）のメタノール溶液の 2 種類の混合溶液を調製し HPLC の試料とした。

Table 1 Melting point of 2,4-dinitrophenylhydrazones

2,4-DNPH	mp (°C)	Reference ⁹⁾ (°C)
Methanal	167.5	167
Ethanal	165	168
Propanal	155.5	155
Propanone	127	126
Butanal	121.5	122
Butanone	112	117
Pentanal	107	106
2-Pentanone	143	144
3-Pentanone	156.5	156
Hexanal	104	104
2-Hexanone	107	106
3-Hexanone	126	130
Heptanal	106.5	108
2-Heptanone	71	74
3-Heptanone	77	75

ダンシルヒドラゾン誘導体は、次の手順で合成した。すなわち、ダンシルヒドラジン 50 mg をメタノール 50 ml に溶解した。この溶液各 3 ml に、メタナールから

ヘプタナールまでの直鎖脂肪族アルデヒドとプロパノンからヘプタノンまでの脂肪族ケトンを約 50 μ l ずつ加え、それぞれの反応容器に酢酸 25 μ l を滴下して 20 分間 80 °C で加熱した。放冷後、反応溶液にジクロロメタン 5 ml と蒸留水 2 ml を加えて振とうし、誘導体をジクロロメタン相に抽出した。抽出液は蒸留水で 2 回洗浄した。抽出液を HPLC に注入して単一なピークを得た。アルデヒド誘導体（プロパナールからヘプタナールまで）、2-ケトン誘導体（プロパノンから 2-ヘプタノンまで）、メタナール及びエタナールの誘導体と 3-ケトン誘導体（3-ペンタノンから 3-ヘプタノンまで）の 3 種類の誘導体混合溶液を調製して HPLC の試料とした。

2.3 カラム充てん剤合成

シリカゲルにオクタデシル基を化学結合させた。すなわち、シリカゲル 4 g (Develosil 60-5, 全多孔性球状シリカ) を反応フラスコに入れ乾燥機中 (~200 °C) で 4 時間加熱させた後、乾燥トルエンとジメチルオクタデシルクロロシラン 8 mmol, 乾燥ピリジン 5 ml を添加して還流加熱を 12 時間行った。反応後、汙過したシリカゲルは、クロロホルム、メタノール、水で順次洗浄し 110 °C で 1 時間乾燥後 デシケーターに保存した。このように処理したシリカゲルの元素分析を行ったところ、炭素の含有率は 16.65 % となった。シリカゲルへの被覆量を計算すると、0.694 mmol/g となった。この充てん剤は等比重スラリー法で、内径 4.6 mm, 長さ 15 cm のステンレス管に充てんして使用した。

3 結果と考察

2,4-DNPH 誘導体: Fig. 2 に温度の逆数 $1/T$ に対する $\ln k'$ の変化を示した。ここで容量比 (k') は、カラムに保持されない溶質として 1-ジメチルアミノナフタリン-5-スルホン酸を用いて V_0 値としそれより求めた。各温度における 3 回の測定値から最小二乗法によって傾き及び切片を求めた。75% メタノール-水移動相における傾き及び切片の値を Table 2 に示した。

Fig. 2 と式 (1) より、傾き及び切片の値は、それぞれ ΔH^0 の項、 ΔS^0 の項の値に対応するが、 R が気体定数、 V_s/V_m の値を一定とみなすと、このクロマトグラフ系で考察する場合にはそれぞれ ΔH^0 と ΔS^0 の値に相当すると考えられる。

Fig. 2 の 2,4-DNPH 誘導体の保持挙動は、Table 2 に示された結果を用いて次のように説明できる。測定温度範囲において、メタナールからペンタナールまでの誘導体では、カラム中での保持に ΔH^0 が大きく寄与して

Table 2 The values of $-\Delta H^0/R$ and $\Delta S^0/R + \ln(V_s/V_m)$ in aqueous 75 % methanol

2,4-DNPH		$-\Delta H^0/R$	$\Delta S^0/R + \ln(V_s/V_m)$
Methanal	(1)	1.10	-2.67
Ethanal	(2)	1.25	-2.88
Propanal	(3-1)	1.44	-3.17
Propanone	(3-2)	1.48	-3.26
Butanal	(4-1)	1.62	-3.45
Butanone	(4-2)	1.69	-3.57
Pentanal	(5-1)	1.85	-3.81
2-Pentanone	(5-2)	1.86	-3.77
3-Pentanone	(5-3)	1.88	-3.80
Hexanal	(6-1)	2.11	-4.23
2-Hexanone	(6-2)	2.09	-4.14
3-Hexanone	(6-3)	2.06	-4.02
Heptanal	(7-1)	2.36	-4.62
2-Heptanone	(7-2)	2.33	-4.49
3-Heptanone	(7-3)	2.27	-4.31

Fig. 2 Logarithm of capacity factor k' versus reciprocal of temperature, $1/T(K)$

Samples : 2,4-DNPH; Mobile phase : Methanol-water (75 : 25)

いると考えられる。これは、Table 2 より ΔH^0 の値がクロマトグラム上での溶出順に従って大きくなっていることから説明できる。つまり、各溶質が移動相との相互作用があるにもかかわらず固定相との相互作用の強さによって溶出順が決まることになる。一方、ヘキサナル、ヘプタナルの各異性体間では、カラム中での保持に ΔS^0 が大きく寄与していると考えられる。これは Table 2 より、 ΔS^0 の絶対値が異性体間で溶出の早いものほど大きい値を示していることから考えられる。つまり、炭素鎖が長くなると異性体間での保持には固定相との相互作用よりも、移動相への溶解性のほうが寄与が大

きくなるといえる。

80 % メタノール-水移動相についても、同様な結果が得られた。又、Fig. 2 でみられた 2-ヘプタノンと 3-ヘプタノンの溶出順の入れ替わりは認められなかった。これは水の増加とともに炭素鎖の長いものから順に 2-ケトンと 3-ケトンの保持に ΔH^0 が寄与してくるためと考えられる。

ダンシルヒドラゾン誘導体 : Fig. 3 に温度の逆数 $1/T$ に対する $\ln k'$ の変化を示した。ダンシルヒドラゾン誘導体で特徴的なことは、メタナル誘導体の保持が非常に大きいことである。又、異性体間ではアルデヒド誘導体の保持が大きい。これは、2,4-DNPH 誘導体とは対照的な挙動である。Table 3 に Fig. 3 から計算した各誘導体の直線の傾きと切片を示した。

Fig. 3 のダンシルヒドラゾン誘導体の保持挙動は、Table 3 より次のように説明できる。測定温度範囲において、異性体間の保持は ΔH^0 が大きく寄与している。これは、異性体間での ΔH^0 の値が溶出順に大きくなっていることから考えられる。一方、ペンタナルと 3-ヘキサノン及びヘキサナルと 3-ヘプタノンの誘導体の ΔH^0 の値を比較すると、それぞれペンタナル、ヘキサナルの誘導体のほうがわずかに大きい値を示している。それにもかかわらず溶出順が早いのは、炭素鎖の短いものほど ΔS^0 の寄与が大きいためであると考えられる。これは、炭素鎖の増加とともに疎水性が増して含水移動相での安定性が減少するいわゆる疎水性相互作用

Fig. 3 Logarithm of capacity factor k' versus reciprocal of temperature, $1/T(K)$

Samples : Dansylhydrazones; Mobile phase : Methanol-water (70 : 30)

Table 3 The values of $-\Delta H^\circ/R$ and $\Delta S^\circ/R + \ln(V_s/V_m)$ in aqueous 70 % methanol

Dansylhydrazones		$-\Delta H^\circ/R$	$\Delta S^\circ/R + \ln(V_s/V_m)$
Methanal	(1)	1.23	-2.63
Ethanal	(2)	0.97	-2.22
Propanal	(3-1)	1.08	-2.29
Propanone	(3-2)	1.00	-2.13
Butanal	(4-1)	1.21	-2.42
Butanone	(4-2)	1.16	-2.35
Pentanal	(5-1)	1.44	-2.77
2-Pentanone	(5-2)	1.30	-2.46
3-Pentanone	(5-3)	1.27	-2.37
Hexanal	(6-1)	1.68	-3.15
2-Hexanone	(6-2)	1.52	-2.81
3-Hexanone	(6-3)	1.43	-2.56
Heptanal	(7-1)	1.93	-3.53
2-Heptanone	(7-2)	1.77	-3.18
3-Heptanone	(7-3)	1.66	-2.88

に基づくものと考えられる。

75 % メタノール-水及び 80 % メタノール-水移動相においても同様なことが測定された。又、移動相中のメタノールの含量が増えることによって、2-ペンタノンと 3-ペンタノンの誘導体の溶出順が入れ替わっている。更に 2-ヘキサノンと 3-ヘキサノンの誘導体の溶出順の入れ替わりが 80 % メタノール-水移動相で認められる。これは、メタノールの増加とともに異性体間の保持が ΔH° の寄与から ΔS° の寄与に移っていくことを示している。

Table 2 と Table 3 を比較すると、2,4-DNPH 誘導体では、 ΔH° , ΔS° の値が異性体間であまり変わらないことに対してダンシルヒドラゾン誘導体では、大きな差があることが分かる。

この結果から 2,4-DNPH 誘導体とダンシルヒドラゾン誘導体の溶出挙動の相違には、誘導体骨格による疎水性の強さや誘導体の大きさ、形による固定相との相互作用及び移動相への溶解性の差があるためと考えられる。

4 ま と め

溶出挙動への温度の効果と移動相組成の影響を検討した。カラム温度を変化させて得られる結果から求めた熱力学的関数 ΔH° と ΔS° を用いて、2,4-DNPH 誘導体及びダンシルヒドラゾン誘導体の ODS カラム中での保持挙動を説明した。又、保持における誘導体骨格の影響は大きく、今後更に ΔH° 及び ΔS° の寄与について具体的に検討を進めて行きたい。

終わりに、カラム充てん剤の合成に際し御助言いただいた京都工芸繊維大学の荒木幹夫教授、田中信男博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) C. Horváth, W. Melander, I. Molnár : *J. Chromatogr.*, **125**, 129 (1976).
- 2) R.P.W. Scott, C.F. Simpson : *J. Chromatogr.*, **197**, 11 (1980).
- 3) N. TANAKA, K. SAKAGAMI, M. ARAKI : *J. Chromatogr.*, **199**, 327 (1980).
- 4) C. H. Löchmüller, D. R. Wilder : *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 574 (1979).
- 5) H. Hemetsberger, W. Maasfeld, H. Ricken : *Chromatographia*, **9**, 303 (1976).
- 6) R. K. Gilpin, J. A. Squires : *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 195 (1981).
- 7) J. Chmielowiec, H. Sawatzky : *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 245 (1979).
- 8) 船久保英一 : “有機化合物確認法”, I, p. 246~247 (1977), (養賢堂).

☆

Effect of temperature in elution behavior of 2,4-dinitrophenylhydrazones and 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazones by high performance liquid chromatography. Kazue TANI and Yoshihito SUZUKI (Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamaguchi)

When two kinds of derivatives of aldehydes and their isomeric ketones, respectively, were separated by high performance liquid chromatography on the C_{18} column with aqueous methanol eluents, those of isomers were eluted in the reverse order to each other. In order to investigate the differences in the elution behavior of these derivatives, their retention values were determined by varying column temperature and mobile phase composition. The samples used were aliphatic saturated aldehydes from methanal to heptanal and their isomeric ketones, which were converted to the corresponding 2,4-dinitrophenylhydrazones and 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazones, respectively. Temperature effects on the difference of the elution order were examined. The logarithm of capacity factor, $\ln k'$, could be expressed in thermodynamic terms by the equation: $\ln k' = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R + \ln V_s/V_m$. The plots of $\ln k'$ versus $1/T$ appeared to be linear in the temperature range studied. The slopes of the plots gave $-\Delta H^\circ/R$ (enthalpy term), and the intercepts of the plots were $\Delta S^\circ/R + \ln V_s/V_m$ (entropy term). The differences of the elution order were able to explain from the results of these experiments as follows. In the cases of 2,4-dinitrophenylhydrazones, the enthalpy term contributed to the elution orders among isomers up to pentanal. On the other hand, the both isomers of hexanal and heptanal, respectively, were eluted on the basis of the contribution of the entropy term. In the cases of 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazones, the enthalpy term contributed to the elution orders among isomers. The contribution of the entropy term to the elution order increased with a decrease in the carbon number of their derivatives. It was found that when mobile phase composition varied, the contri-

bution of the entropy term to the elution order of two kinds of derivatives decreased with an increase in the amount of water.

(Received Jan. 26, 1983)

Keyword phrases

effect of temperature in elution behavior of 2,4-dinitrophenylhydrazones and 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazones; comparison of elution behavior with thermodynamic functions; high performance liquid chromatography of elevating column temperature.

ジルコニウム-キシレノールオレンジ系反応への接触作用を利用する微量硫酸イオンの吸光光度定量

桜川 昭雄[®], 奥谷 忠雄^{*}

(1982 年 11 月 25 日受理)

加水分解させたジルコニウムとキシレノールオレンジ (XO) の錯形成反応に硫酸イオンが触媒として作用することを利用して微量硫酸イオンを定量した。セチルトリメチルアンモニウムクロライド (CTAC) の共存で、ジルコニウム (IV)-XO 錯体は 605 nm に吸収極大を示す。(0.5~10) ppm の硫酸イオンを含む試料溶液にフッ化物イオンをマスキングするためアルミニウムを添加し、CTAC 塩酸溶液と XO 溶液を加え振り混ぜた後、ジルコニウム溶液を加え、一定時間後の吸光度を測定する。5 ppm の硫酸イオンの標準溶液について求めた変動係数は 1.7% であった。リン酸イオンは 0.05 ppm 共存しても妨害するので、水酸化ジルコニウム共沈法で分離してから操作する。水試料中に存在する微量硫酸イオンの定量に本法を適用し、好結果を得た。又、CTAC が存在するとき、605 nm に吸収極大を示すジルコニウム (IV)-XO 錯体の結合モル比は 1:1 であった。

1 緒 言

微量硫酸イオンの吸光光度定量法の多くは、硫酸バリウムの沈殿生成を利用する間接法である。その中でクロム酸バリウム-酸懸濁法¹⁾²⁾は定量範囲が広く、比較的妨害イオンの少ない定量法であり JIS³⁾にも採用されている。その外、クロラニル酸バリウム法⁴⁾やジメチルスルホナゾ III 法⁵⁾なども提案されている。

Cabello-Tomas ら⁶⁾は、ジルコニウム (IV) とキシレノールオレンジ (XO) の錯形成反応にフッ化物、硫酸及びリン酸イオンなどが促進剤として作用することを利用し、フッ化物イオンの定量法を報告している。又、Hems ら⁷⁾は、XO の代わりにメチルチモールブルーを用いて、同様の反応を利用する硫酸イオンの定量法を報

告した。しかし、これらの方法には再現性に乏しい欠点があった。著者らは、この点について検討を加えるとともに、ジルコニウム (IV)-XO 反応系に第四級アンモニウム塩であるセチルトリメチルアンモニウムクロライド (CTAC) を共存させることにより、高感度で再現性のよいフッ化物イオンの接触分析法⁸⁾を確立し報告した。ここでは微量硫酸イオンについて、定量条件を検討し実試料に適用して、満足できる結果を得た。又、CTAC の共存におけるジルコニウム (IV)-XO 錯体の組成も明らかにすることができたので、ここに報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

硫酸イオン標準溶液：150 °C で 2 時間以上乾燥した特級無水硫酸ナトリウム 0.7394 g を水に溶解して 500 cm³ とする (1000 ppm)。使用の際は、これを適宜希釈

* 日本大学理工学部工業化学科：東京都千代田区神田駿河台 1-8