2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルアゾ)-4-メチル チアゾールによる亜鉛の定量*

柳 原 正, 俣野 宣久, 川 瀬 晃**

2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルアゾ)-4-メチルチアゾールは亜鉛イオンと青色のキレート化合物を生成し, これは2種あるものと考えられる.

pH の低いときまたは亜鉛濃度の高いときには, 水溶性の1:1の組成を有するキレート化合物を生成し, その水溶液は398, 594 m μ に二つの極大吸収を有し, このキレート生成定数 $\log K$ は約5.9である.

pH の高いときには, 水に難溶性のキレート化合物を生成し沈澱する. これはイソアミルアルコールなどの有機溶媒に可溶で, イソアミルアルコール溶液は398, 612 m μ に二つの極大吸収を有する. このキレート化合物は亜鉛1原子に2分子の試薬が結合しているものである. イソアミルアルコールに易溶なので水層より抽出ができ, 微量の亜鉛の吸光光度定量がおこなえる. その感度¹⁾は0.0019 γ Zn/cm²である. また EDTA による錯滴定の際の金属指示薬として使用できる.

1 試薬および装置

亜鉛標準溶液: $5 \times 10^{-2} M$, 標準亜鉛 3.269 g を硝酸(1+3) 20 ml に溶解し, 水で1 l に稀める.

試薬溶液: $5 \times 10^{-4} M$, 合成品 124.6 mg を和光純薬製特級メタノールに溶解し, 1 l とする.

緩衝溶液: 和光純薬製特級硼砂 19 g を溶解, 塩酸で所定の pH に調節し, 1 l に稀める.

EDTA 溶液: $10^{-2} M$, 第一化学薬品製特級 EDTA 3.723 g を水に溶解し, 1 l とする. 力価は標準亜鉛を用いて決定する.

イソアミルアルコールその他の薬品はすべて和光純薬製特級品を使用した.

吸収スペクトルの測定にはベックマン DK 2 型自記分光光度計に 10 mm の石英製セルを用い, pH の測定には柳本製作所製硝子電極 pH メーター 41 A 型を使用した.

2 亜鉛キレート化合物

2.1 吸収スペクトル

亜鉛は pH の低いときは1:1, 高いときは1:2のキレート化合物を生成する. 1:1のキレート化合物は水溶性で水溶液は398, 594 m μ に二つの極大吸収を有し, 1:2のキレート化合物は水に難溶でイソアミル

アルコールによく溶解し水層より抽出され, 398, 612 m μ に二つの極大吸収を有する.

Fig. 1 にこの2種のキレート化合物と試薬の吸収スペクトルを示した.

1:1のキレート化合物は $5 \times 10^{-4} M$ 試薬 1 ml を pH 5.12 の酢酸ナトリウム-塩酸緩衝溶液に加え, $5 \times 10^{-2} M$ の亜鉛溶液 10 ml を加え, 水で 25 ml とし ($\mu = 0.1$) 吸収スペクトルを水を対照液として測定した.

1:2のキレート化合物は試薬 1 ml を緩衝溶液 pH 9.0, 20 ml に加え $5 \times 10^{-3} M$ 亜鉛溶液 1 ml を加えて 10 ml のイソアミルアルコールで抽出, 綿フィルターで水分を除いてのち, イソアミルアルコールを対照液として吸収スペクトルを測定した. なお, 試薬の吸収スペクトルは EDTA を 1 ml 加え金属を隠蔽し, 同様に操作

Fig. 1 Absorption spectra of reagent and zinc-chelates

* 分析試薬としての 2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルアゾ)-4-メチルチアゾールの研究 (第3報)

** 科学技術庁金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒

して吸収スペクトルを測定した。

このキレート化合物は安定でイソアミルアルコール溶液は少なくとも1日放置しても吸光度, 吸収スペクトルに変化はなかった。

2.2 pH の影響

亜鉛の吸光度定量を目的として 1:2 のキレート化合物について種々の pH の亜鉛を含む溶液中よりイソアミルアルコールに抽出されるキレート化合物の量を吸光度によって求め, 光度定量に最適の pH を求めた。

$10^{-4}M$ 亜鉛溶液 1 ml を含む pH 6~10 の緩衝溶液 20 ml に試薬 2 ml を加え, 10 ml のイソアミルアルコールで抽出をおこない, 612 m μ における吸光度を測定した。同様にして亜鉛を含まない溶液について空試験値を求めてそれぞれ Fig. 2 に示した。これによると pH 8.4~9.2 では一定の吸光度を示している。pH 9.5 以上ではイオン化している試薬が水層に残る傾向を生じてくるので, これ以下の pH で抽出をおこなう必要があり, 本実験では pH 9.0 をとることにした。

Fig. 2 Effect of pH on extraction of reagent and zinc chelate with *iso*-amyl alcohol

2.3 キレート化合物の組成

2.3.1 連続変化法 $2 \times 10^{-4}M$ の試薬および亜鉛溶液を合計 4.40 ml に pH 9.0 の緩衝溶液 10 ml, 水 10 ml に加えて, イソアミルアルコール 10 ml で抽出をおこない, 612 m μ における吸光度を測定した。これを Fig. 3 に示した。これは 1:2.14 の結合比を示しており, 1:2 のキレート化合物の生成を示している。

2.3.2 傾斜比法 固定成分の量を $5 \times 10^{-4}M$ 2 ml とし, 変成分 $10^{-4}M$ を 0~3 ml まで変化させて, pH 9.0 の緩衝溶液 10 ml, 水 10 ml に加えて, 10 ml

Fig. 3 Continuous variation method applied to zinc-chelate

のイソアミルアルコールで抽出し, 612 m μ における吸光度を測定した。この傾斜比は 1:2.44 で, これも 1:2 のキレート化合物の生成を示している (Fig. 4)。

2.3.3 等吸収点 試薬 1 ml を pH 9.0 の緩衝溶液 20 ml 中に加えて, $2 \times 10^{-5}M$ 亜鉛溶液を 0~4 ml, および $10^{-2}M$ 亜鉛溶液を 1 ml 加えて, 試薬のすべてをキレート化合物とし, イソアミルアルコールで抽出, 450~900 m μ の吸収スペクトルを測定した (Fig. 5)。なお, 亜鉛を加えないときは, EDTA を加えて不純物として含まれている金属イオンを隠蔽した。これらの曲線はすべて 533 m μ に集まり, この条件下ではただ一種のキレート化合物を生成していることを示している。

2.5 キレート生成定数の測定

pH の低いときまたは亜鉛濃度の高い場合には, pH

Fig. 4 Slope ratio method applied to zinc-chelate

Fig. 5 Absorption spectra showing isosbestic point

の高い場合のようにキレート化合物は沈澱することなく、水溶液となっている。この現象は銅キレート化合物の場合にも見られ 1:1 のキレート化合物の生成を連続変化法、傾斜比法などにより確認している。亜鉛の場合にも同様なことが考えられ、1:1 のキレート化合物の存在が pH と吸光度との関係により推定される。

G. P. Hilderbrand, C. N. Reilley²⁾の方法により、1:1 のキレート化合物が生成しているとして、キレート生成定数の近似値を求めた。

pH 1~6 では次の反応が主であると考えられる。

HM: 試薬

$$\therefore \log K' = \log \frac{[\text{ZnM}^{+}]}{[\text{HM}]} + \log [\text{H}^{+}] - \log [\text{Zn}^{2+}] \dots\dots (2)$$

K' : 平衡定数

$$\log K = \log K' + pK_2 \dots\dots\dots (3)$$

$\log K$: キレート生成定数

pK_2 : 第2段の酸解離指数

$\log\{[\text{ZnM}^{+}]/[\text{HM}]\}$ が 0 となるような $\log [\text{H}^{+}]$ を求めれば $\log [\text{Zn}^{2+}]$ より $\log K'$ は求められ、従って (3) 式によりキレート生成定数は求められる。

亜鉛濃度 $2 \times 10^{-2} M$ 、試薬濃度 $4 \times 10^{-5} M$ の溶液を酢酸ナトリウム-塩酸で pH を変化させる ($\mu = 0.1$)。吸光度を 594 mμ で測定し、この結果を Fig. 6 に示した。

Fig. 6 より pH と $\log\{[\text{ZnM}^{+}]/[\text{HM}]\}$ の関係を求め、pH 軸との交点 3.78 を得た (Fig. 7)。

Fig. 6 Absorbance-pH diagram at 594 mμ

Fig. 7 pH- $\log\{[\text{ZnM}^{+}]/[\text{HM}]\}$ plot for determining of pK' of zinc-chelate

もし、キレート化合物が 1:1 の組成を有するものであれば、この直線の傾斜は 1 となるはずで実験値と一致している。交点の pH ではキレート化合物生成に使用される亜鉛量は少ないので、亜鉛濃度は不変と見てよい。従って $pK_2 = 7.98$ によりキレート生成定数 $\log K$ は 5.90 と算出される。

3 応 用

3.1 吸光度定量

今までの実験より 0~10 γ の亜鉛を定量する方法を考案した。ほとんど中性の検液に緩衝溶液 10 ml を加えて pH 9.0 とし、試薬 2 ml で発色、10 ml のイソアミルアルコールで約 2 分間振盪し抽出をおこない、静置して上層を綿フィルターを通して水分を除いてセルに移す。612 mμ における吸光度を測定し、空試験値を差し引いて、あらかじめ作製された検量線により亜鉛量を決定する。

一例として 6.54 γ の亜鉛を定量した結果を Table 1 に示した。

Table 1 Determination of zinc

No.	Zn taken (γ)	Zn found (γ)
1	6.54	6.48
2	"	6.38
3	"	6.48
4	"	6.46
5	"	6.79
6	"	6.50

3.2 金属指示薬

高い pH においても、亜鉛濃度が高いと水溶性の 1:1 のキレート化合物が生成しており、比較的安定である。しかし、時間がたつと次第に 1:2 のキレート化合物が生成し始めて青色は褪せし、沈澱が生成し始める。

亜鉛を EDTA で滴定する際、この試薬を指示薬として加えれば、亜鉛は 1:1 のキレート化合物を生成していると考えてよい。

亜鉛と EDTA のキレート生成定数は 16.50、亜鉛と試薬とのキレート生成定数は 5.90 であり、適当な pH を選定すればキレート滴定の際の金属指示薬として使用できる。

10⁻³M の亜鉛を EDTA で滴定する際、試薬の変色の様子を上記のキレート生成定数を用いて、種々の pH において求めた。ただし、EDTA 添加による溶液の稀釈はなく、また補助キレート試薬は加えないものとする³⁾。

Fig. 8 にこの結果を示す。

これによると pH 8~9 では変色は十分鋭敏であり、色調の変化は青色から赤紫色である。この変色は逆滴定をおこなった方が終点の判定は容易である。また指示薬のキレート生成定数は比較的低いので、アンモニアなどの補助キレート試薬を多量に用いることは、終点の判定を困難にするので逆滴定をおこなった方がよい。

試料に過剰の EDTA を加え、試薬を少量加え酸性で橙黄色を呈しているならば、稀アンモニア水を加えて赤紫色の現われ始めるまで中和し、緩衝溶液を加えて pH 9.0 とし、青色が現われ始めるまで亜鉛で滴定する。

Table 2 に 10 mg の亜鉛を定量した結果を示した。

Table 2 Titration of zinc

No.	Zn taken (mg)	Zn found (mg)
1	10.0	10.0 ₅
2	"	10.0 ₄
3	"	10.0 ₆
4	"	10.0 ₂
5	"	10.0 ₆
6	"	10.0 ₅

Fig. 8 Indicator color change for titration of zinc

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2nd Ed., p. 47 (1950).
- 2) G. P. Hilderbrand, C. N. Reilly: *Anal. Chem.*, **29**, 258 (1957).
- 3) 上野景平: "キレート滴定法", p. 79 (1956), (南江堂).

☆

Determination of zinc with 2-(2-hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazole. [Studies on 2-(2-hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazole as analytical reagent. III.] Tadasi YANAGIHARA, Nobuhisa MATANO, and Akira KAWASE (National Research Institute for Metals) 2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazole gave two kinds of blue chelate compounds with zinc ion.

The one was formed when the concentration of zinc was high or when pH of the solution was low and this was soluble in water. The other was formed at higher pH and it was slightly soluble in water, but soluble in organic solvent such as *iso*-amyl alcohol.

By use of a continuous variation method (Fig. 3) and a slope ratio method (Fig. 4), the chelate compound slightly soluble in water was composed of one atom of zinc and two molecules of the reagent. The water soluble chelate compound was found to be composed of one atom of zinc and one molecule of the reagent from studies of the relation between pH and light absorbancy.

For spectro-photometric determination of the 1:2 chelate compound in water at pH 9.0, it was extracted with *iso*-amyl alcohol and the light

absorbancy was measured at 612 $m\mu$. The sensitivity was found to be 0.0019 γ Zn/ cm^2 .

The formation constant was about 5.9 for water soluble chelate compounds. It can be used

as a metal indicator and good result was obtained in the complexometric titration of zinc at pH 9.0 with EDTA.

(Received June 20, 1958)

2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルアゾ)-4-メチルチアゾール によるニッケルおよびコバルトの定量*

柳 原 正, 俣野 宣久, 川 瀬 晃**

2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルアゾ)-4-メチルチアゾールはニッケル および コバルト と pH 7~9 で青色のキレート化合物を生成し, 水に難溶で沈澱となる. これらはイソアミルアルコールなどの有機溶媒に可溶で水層からの抽出は容易におこなわれる.

連続変化法, 傾斜比法により組成を決定し, 金属 1 原子に対し 2 分子の試薬が結合していることがわかった. これらのイソアミルアルコール溶液はおの 620 $m\mu$, 607 $m\mu$ に光度定量に都合のよい極大吸収がある. この波長では試薬による吸収は少なく, 微量のニッケルおよびコバルトの定量がおこなえる. その感度はおの 0.0014 γ Ni/ cm^2 , 0.0018 γ Co/ cm^2 である.

1 試薬および装置

ニッケル標準溶液: $5 \times 10^{-2}M$, 金属ニッケル 2.935 g を過塩素酸 20 ml に溶解し水で 1 l に稀める.

コバルト標準溶液: $10^{-2}M$, 金属コバルト 0.5894 g を硝酸(1+3) 10 ml に溶解, 水で 1 l に稀める.

緩衝溶液: 和光純薬製特級第二磷酸ナトリウム 23 g を水に溶解し 1 l とし, 塩酸で pH を調節する.

試薬溶液: $5 \times 10^{-4}M$, 合成試薬*** 124.6 mg を和光純薬特級メチルアルコールに溶解し 1 l とする.

そのほか, 薬品はすべて和光純薬製特級試薬を使用した.

吸光度の測定にはベックマン DK 2 型自記分光光度計を用い, 10 mm の石英製セルでおこなった.

pH の測定は柳本製作所製硝子電極 pH メーター 41 A 型を使用した.

2 ニッケルおよびコバルトキレート化合物

2.1 吸収曲線

ニッケル: 試薬 1 ml を緩衝溶液 (pH 7.0) 20 ml に加え, ニッケル標準溶液 2 ml を混合し, 生成したキレート化合物を 10 ml のイソアミルアルコールで抽出する. 抽出液は綿フィルターを通して水分を除き, イソアミルアルコールを対照液として吸光度を測定した.

コバルト: 試薬 1 ml を緩衝溶液 (pH 8.0) 20 ml に

加え, コバルト標準溶液 2 ml を混合し, ニッケルの場合と同じように操作し, 吸収スペクトルを測定した.

試薬: 試薬 1 ml を緩衝溶液 (pH 6.0) 20 ml に加え, 不純物として含まれる重金属を隠蔽するために EDTA を加えて 10 ml のイソアミルアルコールで抽出, 同様にして吸収スペクトルを測定した. これらの結果を Fig. 1 に示した.

Fig. 1 Absorption spectra of reagent, nickel and cobalt chelate in *iso*-amyl alcohol

ニッケルおよびコバルトはおの 395, 620 $m\mu$ および 404, 607 $m\mu$ に二つの極大吸収を有し, 試薬自身は 382, 485 $m\mu$ に二つの極大吸収があるので 620, 607 $m\mu$ を用いてニッケルおよびコバルトの定量をおこなえば, 試薬自身による吸収も小さく, かつ感度も高いのでこの波長で定量することにした. なお, キレート化合物のイソアミルアルコール溶液は安定で, 少なくとも 1 日は吸収スペクトルおよび吸光度の変化は認められなかった.

吸収スペクトルの 620 $m\mu$ および 607 $m\mu$ でのそれ

* 分析試薬としての 2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルアゾ)-4-メチルチアゾールの研究 (第 4 報)

** 科学技術庁金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒

*** 第 1 報参照