総 説

クロラニール酸およびその金属塩の分析試薬としての応用

W. C. Broad*, 上野 景平**, A. J. Barnard, Jr.*

クロラニール酸(2,5-ジクロロ3,6-ジヒドロキシ

p-ベンズキノン)が分析試薬としてはじめて応用されたのは1945年にすぎないが²⁾³⁾, クロラニール酸金属塩が強く着色し, かつ水に難溶であることは115年も前から知られていた¹⁷⁾. 本総説においてはクロラニール酸の分析化学的に興味ある性質をまとめあげ, かつ文献に発表されたクロラニール酸を用いる分析法について紹介することにする.

1 クロラニール酸とその塩の性質

クロラニール酸, $C_6H_2Cl_2O_4$ (分子量 208.99) は無水物として市販されているが, このものは赤色結晶性粉末である. しかしながら二水塩としても分離されている²⁷⁾. 遊離酸は室温で水 100ml に 0.3g の割合でとけ赤紫色を呈し¹⁸⁾¹⁹⁾, その pH は約 2 となる¹⁸⁾³⁸⁾ (その色合や色の濃さは過マンガン酸塩の希薄水溶液と似ている). クロラニール酸は比較的強い二塩基性酸であるから以下 H_2Ch と簡単に書くことにする. 酸解離定数もいろいろ発表されているが, 測定値は研究者によって必ずしも一致していない. これは測定時のイオン強度が異なるのも一つの原因と思われる⁴²⁾⁴⁶⁾⁵⁰⁾ (pK_1 0.85, 1.08, 1.22; pK_2 3.18, 2.42, 3.10).

ナトリウム, カリウム, アンモニウム塩は遊離酸より水にとけやすく, また不溶性クロラニール酸金属塩の生成については, 早くから Erdmann¹⁷⁾ および Jackson と Mac Laurin²⁷⁾ により研究されている. クロラニール酸水溶液に対する陽イオン, 陰イオンの反応をまとめて示せば Table I のごとくであるが, 不思議なことにクロラニール酸カルシウムが不溶性であるということについては, 1945 年の Barreto の発表²⁾³⁾ まで気づかれていなかったようである. この塩はシュウ酸カルシウムと同程度の溶解度をもっており, その溶解積は pH 3 で 8.1×10^{-9} , pH 7 で 1.8×10^{-9} と測定されている³⁰⁾. Teeri はクロラニール酸溶液をシュウ酸カルシウムの

沈殿に加えると定量的に不溶性のクロラニール酸カルシウムを生成することを見出した⁴³⁾⁴⁴⁾. また別の研究によれば, クロラニール酸カルシウムは pH 4.4 で水に対し最小の溶解性を示すことが明らかにされている¹¹⁾¹²⁾.

クロラニール酸バリウムの溶解度は, 水に対しては 2.2×10^{-4} mol/l, 1:1 の水-エタノールには 5.2×10^{-6} mol/l と報告されている⁵⁾. 一般に水に不溶のクロラニール酸金属塩は種々の有機溶媒とくにアルコールには水と同程度またはそれ以上にとけにくいものと思われる.

クロラニール酸の構造式から予想されるように, クロラニール酸イオンの水溶液の吸光度および吸収極大の位置は pH および混合有機溶媒によって強く影響されるが, 520~550 m μ の範囲に幅の広い吸収極大が認められ, その吸光度は pH 1~2 の間でもっとも強く, pH 5 になると吸光度は約 1/2 に減少する. しかしながら pH 5~12 の間では吸光度はあまりいちじるしく変化しない¹⁸⁾. 実際の光度定量にあたっては, 上記波長範囲内の適当な波長を選択して差支えないわけであるが, 上述のとおり pH の変化によって吸光度が大きく変化するから, 測定時の pH の調整には細心の注意を要するわけである. 多くの報告によればクロラニール酸溶液の最終濃度 30 mg/100ml, ある場合には 100 mg/100ml までは Beer の法則にしたがうといわれている.

クロラニール酸溶液はまた紫外部にも鋭い吸収帯を示し, その吸光度は 520~550 m μ の範囲の吸収帯より約 20~30 倍も強い. 吸収極大の位置は pH と溶媒系の性質によって変るが, 280~350 m μ の範囲にあらわれる⁶⁾²⁹⁾. クロラニール酸の溶液の吸光度は長く放置すると次第にひくくなるので, 光度定量においてはそのたびごとに新しく検量線をつくらねばならない³⁵⁾⁴⁵⁾. この溶液を 2~10°C に保存すれば明らかに試薬の分解をおさえることができ¹⁹⁾, また溶液を酸性にしても分解をおくらせることができる¹²⁾¹⁹⁾. 反対に日光にさらすと分解が速くなるが¹²⁾, この現象は初期の研究においては気づかれていなかったようである⁴⁵⁾.

クロラニール酸水溶液の吸光度に対する種々の金属イオンの影響は Table I にまとめたとおりであるが, ジ

* J. T. Baker Chemical Company, Phillipsburg, New Jersey, U. S. A.

** 九州大学工学部合成化学教室

Table I クロラニール酸溶液に対する種々イオンの影響

イオン	沈殿生成の有無, 呈色状況
なし	濃 赤 色
Na, K	少し色が薄くなる
Be	濃 赤 色
Mg	非常に色が薄くなる
Ca, Sr, Ba	沈殿を生ずる
Th	鮮 紫 色
U(IV)	褐 色
Ti	色が薄くなる (?)
Zr, Hf	紅 色 (高濃度の場合は沈殿)
Cr(III)	錯体生成
Cr(VI)	黄 色
Mo(VI), W(VI)	非常に色が薄くなる
Mn(II)	沈殿を生ずる
Fe(II)	色が濃くなる
Fe(III)	色が濃くなる (高濃度では沈殿生成)
Co(III)	沈殿を生ずる
Ni	紫 色
Pb	黄 褐 色
Cu(II)	多少色が薄くなり, 同時に色調が変わる (高濃度では沈殿生成)
Ag	沈殿を生ずる
Zn	沈殿を生ずる, また多少色が薄くなり, 同時に色調が変わる
Cd, Hg(I)	沈殿を生ずる
Hg(II)	沈殿を生ずる
Al	変化なし (クロラニール酸カルシウムの沈殿生成を防ぐ)
Tl(I)	少し色が薄くなる
シュウ酸イオン	非常に色が薄くなる
酒石酸イオン	少し色が薄くなる
クエン酸イオン	多少色が薄くなる
シアニオン	多少色が薄くなる
Pb	沈殿を生ずる
NH ₄	ほとんど影響しない
As(V)	少し色が薄くなる
Sb(III)	少し色調が変化する
Bi	沈殿を生ずる, また緑色を呈する
SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	影響しない

上記の多くは Frost-Jones および Yardley の報告²³⁾から引用したものである。不溶性のクロラニール酸金属塩の多くのものは褐色であるが、結晶粒子の大ききで色調は異なる。

ルコニウムがクロラニール酸イオンと 1:1 の結合比で水に可溶性の赤紫色の錯塩を形成することは注目すべきことである¹³⁾²³⁾³⁸⁾⁴⁵⁾。500~550 m μ にあらわれるクロラニール酸の吸収帯はジルコニウム錯塩ではまったく消失するので、この原理にもとづいてジルコニウムの光度定量をおこなうことができる。モリブデン (VI) の場合も水に可溶のモリブデン (VI)-クロラニール酸錯塩ができるので、モリブデンの定量に応用することができ²³⁾、この場合 350 m μ で吸光度を測定するのがよいといわれている⁴⁹⁾。ウラン-クロラニール酸錯塩もまた水に可溶性で、335 m μ 付近に吸収極大が認められている³⁸⁾。

クロラニール酸の酸化-還元反応については種々の電

極を用いて研究されており¹⁵⁾¹⁶⁾⁴²⁾、クロラニール酸は広い pH 範囲にわたって明瞭なポーラロ波を示し、その半波電位は pH によって変化する^{8)~12)50)}。

2 カルシウムの重量分析法

クロラニール酸カルシウムの水に不溶なことを利用して、土壌抽出物中のカルシウムの重量分析法を最初に報告したのは Barreto である²³⁾。かれの方法によればカルシウムは鉄、バリウム、ストロンチウムを含まない弱酸性溶液から過剰のクロラニール酸によって沈殿させられた。しかしながら、この方法は従来おこなわれているシュウ酸塩による方法よりなんらすぐれている点はないことが最近の研究で明らかにされた²³⁾⁴⁵⁾。ただクロラニール酸カルシウムの方がシュウ酸カルシウムよりこしやすいといわれている⁴⁵⁾。

3 カルシウムの光度定量法

クロラニール酸を発色試薬とするカルシウムの光度定量法は広く研究されている^{2)~4)14)18)19)21)23)24)28)~33)40)43)44)45)}。一般に定量しようと思う目的の成分が呈色試薬と沈殿をつくる場合、光度定量法に二つのゆき方が考えられる。そのひとつはクロラニール酸カルシウムを沈殿させたのち、ロ液、遠心分離液、あるいは上澄液の吸光度の減少を測定する方法^{2)~4)23)24)28)~33)40)43)44)45)}で、他のひとつは沈殿を分離したのち、沈殿を塩酸²¹⁾²⁴⁾²⁸⁾や EDTA-4Na 塩¹⁴⁾¹⁸⁾¹⁹⁾に再溶解し、その溶液中のクロラニール酸の濃度を光度定量する方法である (一定容積に希釈後)。

第一の方法、すなわちクロラニール酸カルシウムを沈殿させたロ液または上澄液の光度定量は、最初 Barreto によって研究され、鉄を含まない試料溶液について比色法⁴⁾、あるいは光電光度法²³⁾⁴⁵⁾によって定量された。Tyner はこれらのうち分光光度法についてさらにくわしく研究し、この方法によって植物灰中のカルシウムを定量した⁴⁵⁾。すなわち、塩酸か酢酸で弱酸性にした溶液中で少なくとも 3 時間放置してクロラニール酸カルシウムの沈殿生成を完結せしめ、ロ過後 550 m μ における吸光度を測定し既知量のカルシウムによって得られた検量線からカルシウム含量を求めた。Tyner の報告によれば、沈殿熟成中の温度によって測定値が多少影響を受けるけれども、検量線を同一条件で作成することにより温度の影響をなくすることができる。

Tyner は Table I にあげた陽イオンの多くは妨害するが、植物灰中に含まれているものの多くは妨害しないと述べている。ただマグネシウムがある程度妨害する

ことを知り、これは共沈または吸着によるためと考えた。しかしながら Mour の最近の研究ではマグネシウムはクロラニール酸の吸光度を弱めるだけで沈殿はしないといわれている²⁴⁾³¹⁾。Tyner はまた鉄も妨害の可能性のあることを述べているが、その追試の結果ではクロラニール酸溶液の色が鉄の存在によって濃くなることがわかった²⁴⁾³¹⁾。したがって試料中のマグネシウムと鉄の含有量が適当な場合には、両者の影響によって誤差がほとんど補償されることもある²⁴⁾。また Le Peintre はマグネシウムの妨害を避けるためつぎの方法を用いた³²⁾。すなわち、pH 4~5 にてクロラニール酸カルシウムの沈殿を生成せしめ、つづいて大過剰の硫酸マグネシウムを添加する方法である。しかしながら、Frost-Jones と Yardley によれば上記 pH 範囲に調整することは不必要でほとんど中性溶液から沈殿させ、沈殿は遠心分離によって分離する方法を推奨した³³⁾。他方、鉄の妨害をおさえるために種々の錯化剤や還元剤が試みられているが、いずれも成功していない。Koroleff はまた pH を一定に保ち、マグネシウムの妨害を減少させるために、ホウ酸-ホウ砂の緩衝液で pH 7.8 にしたクロラニール酸溶液を用いている³⁰⁾。Gammon と Forbes はマグネシウムと鉄を別々に定量して補正することによりマグネシウムと鉄の妨害を解決した²⁴⁾。その後、久保、堤氏らは水や植物灰のなかのカルシウムの定量において、光度定量を可視部でおこなうよりもむしろ紫外部 (248 m μ) でおこなうことにより、ある限量以内のマグネシウム、鉄(II)、鉄(III)、アルミニウムによる妨害を減少あるいは除去できると報告している³²⁾。そしてこの紫外吸光度法によれば pH を厳密に調整する必要もないという利点がある。

Tyner はナトリウムの存在によって誤差を生ずることを認めているが⁴³⁾、Frost-Jones と Yardley は妨害イオンに関し広範囲に研究した結果 (Table I 参照)、大過剰のナトリウムを試料溶液と標準カルシウム溶液の両方に加えることによって多量のナトリウムによる妨害を補っており²³⁾、また Koroleff は海水の分析において塩素含量が少なくとも 3% になるように試料を希釈して分析をおこなった³⁰⁾。

Jankovits と Erdey はアルミナ中のカルシウムを定量するさい、Tyner 法によるクロラニール酸法と他の呈色試薬を用いる方法を比較し、その結果クロラニール酸法はこの分析には適していないと述べている²⁸⁾。Sawyer および協力者は Tyner 法によって小麦粉中のカルシウムを定量するにあたり、小麦粉を酸性緩衝液で抽出しクロラニール酸カルシウムを沈殿せしめてもその

ロ液がなかなか透明にならないので、つぎの方法によって解決をはかった⁴⁰⁾。すなわち、まずロ液の吸光度を測定し、つぎに亜二チオン酸ナトリウム (ハイドロサルファイト) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を添加してクロラニール酸を脱色したのち、ふたたび吸光度を測定した。吸光度の差からカルシウム含量が計算されるわけである。Mahmalji も脳脊髄液中のカルシウムを定量しているが、これもクロラニール酸を用いる Tyner 法によったものと思われる³⁷⁾。

Teeri は Tyner 法を血液中のカルシウムの定量に応用したが、共存物による妨害をさけるため最初に血液中のカルシウムをシュウ酸塩として沈殿分離し、この沈殿をクロラニール酸溶液と反応せしめた。反応物は 3~4 時間放置後、ロ液または遠心分離液について吸光度を測定するわけである (540 m μ)⁴³⁾⁴⁴⁾。

もうひとつの方法、すなわち沈殿を再溶解したのち光度定量をおこなう方法が最近注目をあびてきた。沈殿物を再溶解する方法は分析所要時間は長くなるが、この方法によって多くの妨害を除去することができるわけである。

Gammon と Forbes は Tyner 法⁴³⁾と同じ原理によってクロラニール酸カルシウムを沈殿させたのち、分離した沈殿を 0.1N 塩酸に再溶解し再口過後、525 m μ における吸光度を測定した²⁴⁾。そのさいマグネシウムと鉄(III)による妨害が認められたが、これらは別々に定量して補正された。

Fleury および協力者は Teeri の一般法⁴³⁾⁴⁴⁾に準じて血清中のカルシウム定量をおこなった²¹⁾。まず洗浄したシュウ酸カルシウムの沈殿にクロラニール酸水溶液を作用せしめてクロラニール酸カルシウムとしたのち、沈殿をこしわけ、アルコール・エーテル混液で洗う。しかしその後の操作が Teeri の方法とことなり、沈殿はふたたび塩酸に溶解し、溶液中のクロラニール酸の吸光度 (pH 2, 520~530 m μ) を測定した。かれらはまた水酸化アルカリを少量加えることにより、シュウ酸カルシウムからクロラニール酸カルシウムに変化する反応時間を短縮することに成功し、3~4 時間を要していたものを 1 時間で済ますことができた。

Ferro と Ham はクロラニール酸カルシウムの沈殿を遠心分離したのち、過剰のクロラニール酸を除くために沈殿をイソプロパノールで洗い、ひきつづいて 5% EDTA-4Na 塩溶液に再溶解することによって血清、血漿中のカルシウムの微量定量をおこなった¹⁸⁾¹⁹⁾。吸光度は強アルカリ性溶液中で 520 m μ で測定されるが、得られた溶液の色は少なくとも 5 日間は安定であるといわれている。最終溶液 100 ml 当り 4~40 mg のカルシウム濃

度範囲でくりかえし定量の結果、誤差は3%以内で、血液中のカルシウムの定量では試料は2~0.25 mlが適当である。Ferro および Ham ははじめの研究においては血液中カルシウムの定量にクロラニール酸の溶液を沈殿試薬として用いたが¹⁸⁾、遊離酸よりも高濃度が得られるクロラニール酸ナトリウムの水溶液を沈殿試薬として用いる改良法を報告している¹⁹⁾。この方法によれば試薬溶液のpHが高いため血清タンパクの沈殿生成を防ぐことができ、かつ、沈殿時間を30分に短縮することができる。しかしながら、他の研究者の追試の結果では沈殿時間の短縮という点は確認されていない¹⁴⁾。上述のクロラニール酸ナトリウム溶液は水酸化ナトリウム溶液に遊離酸を溶解すれば簡単に調製することができる。

このFerroとHamの方法¹⁸⁾¹⁹⁾はChiamoriとHenryによってさらに改良されているが¹⁴⁾、クロラニール酸カルシウムを溶解するのに必要なEDTA-4Na塩は市販のEDTA-2Na塩(2水化物)に計算量の水酸化ナトリウムを加えて水に溶かす方が便利である。この方法によって血清中カルシウムの超マイクロおよびマイクロ定量法が考案されているが、クロラニール酸カルシウムを完全に沈殿させるためには少なくとも2時間は必要であるといわれている。試料中に含まれる類脂質のために最終の比色液がにごることがあるが、この場合は少量のエーテルで抽出除去することができる。この方法は尿にも応用できるが試料は前もって酸性にして沸とう水中で加熱し、遠心分離したのちアルカリ性にしておく必要がある。また糞便中のカルシウムを定量する時はあらかじめ試料は灰化しておかねばならない。

カルシウムを定量するさいのクロラニール酸の光度定量は分光光度計を用いなくてもフィルター付光度計でも十分代用できるわけで、その場合緑または緑-黄のフィルター(すなわち330~350 m μ の範囲で吸収するフィルター)が用いられている。そしてこのようなクロラニール酸を利用した光度定量法は今日では植物灰²⁴⁾³²⁾⁴⁸⁾、土壤抽出物⁴⁾²⁴⁾、小麦粉⁴⁰⁾、水²⁹⁾³²⁾³³⁾、海水³⁰⁾、血清と血漿¹⁴⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²¹⁾⁴³⁾⁴⁴⁾、脳脊髄液³⁷⁾あるいは糞や尿¹⁴⁾のなかのカルシウムの定量に応用されている。

4 カルシウムのポーラログラフ定量法

ポーラログラフ法によって間接的にカルシウムを定量する方法はBreyerとMePhillips¹¹⁾²¹⁾によって研究されているが、クロラニール酸カルシウムの沈殿の存在のまま過剰のクロラニール酸の拡散電流を測定するわけである。クロラニール酸の半波電位はpH 4.5にて-0.21ボルト(vs. S. C. E.)で、この方法によって 1.3×10^{-4} ~

$1.2 \times 10^{-2} M$ の濃度範囲で誤差 $\pm 3\%$ 以内でカルシウムを定量することができ、血清やミルク中のカルシウムの定量に応用されている。アルミニウム、銅(II)、銀、コバルト(II)、カドミウム、亜鉛、マグネシウム、鉛は強く妨害するが、他の妨害陽イオンとその最高許容濃度はリチウム($5.9 \times 10^{-4} M$)、マグネシウム($2.4 \times 10^{-3} M$)、ストロンチウム($3.6 \times 10^{-4} M$)、バリウム($5.9 \times 10^{-4} M$)、水銀(II) ($5.9 \times 10^{-4} M$)、クロム($5.9 \times 10^{-4} M$)、鉄(III) ($4.8 \times 10^{-4} M$)である。他方、これら妨害金属イオン中にはカルシウム定量と同様な原理によって定量可能なものもある。

5 亜鉛、ストロンチウム、 バリウムの光度定量法

Barreto⁴⁾は亜鉛、ストロンチウム、バリウムの定量にあたり、まずクロラニール酸塩を沈殿し、ロ液または上澄液について比色法を適用した。その後Lucchesiとその協力者³⁵⁾はpH 5~7の範囲でクロラニール酸ストロンチウムを沈殿させたのち、遠心分離液の吸光度を530 m μ で測定した。そのさい沈殿をろ過するとクロラニール酸がロ紙に吸着されるので、遠心分離した上澄液を使用する方がよいといわれている。試料溶液が酸性の場合は水酸化物形の陰イオン交換筒を通して前もって中和しておく、陽イオンを添加することなく中和されるため陽イオンの影響を避けることができる。またこの方法によってバリウムを定量しようという試みもあるが、クロラニール酸バリウムの沈殿速度が遅いので低い結果が得られている³⁵⁾。

6 ジルコニウムの光度定量法

ThamerとVoigt⁴⁵⁾はクロラニール酸が強酸性溶液中で低濃度のジルコニウムによって鮮紫色を呈することを発見した。ジルコニウムの濃度が高いときにはこの錯塩は沈殿となるが、分光光度的研究の結果によれば過塩素酸溶液中では1:1のジルコニウム-クロラニール酸錯塩が主成分であることが明らかにされ、その吸光度は330~350 m μ の波長領域にてジルコニウム濃度 2×10^{-6} ~ $2 \times 10^{-5} M$ の範囲でBeerの法則にしたがうことを示している。実際の測定は340 m μ でおこなわれているが、ハフニウム(IV)、ウラニウム(IV)、トリウム、スズ(IV)、鉄(III)などによって妨害されることが知られている。

Frost-Jones および Yardley²³⁾もまたこの定量法の研究をしているが、測定は可視部525 m μ (または緑のフィルターを用いて)でおこなっている。しかしながらこ

の条件下では上記のほか アンチモン(III), タングステン, モリブデン, スズ(II), カドミウム, 銀, クロム, シュウ酸塩, チタン(IV)も妨害することが知られている。過塩素酸の濃度は色の強さに大きく影響し, また過塩素酸の濃度が低いときに金属イオンによる妨害が(とくに鉄の妨害が)いちじるしくあらわれる。

Menis³⁸⁾はクロラニール酸による光度定量法を過塩素酸溶液中で大量ウラン共存下のジルコニウムの定量に応用した。この場合ウラニウムの妨害は 355 m μ で測定することにより減少でき, また鉄(III)の妨害はクロラニール酸を加える前にヒドラジンを加えて還元することによって除くことができ, フッ素は酸性試料溶液を蒸発乾固させることによって除くことができた。また Bricker と Waterbury はジルコニウムを *p*-ブロモマンデル酸塩として分離したのち, 350 m μ における吸光度を測定することによってプルトニウム合金中の少量のジルコニウムを定量している。この場合ヒドロキシルアミンを添加してプルトニウム(IV)による妨害を防いだ¹⁹⁾。Friconi とその協力者もまた鋼中のジルコニウムを定量するのに *p*-ブロモ(または *p*-クロロ)マンデル酸によって沈殿を分離したのちクロラニール酸法を応用している²²⁾。

7 モリブデンの光度定量法

Waterbury と Bricker はクロラニール酸法によって 350 m μ でモリブデン(IV)の分光光度定量法の研究をし, この方法をプルトニウム合金中の痕跡のモリブデンの定量や鉄を含む試料中のモリブデンの定量に応用した⁴⁹⁾。すなわち試料を HCl-HF にと化したのちモリブデンを 4-メチル-2-ペンタノンで抽出し, つぎに水で逆抽出, 最後に共存する鉄(III)を水酸化物として除去した。このようにして, モリブデンのみを残した溶液を過塩素酸で酸性にしたのち, クロラニール酸を加え, モリブデン(IV)-クロラニール酸錯塩の吸光度を 350 m μ で測定するわけである。この場合数時間にわたって安定な再現性のある発色を得るためには pH を精密に調整する必要がある。このようにして溶媒抽出法と光度定量法を組合わせることによって, 29 種の共存金属のうちでわずかにスズ, タングステン, ビスマスのみがモリブデンの定量をひどく妨害することがわかった。この方法は 10~15 μ g 以上のモリブデンを含む試料に対し 3% 以内の再現性があり, 既知のモリブデン含量の試料に対し 99.8 $\pm$ 1.6% の回収率でモリブデンが定量できるといわれている。

8 ウランの光度定量法

Menis はウラン-クロラニール酸錯塩が 330~350 m μ の範囲で測定される可能性のあることをのべている³⁸⁾。しかしながらジルコニウムとウランの吸光度は一定の濃度範囲にわたってのみ加算的であって, またウランの光度定量法を実際に応用する場合には, 予想される妨害イオンはジルコニウムの定量的場合と同様なものである(6 節参照)。

9 クロラニール酸の多価金属塩の分析試薬としての応用

陰イオンを光度定量するための分析試薬としてクロラニール酸のバリウム, 水銀(II), ストロンチウム, ランタンあるいはトリウム塩を使用することは過去数年間にはじめて報告された方法であるが, その最初の着想は, クロラニール酸の銀塩を塩素イオンを含む溶液に加えると, 強く着色したクロラニール酸イオンを遊離して塩化銀が沈殿することを Bezerra Coutinho と Dulce Almeida が見つけたことにはじまっている⁷⁾。そして同様な原理にしたがって, 種々のクロラニール酸の多価金属塩が微粉末状態で適当な陰イオンと反応して不溶性のまたはほとんどイオン化しない生成物を生ずるならば, この生成物をろ過したのち遊離したクロラニール酸イオンの光度定量によって, 試料中に存在する陰イオンの量を計算することができるわけである。クロラニール酸バリウム(BaCh)を例にとってこの原理を説明すれば次式のようになる。

上式から明らかなように, 遊離したクロラニール酸イオンの量は試料中に存在する硫酸イオンの量に比例するわけである。そしてこのさい水と混合しうる適当な有機溶媒を添加すれば, 不溶性塩の溶解度(または解離度)を減少するため呈色反応の鋭敏度を増すことができる。

10 硫酸イオンの光度定量法

Bertolacini と Barney は上述の方法でクロラニール酸バリウムを使用して微量の硫酸イオンを測定した⁵⁾。まず試料溶液に酸性フタル酸塩緩衝液を添加して pH 4 に⁵⁾, または酢酸塩緩衝液を添加して pH 4.6 に調整したのち²⁹⁾, この溶液にエタノールを 1:1 の割合に添加, つぎにクロラニール酸バリウム塩を加えて一定時間振とう後, 得られた赤紫色溶液を緑色フィルターで光電比色

定量⁵⁾または分光光度的に $530\text{ m}\mu$ で⁵⁾²⁹⁾, または紫外部で $330\text{ m}\mu$ で⁶⁾²⁹⁾ 測定するわけである. 妨害陽イオンは試料溶液を陽イオン交換樹脂で前もって処理すれば除くことができ, またカルシウムの妨害はカルシウムと当量の EDTA を添加していんべいすることもできる²⁵⁾. 陰イオンについては塩素, 硝酸, 重炭酸, リン酸, シュウ酸イオンが 100 ppm 程度共存しても妨害しない. この方法によれば 1 回の定量は 30 分間以内ででき, $2\sim 400\text{ ppm}$ の硫酸イオンの濃度範囲で Beer の法則にしたがい精度は 1% 以内であるといわれる⁵⁾. このクロラニール酸法は水のなかの微量の硫酸イオン³⁾⁶⁾, 植物細胞液中の超微量の硫酸イオン³⁹⁾, 酵素反応によって遊離された硫酸イオン ($5\sim 80\text{ }\gamma/0.2\text{ ml}$)³⁶⁾ の定量のほかに, 石油製品中の少量の硫酸イオンを定量するためにランプ燃焼法 ($1\sim 400\text{ ppm S}$)²⁹⁾ や乾式燃焼法⁵⁾ と組合わせて用いられ, また有機化合物中の硫黄のマイクロまたはセミマイクロ定量に ($0.3\sim 10\text{ mg S}$) Schöniger のフラスコ分解法⁴¹⁾ で有機試料 ($20\sim 50\text{ mg}$) を燃焼分解したのち応用されている³⁶⁾. なおこのクロラニール酸法は間接的比色定量法の例として, 学生実験にすすめられている⁴⁷⁾.

11 塩素イオンの光度定量法

クロラニール酸銀は塩素イオンと反応してクロラニール酸イオンを遊離するが⁷⁾ (9 節参照), この反応によってコロイド状の塩化銀が生成するため光度定量に応用するのは困難である¹⁷⁾. Barney と Bertolacini¹⁾ はクロラニール酸-水銀 (II) と塩素イオンとの置換反応によって生成したクロラニール酸イオンを $530\text{ m}\mu$ ¹⁾ または紫外部 $305\text{ m}\mu$ ⁶⁾ で分光光度測定することにより塩素イオンを定量した. この置換反応は $0.05N$ 硝酸, 50% 2-メトキシエタノール (メチルセロソルブ) 中でなされるが, 妨害陽イオンは試料溶液を陽イオン交換樹脂で前処理して除去しておく必要がある. 陰イオンのうち硫酸, 酢酸, シュウ酸, クエン酸イオンは妨害しないが¹⁾⁶⁾, 臭素, ヨウ素, ヨウ素酸, フッ素, リン酸, チオシアン酸イオンは妨害する. 1 回の測定は 30 分間以内でおこなうことができ, その誤差は約 $\pm 1\%$ 以内である. 検出限界は塩素イオン濃度約 0.05 ppm であるといわれている⁶⁾. この方法は水のなかの塩素イオンの測定や¹⁾⁶⁾, 石油製品中の塩素イオンの定量にランプ燃焼法と組合わせて応用され¹⁾, また有機化合物中の塩素の定量に Schöniger のフラスコ分解法⁴¹⁾ と組合わせて応用されている^{36a)}. これらの著者らによればこの方法は臭素, ヨウ素イオンの定量にも適用できるだろうといわれ, またこの塩素イオン定量法は血清, 酒, 廃水にも応用できるだ

ろうといわれている¹⁾.

12 フッ素イオンの光度定量法

ストロンチウムやランタンのフッ化物は不溶なので (とくに後者はいちじるしい), クロラニール酸ストロンチウム⁶⁾ とクロラニール酸ランタン²⁰⁾²⁵⁾ をフッ素の光度定量の試薬として用いることができる. Bertolacini と Barney⁶⁾ はストロンチウム塩を用い, 緩衝液で $\text{pH } 4$ にした水-イソプロパノール溶液のなかで $332\text{ m}\mu$ における吸光度を測定してフッ素イオンを定量した. この方法の検出限界はフッ素イオン濃度 5 ppm と報告されているが, 妨害イオンが多いので実用価値はあまりない. その後 Fine と Wynne はクロラニール酸ランタンを用い, 緑色フィルター ($530\text{ m}\mu$) を使用しあるいは紫外部 $332\text{ m}\mu$ にて光度定量をおこなっている²⁰⁾. 反応は 2-メトキシエタノールを含む $\text{pH } 6.5$ (コハク酸緩衝液) の溶液中でおこなわれるが, 妨害陽イオンは試料溶液を陽イオン交換樹脂で前処理して除く必要がある. 陰イオン中の酢酸, 硫酸, 硝酸, 塩素, 臭素, ヨウ素イオンは妨害しないが, リン酸, モリブデン酸イオンは妨害する.

しかしながら, 他の研究では硫酸イオンが妨害することが報告されている²⁵⁾. 紫外部 $340\text{ m}\mu$ で光度定量をおこなえば非常に鋭敏度は高く $0.5\sim 1.0\text{ ppm}$ の範囲で安定した測定値が得られ²⁰⁾, 約 $100\text{ }\gamma/\text{ml}$ まで Beer の法則にしたがい, 誤差は 1% 以内であるといわれている. また Hensley と Barney²⁰⁾ は未発表の研究でクロラニール酸トリウムを用い, 上記と同様な操作で 540 または $330\text{ m}\mu$ における吸光度を測定してフッ素イオンを定量する方法を提案している. この方法は非常に鋭敏度が高いが, これは 2-メトキシエタノールの添加によって置換反応の平衡がずれるためと, 呈色物質が酸性クロラニール酸イオン自身でなくて, むしろ非常に吸収の強いクロラニール酸トリウム-フッ素の混合錯塩が生成するためであると考えられる. この方法は水や触媒の分析に応用されるが, 妨害陽イオンは前もってイオン交換法で除かねばならない.

13 リン酸イオンの定量

リン酸イオンもフッ素イオンと同様難溶性のランタン塩を生成するので, クロラニール酸ランタンを用い, リン酸イオンを光度定量することができる. 林らはコハク酸緩衝液 ($\text{pH } 7$) を用い, 50% エタノール中にて発色せしめ, $530\text{ m}\mu$ における吸光度から $3\sim 300\text{ ppm}$ のリン酸イオンを定量している^{25a)}.

14 結 言

クロラニール酸はその色が非常に濃く、またその塩のあるものが水に不溶であるために光度定量分析法に非常に広い用途が考えられている。しかしながらこの試薬をある一つの分析に応用する場合、さらに選択性にとんだ、しかもより鋭敏な他の呈色試薬と比較検討することも忘れてはならない。現在ではクロラニール酸およびそのナトリウム、バリウム、水銀(II)、ストロンチウム、ランタン、トリウム塩は試薬として世界各国の試薬業者から発売されている。

クロラニール酸カルシウムの沈殿生成を原理としたカルシウムの光度定量法は、迅速かつ非常に鋭敏であるが選択性にとばしい。この方法は多価金属イオンの共存量のすくない試料中のカルシウムの定量にはとくに有望で、たとえば血清中のカルシウムの定量はその代表例である。しかしながら、この方法は選択性のさらにすぐれた他の光度定量法や EDTA 微量滴定法とくらべ合わせなければならない。ことに後者は精度も高く、また pH 12~13 では選択性の大きい定量法である。またクロラニール酸を用いるジルコニウムとモリブデンの光度定量法は、もし前もってこれらを分離してあれば鋭敏度もすぐれており、また選択性も十分な分析法といえよう。

適当なクロラニール酸の重金属塩との置換反応による微量陰イオンの光度定量法は精度や感度もすぐれ迅速な分析法である。このさい妨害陽イオンは陽イオン交換法で前もって除くか、いんべいすることができるが、他の陰イオンによる妨害はそれぞれの試料について考慮しなければならない。そして置換反応を利用して光度定量をおこなうこの種の分析法はさらに研究をすすめてゆく価値があるように思われる。クロラニール酸バリウムを用いる硫酸イオンの定量法は、従来の硫酸バリウム比濁法に代るものとして水の分析においてとくに興味深い。この方法はトリンを吸着指示薬として用い、塩化バリウムや過塩素酸バリウムを滴定試薬として用いる硫酸イオンの滴定よりずっと興味があるように思われる。

文 献

- 1) J. E. Barney II, R. J. Bertolacini : *Anal. Chem.*, **29**, 1187 (1957).
- 2) A. Barreto : *Bol. soc. brasil. agron.* (Rio de Janeiro), **8**, 351 (1945).
- 3) A. Barreto : *Rev. quím. ind.* (Rio de Janeiro), **14**, No. 163, 18 (1945).
- 4) A. Barreto : *ibid.*, **15**, No. 165, 16 (1946).
- 5) R. J. Bertolacini, J. E. Barney II : *Anal. Chem.*, **29**, 281 (1957).
- 6) R. J. Bertolacini, J. E. Barney II : *ibid.*, **30**, 202 (1958); **30**, 498 (correction), (1958).
- 7) A. B. Coutinho, M. Dulce Almeida : *Anais assoc. brasil. quím.*, **10**, 83 (1951).
- 8) B. Breyer : *Australian J. Sci.*, **16**, 109 (1953).
- 9) B. Breyer, H. H. Bauer : *Australian J. Chem.*, **8**, 472 (1955).
- 10) B. Breyer, H. H. Bauer, S. Hacopian : *ibid.*, **7**, 305 (1954).
- 11) B. Breyer, J. McPhillips : *Nature*, **172**, 257 (1953).
- 12) B. Breyer, J. McPhillips : *Analyst*, **78**, 666 (1953).
- 13) C. E. Bricker, G. R. Waterbuty : *Anal. Chem.*, **29**, 558 (1957).
- 14) N. Chiamori, R. J. Henry : *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **97**, 817 (1958).
- 15) J. B. Conant, R. E. Lutz : *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1254 (1924).
- 16) J. B. Conant, L. F. Fieser : *ibid.*, **46**, 1858 (1924).
- 17) O. L. Erdmann : *Ann. Chem. Liebigs*, **48**, 315 (1843).
- 18) P. V. Ferro, A. B. Ham : *Tech. Bull. Registry Technologists*, **27**, 160 (1957); *Am. J. Clin. Pathol.*, **28**, 208 (1957).
- 19) P. V. Ferro, A. B. Ham : *Tech. Bull. Registry Technologists*, **27**, 247 (1957); *Am. J. Clin. Pathol.*, **28**, 689 (1957).
- 20) L. Fine, E. A. Wynne : *Microchem. J.*, **3**, 515 (1959).
- 21) P. Fleury, A. Desjobert, R. Eberhard : *Congr. intern. biochim.* 3^e Congr. Brussels, 1955, Resumes communs., p. 141; *Ann. biol. clin.* (Paris), **13**, 554 (1955).
- 22) R. B. Frictioni, M. A. McMahon, D. P. Bartell : Paper, Pittsburgh Conference on Anal. Chem., March 2-6, 1959, Abstracts, p. 31.
- 23) R. E. U. Frost-Jones, J. T. Yardley : *Analyst*, **77**, 468 (1952).
- 24) N. Gammon, Jr., R. B. Forbes : *Anal. Chem.*, **21**, 1391 (1949).
- 25) 林 清子, 団塚たえ子, 上野景平 : 日本分析化学会第8年会講演要旨 (昭和34年9月).
- 25 a) 林 清子, 団塚たえ子, 上野景平 : *Talanta*, 投稿中.
- 26) A. L. Hensley, J. E. Barney II : Paper, 136th National Meeting, Am. Chem. Soc., Sept. 1959, Atlantic City, Abstracts, p. 5 B.
- 27) C. L. Jackson, R. D. MacLaurin : *Am. Chem. J.*, **37**, 87 (1907).
- 28) L. Jankovits, L. Erdey : *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **7**, 155 (1955); *Z. anal. Chem.*, **153**, 124 (1956).
- 29) R. W. Klipp, J. E. Barney II : *Anal. Chem.*, **31**, 596 (1959).
- 30) F. Koroleff : *Finska Kemistsamfundets Medd.*, **60**, 56 (1951).
- 31) 久保彰治, 堤 忠一 : 農林省食糧研究所報告, **2**, 145 (1949).
- 32) 久保彰治, 堤 忠一 : 本誌, **8**, 116 (1959).
- 33) M. Le Peintre : *Compt. rend.*, **231**, 968 (1950).

- 34) A. G. Lloyd : *Biochem. J.*, **72**, 133 (1959).
- 35) P. J. Lucchesi, S. Z. Lewin, J. E. Vance : *Anal. Chem.*, **26**, 521 (1954).
- 36) I. Lysyj, J. E. Zarembo : *Microchem. J.*, **3**, 173 (1959).
- 36 a) I. Lysyj : *ibid.*, **3**, 529 (1959).
- 37) R. Mahmalji : Thesis, Univ. (Pharm.), Paris, 1951; cited, by ref. 18.
- 38) O. Menis : *U. S. A. E. C. Rept.*, ORNL-1626, 27 (1954).
- 39) M. N. Petrikova : *Zhur. Anal. Khim.*, **14**, 239 (1959).
- 40) R. Sawyer, J. F. C. Tyler, R. E. Weston : *Analyst*, **81**, 362 (1956).
- 41) W. Schöniger : *Mikrochim. Acta*, **1955**, 123.
- 42) G. Schwarzenbach, H. Suter : *Helv. Chim. Acta*, **24**, 617 (1941).
- 43) A. E. Teeri : *Chemist-Analyst*, **43**, 18, 20 (1954).
- 44) A. E. Teeri : *ibid.*, **43**, 43 (1954).
- 45) B. J. Thamer, A. F. Voigt : *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3197 (1951).
- 46) B. J. Thamer, A. F. Voigt : *J. Phys. Chem.*, **56**, 225 (1952).
- 47) E. B. Thomas : *J. Chem. Educ.*, **36**, 383 (1959).
- 48) E. H. Tyner : *Anal. Chem.*, **20**, 76 (1948).
- 49) G. R. Waterbury, C. E. Bricker : *ibid.*, **29**, 129 (1957).
- 50) J. Weissbart, P. Van Rysselberghe : *J. Phys. Chem.*, **61**, 765 (1957).

談話室

1. 残留塩素の分析について

最近工業用水および廃水の分析に対する関心がとくにいちじるしくなり、JISにも、水質試験法が制定された。このうちから、残留塩素の分析法について、問題をとりあげてみたい。

JIS法による残留塩素の分析法は、*o*-トリジン法とヨウ素滴定法の二通りがきめられている。*o*-トリジン法は Fe^{3+} 0.3 ppm, Mn^{2+} 0.01 ppm, NO_2^- 0.3 ppm以上の影響をうける。ヨウ素滴定の方が多く用いられると思うが、このヨウ素滴定も、鉄の影響をうける。残留塩素を全く含まない蒸留水に、 Fe^{3+} 溶液を加えたものについて、ヨウ化カリウム、酢酸を加え、デンプン溶液を加えると、ヨウ素-デンプンの青紫色の発色をするのである。ヨウ素滴定で、鉄の影響を防ぐことはできないか。

JIS法では、試料に酢酸を加えて酸性にしているが、リン酸を加えると、かなりの鉄の影響をふせげるようである。多くの人の検討をお願いしたい。

2. 赤外分光分析の装置は、つきつぎと便利なものに改良されていく。しかし、透過率目盛 10% 以下の時、感度をあげる工夫が全くなされていらない。このため試料の厚さの加減が大変面倒なものとなっている。紫外、可視の分光分析の装置には、必ず 10 倍に感度をあげる

工夫がなされているのに、赤外の場合には、このような必要性がないものだろうか、定量分析にはかなりの不便を感じるようだが。

3. 廃ガス中の亜硫酸ガスの分析法には過酸化鉛などがあるが、亜硫酸ガス、硫酸ガスを分離して分析する簡便な方法がみあたらないのは、どうしたものだろうか。亜硫酸ガスにくらべて硫酸ガスの量が少ないため、無視されがちであるが、ボイラーなどで、石炭や石油がたかれると、これらのなかのイオウ分の大半は亜硫酸ガスになるが、強熱した鉄にふれて（石炭や石油中のバナジウムが触媒となるという）硫酸ガスになるものがある。廃ガスの温度が下ると、硫酸ガスの露点になるので、煙道や節炭器などの廃ガスの通路の鉄の部分が腐食される。このため廃ガス中の亜硫酸ガスと、硫酸ガスとを分離して分析したい。分析法はオルザット、またはヨウ素滴定のような、ごく簡単で、現場で手がかるにできるものでなくてはならない。

4. 光電分光光度計に反射積分球をとりつけて、反射率の測定をする場合、灰色あるいは白色にわずかに色をおびているような場合、反射率曲線はなだらかすぎて、はっきり結果をだしにくいことがある。もしも反射率が 80% から 100% までの間を目盛（あるいはダイヤル）一ケタにひきのばせることが可能なら、やっていただきたいものだ。メーカーの工夫をお願いする。

以上思いつくままに、希望をしるしてみた。

(栗屋 裕)