はコロイド状沈殿の生成により, それぞれ本法を妨害する。

4.8 エチルアルコール-水単一相中での呈色について

エチルアルコールと水との混合溶液中においても, ビスマスは DDTC と均一な黄色溶液を形成し, その吸収曲線はアセトン-水系の場合と同様に 360 m μ に吸収極大を示した。またアルコール混合量 50% 以下ではこの錯塩は黄濁を生ずるが, 60% 以上では均一溶液を生成しその吸光度もほとんど一定値を示した。以上 2, 3 の検討からエチルアルコール-水系を用いても同様にビスマスを定量し得ると考えられるがそれ以上の検討はおこなわなかった。

終りに本研究に対し, 終始懇切なる御指導を賜った太秦康光教授, 墓目清一郎助教授に深く感謝の意を表する。

(昭和35年4月, 日本化学会第13年会において講演)

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 191 (1959).
- 2) R. J. Lacoste, M. H. Earing, S. E. Wiberley: *Anal. Chem.*, **23**, 871 (1951).
- 3) H. Bode: *Z. anal. Chem.*, **143**, 182 (1954); **144**, 165 (1955).
- 4) K. L. Cheng, R. H. Bray, S. W. Melsted: *Anal. Chem.*, **27**, 24 (1955).
- 5) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination

of Traces of metals", 3rd Ed., p. 337 (1959).

6) E. B. Sandell: *ibid.*, p. 332.

7) 山本勇麓: 本誌, **8**, 513 (1959).

8) H. Bode: *Z. anal. Chem.*, **142**, 414 (1954).

☆

Rapid colorimetric determination of bismuth with diethyldithiocarbamate in acetone-water medium. Hitoshi YOSHIDA (Faculty of Science, Hokkaido University)

Bismuth forms a yellow colored solution with sodium diethyldithiocarbamate in the acetone-water medium. This fact was applied to the direct colorimetric determination of bismuth. The absorbance of the solution of the Bi-DDTC complex is kept nearly constant for at least several hours in the medium containing EDTA and acetone (50~65 vol%) as long as pH of the medium is adjusted to 8.5~11. The maximum absorbance of the complex lies at 360 m μ . Under above condition, the absorbance-concentration curve is linear over the concentration range 1~30 γ Bi/ml at 360~420 m μ . The molar absorption coefficient is calculated to be 9,100 at 360 m μ . The method has advantages that the acidity need not be controlled closely and the extraction process is unnecessary. Thus the method allows the determination of the element in the sample containing a large amount of chloride. The presence of Cu²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺, Sb³⁺ and Sn⁴⁺ in the sample solution is not permissible. The interference caused by most of the other cations may be reduced or eliminated by either addition of EDTA or selection of wave length for the absorbance measurement.

(Received May 16, 1960)

p-カルボキシジベンゾイルメタンのカリウム塩によるウランの分光光度定量

山根 靖弘, 吉田 智子*

ウランの新しい比色定量試薬として水溶性の *p*-カルボキシジベンゾイルメタンのカリウム塩を合成し, これを用いてウランの定量的基礎的な検討をおこなった。その吸収の極大波長は 398~402 m μ にあり, 最適 pH は 7.3 から 7.8 である。400 m μ における分子吸光係数は 23,000 でかなり鋭敏であり, 0~11 γ /ml の U においてベールの法則に一致し, 比色定量が可能である。

多くの金属イオンによって障害を受けるが, シアン化カリウムおよび EDTA を隠蔽剤として添加すると, 金属イオンが 1 γ /ml 程度であれば, ほとんど完全にその障害をのぞくことができる。

連続変化法で組成を検討した結果, ウラニル: 試薬は 1:2 である。

* 千葉大学薬学部: 千葉市亥鼻町

1 緒 言

従来ウランの比色定量法としてチオシアン酸法¹⁾²⁾, 過酸化法³⁾⁴⁾, あるいはフェロシアン化カリウム法⁵⁾などがあったが, これらは比較的感度が低い欠点があった。しかし Yoe⁶⁾らが, β -ジケトン的一种であるジベンゾイルメタンがウランの比色定量試薬としてかなり鋭敏であることを見出してから, β -ジケトン類を用いるウランの定量がおこなわれ, アセチルアセトン⁷⁾や 2-アセトアセチルピリジン⁸⁾による定量が報告された。著者¹⁰⁾も先に 2-フロイルベンゾイルメタンが従来のジベンゾイルメタン法よりも高い感度を有することを報告したが, これらの方法はいずれも有機溶媒を用いているので, 比色定量としては不利である。したがって著者らは水溶性の試薬として *p*-カルボキシベンゾイルメタンのカリウム塩 (以下 CDM と略す) を合成し, これを用いてウランの比色定量の基礎的な研究をおこなったところ, 分子吸光係数が 23,000 程度であり, 最近水溶性のウランの比色定量試薬として菅野¹¹⁾が報告したケルセチンスルホン酸 (分子吸光係数 17,600) よりもさらに感度の高いことを見出し, 分析上の有用性をみとめたので, ここに報告する。

2 CDM 試薬の合成

CDM の合成はテレフタル酸を原料とした。

合成法は精製したテレフタル酸(I)をエチルアルコールに溶かし, これに塩酸ガスを飽和させてから加熱し, エステル化し, テレフタル酸ジエチルエステル(II)を製する¹²⁾。これとアセトフェノンとを無水エーテルを溶媒として, ナトリウムアミドでクライゼン縮合させると, *p*-カルボキシジベンゾイルメタンのエチルエステル(III)を生ずる。mp 97°C である。これをアルコール性 10%水酸化カリウム溶液で鹼化したのち, 希塩酸を加えて酸性にすると, *p*-カルボキシジベンゾイルメタン(IV)が沈殿する。酢酸エチルから再結晶すると mp 229~232°C の黄白色の結晶が得られる¹³⁾。

カリウム塩はこの遊離酸(IV)をエチルアルコールに溶かし, これに水酸化カリウムのエチルアルコール溶液の過剰量を加えて, 水浴上で加温すると黄色の沈殿を生ずる。これをろ過し, エチルアルコールで洗い乾燥する。このカリウム塩(V) すなわち CDM は分析の結果, この分子中に 2 原子のカリウムが結合していることがわかった。

K% : 実験値 22.45%, 計算値 22.71%

したがってカルボン酸のほかに, 活性メチレン基の水

素 1 コがカリウムと置換反応をおこなっているものと考えられる。

3 試薬の調製および装置

3.1 試 薬

(1) ウラン標準液 : 再結晶をくりかえした酢酸ウラニル $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 1.7818 g, または硝酸ウラニル $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 2.1094 g をとり, 水に溶かして 1 l にする。この溶液 1 ml は UO_2^{2+} を 1 mg 含有する。これを必要に応じて希釈して用いる。

(2) 0.1% CDM 溶液 : CDM 0.1 g を水に溶かして 100 ml とする。

(3) ホウ酸-ホウ砂緩衝液

i) M/20 ホウ砂溶液 : 特級ホウ砂 1.9108 g を水に溶かして 100 ml とする。

ii) M/5 ホウ酸, M/20 塩化ナトリウム溶液 : 特級ホウ酸 2.480 g および特級塩化ナトリウム 0.585 g を水に溶かして 200 ml とする。

この i) 液と ii) 液を 3 : 97 の割合に混合して本緩衝液をつくる。

(4) 0.05% CDM 溶液 : 0.1% CDM 溶液と (3) のホウ酸-ホウ砂緩衝液を等量ずつ混合する。この溶液は調製後 1 週間は用いることができる。

(5) M/100 EDTA 溶液 : $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (クレワット-R) 0.37 g を水に溶かして 100 ml とする。

(6) 0.1% シアン化カリウム溶液 : 特級シアン化カリウム 0.1 g を水に溶かして 100 ml とする。

3.2 装 置

(1) 吸光度の測定には島津分光光度計 QR 50 型を

用い, また吸収セルは液層 10mm のものを使用した。

(2) pH の測定には東亜電波 HM-5 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

4 条件の検討および考察

4.1 CDM およびその ウラニルキレート化合物の吸収曲線

CDM 水溶液の吸収曲線を Fig. 1 に示した。吸収の極大は 254~256 m μ および 348~352 m μ にある。CDM とウラニルとのキレート化合物の吸収曲線を Fig. 2 の A 曲線に示した。これはウラン標準液 10ml (UO₂²⁺ 125 γ 含有) に, 0.1% CDM 溶液 5ml, ホウ酸-ホウ砂緩衝液 5ml を加え, さらに水で 25ml とし, ウラン標準液のみを加えない対照液を用いて吸収スペクトルを測定した。キレート化合物の吸収の極大は 398~402 m μ にある。なお B 曲線は対照液の吸収スペクトルである。

Fig. 1 Absorption spectrum of potassium salt of *p*-carboxydibenzoylmethane

Concentration: $2 \times 10^{-5} M$ pH: 7.12
Compared with water

Fig. 2 Absorption spectra of uranyl chelate of *p*-carboxydibenzoylmethane and the blank

A: Uranyl chelate of *p*-carboxydibenzoylmethane.
UO₂²⁺: 5 γ /ml, pH: 7.55, compared with blank
B: Blank, compared with water

4.2 pH の影響

ウラニル (UO₂²⁺) の濃度が 5.0 γ /ml (U として 4.41 γ /ml) となるように標準液をとった。すなわち 125 γ UO₂²⁺ を含有する標準溶液 10ml に 0.1% CDM 溶液 5ml を加え, これに緩衝液を加え, さらに水を加えて 25.0ml とし吸光度を 400 および 410 m μ にて測定した。なお緩衝液は M/5 ホウ酸+M/20 塩化ナトリウム-M/20 ホウ砂および M/5 ホウ酸+M/5 塩化カリウム-M/5 水酸化ナトリウムを用いて, pH 7.3 から 9.2 まで変化させた。pH 7 以下では CDM 試薬が沈殿を生ずるので測定はできない。この結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Effect of pH

I, II: Uranyl chelate of *p*-carboxydibenzoylmethane.
UO₂²⁺: 5 γ /ml, wave length: 400m μ , compared with blank
III, IV: Blank, compared with water

I 曲線は 400 m μ , II 曲線は 410 m μ における吸収である。この両曲線より, pH 7.3 から 7.8 までは最高かつ一定値を示すが, それよりアルカリ性では吸光度は減少することがわかる。また III および IV 曲線は対照液のそれぞれ 400 および 410 m μ の吸収であって, pH 7.3 から 7.5 付近では吸収が小さく, それよりアルカリ性側では吸収が大きくなる。

したがってキレート化合物の吸収が最高かつ一定で, しかも対照液の吸収の少ない pH 7.5 で測定することにした。このために M/5 ホウ酸と M/20 塩化ナトリウムの混液: M/20 ホウ砂溶液=97:3 の緩衝液を 5ml 用いることにした。

4.3 試薬の安定性

0.1% CDM 水溶液は加水分解のため pH は 9.4 のアルカリ性となり, 不安定となってアセトフェノン臭を発生して徐々に分解する。この試薬の分解の経過を吸光度で測定し, Fig. 4 の A 曲線で示した。

Fig. 4 Ageing of the reagent

A, C: Reagent blank, wave length: 400 mμ
 B, D: Reagent+UO₂²⁺ 10 γ/ml, wave length: 400 mμ

このA曲線より 24 時間後には約半分に分解することがわかった。この試薬を用いてウランを定量した場合の 400 mμ における吸光度をしらべ、その結果をB曲線に示した。調製後 24 時間は使用することができるが、それ後は使用することはできない。

しかし、CDM 試薬をホウ酸-ホウ砂の緩衝液に溶かして pH を 7.5 にしておくと、かなり試薬は安定となる。これを Fig. 4 の C 曲線に示した。分解の様子は A 曲線にくらべ非常に遅い。この試薬を用いてウランの定量をおこないその結果を Fig. 4 の D 曲線に示した。これによると試薬溶液を調製後、1 週間を経たものを用いても、吸光度になんら影響をおよぼさないことがわかった。したがって CDM 試薬は、0.1% CDM 水溶液（新製）とホウ酸-ホウ砂緩衝液（3.1 参照）とを等量混合し、0.05% CDM 溶液として用いることにした。なお試薬の分解の検討は気温 20~30°C でおこなったものである。

4.4 試薬量の検討

ウラン標準液 10 ml (250 γ UO₂²⁺ 含有) を用い、0.05% CDM 溶液を Table I に示すように加え、これに水を加えて全量を 25.0 ml とし、吸光度を 400 mμ で測定した。

これによると試薬量 5.0 ml より一定となるので、0.05% CDM 10.0 ml を用いることとした。

Table I Effect of concentration of the reagent

Reagent(ml)	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0	10.0	15.0
Absorbancy	0.138	0.368	0.632	0.795	0.830	0.835	0.830	0.835
pH	7.32	7.38	7.40	7.40	7.48	7.50	7.50	7.48

4.5 ウランのキレート溶液の経時変化

4.2~4.4 のような条件のもとに生成させたキレート化合物の安定性を検討した。この結果、試薬を加えてから吸光度はただちに最高になり、以後少なくとも 24 時間は安定であることがみとめられた。

4.6 検量線

以上の検討の結果、つぎのような方法で検量線をつくった。

すなわち、ウラン標準液 10 ml に 0.05% CDM 溶液 10.0 ml を加え、さらに水を加えて 25.0 ml とし、400 および 410 mμ にて吸光度を測定した。Fig. 5 に示したような結果を得た。ウラン 11 γ/ml (ウラニルとしては 12.5 γ/ml) 程度まで両波長とも原点を通る直線によくのり、ベールの法則にしたがう。

各ウラン濃度における標準偏差を%で表わすと Table II のようになる。

Fig. 5 Calibration curves

Table II Standard deviation (%)

Wave length (mμ)	UO ₂ ²⁺ concn. (γ)							
	15	12.5	10	7.5	5	2.5	2	1
400	0.7	1.6	0.8	1.1	1.1	3.0	2.4	3.5
410	0.7	1.1	0.5	0.4	1.2	2.1	1.5	2.6

Table II より 400 mμ における偏差は 410 mμ におけるそれよりも一般的に大きい。これは Fig. 2 よりわかるように、400 mμ における対照液の吸収はかなり大きい、410 mμ においては相当吸収が小さくなっているために、410 mμ の方が誤差が少ないと考えられる。したがって高い感度が要求される場合には 400 mμ における測定、正確性が要求される場合には 410 mμ の測定

が適当であろう。

なお, 吸収極大波長 $400\text{ m}\mu$ における分子吸光係数は $23,000$ でかなり高感度であり, ジベンゾイルメタン $16,400$, ケルセチンスルホン酸 $17,600$ よりも鋭敏である。なお著者の報告した 2-フロイルベンゾイルメタン $23,300$ とほぼ等しい感度である。

4.7 本キレート化合物の組成と構造

ウラニルと CDM とのキレート化合物の pH $7.3\sim 7.8$ における組成を Job の連続変化法によって検討した。測定波長は $400\text{ m}\mu$ および $410\text{ m}\mu$ である。この結果を Fig. 6 に示した。

UO_2^{2+} と CDM との比が $1:2$ において最大の吸収を示すので, この条件で生成するキレート化合物の組成は $\text{UO}_2:\text{CDM}=1:2$ である。なおその構造は次式のように推定される⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

Fig. 6 Continuous variation method
Total concentration: $1.25 \times 10^{-3} M$

5 定 量 法

ほぼ中性の検液 ($1\sim 11\text{ }\mu\text{g/ml}$ ウラン) を 10 ml とり, これに 0.05% CDM 溶液 10 ml を加え, 水で 25.0 ml とする。よく混和したのち, 試薬溶液 10 ml を水で全量 25.0 ml とした溶液を対照として, $400\text{ m}\mu$ あるいは $410\text{ m}\mu$ で吸光度を測定する。さきの検量線 (Fig. 5) によりウランを定量する。

6 障害イオンの検討

6.1 陰イオンについて

硝酸, 亜硝酸, 硫酸, 亜硫酸, チオ硫酸, リン酸, 塩素, シュウ素, ヨウ素, フッ素, 酢酸の各イオンにつき, そのカリウムまたはナトリウム塩を用いて検討した。測定最終濃度 $5\text{ }\mu\text{g/ml}$ の UO_2^{2+} に対し, すべて $100\text{ }\mu\text{g/ml}$ の濃度になるように陰イオンを加え, 前記 5 の定量法にしたがって吸光度を 400 および $410\text{ m}\mu$ にて測定した。この結果, リン酸イオンをのぞく他の陰イオンは障害しなかった。

6.2 陽イオンについて

CDM 試薬は β -ジケトン的一种であり, ウラニル以外の多くの金属とも安定なキレート化合物を生成する性質をもっているため, ウランの定量の際にはとくに金属イオンの障害が問題となる。

ナトリウム, カリウム, アンモニウム, バリウムおよびストロンチウムは $100\text{ }\mu\text{g/ml}$ では障害しない。水銀 (II), カルシウム, 鉛は $5\text{ }\mu\text{g/ml}$ では障害しない。他のニッケル, コバルト, マンガン, マグネシウム, 銅, 亜鉛, トリウム, 鉄 (II), 鉄 (III), アルミニウムおよび銀は $1\text{ }\mu\text{g/ml}$ でも障害する。

したがってウランの定量の際には, あらかじめこれらの金属イオンをのぞくか, ウランのみを分離する必要がある。分離の方法としてはシリカゲルを用いるカラム法⁽⁹⁾, イオン交換樹脂による方法⁽¹⁶⁾ あるいはトリブチルホスフェートを用いる溶媒抽出法⁽¹⁷⁾ などがあるが, いずれも操作がやや複雑であるので, シアン化カリウムと EDTA を用いる隠蔽作用による障害除去を試みた。なお隠蔽剤を加えておこなうことは, 試薬の水溶性の特性を生かすために有効である。この結果を Table III に示した。

6.2.1 シアン化カリウムによる隠蔽 0.1% シアン化カリウム 1 ml を加えて隠蔽をおこなった場合, ニッケルおよび銀イオンは $5\text{ }\mu\text{g/ml}$ においてその障害を完全にのぞくことができる。コバルト, 銅, 亜鉛, カドミウムは $1\text{ }\mu\text{g/ml}$ において障害をのぞくことができるが, 鉄 (II), 鉄 (III), アルミニウム, マンガンは $1\text{ }\mu\text{g/ml}$ では障害を少なくはするが完全にのぞくことはできない。なお, トリウムもシアン化カリウムによって $5\text{ }\mu\text{g/ml}$ においてもかなり障害をのぞくことができる。

6.2.2 EDTA による隠蔽 シアン化カリウムによって障害を完全にのぞくことのできない鉄やアルミニウムなどをシアン化カリウムと EDTA とを共存させて障

害の除去を検討した。ここに用いた EDTA は $M/100$ の溶液 1 ml である。この場合、ウランの吸光度がわずかに減少する欠点はあるが、ウラン $11\text{ } \mu\text{g/ml}$ まで直線関係にあり、ベールの法則にしたがうので定量は可能である。この検量線を Fig. 7 に示した。

Fig. 7 Calibration curves

この結果、シアン化カリウムのみで隠蔽されなかった鉄(II)、鉄(III)は $1\text{ } \mu\text{g/ml}$ 、アルミニウム、マンガンは $5\text{ } \mu\text{g/ml}$ において完全にその障害をのぞくことができた。

7 障害イオン共存中の定量

鉄やアルミニウムなどのような障害イオンがウランと共存する場合には、先にのべたように $1\text{ } \mu\text{g/ml}$ 程度の共存においてはシアン化カリウムおよび EDTA を加えることによって完全に障害を除去することができる。

試料溶液 10 ml をとり、 0.1% シアン化カリウム溶液 1 ml および $M/100$ EDTA 溶液 1 ml を加えてから 0.05% CDM 溶液 10 ml を加え、さらに水を加えて 25.0 ml とする。この場合、呈色の速度は常温ではかなり小さくなるので、 50°C の水浴中で 10 分間加温する必要がある。放冷後、 400 あるいは $410\text{ m}\mu$ で吸光度を測定し、Fig. 7 の検量線を用いてウランを定量する。なお

Table III Masking of metals

Metal ion added (γ /ml)	0.1% KCN (ml)	M/100 EDTA (ml)	UO ₂ ²⁺ taken (γ /ml)	UO ₂ ²⁺ found (γ /ml)	Error (%)	Metal ion added (γ /ml)	0.1% KCN (ml)	M/100 EDTA (ml)	UO ₂ ²⁺ taken (γ /ml)	UO ₂ ²⁺ found (γ /ml)	Error (%)		
Ni	5.00	0	0	5.00	10.76	+115.2	Fe(II)	1.00	0	0	5.00	8.44	+68.8
	"	1	0	"	4.88	-2.4		"	1	0	"	5.56	+11.2
	"	1	1	"	4.92	-1.6		"	1	1	"	5.00	0
	1.00	0	0	"	6.40	+28.0	Fe(III)	5.00	0	0	"	t.	—
	"	1	0	"	5.00	0		"	1	1	"	6.24	+24.8
	"	1	1	"	5.00	0		1.00	0	0	"	5.44	+8.8
Ag	5.00	0	0	"	t.	—		"	1	0	"	5.36	+7.2
	"	1	0	"	5.08	+1.6		"	1	1	"	5.00	0
	"	1	1	"	5.00	0	Al	5.00	0	0	"	t.	—
	1.00	0	0	"	4.84	-3.2		"	1	1	"	5.00	0
	"	1	0	"	5.00	0		1.00	0	0	"	7.92	+58.4
	10.00	1	1	"	4.96	-0.8		"	1	0	"	8.92	+78.4
Co	5.00	0	0	"	11.12	+122.4		10.00	1	1	"	5.60	+12.0
	"	1	0	"	3.24	-35.2	Mn	5.00	0	0	"	6.72	+34.4
	"	1	1	"	3.20	-36.0		"	1	1	"	5.00	0
	1.00	0	0	"	6.24	+24.8		1.00	0	0	"	5.56	+11.2
	"	1	0	"	5.04	+0.8		"	1	0	"	5.80	+16.0
	"	1	1	"	5.00	0		10.00	1	1	"	4.88	-2.4
Cu	5.00	0	0	"	9.80	+96.0	Th	5.00	0	0	"	5.92	+18.4
	"	1	0	"	4.72	-5.6		"	1	0	"	5.16	+3.2
	"	1	1	"	4.44	-11.2		"	1	1	"	6.92	+38.4
	1.00	0	0	"	5.92	+18.4		1.00	0	0	"	5.32	+6.4
	"	1	0	"	5.04	+0.8		"	1	0	"	5.12	+2.4
	"	1	1	"	5.00	0		"	1	1	"	5.60	+12.0
Cd	5.00	0	0	"	5.40	+8.0	Hg(II)	5.00	0	0	"	5.00	0
	"	1	1	"	5.00	0	Pb	5.00	0	0	"	5.12	+2.4
	1.00	0	0	"	5.40	+8.0		"	1	1	"	5.00	0
	"	1	0	"	5.04	+0.8	Mg	5.00	0	0	"	5.92	+18.4
Zn	5.00	0	0	"	6.20	+24.0		"	1	0	"	5.12	+2.4
	"	1	0	"	5.84	+16.8		"	1	1	"	5.00	0
	"	1	1	"	5.00	0		1.00	0	0	"	5.20	+4.0
	1.00	0	0	"	5.32	+6.4	Ca	100.00	0	0	"	6.04	+20.8
	"	1	0	"	5.12	+2.4		5.00	0	0	"	5.00	0
	10.00	1	1	"	5.00	0	Sr	100.00	0	0	"	5.12	+2.4
Fe(II)	5.00	0	0	"	11.28	+125.6		5.00	0	0	"	5.00	0
	"	1	1	"	5.44	+8.8	Ba	100.00	0	0	"	5.00	0

t. : turbidity

シアン化カリウムのみで障害をのぞくことができるようなニッケルやコバルトの共存の場合には EDTA を加える必要はなく, 0.1% シアン化カリウム 1 ml を加え, 25 ml となし, 50°C で 10 分間加温後, Fig. 5 の検量線を用いてウランを定量する。

8 む す び

p-カルボキシジベンゾイルメタンのカリウム塩はウランとキレート化合物を生じ, 強い吸収を示し, 比色定量としてかなり鋭敏な方法であることを見出した。さらに水溶性のため操作が容易である利点をも有する。多くの金属により障害されるが, シアン化カリウムと EDTA を用いることによって, 1 γ /ml 程度の濃度であるならば, 完全にその障害をのぞくことができる。

終りに終始御指導を頂いた恩師東京大学薬学部石館守三教授および本学坂口武一教授に厚く謝意を表する。また実験に協力した今成登志男君に感謝の意を表する。

(昭和 34 年 4 月, 第 12 回日本薬学会にて発表)

文 献

- 1) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd Ed., p. 915 (1959).
- 2) E. B. Sandell: *ibid.*, p. 916 (1959).
- 3) H. J. Seim, R. J. Morris, D. W. Frew: *Anal. Chem.*, **29**, 443 (1957).
- 4) R. J. Guest, J. B. Zimmerman: *ibid.*, **27**, 931 (1955).
- 5) J. Clinch, M. J. Guy: *Analyst*, **82**, 800 (1957).
- 6) F. D. Snell, C. T. Snell: "Colorimetric Method of Analysis", Vol. 2, p. 492 (1948).
- 7) J. H. Yoe, *et al.*: *Anal. Chem.*, **25**, 1200 (1953).
- 8) 重松恒信, 田伏正之: 本誌, **8**, 253 (1959).
- 9) 原 正: 日化, **78**, 333, 337 (1957).
- 10) 山根靖弘: 薬誌, **77**, 400 (1957).
- 11) 菅野卓治: 本誌, **8**, 633 (1959).
- 12) E. Davidis: *J. prak. Chem.*, [2] **54**, 78.
- 13) I. Smedley: *J. Chem. Soc.*, **97**, 1491 (1910).

- 14) 石館守三, 山根靖弘: 薬誌, **77**, 386 (1957).
- 15) 山根靖弘: 同上, **77**, 391 (1957).
- 16) S. Fisher, R. Kunin: *Anal. Chem.*, **29**, 400 (1957).
- 17) B. E. Paige, M. C. Elliott, J. E. Rein: *ibid.*, **29**, 1029 (1957).

☆

Spectrophotometric determination of uranium with potassium salt of *p*-carboxydibenzoylmethane. Yasuhiro YAMANE and Tomoko YOSHIDA (Pharmaceutical Faculty, University of Chiba)

The potassium salt of *p*-carboxydibenzoylmethane is soluble in water, and forms a yellow colored water-soluble chelate compound with uranyl ion. Moreover, the reaction is very sensitive. Therefore, the fundamental conditions for the determination of uranium by this new reagent have been investigated. The yellow chelate compound is stable and has a maximum absorbance at 398~402 m μ . The optimum pH is 7.3 to 7.8, and a mole ratio of the reagent to UO₂²⁺ is 2 to 1. The color reaction conforms to Beer's law up to 11 γ per ml of uranium, and the molecular extinction coefficient is about 23,000 at 400 m μ . Although many elements interfere, the interferences are eliminated in the presence of masking agents such as EDTA and KCN. Therefore, trace amounts of uranium may be determined in the presence of diverse metals of 5 γ or 1 γ per ml without prior separation.

The recommended procedure is as follows: Pipet 10 ml of a neutralized solution containing 1 to 11 γ per ml of uranium into a 25 ml volumetric flask, add 1 ml of 0.1% KCN, 1 ml of M/100 EDTA and 10 ml of 0.05% reagent solution prepared by dissolving the reagent in borax-boric acid buffer solution (pH=7.5), dilute to the mark with distilled water, mix well, and then heat in a water bath at 50°C for 10 minutes. Measure the absorbance at 400 or 410 m μ using the reagent blank. Find concentration of uranium by means of a calibration curve prepared by using known amounts of uranium.

(Received May 12, 1960)

☆

☆

☆