水銀(II)-チオテノイルトリフルオルアセトン錯体を用いた
チオシアン酸イオンの吸光光度定量法

出口正一, 火神正雄,^{1a)} 屋敷幹雄^{1b)}

広島大学工学部,^{1a)} 広島大学医学部^{1b)}

Spectrophotometric Determination of Thiocyanate Ion
using Mercury (II)-Thiothenoyltrifluoroacetone Complex

MASAKAZU DEGUCHI, MASAO HIGAMI,^{1a)} and MIKIO YASHIKI^{1b)}

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,

Hiroshima University^{1a)} and Department of Legal

Medicine, Faculty of Medicine, Hiroshima University^{1b)}

(Received February 17, 1972)

It was found that color intensity of the complex between mercury (II) and thiothenoyltrifluoroacetone (STTA) is suppressed in the presence of thiocyanate ion. This suppression was applied to the determination of a small amount of thiocyanate ion in the solution acidified by sulfuric acid. The proposed method covers a concentration range of 5–60 μg of thiocyanate ion in 10 ml solution. The coefficient of variation was 2.1, 2.0, and 1.1% for 10, 30, and 50 μg of thiocyanate ion, respectively.

The analytical procedure proposed is as follows. Eight milliliters of a sample solution containing 5–60 μg thiocyanate ion and 2 ml of 10 N sulfuric acid are placed in a test tube with a ground-glass stopper, 10 ml of mercury (II)-STTA complex solution containing 40 μg mercury (II) in carbon tetrachloride (10 ml) is added, and the mixture is shaken vigorously for 2 min. The organic layer is separated, washed successively, with 10 ml each of water and pH 11.5 washing solution, and dried over anhydrous sodium sulfate. The absorbance of mercury (II)-STTA complex in the organic layer is measured at 360 nm against carbon tetrachloride. Examination of the effect of co-existing anions showed that sulfide, iodide, and iodate interfered even in one-tenth the amount of thiocyanate ion. The proposed method was applied to the determination of thiocyanate ion in human saliva.

緒 言

チオテノイルトリフルオルアセトン (STTA と略記)²⁾
は, いろいろの金属と錯体を生成することから銅,^{3,4)} 水

銀,^{5,6)} パラジウム,⁷⁾ コバルト⁸⁾ などの吸光光度定量試
薬として用いられているほか, 水銀(II)-STTA 錯体に
変えたのち, シアン⁹⁾ およびイオウイオン¹⁰⁾の定量にも

- 1) Location : a) Senda-machi, Hiroshima-shi (広島市千田町); b) Kasumi-machi, Hiroshima-shi (広島市霞町).
- 2) E. W. Berg, K. P. Reed, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 372 (1966).
- 3) V. M. Shinde, S. M. Khopkar, *Anal. Chem.*, **41**, 342 (1969).
- 4) 出口正一, 屋敷幹雄, 分化, **20**, 317 (1971).
- 5) 橋谷 博, 勝山和夫, 分化, **19**, 355 (1970).
- 6) 斎 加実彦, 小室秀夫, 分化, **19**, 1214 (1970).
- 7) A. V. Rangnekar, S. M. Khopkar, *Chem. Ind. (London)*, **1969**, 293.
- 8) 本浄高治, 木羽敏泰, 日本化学会第23年会講演予稿集, II, 1970, p. 843.
- 9) 屋敷幹雄, 出口正一, 分化, **20**, 1192 (1971).
- 10) 出口正一, 火神正雄, 屋敷幹雄, 衛生化学, **18**, 61 (1972).

利用されている。著者らはチオシアン酸イオンがシアンおよびイオウイオンと同じように、水銀(II)-STTA 錯体の呈色を妨害することに着目し、この現象を利用したチオシアン酸イオンの吸光度定量法を検討した結果、実用性があると思われる方法を見いだした。

実験の部

定量試験法 試薬——1. チオシアン酸イオン標準溶液：特級チオシアン酸アンモニウム約 1.2 g をはかりとり、水に溶かして 250 ml とし、Volhard¹¹⁾ 法でその濃度を定めたのち、水で希釈して適当濃度の溶液とした。

2. 水銀(II)溶液：特級硝酸第二水銀を 2 N 硫酸に溶かし、キレート滴定法¹²⁾でその濃度を定めたのち、さらに 2 N 硫酸で希釈して水銀(II) 40 ppm の溶液とした。

3. STTA-四塩化炭素溶液：同仁薬化学研究所製 STTA 3 mg を特級四塩化炭素に溶かして 100 ml とした。

4. pH 11.5 の洗浄液：0.1 M ホウ砂溶液および 6 N 水酸化ナトリウム溶液を混ぜて調製した。

5. 10 N および 20 N 硫酸：特級硫酸を水で希釈して調製した。

6. その他の試薬：市販特級品を用いて調製した。

装置——1. 分光光度計：島津光電分光光度計 QV-50 型、吸収セルは光路長 10 mm ガラス製を用いた。

2. pH メーター：日立一堀場ガラス電極 pH メーター M-3 型を用いた。

水銀(II)-STTA 錯体溶液の調製——それぞれ一定量の水銀(II) 溶液と STTA-四塩化炭素溶液を採取し、前報¹⁰⁾に準じて操作を行ない、水銀(II)-STTA 錯体を生成させる。この錯体を含む有機相を水銀(II)-STTA 錯体溶液（水銀濃度 4 ppm）とする。

定量操作——25 ml 共せん付試験管に 5—60 μ g のチオシアン酸イオンを含む溶液 8 ml と 10 N 硫酸 2 ml を加え、つづいて水銀(II)-STTA 錯体溶液 10 ml を加え 2 分間激しく振り混ぜる。静置したのち水相を捨て、有機相を水 10 ml で 1 回洗浄し、さらに pH 11.5 の洗浄液 10 ml で 1 回洗浄したのち無水硫酸ナトリウムで脱水を行ない、四塩化炭素を対照液として 360 nm で吸光度を測定する。同時に測定したチオシアン酸イオン無添加の水銀(II)-STTA 錯体溶液（試薬ブランク）の吸光度との差 ΔA_{360} を求め、検量線からチオシアン酸イオン量を算出する。

定量条件の検討 吸収曲線——チオシアン酸イオン

50 μ g をとり、定量操作を適用して得られた有機相および試薬ブランクの吸光度を四塩化炭素を対照液として測定し、作成した吸収曲線を Fig. 1 に示す。すなわち、チオシアン酸イオンの添加により有機相の吸光度は測定波長全域にわたり減少し、特に試薬ブランクの極大吸収波長付近では減少が著しい。従って以後の吸光度測定は 360 nm で行ない、両者の吸光度差 ΔA_{360} を求めてチオシアン酸イオンに対する吸光度値とすることに定めた。

Fig. 1. Absorption Spectra

1: Hg(II)-STTA complex (Hg 40 μ g) in 10 ml CCl_4
2: Hg(II)-STTA complex (Hg 40 μ g) + SCN^- 50 μ g
reference: CCl_4

硫酸濃度の影響——20 μ g および 40 μ g のチオシアン酸イオンを含む溶液に 10 N または 20 N 硫酸を添加し、最終溶液における硫酸濃度を 0.5—10 N と変化させ定量操作を行なった場合の吸光度差 ΔA_{360} に与える影響を調べた結果を Fig. 2 に示す。すなわち、最終溶液の硫酸濃度が増加するに伴ない、吸光度差 ΔA_{360} も増加してゆくが、一定値を示す酸性度の範囲は認められなかった。水相の最終溶液量は 10 ml であるから、そのなかでとり

Fig. 2. Effect of Concentration of H_2SO_4 in Final Aqueous Solution

1: SCN^- 40 μ g
2: SCN^- 20 μ g

11) 高木誠司, “定量分析の実験と計算,” 第2巻, 共立出版, 東京, 1960, p. 238.

12) 上野景平, “キレート滴定法,” 南江堂, 東京, 1960, p. 270.

得る試料溶液量をできるだけ多くすること、硫酸濃度調節の容易さおよび定量範囲の広さなどの点に留意し、ここでは最終溶液の硫酸濃度は2Nとすることに定めた。

振り混ぜ時間の影響——50 μg のチオシアン酸イオンを含む溶液をとり、定量操作を行なう際の振り混ぜ時間を0.5—3分と変化させ、吸光度差 ΔA_{360} に与える影響を調べた結果、0.5分以上では一定値が得られる。よって振り混ぜ時間は2分とすることに定めた。

容積比の影響——有機相の容積は10 mlと固定し、水相の容積を10—50 mlと変化させた場合の吸光度差 ΔA_{360} に与える影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。吸光度差 ΔA_{360} は、水相容積量の増加に伴ない減少することがわかったのでその量は10 mlとすることに定めた。

Fig. 3. Effect of Amount of Aqueous Layer
SCN⁻: 50 μg
organic layer: 10 ml

検量線——チオシアン酸イオンの5—60 μg を段階的にとり、定量操作を適用して作成した検量線を Fig. 4 に示す。この検量線は、わずかにわん曲しベールの法則には従わないが、5—60 μg のチオシアン酸イオンの定量にあたっては実用上差しつかえなく利用できると思われる。測定値の再現性 ($n=4$) について調べたところ、10, 30 および 50 μg のチオシアン酸イオンがそれぞれ2.1, 2.0 および 1.1% の変動係数で測定可能であった。チオシアン酸イオン50 μg について求めた吸光度差 ΔA_{360} の0.001あたりの感度は0.035 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

共存陰イオンの影響 13種類の陰イオンにつき、チオシアン酸イオンの定量時におよぼす影響を調べた結果を Table I に示す。50 μg のチオシアン酸イオンに対し、フッ素、塩素酸、リン酸、亜硫酸、硝酸などのイオンは、それらが単独で20倍量共存しても妨害を与えず、塩素イオンは同量が共存しても妨害を与えなかった。ブロム、亜硝酸、シアンなどの各イオンは1/10量の共存では妨害を与えないが、ヨウ素酸、チオ硫酸、イオウなどの各イオンは1/10量の共存においても妨害を与えた。

Fig. 4. Calibration Curve

TABLE I. Effect of Co-existing Anions

Ion	Amount added (μg)	Compound	ΔA_{360}
None			0.142
F ⁻	1000	NaF	0.137
ClO ₃ ⁻	1000	KClO ₃	0.142
PO ₄ ³⁻	1000	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	0.140
SO ₃ ²⁻	1000	NaHSO ₃	0.141
Cl ⁻	250	KCl	0.154
Cl ⁻	50	KCl	0.146
Br ⁻	50	KBr	0.190
Br ⁻	5	KBr	0.148
I ⁻	5	KI	0.111
IO ₃ ⁻	5	KIO ₃	0.128
NO ₃ ⁻	1000	KNO ₃	0.139
NO ₂ ⁻	50	NaNO ₂	0.158
NO ₂ ⁻	5	NaNO ₂	0.140
S ₂ O ₃ ²⁻	5	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0.192
CN ⁻	52	KCN	0.173
CN ⁻	5.2	KCN	0.142
S ²⁻	5	Na ₂ S·9H ₂ O	0.555

SCN⁻: 50 μg

応用分析例——喫煙者、非喫煙者の識別法として利用されている化学的な試験法である唾液中のチオシアン酸イオンの定量法としての応用を試みた。

分析操作——口の中を水でよくうがいしたのち、唾液1 mlを採取し、水で10倍に希釈する。その2—4 ml (唾液として0.2—0.4 ml相当量) を25 ml 共せん付試験管にとり、水を加え液量を8 mlとする。つぎに10N硫酸2 mlを加え混和したのち、水銀(II)-STTA錯体溶液10 mlを加え2分間振り混ぜる。静置後、有機相を遠沈

TABLE II. Analysis of Thiocyanate Ion in Human Saliva Samples

Saliva samples No.	No. of cigarettes smoked per day	SCN- found ($\mu\text{g/ml}$)	
		Proposed method	Ferric thiocyanate method
Nonsmokers			
1	0	63	66
2	0	36	28
3	0	25	15
Smokers			
1	3— 5	70	51
2	3— 5	51	47
3	3— 5	41	48
4	15—20	113	96
5	15—20	114	103
6	15—20	139	120

管に移し、2500 rpm で 5 分間遠心分離して水相と完全に分離した後、有機相をあつめ水 10 ml で 1 回洗浄し、つづいて pH 11.5 の洗浄液 10 ml で 1 回洗浄したのち無水硫酸ナトリウムで脱水を行ない、四塩化炭素を対照液として 360 nm で吸光度を測定し、同様の操作を行な

つて得られた試薬ブランクとの吸光度差 ΔA_{360} を求め、検量線からチオシアン酸イオン量を算出する。

測定例——被検者として成人男子の非喫煙者 3 名と喫煙者 6 名とを選び、これら各人より、午前 10—11 時において採取した唾液につき、本法およびチオシアン酸鉄塩法¹³⁾を適用して、チオシアン酸イオン量を測定した結果を Table II に示す。本法による測定値は 2 例を除き、他はいずれもチオシアン酸鉄塩法よりやや高値を示した。この理由については適用例が少ないため詳細は不明であるが、唾液中の塩素イオンによる影響ではないかと推測される。

結 語

みいだした方法では 5—60 μg のチオシアン酸イオンを定量することができる。しかし、本法は操作もやや複雑であり、選択性もあまり良好でないため、チオシアン酸イオンの定量法としては、すぐれたものとはいえないが、共存イオンのすくない試料に対しては実用的にも利用できると思われる。また、非喫煙者および喫煙者の識別法として利用されている唾液中のチオシアン酸イオンの定量法として適用できるものと思われる。

13) P. M. Densen, B. Davidow, H. E. Bass, E. W. Jones, *Arch. Environ. Health*, **14**, 865 (1967).