〈論 文〉

クルクミン改良法による水中の微量ホウ素の定量

Analysis of trace amounts of boron in waters using an improved curcumin method

北村 秀樹* 杉前 昭好* 中本 雅雄*
Hideki KITAMURA Akiyoshi SUGIMAE Masao NAKAMOTO

Abstract

An improved curcumin method has been developed using a 20% (v/v) 2-ethyl-1,3-hexanediol, a boron complexing agent, in diisobutyl ketone as an extracting solvent. Boron in the upper, organic solvent is converted to rosocyanin complex by the addition of glacial acetic acid-curcumin solution (0.375%) and concentrated sulfuric acid in this order. The concentrate is diluted with 95% ethanol and spectrophotometrically read at 550 nm *vs.* ethanol. Beer's law is obeyed over the concentration range of 0.02(cell: 5cm) - 10(cell: 1cm) mg B/l, and relative standard deviations for blank and 1 mg B/l solutions are *ca.* 2 and 0.9%, respectively. The improved curcumin method eliminates inconvenient time limits and the interferences of hardening agents, iron(III), fluoride and nitrate. This method with or without alkali fusion as a pretreatment was applied to the determination of boron in industrial waste water, disposal plant sewage, river water and sea water. The results obtained by this method were in good agreement with those obtained by a modified curcumin method and ICP-atomic emission spectrophotometry. When boron in a sample solution such as industrial waste water exists in the chemical form of fluoroborate, etc., the pretreatment of alkali fusion followed by this method must be carried out.

Key words: boron, 2-ethyl-1, 3-hexanediol, diisobutyl ketone, curcumin, water sample

1. 緒 言

ホウ素は河川水に世界の平均で $13\mu\text{g}/\text{l}^{1)}$ 、海水に $4\sim 5\text{ mg}/\text{l}$ 程度²⁾含まれている。しかしながら、近年工場排水¹⁾およびコールフライアッシュからの溶出³⁾によるホウ素の汚染がみられ、農業の灌漑用水などにホウ素が増加し、問題となっている。そこで、ルーチン分析に適した簡易で高感度なホウ素の分析法の開発が要望されている。水中のホウ素の定量法としては、蛍光法⁴⁾、原子吸光法^{5,6)}、ICP 発光分析法⁷⁻⁹⁾および比色法¹⁰⁻²⁶⁾がある。比色法に比べて前二者は感度が悪いが、ICP 発光分析法は高感度で妨害も少なく、著者らも排水および環境水に適用し、良好な結果を得ているが⁹⁾、機器が高価なため一般的でない。一方、比色法としては従来からメチレンブルー法¹⁰⁾が行われ、公定法¹¹⁾として採用されているが、操作が煩雑でブランクの吸光度が高く、またバラツキが大きいという欠点がある。さらに、最近比色法としてホウ素錯アニオンと大きな

発色団をもつカチオンとのイオン対抽出を利用する方法¹²⁾や α -ジオールや α -ヒドロキシ酸を錯化剤として用いる抽出吸光度法¹³⁾が行われているが、試薬が入手困難など問題がある。

他方、以前からよく使用されているクルクミンを用いる比色法がある。この方法は次の2つのグループに大別される。第1は、従来から行われているルブロクルクミン錯体を作る方法^{10,14)}、第2はロゾシアニン錯体(ホウ素:クルクミン=1:2)を作る方法¹⁵⁻²³⁾(以後、クルクミン変法という)がある。前者は後者に比べて約半分の分子吸光係数であり、蒸発乾固などで時間がかかり、妨害が多いという欠点がある¹⁹⁾。Hays および Metcalfe¹⁸⁾が発展させたクルクミン変法は強い硫酸酸性下で水をほとんど含まない溶液中でホウ素とクルクミンとを反応させる方法であり、その反応は次のとおりである^{20,21)}。クルクミンを H_3A とすると

* 大阪府公害監視センター 〒537 大阪市東成区中道1-3-62, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefectural Government, 62-3-1, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka 537 Japan

(2)の反応はクルクミンをプロトン化することにより進行し、(2)式より水分を多く含むとロゾシアニオン錯体が生成しにくい。また未反応のプロトン化したクルクミン (H_4A^+) (555nm に吸収極大) はロゾシアニオン錯体 (550nm に吸収極大) の吸光度を測定する際妨害となるので、妨害しない形 (H_3A) (420~430nm に吸収極大) に脱プロトン化される²⁰⁾。Goldman ら¹⁶⁾および Mair ら¹⁷⁾は 2-エチル-1,3-ヘキサジオール (以下 EHD と略記) —クロロホルム溶液でホウ素を抽出し、抽出液の一部にクルクミン—酢酸溶液および濃硫酸を加え、ロゾシアニオン錯体を生成させ、95%エタノールで希釈する方法を確立し、水中および動物組織中のホウ素の定量に適用した。著者らもこの方法について詳細に検討し、工場排水および海水に適用した²²⁾。しかしながら、この方法では下層のクロロホルム相を分取する際、水を取り込む恐れがあり、バラツキの原因となる。そこで、EHD—イソブチルメチルケトン (MIBK) を抽出溶媒として用いるクルクミン変法の改良法が Choi らにより開発された²³⁾。しかしながら、MIBK に水が 1.9% (25℃) 溶解²⁴⁾するため、(2)式の反応が阻害され、分子吸光係数が従来の報告値¹⁸⁾より小さい値を示している。また、彼らは 100%エタノールで希釈することにより、未反応の H_4A^+ の脱プロトン化をしているが、脱プロトン化反応が遅いため、吸光度の経時変化がみられている。そこで著者らは、クルクミン変法によりホウ素を精度よく、高感度に分析するために、蒸気圧が低く、人体に害の少ない、しかも水との相互溶解の少ないジイソブチルケトン (DIBK) を抽出溶媒として用い²⁴⁾、希釈液として 95%エタノールを用いる改良法 (以下クルクミン改良法という) について、基礎的測定条件、共存物質の影響などについて詳細に検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試薬

100mg/l ホウ素標準原液および標準溶液：オルトホウ酸 0.572g を水に溶解し 1 l とし、標準原液を調製する。この原液を適宜水で希釈して標準溶液を調製する²²⁾。

20% (v/v) EHD—DIBK 溶液：EHD 100ml を分取し、DIBK で 500ml とした。この溶液は冷暗所に保存して用いた。

0.375% (w/v) クルクミン—酢酸溶液：既報²²⁾のとおり調製した。この溶液は使用のつど作った。

濃硫酸：測定条件の検討については和光純薬製有害元素測定用を用いた。また、検量線、再現性などの検討についてはメルク社製 Suprapur[®]を用いた。

1 N 塩酸溶液：メルク社製 Suprapur[®] 30% 塩酸を水で 10 倍に希釈して調製した。

その他の試薬は市販特級品を用いた。

使用した純水はステンレス製釜で蒸留し、イオン交換した水である。

2.2 装置および器具

吸光度の測定は 1 cm または 5 cm セルを用い、日立製 200—20 型分光光度計を使用して行った。

抽出時、容器はねじ栓付 10ml ポリエチレン製試験管を用いた。

2.3 分析方法

2.3.1 前処理

有機物などの浮遊物質が多い試料およびホウ素がフッ化物となっている試料については、分析に先立ち次のアルカリ融解を行う¹¹⁾。

試料水 25ml を白金ルツボにとり、無水炭酸ナトリウム 0.1g を加え、ホットプレート上で徐々に蒸発乾固する。次に数分間アルカリ融解したのち、水約 15ml を加え、加温して固型物を溶解する。1 N 塩酸で中和し、ポリプロピレン製試験管に移して水で 25ml とする。

2.3.2 ホウ素の分析

試料水または前処理した試験溶液 1 ml ($\text{B} \leq 10\mu\text{g}$) を 10ml ポリエチレン製試験管に分取し、1 N 塩酸 2 ml を加え混合する。次に 20% (v/v) EHD—DIBK 溶液 3 ml を添加し、2 分間振とうする。静置して層分離したのち、上層の DIBK 相 0.5ml を 25ml ポリプロピレン製試験管に分取する。0.375% (w/v) クルクミン—酢酸溶液 1 ml、濃硫酸 0.3ml をそれぞれ添加し、混合することによりホウ素とクルクミンとを反応させる。15分後、95%エタノールを加え、25ml とする。約 15分放置後、550nm で 95%エタノールを対照として吸光度を測定する。

3. 結果と考察

3.1 分析条件と検討

特に断らない限り、分析条件の検討はホウ素 5 mg/l で行った。

3.1.1 抽出条件

ホウ素は EHD と弱い錯体を作り、クロロホルム⁴⁾、MIBK⁶⁾などに抽出される。本実験では DIBK への抽出について検討した。

3.1.1.a 振とう時間

EHD—クロロホルム溶液へのホウ素の抽出の場合、15秒以上で十分ホウ素が抽出された²²⁾。そこで 15秒か

ら3分の範囲で振とうしたところ、30秒以上で一定の吸光度が得られた。従って、本法では2分間振とうすることとした。

3.1.1.b 塩酸濃度

著者らはすでにEHD—クロロホルム溶液によるホウ素の抽出において、0.25~6.5Nの濃度の酸を添加することにより定量的にホウ素が抽出されることを見出した²²⁾。Choiら²³⁾はEHD—MIBK溶液を用いた場合、1Nの塩酸を添加している。そこでEHD—DIBK溶液を用いた場合に添加する塩酸濃度の影響について、0.2~5Nの範囲で検討した(Fig. 1)。試料水の場合、ブランクの吸光度を差し引いた正味の吸光度(以下Net-Absとよぶ)は0.2~1Nの間で若干増加するが、ほぼ一定であった。Mairら¹⁷⁾、Goldmanら¹⁶⁾およびChoiら²³⁾並びに既報²²⁾に従い1N塩酸2mlを添加することとした。なお、より低濃度のホウ素を定量する場合、試料水2mlを分取し、2N塩酸1ml添加することにより、検出下限を $\frac{1}{2}$ にすることが可能である。

3.1.1.c DIBK中のEHD濃度

DIBK中のEHD濃度の影響を1~20%(v/v)の範囲で検討した。(Fig. 2)。EHD濃度の増加に伴ない10%までは徐々にNet-Absが増加するが、10%以上ではほぼ一定となる。ブランクの吸光度は5~20%の間で一定であった。EHD—クロロホルム溶液を用いた場合、2~20%の範囲のEHDでホウ素が完全に抽出されており^{4,22)}、DIBKはクロロホルムに比べてホウ素が抽出されにくいことが分かる。Choiら²³⁾はEHD

Fig. 1 Effect of concentration of hydrochloric acid added on the extraction of boron. [boron]/mg l⁻¹: —●— 0, —○— 5; Absorbance: —●— vs. ethanol, —○— net (—blank absorbance).

Fig. 2 Effect of concentration of EHD in DIBK on the extraction of boron. Concentration of boron and absorbance are the same as those in Fig. 1.

—MIBK抽出の際、20%のEHDを用いており、本法においてもEHD濃度を20%とした。

3.1.2 ロゾシアニン錯体の生成条件

ロゾシアニン錯体生成反応(1および2式)は発熱反応であるが、室温に放置して反応させた。

3.1.2.a クルクミンの添加量

0.375%(w/v)クルクミン—酢酸溶液の添加量の影響について、0.5~2mlの範囲で検討した結果をFig. 3に示す。0.5~1mlの間で若干Net-Absが増加したが、1ml以上で一定値を示した。そこで、0.375%(w/v)クルクミン—酢酸溶液を1ml添加することとした^{16,17,22,23)}。また、ブランクの吸光度がクルクミンの添加量の増加に伴ない徐々に増加するので、正確に添加する必要がある。

3.1.2.b 濃硫酸の添加量

ロゾシアニン錯体生成における濃硫酸の添加量の影響を0.1~0.5mlの範囲で調べた。Fig. 4にみられるように、Net-Absは濃硫酸の添加量が0.2~0.5mlの間ではほぼ一定であった。そこで濃硫酸を0.3ml添加することとした^{16,17,22)}。また、濃硫酸の添加量の増加に伴ないブランクの吸光度が直線的に増加することから、濃硫酸を正確に添加する必要がある。

3.1.2.c 反応時間

ロゾシアニン錯体生成における反応時間(濃硫酸添加後、エタノールで希釈するまでの時間)の影響について検討を行った(Fig. 5)。1および5mg/lのホウ素溶液とも反応時間が10分までは急激に吸光度が増加し、10分以上で吸光度が最大かつ一定となった。これは10分以上の反応でロゾシアニン錯体が定量的に生成

Fig. 3 Effect of curcumin on the formation of rosocyanin complex.
Concentration of boron and absorbance are the same as those in Fig. 1.

Fig. 4 Effect of sulfuric acid on the formation of rosocyanin complex.
Concentration of boron and absorbance are the same as those in Fig. 1.

することを示している。また、ブランクの吸光度は反応時間に無関係に一定であった。そこで、濃硫酸添加後、15分間放置してホウ素とクルクミンとを反応させることとした。

3.1.3 放置時間

ロゾシアニン錯体を生成させたのち、エタノールによる希釈後の吸光度の連続的な経時変化を Fig. 6 に示す。99.5%エタノールで希釈した場合、ブランクおよび試料溶液ともそれぞれ吸光度が平行して減少して

Fig. 5 Effect of reaction time on the formation of rosocyanin complex.
[boron]/mg l⁻¹: —●— 0, —△— 1, —○— 5; Absorbance: vs. ethanol.

Fig. 6 Effect of standing time after dilution with ethanol on absorbance.
Ethanol: — 95%, --- 99.5%; Absorbance: vs. ethanol.

いる。これは希釈後、徐々にプロトン化したクルクミン (H_4A^+) が中性型 (H_3A) に解離するが、ロゾシアニンは安定に存在することを示しているものと考えられる^{22,23)}。しかしながら、95%エタノールで希釈した場合、数分以上ではほぼ一定の吸光度を示しており、脱プロトン化反応がかなり早く進行するものと思われる²²⁾。Choi ら²³⁾は100%エタノールで希釈し、パラツキをなくするため希釈後60分で吸光度を測定しているが、多数の試料を分析するときは、放置時間を一定に保つことが困難である。従って、本法では95%エタノールで希釈し、希釈後15分以降で吸光度を測定することとした^{16,17,22)}。

以上の検討の結果、2.3.2の方法によりホウ素を分析することとした。

3.2 ロゾシアニン錯体の安定性

生成したロゾシアニンは非常に安定で, Uppström¹⁹⁾は5日後で約10%, 著者ら²²⁾はクルクミン変法において24時間後で4%しか吸光度が減少しないことを見出した。本法においても吸光度が20時間後で1.3%, 約3日後で5%しか減少しておらず, ロゾシアニ錯体が安定に存在することが確かめられた。

3.3 共存物の影響

ルプロクルクミン錯体を生成させる従来のクルクミン法¹⁷⁾の場合, カルシウム, マグネシウム, 鉄などの金属塩, さらにフッ化物イオン, 硝酸イオンが妨害することが知られている¹⁰⁾。そこで, 本法に対するこれらの共存物の影響について検討した。Table 1に示したように, ホウ素3 μg を含む溶液に対して, カルシウム, マグネシウムは2000 μg まで, 鉄(III)イオンは50 μg まで, フッ化物イオンは20 μg まで影響がみられなかった。また硝酸イオンについては, ホウ素1 μg を含む溶液に対して5000 μg まで影響がみられなかった。

3.4 検量線, 再現性および検出下限

0 ~ 2 mg/l (5 cm セル)の範囲のホウ素の標準溶液について, 検量線はFig. 7に示すように原点を通る良好な直線関係が得られ, ベールの法則に従うことが分かる。この検量線の傾きから求めた本法のみかけの ϵ (分子吸光係数)は169000であり, ロゾシアニ錯体についての ϵ 値(180000)^{18,20)}, クルクミン変法についての ϵ 値(175000)²²⁾より若干(3~6%)低い, ほぼ同程度であった。MIBKを用いるクルクミン改良法²³⁾

Table 1 Effect of diverse ions on the determination of 3 mg/l boron

Diverse ions	Compounds added	Conc./mg/l	Relative absorbance
Ca(II)	CaCl ₂	100	1.006
		500	1.028
		1000	1.003
		2000	1.009
Mg(II)	MgCl ₂	100	0.981
		500	1.003
		1000	1.009
		2000	0.997
Fe(III)	FeCl ₃	5	1.013
		10	0.991
		50	0.991
F ⁻	NaF	5	0.994
		10	1.009
		20	0.991
NO ₃ ⁻	KNO ₃	10	1.007 ^{a)}
		100	1.007 ^{a)}
		1000	0.989 ^{a)}
		5000	0.989 ^{a)}

a) Relative value to absorbance of 1 mg/l boron

Fig. 7 Calibration curve for boron.

Absorbance (cell: 5cm): 1) vs. ethanol, 2) net (-blank absorbance).

の場合, みかけの ϵ が133000であり, クロロホルムを用いるクルクミン変法²²⁾に比べて24%, 本法に比べて22%低い値である。これはMIBKを抽出溶媒として用いた場合, クロロホルムおよびDIBKを用いた場合に比べて, ホウ素の抽出率およびホウ素とクルクミンとの反応率が悪いと考えられる。従って, DIBKを用いる本法の場合, MIBKを用いるクルクミン改良法²³⁾より高感度にホウ素が定量できる。

1 cm および 5 cm セルを用いてブランクおよび1 mg/l 標準溶液について7回平行測定を行い, 本法についての再現性を検討した。Table 2に示したように, 両者のセルとも変動係数はブランク溶液で約2%, 1 mg/l 標準溶液で0.9%程度であり, 本法によりホウ素が精度よく分析できることが分かった。なお, 濃硫酸に市販の有害元素測定用を用いると, ブランク溶液の吸光度が0.548 (5 cm セル)と高く, 高純度の試薬を用

Table 2 Precision test on standards

Boron ^{a)} (mg/l)	Cell length (cm)	Abs. ^{b)}	SD	RSD (%)
0(blank)	1	0.0456 ± 0.00098		2.14
	5	0.2137 ± 0.00550		2.57
1	1	0.1569 ± 0.00146		0.93
	5	0.7633 ± 0.00745		0.98

a) Standard solution

b) Absorbance vs. ethanol, average of 7 replicates.

いるように注意すべきである。

検出下限 (バックグラウンドのノイズレベル (吸光度 0.0034) の 3 倍の吸光度 0.01 を示すホウ素の濃度)²³⁾ は **Table 2** の標準溶液の吸光度から求めた値として 0.018mg/l (5 cm セル) であった。なお抽出時に 2 N 塩酸を添加すると、約 0.01mg/l まで検出可能となる。

3.5 海水からの回収率

沿岸海水にホウ素を 3 および 5 mg/l 添加したときの回収実験を行った結果を **Table 3** に示す。それぞれ回収率は 101~102% と良好で、本法により海水中のホウ素が十分定量できることが判明した。

3.6 実試料の分析

工場排水、下水処理場の処理水、河川水および海水について、No. 5B ろ紙によるろ過およびアルカリ融解 (海水を除く) し、本法、クルクミン変法²²⁾ および ICP 発光分析法⁹⁾ の三者でホウ素を分析したときの結果を **Table 4** に示す。三者の分析法間で低濃度の河川水 (No. 6) で若干のバラツキがみられるが、各試料水について比較的良好な一致がみられた。しかしながら、No. 1 の工場排水 (ホウフッ化物製造工場) については、ろ過した試料水に対する本法およびクルクミン変法²²⁾ の分析値が他の分析値の約半分である。これは、No. 1 の排水中のホウ素が一部フッ化物となっており、アルカリ融解しないと比色法では検出されなかったものと考えられる。

以上のことから、通常の排水および環境水中のホウ素は可溶性の形で存在しており、アルカリ融解せず本法で十分定量できることが判明した。また、工場排水については、ホウ素がフッ化物として存在している場合があるので、本法に先立ちアルカリ融解が必要であるものと思われる。

4. 終りに

EHD-DIBK 溶液を抽出液として用いるクルクミン改良法について基礎的分析条件の検討を行い、分析方法を確立した。本法では、生成したロゾシアニオン錯体が安定で、吸光度の経時変化がみられなかった。また、本法では金属類、硝酸イオン、フッ化物イオンの妨害

Table 3 Recovery of boron from sea water

No.	Added (mg/l)	Found (mg/l)	Recovered (mg/l)	Recovery (%)
1	0	4.08	—	—
2	3	7.13	3.05	101.8
3	5	9.14	5.06	101.1

Duplicates measurements

Table 4 Analytical results of boron in various waters by improved curcumin method (ICM), modified curcumin method (MCM)²²⁾ and inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry (ICP-AES)⁹⁾

No.	Filtrate (No. 5B)			Alkali fusion		
	ICM	MCM	ICP-AES	ICM	MCM	ICP-AES
1	0.056	0.056	0.12	0.11	0.10	0.10
2	0.60	0.69	0.72	0.69	0.63	0.66
3	0.034	0.046	0.043	0.037	0.044	0.044
4	0.046	0.051	0.049	0.039	0.045	0.045
5	1.0	1.1	1.2	0.99	0.96	0.95
6	0.019	0.015	0.022	0.026	0.023	0.028
7	0.096	0.094	0.095	0.095	0.084	0.093
8	0.089	0.095	0.095	0.094	0.088	0.093
9	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0
10	4.3	4.3	4.5	—	—	—
11	4.0	4.0	3.9	—	—	—
12	4.4	4.3	4.2	—	—	—
13	3.6	3.5	3.6	—	—	—
14	3.9	3.9	3.8	—	—	—
15	3.8	3.9	3.7	—	—	—

Unit: mg/l

No.1,2: Industrial waste water, No.3—5: Disposal plant sewage, No.6—9: River water, No.10—15: Sea water

がみられなかった。本法によるホウ素の定量範囲は 0.02 (5 cm セル) ~ 10mg/l (1 cm セル) であり、高感度に精度よく分析できた。本法を排水および環境水に適用したところ、十分定量できることが判明した。しかしながら、工場排水については、ホウ素がフッ化物として存在している場合があるので、本法に先立ちアルカリ融解する必要がある。

(原稿受理 昭和60年 6月14日)

引用文献

- 1) Matthews, P. J. (1974) A survey of boron content of certain waters of the greater London area using a novel analytical method. *Water Res.*, **8**, 1021—1028.
- 2) 上杉勝弥, 山口茂六, 石原良雄 (1980) アゾメチン H による海水、かん水およびにがり中のホウ素の吸光度定量, 日本海水学会誌, **34**, 249—254.
- 3) James, W. D. (1982) Water-leachable boron from coal ashes. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 195—197.
- 4) Agazzi, E. J. (1967) Extraction-flame photometric determination of boron. *Anal. Chem.*, **39**, 233—235.

- 5) Horta, A. M. T. C. and Curtius, A. J. (1978) Rapid extraction-atomic absorption determination of boron in sea water. *Anal. Chim. Acta*, **96**, 207—210.
- 6) Spielholtz, G. I., Toralballa, G. C. and Willsen, J. J. (1974) Determination of total boron in sea water by atomic absorption spectroscopy. *Mikrochim. Acta*, 649—652.
- 7) E. P. A. (1979) Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants ; Proposed regulations. *Federal Register*, **44**, Mon. Dec. 3, 69558—69564.
- 8) Winge, R. K., Fassel, V. A., Kniseley, R. N., Dekalb, E. and Haas, W. J. Jr. (1977) Determination of trace elements in soft, hard, and saline waters by the inductively coupled plasma, multi-element atomic emission spectroscopic (ICP-MAES) technique. *Spectrochim. Acta*, **32B**, 327—345.
- 9) 北村秀樹, 杉前昭好, 中本雅雄 (1984) 誘導結合高周波プラズマ発光分析法による水中の微量ホウ素の定量, 水質汚濁研究, **7**, 23—29.
- 10) 無機応用比色分析編集委員会編 (1973) 無機応用比色分析 1, 248pp., 共立, 東京.
- 11) 工場排水試験方法 JIS K0102—1981, 144pp., 日本規格協会, 東京.
- 12) Ōshima, M., Motomizu, S. and Tōei, K. (1983) Solvent extraction spectrophotometric determination of boron with 3,5-di-tert-butylcatechol and ethyl violet. *Anal. Chem.*, **56**, 948—950.
- 13) Saito, S. and Uchikawa, S. (1984) Spectrophotometric determination of boron by solvent extraction with 2-hydroxy-2-methylbutyric acid and malachite green. *Bunseki Kagaku*, **33**, E87—E93.
- 14) (1970) 上水試験方法, 260pp., 日本水道協会, 東京.
- 15) Goulden, P. D. and Karkar, Y. P. (1976) Modified curcumin and dianthrimide methods for the determination of boron in the presence of high levels of nitrate and organics. *Water Res.*, **10**, 491—495.
- 16) Goldman, E., Taormina, S. and Castillo, M. (1975) A modified curcumin method for determining trace amounts of boron. *J. Am. Wat. W. Assoc.*, **Jan.**, 14—15.
- 17) Mair, J. W. Jr. and Day, H. G. (1972) Curcumin method for spectrophotometric determination of boron extracted from radiofrequency ashed animal tissues using 2-ethyl-1,3-hexanediol. *Anal. Chem.*, **44**, 2015—2017.
- 18) Hayes, M. R. and Metcalfe, J. (1962) The boron-curcumin complex in the determination of trace amounts of boron. *Analyst*, **87**, 956—969.
- 19) Uppström, L. R. (1968) A modified method for determination of boron with curcumin and a simplified water elimination procedure. *Anal. Chim. Acta*, **43**, 475—486.
- 20) Dyrssen, D. W., Novikov, Y. P. and Uppström, L. R. (1972) Studies on the chemistry of the determination of boron with curcumin. *Anal. Chim. Acta*, **60**, 139—151.
- 21) Uppström, L. R. and Östling (1976) The formation of rosocyanin in the presence of water. *Anal. Letters*, **9**, 311—324.
- 22) 北村秀樹, 大川和伸, 久下芳生, 浅田真吾 (1978) クルクミン変法による工場排水および海水中の微量ホウ素の定量, 公害と対策, **14**, 877—884.
- 23) Choi, W. W. and Chen, K. Y. (1977) Analysis of boron in water using an improved curcumin method. *J. Am. Wat. W. Assoc.*, **Mar.** 153—157.
- 24) 浅原照三, 他 (1976) 溶剤ハンドブック, 520pp., 講談社, 東京.