

**index system.** Ichiro TAKEDA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1-5, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

Retention values of various samples read on chromatograms are transferred to logarithmic values on section paper using a logarithmic scale, and then read out as retention index values using equally divided scale. By sliding the scale, relationship between carrier gas flow rate and the retention values can be obtained, and relative retention values also calculated easily. For the description of the retention values, all the substances already recorded on the section paper can be used as an internal standard. Qualitative analysis is performed by comparing the peak position of the unknown sample containing an internal standard with that already recorded.

Peak shapes of a certain number of effective plates

can be expressed as equal width triangle. So, separation of peaks can be estimated merely by drawing a triangle of the number of effective plates at the position of the peaks on the section paper.

The method is simple, but more useful than usual numerical expression.

(Received Apr. 9, 1975)

### Keywords

Data retrieval

Gas chromatography

Logarithmic scale

Retention index

## 6-ヒドロキシ-5-ニトロソ-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,4-ピリミジンジオンを用いる鉄の吸光光度定量\*

土屋 正臣, 佐々木洋興\*\*

(1975 年 5 月 22 日受理)

6-ヒドロキシ-5-ニトロソ-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,4-ピリミジンジオン (以下 HNPD と略記) を合成し, HNPD を用いる鉄(II)の吸光光度定量について基礎的な条件を検討した. HNPD は鉄(II)と反応して水溶性青色錯体を容易に生成する. 鉄(II)-HNPD 錯体の呈色溶液は (630~640)nm に極大吸収波長を有し, pH 範囲約 8.5~10.2 で最高の発色を示した. 鉄濃度と吸光度の間には良好な直線関係が認められ, モル吸光係数及び吸光度 0.001 に対する感度はそれぞれ  $1.96 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  及び  $2.6 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$  であった. 多量のコバルト, 銅は妨害するが, その他の通常のイオンは妨害しない. 錯体の組成を検討した結果, 金属:HNPD=1:1 と推定された.

### 1 緒 言

6-ヒドロキシ-5-ニトロソ-1,3-ジメチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,4-ピリミジンジオン(HNDU)は銅(II)<sup>1)</sup>, 鉄(II)<sup>2)</sup>と反応して吸光光度定量に利用された. 今回 HNDU に関連する HNPD を合成して各種金属イオンとの反応性につき検討した. その結果波長 390 nm 以上に吸収を示すのは鉄(II) 630 nm のみで特異的であった. HNPD 溶液は長期間放置しても安定であり, 鉄(II)と

容易に水溶性の青色錯体を形成して呈色も安定である. 又, HNDU 法<sup>3)</sup>に比べると妨害イオンをしゃへいすることも認めたので, 鉄(II)-HNPD 錯体の生成につき基礎的な諸条件を検討して, 抽出, 汙過などが不要なため操作は簡単で, 繰り返し精度がよい鉄(II)の光度定量方法を確立した.

### 2 試薬及び装置

#### 2.1 試 薬

HNPD 溶液: HNDU の合成法<sup>1)</sup>に準じ, 次のように合成した. 尿素とシアノ酢酸エチルエステルの縮合物を亜硝酸ナトリウムでニトロソ化した後, 6N 塩酸で約 15 分加熱して得られる. 水から再結晶して mp 262°C の淡紫色結晶を得た. 岡ら<sup>3)</sup>の方法と同様にして過塩素酸

\* ピリミジン誘導体に関する研究 (第 6 報). 前報は土屋正臣, 佐々木洋興: 日化会誌, 1975, 996

\*\* 慶応義塾大学日吉化学教室: 神奈川県横浜市港北区日吉町 665

ナトリウムでイオン強度を0.1とし酸解離定数を求めると、温度 20°C での平均値として  $pK_a$  値 4.6 が得られた。合成した HNPD を  $2.5 \times 10^{-2} M$  水溶液として使用した。室温に放置した場合、少なくとも3か月は安定である。

鉄標準溶液：特級硫酸第一鉄アンモニウム（6水塩）、特級硫酸第二鉄アンモニウム（24水塩）を用いて鉄の 1mg/ml 溶液を調製し、これを原液として水で適当に希釈して使用した。

アスコルビン酸溶液：特級アスコルビン酸 3g を水に溶かして 100 ml とした。

緩衝溶液：2M 塩化アンモニウム水溶液にアンモニア水を加えて pH 9.2 に調製した。

その他の試薬：すべて特級品を使用した。

## 2.2 装置

吸光度の測定：日立製 EPS-3 形自記分光光度計を使用し、光路長 10 mm のガラスセルで測定した。

pH の測定：日立-堀場製 F-5 形ガラス電極 pH メーターを使用した。

## 3 定量方法

鉄 50  $\mu g$  までを含む溶液を 10 ml のメスフラスコにとり、3% アスコルビン酸水溶液 1 ml を加え、しばらく放置し、ついで 0.4% HNPD 水溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、緩衝溶液 (pH 9.2) 2 ml を加え、蒸留水で定容とする。同様に処理して得た試薬ブランクを対照として波長 630 nm で吸光度を測定する。水を対照としてもよい。

## 4 結果及び考察

### 4.1 吸収曲線

3の定量方法によって発色させた溶液の吸収曲線を Fig. 1 に示す。試薬ブランクを対照にすると、錯体は (630~640) nm に吸収の極大を示す錯体を生成する。

### 4.2 pH の影響

結果を Fig. 2 に示す。pH 8.5~10.2 の範囲でほぼ一定の吸光度が得られた。

### 4.3 試薬量の影響

鉄 20  $\mu g$  に対し HNPD 溶液 (1~6) ml の添加で吸光度はほぼ一定である。

### 4.4 呈色の安定性

3の操作で発色させた溶液の時間による吸光度の変化を調べた結果、吸収強度は少なくとも8時間は一定である。

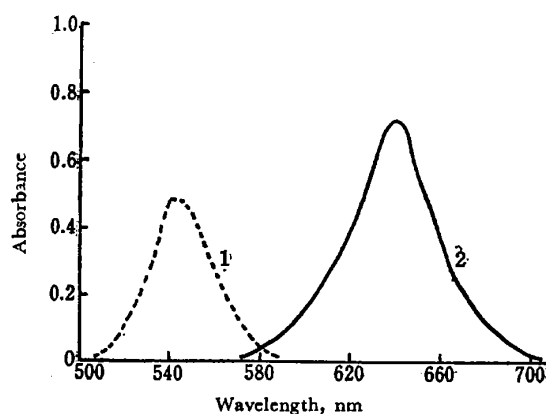


Fig. 1 Absorption curve of Fe(II)-HNPD complex

Take a solution containing 20  $\mu g$  of iron in a 10-ml volumetric flask and add 1 ml of 3% ascorbic acid solution, add 5 ml of  $2.5 \times 10^{-2} M$  solution of HNPD, 2 ml of 2M ammonium chloride buffer solution (pH 9.2), dilute to the mark with distilled water; 1: Reagent blank against water; 2: Fe(II)-HNPD complex against reagent blank

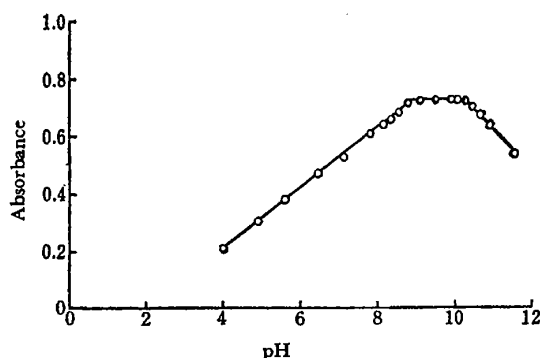


Fig. 2 Effect of pH

Fe(II): 20  $\mu g$ ; HNPD:  $1.2 \times 10^{-2} M$ ; Wavelength: 630 nm

### 4.5 温度の影響

鉄(II)-HNPD 錯体の温度による影響について検討した。Fig. 3 に示すように (15~40)°C まではほぼ一定であるが、冷却して 10°C 以下にすると感度の上昇を示した。

### 4.6 検量線

鉄の 0~50  $\mu g$  を 3の定量方法に従って検量線を作成した。鉄濃度と吸光度の間には少なくとも鉄濃度 5 ppm までは原点を通る良好な直線関係が得られた。この検量線から求めたモル吸光係数及び吸光度 0.001 に対する感度は  $1.96 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  及び  $2.6 \times 10^{-3} \mu g \text{ cm}^{-2}$  であった。又、再現性も良好で鉄濃度 20  $\mu g$ /10 ml の場合、5回の繰り返し実験により求めた標準偏差パーセントは 0.26% であった。

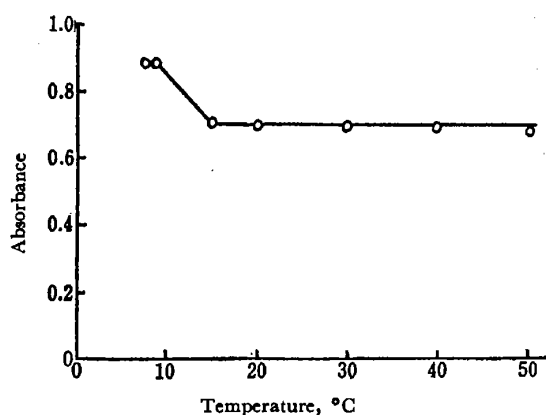


Fig. 3 Effect of temperature

Fe(II) : 20 µg; HNPД :  $1.2 \times 10^{-2} M$ ; pH : 9.2;  
Wavelength : 630nm

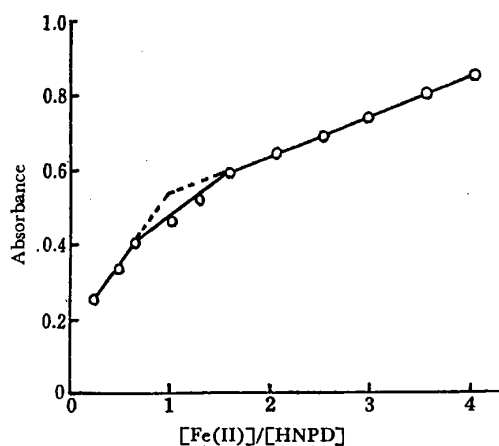


Fig. 4 Mole ratio method

HNPД ( $1.79 \times 10^{-3} M$ ) : 2 ml; pH : 9.2; Wave-  
length : 630 nm

#### 4.7 錯体の組成

錯体に対する鉄と HNPД との結合比をモル比法によって検討した。Fig. 4 から鉄(II)-HNPД の結合比は 1 : 1 と推定した。

#### 4.8 共存イオンの影響

鉄 20 µg をとり各種イオンをそれぞれ単独で共存させ、3 の定量方法に従って吸光度を測定した結果を Table 1 に示した。コバルト 30 µg, 銅 60 µg までの共存が許容できる。

#### 4.9 他の方法との比較

本法は感度の点では 2,4,6-トリス-(2-ピリジル)-S-トリアジン法<sup>4)</sup>, 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン法<sup>5)</sup> には及ばないが, フェニル-(2-ピリジル)-ケトオキシム法<sup>6)</sup>, 4,7-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリン法<sup>7)</sup>, 1,10-フェナントロリン法<sup>8)</sup> よりも高い。又, 試薬

Table 1 Influence of diverse ions

| Ion                           | Ion added | Fe found (µg) | Relative error (%) |
|-------------------------------|-----------|---------------|--------------------|
| K(I)                          | 1000 µg   | 20.0          | 0.0                |
| Na(I)                         | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Ba(II)                        | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Ca(II)                        | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Cd(II)                        | 200 "     | 20.0          | 0.0                |
| Co(II)                        | 30 "      | 20.0          | 0.0                |
| Cu(II)                        | 60 "      | 20.0          | 0.0                |
| Hg(II)                        | 500 "     | 20.0          | 0.0                |
| Mg(II)                        | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Mn(II)                        | 200 "     | 20.0          | 0.0                |
| Ni(II)                        | 200 "     | 20.0          | 0.0                |
| Pb(II)                        | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Sr(II)                        | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Zn(II)                        | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Al(III)                       | 500 "     | 20.0          | 0.0                |
| Bi(III)                       | 300 "     | 20.0          | 0.0                |
| Cr(III)                       | 200 "     | 20.0          | 0.0                |
| Mo(VI)                        | 1000 "    | 20.0          | 0.0                |
| Cl <sup>-</sup>               | 30 mg     | 20.0          | 0.0                |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 1 "       | 20.0          | 0.0                |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 1 "       | 19.0          | -5.0               |
| Citrate                       | 1 "       | 19.0          | -5.0               |
| Tartrate                      | 1 "       | 19.5          | -2.5               |

Fe(II) taken : 20.0 µg

ブランク値が小さく, 抽出, 汙過などが不要なため操作が簡単で, 再現性も良好である。

## 5 結 言

HNPД は鉄(II) と反応して安定な青色の水溶性錯体を生成する。鉄定量のための基礎的な諸条件を検討して鉄の吸光光度定量法を確立した。

(1975 年 4 月, 日本化学会第  
32 春季年会において発表)

## 文 献

- 1) 土屋正臣, 佐々木洋興: 日化会誌, **1974**, 2328.
- 2) 土屋正臣, 佐々木洋興: 同上, **1975**, 996.
- 3) 岡 好良ほか: 日化, **83**, 703 (1962).
- 4) 中島史登, 酒井 馨: 本誌, **11**, 73 (1962).
- 5) G. F. Smith, et al.: *Analyst*, **77**, 4181 (1952).
- 6) F. Trusell, H. Diehl: *Anal. Chem.*, **31**, 1978 (1959).
- 7) A. A. Schilt, et al.: *ibid.*, **28**, 809 (1956).
- 8) W. B. Fortune, M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 60 (1938).

☆

**Spectrophotometric determination of iron with 6-hydroxy-5-nitroso-1, 2, 3, 4-tetrahydro-2, 4-pyrimidinedione.** Masaomi TSUCHIYA and Hirooki SASAKI (The Chemical Laboratory of Keio University, 665, Hiyoshi-cho, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

Method for the spectrophotometric determination of iron with 6-hydroxy-5-nitroso-1,2,3,4-tetrahydro-2,4-pyrimidinedione (HNPД) was studied. HNPД reacts

with iron (II) to form a water-soluble blue complex easily, but insoluble into such non-polar solvent as benzene and carbon tetrachloride. The iron(II)-HNPD complex has an absorption maximum between 630 and 640 nm against a reagent blank and shows a definite absorbance over the pH range from 8.5 to 10.2. The calibration curve shows that Beer's law holds over the range of 0~50  $\mu\text{g}/10\text{ ml}$  of iron(II) at 630 nm, the molar extinction coefficient of the complex and the sensitivity of determination being  $1.96 \times 10^4\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  and  $2.6 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$  for  $\log(I_0/I) = 0.001$ , respectively. Large amount of copper and cobalt interfered with the determination, but the other common ions did not interfere. The molar ratio of iron(II) to HNPD was confirmed to be 1 : 1 by using the mole ratio method. The procedure for determination of iron was established as follows. Take a sample

solution containing up to 50  $\mu\text{g}$  of iron in a 10-ml volumetric flask and add 1 ml of 3% ascorbic acid solution, add 5 ml of 0.4% HNPD solution, 2.0 ml of 2 M ammonium chloride buffer solution (pH 9.2), dilute to the mark with distilled water. Measure the absorbance at 630 nm against the reagent blank obtained in the same way.

(Received May 22, 1975)

### Keywords

6-Hydroxy-5-nitroso-1, 2, 3, 4-tetrahydro-2, 4-pyrimidinedione

Iron(II)

Spectrophotometry

## 連続溶出カラムクロマトグラフィーによる 潤滑油基油と添加剤の分離

大野 幸雄\*, 田中 誠之\*\*

(1975 年 6 月 6 日受理)

潤滑油製品及び配合用潤滑油中の添加剤の分離手段として、シリカゲル及びアルミナを吸着剤に、石油エーテルを溶出剤とする連続溶出カラムクロマトグラフィーを開発し、潤滑油基油の吸着性と基油と添加剤の分離を検討した。すなわち、シリカゲルを吸着剤とする場合、16 時間の連続溶出で Neutral 系基油は 99% 以上、Bright stock 系基油も 98% 程度が回収でき、吸着成分は基油の組成分析におけるレジン分に相当した。一方、アルミナの場合、芳香族炭化水素の吸着が著しく、Neutral 系基油で 98%, Bright stock 系では (92~94)% の回収率で、99% 程度回収するには、更にベンゼン溶出を必要とした。

23 種類の市販添加剤について基油との分離性を検討し、高分子系粘度指数向上剤以外はこの方法で分離ができ、潤滑油製品の組成分析に利用できることを示した。

### 1 緒 言

潤滑油製品の品質、性能は添加剤に依存するため、添加剤の分離分析は品質管理上あるいは組成と実用性能との関連を知るために重要で多くの研究が行われている。しかし、潤滑油基油の構成成分の複雑さに加え、添加剤の種類も多くこれらを画一的方法で分離分析することは難しい問題である。このため、吸着クロマトグラフィー<sup>1)~4)</sup>、透析法<sup>4)~6)</sup>、分子蒸留法<sup>7)</sup>、溶媒抽出法<sup>8)9)</sup>、

薄層クロマトグラフィー<sup>9)~11)</sup>、電気泳動法<sup>12)</sup>、ペーパークロマトグラフィー<sup>13)14)</sup>、及び GPC 法<sup>15)16)</sup>などの分離プロセスがこれまで報告されている。

なかでも、藤田<sup>1)</sup>による液体クロマトグラフィーは、基油の構造分析とともに各種添加剤のシリカゲルに対する吸着位置が分かるので、添加剤の濃縮分離あるいは定量手段に利用できる特徴がある。しかし、基油を一括して分離定量する場合には、この方法では添加剤の一部が基油成分とともに溶出する傾向にあるため、適用上問題があるものと考えられる。

そこで、著者らは、関税率の関係上、輸入潤滑油製品

\* 大蔵省関税中央分析所：千葉県松戸市岩瀬 531

\*\* 東京大学工学部：東京都文京区本郷 7-3-1