

York, NY).

9) M. B. Jacobs: *Anal. Chem.*, **29**, 1349 (1957).

☆

Fluorometric method using fluorescein mercuric acetate reagent for determination of hydrogen sulfide in the atmosphere.

Shigeru TANAKA, Yoshikazu HASHIMOTO* and Keigo NAKAMURA** (*Department of Applied Chemistry, Keio University, 832, Hiyoshi-cho, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa; **National Research Institute for Pollution and Resources, 4-26-10, Ukima, Kita-ku, Tokyo)

Hydrogen sulfide concentration in the atmosphere is sub-parts per billion. Few existing analytical methods are adequately sensitive for actual measurements at such low concentrations. Determinations of H₂S in the ppb range using these methods require larger volumes of air. But, both long sampling time and high flow rate result the low efficiency of capture of H₂S.

H. D. Axelord *et al.* used a fluorometric method for the determination of atmospheric hydrogen sulfide. The authors modified the method and developed a method for determining of H₂S in the ppb range. This analytical method depends on the quenching of the fluorescence of the FMA reagent solution according to the amount of H₂S absorbed. The method shows

high sensitivity and reliability, and the analytical operation is simple.

Atmospheric hydrogen sulfide is collected by passing the air through bubbler containing 0.1 N NaOH. After the sampling period, the FMA reagent is pipetted into the sampling solution. The solution is mixed well and the fluorescence of the solution is measured.

At low rates {(0.2~0.5)l/min}, the efficiency of capture of H₂S by 0.1 N NaOH was 81%, but two bubblers in series can capture more than 95% of atmospheric H₂S.

The useful range of analysis of H₂S in 0.1 N NaOH is 0.5 to 5.0 × 10⁻⁸ M by 1.0 × 10⁻⁷ M FMA. In case of 10 l air sampling, determination range of H₂S is from 0.1 to 4.0 ppb, and the fluorometric method is suitable for the measurement of H₂S background levels.

Summer 1975, this method was used to the measurement of atmospheric H₂S in Yokohama. The average of measurements was 2.7 ppb.

(Received Sept. 25, 1976)

Keywords

Ambient hydrogen sulfide

Fluorescein mercuric acetate

Fluorometry

Sodium hydroxide-glycerine

界面活性能を有するアゾ化合物によるガリウムのけい光定量

喜納 兼勇, 広方 浩一, 石橋 信彦*

(1976年10月29日受理)

ガリウムのけい光定量試薬として有用なルモガリオンにドデシル基 (C₁₂H₂₅) を導入することによって、界面活性能を有するドデシルルモガリオン (Dodecyl-LUMO) を合成し、界面活性剤ミセル系との相互作用及びガリウムのけい光定量試薬としての検討を行った。pH 2.8~3.7 の領域で生成する 1:1 組成のガリウム錯体は中性界面活性剤 (PGME) ミセルの共存により、励起波長 λ_{ex}=493 nm, けい光波長 λ_{em}=578 nm の強いけい光を示し、ppb 程度のけい光定量も容易である。錯体は PGME ミセルへ可溶化されていることがけい光偏光度スペクトルの結果から示唆された。更にドデシル基の導入はルモガリオンの抽出性を増大し、MIBK への抽出によりアルミニウム、インジウムの妨害を受けない高選択的なけい光定量が可能となった。消光作用を示す銅(II)、鉄(III) はチオ硫酸ナトリウムあるいはアスコルビン酸によりマスクすることができた。

1 緒言

界面活性剤のミセル系と金属錯体との相互作用は高次

の錯形成を促し吸光度を増加させることや¹⁾²⁾、溶媒抽出速度の加速効果³⁾、ある場合には定量を妨害する金属錯体の解離の促進⁴⁾、など吸光度定量法の感度、選択性を高める効果を与えることが示されている。

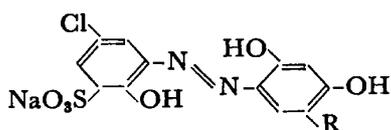
著者らは更に界面活性剤ミセルの共存はけい光性金属

* 九州大学工学部工業分析化学教室：福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

錯体のけい光強度も著しく増大させることを見だし、微量金属イオンのけい光定量の高感度化に有効なことを指摘した。又、ミセル系での挙動は生成金属錯体によって一様ではなく、ルモガリオンを用いるアルミニウム⁵⁾, ガリウム⁶⁾, のけい光定量には中性界面活性剤ミセル, スルホオキシソルホン酸錯体の場合には陽イオン界面活性剤ミセルが有効である⁷⁾。

このようなけい光強度の増大効果は金属錯体の界面活性剤ミセルへの吸着ないし可溶化によるものと考えられ、配位子である有機試薬自身が界面活性能を有するような場合には生成金属錯体と界面活性剤ミセルとの混合ミセル形成などの更に強い相互作用も期待される。

界面活性能を持つ有機試薬の合成は親水性と疎水性の二親性を持つ化合物を得ることにあり、依田は染料には水性を持たせるために界面活性染料として長鎖アルキル基を有するアゾスルホン酸化合物を合成している⁸⁾。これに着目して著者らは先にヘキシル基 (C_6H_{13}) を持つヘキシルルモガリオン (Hexyl-LUMO) を合成し、ガリウムのけい光定量に有用なことを報告した⁹⁾。



R : H, ルモガリオン

R : C_6H_{13} , Hexyl-LUMO

R : $C_{12}H_{25}$, Dodecyl-LUMO

ルモガリオンはガリウムに対して高感度で、かつ比較的选择性の高いけい光定量試薬であることが示されて以来^{10)~12)}, 海水中¹³⁾, あるいは生体試料中の極微量ガリウムの定量などに応用されている¹⁴⁾。このルモガリオンはトリヒドロキシモノスルホン酸の親水性に富むアゾ化合物であることから、これに長鎖アルキル基を導入すれば界面活性試薬とすることができる。

本報は Hexyl-LUMO に引き続き、更にドデシル基 ($C_{12}H_{25}$) を導入したドデシルルモガリオン (Dodecyl-LUMO) の合成を試み、ミセル系における金属錯体の挙動や、ガリウムの溶媒抽出けい光定量について検討したものである。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

Dodecyl-LUMO の合成は通常のアゾ化・カップリング反応により行った。

あらかじめ再結晶を行い精製した 2-アミノ-4-クロロフェノール-6-スルホン酸 1.92 g を 3 ml の濃塩酸を含

む水 50 ml に懸濁させる。これを食塩-氷で $0^{\circ}C$ 以下とし、激しくかくはんしつつ少量の水に溶解した 0.6 g の亜硝酸ナトリウムでジアゾ化を行う。ジアゾ化完了時にはとう色透明溶液となる。別にドデシルレゾルシノール 2.40 g を 4 g の水酸化ナトリウムを含む水 100 ml に溶解しておき、かくはんしつつ先に得られたジアゾニウム塩溶液を滴下し、カップリングを行う。更に 3 時間かくはんし、1 夜放置後、塩酸酸性にして結晶を取り出す。得られたアゾ化合物は微塩酸酸性とした水-アルコール混合溶媒中より数回再結晶を行い純品を得た。

元素分析結果及び $C_{24}H_{32}N_2SO_4ClNa$ としての計算値は以下のとおりである。

	H%	C%	N%
分析値	6.05	53.77	5.17
計算値	6.03	53.88	5.24

合成原料の 2-アミノ-4-クロロフェノール-6-スルホン酸は東京化成製を用い、ドデシルレゾルシノールは PFALTZ & BAUER 社製を使用した。

ルモガリオン溶液: 同仁薬化学製を $1 \times 10^{-3} M$ 溶液とし使用時希釈した。

Dodecyl-LUMO 溶液: 合成し、再結晶して得た純品を 50% ジオキサン溶液に溶解して $4 \times 10^{-4} M$ とし、使用時希釈した。

ガリウム標準溶液: キンダ化学製酸化ガリウム (純度 99.99%) を濃塩酸に溶解し、 $1 \times 10^{-2} M$ 貯蔵溶液を調製、使用に際して希釈した。

緩衝溶液: 酢酸-酢酸ナトリウム溶液 (塩析剤として 2% の塩化カリウムを含む) は試薬中に混在するガリウム及びアルミニウムを Dodecyl-LUMO を用いる MIBK 抽出により除去したものを用いた。

界面活性剤: ゼフィラミン (Zeph, 同仁薬化学製), ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル (PGME, 東京化成製), ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS, 東京化成製) を使用した。

溶媒: 蒸留水は 1 回蒸留後イオン交換し、更にガラス製蒸留器で再蒸留し使用した。抽出溶媒としては原子吸光用 MIBK (キンダ化学製) を使用した。

セッティング剤としてはローダミン B 500 $\mu g/ml$ 溶液を貯蔵原液とし、適宜希釈して使用した。

2.2 装置

けい光分光光度計にはスペクトル補正装置付き 日立 MPF-4 形を使用した。電導度測定には柳本 MY-8 形を用いた。

3 定量操作法

3.1 界面活性剤ミセルの増感効果を利用するガリウムのけい光定量

(0~0.38) $\mu g/ml$ までのガリウムを含む試料溶液に $1 \times 10^{-4} M$ Dodecyl-LUMO 12.5% ジオキサン溶液 1 ml を加え、0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で pH 3.3 に調製する。更に 5% PGME 溶液を 4 ml 添加し全量を 10 ml とした後、励起波長 $\lambda_{ex} = 493 \text{ nm}$,

けい光波長 $\lambda_{em}=578\text{ nm}$ でけい光強度を測定する。

3.2 Dodecyl-LUMO によるガリウムの溶媒抽出けい光定量

(0~0.38) $\mu\text{g/ml}$ までのガリウムを含む試料溶液を 50 ml 容量の共せん付き試験管に取り, $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ Dodecyl-LUMO 12.5% ジオキサン溶液 1 ml を加え, 0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で pH 3.3 とし, 全量を 10 ml とした後, MIBK 10 ml で振とう抽出する. 分層後, MIBK 層を取り $\lambda_{ex}=493\text{ nm}$, $\lambda_{em}=580\text{ nm}$ で相対けい光強度を測定する。

4 結果及び考察

ルモガリオンの 5 の位置へのドデシル基の導入によって合成した Dodecyl-LUMO は水への溶解性が低いために, $4 \times 10^{-4}\text{ M}$ 50% ジオキサン溶液として調製し, 使用時に $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ 溶液とした. 使用液はジオキサン混合溶液 (12.5%) となっているが極めて起ほう性の高い溶液である. Dodecyl-LUMO 溶液の電導度を測定し, 電導度と濃度をプロットすると明りょうな屈曲点を与え, ミセル限界濃度は $5.7 \times 10^{-6}\text{ M}$ 程度 (0.72% ジオキサン溶液中) である. ガリウム錯体のけい光強度の測定より界面活性剤ミセルとの強い相互作用が確かめられた. 又, 生成したガリウム錯体は容易に MIBK 中に抽出され, 選択的な抽出けい光定量が可能である. 以下, 界面活性剤ミセル共存下のけい光挙動やガリウムの溶媒抽出けい光定量法について述べる.

4.1 ガリウム錯体と界面活性剤ミセルとの相互作用

4.1.1 励起及びけい光スペクトル ガリウム-Dodecyl-LUMO 錯体は長鎖アルキル基の存在のために水溶液中ではほとんど無けい光性であるが, 界面活性剤ミセルの共存する水溶液中や MIBK 相中へ抽出した場合には強いけい光を示す. Fig. 1 に MIBK 層中及び PGME ミセル共存下での励起けい光スペクトルを示した. けい光強度は等容積で比較したとき PGME ミセル共存下よりも MIBK 層中でのほうがやや大きい. MIBK 層中での極大励起波長 $\lambda_{ex}=493\text{ nm}$, 極大けい光波長 $\lambda_{em}=580\text{ nm}$ であるのに対して, PGME ミセル系では $\lambda_{ex}=493\text{ nm}$, $\lambda_{em}=578\text{ nm}$ とわずかに短波長シフトを示す. 後にも述べるようにルモガリオン錯体では感度増大効果を示さない陰イオン界面活性剤, DBS ミセル系においても, Dodecyl-LUMO 錯体はけい光増大効果を受け, $\lambda_{ex}=493\text{ nm}$, $\lambda_{em}=572\text{ nm}$ である. これは陰荷電錯体であるガリウム-Dodecyl-LUMO

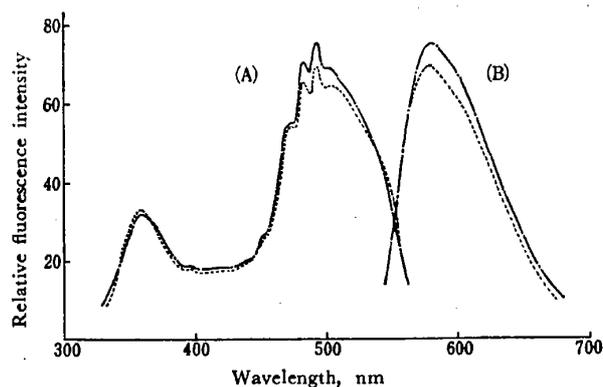


Fig. 1 Excitation (A) and emission (B) spectra of Ga(III)-Dodecyl-LUMO complexes in MIBK phase and PGME (2%) aqueous phase

[Ga(III)-dodecyl-LUMO] = $3 \times 10^{-6}\text{ M}$; — MIBK phase; ---- 2% PGME aqueous phase

錯体と DBS ミセルの混合ミセル形成が起こっているものと考えられる。

4.1.2 界面活性剤ミセル共存下のガリウム錯体のけい光挙動 ガリウム-Dodecyl-LUMO 錯体のけい光強度に及ぼす陽性 (Zeph), 陰性 (DBS), 中性 (PGME) の各界面活性剤濃度の効果を Fig. 2 に示した. いずれの界面活性剤を添加した場合でも, けい光強度の急激な増大が見られ特に PGME の効果は著しい. ミセル系を用いる実際の定量操作法には PGME の使用が有効であり, Fig. 1 の励起・けい光スペクトルで示したように PGME 添加によりほぼ MIBK 抽出法に相当するけい光強度を示し高感度定量が可能である。

ルモガリオン錯体においては DBS のような陰イオン性界面活性剤ミセル共存下ではけい光強度の増大効果は認められない. 又, Hexyl-LUMO 錯体の場合には中性と陰性の両活性剤のみがけい光増大効果を示すが, 更に長鎖のドデシル基を導入した Dodecyl-LUMO 錯体はいずれのミセル系でも大きなけい光増大を受け, 界面活性剤ミセルとのより強固な相互作用を示す。

ミセル系におけるけい光強度の経時変化を Fig. 3 に示す. Zeph 添加の場合には時間の経過とともにけい光強度が減少し, 60 分後には半減する傾向を示す. この場合の吸収スペクトルの変化を調べた結果, 510 nm に極大吸収波長を有する錯体の吸収が減少し, 逆に 437 nm 付近の試薬の吸収が増大する傾向が認められた. 更にこの変化は 472 nm に等吸収点を持つことから陽荷電ミセル共存下での錯体の解離によるものと理解される. このような陽荷電ミセルの存在による錯体の解離はクロムアズロール S のイットリウム錯体, ランタン

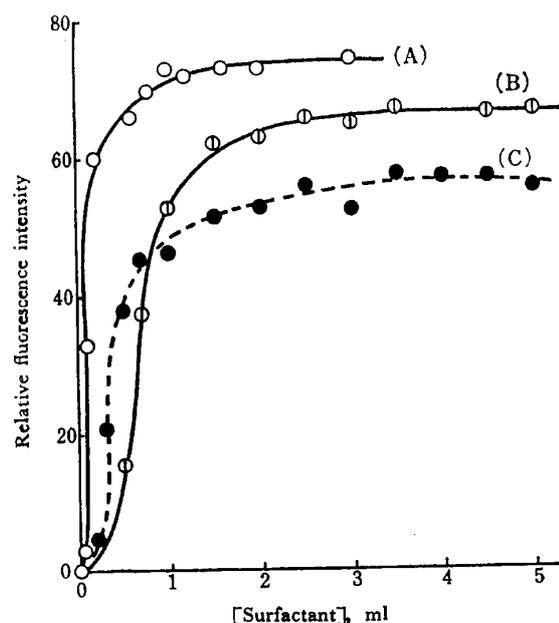


Fig. 2 Surfactant effect on the fluorescence intensity of Ga(III)-Dodecyl-LUMO complex

[Ga(III)]=0.23 $\mu\text{g/ml}$; (A) [PGME]=5%; (B) [DBS]= 2×10^{-2} M; (C) [Zeph]= 2×10^{-2} M; A fluorescence intensity was compared with that of the setting solution of Rhodamine B (4 $\mu\text{g/ml}$).

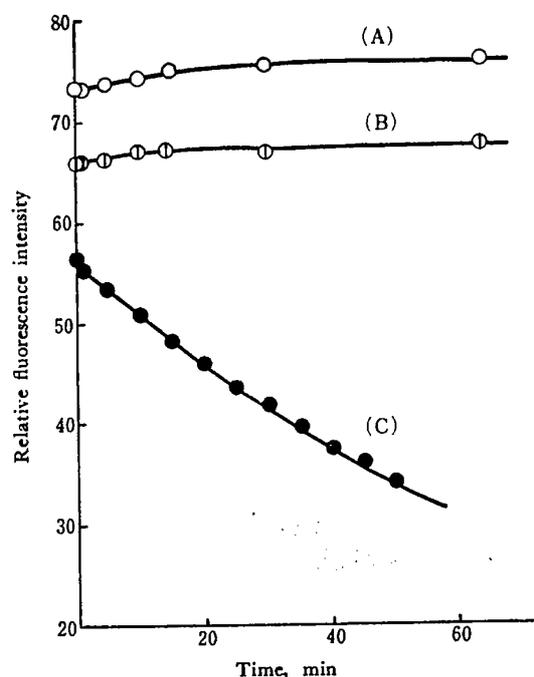


Fig. 3 Stability of fluorescence intensity of Ga(III)-Dodecyl-LUMO complexes in the presence of surfactants

(A) PGME; (B) DBS; (C) Zeph; A fluorescence intensity was compared with that of the setting solution of Rhodamine B (4 $\mu\text{g/ml}$).

錯体などの陰荷電錯体においてもしばしば認められている⁴⁾。

4.1.3 けい光偏光度スペクトル けい光性金属錯体を直線偏光で励起し, けい光の偏光度を測定すると希薄水溶液系においてはほとんど零に近い値を示す。これは錯体のけい光寿命の間に回転拡散が起こり, けい光のほぼ完全な偏光解消がもたらされたためである。ところが粘度の高い溶媒中あるいはミセルコロイドに取り込まれることによって, けい光の偏光が観測される¹⁵⁾。Fig. 4にルモガリオン及び Dodecyl-LUMO のガリウム錯体のけい光偏光度スペクトルを示した。

曲線 (D) で示したようにルモガリオン錯体で界面活性剤ミセルの存在しない系では0.1以下の低い値を示すが, PGME ミセルが共存すると曲線 (C) のように高い偏光度を示し, 観測しているけい光と同一の遷移に属する励起波長 500nm 付近の偏光度は0.2以上となる。Dodecyl-LUMO 錯体の場合は更に高い曲線 (A) のような0.27の偏光度を示し, ミセルへのより強い取り込みを示している。前項でも述べたようにルモガリオン錯体の場合は全く取り込みを示さない DBS ミセルの場合でも, Dodecyl-LUMO 錯体は曲線 (B) に示すようにかなりの偏光度を示し, 強い結合をしていることが認められる。これは DBS との混合ミセル形成を示すものである。

PGME ミセルと DBS ミセルにおける偏光度を比較すると PGME ミセルのほうが大きな偏光度を示し, PGME ミセルのミセル容量がより大であることが推測される。PGME ミセル系で温度を変化させ偏光度 p を測定し, $1/p$ と T/η の関係を求める Perrin のプロットを行い, 錯体が系中で全く静止しているときの偏光度 p_0 を求めた結果, $p_0=0.48$ であることが分かった。この値は光学的な完全異方性を持つけい光性分子が無配向分布をしている系の最大偏光度 $p_0=0.50$ に近いことから Dodecyl-LUMO 錯体が励起光に対して高度の異方性を示し, ミセル共存溶液中でランダムに分散していることを示している¹⁶⁾。

4.2 Dodecyl-LUMO によるガリウムの溶媒抽出けい光定量

4.2.1 抽出溶媒 o, o' -ジヒドロキシアゾ化合物類を用いるガリウムのけい光定量については広範な検討がなされており, 種々の置換基効果の研究から o, p, o' -トリヒドロキシアゾ化合物が最も強いけい光を発することが見いだされている¹⁷⁾。ルモガリオンも o, p, o' -トリヒドロキシアゾ化合物の一つであるが, pH 3~4 付近で

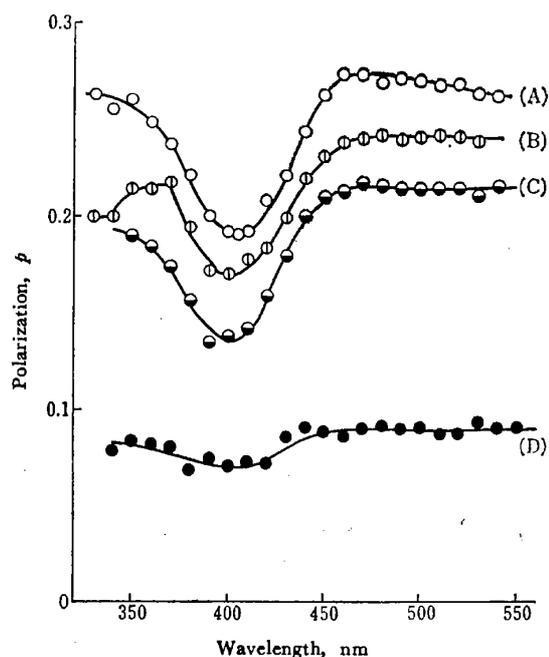


Fig. 4 Polarization spectra of gallium complexes

Curves (A) and (B) denote Dodecyl-LUMO complexes in the presence of surfactants; Curves (C) and (D) denote lumogallion complexes; \circ —, \ominus — 2% PGME aqueous solution; \oplus — DBS; \bullet — In the absence of surfactant; Temp.: 20°C

生成したガリウム錯体は配位活性溶媒である高級アルコールにのみ、ほぼ完全な抽出が可能であるにすぎず¹⁸⁾, MIBK などへの抽出は良好ではない。第4アンモニウム塩のカプリコートやゼフィラミンを共存させるとイオン対として MIBK 中へも抽出することができるが、けい光強度は Dodecyl-LUMO による直接抽出に及ばない。種々の溶媒によるガリウム-Dodecyl-LUMO 錯体の抽出けい光強度を比較した結果、MIBK, イソアミルアルコール, 酢酸エチルなどが適当であり、ベンゼン, クロロホルムは用いえない。以後の抽出操作には MIBK を使用した。

4.2.2 pH の影響 ガリウム-Dodecyl-LUMO 錯体を生成させる際に酢酸緩衝溶液と塩酸又は水酸化カリウムにより pH を変化させた後 MIBK 抽出し、そのけい光強度の pH 依存性を調べた。得られたけい光 pH 曲線は Fig. 5 に示すとおり pH 3 付近で最大のけい光強度を与えるので、抽出けい光定量に際しては pH 3.3 ~ 3.7 に調節した。

pH 4.5 付近からけい光の増大が見られるのは pH 調節に用いた水酸化カリウム中に混在するアルミニウムの影響が出てくるためである。試薬ブランクも同様な立ち上がりを示している。pH 5.5 で試薬ブランクの示すけい光スペクトルは $\lambda_{em}=567\text{nm}$ であり、これはアルミ

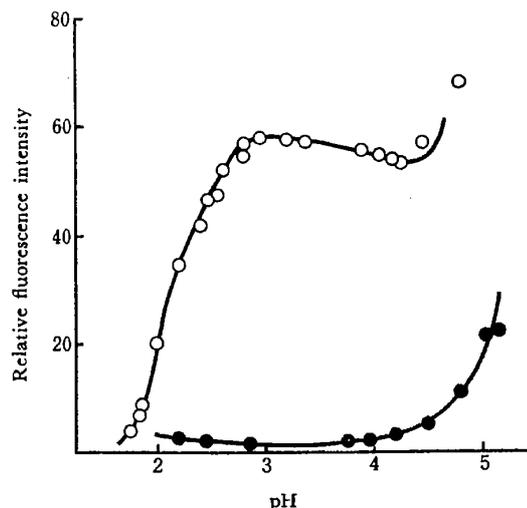


Fig. 5 pH dependence for the fluorescence intensity of extracted Ga(III)-Dodecyl-LUMO complexes in MIBK phase

\circ — Ga(III)-Dodecyl-LUMO complex (0.23 $\mu\text{g}/\text{ml}$); \bullet — Reagent blank; A fluorescence intensity was compared with that of the setting solution of Rhodamine B (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$).

ニウム-Dodecyl-LUMO 錯体の $\lambda_{ex}=493\text{nm}$, $\lambda_{em}=567\text{nm}$ と一致した。アルミニウム-Dodecyl-LUMO 錯体のけい光は pH 4 以下の酸性側では極端に弱く、等モルの存在でも妨害とはならない。ルモガリオンを用いる従来法ではガリウム錯体とアルミニウム錯体のけい光 pH 曲線が大きく重なっているが、Dodecyl-LUMO 錯体ではその重なり部分が少ないことも選択性が向上した理由である。

4.2.3 錯体組成 pH 3.3 における抽出錯体の組成を連続変化法により検討した。Fig. 6 に連続変化法の結果を示す。ガリウム-Dodecyl-LUMO 錯体の場合も配位子がルモガリオン¹²⁾, Hexyl-LUMO などと同様に 1:1 の結合比で錯形成している。

4.2.4 共存イオンの影響 10 ml 中に 1.51 μg のガリウムを含む試料溶液に 100 倍量の他の金属イオンが共存するときの影響を 3.2 項の定量操作法に従って検討した。Table 1 にまとめて示したように、コバルト(II), ニッケル(II), 鉛(II), インジウム(III)などは妨害しない。又、一般に O-O, O-N, 配位の配位子を用いた場合、同族列においては原子番号の小さい金属錯体ほど大きいけい光を示し、アルミニウム>ガリウム>インジウムの順序でけい光強度が増大することが知られている¹⁹⁾。従来のルモガリオン法においてはアルミニウムとガリウムの錯形成の pH 領域が近接していることもあって、微量のアルミニウムの共存は大きな正の妨害を示し、イソプロピルエーテル抽出法などの分離手段を取る

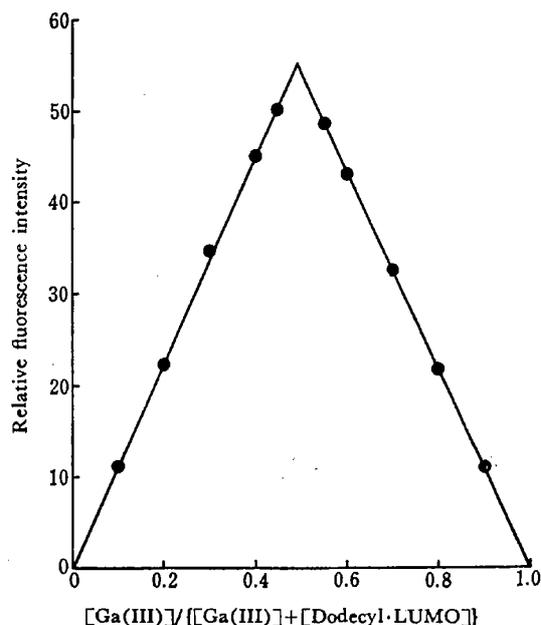


Fig. 6 Determination of composition of Ga(III)-Dodecyl-LUMO complex

pH : 3.3; $[Ga(III)] + [Dodecyl-LUMO] = 6 \times 10^{-6} M$;
A fluorescence intensity was compared with that of the setting solution of Rhodamine B (5 $\mu g/ml$).

Table 1 Effect of diverse ions on determination of gallium

Foreign ion (mg)	Added as	Ga found (μg)
Ge ⁴⁺ (0.150)	Ge+HCl	1.55
Mg ²⁺ (0.150)	MgSO ₄	1.59
Co ²⁺ (0.150)	CoSO ₄	1.52
Ni ²⁺ (0.150)	NiSO ₄	1.52
Fe ³⁺ (0.0075)	FeCl ₃ +5% ascorbic acid 0.5 ml	1.36
(0.0025)	FeCl ₃ +5% ascorbic acid 0.5 ml	1.44
Zn ²⁺ (0.120)	ZnSO ₄	1.57
Cu ²⁺ (0.150)	CuSO ₄	0.32
(0.150)	CuSO ₄ +5% Na ₂ S ₂ O ₃ 0.5 ml	1.52
Pb ²⁺ (0.150)	Pb(NO ₃) ₂	1.54
Nd ³⁺ (0.150)	Nd(NO ₃) ₂	1.55
Cr ⁶⁺ (0.150)	K ₂ CrO ₄	1.58
In ³⁺ (0.150)	In ₂ (SO ₄) ₃	1.51
Al ³⁺ (0.030)	Al ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	1.51
(0.060)		1.53
(0.150)		1.57

Ga taken : 1.51 μg ; $1 \times 10^{-4} M$ Dodecyl-LUMO 1.0 ml; pH 3.3~3.7

必要がある。ところが Dodecyl-LUMO を用いる本法では 20 倍程度の共存は妨害とならない。更に大きな消光作用を示す銅(II), 鉄(III)などはチオ硫酸ナトリウム, あるいはアスコルビン酸でマスクすることができる。本法は従来法より選択性が向上しており他種金属イオン共存下の微量ガリウムの定量に十分実用できる。

5 結 語

o, o'-アゾ化合物の中でガリウムのけい光定量試薬として最も有用であるルモガリオンに長鎖アルキル基の導入を試み, Dodecyl-LUMO を合成した。Dodecyl-LUMO は界面活性能を有し, 界面活性剤ミセルが共存すると生成したガリウム錯体と混合ミセルを形成し, 強いけい光を発する。

更にドデシル基の導入はルモガリオンの溶媒抽出けい光試薬としての有用性を拡大した。MIBK 抽出法によれば, 高感度かつ共存金属の妨害を受けない高選択的なガリウムのけい光定量が可能である。

(1976年10月12日, 本会
第25年會において一部発表)

文 献

- 1) 上野景平: 本誌, **20**, 736 (1971).
- 2) 石橋信彦, 小原人司: 表面, **10**, 20 (1972).
- 3) 川本 博, 赤岩英夫: 本誌, **23**, 495 (1974).
- 4) 堀内芳蔵, 西田 宏: 同上, **17**, 1485 (1968).
- 5) N. Ishibashi, K. Kina: *Anal. Lett.*, **5**, 637 (1972).
- 6) K. Kina, N. Ishibashi: *Microchim. J.*, **19**, 26 (1974).
- 7) 喜納兼勇, 田村加代子, 石橋信彦: 本誌, **23**, 1404 (1974).
- 8) O. Yoda: "Memoirs of the Musashi University" (Supplement), **5**, 1 (1957).
- 9) 喜納兼勇, 白石勝彦, 石橋信彦: 本誌, **25**, 501 (1976).
- 10) A. M. Lukin, E. A. Bozhevov'nov: *Zh. Anal. Khim.*, **15**, 43 (1960); *Anal. Abstr.*, **7**, 416 (1960).
- 11) A. K. Babko, A. I. Volka, T. E. Get'man: *Ukr. Khim. Zhr.*, **35**, 69 (1969); *Anal. Abstr.*, **18**, 3021 (1970).
- 12) 西川泰治, 平木敬三, 森重清利, 重松恒信: 本誌, **16**, 692 (1967).
- 13) Liam-Ngog-Thu: *Zh. Anal. Khim.*, **22**, 636 (1967); *Anal. Abstr.*, **15**, 7626 (1968).
- 14) R. A. Zweidinger, L. Barnett, C. G. Pitt: *Anal. Chem.*, **45**, 1563 (1973).
- 15) 西島安則: 高分子, **13**, 80 (1964).
- 16) 西島安則: 分析機器, **7**, 253 (1969).
- 17) 重松恒信, 西川泰治: "新しい有機試薬・有機反応と微量分析", p. 14 (1975), (化学同人).
- 18) ユ・ア・ゾロトフ著, 田中元治, 中須賀德行, 小島 功, 舟橋重信訳: "キレート化合物の抽出", p. 197 (1972), (培風館).
- 19) 西川泰治: "けい光・紫外吸収分析", p. 16 (1965), (共立出版).

☆

Preparation and application of a surface-active azo compound for fluorometric determination of trace gallium. Kenyu KINA, Kouichi HIROKATA and Nobuhiko ISHIBASHI (Department of Applied

Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University 36, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka)

Dodecyl-lumogallion (Dodecyl-LUMO) which possesses surface-active property has been synthesized by the coupling of diazotized 2-amino-4-chlorophenol-6-sulfonic acid with dodecylresorcinol. Dodecyl-LUMO formed an orange-colored chelate complex with gallium(III) in the pH range of 2.8 to 3.7. The results of the continuous variation method exhibited the one to one complex formation. The Ga(III)-Dodecyl-LUMO complex is practically nonfluorescent in an aqueous solution, but does strongly fluoresce in surfactant micellar systems.

From the stability of the chelate complex in the presence of surfactant and the degree of enhancement of fluorescence, polyethylene glycol monolauryl ether (PGME) was judged to be the useful surfactant for gallium analysis. The complex has its maximum emission at 578 nm with an excitation at 493 nm in PGME micellar system. The concentration of ppb level of gallium was able to be easily determined by the fluorescence enhancement effect. The fluorescence polarization spectra revealed that the presence of dodecyl group caused a strong binding of the complex

to the micelle.

The Ga(III)-Dodecyl-LUMO complex is easily extracted into methyl isobutyl ketone (MIBK). The MIBK extraction method makes it possible to carry out the selective determination of the trace gallium. The presence of twenty-fold amounts of aluminum did not interfere. All experiments on the effect of diverse ions were carried out 0.151 µg/ml of gallium. The results are summarized in Table 1. The ions, Ge(IV), Co(II), Ni(II), Pb(II), and In(III) did not interfere. The interference of Fe(III) ion can be reduced by the addition of ascorbic acid and Cu(II) ion can be completely masked with sodium thiosulfate. (Received Oct. 29, 1976)

Keywords

Fluorometric determination

Gallium

Methyl isobutyl keton extraction

Micellar effect

Surface-active azo compound

非イオン性界面活性剤を溶媒とするニッケルの 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトールによる抽出

石井 秀樹, 三浦 潤一郎, 渡辺 寛人*

(1976年9月9日受理)

試験管にトリトンX-100のミセル溶液 (<50 g) をとり, 95°Cの水浴中で (20~30) 分放置するとトリトンX-100と水相の二液相に分離する. この相分離現象における 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール (TAN) のニッケルキレート挙動を調べたところ, キレートは沈降するトリトン X-100に同伴し, 約 0.4 ml のトリトン X-100 相に定量的に抽出されることを見いだした. 大部分の水相を吸引除去後, 管内に残した水相にキレートを含むトリトン X-100を溶解して吸光度を測定することにより, 30 倍程度までの濃縮率を容易に得ることができる. 適切なマスキング剤の組み合わせを見だし, 本法が土壌中の微量ニッケルの定量に応用できることを確かめた.

1 緒言

非イオン性界面活性剤, トリトン X-100 のミセル溶液に水に難溶な金属キレートが可溶化されることを利用する金属イオンの吸光度定量法は, 林ら¹⁾²⁾がテル室蘭工業大学工業化学科: 北海道室蘭市水元町 27-1

の分析法を報告して以来, 他の金属キレートについても幾つかの方法^{3)~6)}が報告されている. これらの方法では抽出操作が省略され, 水に難溶なキレートをあたかも水溶性キレートのように取り扱えるので操作はたいへん簡単になったが, 当然のことながら抽出の場合の濃縮効果は全く期待できない. しかしミセル溶液は実際には不均