

Keywords

Lead(II) chromate

Lead(II) sulfate

State analysis

Systematic qualitative analysis

X-Ray diffraction analysis

臭化水素酸による亜硫酸の紫外吸光光度定量

内海 喩, 奥谷 忠雄, 佐藤 嘉人*

(1976 年 12 月 3 日受理)

亜硫酸の溶液に過剰の臭化水素酸を加えると波長 300nm 付近に吸収極大を示す。この吸光度を測定することにより非常に簡易にかつ迅速正確に亜硫酸が定量できる。

25 ml のメスフラスコに亜硫酸を含む試料溶液をとり、これに 7.5N の臭化水素酸 10 ml を加えて水で 25 ml とする。この溶液の吸光度を波長 300nm で水を対照に測定し、 $(0.2\sim 4)\times 10^{-4}$ M の亜硫酸が迅速に定量できる。 2×10^{-4} M の亜硫酸についての標準偏差パーセントは 0.5% であった。鉛(II), 鉄(III), 水銀(II), 亜硝酸イオン及びバナジン酸イオンがわずかに妨害した。一般に二酸化硫黄の吸収剤及び安定剤として用いられるスルファミン酸塩及びグリセリンは妨害しない。

1 緒 言

亜硫酸の吸光光度定量法としてはパラローズアニリン法¹⁾, 過剰のヨウ素を加え、残った I_3^- の紫外の吸収を利用する方法²⁾ などがあり、広く利用されている。又、著者らは水銀(II)-ジフェニルカルバゾン-ベンゼン抽出法³⁾ 及び水銀(II)-亜硫酸錯体の紫外吸収を利用する方法⁴⁾ を報告したが、これらはいずれも試薬として水銀溶液を使用する難点があった。そこで水銀を用いない簡易な亜硫酸の吸光光度法を確立する目的で検討した結果、亜硫酸に大過剰の塩酸又は臭化水素酸が存在すると、二酸化硫黄の紫外吸収⁵⁾ とは異なった吸収を示すことを見だし、亜硫酸を非常に簡易にかつ迅速正確に定量する新しい方法を確立したのでここに報告する。

2 試薬と装置

亜硫酸標準溶液: 亜硫酸水素ナトリウム約 0.52 g を煮沸冷却した水 500 ml に溶かし (約 1×10^{-2} M), ヨウ素滴定法により標定し、この溶液を 5% グリセリン溶液で適宜希釈して用いた。

臭化水素酸: 市販の臭化水素酸を希釈してから水酸化ナトリウム標準液で滴定して市販品の濃度を求め、水で適宜希釈して用いた。

その他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

分光光度計: 日立分光光度計, 124 型, 10 mm の石英セルを用いた。

3 実験及び結果**3.1 定量操作**

25 ml のメスフラスコに亜硫酸を含む試料溶液の 15 ml 以下をとり、7.5N 臭化水素酸 10 ml を加えて水で 25 ml にする。この溶液の 300nm の波長の吸光度を 10 mm のセルを用い、セルにふたをして水を対照に測定し、あらかじめ作成した検量線から亜硫酸の濃度を求める。

3.2 吸収曲線

1×10^{-3} M 亜硫酸水素ナトリウム溶液各 5 ml に、7.5N の硫酸、塩酸及び臭化水素酸 10 ml をそれぞれ加え、水で全容を 25 ml とした各溶液について水を対照として測定した吸収曲線を Fig.1 に示した。

亜硫酸水素ナトリウム溶液はこの波長域には全く吸収を示さないが、硫酸の存在では 276nm 付近、塩酸の存在では 285nm 付近及び臭化水素酸の存在では 300nm 付近にそれぞれ吸収極大がある。なおリン酸及び過塩素酸の存在においても硫酸と同様に 276nm 付近に吸収極

* 日本大学理工学部: 東京都千代田区神田駿河台 1-8

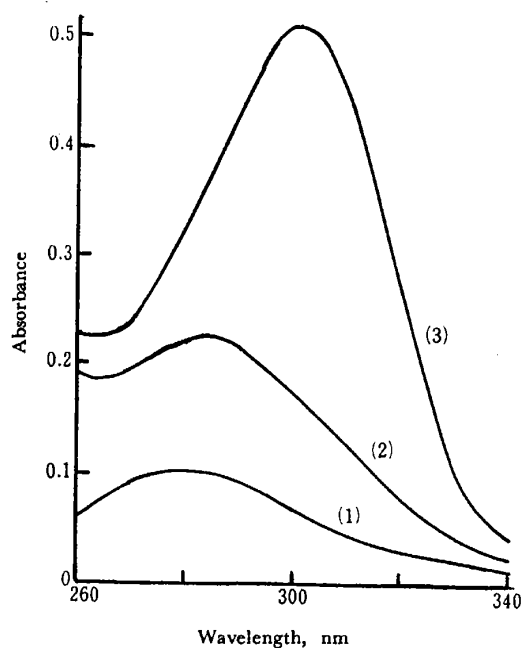


Fig. 1 Absorption spectra

$\text{NaHSO}_3 : 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; (1) 3N H_2SO_4 ; (2) 3N HCl ;
(3) 3N HBr (Ref.: Water)

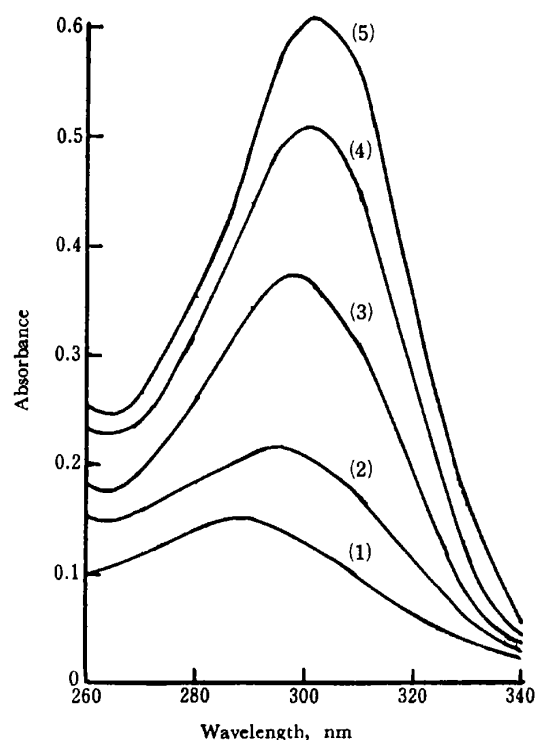


Fig. 2 Effect of concentration of hydrobromic acid

$\text{NaHSO}_3 : 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; HBr(N) : (1) 0.5, (2) 1.0,
(3) 2.0, (4) 3.0, (5) 4.0 (Ref.: Water)

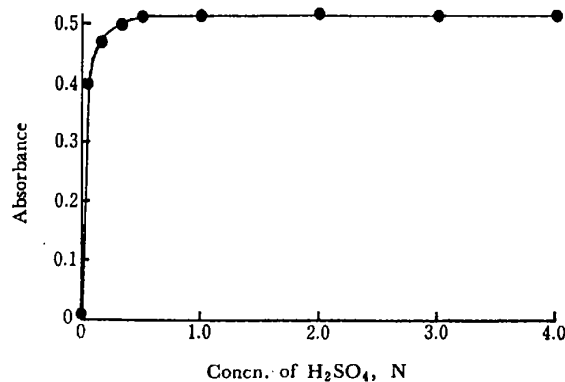
大を示した。硫酸などの存在下で認められる吸収は二酸化硫黄によるものと考えられる⁵⁾。又、塩酸及び臭化水素酸の存在では、いずれも吸収極大が長波長側に移動しており、二酸化硫黄とは異なった化合物の吸収であろうと考えられる。ここでは臭化水素酸を用いたときのほうが吸光度が大きいため定量試薬としてこれを使用した。なおヨウ化水素酸についても検討したが、ヨウ化物イオンが酸化されやすいため利用できなかった。

3.3 臭化水素酸の濃度の影響

3.1 の定量操作に従って、臭化水素酸の濃度を変えて実験し、得られた結果を Fig. 2 に示した。臭化水素酸の濃度が増すにつれて吸収極大がわずかに長波長側に移行し、吸光度も増加する。しかし市販の臭化水素酸は約 8.5N であり、実験操作の容易さを考慮し溶液中臭化水素酸の最終濃度が 3N になるようにした。

次に亜硫酸水素ナトリウム溶液に臭化ナトリウムだけを加えても吸収は示さないが、硫酸の存在（最終濃度が 3N）で臭化ナトリウムの濃度を変えて実験したところ、Fig. 2 に示した結果と同様に臭化ナトリウムの濃度が大きくなるにつれて吸光度が増加し、吸収極大も長波長側に移行した。

又、一定量の臭化ナトリウム (3N) の存在で、硫酸を加えその濃度を変えて 300nm の波長で吸光度を測定した結果を Fig. 3 に示した。硫酸が 0.5N 以上存在す

Fig. 3 Effect of concentration of H_2SO_4

$\text{NaHSO}_3 : 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{NaBr} : 3 \text{ N}$ (Ref.: Water)

ると吸光度はほぼ一定となった。従って、最終濃度として硫酸が (0.5~4) N, 臭化ナトリウムが 3N になるようにそれぞれの試薬を加えて操作してもよいが、ここでは臭化水素酸を用いることにした。

なお、300nm 付近に吸収極大を示す亜硫酸と臭化水素酸との反応生成物については現在明らかでない。

3.4 安定性

亜硫酸は酸化されやすく、又酸性下では二酸化硫黄として揮散しやすい。本法は 3N 臭化水素酸酸性で操作するために特に揮散しやすいと考えられるので、測定溶液

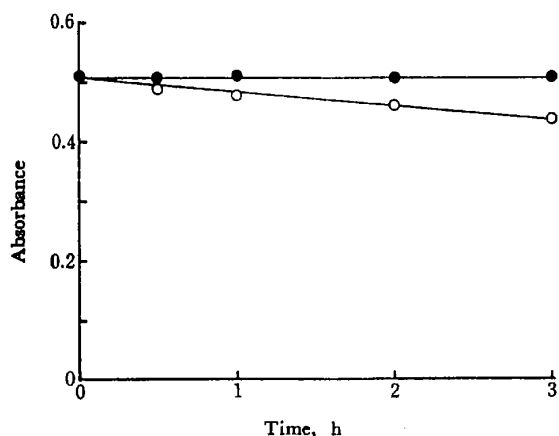


Fig. 4 Effect of standing time

NaHSO₃: 2×10^{-4} M; HBr: 3 N; ● Stoppered;
○ Not stoppered (Ref.: Water)

についての安定性について検討し, その結果を Fig. 4 に示した.

3.1 の定量操作に従い亜硫酸と臭化水素酸をメスフラスコにとり, せんをしない状態で放置すると, 吸光度は時間とともに減少した. しかし, せんをしたときは3時間経過しても吸光度は一定であった. 本法の定量条件下では密せんしておけば二酸化硫黄として揮散することもなく, 又酸化されにくいことを示している. 従って, メスフラスコから測定溶液をセルに移したらセルにふたをしてなるべく速やかに吸光度を測定する必要がある.

3.5 検量線

亜硫酸水素ナトリウム標準溶液を用い, 3.1 の定量操作に従って検量線を作成した. 亜硫酸の濃度が $(0.2 \sim 4) \times 10^{-4}$ M の範囲で良い直線性を示し, 2×10^{-4} M 亜硫酸について5回測定したとき, 吸光度より求めた標準偏差パーセントは 0.5% であった.

3.6 共存イオンの影響

共存イオンの影響について検討した結果を Table 1 に示した.

陽イオンでは鉄(III), 水銀(II) 特に鉛(II) の妨害が著しいので, これらを含むような試料ではそのまま本法は適用できない. 又, 陰イオンでは亜硝酸イオン及びバナジン酸イオンが妨害した. なお共存塩及びその臭化物錯イオンのため, 大部分の共存イオンについては試薬ブランク値に吸収を示した. 亜硫酸の安定剤として用いられるグリセリン及び二酸化硫黄の吸収剤として用いられるスルファミン酸塩⁶⁾ などについて本法への影響を検討したが妨害しなかった.

Table 1 Effect of diverse ions

Ions	(mg/25 ml)	Added as	Absorbance	
			blank	2×10^{-4} M SO ₃ ²⁻
—	—	—	0.000	0.50 ₉
K ⁺	50	KCl	0.00 ₄	0.50 ₃
Na ⁺	50	NaCl	0.00 ₃	0.50 ₆
NH ₄ ⁺	50	NH ₄ Cl	0.00 ₀	0.50 ₆
Ca ²⁺	50	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.00 ₂	0.50 ₆
Mg ²⁺	50	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.00 ₉	0.50 ₉
Ba ²⁺	50	BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.00 ₀	0.51 ₀
Co ²⁺	50	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.00 ₅	0.51 ₁
Mn ²⁺	50	MnCl ₂	0.00 ₄	0.50 ₆
Ni ²⁺	50	NiSO ₄ ·7H ₂ O	0.00 ₉	0.50 ₉
Cd ²⁺	50	CdSO ₄	0.00 ₉	0.50 ₆
Fe ²⁺	0.5	FeCl ₂	0.01 ₇	0.52 ₃
Fe ³⁺	0.05	FeCl ₃	0.03 ₂	0.52 ₃
Al ³⁺	0.5	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.03 ₂	0.52 ₃
Cr ³⁺	0.5	CrCl ₃	0.00 ₄	0.51 ₁
Hg ²⁺	0.05	HgCl ₂	0.02 ₂	0.52 ₃
Pb ²⁺	0.005	Pb(CH ₃ COO) ₂	0.03 ₅	0.54 ₄
Cl ⁻	50	NaCl	0.00 ₀	0.50 ₉
F ⁻	5	NaF	0.00 ₀	0.51 ₀
I ⁻	0.5	KI	0.00 ₉	0.51 ₁
SO ₄ ²⁻	50	Na ₂ SO ₄	0.00 ₄	0.51 ₀
H ₂ PO ₄ ⁻	50	KH ₂ PO ₄	0.00 ₂	0.51 ₇
CO ₃ ²⁻	50	Na ₂ CO ₃	0.00 ₄	0.50 ₉
NO ₃ ⁻	5	NaNO ₃	0.01 ₇	0.50 ₇
S ₂ O ₃ ²⁻	0.5	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0.01 ₈	0.51 ₃
S ²⁻	0.5	Na ₂ S·9H ₂ O	0.00 ₈	0.50 ₆
NO ₂ ⁻	0.05	NaNO ₂	0.01 ₂	0.51 ₃
VO ₃ ⁻	0.05	NH ₄ VO ₃	0.00 ₉	0.49 ₂

4 結 言

本法は従来法より感度は劣るが, 亜硫酸の試料溶液に臭化水素酸を加え, 300nm の波長で吸光度を測定するという非常に簡易な定量法である. グリセリン及びスルファミン酸の妨害がなく, 他の妨害イオンも少ないが, 鉛(II) の妨害が欠点である. これら妨害イオンの対策と本法の応用については今後検討を要する.

本研究の一部は文部省科学研究助成補助金によった. 記して謝意を表する.

(1975 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 24 年会において一部発表)

文 献

- 1) F. P. Scaringelli, B. E. Saltzman, S. A. Frey: *Anal. Chem.*, **39**, 1709 (1967).
- 2) 小沢竹二郎: 日化, **87**, 573 (1966).
- 3) T. Okutani, S. Utsumi: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 1386 (1967).
- 4) 奥谷忠雄, 伊藤舜介, 内海 諭: 日化, **88**, 1296 (1967).
- 5) D. A. Ratowsky, J. L. McCarthy: *J. Phys. Chem.*, **66**, 516 (1962).
- 6) JIS K 0103 (1971).

☆

Ultraviolet spectrophotometric determination of sulfite with hydrobromic acid. Satori UTSUMI, Tadao OKUTANI and Yoshito SATO (College of Science and Technology, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

A new and rapid spectrophotometric method for the determination of sulfite was investigated. It was found that sulfite solution has an absorption maximum at 276 nm in the presence of acid such as sulfuric, perchloric or phosphoric acid, and has a intense absorption maximum at about 285 nm or 300 nm in the presence of hydrochloric or hydrobromic acid respectively. The absorbance was greater with hydrobromic acid than with hydrochloric acid. Recommended procedure is as follows. In 25 ml volumetric flask, the sample solution and 10 ml of 7.5N hydrobromic acid were added and diluted to 25 ml with water. The absorbance of the

solution was measured at the wavelength of 300 nm with 10 mm cell against water. By this method, the sulfite in the range from 0.2×10^{-4} M to 4×10^{-4} M $\{(32 \sim 640) \mu\text{g}/25 \text{ ml as sulfur dioxide}\}$ was accurately determined. The variation coefficient was 0.5% at the sulfite level of 2×10^{-4} M. Fe(III) , Hg(II) , Pb(II) , NO_3^- and VO_3^- interfered with the determination of sulfite.

(Received Dec. 3, 1976)

Keywords

Hydrobromic acid

Spectrophotometry

Sulfite

Ultraviolet

ナフタレンを用いる液液抽出後固液分離分析法

佐竹 正忠*, 高木 靖弘**

(1976 年 9 月 7 日受理)

金属イオンと有機試薬との反応によって生ずる水に不溶性の金属錯体を高温で水溶液から融解ナフタレンに抽出し、これを放冷固化させた後、水溶液から分離乾燥し、ジメチルホルムアミドに溶かして吸光光度法によって微量金属を定量するための基礎的諸条件、すなわち最適波長、最適 pH 領域、試薬及びナフタレンの添加量、呈色の安定性、熟成時間などの影響について検討し、更にモル吸光係数、感度、精度をも求めた。DDTC では銅、ビスマス及びニッケル、APDC では銅、ビスマス及びコバルト、2-メチルオキシシンでは銅、亜鉛及びニッケル、5,7-ジクロロオキシシン及び 5,7-ジブROMオキシシンでは銅、 α -ベンゾインオキシシンでは銅、サリチルアルドキシムではニッケル、BPA では鉄(III)及びバナジウム(V)が定量された。これら錯体は高温で極めて安定であって、融解ナフタレンに定量的に抽出される。抽出錯体はナフタレン及びナフタレン-ジメチルホルムアミド溶液中でも安定である。本法を原子吸光分析に適用し良好な結果を得た。

1 緒 言

金属イオンは種々の有機試薬と反応して水に可溶性あるいは不溶性の錯体を生成する。水に可溶性の錯体はそのまま吸光光度法によって定量されるが、水に不溶性の錯体はこれをいったん有機溶媒に抽出した後、上記の方法によって定量しなければならない。この方法は一般に液液抽出法と呼ばれ、今日まで広く用いられてきた。著者らは新しい試みとして常温で固体であるが、高温で液

状となるような有機化合物、例えばビフェニル (mp 70°C)、ナフタレン (mp 81°C) を用いる分析法、すなわち液液抽出後固液分離分析について研究してきた^{1)~10)}。

今回は 2-メチルオキシシン (MO_x) による銅、亜鉛及びニッケル、5,7-ジクロロオキシシン (Cl_2O_x) 及び 5,7-ジブROMオキシシン (Br_2O_x) による銅、 α -ベンゾインオキシシン (BO) による銅、サリチルアルドキシム (SAD) によるニッケル、*N*-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン (BPA) によるバナジウム(V) 及び鉄(III)、DDTC による銅、ビスマス及びニッケル、APDC による銅、ビスマス及びコバルトの最適定量条件、すなわち

* 福井大学工学部：福井県福井市文京 3 丁目

** 福井県衛生研究所：福井県福井市原目町 39-4