

the sulfite ion in the range from 10 ppm to 100 ppm {(0.04~0.40) mg/5 ml as sulfur dioxide} was determined. The variation coefficient was 6.7 % at the sulfite level of 0.20 mg  $\text{SO}_3$ /5 ml. Dithionite, sulfide, disulfate and nitrite ions interfered with the determination of sulfite ion.

(Received July 4, 1981)

### Keyword phrases

sulfite ion; detector tube; Malachite Green; rapid determination.

## 酢酸共存下でビスムチオール II によるビスマスの抽出- 吸光光度定量

渡辺 邦洋<sup>®</sup>, 粟野 政典, 西山 孝史, 川垣 恭三\*

(1981 年 3 月 23 日受理)

ビスムチオール II によるビスマス(III) の溶媒抽出吸光法を確立した。ビスマス(III) はビスムチオール II と水に難溶性で、かつ有機溶媒に抽出困難な錯体を生ずるが、酢酸の共存下ではクロロホルムに抽出容易な三元錯体を生成する。この錯体の組成はビスマス:ビスムチオール II:酢酸 (1:3:2) であった。クロロホルムに抽出された錯体は淡黄色を呈し、335 nm に極大吸収を示す。最適抽出 pH 範囲は 3.5~5.0 で、99 % 以上の抽出率を示した。検量線は 0~370  $\mu\text{g Bi}/10 \text{ ml}$  クロロホルムの範囲でベールの法則に従う。モル吸光係数は  $4.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (335 nm) であった。銀(I), 金(III), 水銀(II), 鉄(III) などの妨害イオンはアスコルビン酸によりマスキングされるが、銅(II) は微量でも妨害した。

### 1 緒 言

ビスムチオール II (3-フェニル-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオン) はその名の示すとおり最初はビスマスの検出試薬として紹介された<sup>1)</sup>。その後重量分析用試薬として使用され、更に数種の元素の吸光光度定量に利用されるようになった。特にセレン、テルルの特異試薬として研究され、良く知られている<sup>2)</sup>。しかし、ビスムチオール II を用いるビスマスの定量に関しては重量法<sup>3)~5)</sup>の外に比色法としてビスマスのビスムチオール II 錯体をコロイド状に分散させて定量する方法<sup>6)</sup> が検討されているにすぎない。このようにビスムチオール II を用いるビスマスの定量法は十分に検討されておらず、又有機溶媒による抽出が困難であるために抽出定量法の研究例は見られない。このビスマスキレート<sup>7)</sup>の抽出性の低さは配位水の影響によるものと推定される。そこ

で酢酸を添加し、水の配位していない錯体の生成を試みた結果、ビスマスの抽出定量が可能となった。

一般にこのような協同効果による抽出率の向上は共存金属の抽出率をも増大させるため、分析に利用する場合選択性に難点があるとされている<sup>7)</sup>。しかし、酢酸共存下でのビスマスの基礎的定量条件について詳細に検討した結果、選択的に定量が可能であった。

### 2 装置及び試薬

#### 2.1 装 置

吸収スペクトル及び吸光度の測定には島津 UV 200S 型自記分光光度計、pH の測定には東亜電波 HM-5A 型 pH 計、振り混ぜ機はイワキ KM 型シェーカー (350 回/min) を使用した。

#### 2.2 試 薬

0.1 % ビスムチオール II 溶液: 同仁化研製ビスムチオール II (カリウム塩) 0.1 g を水で溶解し、100 ml とした。

\* 東京理科大学理工学部: 千葉県野田市山崎東 亀山 2641

ビスマス 標準溶液: 金属ビスマス (99.99%) を約 0.5 g 精ひょうし, 硝酸 (1+1) 20 ml で溶解した後, 硝酸 (1+1) 100 ml を加え水で 500 ml とした. 使用の際はこれを更に硝酸 (1+100) で希釈した.

酢酸: 特級品を使用した.

クロロホルム: 1 級クロロホルム をそのまま使用した.

その他の試薬: すべて特級品を使用した.

### 3 基本操作

ビスマス (100  $\mu$ g 以下) を含む試料溶液に酢酸 (1+9) 2 ml を加え, 塩酸及びアンモニア水で pH を 4.5 に調整する. 0.1% ビスムチオール II 溶液 2 ml を加え, 水で水相の体積を 50 ml に調整する. これをクロロホルム 10 ml と 3 分間振り混ぜ, ビスマスを抽出し, 試薬空試験液を対照として 335 nm で吸光度を測定する.

### 4 結果及び考察

#### 4.1 吸収曲線

基本操作に従い, 抽出した錯体の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す. クロロホルムに抽出された錯体は淡黄色を呈し, 335 nm に極大吸収を示す. 抽出溶媒はクロロホルム以外にベンゼン, 1,2-ジクロロエタンにも定量的に抽出されるが吸光度の安定性においてクロロホルム

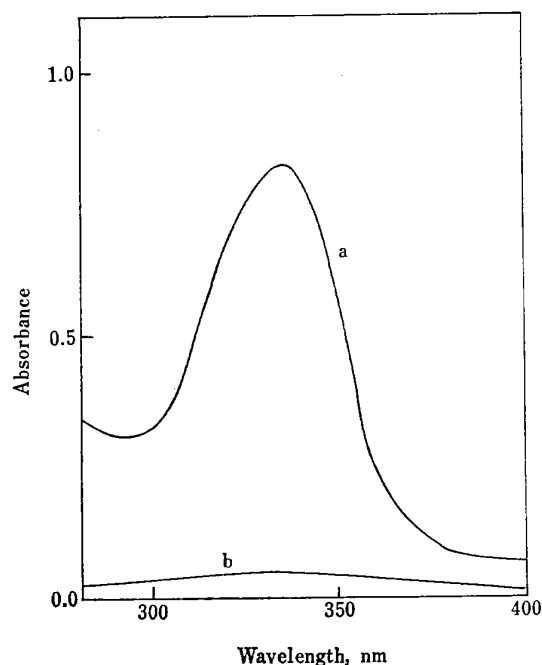


Fig. 1 Absorption spectra of the ternary complex and reagent blank

Bi: 37  $\mu$ g (a), none (b);  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1+9): 2 ml; pH: 4.5; 0.1% Bismuthiol II solution: 2 ml; Solvent: Chloroform 10 ml; Volume of aqueous phase: 50 ml; Reference: Reagent blank (a), chloroform (b)

が優れていた.

#### 4.2 抽出への pH の影響

酢酸 (1+9) 2 ml を添加したとき 0.1% ビスムチオール II 2 ml では pH 3.5~5.0 で最大の吸光度を示し, ビスムチオール II 0.5 ml では pH 4 において最大の吸光度を示した (Fig. 2). 言うまでもなくこの最適抽出 pH 範囲は酢酸濃度によっても当然影響を受ける. 試薬空試験値は pH 4.5 以上において吸光度が 0.05 以下となることから以下の実験では 3 で述べたように pH を 4.5 とした.

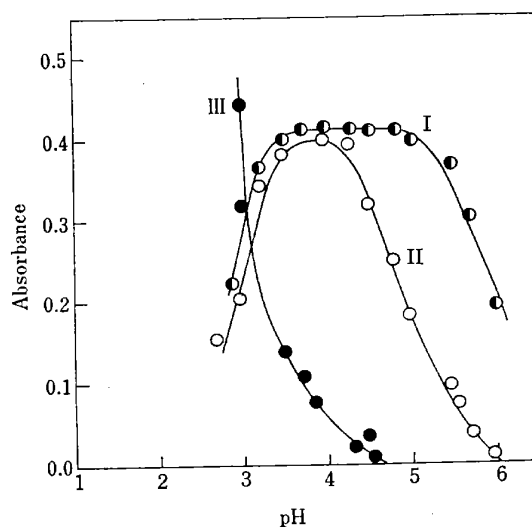


Fig. 2 Effect of pH on the absorbance

Bi: 18.7  $\mu$ g (I, II), none (III);  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1+9): 2 ml; 0.1% Bismuthiol II solution: 2 ml (I, III), 0.5 ml (II); Reference: Reagent blank (I, II), chloroform (III); Wavelength: 335 nm

#### 4.3 試薬量の影響

ビスマス (III) 18.7  $\mu$ g に対し, 酢酸 (1+9) 2 ml 共存下で 0.1% ビスムチオール II の添加量を変化させ, ビスマス三元錯体の抽出率について検討した. なお, 抽出率の測定は抽出後の水相から再抽出を繰り返す方法と 2 回の抽出による吸光度から求める方法によった<sup>8)</sup>. その結果, 試薬量 (1.0~3.0) ml の範囲で 99% 以上の抽出率が得られ, 一定の吸光度を示した. 3.0 ml 以上ではしだいに吸光度は減少した.

一方ビスムチオール II 濃度を一定にし, 酢酸濃度を变化させた. 酢酸の添加は抽出率を著しく向上させ, Fig. 3 に示すように, 0.1% ビスムチオール II 2 ml 又は 5 ml 添加したときはそれぞれ 0.05 ml, 4.0 ml 以上で最大の吸光度を示している. しかし大過剰の酢酸添加は逆に吸光度の減少をもたらす, 特にビスムチオール

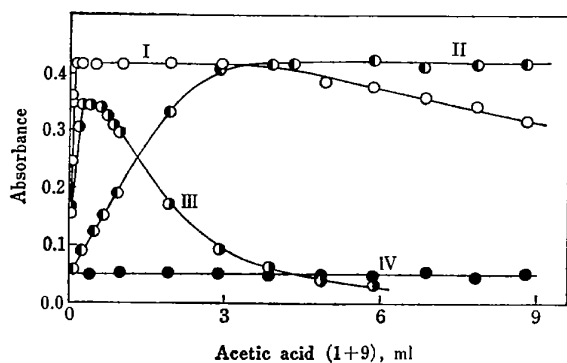


Fig. 3 Effect of amount of acetic acid on the absorbance

Bi: 18.7  $\mu\text{g}$  (I, II, III), none (IV); pH: 4.5; Bismuthiol II solution: 2 ml of 0.1 % solution (I, IV), 5 ml of 0.1 % solution (II), 2 ml of 0.02 % solution (III); Reference: Reagent blank (I, II, III), chloroform (IV)

II 濃度の低いときに影響は大きい。このようにビスムチオール II, 酢酸の最適量は相互に影響を与えた。

#### 4.4 錯体組成

酢酸共存下でビスマス: ビスムチオール II の錯体組成を連続変化法及び平衡移動法で検討した結果いずれにおいても 1:3 であった。又、酢酸 (1+9) の添加量を (2~10) ml と変化させても抽出される化学種の組成に変化は見られなかった。又、ビスマス: 酢酸の組成比は平衡移動法から 1:2 であった。このことより三元錯体はビスマス: ビスムチオール II: 酢酸=1:3:2 と推定される。

#### 4.5 検量線

以上検討した諸条件の結果より最適条件 (基本操作に述べた条件) 下で検量線を作成した。検量線は 0~370  $\mu\text{g}$  Bi/10 ml クロロホルムの範囲でベールの法則に従い、モル吸光係数は  $4.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (335 nm) であり、Sandell 感度は  $4.65 \times 10^{-8} \mu\text{g}$  であった。ビスマス 20.0  $\mu\text{g}$  における変動係数は 1.2 % (30 回測定) であった。

#### 4.6 共存元素の影響

ビスマスと共存する場合に定量結果に影響を与える元素について調べた。結果を Table 1 に示す。Table 1 から分かるように多くの元素は妨害しないが銀(I), 鉄(III), 鉛(II), バナジウム(V), タングステン(VI) は負の誤差を与えた。これらの元素のうち銀(I), 鉄(II) 以外は試薬不足によるものであり、大過剰の試薬で鉛

Table 1 Effect of foreign ions

| Ions ( $\mu\text{g}$ ) | Added as                                                                            | Bi found ( $\mu\text{g}$ ) | Error ( $\mu\text{g}$ ) |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Ag(I) 50               | AgNO <sub>3</sub>                                                                   | 16.0                       | -2.7                    |
| 500                    | "                                                                                   | 18.7††                     | 0.0                     |
| Al(III) 2000           | K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·24 H <sub>2</sub> O | 18.7                       | 0.0                     |
| As(III) 4000           | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NaOH                                                | 18.7                       | 0.0                     |
| Au(III) 15             | HAuCl <sub>4</sub> +HCl                                                             | 23.1                       | +4.4                    |
| 30                     | "                                                                                   | 18.7††                     | 0.0                     |
| Ba(II) 3000            | BaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O                                               | 18.7                       | 0.0                     |
| Ca(II) 3000            | CaCO <sub>3</sub> +HCl                                                              | 18.7                       | 0.0                     |
| Cd(II) 30              | Cd+HNO <sub>3</sub>                                                                 | 18.7                       | 0.0                     |
| Co(II) 500             | Co+HNO <sub>3</sub>                                                                 | 18.7                       | 0.0                     |
| Cr(III) 3000           | Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O                               | 18.7                       | 0.0                     |
| Cu(II) 30              | Cu+HNO <sub>3</sub>                                                                 | 16.1                       | -2.6                    |
| 100                    | "                                                                                   | 26.9                       | +8.2                    |
| Fe(III) 500            | Fe+HNO <sub>3</sub>                                                                 | 12.8                       | -5.9                    |
| 500                    | "                                                                                   | 18.7††                     | 0.0                     |
| Ga(III) 500            | Ga+HCl                                                                              | 18.7                       | 0.0                     |
| Hg(II) 100             | Hg+HNO <sub>3</sub>                                                                 | 24.9                       | +6.2                    |
| 500                    | "                                                                                   | 18.7††                     | 0.0                     |
| In(III) 500            | In+HCl                                                                              | 18.7                       | 0.0                     |
| La(III) 3000           | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HCl                                                 | 18.7                       | 0.0                     |
| Mn(II) 1000            | Mn+HCl                                                                              | 18.7                       | 0.0                     |
| Mo(VI) 3000            | (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4 H <sub>2</sub> O | 18.7                       | 0.0                     |
| Ni(II) 3000            | Ni+HNO <sub>3</sub>                                                                 | 18.7                       | 0.0                     |
| Pb(II) 40              | Pb+HNO <sub>3</sub>                                                                 | 17.1                       | -1.6                    |
| 40                     | "                                                                                   | 18.5†                      | -0.2                    |
| Sb(III) 1000           | Sb+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                   | 18.7                       | 0.0                     |
| Sn(II) 100             | SnCl <sub>2</sub> +HCl                                                              | 18.6                       | -0.1                    |
| Sr(II) 3000            | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                   | 18.7                       | 0.0                     |
| Tl(I) 1000             | TlNO <sub>3</sub>                                                                   | 18.7                       | 0.0                     |
| V(V) 500               | V+HNO <sub>3</sub>                                                                  | 16.8                       | -1.9                    |
| 500                    | "                                                                                   | 18.7†                      | 0.0                     |
| W(VI) 100              | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O                                 | 11.4                       | -7.3                    |
| 200                    | "                                                                                   | 18.7†                      | 0.0                     |
| Zn(II) 1000            | Zn+HCl                                                                              | 18.7                       | 0.0                     |

Bi taken: 18.7  $\mu\text{g}$ ; pH: 4.5; Bismuthiol II of 0.1 % solution: 2 ml; Acetic acid (1+9): 2 ml {† Bismuthiol II of 0.1 % solution: 5 ml, Acetic acid (1+9): 5 ml}; †† Two ml of 5 % ascorbic acid solution are added.

40  $\mu\text{g}$ , バナジウム 500  $\mu\text{g}$ , タングステン 200  $\mu\text{g}$  までは妨害しなくなった。又正の妨害をする金(III), 水銀(II) と負の妨害をする銀(I), 鉄(III) は 5 % アスコルビン酸 2 ml を添加することにより、許容量が大きくなり、金の 30  $\mu\text{g}$ , 水銀の 500  $\mu\text{g}$ , 銀の 500  $\mu\text{g}$ , 鉄の 500  $\mu\text{g}$  が妨害しなくなった。銅(II) は 30  $\mu\text{g}$  で約 15 % の負の誤差を与え、100  $\mu\text{g}$  では約 45 % の正の誤差を与えた。これは銅ビスムチオール II 錯体の沈殿によりビスマスが吸着された結果負の誤差が生じ、又銅(II) による試薬の酸化生成物により正の誤差がそれぞれ生じたものと思われる。

陰イオンはシュウ酸, クエン酸が 1 mg 以上で、酒石酸, EDTA は 0.01 mg 以上で、フッ化物イオンは 10 mg 以上でそれぞれ負の妨害を示した。

## 5 結 語

酢酸共存下でのビスムチオール II によるビスマスの抽出を検討し, その吸光光度定量法を確立した. 本法はビスマスの選択的定量法であることが明らかとなった.

## 文 献

- 1) J. V. Dubsy, J. Tartilek : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **96**, 412 (1934).
- 2) 吉田仁志, 藁目清一郎: 分光研究, **14**, 131 (1966).
- 3) A. K. Majumdar : *J. Ind. Chem. Soc.*, **21**, 347 (1944).
- 4) A. K. Majumdar, M. M. Chakabatty : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **154**, 262 (1957).
- 5) S. Panchout, C. Duval : *Anal. Chim. Acta*, **5**, 170 (1951).
- 6) A. K. Majumdar : *J. Ind. Chem. Soc.*, **19**, 396 (1942).
- 7) 赤岩英夫: “抽出分離分析法”, p. 87 (1972), (講談社).
- 8) 今井照男: 分化, **22**, 1361 (1973).

☆

**Extraction-spectrophotometric determination of bismuth with Bismuthiol II in the presence of acetic acid.** Kunihiro WATANABE, Masanori AWANO, Takashi NISHIYAMA and Kyōzō KAWAGAKI (Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Higashi-Kameyama, Yamazaki, Noda-shi, Chiba)

The extraction-spectrophotometric determination of

bismuth with Bismuthiol II in the presence of acetic acid was studied. Bismuth(III) was extracted into chloroform as a ternary complex containing acetic acid. A constant absorbance at 335 nm (absorption maximum) is obtained in the pH range from 3.5 to 5.0, and the extraction efficiency is larger than 99 % in this pH range. Beer's law is obeyed up to 370 μg of bismuth in 10 ml chloroform. The molar extinction coefficient was  $4.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , the sensitivity being  $4.65 \times 10^{-3} \text{ μg/cm}^2$  per 0.001 of absorbance. The composition ratio of the ternary bismuth complex extracted into chloroform was confirmed to be 1:3:2 (Bi: Bismuthiol II: acetic acid). The recommended procedure is as follows: Take (10~40) ml of sample solution containing less than 100 μg of bismuth into a beaker. Add 2 ml of a acetic acid (1+9), and adjust the pH to 4.5 with hydrochloric acid or ammonia. Add 2 ml of 0.1 % Bismuthiol II solution, and dilute to 50 ml with water. Then extract the bismuth complex with 10 ml chloroform by shaking for 3 min. Measure the absorbance at 335 nm against the reagent blank as the reference. Ag(I), Au(III), Fe(III), and Hg(II) which interfere with the determination could be masked by ascorbic acid, but copper(II) interferes significantly with the determination.

(Received Mar. 23, 1981)

**Keyword phrases**

spectrophotometric determination of bismuth; Bismuthiol II; synergistic effect of acetic acid; extraction of bismuth-bismuthiol II complex into chloroform.