

tolerance limits of diverse ions for the determination of 1.31 μg of Zn^{2+} were 1000 μg of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Mg^{2+} , 100 μg of Ca^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Pb^{2+} , Ag^{+} , VO_2^{+} , and VO_2^{+} , 10 μg of Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , and Sn^{2+} and 1 μg of Mn^{2+} and Co^{2+} . The Sandell sensitivity for $A=0.001$ was $1.12 \times 10^{-4} \mu\text{g Zn}^{2+} \text{ cm}^{-2}$ and the coefficient of variation was 0.6 % for 1.31 $\mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$ of Zn^{2+} (10 determinations).

(Received Aug. 28, 1982)

Keyword phrases

water soluble porphyrin; zinc(II); dual-wavelength increased sensitivity spectrophotometry; α , β , γ , δ -tetrakis(5-sulfothienyl) porphine.

EDTA による硫黄の非水伝導度滴定

吉村 長蔵, 西口 年彦^{®*}

(1982 年 5 月 31 日受理)

硫化物イオンのエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 伝導度滴定法については既に報告したので, 本報では, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) とピリジン混合溶媒中における硫黄の EDTA 伝導度滴定を検討した. 硫黄は, 塩基性溶媒であるピリジンに溶解 (約 0.4 mol dm^{-3}) するので, 溶解後 DMF にて希釈し, 硫黄と EDTA との反応を伝導度滴定法により検討した. その結果, 硫黄と EDTA とのモル比が 4:1 になる点に終点が得られ, 短時間で簡便に硫黄の定量ができ, 従来法による分析値ともよく一致した. 滴定に際して, 有機硫黄化合物の影響はみられず, 水分も 1 % 以下であれば結合比に影響は認められなかった.

1 緒 言

硫化水素や硫化物イオンを金属イオンと反応させた後過剰の金属イオンをエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) で滴定する硫化物イオンの間接滴定法¹⁾は知られているが, 単体硫黄の EDTA による直接滴定は行われていない. 一般に, 単体硫黄の定量方法としては電流滴定法²⁾, 吸光光度法³⁾⁴⁾, 重量法⁵⁾, 抽出容量法⁶⁾などがあり, 又, 特にポンプ式硫黄分析法⁷⁾が多用されているがこれらの方法は相当の熟練を要する.

本報では, 硫黄がピリジンに溶解する性質を利用し, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中における EDTA 伝導度滴定を検討した. 本法によると操作が簡便であるため, 他の定量方法に比べて容易に硫黄を定量することができる.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

DMF: 市販品を無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後

* 近畿大学理工学部応用化学科: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

減圧蒸留して使用した. 含有水分のカルフィッシャー法による測定結果は, 約 (0.03~0.04) % であった.

ピリジン: 市販品を水酸化カリウムを加えて脱水後, 蒸留して 115 °C の留分を使用した.

EDTA, 1,2-シクロヘキサジアン四酢酸 (CyDTA) 及びニトリロトリ酢酸 (NTA): ドータイト製品をそのまま使用した.

硫黄: 関東化学製特級品 (純度 99.5 %) を 100 °C で 2 時間乾燥し, 粉碎して 60 メッシュのふるいにかけてのものを使用した.

有機硫黄化合物は, すべて市販特級品をそのまま用いた.

2.2 試液の調製

EDTA の DMF 溶液の調製方法は, 既報⁸⁾に従った.

硫黄の DMF 溶液は, 精ひょうした硫黄をピリジンに常温で溶解後, DMF で希釈し定容とした. なお, 試薬はすべて $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度に調製し, 試料溶液中のピリジンの量は体積比で 5 % のものを用いた.

2.3 装 置

伝導度滴定装置は, 東亜電波社製 CM-2A を, カルフィッシャー水分測定装置は, 三菱化成デジタル自動水分測定装置 KF-01 を使用した.

3 結果及び考察

3.1 硫黄の試料溶液

硫黄は、ピリジンに対し約 0.4 mol dm^{-3} 程度 (25°C) 溶解する。Fig. 1 に示すように、硫黄をピリジンに溶解させ DMF で希釈定容とした直後は伝導性を示さないが、その後、しだいに伝導度を増し約 (30~40) 時間後にはほぼ一定となる。これは、硫黄がピリジンに溶解した当初は、ピリジンと接触イオン対を生成するため伝導性を示さないが、その後、DMF によって解離が促進され、更に生成した陽イオンが DMF により溶媒和されて安定化するために伝導度が上昇すると考えられる。そのため、溶液を加熱することによりイオン対の解離が進行して溶液の伝導度は速やかに一定となる。しかし、分析の結果、硫化物イオンは検出できなかった。又、この硫黄の試料溶液は、多量の水が混入すると硫黄を遊離する。

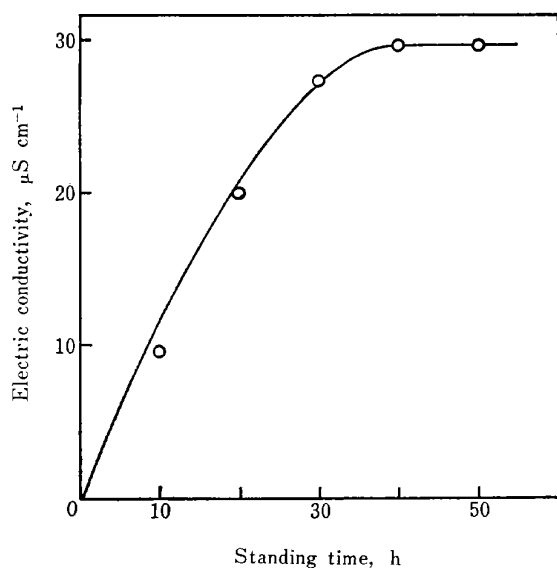


Fig. 1 Relationship between conductivity of sample solution and standing time

Sample: Sulfur in DMF (5 % pyridine) $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

3.2 伝導度滴定

3.2.1 伝導度滴定法

滴定は、滴定用セルに試料溶液の一定量を採取した後、約同体積の DMF を加え EDTA の DMF 溶液で滴定した。ただし、この試料溶液は、 40°C で約 1 時間加熱して一定の伝導度を示すようになったものを用いた。

滴定速度は、 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で行い、滴定標準溶液と試料溶液との混合が均一になるように十分にかくはんした。

3.2.2 硫黄の伝導度滴定 DMF 中における硫化水素の EDTA 伝導度滴定法は、既に報告⁹⁾した。

本報では、硫黄をピリジンに溶解させ、これを DMF 中において EDTA により伝導度滴定することを検討した。Fig. 2 に硫黄の EDTA による伝導度滴定曲線を示す。その結果、硫黄と EDTA とのモル比が 4:1 の点に明りょうな終点が得られた。この反応は EDTA の代わりに CyDTA, NTA などを用いた場合は、硫黄と CyDTA は 4:1、硫黄と NTA は 3:1 のモル比で反応が認められたが、シュウ酸、安息香酸などのカルボン酸を用いた場合には認められなかった。又、硫黄の溶剤としてピリジンの代わりにベンゼン、二硫化炭素、DMF を用いて硫黄を溶解後、DMF で希釈した試料についてはキレート試薬を用いても反応は認められなかった。

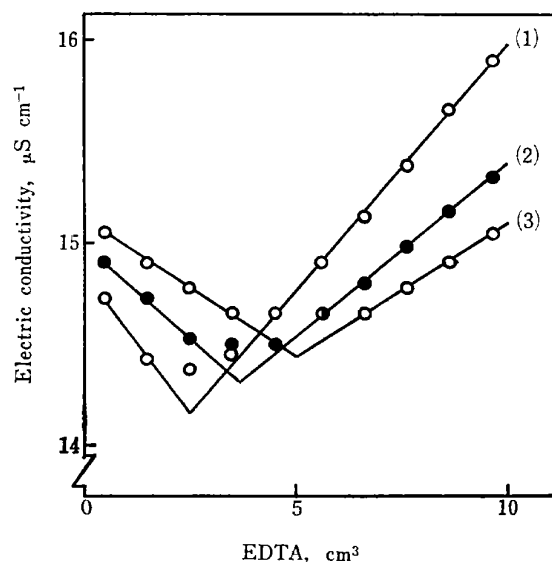


Fig. 2 Conductometric titration curves of sulfur with EDTA in the mixed solvent of DMF and pyridine

Sample: Sulfur in DMF (5 % pyridine) $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (1) 10 cm^3 , (2) 15 cm^3 , (3) 20 cm^3 ; Titrant: EDTA in DMF $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

3.2.3 ピリジン量の影響

硫黄は、ピリジンに溶解させた後 DMF で希釈定容して試料溶液としたが、この場合の DMF に対して共存可能なピリジンの量について検討した。

Fig. 3 に試料溶液中のピリジンの共存量が終点に及ぼす影響を示した。(1) は試料溶液中のピリジンが体積比で 5 %, (2) は 10 %, (3) は 15 % の場合である。

滴定の結果、ピリジンが 10 % 以下の場合には終点に影響しないが、15 % 以上では終点は現れない。よって、

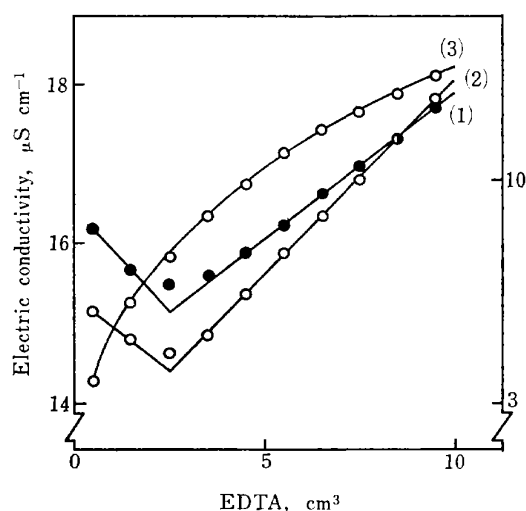
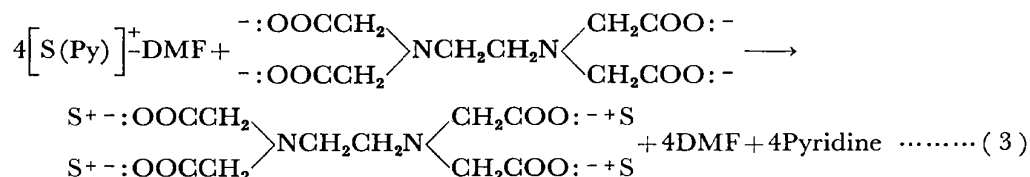
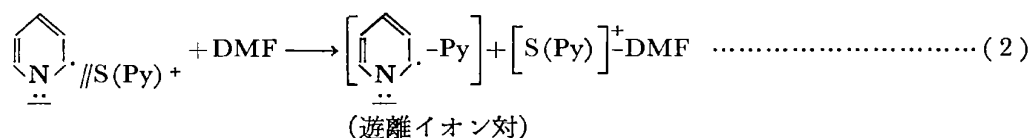
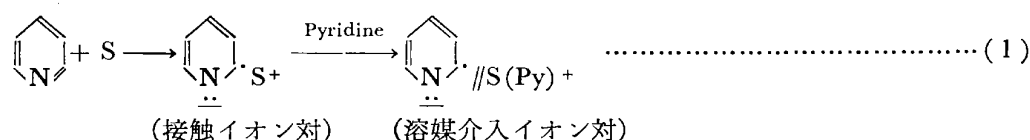


Fig. 3 Influence of pyridine on conductometric titration curves of sulfur with EDTA in the mixed solvent

Sample: Sulfur in the mixed solvent of DMF and pyridine $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, 10 cm^3 (1) Pyridine-5 %, (2) Pyridine-10 %, (3) Pyridine-15 %; Titrant: EDTA in DMF $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

試料溶液中のピリジンの共存量は, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の試料溶液を調製する場合には 10 % 以下であることが必要であると思われる。

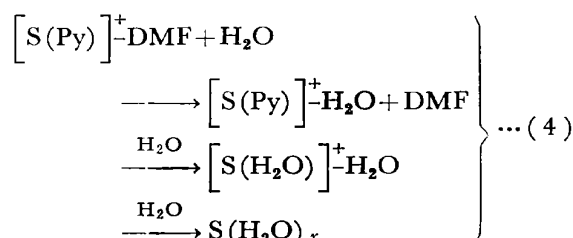
3.2.4 反応機構 硫黄は, ピリジンを経由して用いた場合のみ DMF 中において EDTA と反応する。又, この場合, 共存するピリジンの量には限界があった。これらの結果を参考にして反応の機構を推定した。



式 (1) のように, 硫黄はラジカル的に反応性に富み, 又, ラジカルに対して強い溶媒和を示すピリジンと反応して接触イオン対を生じ, 更にピリジンの介入によって溶媒介入イオン対となる。このとき生成した S^+ もピリジンによって配位される。

次にこの硫黄とピリジンの反応物を DMF で希釈すると式 (2) に示すようにピリジンが配位した $\left[\text{S}(\text{Py}) \right]^+ \text{DMF}^-$ が生成し式 (3) のように EDTA と置換反応が起こるものと考えられる。しかし, ピリジンが過剰に存在すると DMF による溶媒介入イオン対の式 (2) に示す解離反応が妨げられ接触イオン対に近い状態となるため EDTA と置換反応を起こさなくなるので, 共存ピリジン量に限界があると考えられる。

3.2.5 水分及び無機酸の影響 体積比で 5 % のピリジンを硫黄の溶剤とした $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の試料溶液中の水分は, カールフィッシャー法による測定の結果約 0.06 % であった。この程度の水分量は反応に影響がないが, 水分量が増すと式 (4) で示す反応が進行して終点に影響を与える。その結果を Fig. 4 に示す。



(1) は試料溶液中の水分量が体積比で 1 %, (2) は 2 %, (3) は 5 % の場合である。滴定の結果, 水分量は 1 % 以下であれば終点に影響は認められない。しかし, 2 % では溶媒和イオン種 $\left[\text{S}(\text{Py}) \right]^+ \text{DMF}^-$ の一部が変化し, 終点は計算値より負にずれる。更に水分量が 5 % になると終点は認められなくなり, 30 % 以上では硫黄が遊離する。

又, 滴定に際して無機酸 (塩酸, 硝酸, 硫酸など) 共存の影響を検討した結果, いずれの酸も硫黄の 10 分の 1 程度存在すると終点は認められなくなる。

3.2.6 有機硫黄化合物の影響 チオフェノール, ジメチルスルフィド,

チオフェンなどの有機硫黄化合物の共存の影響を検討した。その結果, これら有機硫黄化合物は, DMF とピリジンの混合溶媒中において EDTA と反応しないため, 共存する硫黄のみを定量することができた。

しかし, 大過剰の有機硫黄化合物の共存は終点が不明

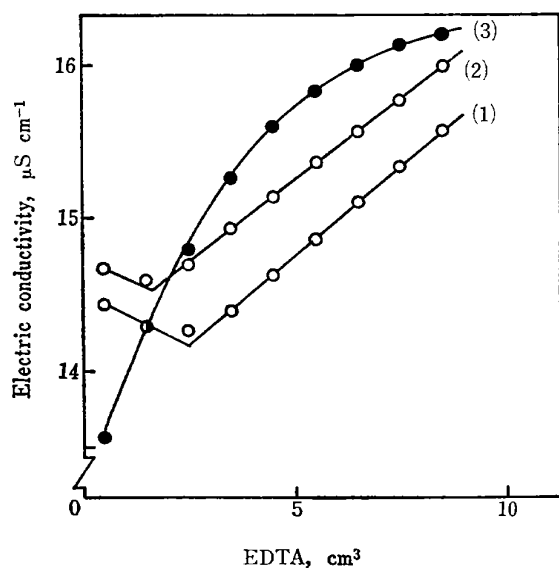


Fig. 4 Influence of water on conductometric titration curves of sulfur with EDTA in the mixed solvent

Sample: Sulfur in DMF (5 % pyridine) 1×10^{-2} mol dm^{-3} (1) H_2O -1 %, (2) H_2O -2 %, (3) H_2O -5 %;
Titrant: EDTA in DMF 1×10^{-2} mol dm^{-3}

りようになるので、有機硫黄化合物の混合限界は硫黄に対して数倍濃度である。

3.3 分析例と定量限界

Table 1 に本法による硫黄の定量結果の一例を示し、Table 2 に市販特級品の純度測定の結果を JIS 法¹⁰⁾と比較して示した。

又、本報における硫黄の定量は、約 4×10^{-3} mol dm^{-3} まで可能であった。

Table 1 Determination of sulfur by this method

Sample taken (mg)	Found (mg)	Relative error (%)
3.23	3.2 ₂	-0.3 ₁
4.85	4.8 ₃	-0.4 ₁
6.47	6.4 ₄	-0.4 ₆
9.70	9.6 ₇	-0.3 ₁

Table 2 Determination of purity of sulfur (JIS K 8088)

Sample	Purity (%)	
	This method	JIS method
Sulfur (JIS K 8088)	99.79	99.78
	99.60	99.58
	99.68	99.68
Average	99.69	99.68

4 結 論

DMF 中で硫化物イオンを EDTA を用いて滴定する方法は既に報告したが、単体硫黄の定量は不可能であった。

本報では、DMF を主溶媒として単体硫黄とピリジンとの反応生成物を EDTA で直接滴定することにより、単体硫黄の簡易定量が可能となった。この際、定量の基礎となる硫黄と EDTA とのモル比は 4 : 1 であった。

ピリジンの共存量は、 1×10^{-2} mol dm^{-3} の試料溶液を調製する場合には 10 % 以下であることが必要である。又、滴定に際して有機硫黄化合物の影響は認められないが、水分の共存限度は 1 % 以下であり、無機酸の共存限度は硫黄の 10 分の 1 程度であった。

本報によると約 4×10^{-3} mol dm^{-3} までの硫黄の定量が簡便にでき、従来法による分析値ともよく一致した。

文 献

- 1) 上野景平：“キレート滴定法”，改訂 17 版，p. 427 (1979)，(南江堂)。
- 2) 池田早苗，武者宗一郎：分化，**15**，871 (1966)。
- 3) H. F. Steger : *Talanta*, **23**, 395 (1976)。
- 4) J. K. Bartlett, D. A. Skoog : *Anal. Chem.*, **26**, 1008 (1954)。
- 5) 日本化学会編：“新実験化学講座 9，分析化学 I”，p. 214 (1976)，(丸善)。
- 6) D. A. Skoog, J. K. Bartlett : *Anal. Chem.*, **27**, 369 (1955)。
- 7) JIS K 2263 (1963)。
- 8) 吉村長蔵，田村邦彦：分化，**20**，3 (1971)。
- 9) 吉村長蔵，原 宏，田村邦彦：分化，**18**，689 (1969)。
- 10) JIS K 8088 (1961)。

☆

Nonaqueous conductometric titration of sulfur with EDTA. Chozo YOSHIMURA and Toshihiko NISHIGUCHI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

This experiment deals with determination of sulfur with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) *N,N*-dimethylformamide (DMF) solution by nonaqueous conductometric titration using the mixture of DMF and pyridine for solvent of sulfur. The result showed that sulfur reacted with EDTA at the molar ratio of 4 : 1. The reaction was considered to be substituted reaction between EDTA and reactant of sulfur and pyridine in DMF. Sample solutions were prepared by dissolving sulfur in pyridine and diluted with DMF. In this experiment, the coexistence rate of pyridine in the sample solution was 5 % at the volume ratio. Less than 1 % of water gave no influence on the inflection point. The limit of determination was about

4×10^{-3} mol dm $^{-3}$ of sulfur. This method was easy for the preparation of sample solution, and was able to determine sulfur by the direct conductometry.

(Received May 31, 1982)

Keyword phrases

determination of sulfur; EDTA conductometric titration; mixed solvent; *N,N*-dimethylformamide; pyridine.

液・液分配法による食品中の合成及び天然着色料の系統的分析法*

伊藤蒼志男[®], 外海泰秀^{**}, 三ツ橋幸正, 浜野 孝, 松本幸夫^{***},
加藤太郎, 藤原孝行^{****}, 小川俊次郎, 豊田正武, 慶田雅洋^{**}

(1982 年 7 月 26 日受理)

多種類の食品中の種々の許可及び不許可タール色素及び天然色素の統一かつ系統的な分析法の確立を目的として, 液体陰イオン交換樹脂アンバーライト LA-2 を用いる液・液分配法を検討した. 試料中の色素をアンモニアアルカリ性下 1-ブタノールで抽出し, 次いで酢酸酸性下 5% LA-2 含有 1-ブタノールで抽出した. 抽出液を合わせ, 濃縮し, ヘキサンを加えた後, アンモニア水, 次いで酢酸で抽出することにより, 色素を油性, 塩基性, 酸性色素に系統的に分画した. 各分画は簡単な後処理をした後, 薄層及びペーパークロマトグラフィーで定性試験を, 高速液体クロマトグラフィーで定量試験を行った. 食品からの添加回収率は一部の色素を除き 80% 以上と良好であった.

1 緒 言

食品添加物として許可されている合成着色料は, 使用できる対象食品については制限されているが, その使用量に関する規制は銅クロロフィル及び銅クロロフィリンナトリウムを除いては定められていない. 又, 天然着色料については, こんぶ類, 食肉, 鮮魚介類, 茶, のり類, 豆類, 野菜, わかめ類を除き使用対象食品に制限はなく, 使用量も何ら定められていないのが現状である. しかし, FAO/WHO 食品添加物専門委員会では着色料の 1 日摂取許可量について勧告しており^{1)~4)}, 今後は日本でも着色料の量的規制が実施されることも考えられるので, 食品中の色素を定量する方法の確立が望まれている.

現在よく用いられている衛生試験法・注解⁵⁾には, ペ

ーパークロマトグラフィー (PC) 又は薄層クロマトグラフィー (TLC) による定性法のみが記載されており, 定量法はいまだ定められていない. 食品中からの食用色素の定量法には, ポリアミド⁶⁾, セフアデックス⁷⁾, DEAE-セルロース⁸⁾ 及びイオン交換体を用いる方法^{9)~14)} が報告されている. しかしこれらの方法はいずれも対象色素が限られており, 又, 食品の種類によって前処理法がそれぞれ異なっている. 著者らは多種類の色素及び食品について前処理法を統一し, かつ系統的な分析法を開発することを目的として, 液体陰イオン交換体を用いる液・液分配法について検討し良好な結果が得られたので報告する.

2 試料, 試薬及び装置

2.1 試 料

市販のみかん果汁入り清涼飲料水 (ソフトドリンクス), バタークッキー, たくあん漬, 焼きかまぼこを用いた.

2.2 試 薬

Amberlite LA-2: オルガノ製, *N*-ラウリル (トリアルキルメチル) アミン (第 2 級) で, 炭素数 12~15 の

* 食用色素の系統的分析法に関する研究 第 1 報

** 国立衛生試験所大阪支所: 大阪府大阪市東区法円坂 1-1-43

*** 神戸市環境保健研究所: 兵庫県神戸市中央区港島中町 4-6

**** ニッカウキスキー (株) 西宮工場: 兵庫県西宮市津門飯田町 2-118