

アミン共存下でのビスサリチリデン-エチレンジアミン によるマグネシウムの蛍光定量

渡辺 邦洋[®], 青木伊豆男*

(1986 年 4 月 8 日受理)

マグネシウムは多量アミン又はアミノ酸共存下, 塩基性水溶液中でビスサリチリデン-エチレンジアミン (BSED) により安定なシッフ塩基錯体を生成し, 有機溶媒の添加により強い発蛍光性を示す. この有機溶媒による蛍光の増感効果を利用したマグネシウムの蛍光定量法を検討した. 共存させるアミン又はアミノ酸を検討した結果, モノアミンではシッフ塩基錯体を生成せず, ジアミンでは二つの窒素原子間にメチレン基を二つ有するもののみが蛍光を示した. アミノ酸では蛍光を示すが試薬から試験値が高い. 定量法にはジエチレントリアミンの使用が最適であった. 有機溶媒による蛍光の増感効果は過剰試薬による励起光及び蛍光の内部消光効果が抑制されるため, 検討した5種類の溶媒のうち定量法にはジオキサンの使用が優れていた. 又 BSED の4種類のアルキル誘導体を使用したところ, 5位 (アゾメチン基に対して) のメチル基及びエチル基誘導体は錯体の蛍光強度を増大させたが, 試薬から試験値が高く, 定量法には BSED のほうが優れていた. 確立された定量操作に基づき $0.015 \sim 15 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ の範囲でマグネシウムが定量可能であり, マグネシウム $0.1 \mu\text{g}$ に対する相対標準偏差は 3.8% であった. 錯体は BSED のアミン交換反応により生成する, サリチルアルデヒドと多量アミンが 1:1 で縮合したシッフ塩基とマグネシウムの 1:1 の組成であった.

1 緒 言

マグネシウムの蛍光分析試薬には 2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン¹⁾, *N,N'*-ビス(サリチリデン)-2,3-ジアミノベンゾフラン²⁾, カルセイン³⁾などがある.

ビスサリチリデン-エチレンジアミン (BSED) を試薬とするマグネシウムの蛍光定量法は White ら⁴⁾ によって報告され, 極めて高感度であることから広く知られている. しかしその生成錯体は著しい加水分解を受けるために水を含まない *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中で行われ, 従って試料溶液の前処理などに煩雑な操作を必要とする. 著者らは大過剰のアミン又はアミノ酸共存下で BSED を試薬とするベリリウム⁵⁾, 亜鉛⁶⁾ 及びアルミニウム⁷⁾ の蛍光定量法を既に報告したが, この方法は従来加水分解性を有するシッフ塩基錯体を安定に生成させ, それを利用するものである. そこでこの方法をマグネシウムに適用したところ, 適当なアミン又はアミノ酸を選択することにより水溶液中でも安定なシッフ塩基錯体を生成し, 有機溶媒の添加により強い発蛍光性

を示すことを見いだした. そこで種々のアミン又はアミノ酸共存下で生成するマグネシウム-シッフ塩基錯体の蛍光性及び各種有機溶媒による蛍光の増感効果を調べ, マグネシウムの定量条件を検討した. 又既報⁵⁾⁷⁾ と同様に BSED の4種類のアルキル誘導体を使用して錯体の蛍光に及ぼす効果を調べた.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

マグネシウム標準溶液: 金属マグネシウム (99.9% 以上) 1.0020 g を 6 M 塩酸 30 ml に溶解し, 水で正確に 1 l とした. この溶液を 0.1 M 塩酸で希釈して使用した.

BSED (I) 及び BSED のアルキル誘導体 {ビス[3,3'-ジメチル(II), 4,4'-ジメチル(III), 5,5'-ジメチル(IV), 5,5'-ジエチル(V)]サリチリデン-エチレンジアミン}: BSED 及びそのアルキル誘導体は, サリチルアルデヒド (SAL) 及びそれぞれ対応する SAL のアルキル誘導体とエチレンジアミンを使用して Freeman ら⁸⁾ の方法により合成し, DMF 又は 1,4-ジオキサン (ジオキサン) に溶解して使用した. SAL は市販特級品 (和光純薬工業) を使用し, SAL のアルキル誘導体は Duff 法⁹⁾ により合成した.

アミン及びアミノ酸: アミン及びアミノ酸は市販特級

* 東京理科大学理工学部工業化学科: 278 千葉県野田市山崎 2641

品又はそれに準ずるものをそのまま、又は水に溶解して使用した。

有機溶媒 [メタノール, エタノール, DMF, ジオキサン, テトラヒドロフラン (THF)]: 有機溶媒はいずれも市販特級品を、無蛍光性であることを確認したうえで使用した。

硫酸キニーネ: 特級硫酸キニーネ (和光純薬工業) を用いて 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の硫酸キニーネの 0.05 M 硫酸溶液を調製した。これを 0.05 M 硫酸で希釈して使用した。

その他の試薬は市販特級品を使用した。

2.2 装 置

蛍光強度の測定にはキセノンランプを光源とした日立 204 型分光蛍光光度計を使用し、吸光度の測定には島津 UV-200 S 型ダブルビーム分光光度計を使用した。pH の測定には東亜電波 HM-20E 型 pH メーターを使用した。

3 基本操作

マグネシウム 15 μg 以下を含む溶液に、アミン又はアミノ酸と有機溶媒を加え、塩酸又は水酸化ナトリウムで pH を調節後、BSED 溶液 1 ml を加えて水で正確に 25 ml とした。この溶液を 20 分間放置後、硫酸キニーネを標準として比蛍光強度を測定した。

比蛍光強度の測定はいずれも見掛けの励起及び蛍光極大波長で行ったが、本文中にはいずれも補正された波長及び補正された比蛍光強度⁷⁾ (Net の強度) を記した。なお、本文中に記した pH はいずれも全容 (25 ml) とした後に測定した値であり、又有機溶媒共存による補正は行っていない。

4 結果及び考察

4.1 BSED のアミン交換反応

BSED は本法におけるマグネシウムの定量条件下で容易に加水分解して SAL を生成する。同時に大過剰の第一級アミンが共存すると SAL とアミンが 1:1 で縮合した Schiff 塩基を生成し、これがマグネシウムと錯形成を行う。これらのことは吸収スペクトルの測定により確認されている。従って本法で生成する錯体は従来の BSED 法⁴⁾とは異なるものであるが、試薬を安定に保存できる点から SAL の代わりに BSED を使用するものである^{5)~7)}。

4.2 アミンの影響

基本操作に従い、マグネシウム 5.0 μg に対して DMF (全量 25 ml 中 15 ml) と BSED の 0.1% 溶液を使用し、種々のアミン又はアミノ酸を加えて、錯体生成の最適条件とそのときの蛍光強度を調べた。その結果を Table 1 に示した。

4.2.1 比蛍光強度 調べた 10 種類のアミンのうち錯体が蛍光性を示したのはエチレンジアミン (en: Table 1 中の 5), 1,2-プロパンジアミン (1,2-pn: 6), 及びジエチレントリアミン (dien: 10) の 3 種類であった。(1)~(4) のモノアミンではいずれも蛍光を示さず、ジアミンでも二つの窒素原子間にメチレン基を三つ (7 及び 8) 又は四つ (9) 有するものでは蛍光を示さなかった。en 及び 1,2-pn ではこのメチレン基が二つであ

Table 1 Optimal fluorescence conditions for magnesium-schiff base complexes

No.	Amine	Amine concentration/ M	pH	Corrected			Apparent			
				RFI Net intensity	Wavelength/ nm		RFI		Wavelength/ nm	
					Ex	Em	Net intensity	Blank	Ex	Em
1	NH ₃	0~2.4	6~13.5	0	—	—	0	—	—	—
2	CH ₃ NH ₂	0~1.0	6~13.5	0	—	—	0	—	—	—
3	C ₂ H ₅ NH ₂	0~1.2	6~13.5	0	—	—	0	—	—	—
4	C ₄ H ₉ NH ₂	0~0.8	6~13.5	0	—	—	0	—	—	—
5	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	0.3	11.5	54.2	350	440	54.0	3.0	350	435
6	H ₂ NCH(CH ₃)CH ₂ NH ₂	0.3	11.7	63.2	350	440	63.0	4.8	350	435
7	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	0~0.3	6~13.5	0	—	—	0	—	—	—
8	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	0~0.2	6~13.5	0	—	—	0	—	—	—
9	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	0~0.4	6~13.5	0	—	—	0	—	—	—
10	(H ₂ NCH ₂ CH ₂) ₂ NH	0.4	11.6	68.6	350	440	68.0	6.0	350	430
11	HOOCCH ₂ NH ₂	0.004	11.6	76.5	350	450	66.5	9.8	350	440
12	HOOCCH(CH ₃)NH ₂	0.006	11.6	75.3	350	450	65.5	10.0	350	440
13	HOOCCH ₂ CH ₂ NH ₂	0.01	11.5	36.0	345	445	34.0	5.0	350	435

Mg(II): 5.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ ($8.2 \times 10^{-6}\text{ M}$); BSED: 0.1% 1 ml/25 ml ($1.5 \times 10^{-4}\text{ M}$); Standing time: 20 min; 50 div vs. 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ quinine sulfate (setting 345 nm/430 nm); DMF: 15 ml/25 ml

り, dien も三つの窒素原子間にそれぞれ二つのメチレン基を有している. 又, Table 1 に示したような高濃度のアミン共存下では BSED はほぼ完全にアミン交換反応を起こし, 前述 (4・1) のように各アミンに対応して遊離の Schiff 塩基を生成している. 従って, モノアミンから生成する 2 座 (O, N) 配位の Schiff 塩基はマグネシウムと反応せず, ジアミンから生成する 3 座 (O, N, N) 配位の Schiff 塩基でも二つの窒素原子とマグネシウムにより形成されるキレート環が 5 員環 (en, 1,2-pn) の場合は反応するが, 6 員環 (Table 1 中の 7, 8, 9) では錯形成をしないことが分かる. これはマグネシウムの窒素原子に対する親和性が小さいために, 錯形成に関して厳しい立体規制を受ける結果であると考えられる. アミノ酸ではグリシン (gly: 11) と α -アラニン (α -ala: 12) が同程度の高い蛍光強度を示し, β -アラニン (β -ala: 13) はこの約 1/2 の強度であった. これらは SAL と縮合した Schiff 塩基として 3 座 (O, N, O) 配位となるが, 前二者はマグネシウムとアゾメチン基中の窒素原子及びカルボキシル基の酸素原子により形成されるキレート環が 5 員環であり, マグネシウムとの錯形成はジアミンの場合と一致している. β -ala ではこれが 6 員環であるにもかかわらず錯形成を行うのは, マグネシウムに対する親和性が窒素原子より酸素原子のほうが大きいためと考えられる. 錯体の補正された蛍光強度は $\text{gly} \approx \alpha\text{-ala} > \text{dien} > 1,2\text{-pn} > \text{en} > \beta\text{-ala}$ の順に減少したが, 実測値においては大差はない. そこで, マグネシウムの定量法には gly, α -ala よりむしろ, 試薬から試験値の低いアミンのほうが優れている. なお各錯体の励起及び蛍光の極大波長は Table 1 中に示したが, いずれも類似していた.

4・2・2 錯体生成 pH, アミン濃度, BSED 濃度, 放置時間 蛍光を示した各アミン及びアミノ酸を使用した場合について, それぞれ錯体の蛍光強度に及ぼす pH の影響を Fig. 1 に示した. いずれも pH 11.5 付近で最大の蛍光強度を示したが, アミンではこの錯形成 pH 領域で強い緩衝能を有するので, 定量法では他の緩衝液は不要であった. この点からも定量法での使用にはアミノ酸よりアミンのほうが優れている. 次に種々の濃度の各アミン又はアミノ酸を添加し, 錯体の蛍光強度に及ぼす影響を調べた. 錯体の蛍光強度はアミン及びアミノ酸の濃度の増加とともに増大した. en, 1,2-pn 及び dien ではいずれも約 0.03 M 以上で最大かつ一定の蛍光強度を示したが, 1 M 以上の高濃度になるといずれも蛍光強度は減少した. これらを考慮して定めた各アミンの最適濃度は Table 1 中に示したが, これは全量 25 ml 中 en,

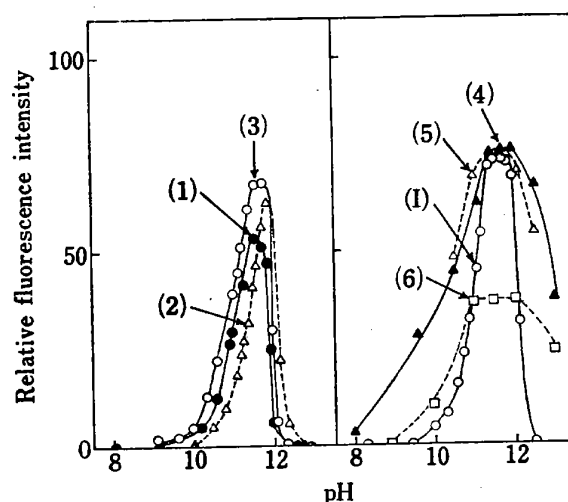


Fig. 1 Effect of pH on fluorescence intensity

Mg(II): 5.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$; BSED: $1.49 \times 10^{-4}\text{ M}$; Standing time: 20 min; Standard: 50 div vs. 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ quinine sulfate (setting 345 nm/430 nm). (1): en (0.3 M), DMF (15 ml/25 ml), 350 nm/440 nm; (2): 1,2-pn (0.3 M), DMF (15 ml/25 ml), 350 nm/440 nm; (3): dien (0.4 M), DMF (15 ml/25 ml), 350 nm/440 nm; (4): gly (0.004 M), DMF (15 ml/25 ml), 350 nm/450 nm; (5): α -ala (0.006 M), DMF (15 ml/25 ml), 350 nm/450 nm; (6): β -ala (0.01 M), DMF (15 ml/25 ml), 345 nm/445 nm; (I): dien (0.4 M), Dioxane (15 ml/25 ml), 340 nm/440 nm

1,2-pn では約 0.5 ml, dien では約 1 ml の添加に相当する. アミノ酸では最適濃度 (Table 1) はアミンの場合の数十分の一であった. gly では約 $4 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-2}\text{ M}$ の範囲で最大かつ一定の蛍光強度を示したが, このような低濃度から蛍光を示すのはアルミニウムの場合⁷⁾と同様に, まずマグネシウムに SAL とアミノ酸が配位した混合配位子錯体が生成し, これがマグネシウム上で脱水縮合して Schiff 塩基錯体になるものと推定される¹⁰⁾. アミンに en 又は dien を使用して BSED 濃度の影響を調べた結果を Fig. 2 に示した. いずれの場合も約 $(0.8 \sim 1.5) \times 10^{-4}\text{ M}$ の範囲で最大かつ一定の蛍光強度を示した ($1.5 \times 10^{-4}\text{ M}$ は 25 ml 中, 0.1% BSED 溶液 1 ml の添加に相当する). なお, 錯体の蛍光強度は BSED 添加後 10 分以内に最大値に達し, 以後少なくとも 120 分間は一定であった.

4・3 SAL のアルキル置換基の影響

基本操作に従い, マグネシウム 4.0 μg に dien (0.4 M) と DMF (15 ml) を加え, 4 種類の BSED (I) のアルキル誘導体 (II)~(V) を使用して SAL のアルキ

Table 2 Effect of alkyl groups in salicylaldehyde on fluorescence intensity

No.	Aldehyde ^{a)}	pH	Corrected			Apparent			
			RFI Net intensity	Wavelength/nm		RFI		Wavelength/nm	
				Ex	Em	Net intensity	Blank	Ex	Em
I		11.6	54.6	350	440	58.0	5.2	350	435
II		11.8	23.6	355	460	19.0	4.2	360	445
III		11.8	37.1	350	435	37.0	7.2	350	435
IV		11.8	85.3	360	455	73.4	11.4	360	445
V		11.8	94.3	360	455	79.0	11.2	360	445

Mg(II) : 4.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ ($6.6 \times 10^{-6}\text{ M}$); DMF : 15 ml/25 ml; Diethylenetriamine : 0.4 M; Standing time : 20 min; 50 div vs. 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ quinine sulfate (setting 345 nm/430 nm). a) Aldehydes were added as Schiff bases of BSED type [(0.10~0.15%) 1 ml/25 ml].

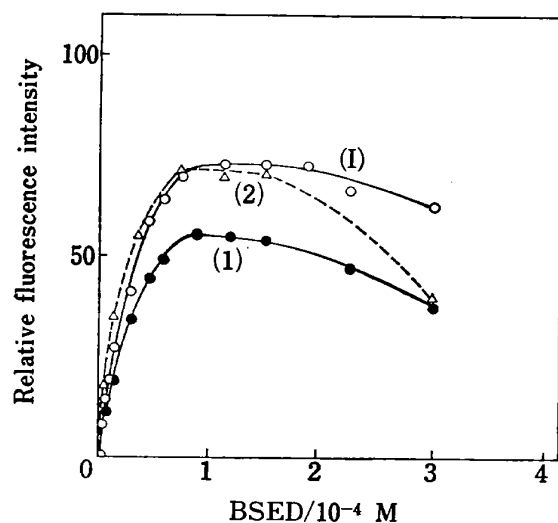


Fig. 2 Effect of bisalicylidene-ethylenediamine concentration on fluorescence intensity

Mg(II) : 5.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$; Standing time : 20 min; Standard : 50 div vs. 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ quinine sulfate (setting 345 nm/430 nm). (1) : en (0.3 M), DMF (15 ml/25 ml), pH 11.5, 350 nm/440 nm; (2) : dien (0.4 M), DMF (15 ml/25 ml), pH 11.6, 350 nm/440 nm; (I) : dien (0.4 M), Dioxane (15 ml/25 ml), pH 11.6, 340 nm/440 nm

リリウム⁶⁾ 及びアルミニウム⁷⁾ に対する結果と一致している。錯体の蛍光強度は (V) > (IV) > (I) > (III) > (II) の順に減少し、この順序もベリリウム⁶⁾ 及びアルミニウム⁷⁾ の結果とほぼ等しく対応している。しかし (V) 及び (IV) は試薬から試験値が高く、マグネシウムの定量には (I) のほうが優れている。なお、錯形成の最適 pH は Table 2 に示したようにいずれもほぼ同じであった。

4.4 溶媒の影響

マグネシウム 5.0 μg に対して en (0.3 M) 又は dien (0.4 M) と BSED ($1.49 \times 10^{-5}\text{ M}$) を使用し、5種類の有機溶媒 (メタノール, エタノール, DMF, ジオキサン, THF) を 5~20 ml 添加して錯体の蛍光に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig. 3 に示した。en {Fig. 3 (a)}, dien {Fig. 3 (b)} のいずれを使用した場合も有機溶媒の添加なしでは蛍光を示さないが、有機溶媒の添加により蛍光を発生し、その量の増加に伴って蛍光強度は著しく増大した。ジオキサンの増感効果は添加量 15 ml で最大であり、それ以上の添加により蛍光強度は減少した。DMF では 15 ml 以上添加しても更に蛍光強度は増大し、en を共存させた場合には 18 ml の添加で最大値に達した (dien の場合は 18 ml 以上の添加では蛍光強度が不安定であった)。

一方、Fig. 4 は Fig. 3(a) と同条件で錯体の励起及び蛍光の実測波長である 350 nm 及び 435 nm における

ル置換基が錯体の蛍光に及ぼす影響を調べた。その結果を Table 2 に示した。

錯体の励起及び蛍光の極大波長は (I) と (III) がほぼ同じであり、これらに対して (II), (IV), (V) はいずれの波長も長波長側へシフトしていた。この結果はベ

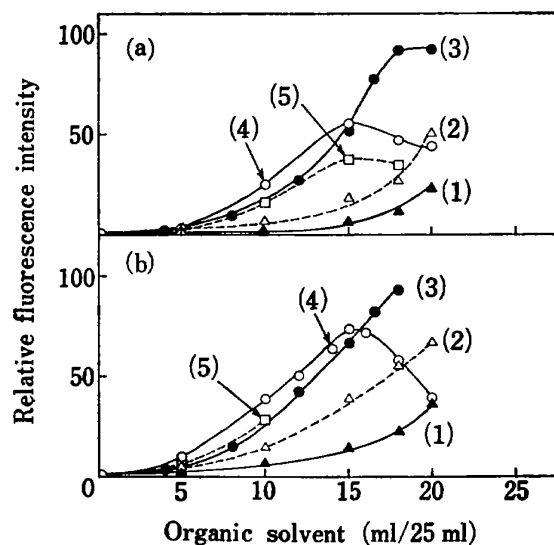


Fig. 3 Effect of organic solvent on fluorescence intensity

Mg(II) : 5.0 μ g/25 ml; Amine : (a) = en (0.3 M), (b) = dien (0.4 M); BSED : 1.49×10^{-4} M; Standing time : 20 min; Wavelength : 350 nm/440 nm; Standard : 50 div vs. 0.5 μ g/ml quinine sulfate (setting 345 nm/430 nm); Organic solvent : (1) methanol, (2) ethanol, (3) DMF, (4) dioxane, (5) THF

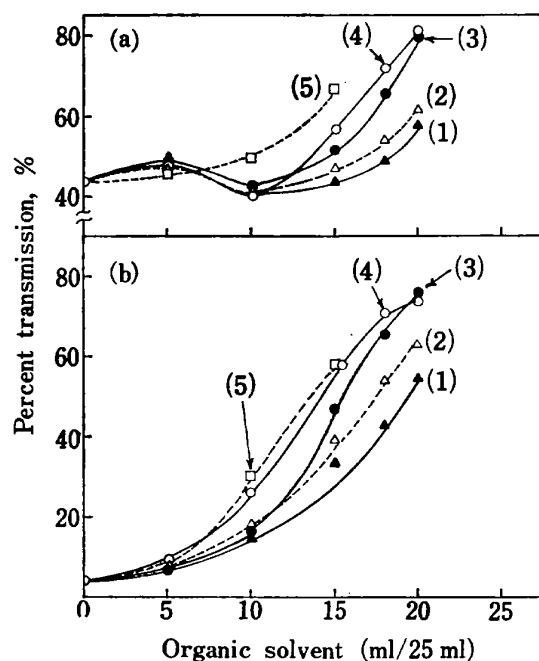


Fig. 4 Effect of organic solvent on transmittance at 435 nm (a) and 350 nm (b)

Amine : en (0.3 M); BSED : 1.49×10^{-4} M; Light-path length : 10 mm; Reference : water; Organic solvent : (1) methanol, (2) ethanol, (3) DMF, (4) dioxane, (5) THF

試薬から試験液の透過率を示したものである。いずれも 350 nm における透過率は有機溶媒 5 ml 以上, 435 nm においても 10 ml 以上の添加で著しく増大している。このように透過率が変化するのは, 水溶液中では大部分の Schiff 塩基がプロトン解離した陰イオンとして存在しており, この波長領域に大きな吸収を示すが, 有機溶媒の添加により解離が抑制されてスペクトルが大きくシフトするためである¹¹⁾¹²⁾。Fig. 4 の各曲線は Fig. 3 の結果と良く一致しているが, これは実測される蛍光強度は錯体を照射する励起光の強さ及び測定装置の受光部に到達する錯体の蛍光の強さに比例するためである。これに対して錯体の吸光度はエタノールの場合, 調べられた 0~20 ml の添加量の範囲ではほぼ一定値を示し, 錯体の生成量は一定であることが確認された。従って有機溶媒による蛍光強度の増感は, 過剰試薬による励起光及び蛍光の自己吸収が抑制されるためである。ジオキサンの場合 15 ml 以上の添加で蛍光強度が減少しているのは, 吸光度の測定結果から, 錯体の生成量が減少するためと推定された。

以上の結果より, 全量 25 ml 中 DMF 18~20 ml を添加するとき, 高い蛍光強度が得られるが, 定量法においては試料の採取量に大きな制約を受ける。そこで有機溶媒の添加量を 15 ml とした場合, ジオキサンを使用するのが最も高感度であり, 試薬から試験値も DMF の場合の約 1/3 に低下する。この際に, アミンには dien を使用するほうが高感度である。

4.5 錯体組成

BSED を使用し, アミンに en 又は dien, 有機溶媒に DMF 又はジオキサンを用いて, 平衡移動法により錯体組成を調べた。結果はいずれの場合も SAL とアミンが 1:1 で縮合した Schiff 塩基とマグネシウムの 1:1 の組成であった。

4.6 定量操作

ジオキサン (15 ml), dien (0.4 M), 及び BSED を使用するマグネシウムの定量法について, その最適条件を検討した。錯体の励起及び蛍光スペクトル (Fig. 5), pH の影響 {Fig. 1 中の (I)}, BSED 濃度の影響 {Fig. 2 中の (I)} を調べた結果より確立された定量操作は次のとおりである。

マグネシウムを含む試料溶液 (酸性度 0.01 M 以下) 0~7 ml を採取し, 緩衝液 (dien : 0.05 M 塩酸 = 1:1) 2 ml, ジオキサン 15 ml, 及び 0.1% BSED (DMF 又はジオキサン溶液) 1 ml を加え, 水で正確に 25 ml と

Table 3 Effect of foreign ions

Ion	Ion added/ ($\mu\text{g}/25\text{ ml}$)	Added as	Mg(II) found/ μg
Ag(I)	500	AgNO ₃	4.0
Al(III)	50	Al+HCl	1.4
B(III)	500	H ₃ BO ₃	4.0
Ba(II)	500	BaCl ₂ ·2H ₂ O	4.0
Be(II)	50	BeSO ₄ ·4H ₂ O+H ₂ SO ₄	13.9
Ca(II)	500	CaCl ₂ ·2H ₂ O	4.0
Cd(II)	500	Cd+HCl	4.0
Co(II)	500	Co+HCl	3.2
	50		4.0
Cr(VI)	50	K ₂ CrO ₄	1.1
Cu(II)	500	Cu+HCl	2.3
	50		4.0
Fe(II)	50	Fe+HCl	2.8
Ga(III)	50	Ga+HCl	8.7
In(III)	50	In+HCl	6.6
K(I)	500	KCl	4.0
Mn(II)	500	Mn+HCl	3.2
	50		4.0
Mo(VI)	500	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	4.0
Na(I)	500	NaCl	4.0
Ni(II)	500	Ni+HCl	2.5
	50		4.0
Pd(II)	500	PdCl ₂ +HCl	4.0
Sn(II)	50	Sn+HCl	0.9
Ti(IV)	50	TiO ₂ +H ₂ SO ₄	2.4
V(V)	500	V+HCl+HNO ₃	2.9
	50		4.0
Zn(II)	50	Zn+HCl	5.6
Zr(IV)	500	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O+HCl	1.7
	50		4.0

Mg(II) : 4.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$; Dioxane : 15 ml/25 ml; dien : 0.4 M; BSSED : 0.1% 1 ml/25 ml; pH : 11.6

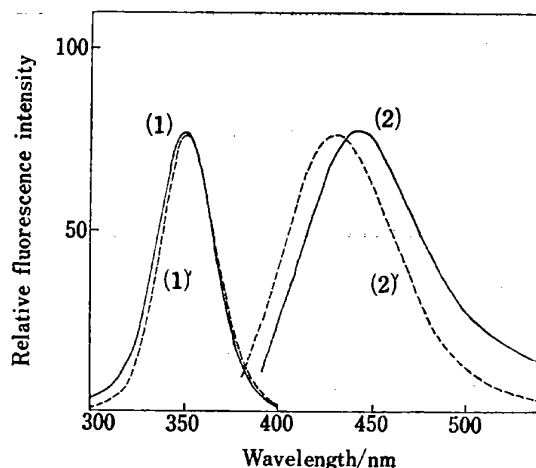


Fig. 5 Excitation (1), (1)' and emission (2), (2)' spectra of magnesium complex

Mg(II) : 5.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$; dien : 0.4 M; Dioxane : 15 ml/25 ml; BSSED : $1.49 \times 10^{-4}\text{ M}$; pH : 11.6; Standing time : 20 min; Standard : 50 div vs. 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ quinine sulfate (setting 345 nm/430 nm). (1), (2) : corrected spectra; (1)', (2)' : apparent spectra

ン(II), ニッケル(II), バナジウム(V), ジルコニウム(IV)は50 μg の共存では妨害せず, 500 μg の共存で負誤差を与えた。マグネシウムの定量の際にしばしば問題となるカルシウム(II)は, 500 μg 共存しても妨害を示さなかった。

本研究を行うに当たり, 本学川垣恭三教授に御指導及び御助言をいただき深く感謝致します。

(1985年4月, 日本化学会第50春季年会において一部発表)

文 献

- 1) R. Olsen, H. Dohl : *Anal. Chem.*, **35**, 1142 (1963).
- 2) R. M. Dagnall, R. H. Smith, T. S. West : *Analyst* (London), **92**, 20 (1967).
- 3) R. M. Dagnall, S. T. Pratt, R. H. Smith, T. S. West : *Analyst* (London), **93**, 638 (1968).
- 4) C. E. White, F. Cuttitta : *Anal. Chem.*, **31**, 2083 (1959).
- 5) 渡辺邦洋, 青木伊豆男 : 分化, **34**, 497 (1985).
- 6) 渡辺邦洋, 青木伊豆男 : 分化, **35**, 1 (1986).
- 7) 渡辺邦洋, 青木伊豆男 : 分化, **35**, 487 (1986).
- 8) D. C. Freeman, Jr., C. E. White : *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2678 (1956).
- 9) J. C. Duff : *J. Chem. Soc.*, **1941**, 547.
- 10) D. Hopgood, D. L. Leussing : *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3740 (1969).
- 11) R. S. McQuate, D. L. Leussing : *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5117 (1975).
- 12) C. M. Metzler, A. Cahill, C. E. Metzler : *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6075 (1980).

☆

する。10分間放置後, 硫酸キニーネ {(0.05~0.5) $\mu\text{g}/\text{ml}$ } を標準として励起波長 350 nm (見掛け), 蛍光波長 430 nm (見掛け) で比蛍光強度を測定する。

この操作に基づき, (0.05~15) $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ の範囲でマグネシウムが定量可能である。マグネシウム 5.0 μg 及び 0.1 μg に対する相対標準偏差はそれぞれ 1.6% 及び 3.8% (いずれも 5 回測定) であった。

4.7 共存イオンの影響

定量操作 (4.6) に従い, マグネシウム 4.0 μg に対して 24 種類の金属イオンを 500 μg 又は 50 μg 共存させ, マグネシウムの定量に及ぼす影響を調べた。その結果を Table 3 に示した。

50 μg の共存でアルミニウム(III), クロム(VI), 鉄(II), スズ(II), チタン(IV) が負の妨害を示し, ベリリウム(II), ガリウム(III), インジウム(III) 及び亜鉛(II) が正誤差を与えた。コバルト(II), 銅(II), マンガ

Fluorometric determination of magnesium with bissalicylidene-ethylenediamine in the presence of amines. Kunihiro WATANABE and Izuo AOKI (Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

The fluorometric determination of magnesium with bissalicylidene-ethylenediamine (BSED) in the mixed solvent was studied in the presence of large amounts of amine or amino acid. BSED was hydrolyzed in the aqueous solution to liberate salicylaldehyde, which reacts with large amounts of amine to form a Schiff base corresponded to the amine. The Schiff base reacts with magnesium in the range of pH 10~12 to form a complex, which has a yellow fluorescence with ultra-violet exciting. The diamines and triamines, which have two methylene groups between two amino groups, were superior to other amines discussed in respect of fluorescence intensity. Mono amine reacts magnesium not to form a Schiff base complex. Amino acid enhanced the value of reagent blank. Magnesium-Schiff base complexes were not hydrolyzed in the aqueous solution. Therefore the fluorescence intensity of the complexes was stable. However, the intensity of fluorescence was very weak, because the free

reagent decreased the fluorescence intensity of the complex due to self-absorption. The organic solvent suppressed the self-absorption by changing the exciting and emission spectra of the free Schiff base reagent as an anion. The recommended procedure is as follows: Take 1~7 ml of a sample solution containing from 0.05 to 15 μgMg , add 2 ml of buffer solution (diethylene-triamine : 0.5 M HCl = 1 : 1), 15 ml of dioxane, and 1 ml of 0.1% BSED dioxane solution to the sample solution. Then adjust the volume to 25 ml with water, and stand for 10 min. The fluorescence intensity of the complex at 430 nm is measured at an excitation wavelength 350 nm against the reference of 0.05~0.5 $\mu\text{g/ml}$ quinine sulfate solution.

(Received April 8, 1986)

Keyword phrases

magnesium-salicylidene-diamine complex; fluorometric determination of magnesium in the presence of amine; bissalicylidene-ethylenediamine; effect of organic solvent.