

## 2,2'-ビベンズオキサゾリンによるカルシウムの吸光光度定量

(有機試薬による比色分析の研究 第9報)

大 井 信 一

Spectrophotometric Determination of Calcium with 2,2'-Bibenzoxazoline.

(Studies on the Colorimetric Analysis with Organic Reagents. IX)

Nobuichi Ōi

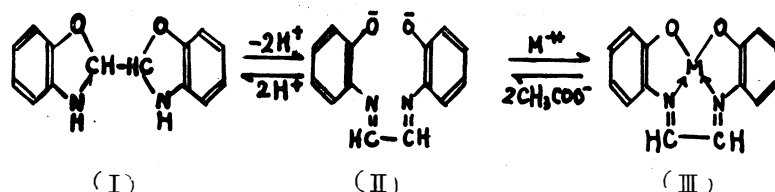
The alcoholic solution of 2,2'-bibenzoxazoline forms a red colored water-soluble chelate compound with micro amounts of calcium in a highly basic solution. The reaction is very sensitive and selective in the presence of KCN. Therefore, the fundamental conditions for the determination of calcium with this reagent have been investigated. The calcium chelate has a maximum absorbance at 510–512  $m\mu$ . against the reagent blank solution. The optimal alkalities of solution for developing of the color are 0.028–0.052 N. NaOH. Reproducible result can be obtained when the absorbance is measured between 10–15 min. after the reagent added.

The calibration curve follows Beer's law up to 1.2  $\mu\text{g.}/\text{ml.}$  of calcium. The interferences of heavy metals such as Fe, Co, Ni, Cd and Mn are eliminated in the presence of KCN. The chelate compounds of Sr and Ba are decomposed with small amounts of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , while the calcium chelate is stable.

### 1. 緒 言

微量カルシウムの定量は、食品、医薬、生化学領域に限らず、近來金属材料ならびに工業製品についても重要な課題となつている。キレート滴定法によれない微量のカルシウムの定量は炎光光度法が行われているが、吸光光度法には良法がないのが現状である。従来おこなわれてきた方法は、修酸塩<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>、<sup>3)</sup>、<sup>4)</sup>、<sup>5)</sup>、<sup>6)</sup>、<sup>7)</sup>、<sup>8)</sup>、<sup>9)</sup>、<sup>10)</sup>、<sup>11)</sup>、<sup>12)</sup>、<sup>13)</sup>、<sup>14)</sup>、<sup>15)</sup>、<sup>16)</sup>、<sup>17)</sup>、<sup>18)</sup>、<sup>19)</sup>、<sup>20)</sup>、<sup>21)</sup>、<sup>22)</sup>、<sup>23)</sup>、<sup>24)</sup>、<sup>25)</sup>、<sup>26)</sup>、<sup>27)</sup>、<sup>28)</sup>、<sup>29)</sup>、<sup>30)</sup>、<sup>31)</sup>、<sup>32)</sup>、<sup>33)</sup>、<sup>34)</sup>、<sup>35)</sup>、<sup>36)</sup>、<sup>37)</sup>、<sup>38)</sup>、<sup>39)</sup>、<sup>40)</sup>、<sup>41)</sup>、<sup>42)</sup>、<sup>43)</sup>、<sup>44)</sup>、<sup>45)</sup>、<sup>46)</sup>、<sup>47)</sup>、<sup>48)</sup>、<sup>49)</sup>、<sup>50)</sup>、<sup>51)</sup>、<sup>52)</sup>、<sup>53)</sup>、<sup>54)</sup>、<sup>55)</sup>、<sup>56)</sup>、<sup>57)</sup>、<sup>58)</sup>、<sup>59)</sup>、<sup>60)</sup>、<sup>61)</sup>、<sup>62)</sup>、<sup>63)</sup>、<sup>64)</sup>、<sup>65)</sup>、<sup>66)</sup>、<sup>67)</sup>、<sup>68)</sup>、<sup>69)</sup>、<sup>70)</sup>、<sup>71)</sup>、<sup>72)</sup>、<sup>73)</sup>、<sup>74)</sup>、<sup>75)</sup>、<sup>76)</sup>、<sup>77)</sup>、<sup>78)</sup>、<sup>79)</sup>、<sup>80)</sup>、<sup>81)</sup>、<sup>82)</sup>、<sup>83)</sup>、<sup>84)</sup>、<sup>85)</sup>、<sup>86)</sup>、<sup>87)</sup>、<sup>88)</sup>、<sup>89)</sup>、<sup>90)</sup>、<sup>91)</sup>、<sup>92)</sup>、<sup>93)</sup>、<sup>94)</sup>、<sup>95)</sup>、<sup>96)</sup>、<sup>97)</sup>、<sup>98)</sup>、<sup>99)</sup>、<sup>100)</sup>、<sup>101)</sup>、<sup>102)</sup>、<sup>103)</sup>、<sup>104)</sup>、<sup>105)</sup>、<sup>106)</sup>、<sup>107)</sup>、<sup>108)</sup>、<sup>109)</sup>、<sup>110)</sup>、<sup>111)</sup>、<sup>112)</sup>、<sup>113)</sup>、<sup>114)</sup>、<sup>115)</sup>、<sup>116)</sup>、<sup>117)</sup>、<sup>118)</sup>、<sup>119)</sup>、<sup>120)</sup>、<sup>121)</sup>、<sup>122)</sup>、<sup>123)</sup>、<sup>124)</sup>、<sup>125)</sup>、<sup>126)</sup>、<sup>127)</sup>、<sup>128)</sup>、<sup>129)</sup>、<sup>130)</sup>、<sup>131)</sup>、<sup>132)</sup>、<sup>133)</sup>、<sup>134)</sup>、<sup>135)</sup>、<sup>136)</sup>、<sup>137)</sup>、<sup>138)</sup>、<sup>139)</sup>、<sup>140)</sup>、<sup>141)</sup>、<sup>142)</sup>、<sup>143)</sup>、<sup>144)</sup>、<sup>145)</sup>、<sup>146)</sup>、<sup>147)</sup>、<sup>148)</sup>、<sup>149)</sup>、<sup>150)</sup>、<sup>151)</sup>、<sup>152)</sup>、<sup>153)</sup>、<sup>154)</sup>、<sup>155)</sup>、<sup>156)</sup>、<sup>157)</sup>、<sup>158)</sup>、<sup>159)</sup>、<sup>160)</sup>、<sup>161)</sup>、<sup>162)</sup>、<sup>163)</sup>、<sup>164)</sup>、<sup>165)</sup>、<sup>166)</sup>、<sup>167)</sup>、<sup>168)</sup>、<sup>169)</sup>、<sup>170)</sup>、<sup>171)</sup>、<sup>172)</sup>、<sup>173)</sup>、<sup>174)</sup>、<sup>175)</sup>、<sup>176)</sup>、<sup>177)</sup>、<sup>178)</sup>、<sup>179)</sup>、<sup>180)</sup>、<sup>181)</sup>、<sup>182)</sup>、<sup>183)</sup>、<sup>184)</sup>、<sup>185)</sup>、<sup>186)</sup>、<sup>187)</sup>、<sup>188)</sup>、<sup>189)</sup>、<sup>190)</sup>、<sup>191)</sup>、<sup>192)</sup>、<sup>193)</sup>、<sup>194)</sup>、<sup>195)</sup>、<sup>196)</sup>、<sup>197)</sup>、<sup>198)</sup>、<sup>199)</sup>、<sup>200)</sup>、<sup>201)</sup>、<sup>202)</sup>、<sup>203)</sup>、<sup>204)</sup>、<sup>205)</sup>、<sup>206)</sup>、<sup>207)</sup>、<sup>208)</sup>、<sup>209)</sup>、<sup>210)</sup>、<sup>211)</sup>、<sup>212)</sup>、<sup>213)</sup>、<sup>214)</sup>、<sup>215)</sup>、<sup>216)</sup>、<sup>217)</sup>、<sup>218)</sup>、<sup>219)</sup>、<sup>220)</sup>、<sup>221)</sup>、<sup>222)</sup>、<sup>223)</sup>、<sup>224)</sup>、<sup>225)</sup>、<sup>226)</sup>、<sup>227)</sup>、<sup>228)</sup>、<sup>229)</sup>、<sup>230)</sup>、<sup>231)</sup>、<sup>232)</sup>、<sup>233)</sup>、<sup>234)</sup>、<sup>235)</sup>、<sup>236)</sup>、<sup>237)</sup>、<sup>238)</sup>、<sup>239)</sup>、<sup>240)</sup>、<sup>241)</sup>、<sup>242)</sup>、<sup>243)</sup>、<sup>244)</sup>、<sup>245)</sup>、<sup>246)</sup>、<sup>247)</sup>、<sup>248)</sup>、<sup>249)</sup>、<sup>250)</sup>、<sup>251)</sup>、<sup>252)</sup>、<sup>253)</sup>、<sup>254)</sup>、<sup>255)</sup>、<sup>256)</sup>、<sup>257)</sup>、<sup>258)</sup>、<sup>259)</sup>、<sup>260)</sup>、<sup>261)</sup>、<sup>262)</sup>、<sup>263)</sup>、<sup>264)</sup>、<sup>265)</sup>、<sup>266)</sup>、<sup>267)</sup>、<sup>268)</sup>、<sup>269)</sup>、<sup>270)</sup>、<sup>271)</sup>、<sup>272)</sup>、<sup>273)</sup>、<sup>274)</sup>、<sup>275)</sup>、<sup>276)</sup>、<sup>277)</sup>、<sup>278)</sup>、<sup>279)</sup>、<sup>280)</sup>、<sup>281)</sup>、<sup>282)</sup>、<sup>283)</sup>、<sup>284)</sup>、<sup>285)</sup>、<sup>286)</sup>、<sup>287)</sup>、<sup>288)</sup>、<sup>289)</sup>、<sup>290)</sup>、<sup>291)</sup>、<sup>292)</sup>、<sup>293)</sup>、<sup>294)</sup>、<sup>295)</sup>、<sup>296)</sup>、<sup>297)</sup>、<sup>298)</sup>、<sup>299)</sup>、<sup>300)</sup>、<sup>301)</sup>、<sup>302)</sup>、<sup>303)</sup>、<sup>304)</sup>、<sup>305)</sup>、<sup>306)</sup>、<sup>307)</sup>、<sup>308)</sup>、<sup>309)</sup>、<sup>310)</sup>、<sup>311)</sup>、<sup>312)</sup>、<sup>313)</sup>、<sup>314)</sup>、<sup>315)</sup>、<sup>316)</sup>、<sup>317)</sup>、<sup>318)</sup>、<sup>319)</sup>、<sup>320)</sup>、<sup>321)</sup>、<sup>322)</sup>、<sup>323)</sup>、<sup>324)</sup>、<sup>325)</sup>、<sup>326)</sup>、<sup>327)</sup>、<sup>328)</sup>、<sup>329)</sup>、<sup>330)</sup>、<sup>331)</sup>、<sup>332)</sup>、<sup>333)</sup>、<sup>334)</sup>、<sup>335)</sup>、<sup>336)</sup>、<sup>337)</sup>、<sup>338)</sup>、<sup>339)</sup>、<sup>340)</sup>、<sup>341)</sup>、<sup>342)</sup>、<sup>343)</sup>、<sup>344)</sup>、<sup>345)</sup>、<sup>346)</sup>、<sup>347)</sup>、<sup>348)</sup>、<sup>349)</sup>、<sup>350)</sup>、<sup>351)</sup>、<sup>352)</sup>、<sup>353)</sup>、<sup>354)</sup>、<sup>355)</sup>、<sup>356)</sup>、<sup>357)</sup>、<sup>358)</sup>、<sup>359)</sup>、<sup>360)</sup>、<sup>361)</sup>、<sup>362)</sup>、<sup>363)</sup>、<sup>364)</sup>、<sup>365)</sup>、<sup>366)</sup>、<sup>367)</sup>、<sup>368)</sup>、<sup>369)</sup>、<sup>370)</sup>、<sup>371)</sup>、<sup>372)</sup>、<sup>373)</sup>、<sup>374)</sup>、<sup>375)</sup>、<sup>376)</sup>、<sup>377)</sup>、<sup>378)</sup>、<sup>379)</sup>、<sup>380)</sup>、<sup>381)</sup>、<sup>382)</sup>、<sup>383)</sup>、<sup>384)</sup>、<sup>385)</sup>、<sup>386)</sup>、<sup>387)</sup>、<sup>388)</sup>、<sup>389)</sup>、<sup>390)</sup>、<sup>391)</sup>、<sup>392)</sup>、<sup>393)</sup>、<sup>394)</sup>、<sup>395)</sup>、<sup>396)</sup>、<sup>397)</sup>、<sup>398)</sup>、<sup>399)</sup>、<sup>400)</sup>、<sup>401)</sup>、<sup>402)</sup>、<sup>403)</sup>、<sup>404)</sup>、<sup>405)</sup>、<sup>406)</sup>、<sup>407)</sup>、<sup>408)</sup>、<sup>409)</sup>、<sup>410)</sup>、<sup>411)</sup>、<sup>412)</sup>、<sup>413)</sup>、<sup>414)</sup>、<sup>415)</sup>、<sup>416)</sup>、<sup>417)</sup>、<sup>418)</sup>、<sup>419)</sup>、<sup>420)</sup>、<sup>421)</sup>、<sup>422)</sup>、<sup>423)</sup>、<sup>424)</sup>、<sup>425)</sup>、<sup>426)</sup>、<sup>427)</sup>、<sup>428)</sup>、<sup>429)</sup>、<sup>430)</sup>、<sup>431)</sup>、<sup>432)</sup>、<sup>433)</sup>、<sup>434)</sup>、<sup>435)</sup>、<sup>436)</sup>、<sup>437)</sup>、<sup>438)</sup>、<sup>439)</sup>、<sup>440)</sup>、<sup>441)</sup>、<sup>442)</sup>、<sup>443)</sup>、<sup>444)</sup>、<sup>445)</sup>、<sup>446)</sup>、<sup>447)</sup>、<sup>448)</sup>、<sup>449)</sup>、<sup>450)</sup>、<sup>451)</sup>、<sup>452)</sup>、<sup>453)</sup>、<sup>454)</sup>、<sup>455)</sup>、<sup>456)</sup>、<sup>457)</sup>、<sup>458)</sup>、<sup>459)</sup>、<sup>460)</sup>、<sup>461)</sup>、<sup>462)</sup>、<sup>463)</sup>、<sup>464)</sup>、<sup>465)</sup>、<sup>466)</sup>、<sup>467)</sup>、<sup>468)</sup>、<sup>469)</sup>、<sup>470)</sup>、<sup>471)</sup>、<sup>472)</sup>、<sup>473)</sup>、<sup>474)</sup>、<sup>475)</sup>、<sup>476)</sup>、<sup>477)</sup>、<sup>478)</sup>、<sup>479)</sup>、<sup>480)</sup>、<sup>481)</sup>、<sup>482)</sup>、<sup>483)</sup>、<sup>484)</sup>、<sup>485)</sup>、<sup>486)</sup>、<sup>487)</sup>、<sup>488)</sup>、<sup>489)</sup>、<sup>490)</sup>、<sup>491)</sup>、<sup>492)</sup>、<sup>493)</sup>、<sup>494)</sup>、<sup>495)</sup>、<sup>496)</sup>、<sup>497)</sup>、<sup>498)</sup>、<sup>499)</sup>、<sup>500)</sup>、<sup>501)</sup>、<sup>502)</sup>、<sup>503)</sup>、<sup>504)</sup>、<sup>505)</sup>、<sup>506)</sup>、<sup>507)</sup>、<sup>508)</sup>、<sup>509)</sup>、<sup>510)</sup>、<sup>511)</sup>、<sup>512)</sup>、<sup>513)</sup>、<sup>514)</sup>、<sup>515)</sup>、<sup>516)</sup>、<sup>517)</sup>、<sup>518)</sup>、<sup>519)</sup>、<sup>520)</sup>、<sup>521)</sup>、<sup>522)</sup>、<sup>523)</sup>、<sup>524)</sup>、<sup>525)</sup>、<sup>526)</sup>、<sup>527)</sup>、<sup>528)</sup>、<sup>529)</sup>、<sup>530)</sup>、<sup>531)</sup>、<sup>532)</sup>、<sup>533)</sup>、<sup>534)</sup>、<sup>535)</sup>、<sup>536)</sup>、<sup>537)</sup>、<sup>538)</sup>、<sup>539)</sup>、<sup>540)</sup>、<sup>541)</sup>、<sup>542)</sup>、<sup>543)</sup>、<sup>544)</sup>、<sup>545)</sup>、<sup>546)</sup>、<sup>547)</sup>、<sup>548)</sup>、<sup>549)</sup>、<sup>550)</sup>、<sup>551)</sup>、<sup>552)</sup>、<sup>553)</sup>、<sup>554)</sup>、<sup>555)</sup>、<sup>556)</sup>、<sup>557)</sup>、<sup>558)</sup>、<sup>559)</sup>、<sup>560)</sup>、<sup>561)</sup>、<sup>562)</sup>、<sup>563)</sup>、<sup>564)</sup>、<sup>565)</sup>、<sup>566)</sup>、<sup>567)</sup>、<sup>568)</sup>、<sup>569)</sup>、<sup>570)</sup>、<sup>571)</sup>、<sup>572)</sup>、<sup>573)</sup>、<sup>574)</sup>、<sup>575)</sup>、<sup>576)</sup>、<sup>577)</sup>、<sup>578)</sup>、<sup>579)</sup>、<sup>580)</sup>、<sup>581)</sup>、<sup>582)</sup>、<sup>583)</sup>、<sup>584)</sup>、<sup>585)</sup>、<sup>586)</sup>、<sup>587)</sup>、<sup>588)</sup>、<sup>589)</sup>、<sup>590)</sup>、<sup>591)</sup>、<sup>592)</sup>、<sup>593)</sup>、<sup>594)</sup>、<sup>595)</sup>、<sup>596)</sup>、<sup>597)</sup>、<sup>598)</sup>、<sup>599)</sup>、<sup>600)</sup>、<sup>601)</sup>、<sup>602)</sup>、<sup>603)</sup>、<sup>604)</sup>、<sup>605)</sup>、<sup>606)</sup>、<sup>607)</sup>、<sup>608)</sup>、<sup>609)</sup>、<sup>610)</sup>、<sup>611)</sup>、<sup>612)</sup>、<sup>613)</sup>、<sup>614)</sup>、<sup>615)</sup>、<sup>616)</sup>、<sup>617)</sup>、<sup>618)</sup>、<sup>619)</sup>、<sup>620)</sup>、<sup>621)</sup>、<sup>622)</sup>、<sup>623)</sup>、<sup>624)</sup>、<sup>625)</sup>、<sup>626)</sup>、<sup>627)</sup>、<sup>628)</sup>、<sup>629)</sup>、<sup>630)</sup>、<sup>631)</sup>、<sup>632)</sup>、<sup>633)</sup>、<sup>634)</sup>、<sup>635)</sup>、<sup>636)</sup>、<sup>637)</sup>、<sup>638)</sup>、<sup>639)</sup>、<sup>640)</sup>、<sup>641)</sup>、<sup>642)</sup>、<sup>643)</sup>、<sup>644)</sup>、<sup>645)</sup>、<sup>646)</sup>、<sup>647)</sup>、<sup>648)</sup>、<sup>649)</sup>、<sup>650)</sup>、<sup>651)</sup>、<sup>652)</sup>、<sup>653)</sup>、<sup>654)</sup>、<sup>655)</sup>、<sup>656)</sup>、<sup>657)</sup>、<sup>658)</sup>、<sup>659)</sup>、<sup>660)</sup>、<sup>661)</sup>、<sup>662)</sup>、<sup>663)</sup>、<sup>664)</sup>、<sup>665)</sup>、<sup>666)</sup>、<sup>667)</sup>、<sup>668)</sup>、<sup>669)</sup>、<sup>670)</sup>、<sup>671)</sup>、<sup>672)</sup>、<sup>673)</sup>、<sup>674)</sup>、<sup>675)</sup>、<sup>676)</sup>、<sup>677)</sup>、<sup>678)</sup>、<sup>679)</sup>、<sup>680)</sup>、<sup>681)</sup>、<sup>682)</sup>、<sup>683)</sup>、<sup>684)</sup>、<sup>685)</sup>、<sup>686)</sup>、<sup>687)</sup>、<sup>688)</sup>、<sup>689)</sup>、<sup>690)</sup>、<sup>691)</sup>、<sup>692)</sup>、<sup>693)</sup>、<sup>694)</sup>、<sup>695)</sup>、<sup>696)</sup>、<sup>697)</sup>、<sup>698)</sup>、<sup>699)</sup>、<sup>700)</sup>、<sup>701)</sup>、<sup>702)</sup>、<sup>703)</sup>、<sup>704)</sup>、<sup>705)</sup>、<sup>706)</sup>、<sup>707)</sup>、<sup>708)</sup>、<sup>709)</sup>、<sup>710)</sup>、<sup>711)</sup>、<sup>712)</sup>、<sup>713)</sup>、<sup>714)</sup>、<sup>715)</sup>、<sup>716)</sup>、<sup>717)</sup>、<sup>718)</sup>、<sup>719)</sup>、<sup>720)</sup>、<sup>721)</sup>、<sup>722)</sup>、<sup>723)</sup>、<sup>724)</sup>、<sup>725)</sup>、<sup>726)</sup>、<sup>727)</sup>、<sup>728)</sup>、<sup>729)</sup>、<sup>730)</sup>、<sup>731)</sup>、<sup>732)</sup>、<sup>733)</sup>、<sup>734)</sup>、<sup>735)</sup>、<sup>736)</sup>、<sup>737)</sup>、<sup>738)</sup>、<sup>739)</sup>、<sup>740)</sup>、<sup>741)</sup>、<sup>742)</sup>、<sup>743)</sup>、<sup>744)</sup>、<sup>745)</sup>、<sup>746)</sup>、<sup>747)</sup>、<sup>748)</sup>、<sup>749)</sup>、<sup>750)</sup>、<sup>751)</sup>、<sup>752)</sup>、<sup>753)</sup>、<sup>754)</sup>、<sup>755)</sup>、<sup>756)</sup>、<sup>757)</sup>、<sup>758)</sup>、<sup>759)</sup>、<sup>760)</sup>、<sup>761)</sup>、<sup>762)</sup>、<sup>763)</sup>、<sup>764)</sup>、<sup>765)</sup>、<sup>766)</sup>、<sup>767)</sup>、<sup>768)</sup>、<sup>769)</sup>、<sup>770)</sup>、<sup>771)</sup>、<sup>772)</sup>、<sup>773)</sup>、<sup>774)</sup>、<sup>775)</sup>、<sup>776)</sup>、<sup>777)</sup>、<sup>778)</sup>、<sup>779)</sup>、<sup>780)</sup>、<sup>781)</sup>、<sup>782)</sup>、<sup>783)</sup>、<sup>784)</sup>、<sup>785)</sup>、<sup>786)</sup>、<sup>787)</sup>、<sup>788)</sup>、<sup>789)</sup>、<sup>790)</sup>、<sup>791)</sup>、<sup>792)</sup>、<sup>793)</sup>、<sup>794)</sup>、<sup>795)</sup>、<sup>796)</sup>、<sup>797)</sup>、<sup>798)</sup>、<sup>799)</sup>、<sup>800)</sup>、<sup>801)</sup>、<sup>802)</sup>、<sup>803)</sup>、<sup>804)</sup>、<sup>805)</sup>、<sup>806)</sup>、<sup>807)</sup>、<sup>808)</sup>、<sup>809)</sup>、<sup>810)</sup>、<sup>811)</sup>、<sup>812)</sup>、<sup>813)</sup>、<sup>814)</sup>、<sup>815)</sup>、<sup>816)</sup>、<sup>817)</sup>、<sup>818)</sup>、<sup>819)</sup>、<sup>820)</sup>、<sup>821)</sup>、<sup>822)</sup>、<sup>823)</sup>、<sup>824)</sup>、<sup>825)</sup>、<sup>826)</sup>、<sup>827)</sup>、<sup>828)</sup>、<sup>829)</sup>、<sup>830)</sup>、<sup>831)</sup>、<sup>832)</sup>、<sup>833)</sup>、<sup>834)</sup>、<sup>835)</sup>、<sup>836)</sup>、<sup>837)</sup>、<sup>838)</sup>、<sup>839)</sup>、<sup>840)</sup>、<sup>841)</sup>、<sup>842)</sup>、<sup>843)</sup>、<sup>844)</sup>、<sup>845)</sup>、<sup>846)</sup>、<sup>847)</sup>、<sup>848)</sup>、<sup>849)</sup>、<sup>850)</sup>、<sup>851)</sup>、<sup>852)</sup>、<sup>853)</sup>、<sup>854)</sup>、<sup>855)</sup>、<sup>856)</sup>、<sup>857)</sup>、<sup>858)</sup>、<sup>859)</sup>、<sup>860)</sup>、<sup>861)</sup>、<sup>862)</sup>、<sup>863)</sup>、<sup>864)</sup>、<sup>865)</sup>、<sup>866)</sup>、<sup>867)</sup>、<sup>868)</sup>、<sup>869)</sup>、<sup>870)</sup>、<sup>871)</sup>、<sup>872)</sup>、<sup>873)</sup>、<sup>874)</sup>、<sup>875)</sup>、<sup>876)</sup>、<sup>877)</sup>、<sup>878)</sup>、<sup>879)</sup>、<sup>880)</sup>、<sup>881)</sup>、<sup>882)</sup>、<sup>883)</sup>、<sup>884)</sup>、<sup>885)</sup>、<sup>886)</sup>、<sup>887)</sup>、<sup>888)</sup>、<sup>889)</sup>、<sup>890)</sup>、<sup>891)</sup>、<sup>892)</sup>、<sup>893)</sup>、<sup>894)</sup>、<sup>895)</sup>、<sup>896)</sup>、<sup>897)</sup>、<sup>898)</sup>、<sup>899)</sup>、<sup>900)</sup>、<sup>901)</sup>、<sup>902)</sup>、<sup>903)</sup>、<sup>904)</sup>、<sup>905)</sup>、<sup>906)</sup>、<sup>907)</sup>、<sup>908)</sup>、<sup>909)</sup>、<sup>910)</sup>、<sup>911)</sup>、<sup>912)</sup>、<sup>913)</sup>、<sup>914)</sup>、<sup>915)</sup>、<sup>916)</sup>、<sup>917)</sup>、<sup>918)</sup>、<sup>919)</sup>、<sup>920)</sup>、<sup>921)</sup>、<sup>922)</sup>、<sup>923)</sup>、<sup>924)</sup>、<sup>925)</sup>、<sup>926)</sup>、<sup>927)</sup>、<sup>928)</sup>、<sup>929)</sup>、<sup>930)</sup>、<sup>931)</sup>、<sup>932)</sup>、<sup>933)</sup>、<sup>934)</sup>、<sup>935)</sup>、<sup>936)</sup>、<sup>937)</sup>、<sup>938)</sup>、<sup>939)</sup>、<sup>940)</sup>、<sup>941)</sup>、<sup>942)</sup>、<sup>943)</sup>、<sup>944)</sup>、<sup>945)</sup>、<sup>946)</sup>、<sup>947)</sup>、<sup>948)</sup>、<sup>949)</sup>、<sup>950)</sup>、<sup>951)</sup>、<sup>952)</sup>、<sup>953)</sup>、<sup>954)</sup>、<sup>955)</sup>、<sup>956)</sup>、<sup>957)</sup>、<sup>958)</sup>、<sup>959)</sup>、<sup>960)</sup>、<sup>961)</sup>、<sup>962)</sup>、<sup>963)</sup>、<sup>964)</sup>、<sup>965)</sup>、<sup>966)</sup>、<sup>967)</sup>、<sup>968)</sup>、<sup>969)</sup>、<sup>970)</sup>、<sup>971)</sup>、<sup>972)</sup>、<sup>973)</sup>、<sup>974)</sup>、<sup>975)</sup>、<sup>976)</sup>、<sup>977)</sup>、<sup>978)</sup>、<sup>979)</sup>、<sup>980)</sup>、<sup>981)</sup>、<sup>982)</sup>、<sup>983)</sup>、<sup>984)</sup>、<sup>985)</sup>、<sup>986)</sup>、<sup>987)</sup>、<sup>988)</sup>、<sup>989)</sup>、<sup>990)</sup>、<sup>991)</sup>、<sup>992)</sup>、<sup>993)</sup>、<sup>994)</sup>、<sup>995)</sup>、<sup>996)</sup>、<sup>997)</sup>、<sup>998)</sup>、<sup>999)</sup>、<sup>1000)</sup>、<sup>1001)</sup>、<sup>1002)</sup>、<sup>1003)</sup>、<sup>1004)</sup>、<sup>1005)</sup>、<sup>1006)</sup>、<sup>1007)</sup>、<sup>1008)</sup>、<sup>1009)</sup>、<sup>1010)</sup>、<sup>1011)</sup>、<sup>1012)</sup>、<sup>1013)</sup>、<sup>1014)</sup>、<sup>1015)</sup>、<sup>1016)</sup>、<sup>1017)</sup>、<sup>1018)</sup>、<sup>1019)</sup>、<sup>1020)</sup>、<sup>1021)</sup>、<sup>1022)</sup>、<sup>1023)</sup>、<sup>1024)</sup>、<sup>1025)</sup>、<sup>1026)</sup>、<sup>1027)</sup>、<sup>1028)</sup>、<sup>1029)</sup>、<sup>1030)</sup>、<sup>1031)</sup>、<sup>1032)</sup>、<sup>1033)</sup>、<sup>1034)</sup>、<sup>1035)</sup>、<sup>1036)</sup>、<sup>1037)</sup>、<sup>1038)</sup>、<sup>1039)</sup>、<sup>1040)</sup>、<sup>1041)</sup>、<sup>1042)</sup>、<sup>1043)</sup>、<sup>1044)</sup>、<sup>1045)</sup>、<sup>1046)</sup>、<sup>1047)</sup>、<sup>1048)</sup>、<sup>1049)</sup>、<sup>1050)</sup>、<sup>1051)</sup>、<sup>1052)</sup>、<sup>1053)</sup>、<sup>1054)</sup>、<sup>1055)</sup>、<sup>1056)</sup>、<sup>1057)</sup>、<sup>1058)</sup>、<sup>1059)</sup>、<sup>1060)</sup>、<sup>1061)</sup>、<sup>1062)</sup>、<sup>1063)</sup>、<sup>1064)</sup>、<sup>1065)</sup>、<sup>1066)</sup>、<sup>1067)</sup>、<sup>1068)</sup>、<sup>1069)</sup>、<sup>1070)</sup>、<sup>1071)</sup>、<sup>1072)</sup>、<sup>1073)</sup>、<sup>1074)</sup>、<sup>1075)</sup>、<sup>1076)</sup>、<sup>1077)</sup>、<sup>1078)</sup>、<sup>1079)</sup>、<sup>1080)</sup>、<sup>1081)</sup>、<sup>1082)</sup>、<sup>1083)</sup>、<sup>1084)</sup>、<sup>1085)</sup>、<sup>1086)</sup>、<sup>1087)</sup>、<sup>1088)</sup>、<sup>1089)</sup>、<sup>1090)</sup>、<sup>1091)</sup>、<sup>1092)</sup>、<sup>1093)</sup>、<sup>1094)</sup>、<sup>1095)</sup>、<sup>1096)</sup>、<sup>1097)</sup>、<sup>1098)</sup>、<sup>1099)</sup>、<sup>1100)</sup>、<sup>1101)</sup>、<sup>1102)</sup>、<sup>1103)</sup>、<sup>1104)</sup>、<sup>1105)</sup>、<sup>1106)</sup>、<sup>1107)</sup>、<sup>1108)</sup>、<sup>1109)</sup>、<sup>1110)</sup>、<sup>1111)</sup>、<sup>1112)</sup>、<sup>1113)</sup>、<sup>1114)</sup>、<sup>1115)</sup>、<sup>1116)</sup>、<sup>1117)</sup>、<sup>1118)</sup>、<sup>1119)</sup>、<sup>1120)</sup>、<sup>1121)</sup>、<sup>1122)</sup>、<sup>1123)</sup>、<sup>1124)</sup>、<sup>1125)</sup>、<sup>1126)</sup>、<sup>1127)</sup>、<sup>1128)</sup>、<sup>1129)</sup>、<sup>1130)</sup>、<sup>1131)</sup>、<sup>1132)</sup>、<sup>1133)</sup>、<sup>1134)</sup>、<sup>1135)</sup>、<sup>1136)</sup>、<sup>1137)</sup>、<sup>1138)</sup>、<sup>1139)</sup>、<sup>1140)</sup>、<sup>1141)</sup>、<sup>1142)</sup>、<sup>1143)</sup>、<sup>1144)</sup>、<sup>1145)</sup>、<sup>1146)</sup>、<sup>1147)</sup>、<sup>1148)</sup>、<sup>1149)</sup>、<sup>1150)</sup>、<sup>1151)</sup>、<sup>115</sup>

リウムの存在の下でカルシウムの検出剤であることを提唱し、キレート滴定における指示薬としても使用した。村瀬はこの試薬ならびに類縁縮合物の構造をくわしく研究し、BBO (I) であることを確かめ、そのアルコール溶液はアルカリの添加によつて、シッフ塩基型グリオキサリス (2-ヒドロキシ-アニル) に互変異性化し、(II) の如き金属錯化合物をつくるものと決論した。



著者はBBOを用いてカルシウムの光度定量を行うための基礎的条件を検討した結果、充分満足すべき方法とは云えないが、鋭敏度も高く、溶液の色の安定度もムレキンドよりはいくらかすぐれており、試薬のアルコール溶液は安定で3カ月後にわずかに黄変するが尚使用にたえる等の若干の利点があり、定量法として利用できると思われるので報告する。

## 2. 実験および結果

### 2.1 試薬および測定装置

#### 2.1.1 カルシウム標準溶液

和光純薬製特級炭酸カルシウムを110°Cで3時間乾燥した後、その0.1249gを秤取し蒸溜塩酸10mlに溶解し、水200mlを加えて煮沸し炭酸を駆除し、冷却後、炭酸を追い出した水でメスフラスコを用いて正確に500mlに希釈する。この溶液のカルシウム濃度は100μg/mlである。そのつど正確に10倍に希釈し、10μg/mlとして使用した。

#### 2.1.2 BBO 0.05%アルコール溶液

E. Bayer の方法に従つて合成し、アルコールから数回再結精製した純品0.25gを95%エチルアルコール500mlに溶解した。

#### 2.1.3 水酸化ナトリウム1N溶液

和光純薬製特級水酸化ナトリウムから飽和溶液をつくり約1週間密栓して放置し、その上澄液50mlを炭酸を追い出した水に溶解し500mlとし約2N溶液として貯蔵し、その濃度を使用のつど1N塩酸で標定し、必要量を希釈して1N溶液100mlずつを調製して使用した。

#### 2.1.4 シアン化カリウム5%溶液

関東化学製特級シアン化カリウム25gを水400mlに溶解し2~3日放置後濾過し500mlに希釈した。

#### 2.1.5 塩化ナトリウム5%溶液

和光純薬製特級塩化ナトリウム25gを水500mlに溶解した。

#### 2.1.6 その他

すべてイオン交換水を用い、水および試薬溶液類の貯蔵にはポリエチレン製試薬瓶を用いた。

#### 2.1.7 測定装置

光度計は日立製分光光度計EPU-2A型および液槽は厚さ1cmのガラスセルを用いた。

### 2.2 実験方法

50ml, メスフラスコに50μg迄を含むカルシウム試料溶液をとり、5%塩化ナトリウム溶液1ml, 1N水酸化ナトリウム溶液2~3mlを加え水を加えて30ml程度に希釈する。

試薬BBO 0.05%アルコール溶液10mlを加えふりまぜ、ついで標線迄水で希釈した後充分ふりまぜよく混合し、その一部を吸収セルに移して510mμの波長でその吸光度を測定する。

### 2.3 試薬およびカルシウム錯化合物の吸収曲線

試薬BBOのアルコール溶液そのままでは無色でその吸収曲線は前報に示した様に237m $\mu$ と293m $\mu$ に極大吸収を示し可視部には吸収を示さないが、強アルカリ性溶液中では橙黄色になり可視部に大きな吸収を示すようになる。実験方法に従って発色せしめたカルシウム 1 $\mu$ g/mlの溶液と試薬のみの吸収を測定した結果を図-1に示した。カルシウム錯化合物を含む溶液の吸収と試薬のみの吸収はほとんど重なる。

よつてカルシウム錯化合物を含む溶液の吸収から試薬のみの吸収を差引いてカルシウム錯化合物の吸収曲線を求めた結果その吸収の極大は510~512m $\mu$ にあつた。よつて吸光度の測定には510m $\mu$ の波長を用い、試薬溶液を対照液として行つた。

### 2.4 発色および着色溶液の安定性におよぼすアルカリ性度の影響

カルシウム 1 $\mu$ g/mlの溶液について、実験方法にしたがい1N水酸化ナトリウム溶液の添加量を0.5mlずつ10ml迄変え、溶液のアルカリ性度を種々に変化せしめ、各々について発色後から30分間にわたり2~5分毎にその吸光度の変化を測定した。溶液のアルカリ性度はその一部をとり0.1N塩酸による滴定により求めた。図-2に示す如く0.028N~0.052Nのアルカリ性、即ち中性溶液へ1N水酸化ナトリウム1.5~3ml、の添加において、発色後6~8分で最大発色に至りその後約10分間は安定で吸光度は一定値を示した後徐々に退色する。これよりアルカリ性度が低くても高くても全発色に至らず、アルカリ性度が低ければ最大発色に至る時間は次第に長くなり、高ければ最大発色に至る時間は短くなるが退色も早くなり、何れも吸光度は時間と共に徐々に変化して一定値を示さず時間を規定しても再現性ある結果は得がたい。種々なアルカリ性度に対して最大発色時の吸光度をプロットした結果を図-3に示した。尚吸光度測定にあたり再現性ある結果をうるため試薬添加時の溶液のアルカリ性度と経過時間を出来るだけ規定する事が必要である。即ち試料溶液の遊離酸は予め滴定によつて中和量を知り、1N水酸化ナトリウム2mlを過剰に加え必ず容積

が約30mlになる様に水を加えた後、試薬溶液を器壁にそつて10ml静かにその上層に加え終り、一度にふりませ、直ちに標線迄希釈して、再度ふりませた時から時間を測定する事にした

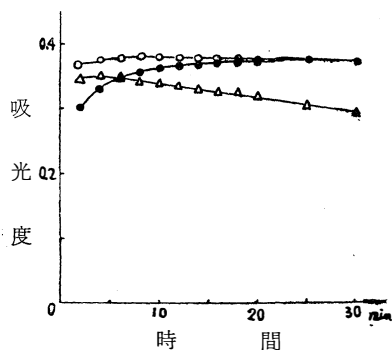


図-2 発色時間および安定性におよぼすアルカリ性度の影響  
 ○—○— 0.028~0.052N  
 ●—●— 0.018N  
 △—△— 0.14N  
 Ca: 1 $\mu$ g/ml, 波長: 510m $\mu$

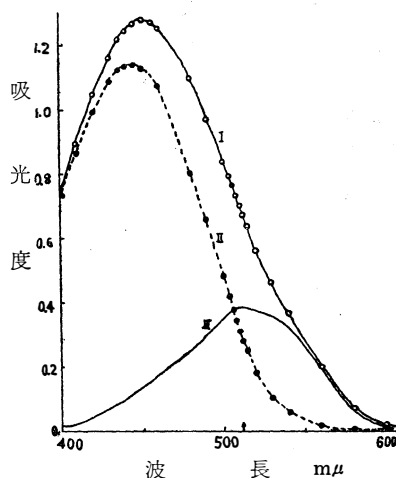


図-1 カルシウム錯化合物および試薬の吸収曲線  
 I: カルシウム錯化合物および試薬の吸収曲線 Ca: 1 $\mu$ g/ml  
 II: 試薬のみの吸収曲線  
 III: カルシウム錯化合物の吸収曲線

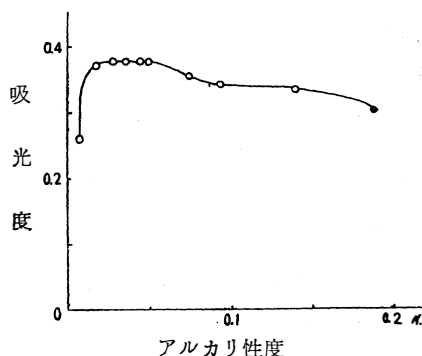


図-3 最大発色におよぼす溶液のアルカリ性度の影響  
 Ca: 1 $\mu$ g/ml 波長: 510m $\mu$

## 2・5 試薬の添加量

カルシウム  $1\mu\text{g}/\text{ml}$  の場合について、試薬の添加量を  $1\sim 10\text{ml}$  の範囲に変えてその発色ならびに赤色可溶性錯化合物の安定度におよぼす影響をしらべ試薬の必要量を求めた。各添加量について前項の如く  $2\sim 5$  分毎に30分間にわたって吸光度の変化をしらべた。それぞれの場合における最大吸光度を図-4に示した。試薬添加量は0.05%アルコール溶液  $7.5\text{ml}$  (モル比で約12倍) ではほぼ全発色に近くなるが、尚いくらか吸光度は低く、 $10\text{ml}$  加えた場合の方が最大発色に至る時間が若干短く安定度もわずかながらよい。試薬添加量とカルシウム錯化合物の色の経時変化の関係を図-5に示した。いずれも試薬の吸収を差引いたものである。0.05%試薬溶液  $10\text{ml}$  を加えた場合は発色後8分で最大吸光度に達し、その後10分間は安定で吸光度は一定値を示す。

したがって吸光度の測定は発色後  $10\sim 15$  分後に行えばよい。

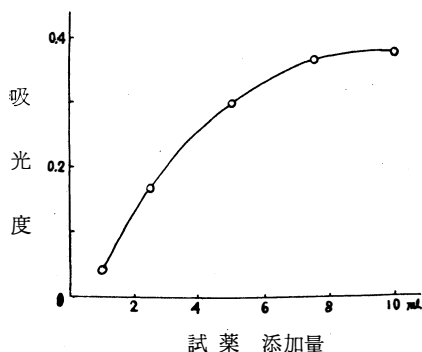


図-4 試薬添加量  
Ca :  $1\mu\text{g}/\text{ml}$   
アルカリ性度:  $0.037\text{N}$   
波長:  $510\text{m}\mu$

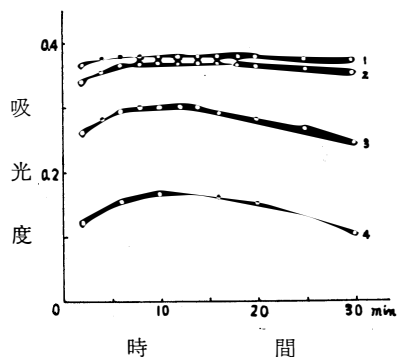


図-5 カルシウム錯化合物の経時変化  
Ca :  $1\mu\text{g}/\text{ml}$ . アルカリ性度:  
 $0.037\text{N}$ , 波長:  $510\text{m}\mu$   
0.05%試薬添加量: 1 :  $10.0\text{ml}$   
2 :  $7.5$  "  
3 :  $5.0$  "  
4 :  $2.5$  "

## 2・6 検量線

以上検討した定量条件にもとずき、カルシウム濃度を変えて、吸光度の関係をしらべた。その結果を図-6に示した。 $1.2\mu\text{g}/\text{ml}$ 迄ベールの法則にしたがい原点を通る直線になる。Ca  $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度で透過率は91.6%であり、透過率95%を定量限界とすれば、Ca  $0.05\mu\text{g}/\text{ml}$ まで定量できる。誤差は5%以下であつた。

## 2・7 共存イオンの影響

多量の重金属類およびアルカリ土金属類は試料調製の段階で適当な前処理を行つて除いておかねばならない。微量の重金属類についてもジエチルジチオカルバミン酸-有機溶剤抽出法に

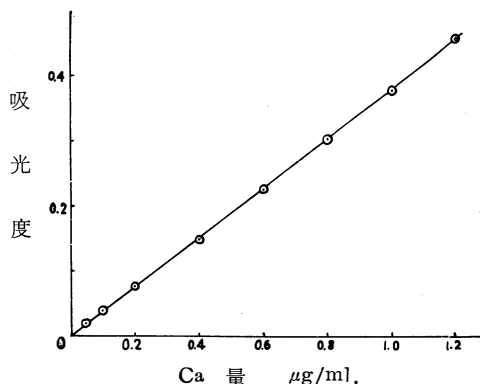


図-6 検量線  
アルカリ性度:  $0.037\text{N}$ , 波長:  $510\text{m}\mu$

よれば簡便に除くことができるが、一般にシアン化カリウムによる隠べい法が簡単である。本法においてもコバルト、ニッケル、カドミウム等がBBOと反応するが微量の場合はシアン化カリウムの添加により容易にその妨害はさげられる。又ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土金属はカルシウムと同じ反応を示すがBBO添加後炭酸アルカリを加えると、ストロンチウム、バリウムのBBO

錯化合物は分解退色するがカルシウム錯化合物は安定であるので或る程度の妨害はさげられる。5%シアン化カリウム0.5mlを加え、1N水酸化ナトリウム2ml過剰に加え、水で約30mlに希釈し、BBO試薬10mlを加え、10%炭酸ナトリウム溶液0.5mlを加えた場合の妨害元素の存在許容量をしらべた結果を表-1に示した。

表-1 共存イオンの存在許容量  
Ca : 50 $\mu$ g/50ml

共存イオン	許容量 $\mu$ g	共存イオン	許容量 $\mu$ g
Mg <sup>#</sup>	1000	Fe <sup>#</sup>	500
Ba <sup>#</sup>	200	Fe <sup>##</sup>	200
Sr <sup>#</sup>	200	Al <sup>#</sup>	1000
Cu <sup>#</sup>	1000	F'	500
Zn <sup>#</sup>	1000	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>#</sup>	500
Ni <sup>#</sup>	1000	PO <sub>4</sub> <sup>##</sup>	500
Co <sup>#</sup>	1000	SO <sub>4</sub> <sup>##</sup>	500
Mn <sup>#</sup>	300	CrO <sub>4</sub> <sup>##</sup>	200

### 2・8 カルシウム錯化合物の組成

0.028~0.052Nの水酸化ナトリウムアルカリ性溶液において生成する赤色のBBO-カルシウム可溶性錯化合物の組成をJobの連続変化法を適用して求めた。即ちカルシウムイオンおよびBBOの濃度の和を $4.2 \times 10^{-4}$ mol/lとし、その混合比を種々に変えて発色せしめ450m $\mu$ および510m $\mu$ の波長でその吸光度を測定し、同一濃度の試薬のみの吸光度を差引いたものをYとした。アルコール濃度はいずれも20%とした。結果を図-7に示した。

カルシウムとBBOが等濃度の点でYが極大値を示すので、この錯化合物の組成は1:1であることがわかった。

### 3. 結 言

微量カルシウムの吸光度定量に関しては良法が見当たらないので、著者はBBOを用いる定量法を検討しその定量条件を見出した。

発色に適する水酸化ナトリウム濃度は0.028~0.052N (約pH 12~13)で、吸光度測定波長は510m $\mu$ である。試薬も強い吸収を示すので必ず試薬溶液を対照液とすべきである。発色後約8分で最大吸光度に達し約10分間は安定である。試薬必要量はCa 1 $\mu$ g/mlに対し0.05%10mlである。検量線はカルシウム濃度1.2 $\mu$ g/ml迄直線を示しベールの法則に従い0.05 $\mu$ g/ml迄定量できる。微量の重金属類はシアン化カリウム隠ぺいにより、又アルカリ土金属は炭酸ナトリウム添加により妨害を除くことが出来る。カルシウム錯化合物の組成は1:1である。本法は満足すべき定量法ではないが、従来法にくらべて、鋭敏度、安定性、その他において若干すぐれていると思われる。

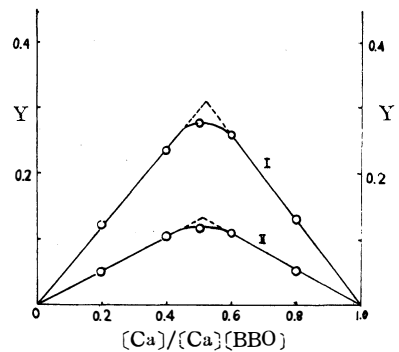


図-7 連続変化法によるカルシウム錯化合物の組成決定

$$[\text{Ca}] + [\text{BBO}] = 4.2 \times 10^{-4} \text{mol/l}$$

アルカリ性度 : 0.037N

アルコール濃度 : 20%

I : 510m $\mu$

II : 450m $\mu$

## 文 献

- (1) E.B. Sandell : "Colrimetric Determination of Traces of Metals, 2nd.ed., P.242 Interscience Publishers, Inc, New York (1950)
- (2) 秋山知行 : 京都薬科大学学報., 6, 51 (1958)
- (3) D.C.Nonowd : Mikrochim Acta., 1958, 111
- (4) M.B.Williams, J.H.Moser : Anal.Chem., 25, 1414 (1953)
- (5) A.E.Harluey, Jr., J.M.Komarmy, G.M.Wyatt : Anal Cbem., 25, 498(1953). : A.Young, T.R. Sweet, B.B.Baker: Anal.Chem., 27, 356, (1955)
- (6) E.Bayer : Ber., 90, 2325, (1957)
- (7) D.Goldstein, C.Stark—Mayer : Anal.Chem.Acta., 19, 437 (19558). : D.Goldstein : ibid., 21, 339 (1959)
- (8) 村瀬一郎 : Bull.Chem.Soc.Japan., 32, 827, (1958)  
村瀬一郎 : ibid., 33, 59, 607, (1959)
- (9) 大井信一 : 分化., 9, 770 (1960)

頁・行目	誤	正	頁・行目	誤	正
11頁 表中 3行目	直列エンデンサ損	直列コンデンサ損	115頁 図-1	$(Zn^{++}(cd^{++})) - Cd^{++}$	$(Zn^{++} + Cd^{++}) - Cd^{++}$
11頁 表中 B列	垂数	乗数	118頁		
11頁 下より7行目	界磁々東による鉄損	界磁々東による鉄損	Abs.ract : 4行目	studeuts	students
23頁 最後の行	$V = \frac{C}{q}$	$V = \frac{b}{C}$	" 4行目	Coubustion	Combustion
29頁 7行目	$V = \frac{C}{q}$	$V = \frac{q}{C}$	" 12行目	Combusitility	Combustibility
33頁 5行目	thio	thio-	123頁 図-1	Tcrit	Xcrit
52頁 9行目	液相成	液組成		Smin	上の点線の位置
52頁 下より3行目	$dC_{C10} / dt$	$-dC_{C10} - dt$		Sminの跡に	fを書く
53頁 下より17行目	$\int_{t_2}^{t_1}$	$\int_{t_1}^{t_2}$	128頁 上2行目	体積力が物	体積力が無
53頁 下より16行目	Volume	volume	128頁 下2行目	$p1 > 0$	$p > 0$
54頁 最下行	907	607	130頁 下10行目	$[h\chi_1 + h\chi_2 + h\chi_3]_{\alpha=\beta=0}$	$[h\chi_1 + h\chi_2 + h\chi_3]_{\alpha=\beta=0} = 0$
57頁 1行目	2.3 試薬およびカルシウ錯化合物	2.3 試薬およびカルシウム錯化合物	132頁 上12行目	$\left\{ 2n \left( n - \frac{\coth n \beta_1}{\beta_1} - K_0 \right) \right\}$	$\left\{ 2n \left( n - \frac{\coth n \beta_1}{\beta_1} \right) - K_0 \right\}$
58頁 2行目	カルシウ 1μg/ml	カルシウム 1μg/ml	135頁 19行目	$\sigma \times$	$\sigma_x$
105頁 表-6 (10行目)	0.2012	0.0012	139頁 17行目	$\int \frac{dn}{\sqrt{1 - \frac{2}{h} r_k n}}$	$\int \frac{dn}{\sqrt{1 - \frac{2}{h} r_k n}}$
105頁 表-7 (4行目)	94.50	94.60	139頁 17行目	$\frac{-h}{r_k} \sqrt{1 - \frac{2}{h} r_k n}$	$\frac{-h}{r_k} \sqrt{1 - \frac{2}{h} r_k n}$
111頁 表-1	Cu,	Cu,	141頁 6行目	$LH\gamma_K \tan \frac{\alpha}{2} \left( \frac{n_s^2 - n_{s-1}^2}{n_s} \right)$	$LH\gamma_K \tan \frac{\alpha}{2} \left( \frac{n_s^2 + n_{s-1}^2}{n_s} \right)$
114頁 上より3行目	0.01% ゴツゾン	0.01% ジチゾン	159頁 下から11行目	$\frac{p}{P}$	$\frac{p}{P}$
114頁 上より4行目	くりかえす,	くりかえす。	161頁 10行目	総合有効径基準寸法	総合有効径の基準寸法
				ナット内には生じた	ナット内に生じた