15　比色試薬 / 金属指示薬

比色試薬 / 金属指示薬はイオン類の定量のために揃えた試薬類である。EDTA 等を用いるキレート滴定用の指示薬として使用される試薬やイオンを直接定量するための比色試薬があり、小社独自で開発した試薬も含まれる。

ALC …… 272
Alfusone® フッ素分析試薬 …… 273
N,N- ジエチルジチオカルバミド酸銀 …… 274
Arsemate …… 275
Azomethine H …… 276
Bathocuproinedisulfonic acid, disodium salt …… 277
Bathophenanthrolinedisulfonic acid, disodium salt … 278
5-Br-PAPS …… 279
BT …… 280
Calcein …… 281
Calcein Blue …… 282
Chlorophosphonazo-III …… 283
CLB …… 284
Co(III)-5-Cl-PADAP …… 285
Cu-PAN …… 286
Cyanoline Blue …… 287
DAN …… 288
Diantipyrylmethane …… 289
HNB …… 290
Murexide …… 291
MX …… 291
Nitro-PAPS …… 292
Nitroso-PSAP …… 293
NN …… 294
NN diluted with potassium sulfate …… 295
NN solution …… 295
PAN …… 296
PAR …… 297
PC …… 298
PDTS …… 299
o-Phenanthroline …… 300
PR …… 301
Sodium bicinchoninate …… 302
SATP …… 303
Tiron …… 304
TMPyP …… 305
TPPS …… 306
TPTZ …… 307
Universal BT …… 308
XB-I …… 308
XO …… 309
Zincon …… 310

15　比色試薬 / 金属指示薬

ALC

3-[*N*,*N*-Bis(carboxymethyl)aminomethyl]-1,2-dihydroxyanthraquinone
〔CAS No. 3952-78-1〕

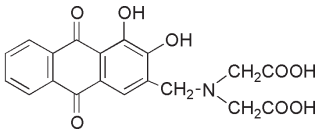
同仁品コード：A006

100 mg	￥2,600	342-00091
1 g	￥11,400	348-00093

規格
(1) 性状：橙黄色～黄褐色粉末
(2) アルカリ溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.420 以上 (430 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：0.50% 以下
(5) IR スペクトル：試験適合

溶解例　100 mg/10 ml(0.1 mol/l-NaOH) → 50 ml（水）

構造式



$C_{19}H_{15}NO_8$=385.32

性　質　ALC は、ALC-La 錯体が赤色に対し、ALC-La-F 錯体が青色となることより、フッ素の比色定量試薬として用いられる。この ALC を用いたフッ素定量は JIS 規格でも公定法として採用されている。

一般には Alizarin Complexone と呼ばれる色素で、融点 190℃（分解）で、水にはわずかに溶け（約 0.2 g/l)、アルカリ水溶液にはよく溶ける。アルコール、エーテル、その他の非極性有機溶媒には溶けない。酸解離定数は pK_{a1}(COOH)=2.40，pK_{a2}(OH)=5.54，pK_{a3}(NH^+)=10.07，pK_{a4}(OH)=11.98(μ=0.1) で、水溶液は弱酸性で黄色、pH6 ～ 10 で赤色、強アルカリ性で赤紫色となる。

ALC は La(III)、Ce(III) など希土類と錯体を形成し、pH4.5 付近で赤色を呈する。この希土類錯体は F^- の存在で三元錯体を形成して青色となる。この現象は F^- で特異的に起こるもので、比色定量法に応用されている。三元錯体の構造については、West らのいう MLF のような単純なものではなく、$M_2L_2F_2$，$(M_5L_4F_2)n$，$M_5L_4F_4$（但し、M=La or Ce, L=ALC）などの報告がなされている。F^- に適合性の結合サイトが形成されているらしいが、構造はまだ分かっていない。ただ、吸光度は F^- 濃度に対して比例するので、F^- の定量ができる。また、三元錯体はアミンを含むイソアミルアルコール中に抽出されることより、抽出比色での定量もできる。

各種試料中（工場排水、上水、排ガスなど）の微量 F^- の比色（或いは抽出比色）試薬として主に利用されているが、ALC が稚魚の耳石を染色することより、稚魚の放流追跡調査にも用いられている。

応用可能なイオン
比色試薬として：F^-、希土類金属

比色条件
F^-：水溶液中（620 nm, pH4 ～ 5, アセトン添加、0.1 ～ 1 ppm F^-）
：抽出比色（イソアミルアルコール＋ジエチルアニリン中、570 nm, ε =2.35 × 10^4, 0 ～ 1 ppm F^-）

フッ素イオンの測定例

1. 試薬溶液調製法

いくつかの方法がある。その一例を示す。
1) ALC 溶液：ALC 10 mg を水 10 ml に懸濁する。1 mol/l NaOH 溶液 1 ml を加えて溶解し、水で 50 ml とする。
2) La 溶液：La_2O_3 17 mg を 1 mol/l HNO_3 溶液 20 ml に溶解し、水で 200 ml とする。
3) 緩衝液：pH5.1 緩衝溶液 0.2 mol/l ヘキサミン溶液と 0.2 mol/l フタル酸水素カリウム溶液の等量混合液。
なお、使用に際しては上記の 3 種の溶液を等量混合し用いるが、当社の商品である Alfusone は、水に溶かすだけでこの試薬溶液が調整できるように、あらかじめ混合した製剤である。

2. 検量線作成および測定

1) 50 ml メスフラスコに ALC 溶液、La 溶液、緩衝液を各 5 ml 取り、よく振り混ぜる。試薬ブランクと検量線のプロット数の分だけ調整する。
2) F^- 標準溶液（5 μg/ml）を 1 ～ 10 ml を上記溶液に加えて振り混ぜ、さらにアセトン 20 ml を加えて、水で 50 ml にメスアップする（アセトンの添加は吸光度の増感効果がある）。
3) よく混合して一時間以上室温で放置後、試薬ブランクを対象として 620 nm の吸光度を測定し、F^- 濃度に対して、吸光度をプロットして検量線とする。
4) サンプル（50 μg/ml 以下）溶液を用いて、1 ～ 3) と同じ操作で吸光度を測定し、検量線より F^- 濃度を求める。

その他の使用例：稚魚耳石の標識
マダイの稚魚での最適な標識条件として、ふ化仔魚 ALC 80 mg/l（海水）12 時間、体長 11 mm 稚魚 ALC 50 ～ 100 mg/l　24 時間、体長 19 mm 稚魚 ALC 200 mg/l　24 時間の条件で浸漬させた報告がある。ALC は耳石以外の組織では早期に排出される。

最新の情報は web へ　同仁化学　A006　で検索

参考文献

1) R. Belcher and T. S. West, "A Study of the Cerium-Alizarin Complexan Fluoride Reaction", *Talanta*, 1961, *8*, 853.
2) 橋谷博 , 武藤博 , "Pyrolysis- アリザリンコンプレクソン光度法による酸化ウラン中のこん跡フッ素の定量 ", 分析化学 , 1965, *14*, 1114.
3) 平野四蔵 , 藤沼弘 , 笠井寿二 , " アリザリンコンプレクソンを用いる微量フッ素の抽出光度定量 ", 分析化学 , 1966, *15*, 1339.
4) F. Ingman, "Annotation the Acid Stability Constants of Alizarin Fluorine Blue", *Talanta*, 1973, *20*, 135.
5) F. Ingman, "Photometric Determination of Aluminium with Alizarin Fluorine Blue, *Talanta*, 1973, *20*, 999.
6) K. Tsukamoto, "Mass-marking of Ayu Eggs and Larvae by Tetracycline-tagging of Otoliths", *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish*., 1985, *51*, 903.
7) K. Tsukamoto, "Otolith Tagging of Ayu Embryo with Fluorescent Substances", *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1988, *54*, 1988.
8) 関泰夫 , 塚本勝巳 , 石橋正雄 , " サケ・マスの発眼卵・仔魚の耳石標識 ", 新潟県内水面水産試験場調査研究報告 , 1988, *14*, 13.
9) 桑田博 , 塚本勝巳 , " アリザリン・コンプレクソンによるマダイ稚仔魚の耳石標識 -I 標識液の濃度と標識保有期間 ", 栽培技研 , 1987, *16*, 93.
10) 桑田博 , 塚本勝巳 , " アリザリン・コンプレクソンによるマダイ稚仔魚の耳石標識 -II 大量標識 ", 栽培技研 , 1989, *17*, 115.
11) Y. Yamashita, S. Nagahora, H. Yamada and D. Kitagawa, "Effects of Release Size on Survival and Growth of Japanese Flounder Paralichthys Olivaceus in Coastal Waters of Iwate Prefecture, Northeastern Japan", *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 1994, *105*, 269.
12) 高橋庸一 , " アリザリン・コンプレクソンの経口投与によるヒラメ稚魚の耳石染色 ", *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1994, *60*, 611.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

Alfusone® フッ素分析試薬

同仁品コード：A007
25 g ￥4,400 343-00102

規格 (1) 性状：紫色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) pH(25℃)：5.0 ～ 5.3
(4) 鋭敏度：試験適合
溶解例 5 g/100 ml（水）
取扱注意 1. 化審法
2. PRTR 法：第 1 種指定化学物質

危険・有害性シンボルマーク (GHS 表示)
炎 感嘆符

性　質　Alfusone は当社が開発し、商標登録しているフッ素定量用試薬である。一定量を水に溶かすだけでフッ素定量の最適な測定条件となるように、ALC-La 錯体を調製し、緩衝剤を混合して粉末化したものである。紫色粉末であるが、湿度により多少の色調変化がある。

ALC-La 錯体は F^- が存在すると混合配位子錯体を形成して、620 nm 付近に吸収極大を与える。この反応は F^- に特異的であり、F^- の定量法として優れている。しかし、ALC-La 錯体を ALC から調製するには手間がかかり、調製法の違いや pH の合わせ方で F^- の測定値にバラツキを生じることがある。Alfusone は ALC-La 錯体を調製し、錯体が安定で最適な pH となるように緩衝剤を混合し、水に溶けやすいように微粉砕した混合製剤である。水に溶かすだけで試薬溶液が調製でき、再現性のある F^- の測定が可能となっているため、上水試験法や多くの公定法でも採用されている（工業用水試験方法 JIS K0101、工業排水試験方法 JIS K0102、排ガス中フッ素化合物分析方法 JIS K0105 など）。

和田らは Alfusone をフローインジェクション分析法に適用し、0.03 ～ 1.2 ppm F^- を 24 サンプル /hr で迅速分析している。反応液は 70%アセトン溶液とし、反応コイルを 60℃に加熱している。

応用可能なイオン
比色試薬として：F^-

フッ素イオンの測定例
1. 試薬溶液調製法
Alfusone 2.5 g を秤取り、50 ml のメスフラスコを用いて水に溶かして、5% の水溶液とする。溶液は直射日光を避けて保存する。この溶液は数日間使用できるが、簡単なので用時調製することが望ましい。
2. 検量線作成および測定
1) 50 ml のメスフラスコにフッ化ナトリウム標準溶液 0.01 mg F^-/ml を 0 ～ 5 ml 段階的に取る。
2) その各々に 5% Alfusone 溶液 5.0 ml、アセトン 20 ml を加え、水で全量を 50 ml とする。
3) これを充分振りまぜて 60 ～ 90 分間反応後、試薬ブランクを対照として、620 nm における吸光度を測定し、F^- 濃度に対して、吸光度をプロットして検量線とする。（この検量線はかなり広い範囲のフッ化物イオン濃度に対応するので、フッ化物イオン濃度が低いときはその濃度近傍でより精密な検量線を作成するとよい）。
4) サンプル（50 µg/ml 以下）溶液を用いて、1 ～ 3) と同じ操作で吸光度を測定し、検量線より F^- 濃度を求める。

最新の情報は web へ 同仁化学　A007 で検索

参考文献

1) R. Greenhalgh and J. P. Riley, "The Determination of Fluorides in Natural Waters, with Particular Reference to Sea Water", *Anal. Chim. Acta*, 1961, *25*, 179.
2) 橋谷博 , 吉田秀世 , 武藤博 , " アリザリンコンプレクソンを用いるこん跡フッ素の簡易光度定量法 ", 分析化学 , 1967, *16*, 44.
3) 矢崎武 , 大橋勝美 , 久保田昌子 , 奥寺元 , 宮下典子 , 飯塚喜一 , " 尿中フッ素の衛生学的評価に関する基礎的研究 ", 口腔衛生学会 , 1974, *24*, 9.
4) 浅野淑子 , " 尿中フッ素量とそれに影響する 2, 3 の飲食物についての研究 ", 口腔衛生学会 , 1980, *30*, 23.
5) H. Wada, H. Mori and G. Nakagawa, "Spectrophotometric Determination of Fluoride with Lanthanum/Alizarin Complexone by Flow Injection Analysis", *Anal. Chim. Acta*, 1985, *172*, 297.
6) A. Yuchi, H. Mori, H. Hotta, H. Wada and G. Nakagawa, "Equilibrium Study on the Characteristic Color-Changing Reaction of Lanthanum Complex of 3-[[Bis(Carboxymethyl)Amino]Methyl]-1,2-Dihydroxyanthraquinone(Alizarin Complexon) with Fluoride Ion", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, *61*, 3889.

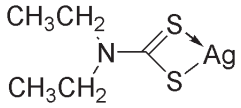
N,N- ジエチルジチオカルバミド酸銀

Silver *N,N*-diethyldithiocarbamate
〔CAS No. 1470-61-7〕

同仁品コード：JS01
1 g ￥2,600 340-09073
5 g ￥5,800 344-09071

規格 (1) 性状：淡黄色粉末または結晶性粉末
(2) 純度 (滴定)：98.0% 以上
(3) ピリジン溶状：試験適合
(4) ひ素分析適合性：試験適合
(5) IR スペクトル：試験適合
溶解例 1 g/50 ml（熱ピリジン）
250 mg/50 ml（熱クロロホルム）
取扱注意 1. 保存方法：遮光

構造式



$(C_2H_5)_2NCS_2Ag$=256.14

性　質 *N,N*- ジエチルジチオカルバミド酸銀（AgDDTC）は JIS K 9512 適合品であり、AsH_3 と反応して、生成するコロイド状の銀が赤紫色を呈することより、微量ヒ素の定量試薬として使用される。一般にはジエチルジチオカルバミン酸銀法（AgDDTC 法、AgDDC 法）と呼ばれる。淡黄色結晶又は結晶性粉末で、ピリジンにやや溶けにくく、クロロホルムに溶けにくく、水、エタノール及びジエチルエーテルにほとんど溶けない。融点 (分解) は、約 175℃である。銀塩であるため、感光して黒化しやすいので遮光して保管する必要がある。粉末では冷所に遮光して保存すれば長期間（約 2 年間）は安定であるが、溶液状態では劣化し易い。

AgDDTC を溶かしたピリジン溶液に AsH_3 を含むガスを吹き込むと、溶液は AsH_3 と鋭敏に反応して赤紫色 (λ_{max}=520 ～ 540 nm) となる。AgDDTC はピリジン溶液でしか発色しなかったが、ブルシンを含むクロロホルムでも同様に発色することが分かり、ピリジンの悪臭を避けるためピリジンの代替として普及している（ただし、ブルシンは毒性が非常に強いため、取扱に十分注意が必要である）。

AgDDTC による As の比色定量法の原理は、硫酸酸性中で還元されて試料から発生する AsH_3 と *N,N*- ジエチルジチオカルバミド酸銀との反応にもとづいている。試料中の As をいかにして完全に AsH_3 とし、AgDDTC 溶液に吸収させるかが重要となる。なお、AgDDTC による比色定量には必ず AsH_3 ガスの発生装置とその捕集装置が必要である。共存イオンの影響については、Budesinsky, Howard の報告を参照されたい。

応用可能な金属
比色試薬として：As, Sb

比色条件
As（ピリジン中 540 nm, 4 ～ 12 ppm）

応用例
AgDDTC 法は以下に示す。多くのひ素分析法として採用されている。

＜正式採用＞
JIS K 0101:1998 ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
JIS K 0102:2010 ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
河川水質試験方法（案）27 標準法 3 ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
底質調査法　5.9.5 ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
鉱泉分析法指針 7-29(1) ジエチルジチオカルバミド酸銀による比色法
食品衛生法 食品の規格基準（D 各条）清涼飲料水の成分規格 2 b ジエチルジチオカルバミン酸銀法
第 16 改正 日本薬局方 1.11 ヒ素試験法

＜参考法＞
上水試験方法 2011 年版 17 参考 2 ジエチルジチオカルバミド酸銀による吸光光度法

参考文献

最新の情報は web へ 同仁化学　JS01 で検索

1) 中尾正三、ドータイトニュースレター , 1962, *10*(4), 2.
2) 山本大二郎 , 上田隆 , " ジエチルジチオカルバミン酸銀塩法を用いるヒ素分析における塩基の影響 ", 分析化学 , 1972, *21*, 938.
3) A. G. Howard and H. Arbab-Zavar, "Sequential Spectrophotometric Determination of Inorganic Arsenic(III) and Arcenic(V) Species", *Analyst*, 1980, *105*, 33.
4) 川井英雄 , " 生体試料中の微量元素の定量 ", ぶんせき , 1990.
5) JIS K 0101, 工業用水試験方法 , 財団法人日本規格協会 , 1998.
6) JIS K 0102, 工場排水試験方法 , 財団法人日本規格協会 , 2010.
7) 第 8 版食品添加物公定書 , 日本食品添加物協会 .
8) 河川水質試験方法（案）1997 年版 試験方法編 , 建設省河川局 監修 , 技報堂出版株式会社 .
9) 底質調査法 , 環境省水環境部 , 平成 13 年 3 月 .
10) 鉱泉分析法指針（改訂）, 環境省自然環境局 , 平成 14 年 3 月 .
11) 食品衛生検査指針 理化学編 , 厚生労働省 監修 , 社団法人食品衛生協会 , 2005.
12) 日本薬局方 , 第 16 改正 .
13) 上水試験方法 2011 年版 III. 金属類編 , 社団法人日本水道協会 .

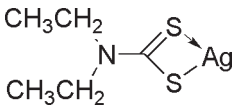
Arsemate

Diethyldithiocarbamic acid, silver salt
〔CAS No. 1470-61-7〕

同仁品コード：A012
5 g ￥4,800 346-00131
25 g ￥16,600 344-00132

規格 (1) 性状：微黄白色～黄色粉末又は結晶性粉末
(2) 純度 (滴定)：98.0% 以上
(3) ピリジン溶状：試験適合
(4) クロロホルム溶状：試験適合
(5) ひ素分析適合性：試験適合
(6) IR スペクトル：試験適合
溶解例 1 g/50 ml（熱ピリジン）
250 mg/50 ml（熱クロロホルム）
取扱注意 1. 保存方法：遮光

構造式



$C_5H_{10}AgNS_2$=256.14

性　質 Arsemate は AsH_3 と反応して、生成するコロイド状の銀が赤紫色呈することより、微量ヒ素の定量試薬として使用される。一般にはジエチルジチオカルバミン酸銀法（Ag-DDTC 法、Ag-DDC 法）と呼ばれる。黄色の粉末で、水および多くの有機溶媒には溶けないが、ピリジンおよびクロロホルムには溶解する。銀塩であるため、感光して黒化しやすいので遮光して保管する必要がある。粉末では冷所に遮光して保存すれば長期間（約 2 年間）は安定であるが、溶液状態では劣化し易い。

Arsemate を溶かしたピリジン溶液に AsH_3 を含むガスを吹き込むと、溶液は AsH_3 と鋭敏に反応して赤紫色 (λ_{max}=520 ～ 540 nm) となる。Arsemate はピリジン溶液でしか発色しなかったが、ブルシンを含むクロロホルムでも同様に発色することが分かり、ピリジンの悪臭を避けるためピリジンの代替として普及している（ただし、ブルシンは毒性が非常に強いため、取扱に十分注意が必要である）。

なお、Arsemate による比色定量には必ず AsH_3 ガスの発生装置とその捕集装置が必要である。共存イオンの影響については、Budesinsky, Howard の報告を参照されたい。

応用可能な金属
比色試薬として：As, Sb

比色条件
As（ピリジン中 540 nm, 4 ～ 12 ppm）

比色試験溶液調整法
0.5% ピリジン溶液あるいは、0.5% クロロホルム（0.03 mol/l トリエチルアミン添加）溶液とする。褐色瓶に保存すれば数ヶ月は安定である。

応用例
Arsemate による As の比色定量法の原理は、硫酸酸性中で還元されて試料から発生する AsH_3 と Arsemate との反応にもとづいている。試料中の As をいかにして完全に AsH_3 とし、Arsemate 溶液に吸収させるかが重要となる。

操　作
1) 0 ～ 15 μg の As を含む試料溶液を三角フラスコにとり、蒸留水を追加して 25 ml とし、濃硫酸 5 ml、15% ヨウ化カリウム溶液 2 ml および 40% 塩化第一スズ塩酸溶液 0.5 ml を加える。
2) As^{5+}を完全に As^{3+}に還元するため、フラスコをよく振とうし 15 分間放置する。
3) スクラッパーに 10% 酢酸鉛溶液（H_2S 吸収用）で湿した硝子綿をつめる。
4) 吸収管に 0.5% 試薬ピリジン溶液 3 ml を入れ、つぎにフラスコの溶液に粒状亜鉛（無ヒ素）3 g を加え、直ちにスクラッパーを挿入する。
5) 約 1 時間後赤紫色の吸収管内溶液を試薬ブランクを対照にして 530 nm 付近で比色する。
＊呈色液は室内で約 2 時間、暗室内で 6 時間は安定である。

参考文献
1) 中尾正三、*ドータイトニュースレター*, 1962, *10*(4), 2.
2) 山本大二郎, 上田隆, " ジエチルジチオカルバミン酸銀塩法を用いるヒ素分析における塩基の影響 ", 分析化学, 1972, *21*, 938.
3) A. G. Howard and H. Arbab-Zavar, "Sequential Spectrophotometric Determination of Inorganic Arsenic(III) and Arcenic(V) Species", *Analyst*, 1980, *105*, 33.
4) 川井英雄, " 生体試料中の微量元素の定量 ", ぶんせき, 1990, 852.

最新の情報は web へ 同仁化学 A012 で検索

Azomethine H

8-Hydroxy-1-(salicylideneamino)-3,6-naphthalenedisulfonic acid, sodium salt
〔CAS No. 5941-07-1〕

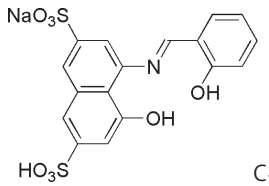
同仁品コード：A015

5 g	￥5,200	348-03871
25 g	￥18,000	346-03872

規格
(1) 性状：黄橙色～黄褐色粉末又は結晶性粉末
(2) アスコルビン酸水溶液溶状： 試験適合
(3) 吸光度： 0.900 以上 (413 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)： 36.0% 以下
(5) IR スペクトル： 試験適合

溶解例
0.9 g/ アスコルビン酸 2 g ＋ 30 ml（水）
→（加熱溶解後、水冷）→ 100 ml

構造式



$C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$=445.40

性　質　Azomethine H はホウ酸と反応して赤色の錯体を形成することより、ホウ素の比色試薬として用いられる。黄橙色の粉末結晶で、吸湿して加水分解しやすいが、デシケーター中に保存すれば長期間安定である。

微量ホウ素の測定試薬としては、従来よりクルクミン、カルミニン酸なども知られていたが、これらの試薬は濃硫酸中での発色や、試薬添加後の蒸発乾固が必要など操作が煩雑である。これに対して、Azomethine H は水溶液中でホウ素と反応させて、吸光度を測定するだけで定量が可能である。操作が簡便で比較的妨害イオンも少ない試薬である。なお、銅、鉄、アルミニウムなどの金属イオンは妨害するものの、EDTA をマスキング剤として併用することで妨害を避けられる。それにより、金属イオンを多く含む植物中のホウ素を定量した報告もある。また、これらの利点より、オートアナライザーへの応用もなされている。

その他、実用分析への応用がいくつか報告されている。ガラス中のホウ素の定量では、ガラス試料を白金るつぼでアルカリ溶融後、多量のケイ酸は遠心分離で除き、上澄みのホウ素を測定する。μg レベルのホウ素が高感度に定量できる (ε =1.01 × 10^4,　λ_{max}=415 nm)。

鉄鋼中ホウ素の定量では、鉄鋼試料中からホウ酸メチルとして蒸留分離して、4% 水酸化ナトリウム溶液中にトラップし、Azomethine H で発色させている。

試薬溶液調製法
Azomethine H 9 g にアスコルビン酸 2 g を加え、水で 700 ml に加温溶解（70℃以下）し、水で全量 1 L とする。410 nm の吸光度を測定することにより、1 ～ 6 μg/ml のホウ素を定量できる。

最新の情報は web へ 同仁化学　A015 で検索

参考文献

1) R. Capelle, "Microdosage Colorimetrique Du Bore En Milieu Aqueux, Au Moyen De Reactifs a Groupement Azoique Ou Imine Derives Des Acides H Et K", *Anal. Chim. Acta*, 1961, *24*, 555.
2) T. M. Shanina, N. E. Gelman and V. S. Mikhailovskaya, "Quantitative Analysis of Heteroorganic Compounds. Spectrophotometric Microdetermination of Boron", *Z. Anal. Khim.*, 1967, *22*, 782.
3) W. D. Basson, R. G. Bohmer and D. A. Stanton, "An Automated Procedure for the Determination of Boron in Plant Tissue", *Analyst*, 1969, *94*, 1135.
4) 越野正義 , 白石一郎 , " アゾメチンH試薬による肥料中のホウ素の定量法 ", 農技研肥料化学科資料 , 1977, *204*, 1.
5) R. A. Edwards, "Automatic Determination of Boron(0.10-10.0 mg/l)in Raw and Waste Waters", *Analyst*, 1980, *105*, 139.
6) 竹内正邦 , 武山主郎 , "1-(サリチリデンアミノ)-8- ヒドロキシナフタリン -3,6- ジスルホン酸による鋼並びにホウ素含有合金中のホウ素の吸光光度定量 ", 分析化学 , 1983, *32*, T66.
7) 細谷稔 , 竹内正邦 , " ホウ酸メチル蒸留 -1-(サリチリデンアミノ)-8- ヒドロキシナフタリン -3,6- ジスルホン酸による鋼中微量ホウ素の吸光光度定量 ", 分析化学 , 1986, *35*, 854.
8) 小澤敏夫 , "1-(サリチリデンアミノ)-8- ヒドロキシナフタリン -3,6- ジスルホン酸を用いるガラス中の微量ホウ素の吸光光度定量 ", 分析化学 , 1986, *35*, 709.
9) 井上嘉則 , 伊達由紀子 , " ポストカラム誘導体化イオン排除クロマトグラフィーによるホウ素の定量 ", 分析化学 , 1994, *43*, 365.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

Bathocuproinedisulfonic acid, disodium salt

2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolinedisulfonic acid, disodium salt
〔CAS No. 98645-85-3〕

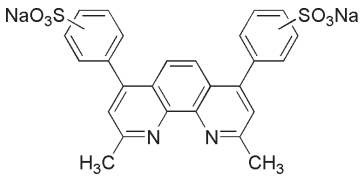
同仁品コード：B002

100 mg	￥4,000	344-00171
1 g	￥20,000	340-00173

規格
(1) 性状：白色～淡黄褐色粉末
(2) 水溶状： 試験適合
(3) 酢酸ナトリウム水溶液溶状： 試験適合
(4) 吸光度： 0.740 以上 (285 nm 付近)
(5) 吸光度 (銅錯体)： 0.210 以上 (480 nm 付近)
(6) 水分： 7.5% 以下
(7) 強熱残分 (硫酸塩)： 30.0% 以下
(8) IR スペクトル： 試験適合

溶解例 100 mg/10 ml（水）、38 mg/3 ml（水）
→ 50 ml（30%酢酸ナトリウム溶液）

構造式



$C_{26}H_{18}N_2Na_2O_6S_2$=564.54

性　質 Bathocuproinedisulfonic acid, disodium salt は銅 (I) と選択的に橙黄色の錯体を形成することより、銅の比色試薬として使用される。

Bathocuproine をスルホン化して水溶性としたもので、水には易溶だが有機溶媒には溶けない。酸解離定数は pK_{a1}=2.65，pK_{a2}=5.80 である。

水溶液中、pH4 ～ 10 で Cu^+ と 1：2 の組成の橙黄色のキレートを形成する（λ_{max}=485 nm，ε =1.2 × 10^4）。Bathocuproine と同様に、重金属イオン類が共存しても Cu^+ としか選択的に錯形成しない。一方、抽出操作を必要としないため、操作が簡便で、日常分析に便利である。工業原料、生体試料など多くの物質中の微量銅の定量に適する。

Faizullah らはフローインジェクション分析法に Bathocuproinedisulfonic acid, disodium salt を適用し、30 ppm 程度の銅の迅速定量法を可能としている。澤田らは高感度分光光度測定システムを考案し、0 ～ 15 ppb レベルの銅の定量を行っている。それによれば、予備濃縮なしに ppb レベルの陸水中の銅を定量できる。

応用可能な金属
比色試薬として：Cu^+（特異的）

比色条件
Cu^+（483 ～ 522 nm, ε =1.2 × 10^4）

応用例

(1) 血液中の銅の定量法

1) 血清 2 ml を長さ約 10 cm の試験管にとり 1 mol/l 塩酸 2 ml を加え攪拌混和する（先端目盛メスピペットで勢いよく流出させれば攪拌しなくてもよい）。
2) 80 ～ 95 ℃の熱湯に 2 分間（1 分 30 秒～ 5 分位の間の適当な時間の選択）つける。高度溶血の場合以外は、冷却を待つことなくトリクロロ酢酸水溶液（20 g/100 ml）1 ml を加えて蛋白を凝固させる。ただ、加える途中充分攪拌して蛋白凝塊を小さくする。
3) 直ちに遠心分離（2000 rpm, 約 10 分間）し、上澄液 2 ml を先端目盛メスピペットにとって試料とする。
4) 試料 2 ml にアスコルビン酸水溶液（0.16 g/100 ml）の 10 倍希釈液または塩酸ヒドロキシルアミン水溶液（4 g/100 ml）1 ml を加え攪拌混和する。
5) 次に Bathocuproinedisulfonic acid, disodium salt 水溶液（38 mg/100 ml）（銅として 1,000 μg/100 ml を対象としているので試料中の銅の量に応じ適宜減量してよい）および酢酸ナトリウム溶液（30 g/100 ml）1 ml を加えると直ちに橙赤色に発色する。
6) 485 nm で比色する。ブランクとしては血清の代りに水を用いて同様の操作を行なう。

(2) 生化学的研究

銅蛋白酵素である Tyrosinase や Hemocyanine などの中に含まれる銅が Cu^+の形で存在するということを立証するために、Cu^+の形でキレートを作る Bathocuproinedisulfonic acid, disodium salt が用いられている。

最新の情報は web へ 同仁化学　B002 で検索

参考文献

1) K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analitical Reagents 2nd Edition", CRC Press, 1992.
2) T. Ishii and S. Bannai, "The Synergistic Action of the Copper Chelator Bathocuproine Sulphonate and Cysteine in Enhancing Growth of L1210 Cells *in Vitro*",*J. Cell. Physiology*, 1985, *125*, 151.
3) 菊地洋一、佐藤慶一、澤田清、鈴木俊雄 , " 高感度分光光度測定システムを用いる陸水試料中の微量銅イオンの定量 ", 分析化学 , 1990, *39*, 301.

Bathophenanthrolinedisulfonic acid, disodium salt

4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolinedisulfonic acid, disodium salt
〔CAS No. 98645-86-4〕

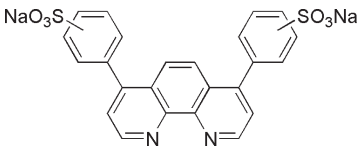
同仁品コード：B004

100 mg	￥4,200	348-00191
1 g	￥21,200	344-00193

規格
(1) 性状：白色～淡紅色又は淡褐色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) 酢酸ナトリウム水溶液溶状：試験適合
(4) 吸光度 (鉄ブランク) ：0.010 以下 (535 nm)
(5) 吸光度 (鉄錯体) ：0.500 以上 (535 nm 付近)
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例
53.6 mg/100 ml（水）, 34 mg/3 ml（水）
→ 50 ml（30% 酢酸ナトリウム溶液）

構造式



$C_{24}H_{14}N_2Na_2O_6S_2$=536.49

性　質　Bathophenanthrolinedisulfonic acid, disodium salt は鉄 (II) と赤橙色キレートを形成することより、鉄の比色試薬として使用される。
　水にはよく溶け、有機溶媒には溶けない。酸解離定数は pK_{a1}=2.83，pK_{a2}=5.20 である。錯生成の挙動は、Bathophenanthroline と似ているが、水溶性なので血液など水溶性試料中の Fe^{2+}の比色定量に適する（吸収極大：λ_{max}=535 nm，モル吸光係数：ε =2.24 × 10^4，安定度定数：log β_3=22.3）。1.0 mol/l H_2SO_4 水溶液中 $FeL_3^{2+} \Leftrightarrow FeL_3^{3+}$ システム（L：Bathophenanthrolinedisulfonic acid, disodium salt）での標準酸化還元電位は 1.09V であり、赤→淡青色の変色がみられる。

応用可能な金属
Fe^{2+}

比色条件
Fe^{2+}（535 nm，ε =2.24 × 10^4，0.25 ～ 4.0 ppm）、
Cu^{+}（483 nm，ε =1.23 × 10^4）

応用例
血清中の鉄の定量
1) 血清 2 ml を長さ約 10 cm の試験管に取り、1 mol/l HCl 1 ml を加えよく攪拌する（血清試料は 0.2 ml 程度でも測定することは可能である。その場合、以後の各試薬は適量に調製すること）。
2) 80 ～ 95℃の熱湯に約 2 分間つける。高度溶血の場合以外は冷却することなく、トリクロロ酢酸水溶液 1 ml 加え、十分攪拌して蛋白凝塊を細分する。
3) 直ちに遠心分離する（2,000 rpm, 約 10 分間）。
4) 上澄液 2 ml をとり、アスコルビン酸水溶液（0.16 g/100 ml）の 10 倍希釈液または塩酸ヒドロキシルアミン水溶液（4 g/100 ml）1 ml を加えよく攪拌する。
5) 本品水溶液（67 mg/100 ml）および酢酸ナトリウム水溶液（30 g/100 ml）1 ml を加えれば直ちに赤色に発色する。試薬水溶液の濃度は鉄 1,000 µg/100 ml を標準にしているので、試料中の鉄の量に応じ適宜減量してよい。
6) 発色後 10 分～ 1 時間の内に 535 nm の吸光度測定を行う。ブランクは血清の代りに水を用いて同様に操作する。なお、血清鉄と共に総鉄結合能および不飽和鉄結合能が、臨床診断によく用いられている。

最新の情報は web へ　同仁化学　B004　で検索

参考文献

1) 松原高賢 , 分析ライブラリー 3　臨床化学分析 V　電解質 , 1967, 91.
2) D. Blair and H. Diehl, "Bathophenanthrolinedisulphonic Acid and Bathocuproinedisulphonic Acid, Water Soluble Reagents for Iron and Copper", *Talanta*, 1961, *7*, 163.
3) 金田高之 , 高野敏 , " 水中の鉄の簡易定量法 ", 分析化学 , 1987, *36*, 109.
4) 赤岩英夫 , 川本博 , 木下博晃 , "4,7- ジフェニル -1,10- フェナントロリンジスルホン酸樹脂による銅 (II) の予備濃縮 ", 分析化学 , 1987, *36*, 663.
5) K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analitical Reagents 2nd Edition", CRC Press, 1992.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
　社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

5-Br-PAPS

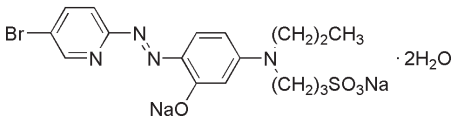
2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-[*N*-*n*-propyl-*N*-(3-sulfopropyl)amino]phenol, disodium salt, dihydrate
〔CAS No.81608-06-2(free acid)〕

同仁品コード：B026
100 mg　￥7,600　345-04501

規格
(1) 性状：橙色～赤褐色結晶性粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.420 以上 (449 nm 付近)
(4) 吸光度 (ブランク) ：0.040 以下 (552 nm)
(5) 水分：5.0 ～ 10.0%
(6) 強熱残分 (硫酸塩) ：30.0% 以下
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例
51.5 mg/100 ml（水）

構造式



$C_{17}H_{19}BrN_4Na_2O_4S \cdot 2H_2O = 537.34$

性　質　5-Br-PAPS は水溶液中で金属イオンを測定できる高感度比色試薬である。
　金属イオンに対するモル吸光係数が十万を超える高感度な比色試薬である 5-Br-PADAP は、錯体が水に溶けないため溶媒での抽出操作が必要であった。5-Br-PAPS は 5-Br-PADAP の高感度性を保持したまま、溶媒抽出を必要としない水溶性とした試薬である。pH7.5 ～ 9.5 で Zn^{2+} と反応して、赤色錯体を生成する。生成錯体のモル吸光係数は 133,000（λ_{max}=552 nm）と高感度である。Zn^{2+} 以外には Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{3+} などとも反応する。
　5-Br-PAPS を用いて血清中の Zn^{2+} の測定する場合、そのままでは Fe^{3+}, Cu^{2+} が妨害するが、Fe^{3+} はクエン酸とメタリン酸でマスクするか、またはフッ化物イオンを加え、Fe- フッ化物錯体とし、除蛋白時に共沈除去できる。一方、Cu^{2+} は 2- メルカプトベンゾチアゾールか、ジチオカルボキシサルコシンでマスキングできる。その操作を行うことで Zn^{2+} 濃度を測定した結果、血清 300 µl で再現性～ 2%、原子吸光光度法との相関 0.98 と良い結果が得られ、血清亜鉛の定量は 5-Br-PAPS で容易に行えるようになった。
　その他、Ru^{3+} や Rh^{3+} の高感度定量や、Ti 錯体が酵素反応により生ずる過酸化水素の定量に応用できることが明らかとなった。これにより血中グルコースや尿酸が測定されている。また、Co^{2+} 錯体が疎水的な大きなアニオンとなることに着目した 4 級アンモニウムイオンのイオン対抽出の報告もある。

比色試薬としての応用
Zn^{2+}, H_2O_2, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Ru^{3+}, Pt^{2+}

比色条件
Zn^{2+}（λ_{max}=552 nm, ε =13.3 × 10^4）, H_2O_2（λ_{max}=539 nm, ε =5.7 × 10^4）

最新の情報は web へ　同仁化学　B026　で検索

参考文献

1) T. Makino, M. Saito, D. Horiguchi and K. Kina, "A Highly Sensitive Colorimetric Determination of Serum Zinc Using Water-soluble Pyridylazo Dye", *Clin. Chim. Acta*, 1982, *120*, 127.
2) D. Horiguchi, M. Saito, K. Noda and K. Kina, "Water Soluble Pyridylazoaminophenols and Pyridylazoaminobenzoic Acids as Highly Sensitive Photometric Reagents for Zinc, Uranium, Cobalt and Nickel", *Anal. Sci*., 1985, *1*, 461.
3) C. Matsubara, K. Kudo, T. Kawashita and K. Takamura, "Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide with Titanium 2-((5-bromopyridyl)azo)-5-(*N*-proryl-*N*-sulfopropylamino)phenol Reagent and Its Application to the Determination of Serum Glucose Using Glucose Oxidase", *Anal. Chem*., 1985, *57*, 1107.
4) Y. Shijo and K. Sakai, "Spectrophotometric and Analogue Derivative Spectrophotometric Determination of Chromium(III) with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol", *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 1986, *59*, 1455.
5) 四條好雄 , 中治一成 , 清水得夫 , "2-(5- ブロモ -2- ピリジルアゾ)-5-(*N*- プロピル -3- スルホプロピルアミノ) フェノールによるルテニウム (III) の吸光光度および二次微分吸光光度定量 ", 日本化学会誌 , 1987, *1*, 31.
6) Y. Shijo, K. Nakaji and T. Shimizu, "Spectrophotometric and Analogue Derivative Spectrophotometric Determination of Rhodium(III) with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo-5-propyl-*N*-sulphopropylamino)phenol", *Analyst*, 1988, *113*, 519.
7) Y. Shijo and T. Shimizu, "High Performance Liquid Chromatographic Separation of Iron, Bismuth, Indium and Thallium by Pre-column Chelation with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulphopropylamino)phenol", *Analyst*, 1988, *113*, 1201.
8) C. Ohtsuka, H. Wada, T. Ishizuki and G. Nakagawa, "Reversed-phase Ion-pair Partition Liquid Chromatoguraphy of Chelates with 2-(3,5-Dibromo-2-pyridylazo)-5-[*N*-ethyl-*N*-(3-sulphopropyl)amino]phenol and Analogues", *Anal. Chim. Acta*, 1989, *223*, 339.
9) I. Kasahara, M. Kanai, M. Taniguchi, A. Kakeba, N. Hata, S. Taguchi and K. Goto, "Bis[2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulphopropylamino)phenolato]cobaltate(III) as a Counter Ion for the Extraction and Spectrophotometric Determination of Long-chain Quaternary Ammonium Salts and Tertiary Alkylamines in the Presence of Each Other", *Anal. Chim. Acta*, 1989, *219*, 239.
10) N. Uehara, Y. Annoh, T. Shimizu and Y. Shijo, "Simultaneous Determination of Platinum(II), Rhodium(III) and Palladium(II) with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol by High Performance Liquid Chromatography", *Anal. Sci*., 1989, *5*, 111.
11) 松原チヨ , 高村喜代子 , " チタン (IV)-2-((5- ブロモピリジル) アゾ)-5-(*N*- プロピル -*N*- スルホプロピルアミノ) フェノール試液による血清尿酸の吸光光度定量 ", 分析化学 , 1989, *38*, 72.
12) Y. Hayashibe, M. Takeya and Y. Sayama, "Direct Determination of Zinc in Human Serum by Flow-injection Spectrophotometric Analysis", *Anal. Sci*., 1994, *10*, 795.
13) 三浦潤一郎 , " 金属錯体の逆相高速液体クロマトグラフィーにおける界面活性剤の利用 ", 分析化学 , 1998, *47*, 807.
14) N. Uehara, K. Fukuda and Y. Shijo, "Determination of Cobalt in Natural Water as a 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-[*N*-propyl-*N*-(3-sulphopropyl)amino]phenol Chelate by On-Line Preconcentration HPLC with Column-Switching Technique", *Anal. Sci*., 1998, *14*, 343.

BT

2-Hydroxy-1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-4-naphthalenesulfonic acid, sodium salt
〔CAS No. 1787-61-7〕

同仁品コード：B015

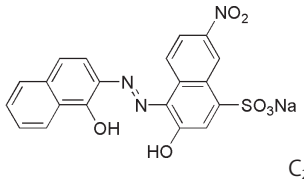
25 g	￥3,200	344-00372
500 g	￥18,800	348-00375

規格
(1) 性状：黒褐色～黒色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) メチルアルコール溶状：試験適合
(4) 吸光度 (メチルアルコール)：0.250 以上
(520 nm 付近)
(5) 吸光度 (ほう酸緩衝液)：0.400 以上
(620 nm 付近)
(6) 乾燥減量 (105℃)：7.0% 以下
(7) 鋭敏度：試験適合
(8) IR スペクトル：試験適合

取扱注意 1. 安衛法

溶解例 50 mg/100 ml（水）、
50 mg/100 ml（メチルアルコール）

構造式



$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$=461.38

性　質　一般に Eriochrome Black T と呼ばれる色素で、金属のキレート適定用指示薬や比色定量試薬として使用される。

BT は水、アルコールに溶け易いが、有機溶媒には溶け難い。水溶液は、pH ＜ 6 で赤色、pH7 ～ 11 で青色、pH ＞ 12 で橙色となる。酸解離定数は pK_{a2}=6.3，pK_{a3}=11.5（μ=0.08，20℃）で、多くの金属イオンが共存すると赤色となり、EDTA の添加によって再び青色となる。特に、Ca, Mg, Zn では pH10 において、色調変化が起こるため、それらの直接滴定の指示薬として使用される。また、Mg や Zn による逆滴定の指示薬として用いることで、多くの金属がキレート滴定できる。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：
Ca(log$K$=3.8, pH10), Cd, Hg^{2+}, Mg(log$K$=5.4, pH10), Mn^{2+}, Pb, Zn, 希土類など
比色試薬として：
Cd, Co, Mg, Zn, 希土類

妨害イオン
Al, Fe^{3+}, Co, Cu, Mn^{3+}など、特に Cu, Fe^{3+}は極く微量共存しても指示薬の変色を妨害するので KCN などでマスクする。Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}にはトリエタノールアミンもマスキング剤として有効である。Mn^{3+}, Fe^{3+}など酸化性のイオンは BT を分解するので、塩酸ヒドロキシルアミンなどの還元剤を添加しておく。

表　BT を用いる主な金属の比色定量条件

金属	条　件	波長（nm）	ε（× 10^4）	定量範囲 (ppm)	備考
Cd	pH6, 1,10- フェナントロリン , クロロホルム抽出	522	2.2	0.22 ～ 5.6	合金中
Co(II)	pH5.5 ～ 8.2, SCN^-, カプリコート＋ベンゼン抽出	587	6.6	0.1 ～ 0.8	Mn, Ni, VO_3^- 妨害
Mg	pH9.5 ～ 11.2, ブタノール抽出	545	2	0.5 ～ 5	Ca, Cd, Fe, Zn 妨害
Zn	pH6, 1,10- フェナントロリン , クロロホルム抽出	522	2.3	0.64 ～ 3.7	合金中
希土類	pH6.35 ～ 6.8, ジフェニルグアニジン＋イソアミルアルコール抽出	500 ～ 600	2.6 ～ 3.5	0.1 ～ 15	

最新の情報は web へ 同仁化学　B015 で検索

参考文献

1) K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analitical Reagents 2nd Edition", CRC Press, 1992.
2) P. F. Lott, K. L. Cheng and C. H. Kwan, "Spectrophotometric Determination of Thorium with Eriochrome Black T", *Anal. Chem*., 1960, *32*, 1702.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

Calcein

Bis[*N*,*N*-bis(carboxymethyl)aminomethyl]fluorescein
〔CAS No. 1461-15-0〕

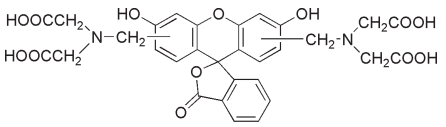
同仁品コード：C001

100 mg	￥2,400	344-00431
1 g	￥4,400	340-00433
5 g	￥12,800	348-00434

規格
(1) 性状：橙黄色粉末
(2) アルカリ溶状：試験適合
(3) 鋭敏度：試験適合
(4) 遊離フルオレセイン：試験適合
(5) 強熱残分 (硫酸塩)：1.0% 以下
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例 100 mg/2 ml(1 mol/l-KOH) → 100 ml（水）

構造式



$C_{30}H_{26}N_2O_{13}$=622.53

性　質 Calcein はカルシウム錯体が強い蛍光を示すことが特徴で、これを利用した Ca の分析に広く使用される。

Calcein は遊離酸で、橙黄色粉末、融点は 300℃以上（分解）である。2Na 塩とした場合、赤橙色粉末で、融点は 185℃（分解）となる。水にわずかに溶け、酸解離定数はそれぞれ pK_{a1}=2.1, pK_{a2}=2.9, pK_{a3}=4.2, pK_{a4}=5.5, pK_{a5}=10.8, pK_{a6} = 11.7 である。酸性で黄色を呈すると同時に黄緑色の強い蛍光を発するが、アルカリ性では淡赤色となり、蛍光を消失する。しかしながら、アルカリ性領域で Al，Ba，Ca，Cu，Mg，Zn などが共存すると再び蛍光が現れる。この性質を利用し、これらの金属イオンを直接滴定するとき、蛍光の消失によって滴定の終点を定めることができる。例えば、強く着色した溶液中や PO_4^{3-} 共存下で Ca の滴定をするときも明瞭な終点を与えるので、肥料、生体試料中の Ca の滴定にすぐれている。ただ、多量の PO_4^{3-} が共存すると、アルカリ性ではリン酸カルシウムの沈殿生成のため、Ca 標準液で逆滴定しなければならない。この際、Mg が多量共存する場合は、pH10 で GEDTA 滴定すれば好結果を得る。

なお、Calcein と TPC を等量混合すれば濃緑色（蛍光）から赤紫色の終点を、Murexide を 5：2 に混合すれば紫色から灰色の終点を、PPC を混合すれば黄緑色（蛍光）から赤紫色（無蛍光）の終点が得られ、Calcein 単独で使用した場合よりも、鋭敏となり終点の判断がし易くなる。大量の Na^+, Li^+の共存、あるいは蛍光灯での照明は、蛍光性のため終点が不明瞭になる。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：Ba, Ca, Cu, Mg
オートアナライザー比色薬として：Ca
蛍光比色試薬として：Al, Ca, Mg, Zn
生化学用試薬として：ワニの歯の成長測定など

蛍光比色条件
Al(pH7.4, λ_{ex}=470 nm)、Mg(pH7.4, λ_{ex}=490 nm)、Ca(pH12, λ_{ex}=495 nm)

応用例
(1) リン酸共存下の Ca の滴定
Ca は EDTA とのキレート生成定数があまり大きくないので、pH 9 以下では滴定できない。逆にリン酸があると、pH5 以下でのみ $Ca(H_2PO_4)_2$ として可溶であり、pH7 を越すと $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ などが生じて沈殿し全く滴定出来なくなる。従って、まず酸性で EDTA を過剰に加え、KOH 溶液を少量ずつゆっくり加えて pH を上げる。ここでリン酸の影響の少ない Calcein 指示薬を加え、Ca 標準液で逆滴定する。ただ、海藻灰の様に Ca に対して 10 ～ 20 倍も Mg を大量に含むときは、EDTA では明確な終点を与えないので、GEDTA を用いれば良い結果が得られる。
(2) その他
Wilkins は Cu を、入谷は Cr を滴定している。また、0.1 mol/l KOH 溶液中、Calcein の蛍光の強さは溶液中の Ca，Mg，Ba の濃度に比例することを利用して 0.08 ～ 0.8 μg/ml の Ca を定量できる。この蛍光比色はオートアナライザーに利用することもできる。さらに変わった応用として Calcein をワニ（Caiman Crocodilus）に注射し、その歯に蛍光をつけ、成長を研究した報告がある。なお詳しくは単行本、総説を参照のこと。

最新の情報は web へ 同仁化学　C001 で検索

参考文献

1) K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analitical Reagents 2nd Edition", CRC Press, 1992.
2) 入谷信彦、宮原武恒、高橋一朗 , " けい光光度滴定によるクロムの定量 ", *Jpn. Anal*., 1968, *17*, 1075.
3) R. O. Ashby and M. Roberts, "A Microdetermination of Calcium in Blood Serum", *J. Lab. & Clin. Med*., 1957, *49*, 958.
4) J. Korbl and F. Vydra, "Metallochromic Indicators. IV. A Note on the Preparation and Properties of Calcein", *Collect. Czech. Chem. Commun*., 1958, *23*, 622.
5) 宮原武恒 , " 銅 (II)- カルセイン錯体の安定度定数の測定 ", 分析化学 , 1977, *26*, 615.
6) M. A. Demertzis, "Fluorimetric Determination of Calcium in Serum with Calcein Complexation of Calcein with Calcium and Alkali Metals", *Anal. Chim. Acta*, 1988, *209*, 303.
7) E. Muller-Ackermann, U. Panne and R. Niessner, "A Fiber Optic Sensor Array for the Fluorimetric Detection of Heavy Metals", *Anal. Methods Instrum*., 1995, *2*(4), 182.

Calcein Blue

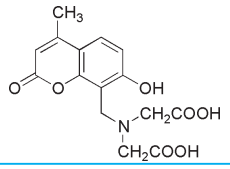
8-[*N*,*N*-Bis(carboxymethyl)aminomethyl]-4-methylumbelliferone
〔CAS No. 54375-47-2〕

同仁品コード：C002
1 g　￥7,000　347-00443

規格　(1) 性状：白色～淡黄色粉末
(2) アルカリ溶状：試験適合
(3) 鋭敏度：試験適合
(4) 強熱残分（硫酸塩）：0.50% 以下
(5) IR スペクトル：試験適合

溶解例　1 g/25 ml(1 mol/l KOH) → 100 ml（水）

構造式



$C_{15}H_{15}NO_7$=321.28

性　質　Calcein Blue はフリーの状態で蛍光を有し、重金属イオンにより蛍光を消失することより、金属キレート滴定での蛍光指示薬として用いられる。
　水にはほとんど溶けないが、アルカリ性水溶液には溶けやすい。酸解離定数は pK_{a1}=2.45，pK_{a2}=7.24，pK_{a3}=11.3 で、pH4 ～ 11 で鮮青色の蛍光（λ_{em}=445 nm）を発するが、pH12 で消失する。Co, Cu, Mn, Ni, Pd が共存する pH4 ～ 11 で蛍光が消失し、逆に pH12 以上ではアルカリ土類金属の共存で蛍光を発生する。この指示薬は蛍光の発生、消失を終点とするもので、暗室中紫外線ランプ（200 ～ 366 nm）で照射しながら滴定すると極めてすぐれた終点が得られる。強く着色した試料の滴定に好適である。蛍光比色試薬として Fe, Zr に応用され、また、Zr キレートを用いる蛍光減光法で、10 ppb の F^- を定量できる。なお、水溶液は 449 ～ 490 nm でレーザー発振する。

応用可能な金属
キレート滴定金属指示薬として：
< 酸性 > Co, Cu, Mn, Ni < アルカリ性 > Ba, Ca, Sr
蛍光光高度滴定試薬として：Cr
蛍光比色試薬として：Fe, Zr, F^-（蛍光消光分析）

応用例
(1) アルカリ土類金属の直接滴定
Ca, Ba, Sr として 10 ～ 30 mg を含む溶液をとり、蒸留水で、100 ～ 300 ml に希釈する。1 ～ 8 mol/l KOH 溶液を用いて pH12 ～ 13 に調整し、0.01 mol/l-EDTA 標準液で滴定する。滴定は紫外線照射下（必要であれば暗室）で行ない、蛍光の消失点を終点とする。
　0.01 mol/l EDTA 1 ml =0.4008 mg Ca
　　=1.3733 mg Ba
　　=0.8762 mg Sr

(2)Cu 標準液による逆滴定
Cu，Ni，Co など直接滴定の際には、pH4 ～ 6 で、上記アルカリ土類金属に準じて行うとよい。終点は蛍光の発生点である。Calcein Blue の蛍光は酸性では Cu に対して特に鋭敏であるので、Mn，Ni，Co などの金属に対して過剰の EDTA を加え、酢酸緩衝液で pH 調整後 Cu 標準液で逆滴定する。Elsheimer は Ga-EDTA がわずかではあるが着色する為、指示薬として Calcein Blue を利用し、終点の判定には肉眼によらず CdS セル（RCA ＃ 7163）を用い、終点の蛍光消失を電流曲線に変えることによって極めてすぐれた結果を得ている。

(3)Cr の蛍光光度滴定
Cr は直接キレート滴定は困難である為に逆滴定が行なわれるが、Cr-EDTA は紫色が強いので、どの様な金属指示薬を用いても不明瞭さが残り、より鋭敏な蛍光金属指示薬を用いても蛍光があまり強くないので見難い。そのため、光度滴定法により、Cu 標準液で逆滴定する方法が取られるが、Calcein、Stilbenefluoblue S、Anisidine Blue などと比べ、Calcein Blue で最も著しい変曲線が得られる。
pH5.0 で、0.01 mol/l EDTA 溶液を用い、0.5 ～ 5 mg の Cr を 0.1 ～ 0.2% の誤差で精度よく滴定できる。

(4)Zr の比色定量
Calcein Blue は pH5.5 で Zr と反応して 342 nm に励起極大、406 nm に蛍光極大をもつ。この蛍光はかなり鋭敏で、0.1 ～ 1 ppb の範囲でベールの法則に従うので微量の Zr を蛍光比色定量することができる。共存金属は 5 倍モル程度であれば影響は少ないが、量が多いと妨害し、Bi^{3+}，Ce^{3+}，Cr^{3+}，Cu^{2+}，Fe^{3+}，PO_4^{3-}，VO_3^-，WO_4^{2-} があると蛍光を消失させ妨害する。

最新の情報は web へ　同仁化学　C002　で検索

参考文献

1) D. H. Willkins, "Calcein Blue - A New Metalfluorechromic Indicator for Chelatometric Titrations", *Talanta*, 1960, *4*, 182.
2) J. H. Eggers, "Umbellikomplexon Und Xanthokomplexonein Beitrag zur Kenntnis Komplexometrischer Fluoreszensindikatoren", *Talanta*, 1960, *4*, 38.
3) H. N. Elsheimer, "Complexometric Determination of Gallium with Calcein Blue as Indicator", *Talanta*, 1967, *14*, 97.
4) M. A. Salam Khan, E. F. Mooney and W. I. Stephen, "A Structural Study of the Methyleneiminodiacetic Acid Derivatives of Some 7-Hydroxycoumarins", *Anal. Chim. Acta*, 1968, *43*, 453.
5) 入谷信彦 , 宮原武恒 , 高橋一郎 , " けい光光度滴定によるクロムの定量 ", *Jpn. Anal*., 1968, *17*, 1075.
6) R. V. Hems, G. F. Kirkbright and T. S. West, "Spectrofluorimetric Determination of Submicrogram Amounts of Zirconium with Calcein Blue", *Anal. Chem*., 1970, *42*, 784.
7) T. L. Har and T. S. West, "Spectrofluorimetric Determination of Traces of Fluoride Ion by Ternary Complex Formation with Zirconium and Calcein Blue", *Anal. Chem*., 1971, *43*, 136.
8) T. Imasaka, T. Ogawa and N. Ishibashi, "Characteristics of Coordination Compounds of Calcein Blue for a Tunable Oraganic Liquid Laser", *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 1976, *49*, 2687.
9) 宮原武恒 , " 銅 (II)- カルセインブルー錯体の安定度定数 ", 分析化学 , 1980, *29*, 11.
10) K. A. Matsoukas, N. P. Evmiridis and M. A. Demertzis, "Spectrofluorimetric Determination of Magnesium in Blood Serum with Calcein Blue", *Anal. Chim. Acta*, 1989, *227*, 211.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

Chlorophosphonazo-III

2,7-Bis(4-chloro-2-phosphonophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalenedisulfonic acid
〔CAS No. 1914-99-4〕

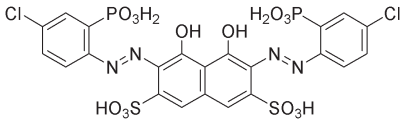
同仁品コード：C010

100 mg	￥4,200	345-00581
1 g	￥24,600	341-00583

規格
(1) 性状：赤褐色～黒紫色結晶性粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.530 以上 (550 ～ 570 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：20.0% 以下
(5) IR スペクトル：試験適合

溶解例 16 mg/100 ml（水）

構造式



$C_{22}H_{16}Cl_2N_4O_{14}P_2S_2$=757.37

性　質 Chlorophosphonazo-III は Arsenazo-III に類似した色素で、ウラン元素や希土類金属と発色するほか、アルカリ土類金属と酸性で鋭敏に変色する。また、硫酸イオンのバリウム標準液による沈澱滴定法の指示薬としても優れている。

水に溶け pH>4 では紫色を呈する。H_2SO_4、HCl、希 HNO_3 中では鮮やかな緑色となるが、濃 HNO_3 中では分解する。NaOH 中では青色を呈する。

酸解離定数は pK_a：-1.1, -1.1, 0.6, 0.8, 1.5, 2.5, 5.47, 7.20, 12.15, 15.13（μ=0.1, 20℃）である。Th, U, 希土類、アクチノイドのほか Ca, Mg などと 1：1 ～ 1：3 の赤紫～青紫色キレートを生成する。特に、pH2 ～ 3 で Ca, Mg 混合試料中の Ca の選択的吸光光度試薬となることは興味深い。 また Arsenazo-III と同様に SO_4^{2-} の Ba^{2+} 標準液による沈殿指示薬としても優れている。

応用可能な金属
沈殿滴定用指示薬として：SO_4^{2-}
比色試薬として：Ba, Be, Bi, Ca, Mg, Np, Pa, Pd, Pu, Sc, Sr, Th, Ti, U, Y, Zr, 希土類など

応用例
Ca, Mg の強酸性における比色に関しては、Ferguson の報告に詳しいが、pH7、669 nm で比色すれば Ca + Mg が定量され、0.004 ～ 0.4 μg/ml の極微量の Ca, Mg に対してベールの法則が成立する。pH を下げてゆくと Mg は pH6 でほとんど発色しなくなるのに対し、Ca は pH2 ～ 3 においてもなおモル吸光係数 1.4×10^4 程度を保つので、pH2.2、668 nm で Ca のみ定量できる。竹田津は Gd キレートをブタノールで抽出した所、そのモル吸光係数は水溶液の 2.5 倍に増加することを見出し、また、希土類のモル吸光係数は Dy を頂点としての原子番号の大小の順に山状に並ぶことを知った。また Arsenazo-III、スルホナゾ -III と同様に、Ba 標準液を用いての SO_4^{2-} の沈殿滴定用指示薬としてもすぐれており、赤紫色から青色の終点が得られ、シェーニガーフラスコ分解法と組合わせて含硫黄化合物の分析に応用できる。そのほか酸解離定数の研究総説があり、Chlorophosphonazo-III DAL による研究報告もある。

表　Chlorophosphonazo-III による金属の比較定量条件 [1)]

金属	測定条件	波長（nm）	ε（× 10^4）	金属	測定条件	波長（nm）	ε（× 10^4）
Ba	pH 5.9	665	4.20	Sc	pH 2 ～ 3	690	1.25
Be	pH 5.5, acetate	550	3.0	Sr	pH 7.5	660	4.10
Bi	pH 0.7, HNO_3	665	8.4	Th	pH 1 ～ 2	690	4.31
Ca	pH 2.2	668	1.46	〃	pH2 ～ 3, 3-Methyl-1-butanol 抽出	670	12.2
〃	pH 7.5	660	3.75	Ti(III)	pH 1 ～ 2	690	1.08
Mg	pH 7.5	660	2.66	U(VI)	pH 1	670	7.86
Np(V)	pH 2 ～ 5	670	6.22	Y	pH 2	665	4.2
Pa(V)	0.1mol/l HCl, 0.01mol/l NH_4F	630	3.08	Zr	2 mol/l HCl	690	3.3
Pd(II)	0.5 ～ 2 mol/l H_2SO_4	625	2.6	Zr	2 mol/l HCl, 3-Methyl-1-butanol 抽出	675	21.0
Pu(IV)	0.5 ～ 2 mol/l HCl	690	3.7				

最新の情報は web へ 同仁化学　C010 で検索

参考文献

1) K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analitical Reagents 2nd Edition", CRC Press, 1992.
2) L. R. Snyder and B. E. Buell, "Characterization and Routine Determination of Nonbasic Nitrogen Types in Cracked Gas Oils by Linear Elution Adsorption Chromatography", *Anal. Chem*., 1964, *36*(4), 767.
3) J. W. Ferguson, J. J. Richard, J. W. O'laughlin and C. V. Banks, "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium with Chlorophosphonazo-III", *Anal. Chem*., 1964, *36*, 796.
4) D. S. Howell, J. C. Pita, J. F. Marquez, "Ultramicro Spectrophotometric Determination of Calcium in Biologic Fluids", *Anal. Chem*., 1966, *38*, 434.
5) T. Yamamoto, "Extraction-photometric Determination of Uranium(IV) with Chlorophosphonazo-III", *Anal. Chim. Acta*, 1973, *65*, 329.
6) M. Zenki, T. Masutani and T. Yokoyama, "Repetitive Determination of Calcium Ion and Regeneration of a Chromogenic Reagent Using Chlorophosphonazo III and an Ion Exchanger in a Circulatory Flow Injection System", *Anal. Sci*., 2002, *18*, 1137.

CLB

2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone, barium salt, trihydrate
〔CAS No. 13435-46-6〕

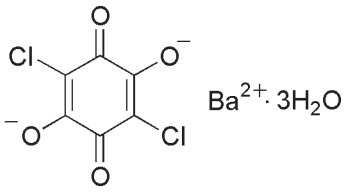
同仁品コード：C014
25 g　￥25,200　342-00672

規格
(1) 性状：茶褐色～紫褐色結晶性粉末
(2) 純度 (重量分析)：95.0% 以上
(3) 吸光度：0.380 以上 (530 nm 付近)
(4) 乾燥減量 (120℃)：11.0 ～ 15.0%
(5) 遊離のクロラニール酸：0.040 以下 (530 nm)
(6) 重金属 (Pb として)：0.005% 以下
(7) 鉄 (Fe)：0.005% 以下
(8) IR スペクトル：試験適合

取扱注意　1. 医薬用外劇物

危険・有害性シンボルマーク (GHS 表示)
感嘆符

構造式



$C_6BaCl_2O_4 \cdot 3H_2O$=398.34

性　質　CLB は SO_4^{2-} を間接的に定量する試薬である。CLB は微粉末で水にはほとんど溶けないが、SO_4^{2-} を含む試料溶液に加え強く振り混ぜると

$SO_4^{2-} + Ba(C_6Cl_2O_4) + H^+ \rightarrow H(C_6Cl_2O_4)^- + BaSO_4 \downarrow$

の反応がおこり、含まれる SO_4^{2-} と当量の $H(C_6Cl_2O_4)^-$（クロラニール酸イオン）が生成する。クロラニール酸は溶けて赤紫色となるので、530 nm で比色することにより間接的に SO_4^{2-} が定量できる。

上記反応は固体 - 液体反応であるため、振り混ぜ方により測定値がバラつくので、手動ではなく必ずシェーカーを用いる。また、使用する CLB も粒度が細かいものを用いるのがよい。

CLB は製法の差により微粉末～数ミリの結晶となるが、製造時に微粉末で取り出すと純度が低くなる。本品は純度の高い結晶性の CLB を取り出し、粉砕して 120 メッシュ以下に粒度をそろえている。CLB は水に不溶で吸湿しにくいので長期間変質せずに保存できる。

有機化合物中のＳもシェニガーフラスコ燃焼法と組合せて SO_4^{2-} を生ずるような試料には簡単に応用できるし、大気中Ｓに対してはオートアナライザーを用いることもできる。また、Fe(II)-1,10- フェナントロリンを用いるイオン対抽出法と組合わせれば、低濃度の試料の比色定量にも応用できる。

定量可能な陰イオン
SO_4^{2-}

比色波長および定量範囲
530 nm、水中 0.3 ～ 100 ppm、排ガス中 120 ～ 2,000 ppm SO_4^{2-}

最新の情報は web へ　同仁化学　C014　で検索

参考文献

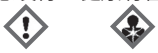
1) R. J. Bertolacini and J. E. Barney, II, "Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate", *Anal. Chem*., 1957, *29*, 281.
2) W. C. Broad, 上野景平 , A. J. Barnard Jr., " クロラニール酸およびその金属塩の分析試薬としての応用 ", *Jpn. Anal*., 1960, *9*, 257.
3) P. Stoffyn and W. Keane, "Spectrophotometric Micro and Submicro Determination of Sulfur in Organic Substances with Barium Chloranilate", *Anal. Chem*., 1964, *36*, 397.
4) H. N. S. Schafer, "An Improved Spectrophotometric Method for the Determination of Sulfate with Barium Chloranilate as Applied to Coal Ash and Related Materials", *Anal. Chem*., 1967, *39*, 1719.
5) M. E. Gales, J. Willliam, H. Kaylor and J. E. Longbottom, "Determination of Sulphate by Automatic Colorimetric Analysis", *Analyst*, 1968, *93*, 97.
6) 山本勇麓 , 日色和夫 , 田中考 , "1,10- フェナントロリン - 鉄 (II)- クロラニル酸抽出法による硫酸イオンの間接吸光光度定量法 ", *Jpn. Anal*., 1968, *17*, 206.
7) K. Ueno, F. Sagara, K. Higashi, K. Yakata, I. Yoshida and D. Ishii, "Flow-injection Spectrophotometric Determination of Sulphate Ion with a Barium Chloranilate-cellulose Reaction Column", *Anal. Chim. Acta*, 1992, *261*, 241.

Co(III)-5-Cl-PADAP

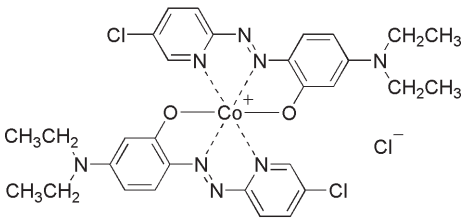
Bis[2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato]cobalt(III) chloride
〔CAS No. 81342-98-5〕

同仁品コード：C021
100 mg　￥7,800　347-04061

規格　(1) 性状：黒紫色結晶
(2) 水溶状 (含メタノール，10%)：試験適合
(3) モル吸光係数：84,000 以上 (585 nm 付近)
(4) IR スペクトル：試験適合
溶解例　70.2 mg/10 ml（メチルアルコール）
→ 100 ml(水)
取扱注意　1. 安衛法
PRTR 法：第 1 種指定化学物質
危険・有害性シンボルマーク (GHS 表示)
感嘆符　健康有害性



構造式



$C_{30}H_{32}Cl_3CoN_8O_2$=701.92

性　質　Co(III)-5-Cl-PADAP は極めて安定な ε の大きいカチオンで、適当なアニオンが存在するとイオン会合体を生じ、溶媒抽出されるので、アニオンの比色定量試薬として利用できる。融点 209 ～ 211℃、水によく溶ける。0.1 mol/l-HCl 溶液中 1 ケ月以上安定である。

比色波長および定量範囲
スルホコハク酸ジ -2- エチルヘキシル (SSS)（λ_{max}=560 nm, ε =7.4 × 10^4, ppb レベルまで検出できる。ClO_4^-は著しく妨害する。）

応用可能なアニオン
陰イオン界面活性剤

最新の情報は web へ　同仁化学　C021　で検索

参考文献

1) S. Taguchi and K. Goto, "Silaned Glass Beads for the Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Cobalt with 2-(2-Pyridylazo)-5-diethylaminophenol", *Talanta*, 1980, *27*, 819.
2) S. Taguchi and K. Goto, "Bis[2-(2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenolato]Cobalt(III) Chloride as a New Extraction and Spectrophotometric Reagent for Trace Anions", *Talanta*, 1980, *27*, 289.
3) 田口茂 , 田島昌子 , 宮島一人 , 笠原一世 , 後藤克己 , " 陰イオン界面活性剤定量用試薬としてのコバルト -2-(2- ピリジルアゾ)-5- ジエチルアミノフェノール錯体の利用 ", 工業用水 , 1980, *260*, 10.
4) S. Taguchi, I. Kasahara and Y. Fukushima, "An Application of Bis[2-(5-Chloro-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenolato]Cobalt(III) Chloride to the Extraction and Spectrophotometric Determination of Sulphonated and Sulphate Surfactants", *Talanta*, 1981, *28*, 616.
5) 田口茂 , 笠原一世 , 後藤克己 , "2-(2- ピリジルアゾ)-5- アミノフェノール誘導体のコバルト錯体を用いる陰イオン界面活性剤のイオン対抽出 ", 分析化学 , 1981, *30*, 513.
6) 田口茂 , 殿島高明 , 笠原一世 , 後藤克己 , "2-(5- クロロ -2- ピリジルアゾ)-5- ジエチルアミノフェノールのコバルト錯体を用いる陰イオン界面活性剤のイオン抽出 - 吸光光度定量 ", 工業用水 , 1981, *278*, 23.
7) K. Seno, H. Miyata and K. Toei, "Extraction-spectrophotometric Determination of Higher Carboxylic Acids with Bis[2-(5-Chloro-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol]Cobalt(III) Chloride", *Chem. Lett*., 1982, 645.
8) M. Taga and M. Kan, "Flotation-spectrophotometric Determination of Phosphate with Bis[2-(5-Chloro-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenolato]Cobalt(III) Chloride", *Anal. Sci*., 1988, *4*, 181.
9) M. Taga, M. Kan, F. Komatsu, S. Tanaka and H. Yoshida, "Capillary Isotachophoretic Determination of Phosphate After Enrichment on Membrane Filter as Ion Pair Molybdophosphate with Bis[2-(5-Chloro-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenolato]Cobalt(III)", *Anal. Sci*., 1989, *5*, 219.
10) M. Taga and M. Kan, "The Spectrphotometric Determination of Phosphate Following the Collection of Ion Pair of Molybdophosphate with Bis-[2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato]cobalt(III) on an Organic Solvent-soluble Membrane Filter" , *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 1989, *62*, 1482.

Cu-PAN

Composite preparation of Cu-EDTA and PAN(Ratio 11.1:1)

同仁品コード：C016

1 g	￥2,800	348-00831
10 g	￥10,200	344-00833

規格
(1) 性状：灰赤褐色～黄褐色粉末
(2) ジオキサン水溶液溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.500 以上 (470 nm 付近)
(4) 鋭敏度：試験適合

溶解例 500 mg/50 ml（50%ジオキサン）

取扱注意 1. 安衛法

性　質 Cu-PAN は、Cu-EDTA（$Na_2CuEDTA$） と PAN を最も鋭敏な変色を起こす割合（PAN：Cu-EDTA ＝ 1：11.1）に、正確にバランスよく混合した粉末で、キレート滴定法における代表的な指示薬の一つある。

金属イオン（M^{2+}）を含む水溶液に極少量の Cu-EDTA と PAN を添加すると次の置換反応が起こる。

$$M^{2+} + \text{Cu-EDTA} + \text{PAN} \rightarrow \text{M-EDTA} + \text{Cu-PAN}$$

この反応において、Cu-PAN は安定性が非常に高いため、M-EDTA の安定性が Cu-EDTA のそれより低くても置換反応は容易に進む。Cu-PAN（赤紫色）⇔ PAN（黄色）の色変化は他の金属と比べて非常に鋭敏で、pH3 ～ 10 の広い範囲にわたって起こる。指示薬による鋭敏な色調変化を起こしにくい金属イオンでも、本品を用いることで EDTA による直接滴定が可能となる。

Cu-PAN は湿度によって多少異なった色調を呈するが、その化学組成は一定に保たれている。使用する場合、指示薬溶液を調整して用いるが、溶媒にはジオキサンやイソプロピルアルコール 20 ～ 50%、またはエチルアルコールやメチルアルコール 50 ～ 70% を含む水溶液を用いる。

応用可能な金属
キレート滴定金属指示薬として：
＜酸性＞　Al, Cd, Co, Fe^{3+}, Ga, Hg, In, Ni, V, Zn, 希土類
＜アルカリ性＞　Ca, Cu, Mg, Mn^{2+}

指示薬溶液調整法
本品 1 g を 30%ジオキサンまたは 70%メタノール 100 ml に溶解すると、Cu-PAN 指示薬溶液が得られる。溶媒によって、PAN（赤）または Cu-EDTA（青）が溶け残ることがあるが、もし色のついた沈殿が残ったら、PAN の場合（赤褐色沈殿）は有機溶媒を、Cu-EDTA の場合（青緑色沈殿）は水を追加する。この溶液は安定で長く保存することができる。使用にあたっては試料 50 ～ 100 ml に本指示薬溶液 4 ～ 5 滴を加える。溶液を調整する際、加熱して溶解すると終点の変色が黒味を帯びる。また長く保存した場合アルコール等が蒸発して PAN が析出することがある。そのまま上澄みを使用しても差支えないが、少量のアルコール等を添加すれば透明な溶液となる。

注意事項
CN^- は Cu-PAN の Cu と反応するのでマスキング剤として使用できない。また、過剰のアスコルビン酸は $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ への還元を起こすため、正常な色変化が得られない場合がある。

最新の情報は web へ 同仁化学　C016 で検索

参考文献

1) H. Flaschka and H. Abdine, "EDTA Titrations Using Copper-PAN Complex as Indicator", *Chem. Anal.*, 1956, *45*, 58.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

Cyanoline Blue

Composite preparation of monopyrazolone and bispyrazolone

同仁品コード：C017
25 g　￥12,600　343-00842

規格　(1) 性状：白色～淡黄色粉末
(2) ピリジン溶状：試験適合
(3) 鋭敏度：試験適合

溶解例　340 mg/25 ml(ピリジン)

性　質　Cyanoline Blue はモノピラゾロンとビスピラゾロンを 12.5：1（重量比）に混合した製剤で、ピリジン - ピラゾロン法として知られるシアンの比色定量に用いる。

ピリジン - ピラゾロン法は工業用水（JIS K 0101）、工業排水（JIS K 0102）、排ガス（JIS K 0109）、坑水・廃水（JIS M 0202）中の CN^- 定量法として広く利用されている。

モノピラゾロンはクロラニール T およびピリジン存在下で CN^- により、青色の色素を生成する。その色素を比色することにより CN^- が定量できる。モノピラゾロンに二量体であるビスピラゾロンを添加すると、発色感度が上がり、呈色が安定することが知られている。本品は最も適した割合でモノピラゾロンとビスピラゾロンを混合しており、ピリジンに溶解するだけで直ちに試薬溶液が調整できる。

また、SCN^-, NH_3, ビタミン B_{12} でも同様の反応が起こり、比色定量が可能である。ただし、それらが混在する場合、妨害イオンとなる。

応用可能なイオン
比色試薬として CN^-（廃水、血液など）, SCN^-, NH_3, ビタミン B_{12}

比色条件
CN^-（620 nm, 0.005 ～ 10 ppm）, SCN^-（620 nm, 0 ～ 4 ppm）, OCN^-（四塩化炭素中 , 450 nm, 0 ～ 5 ppm）, NH_3（トリクロルエチレン中 450 nm, 0 ～ 0.6 ppm）, NO_3^- も NO_2^- に還元後定量可能。

比色試薬溶液調製法
0.27 g をピリジン 20 ml に加温して溶かし、水 100 ml を混合する。冷蔵庫に保存すれば一週間は使用できる。

最新の情報は web へ　同仁化学　C017　で検索

参考文献

1) 今村寿明 , " ピラゾール誘導体の分析試薬としての応用 ", ドータイトニュース , 1966, *14*(3), 2.
2) J. M. Kruse and M. G. Mellon, "Colorimetric Determination of Cyanide and Thiocyanate", *Anal. Chem*., 1953, *25*, 446.
3) L. Prochazkova, "Spectrophotometric Determination of Ammonia as Rubazoic Acid with Bispyrazolone Reagent", *Anal. Chem*., 1964, *36*, 865.
4) S. Baar, "The Micro Determination of Cyanide: Its Application to the Analysis of Whole Blood", *Analyst*, 1966, *91*, 268.

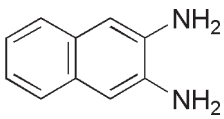
DAN

2,3-Diaminonaphthalene
〔CAS No. 771-97-1〕

同仁品コード：D027
1 g　￥27,800　343-06481

規格　(1) 性状：白色～淡黄褐色粉末
(2) 希塩酸溶状：試験適合
(3) 融点：185 ～ 200℃
(4) IR スペクトル：試験適合
溶解例　50 mg/100 ml（0.1 mol/l- 塩酸）
取扱注意　1. 保存方法：冷凍 , 遮光

構造式



$C_{10}H_{10}N_2$=158.20

性　質　DAN は水溶液中セレンイオンと反応して蛍光性の 4,5- ベンゾピアセレノールを生成することより、セレンの定量試薬として用いられる。
　DAN は冷水、アルコールには難溶であるが、50℃以上に加温すれば、かなり溶解する。水溶液中でセレンと反応生成する 4,5- ベンゾピアセレノールは、クロロホルム、トルエン、シクロヘキサンなどに抽出できる。そのため、セレンの紫外吸光光度試薬、蛍光比色試薬として優れており、鉄鋼中セレンの測定方法（JIS G1233）に採用されている。また、4,5- ベンゾピアセレノールは揮発性があり、ガスクロマトグラフィーでセレンを定量することもできる。
　水道水中のセレンの定量を蛍光検出 HPLC によって行ったものや、土壌中のセレンの定量を試み、少量の試料で数 pg まで測定した報告がある。また、雨水でも 2 ～ 10 ml を用いて pg レベルのセレンを蛍光定量した報告がある。その報告では、雨水中の Se(IV) を DAN で蛍光標識したのち、シクロヘキサンで抽出し、HPLC で分離定量している。降水中に存在する Se(VI) は臭化水素酸で還元して反応させる。添加実験の回収率も良好である。
　その他の分析例では、亜硝酸イオンと反応して蛍光性のナフトトリアゾールを生成することに着目して、亜硝酸イオンの蛍光定量を行った報告がある。
　なお、DAN は光に対して鋭敏で保存中に灰褐色～黒褐色になることがあり、保管には注意が必要である。一般の市販品では著しく着色しているものもあり、精製が必要な場合がある。本製品は精製したものを提供している。

応用可能な金属
セレン (IV)

比色条件
Se(IV), pH 1.2 ～ 2.2 より 4,5- ベンゾピアセレノールをトルエン相に抽出、λ_{max}=380 nm, ε =1.18 × 10^4, 0 ～ 4 ppm, 蛍光定量 λ_{em}=520 nm（トルエン中）, λ_{em}=538 nm（シクロヘキサン中）, 0.001 ～ 0.1 ppm, Cu(II), Te(IV), NO_2^- は妨害する。

最新の情報は web へ　同仁化学　D027　で検索

参考文献

1) J. H. Wiersma, "2,3-Diaminonaphthalene as a Spectrophotometric and Fluorometric Reagent for the Determination of Nitrite Ion", *Anal. Lett*., 1970, *3*, 123.
2) 平木敬三 , 由井収 , 平山宏 , 西川泰治 , 重松垣信 , " 海水中のセレンのけい光定量 ", *Jpn. Anal*., 1973, *22*, 712.
3) G. L. Wheeler and P. F. Lott, "Rapid Determination of Trace Amounts of Selenium(IV), Nitrate, and Nitrate by High-pressure Liquid Chromatography Using 2,3-Diaminonaphthalene", *Microchem. J*., 1974, *19*, 390.
4) 石川登志樹 , 橋本芳一 , " 蛍光高速液体クロマトグラフィーによる降水中の極微量セレン (IV) 及びセレン (VI) の定量 ", 分析化学 , 1988, *37*, 344.
5) Y. Mukai, H. Hara and K. Taniguchi, "2,3-Diaminonaphthalene を用いる亜硝酸及び亜硝酸アミルの蛍光定量 ", 分析化学 , 1991, *40*, 105.
6) 向日良夫 , 原久子 , 谷口寛一 , "2,3- ジアミノナフタレンを用いる亜硝酸及び亜硝酸アミルの蛍光定量 ", 分析化学 , 1991, *40*, 105.
7) E. M. Rodriguez, M. T. Sanz and C. D. Romero, "Critical Study of Fluorimetric Determination of Selenium in Urine", *Talanta*, 1994, *41*, 2025.
8) A. M. Miles, Y. Chen, W. Owens and M. B. Grisham, "Fluorometric Determination of Nitric Oxide", *Methods: A Companion to Methods in Enzymology*, 1995, *7*, 40.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

Diantipyrylmethane

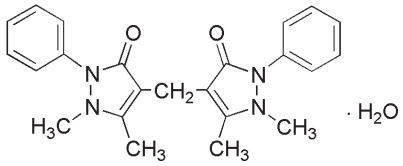
Di(4-antipyryl)methane, monohydrate
〔CAS No. 1251-85-0〕

同仁品コード：D008
25 g　￥8,400　342-00932

規格
(1) 性状：白色結晶性粉末
(2) 純度 (HPLC)：99.0% 以上
(3) 希塩酸溶状：試験適合
(4) 融点：148 ～ 159℃
(5) 吸光度 (チタン錯体)：0.280 以上
(390 nm 付近)
(6) 水分：2.0 ～ 5.0%
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例　1 g/20 ml (1 mol/l-HCl) → 100 ml（水）

構造式



$C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H_2O$=406.48

性　質　ジアンチピリルメタンは各種の金属イオンと難溶性の沈澱を生成することより、重量分析、沈澱分離に用いられる。また、沈殿物は有機溶媒に溶けることより、抽出比色試薬としても用いられる。特に微量のチタンの分析に有用である。

水には溶け難いが（0.04%）、鉱酸、アルコール、クロロホルム（17.6%、20℃）にはよく溶ける。ベンゼン（1.7%）、四塩化炭素（0.28%）には微溶である。

酸性溶液中でのチタン (IV) との反応は選択的かつ高感度で、生成したチタン錯体はヨウ化物イオン、チオシアン酸イオン、酒石酸、ピロカテコールなどの存在で有機溶媒に抽出されるので抽出吸光光度定量が可能である。タンタル中のチタンの定量法として JIS H1693 に採用されている。

鉄とも弱酸性中で水溶性の褐色錯体（λ_{max} = 450 nm）を形成する。二波長分光測光法による鉄とチタンの同時定量法の報告がある。四条らはイオン対逆相分配 HPLC による河川水中のチタンの定量法に応用し、1.8 μg/l の検出限界を達成している。

応用可能な金属イオン

抽出、比色試薬として：Fe, Mo, Ti, U など
重量分析試薬として：Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Hg, Ir, Os, Pb, Sr, Ti, Zn など
抽出分離試薬として：Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Sc, Sn, Te, Ti, V, Zn, Zr, 希土類金属など

比色条件

Fe(III)（450 nm,　ε =5.4 × 10^3）, Ti(IV)（0.5 ～ 4 mol/l HCl,　λ_{max}=385 ～ 390 nm,　ε =1.5 × 10^4, 0.2 ～ 3 ppm TiO_2）

応用例

(1) 重量分析試薬として

Cd, Co, Os, Ir が $H_2(DAM)_2[MeX_4]$（但し、DAM= ジアンチピリルメタンカチオン、Me= 金属、X= ハロゲン）、Hg が $H_2(DAM)$ $[HgI_4]$、Re が $H_2(DAM)$ $[ReCl_6]$, Bi, Ga, Tl が $H(DAM)[MeX_4]$ 錯体、Si がケイモリブデン酸 -DAM 錯体、Ge が Ge- 有機アニオン -DAM 錯体として沈殿する。沈殿はろ別、乾燥後秤量する。

(2) 比色試薬として

ジアンチピリルメタンは酸性溶液中で Ti と反応して、水溶性の黄色の錯体（λ_{max}=390 nm）を形成する。

$$TiO^{2+} + 3DAM + 2H^{+} \Leftrightarrow [Ti(DAM)_3]^{4+} + H_2O$$

このときモル吸光数は 1.5 × 10^4 と高感度で、定量条件を適当に選べば Al, Cd, Co, Fe, Hf, Nb, Ni, Sc, Ta, V, W, Zr などの妨害なく選択的に Ti を比色定量できる。JIS H 1693 の場合、390 nm で比色し、Ti として 0.001 % 以上の試料に適する。そのほか、Au, Bi, Ce, Co, Cr, Fe, Ge, Ir, Mo, Os, Pd, Pt, Rh, Sb, Te, Tl, U, V などの比色試薬としても利用できる。

(3) 分離試薬として

DAM とは種々の金属がハロゲンイオンの共存下混合錯体を作るが、その錯体の安定度および有機溶媒に対する溶解度の差を利用して適当な条件を選ぶことにより、各種金属の抽出あるいは沈殿分離が可能となる。特に極めて類似した性質をもった金属、Cd、と Zn, In と Ga の組合せの相互分離など興味ある報告が多い。そのほか、微量の Cd, Fe, Co の Ni からの分離、Ti, Al からの Fe の分離、Ir、Pd、Pt からの Rh の分離なども報告されている。

(4) 抽出キレート滴定試薬として

金属を適当な条件下で有機溶媒に抽出して妨害元素から分離したのち、水相に逆抽出して、金属イオンはキレート滴定によって定量する例が、Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mo, W, Zn について報告されている。

(5) 電流滴定、電位差滴定、ポーラログラフィーへの応用

Bi, Cd, Ta, Si, P について電流滴定法が、Cd について電位差滴定法が、Sb についてポーラロ法が報告されている。

(6) その他

そのほか、Hg, Ge の比濁定量、および Zr を加えて反応させ、過剰の Zr を XO を指示薬として滴定することによりジアンチピリルメタン自身の定量をこころみた報告などがある。また、ジアンチピリルメタンのメチレン基（$-CH_2-$）の水素を、メチル、プロピル、フェニル、イソブチル、*n*- ヘキシル、ジメチルアミノフェニル、スチリル、ジメトキシフェニル、カルボキシフェニルなどで 1 個あるいは 2 個置換した誘導体や、アンチピリル基でおきかえたトリアンチピリルメタンなどを用い、Ti のほか、種々の金属と錯体を作らせ、その性質を研究あるいは分析に応用した報告がある。

最新の情報は web へ　同仁化学　D008　で検索

参考文献

1) 梶山緑郎 , 山口勝正 , " ジアンチピリルメタンによるフェロニオブ中チタン定量法 ", *Jpn. Anal.*, 1967, *16*, 908.
2) 石井一 , " ジアンチピリルメタンを用いるセメントおよび原料中のチタンの吸光光度定量法 ", *Jpn. Anal.*, 1967, *16*, 110.
3) 石井一 , " 分析試薬としてのジアンチピリルメタン " ドータイトニュースレター , 1969, *17*, 2.
4) 石井一 , " ジアンチピリルメタンとその誘導体 ", *Jpn. Anal.*, 1972, *21*, 665.
5) C. H. Chung, "Simultaneous Determination of Iron and Titanium in Silicate Rocks by Using Diantipyrinylmethane with Dual-wavelength Spectrophotometry", *Anal. Chim. Acta*, 1983, *154*, 259.
6) N. Uehara, K. Morimoto and Y. Shijo, "Determination of Titanium(III) in River Water by Ion-pair Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography with 4,4'-Diantipyrylmethane", *Analyst*, 1991, *116*, 27.

HNB

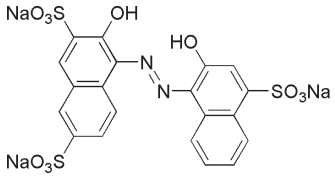
2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3,6-naphthalenedisulfonic acid, trisodium salt
〔CAS No. 63451-35-4〕

同仁品コード：H007
1 g　￥5,000　349-01461

規格
(1) 性状：黒紫色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.600 以上 (647 nm 付近)
(4) 吸光度 (カルシウム錯体)：0.310 以上 (562 nm 付近)
(5) 強熱残分 (硫酸塩)：35.0% 以下
(6) 鋭敏度：試験適合
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例
50 mg/100 ml (水)

構造式



$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{11}S_3$=620.48

性　質　HNB はアルカリ溶液中でカルシウム有無により鋭敏に変色することより、カルシウムのキレート滴定用指示薬として用いられる。Hydroxy Naphthol Blue とも呼ばれ、製品名はこれに由来する。
　水、アルコールによく溶ける。水溶液は pH<6 で赤紫色、pH7 ～ 12 で青色、pH>13 で赤色となる。酸解離定数は pK_{a4}=6.44, pK_{a5}=12.91,（μ=0.1, 24 ℃）で ある。Ca（logK'=2.82, pH10）の存在で赤桃色となる。NN よりも終点の変色が鋭敏で米国においては薬局方に採用されている。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：Ca
比色試薬として：アルカリ土類 , UO_2^{2+}, 希土類

指示薬粉末あるいは溶液調製法
KCl, NaCl などで 1：100 ～ 150 に希釈し、その 20 ～ 50 mg を用いる。ミクロ滴定の場合、0.01 ～ 0.05％グリセリン水溶液とするが、2 週間程度しか安定でない。

比色条件
アルカリ土類（pH6, EDTA, 650 nm, 1 ～ 600 ppm）, UO_2^{2+}（pH4, 530 nm, ε =4 × 10^3）, 希土類（pH6 ～ 10, EDTA, 650 nm, 1 ～ 300 ppm）.

応用例
(1) 血液、尿中の Ca のミクロ滴定
水 (ブランク)、Ca 標準液 (5 mEq/l)、試料 (またはコントロール) をそれぞれ 0.2 ml とり、3.5％ KOH 1.8 ml を加える。上記ミクロ用指示薬溶液 2 ～ 3 滴を加え、スターラーでかきまぜながら、0.01 mol/l EDTA で滴定する。尿の場合は、指示薬を加える前に 5％アルブミン水溶液 0.2 ml を加えると終点が鋭敏になる。Cu 10 mg/100 ml、Fe^{2+} 25 mg/100 ml、ビリルビン 5 mg/100 ml までは大きな影響はない。
(2) リン酸、Mg 共存下の Ca の定量
リン酸イオンをイオン交換樹脂で除去し、流出液につき、pH10 でカルマガイトを用いて Ca ＋ Mg 含量を定量し、pH12 ～ 13 で HNB を用い Ca のみを滴定することができる。なお、試料次第では、Ca の滴定の際、HNB の着色が急に退色することがあるが、酸化のためと考えられるので、滴定前にアスコルビン酸を少量加えておけば防止できる。
(3)Ca, Mg の連続滴定
Ca, Mg を含む試料を pH13 で視覚滴定する。次にこの液を中和し沈殿していた $Mg(OH)_2$ を溶解したのち、pH10 で Mg を光度滴定する。

最新の情報は web へ　同仁化学　H007　で検索

参考文献

1) A. Itoh and K. Ueno, "Evaluation of 2-Hydroxy-1-(2-Hydroxy-4-Sulpho-1-Naphthylazo)-3-Naphthoic Acid and Hydroxynaphthol Blue as Metallochromic Indicators in the EDTA Titration of Calcium", *Analyst*, 1970, *95*, 583.
2) 伊藤敦子 , 上野景平 , " ヒドロキシナフトールブルー (HNB) 指示薬を用いるカルシウム、マグネシウムの連続キレート滴定 ", *Jpn. Anal*., 1970, *19*, 394.
3) M. Sugawara, Y. Rokugawa and T. Kambara, "Catalytic Decomposition of the Excess Reagent in the Spectrophotometric Determination of Copper(II) with O,O'-Dihydroxyazo Compounds", *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 1977, *50*, 3206.
4) T. Yamane, "Flow Injection Determination of Hydrogen Peroxide by Means of the Manganese-catalyzed Oxidation of Hydroxynaphthol Blue", 分析化学 , 1984, *33*, 203.
5) 山根兵 , 上條幹人 , " フローインジェクション －吸光光度法による水の硬度測定 ", 分析化学 , 1984, *33*, 110.
6) 内田和秀 , 友田正子 , 斉藤眞一 , " ヒドロキシナフトールブルーを用いたフローインジェクション分析によるカルシウムの定量 ", 分析化学 , 1985, *34*, 568.
7) M. M. Ferris and M. A. Leonard, "Examination of Metallochromic Indicators and Water-soluble Reagents for Metals by Planar Electrophoresis", *Analyst*, 1986, *111*, 351.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

Murexide

Purpuric acid, ammonium salt
〔CAS No. 3051-09-0〕

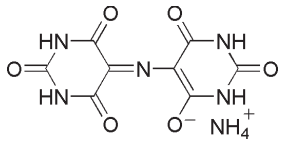
同仁品コード：M011

5 g	￥5,800	346-01834
25 g	￥25,600	340-01832

規格
(1) 性状：赤紫色～暗赤紫色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.200 以上 (525 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：0.20% 以下
(5) 鋭敏度：試験適合
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例 10 mg/100 ml（熱水）

構造式



$C_8H_8N_6O_6$=284.19

性　質 ムレキシドはカルシウムのキレート滴定用指示薬として、また、他金属の比色試薬として用いられる。
ムレキシドは緑色の光沢を持つ赤紫色粉末で、300℃まで分解しない。熱水にはわずかに溶けるが、冷水、アルコール、エーテルにはほとんど溶けない。水溶液は不安定である。酸解離定数は $pK_{a1} \fallingdotseq 0$, pK_{a2}=9.2, pK_{a3}=10.5 である。水溶液は強酸性では黄色であるが、弱酸性、中性、アルカリ性では赤紫～青紫色を呈する。アルカリ性で Al, Ca（弱アルカリ性で、橙黄色、logK'=4.0, pH10）, Co, Cu, Ni, 希土類に対して変色するので金属指示薬または比色試薬として使用される。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：Ca, Co, Cu, Ni, Th, 希土類
比色試薬として：Ca, 希土類

比色条件
Ca（pH11.3, 506 nm, 0.2 ～ 1.2 ppm）

指示薬粉末調製法
K_2SO_4 で 100 ～ 300 倍に粉末希釈する。

最新の情報は web へ 同仁化学　M011 で検索

参考文献

1) H. Gordon and G. Norwitz, "Spectrophotometric Determination of Calcium in Zirconium Powder by Use of Murexide", *Talanta*, 1972, *19*, 7.
2) K. S. Balaji, S. D. Kumar and P. Gupta-Bhaya, "Stability Constants of Calcium and Lanthanide Ions with Murexide", *Anal. Chem.*, 1978, *50*, 1972.

MX

Composite preparation of ammonium purpurate and potassium sulfate
(Ratio 1：250)

同仁品コード：M012

25 g	￥2,400	347-01842
100 g	￥8,600	349-01841

規格
(1) 性状：桃色～赤紫色粉末
(2) 水溶状：試験適合 0.150 ～ 0.200 (525 nm)
(3) 鋭敏度：試験適合

溶解例 1 g/1,000 ml（水）

性　質 Murexide を K_2SO_4 で 1：250 に粉砕希釈したもので、金属指示薬として使用できる。

最新の情報は web へ 同仁化学　M012 で検索

Nitro-PAPS

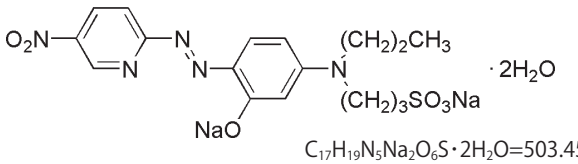
2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-[*N*-*n*-propyl-*N*-(3-sulfopropyl)amino]phenol, disodium salt, dihydrate
〔CAS No. 143205-66-7(無水物として)〕

同仁品コード：N031
100 mg　￥9,200　340-05531

規格
(1) 性状：暗緑色～暗緑褐色粉末
(2) 純度 (吸光度，無水物換算)：90.0% 以上
(3) 水溶状：試験適合
(4) 水分：10.0% 以下
(5) 吸光度 (ブランク)：0.060 以下 (566 nm)
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例　50 mg/100 ml（水）

構造式



$C_{17}H_{19}N_5Na_2O_6S \cdot 2H_2O$=503.45

性　質　ヘテロ環アゾ化合物の中で Charged Quinone 構造を取り得る化合物はモル吸光係数の極めて高い金属キレートを生成し、高感度比色試薬として優れたものが多い。Nitro-PAPS はアゾ基のパラ位の両端に電子吸引基と電子供与基を持ち、極性構造を取りやすい化合物で、金属との錯形成により鋭敏な呈色変化を示す。ε 値も Ni, Co, Fe, Zn に対して 10^5 台に到達している。
　血清中の鉄の高感度測定への応用がなされている。血清中に共存する銅、亜鉛はチオグリコール酸 -SDS 混液でマスクすることができる。国際標準法との一致も良い。血清亜鉛の測定試薬としても応用された。共存する鉄や銅イオンはシアン化物錯体としてマスクしている。

応用可能な金属
比色試薬として：Ni, Co, Fe, Zn

表　Nitro-PAPS 錯体の吸収極大波長とモル吸光係数

金属	λ max (nm)	ε （× 10^4 $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$）	pH range
Ni(II)	568	15	4.5 ～ 9.6
Co(III)	590	11.3	3.0 ～ 7.5
Fe(II)	582	10.7	3.0 ～ 8.0
Cu(II)	566	7.1	2.0 ～ 5.0
Zn(II)	566	15	7.5 ～ 9.0

最新の情報は web へ　同仁化学　N031　で検索

参考文献

1) 古川正道 , 柴田正三 , " 無機吸光光度法 －有機試薬－ ", ぶんせき , 1980, 330.
2) 牧野鉄男 , 清永美樹 , 喜納兼勇 , " 小児血清鉄測定に有用な高感度比色法の開発 ", 日本臨床化学会年会記録 第 26 集 , 1986, *26*, 159.
3) T. Makino, M. Kiyonaga and K. Kina, "A Sensitive, Direct Colorimetric Assay of Serum Iron Using the Chromogen, Nitro-PAPS", *Clin. Chim. Acta*, 1988, *171*, 19.
4) T. Makino, "A Sensitive, Direct Colorimetric Assay of Serum Zinc Using Nitro-PAPS and Microwell Plates", *Clin. Chim. Acta*, 1991, *197*, 209.
5) S. Yamashita, A. Abe and A. Noma, "Sensitive, Direct Procedures for Simultaneous Determination of Iron and Copper in Serum, with Use of 2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol(Nitro-PAPS) as Ligand", *Clin. Chem*., 1992, *38*, 1373.
6) T. Yamane and H. Yamada, "Flow-injection Spectrophotometric Determination of Trace Iron in Various Salts. Elimination of Blank Peak Effect and Use of 2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol as Chromogenic Agent.", *Anal. Chim. Acta*, 1995, *308*(1-3), 433.
7) T. Yamane and Y. Yamaguchi, "Complex Formation of 2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol with Lead, Cadmium and Manganese for Their Sensitive Spectrophotometric Detection in Flow Injection and Ion Chromatography Systems.", *Anal. Chim. Acta*, 1997, *345*(1-3), 139.
8) T. Yamane and Y. Yamaguchi, "2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol as a New Analytical Reagent for Flow-injection Spectrophotometric Determination of Trace Vanadium(V)", *Mikrochim. Acta*, 1998, *130*(1), 111.

Nitroso-PSAP

2-Nitroso-5-[*N*-*n*-propyl-*N*-(3-sulfopropyl)amino]phenol
〔CAS No. 80459-15-0〕

同仁品コード：N010

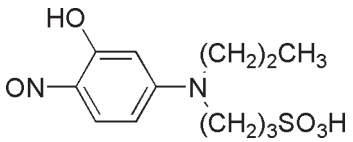
100 mg	￥3,200	341-04081
1 g	￥15,800	347-04083

規格
(1) 性状：黄色～黄褐色粉末
(2) 純度 (吸光度)：97.0% 以上
(3) 水溶状：試験適合
(4) 吸光度 (鉄ブランク)：0.050 以下
(756 nm 付近)
(5) モル吸光係数 (鉄錯体)：44,000 以上
(756 nm 付近)
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例 40 mg/100 ml（水）

取扱注意 1. 保存方法：冷蔵

構造式



$C_{12}H_{18}N_2O_5S$=302.35

性　質　Nitroso-PSAP は、従来の選択的な鉄の分析試薬よりも高い感度の定量試薬として開発されたものである。

鉄は自然界に広く分布し、日常その濃度を測定する機会は多い。臨床検査でも重要な検査項目となっている。そのために、今日まで鉄イオンの分析試薬としては、表に示したように *o*- フェナントロリン系化合物やトリアジン系化合物（PDTS、TPTZ）などの多数の試薬が開発された。

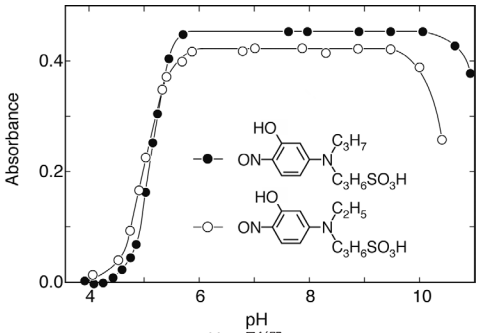
Fe(II) キレートの吸収極大波長は 750 nm 付近にあり、400 nm 付近に吸収帯をもつ試薬ブランクとの重なりもほとんどない。鉄の微量分析に適した試薬である。スルホン酸基を持たないニトロソ誘導体は、その Fe(II) 錯体が水に極めて難溶なため、ごく狭い濃度範囲での使用に限られる欠点がある。それに対して、Nitroso-PSAP は水溶性が高く、5 ppb から 5 ppm までの広い範囲を同一条件で測定できる利点がある。したがって、フローインジェクション分析法にも好適な試薬である。

また、至適 pH 範囲でも、高感度比色試薬として知られているトリアジン系試薬が狭い pH 条件なのに対し、Nitroso-PSAP は弱酸性からアルカリ性側の広い pH 領域での測定が可能である。

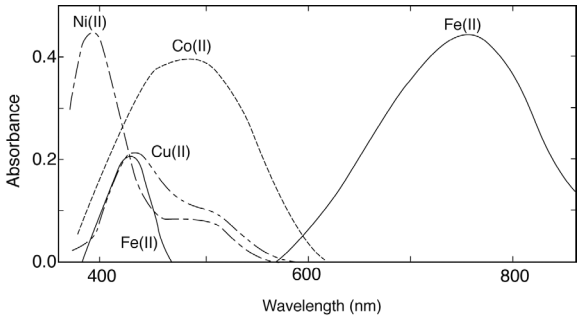
Nitroso-PSAP は Co, Cu, Ni とも錯体を形成し、それぞれ 4.0 × 10^4（490 nm）, 2.8 × 10^4（429 nm）, 2.6 × 10^4（394 nm）のモル吸光係数を示すが、近赤外部に吸収を持つ Fe(II) 錯体の吸収帯とは重ならないので、これらのイオンの妨害を受けない。

表　鉄 (II) 試薬の比色定量条件の比較

試薬名	測定至適 pH	λ max (nm)	ε (× 10^4)
o-Phenanthroline	2.5 ～ 9.5	510	1.1
Bathophenanthroline	2 ～ 9	535	2.2
PDTS	3.5 ～ 4.5	562	2.9
TPTZ	3.4 ～ 5.8	593	2.1
Nitroso-ESAP	5.8 ～ 9.5	752	4.2
Nitroso-PSAP	5.6 ～ 10.1	756	4.5



pH の影響



Nitroso-PSAP 金属錯体の吸収スペクトル、試薬ブランク対照

最新の情報は web へ 同仁化学　N010 で検索

参考文献

1) K. Toei, S. Motomizu and T. Korenaga, "Nitrosophenol and Nitrosonaphthol Derivatives as Reagents for the Spectrophotometric Determination of Iron and Determination of Micro-amounts in Waters with 2-Nitroso-5-dimethylaminophenol", *Analyst*, 1975, *100*, 629.
2) 斉藤幹彦 , 堀口大吉 , 喜納兼勇 , " 新規水溶性ニトロソフェノール誘導体による微量鉄 (II) の吸光光度定量 ", 分析化学 , 1981, *30*, 635.
3) 酒井忠雄 , 大野典子 , "2- ニトロソ -5-(*N*- エチル -*N*- スルホプロピルアミノ) フェノールを用いたフローインジェクション法による微量鉄の定量 ", 分析化学 , 1984, *33*, 332.
4) 吉田烈 , 上野景平 , "2- ニトロソ -5-(*N*- プロピル -*N*- スルホプロピルアミノ) フェノールを用いるコバルトの吸光光度定量 ", 分析化学 , 1985, *34*, 77.
5) 高柳美行 , 森島泰雄 , 後藤鉦二 , 長谷川岩三 , 福田常男 , 八代有 , " フェロキシダーゼ活性を利用したヒト血清セルロプラスミンの測定 ", 日本臨床化学会年会記録 第 25 集 , 1985, *25*, 88.
6) 徳井健志 , 奥田潤 , " ヒト血清蛋白結合性 Fe^{2+}, Fe^{3+}(第 3 報）-Nitroso-PSAP を用いる Fe^{2+}, Fe^{3+} の分析法 -", 日本臨床化学会年会記録 第 26 集 , 1986, 158.
7) N. Ohno and T. Sakai, "Spectrophotometric Determination of Iron in Boiler and Well Waters by Flow Injection Analysis Using 2-Nitroso-5-(*N*-propyl-*N*-sulphopropylamino)phenol", *Analyst*, 1987, *112*, 1127.
8) I. Yoshida, F. Sagara and K. Ueno, "Studies of the Stabilities of Scandium, Yttrium, and Lanthanoid-ion Complexes of 2-Nitroso-5-(*N*-propyl-3-sulfopropylamino)phenol", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, *61*, 2639.
9) I. Yoshida, F. Sagara and K. Ueno, "Potentiometric Studies on the Binding Properties of Protons, Some Divalent and Tervalent Metal Ions with 2-Nitroso-5-(*N*-propyl-3-sulfopropylamino)phenol", *Anal. Sci.*, 1988, *4*, 69.
10) T. Makino, K. Nakamura and K. takahara, "A high-performance liquid immunoaffinity chromatography method for determining transferrin-bound iron in serum", *Clinica Chimica Acta*, 2011, *412*, 914.

NN

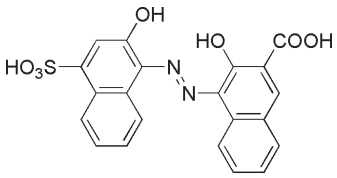
2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid
〔CAS No. 3737-95-9〕

同仁品コード：N013
1 g　￥4,400　342-02051

規格　(1) 性状：黒紫色粉末
(2) アルカリ溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.600 ～ 0.800 (555 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：0.20% 以下
(5) 鋭敏度：試験適合
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例　50 mg/10 ml（1 mol/l KOH）→ 100 ml(水)、
10 mg/100 ml（メチルアルコール）

構造式



$C_{21}H_{14}N_2O_7S$=438.41

性　質　NN は、ほとんどの金属イオンが水酸化物として沈殿する pH12 ～ 13 で、Ca と錯形成することより、キレート滴定おける Ca の専用指示薬として広く使用される。商品名である NN は、化学名の Naphthylazo-Naphthoic acid に由来するが、JIS 試薬（JIS K8776）では HSNN の略名で記されている。発見者の名をとって Patton & Reeder 色素と呼ばれることもある。

黒紫色の色素で、水やアルコールに僅かに溶ける。酸解離定数は、pK_{a2}=9.26, pK_{a3}=13.67（m=0.1, 24℃）である。その水溶液は pH7 付近では紫色、pH12 ～ 13 で青色を呈する。固体状態では安定であるが、水、アルコールに溶かした溶液状態ではかなり不安定で数分程度で分解、退色する。特に酸化性イオンが共存すると退色が著しい。従って、キレート滴定に使用する場合、溶解後直ちに滴定する必要がある。

実際には、JIS K8001 の指示薬の項にも記載されているように、本品を K_2SO_4 で粉砕希釈して使用する（希釈率 1：200 で、NN diluted with potassium sulfate の商品名で販売）。また、粉末よりも使用しやすい、特殊な有機混合溶媒に溶解して用いることもある（NN solution の商品名で販売）。

一方、NN を比色試薬として用いる場合、0.1%メチルアルコール溶液（50%含水）とするが、この溶液は冷暗所では約 1 週間は保存でき、比色溶液は、試料溶液 50 ml に対し 0.1% NN solution 0.3 ml を加えた場合、アスコルビン酸（ビタミン C）を 200 mg 添加しておけば 1.5 時間以上安定である。

その他の応用については日本薬局方、JIS、食品添加物公定書などに採用されている。

応用可能な金属
Ca（キレート滴定 Ca 専用指示薬、比色試薬）

妨害イオン
Al, Cu, Fe^{3+}, Ni などは KCN とトリエタノールアミンでマスクする。

比色条件
Ca(pH12, 470 nm), UO_2^{2+} (570 nm, ε =1.36 × 10^4)

応用例
中性の試料溶液 50 ml に緩衝液として 8 mol/l KOH（NaOH より KOH の方が鋭敏な終点を示す）2 ～ 4 ml（試料により加減する）を加え（約 pH12 ～ 13 とする）時々かきまぜながら 3 ～ 5 分間反応する。(Mg は水酸化物となって沈殿する)。次に必要なら妨害金属のマスキング剤として 5% KCN 溶液数滴を加え、次に NN 希釈粉末 0.01 ～ 0.05 g を添加しドータイト滴定液で滴定する。終点の変色は赤→青。
0.01 mol/l EDTA 滴定液 1 ml=0.4008 mg Ca

試料中に大量の Mg が共存する場合は、以下の方法により $Mg(OH)_2$ 沈殿生成による Ca の吸着の影響を避けることができ、正確な結果が得られる。試料を二分し、その一つについてまず上記の操作に従って滴定し、滴定液の大略の消費量を知る。次に残りの試料溶液に消費予想量より僅か少量の滴定液を加え、次に緩衝剤、マスキング剤、指示薬の順に試薬を加えたのち、再び滴定を続け終点に至る。第 2 の試料について得られた滴定値は正確な結果を与える。
なお、GEDTA は EDTA よりも Ca^{2+} イオンに対して選択的であるから、滴定試薬として GEDTA を用いれば、よりすぐれた結果を得る。
そのほか、NN を用いて、抗ヒスタミン剤（ジフェニルピラリン）を比色する方法もある。

妨害イオン
Zn, Ni, Co, Cu などは KCN を、Al, Fe などはトリエタノールアミンを添加するとその妨害を除去することができる。Sr, Ba は一緒に滴定されるから、あらかじめ除去しておく必要がある。

最新の情報は web へ　同仁化学　N013　で検索

参考文献

1) K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analitical Reagents 2nd Edition", CRC Press, 1992.
2) J. Patton and W. Reeder, "New Indicator for Titration of Calcium with (Ethylenedinitrilo) Tetraacetate", *Anal. Chem*., 1956, *28*, 1026.
3) A. Itoh and K. Ueno, "Evaluation of 2-Hydroxy-1-(2-Hydroxy-4-Sulpho-1-Naphthylazo)-3-Naphthoic Acid and Hydroxynaphthol Blue as Metallochromic Indicators in the EDTA Titration of Calcium", *Analyst*, 1970, *95*, 583.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

NN diluted with potassium sulfate

Composite preparation of 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid and potassium sulfate（Ratio 1:200）

同仁品コード：N012
25 g ￥2,400 343-02042
500 g ￥18,000 347-02045

規格 (1) 性状：紫色粉末
(2) 吸光度：0.150 以上 (550 nm)
(3) 鋭敏度：試験適合

溶解例 1 g/1,000 ml（水）

性 質 NN 希釈粉末ともいう。NN が水溶液、メタノール溶液として不安定なために、JIS 法に準じ K_2SO_4 で粉砕希釈 [希釈率 (1：200)] した紫色粉末である。遮光すれば長期（1 年以上）の保存に耐える。

最新の情報は web へ 同仁化学 N012 で検索

NN solution

2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid, solution

同仁品コード：N014
50 ml 3,400 349-02061

規格 (1) 性状：赤紫色～青紫色液体
(2) 吸光度：0.700 以上 (580 nm)
(3) 鋭敏度：試験適合

取扱注意 1. 危険物第四類アルコール類 危等 II , 危険物第四類第三石油類 危等 III , 2. 安衛法 , 輸出令別表 1 輸出許可品目 3. 火気厳禁 4. 冷暗所保存

危険・有害性シンボルマーク (GHS 表示)
炎 感嘆符 健康有害性

性 質 NN 溶液ともいう。NN を、有機混合溶媒で希釈した溶液製剤である。使用法は NN diluted with potassium sulfate とはほとんど変わらないが、添加後 1 ～ 2 分間十分に振りまぜた後、滴定に移る。有機溶媒に溶かし増感安定剤を加えてあるので、安定に使用できる。遮光密栓して、冷暗所に保存する。なお、長く保存した場合、瓶壁に固体の付着が認められることがあるが効力に変化はない。

応用例
滴定例：中性の試料溶液 50 ml に緩衝剤として 8 mol/l KOH（NaOH より KOH の方が鋭敏な終点を示す）2 ～ 4 ml（試料により加減する）を加え（約 pH13 となる）、時々かきまぜつつ 3 ～ 5 分間放置する（Mg は水酸化物となって沈殿する）。次に必要なら妨害金属のマスキング剤として 5% KCN 溶液数滴を加え、次にドータイト NN solution 2 ～ 4 滴を添加してよくかきまぜ、EDTA 滴定液で滴定する。終点の変色は赤→青。
0.01 mol/l EDTA 滴定液 1 ml=0.4008 mg Ca

試料中に大量の Mg が共存する場合は以下の方法によって $Mg(OH)_2$ 沈殿生成による Ca の吸着の影響を避けることができ正確な結果が得られる。試料を二分し、その一つについてまず上記の操作に従って滴定し、滴定液の大略の消費量を知る。次に残りの試料溶液に消費予想量より僅かに少量の滴定液を加え、次に緩衝液、マスキング剤、指示薬の順に試薬を加えたのち、再び滴定を続け終点に至る。第 2 の試料について得た滴定値は正確な結果を与える。

妨害イオン
Zn, Ni, Co, Cu 等は KCN を、Al, Fe 等はトリエタノールアミンを添加するとその妨害を除去することができる。Sr, Ba は一緒に滴定されるから、あらかじめ除去しておく必要がある。

注 意
NN 溶液を添加したのち更に 2 ～ 3 分かきまぜること。NN 粉末の場合、添加後すぐ滴定してよいが、溶液の場合は、しばらくかきまぜることが望ましい。

最新の情報は web へ 同仁化学 N014 で検索

PAN

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol
〔CAS No. 85-85-8〕

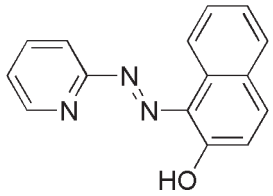
同仁品コード：P002

1 g	￥7,400	344-02131
10 g	￥48,000	348-02134

規格
(1) 性状：黄橙色～赤橙色粉末または結晶性粉末
(2) メチルアルコール溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.600 以上 (470 nm 付近)
(4) 融点：138 ～ 145℃
(5) 強熱残分 (硫酸塩)：1.0% 以下
(6) 鋭敏度：試験適合
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例 25 mg/100 ml（メチルアルコール）

構造式



$C_{15}H_{11}N_3O$=249.27

性　質　PAN は多くの金属と有色錯体を形成し、有機溶媒に抽出されることより、金属の抽出比色試薬として用いられる。また、変色を利用してキレートの指示薬としても用いられる。

PAN は橙赤色結晶性粉末で、140℃付近に融点をもつ。水にはほとんど溶けない。強酸性でわずかに溶け、アルカリ性にすれば水に溶解する。酸解離定数は pK_{a1}=2.9, pK_{a2}=11.6（μ=0.1 $NaClO_4$, 室温）である。水溶液は pH12 程度までは黄色、それ以上の強アルカリ性では赤色となる。

PAN は極めて安定で、有機溶媒にとかしても長期間保存できる。クロロホルム - 水、四塩化炭素 - 水系の分配係数はそれぞれ、$\log K_D(CHCl_3/H_2O)$=5.4, $\log K_D(CCl_4/H_2O)$=4.0 である。PAN の精製はメタノールからの再結晶法と昇華法が知られている。純度の確認はシリカゲル TLC で行う。石油エーテル（10）：エーテル（10）：エタノール（1）の混合溶媒で展開すれば、Rf=0.68 にスポットを与える。各種金属との安定度定数、および比色定量条件を各々、表 1 及び表 2 に示す。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：
Bi, Cd, Ce, Cu, Ga, In, Tl, UO_2^{2+}, Zn
抽出比色試薬として：
Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, Ir, Mn, Nb, Ni,Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Ti, Tl, UO_2^{2+},VO^{2+}, Zn, Zr, 希土類

表 1　金属 -PAN キレート生成定数 (25℃)

金属	A	B	条件	金属	A	B	条件
Co(II)	＞ 12		50% ジオキサン	Al	12.9		50% エタノール
Cu(II)	15.6	8.4	〃	Ga	15.1		〃
Mn(II)	8.5	7.9	〃	In	13.1		〃
Ni	12.7	12.6	〃	Eu	12.4	11.4	m = 0.05 ClO_4^-
Zn	11.2	10.2	〃		(C = 10.4,	D = 9.5)	

PAN: HL　A: $\log K_{ML}$　B: $\log K_{ML2}$　C: $\log K_{ML3}$　D: $\log K_{ML4}$

表 2　PAN を用いる主な金属の比色定量条件

金属	条件	波長 (nm)	ε (× 10^4)	抽出溶媒	定量範囲 (ppm)
Cd	pH8.7 ～ 10	555	4.9	クロロホルム	～ 2.5
Hf	pH4, 40% メタノール	545	3.9	水	0.2 ～ 3.6
Mn(II)	pH8.8 ～ 9.6, NH_3, KCN	562	4.8	クロロホルム	0.2 ～ 1.2
Ni	pH4 ～ 10, NH_3, KCN	570	5	ベンゼン	～ 1.5
Os(VIII)	pH3.5 ～ 5.2	550	2.8	クロロホルム	～ 9.2
Zn	pH8.0 ～ 9.5, Triton X-100	555	5.6	水	0.2 ～　2
希土類	pH8 ～ 9.5	530	6 ～ 7	クロロホルム	～　2

最新の情報は web へ　同仁化学　P002　で検索

参考文献

1) S. Shibata, "Solvent Extraction Behavior of Some Metal-1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol Chelates", *Anal. Chim. Acta*, 1960, *23*, 367.
2) 柴田正三 , "1-(2- ピリジルアゾ)-2- ナフトール (PAN) とその類縁体 ", *Jpn. Anal.*, 1972, *21*, 551.
3) 柴田正三 , 古川正道 , " モル吸光係数・10^5 台の金属錯体を生成する呈色試薬の開発 ", *Jpn. Anal.*, 1974, *23*, 1412.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

PAR

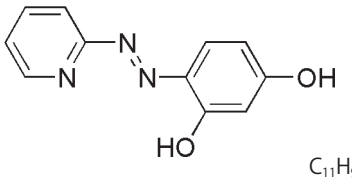
4-(2-Pyridylazo)resorcinol
〔CAS No. 1141-59-9〕

同仁品コード：P003
1 g ￥7,400 347-02143
5 g ￥32,600 345-02144

規格 (1) 性状：黄橙色～橙赤色粉末
(2) アルカリ溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.450 以上 (385 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：1.5% 以下
(5) 鋭敏度：試験適合
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例 25 mg/2 ml（1 mol/l-NaOH）→ 100 ml(水)

構造式



$C_{11}H_9N_3O_2$=215.21

性　質　PAR は主に金属の抽出比色試薬として用いられるが、キレート滴定用指示薬としても使用される。

水にわずかに溶ける（5 mg PAR/100 ml H_2O, 10 ℃）。アルコールにも僅かに溶ける。酸性またはアルカリ性とすれば水に溶ける。酸解離定数は $pK_{a1}(NH^+)$=3.1, pK_{a2}(*p*-OH)=5.6, pK_{a3}(*o*-OH)=11.9（μ=0.2）である。水溶液は pH ＜ 5.5 で黄色、pH6 ～ 12.5 で橙色、pH ＞ 13 で赤色となる。

多くの金属イオンと有色のキレートを生成し、ゼフィラミンなどを添加すると、三元錯体としてクロロホルム等の有機溶媒に抽出できるので、抽出比色試薬として広く利用されている。選択性を持たせるためにマスキング剤として、EDTA, CyDTA などが利用される。キレート滴定の金属指示薬としては赤紫色から黄色の鋭敏な変化を示し、PAN よりも優れている。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：Al, Bi, Cd, Cu, Ga, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Zn
沈殿滴定指示薬として：MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}
比色試薬として：Al, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ga, In, Nb, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Ti, Tl, U, V, Zn

表　PAR を用いる三元錯体抽出比色定量条件

金属	条件	組成	波長 (nm)	ε (× 10^4)	溶媒
Bi	pH3.0 ～ 6.0, ClO_4^-, アンチピリン	$M(HL)_2X_2ClO_4$	520	2.9	クロロホルム - iso- ブチルアルコール
Co(II)	pH4 ～ 10, TPAC	ML_2X	518	6	クロロホルム
Ga	pH2.4 ～ 7.4, ゼフィラミン	ML_2X	513	10.7	〃
Ni	pH8 ～ 9.5, ゼフィラミン	ML_2X_2	500	8.1	〃
V(V)	pH4.6 ～ 5.1, クリスタルバイオレット	MLX	585	11	ベンゼン - MIBK (3:2) + 15% エタノール
Zn	pH6 ～ 7, ジフェニルグアニジン	ML_2X_3	515	6.7	クロロホルム

PAR = H_2L, X = ゼフィラミンなど

最新の情報は web へ 同仁化学　P003 で検索

参考文献

1) 岩本振武 , " 鉄 (III), アルミニウムのキレート滴定における補助キレート化剤および緩衝剤としての酒石酸水素カリウム ", *Jpn. Anal.*, 1961, *10*, 190.
2) 岩本振武 , "4-(2- ピリジルアゾ)- レゾルシン (PAR) による銅の光度滴定 ", *Jpn. Anal.*, 1961, *10*, 189.
3) 萩原一芳 , 村木勇夫 , " ピリジルアゾレゾルシン (PAR) によるインジウムの吸光光度定量 ", *Jpn. Anal.*, 1961, *10*, 1022.
4) W. J. Geary, G. Nickless and F. H. Pollard, "The Metal Complexes of Some and Azomethine Dyestuffs Part I. Spectra in Water, *and in Dioxan*/Water in the Wavelength Range 320-600 m μ ", *Anal. Chim. Acta*, 1962, *26*, 575.
5) R. M. Dagnall, T. S. West and P. Young, "Determination of Lead with 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol-I Spectrophotometry and Solvent Extraction", *Talanta*, 1965, *12*, 583.
6) G. Pilloni and G. Plazzogna, "Spectrophotometric Determination of Diethyllead and Diethyltin Ions with 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol", *Anal. Chim. Acta*, 1966, *35*, 325.
7) Anderson and Nickless, "4-(2-Pyridylazo)-resorcinol(PAR)", *Analyst*, 1967, *92*, 217.
8) L. Sommer and H. Novotna, "Complexation of Aluminium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanides with 4-(2-Pyridylazo)Resorcinol (PAR)", *Talanta*, 1967, *14*, 457.
9) R. Sawyer, "Determination of Dialkyltin Stabilisers in Aqueous Extracts from PVC and Other Plastics", *Analyst*, 1967, *92*, 569.
10) 上田一正 , 山本善一 , 上田俊三 , "4-(2- ピリジルアゾ)- レゾルシンによるマンガンの吸光光度定量 ", 日本化学雑誌 , 1969, *90*, 903.
11) 北野貢 , 上田穣一 , "4-(2- ピリジルアゾ) レゾルシンによる亜鉛の吸光光度定量 ", 日本化学雑誌 , 1970, *91*, 983.
12) 和田弘子 , "PAN およびその類縁体の金属指示薬としての応用 ", *Jpn. Anal.*, 1972, *21*, 543.
13) Z. Kleckova, M. Langova and J. Havel, "Spectrophotometric Study of Complex Equilibria and Determination of Lead(II) with 4-(2-Pyridylazo)resorcinol", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1978, *43*, 3163.
14) A. Rios, M. D. Luque de Castro and M. Valcarcel, "New Configuration for Construction of pH Grandients in Flow Injection Analysis", *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 663.
15) 白土房男 , 岡島義昭 , 黒石忠文 , 高田芳矩 , " フローインジェクション分析法によるニッケル - 鉄合金薄膜中のニッケルの定量 ", 分析化学 , 1987, *36*, 233.

PC

3,3'-Bis[*N*,*N*-bis(carboxymethyl)aminomethyl]-*o*-cresolphthalein
〔CAS No. 2411-89-4〕

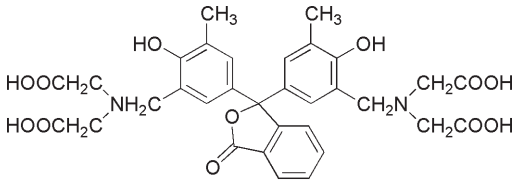
同仁品コード：P004

1 g	￥3,800	348-02173
5 g	￥12,800	346-02174

規格
(1) 性状：白色～微黄桃色粉末
(2) メチルアルコール溶状：試験適合
(3) 吸光度 (バリウム錯体)：0.800 以上
(578 nm 付近)
(4) 吸光度 (ブランク)：0.090 以下
(575 nm 付近)
(5) 強熱残分 (硫酸塩)：1.0% 以下
(6) 鋭敏度：試験適合
(7) 遊離 *o*- クレゾールフタレイン：試験適合
(8) IR スペクトル：試験適合

溶解例
100 mg/100 ml（熱メチルアルコール），
100 mg/3 ml(0.1 mol/l-NaOH) → 100 ml（水）

構造式



$C_{32}H_{32}N_2O_{12}$=636.60

性　質　PC はアルカリ土類金属のキレート滴定用の指示薬や比色試薬として用いられる。指示薬として使用される BT や NN と比較して Ca、Mg に対しては明瞭な変化を示す。Phthalein Complexone とも呼ばれ、製品名の由来となっている。

水にはわずかにしか溶けないが、希アンモニア水、酢酸ナトリウム溶液およびアルコールなど有機溶媒にはよく溶ける。酸解離定数は pK_a：2.2, 2.9, 7.0, 7.8, 11.4, 12.0 で、pH11 では、うすいピンクであるが、アルカリ土類金属の存在で深紅色となるので、これら金属の指示薬として使用できる。また、錯体の安定度定数 log β は Ba 9.2, Ca 12.8, Mg 14.1, Zn 24.9（μ = 0.1, 20℃）である。更に、50％メタノール中では、ほとんど無色の終点が得られる。多くの重金属は発色しない。臨床検査部門で Ca の安定な比色試薬（オートアナライザー用）として大量に使用されている。この分野では OCPC とも略されるが PC と同一品である。

Ba に対しても鋭敏であることより、硫酸イオンの間接滴定用指示薬としても用いられる

応用可能なイオン
キレート滴定指示薬として：Ca, Ba, Mg, Sr, CN^- および SO_4^{2-}
比色試楽として：Ca, Ba, Hg^{2+}, La, Mg, Sr

比色条件
Ba（pH11.3, 575 nm, ～ 5 ppm），Ca（pH10.5, 575 nm, ε =6.5 × 10^4, ～ 1 ppm），Hg（pH 10, 585 nm, ε =5.3 × 10^4, 0,1 ～ 4 ppm），La（セチルピリジニウム臭化物、617 nm, ～ 2 ppm），Mg（pH10, 570 nm, 5 ～ 30 ppm），Sr（pH11.2, 575 nm, ε =3.2 × 10^4, ～ 3 ppm).

指示薬溶液調製法
PC 100 mg（必要であればナフトールグリーン 10 mg を添加）を無水メチルアルコール 100 ml に溶かして指示薬溶液とする。滴定終点の変色は赤→ほとんど無色となる。しかし、最近の PC は純度が高いのでナフトールグリーンを添加しなくてもよい結果を得る。溶液は少なくとも 6 ケ月は保存できる。

滴定例（Ba, Sr）
試料溶液は Ba, Sr として数～ 10 数 mg を含むようにとり、酸性溶液は NaOH で中和し、試料 100 mg につき濃いアンモニア水 5 ～ 10 ml（pH11）、指示薬溶液、試料と同容積のエチルアルコールまたはメチルアルコールを加え、0.01 mol/l -2NA 滴定液で速やかに滴定する（終点において紅色が急激に脱色してほとんど無色となる）。

0.01 mol/l EDTA 滴定液
1 ml=1.3733 mg Ba ; 0.8762 mg Sr

もし更に正確な結果を必要とする場合は次の方法による。試料溶液は前記のように pH を調整し、指示薬溶液を加えたのち EDTA 滴定液を少過剰添加する。次に約同容積のメタノールを加え、0.01 mol/l $BaCl_2$ 溶液で逆滴定し、赤味のついた点を終点とする。PC の変色は pH11 付近でのみ鋭敏に変色し、pH11.5 では終点を超えても赤味が残り、pH10.5 では、はじめの赤味が弱い。従って pH の調整は正確におこなう必要がある。

最新の情報は web へ　同仁化学　P004　で検索

参考文献

1) G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann and G. Schwarzenbach, "Metallindikatoren VII. Ein Auf Erdalkaliionen Ansprechendes Phtalein und Seine Analytische Verwendung", *Helv. Chim. Acta*, 1954, *38*, 113.
2) J. Bosholm, "Spektrofotometrische Bestimmung von Calciumspuren Nachihrer Abstrennung aus Konzentrierten Lithiumchlorid-losungen Mittels Kationenaustausch", *Anal. Chim. Acta*, 1966, *34*, 71.
3) 金田高之 , 高野敏 , " 水のカルシウム硬度及び総硬度の簡易測定法 ", 分析化学 , 1987, *36*, 103.
4) 野村敏明 , 竹内きよ子 , 小松寿実雄 , " フタレインコンプレキソン水銀 (II) 塩を指示薬とし Hg-EDTA を用いるシアンイオンの容量分析 ", 日本化学雑誌 , 1968, *89*, 291.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

PDTS

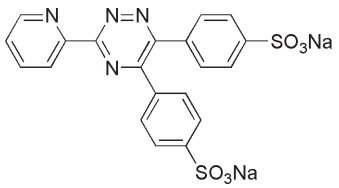
3-(2-Pyridyl)-5,6-bis(4-sulfophenyl)-1,2,4-triazine, disodium salt
〔CAS No. 28048-33-1〕

同仁品コード：P006
1 g　￥16,400　342-03313

規格
(1) 性状：淡黄色～淡黄緑色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.400 以上 (283 nm 付近)
(4) 吸光度 (鉄錯体)：0.300 以上 (562 nm 付近)
(5) 吸光度 (ブランク)：0.040 以下 (570 nm)
(6) 強熱残分 (硫酸塩)：35.0% 以下
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例
257 mg/50 ml（水），
100 mg/5 ml（酢酸緩衝液 (pH4.5)）

構造式



$C_{20}H_{12}N_4Na_2O_6S_2$=514.44

性　質　PDTS は鉄 (II) の比色試薬として主に用いられる。別名 Ferrozine とも呼ばれる。PDTS は PDT をスルホン酸化して水溶性としたもので、金属イオンに対する反応は PDT と似ている。

幾分子かの結晶水を含み 350℃以上で分解する。pH3 ～ 10 で Fe^{2+}と鋭敏に反応して赤紫色キレートを形成する。比色定量にはキレートのモル吸光係数が最大となる pH3.5 ～ 4.5 で使用される（安定度定数 log β'_3 = 15.6）。また、Fe^{2+}のみに選択的でないため、共存するイオンの影響により測定誤差を生じる。Co, Cu が Fe と同量程度の共存では 3%以下であるが、Co は 8 倍あると 5%、Cu は 5 倍あると 15% の誤差となる。CN^-は負の誤差を与える。シュウ酸、亜硝酸も妨害するが、CN^-、亜硝酸は酸性溶液で煮沸処理をすれば妨害が除かれる。

応用可能な金属
比色試薬として：Co^{2+}, Cu^+, Fe^{2+}, Os^{8+}, Ru^{3+}

応用例
(1) 果汁中のビタミン C（アスコルビン酸）の定量
Fe^{3+}は、PDTS のみならず一般に *o*- フェナントロリン類似体とは、発色しないかあるいは発色が薄い。しかしながら、適当な還元剤で Fe^{2+}に還元すると極めて鋭敏に赤色に着色する。しかも、多くの還元剤中アスコルビン酸は極めて迅速に Fe^{3+}を Fe^{2+}に定量的に還元することが知られているので、この性質を利用して間接的にアスコルビン酸を定量することができる。Fe^{2+}-PDTS 赤色キレートは pH3 ～ 10 の広い範囲で安定であるが、果汁中のアスコルビン酸の定量には pH3（酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液）が適している。この方法によって、オレンジ、グレープフルーツ、ツルコケモモなどの中のアスコルビン酸を定量している。
(2) 血清及びヘモグロビン鉄への応用
血清鉄、およびヘモグロビン鉄への応用があり、後者の場合妨害となる Cu^+は Neocuproine を共存させることで除去できる。
(3) その他
植物の葉、酒、水道水、高純度水中の Fe の定量や大豆、トマトの根におけるリン酸と Fe-PDTS の競合反応、Fe-PDTS と CN との反応などで応用が報告されている。

表　PDTS を用いる主な金属の比色定量条件

金属	条件 (pH)	波長 (nm)	ε (× 10^4)	定量範囲 (ppm)
Co(II)	5.5 ～ 7.0	500	0.5	0 ～ 6
Cu(I)	6.5 ～ 8.8	470	0.4	0.5 ～ 20
Fe(II)	3.5 ～ 4.5	562	2.9	0 ～ 4
Os(VIII)	2.0 ～ 3.4	510	1.4	0 ～ 6
Ru(III)	2.0 ～ 3.0	480	3.2	0 ～ 2.8

最新の情報は web へ　同仁化学　P006　で検索

参考文献

1) C. R. Gibbs, "Chracterization and Application of Ferrozine Iron Reagent as a Ferrous Iron Indicator", *Anal. Chem.*, 1976, *48*, 1197.
2) J. C. Thompsen and H. A. Mottola, "Kinetics of the Complexation of Iron(II) with Ferrozine", *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 755.
3) B. Jaselskis and J. Nelapaty, *S. J.*, "Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Ascorbic Acid in Citrus Fruits", *Anal. Chem.*, 1972, *44*(2), 379.

技術的な内容に関するお問い合わせ先：カスタマーサポート　Free Fax:0120-021557 Free Dial:0120-489548
在庫や価格 (記載容量以外もしくは特注品) に関するお問い合わせ先：マーケティング部　Tel:096-286-1515 Fax:096-286-1525

o-Phenanthroline

1,10-Phenanthroline, monohydrate
〔CAS No. 5144-89-8〕

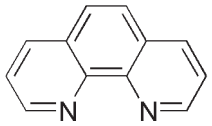
同仁品コード：P007

5 g	￥3,600	346-02191
25 g	￥13,200	344-02192

規格
(1) 性状：白色結晶性粉末
(2) 純度 (滴定)：99.0 ～ 101.0%
(3) 水溶状：試験適合
(4) エチルアルコール溶状：試験適合
(5) 強熱残分 (硫酸塩)：0.10% 以下
(6) 鋭敏度：試験適合
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例
400 mg/50 ml（酢酸）, 300 mg/20 ml（水）, 1 g/20 ml（エチルアルコール）

構造式



$\cdot H_2O$

$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$=198.22

性　質　*o*- フェナントロリンは早くから知られている鉄 (II) の比色試薬である。感度面ではバソフェナントロリン、TPTS、Nitroso-PSAP よりも低い。*o*- フェナントロリン - 鉄錯体は陰イオン対として有機溶媒に抽出されることより、陰イオンの間接的定量に用いられる。また、近年は有機合成法の触媒として知られるルテニウム錯体の配位子にも用いられる。

1 水塩は融点 98 ～ 100℃、無水物は融点 117℃である。水（3.3 g/l, 室温）、およびベンゼン（14 g/l, 室温）にはわずかしか溶けないが、アルコール（540 g/l）、アセトン、希鉱酸にはよく溶ける。酸解離定数は pK_{a1}=0.70, pK_{a2}=4.98 (μ=0.1, 25℃) である。Fe^{2+}と 1:3 の組成の赤色キレート（安定度定数 log β_3=21.1（μ=0.1, 20℃）, λ_{max}=510 nm, ε =1.11 × 10^4）を作るが、このキレートは有機溶媒では抽出されにくい。1.0 mol/l H_2SO_4 水溶液中 $FeL_3^{2+} \Leftrightarrow FeL_3^{3+}$（L：フェナントロリン）の標準酸化還元電位は 1.06 V で、赤⇔淡青色（ほとんど無色）の変色をする。また、Cu, Ni, Co などとは有色の、Cd, Zn などとは無色のキレートを作るので、それらの金属の比色試薬あるいはキレート滴定におけるマスキング剤として利用できる。また、FeL_3^{2+}は種々の陰イオンの沈殿検出 [例えば Ksp (ClO_4^-)=8 × 10^{-4} mol/l] に用いられるほか、抽出定量法が開発された。

応用可能な対象物
マスキング剤として：Cd, Zn
比色試薬として：Ag, Fe
酸化還元指示薬として：Ce
陰イオン抽出比色試薬として：ハロゲン，ClO_4^-, $PtCl_6^{2-}$, ReO_4^-, $HCrO_4^-$, SCN^-, $AuCl_4^-$, $Ag(CN)_2^-$, $Sn(C_2O_4)_3^{2-}$, リンモリブデン酸
各種有機酸イオン：トリクロル酢酸，デヒドロ酢酸，サイクラミン酸，サッカリン，サリチル酸，アルキルベンゼンスルホン酸，マレイン酸，ペンタクロルフェノール，カリボール，クロラニル酸

比色条件
多くの JIS が , 本品による Fe^{2+}の比色を採用している。Fe^{2+}（510 nm, ε =1.11 × 10^4, 0.8 ppm）, Cu^+（435 nm, ε =7.0 × 10^3）, Ru^{2+}（448 nm, ε =1.85 × 10^4).

応用例
(1)Fe 比色試薬として
JIS 法として広く利用されているからその詳細は省略するが、Fe(III) → Fe(II) の還元、pH4 ～ 5 で 510 ～ 515 nm で比色する基本操作には変りがない。各種金属の中の Fe の定量に関しては、Vydra の総説が詳しい。

(2) 酸化還元試薬として
Fe-*o*- フェナントロリンの酸化還元電位は＋ 1.06 V であり、その誘導体のそれも大体この近くにあり、3,8- ジブロモ誘導体が＋ 1.28 V と最も高い。 Brandt および Smith の単行本を参照。

(3) 抽出試薬として
Fe(II) キレートは水溶性であるが、結合する陰イオン次第では有機溶媒に抽出できる。山本らは、Fe(II) キレートによる陰イオンの抽出定量法を次々と開拓し、多くの微量の陰イオン I^-, ClO_4^-, $PtCl_6^{2-}$, $AuCl_4^{2-}$などの無機イオンや , ペンタクロロフェノール , サイクラミン酸 , サリチル酸などの定量を可能にした。

(4) 蛍光比色試薬として
Ru は強い蛍光を発するので 1 μg/ml 程度の Ru を Os 共存のまま定量できる。また、Eu は他の希土類の共存下 0.001 μg/ml でも検出でき、1 μg/ml 程度なら定量も可能である。また、TTA との混合キレートを利用すれば Sm を、Rose Bengal 混合キレートとすれば 0.001 μg/ml の Cu も蛍光定量できる。

(5) キレート滴定におけるマスキング剤として
Cd, Zn とよく反応するがそのキレートは無色であり、pH5 では Cd, Zn の EDTA キレートより安定度定数が大きい。一方、Pb はキレートを作らないので、低融点合金（Bi, Cd, Sn, Cd）の場合、硝酸に溶解、煮沸して Sn を沈殿分離後、Cd を *o*- フェナントロリンでマスキングすれば、滴定にかかるのは Bi, Pb のみとなるが、Bi は pH1 ～ 2 で XO を用いて滴定でき、この pH では Pb は滴定にかからない。理論的な考察については、Pribil の報告を参照。

(6) その他
Ag の比色試薬はあまりすぐれたものがないが、*o*- フェナントロリンと PR あるいは BPR の組合せの混合キレートを用いると 0.1 μg/ml 程度の Ag も 比色定量でき、更にこの方法を利用して 0.3 ～ 3 μg/ml の CN^-が、同様に微量の S^{2-}（0 ～ 1.8 μg/ml）も定量できる。Fe(II)-*o*- フェナントロリン -CN の型で、非水溶媒滴定指示薬としてもすぐれている。

最新の情報は web へ　同仁化学　P007　で検索

参考文献

1) 山本勇麓 , 熊丸尚宏 , 林康久 , 大谷譲 , " ネオクプロイン－銅 (I) とのイオン対抽出による硝酸イオンの間接原子吸光分析法 ", *Jpn. Anal.*, 1969, *18*, 359.
2) 山本勇麓 , " フェロインおよびその誘導体による陰イオンの溶媒抽出を用いる分析法 ", 分析化学 , 1972, *21*, 418.
3) 小熊幸一 , 加藤康彦 , 黒田六郎 , " フローインジェクション －吸光光度法によるケイ酸塩中のカルシウムの定量 ", 分析化学 , 1985, *34*, T98.
4) 石井幹太 , 山田正昭 , 鈴木繁喬 , "1,10- フェナントロリンのミセル増感化学発光を利用するサブピコグラム量銅 (II) のフローインジェクション法による定量 ", 分析化学 , 1986, *35*, 373.
5) 石井幹太 , 山田正昭 , 鈴木繁喬 , "1,10- フェナントロリンのミセル増感化学発光を利用するサブピコグラム量銅 (II) のフローインジェクション法による定量－ウサギ水晶体への応用－ ", 分析化学 , 1986, *35*, 379.
6) 内田哲男 , 光松正人 , 小島功 , 飯田忠三 , " ケイ酸塩中の鉄 (II, III) の迅速吸光光度定量 ", 分析化学 , 1986, *35*, 42.
7) 塚越一彦 , 紀本英志 , 原正 , " 化学発光反応を用いる微量タンパク質のフローインジェクション分析法の改良 ", 分析化学 , 1989, *38*, T100.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

PR

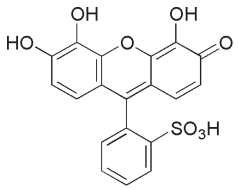
Pyrogallol sulfonphthalein
〔CAS No. 32638-88-3〕

同仁品コード：P012
1 g　￥8,600　345-02281

規格
(1) 性状：暗赤褐色～黒紫色粉末
(2) メチルアルコール溶状：試験適合
(3) 吸光度：0.330 以上 (505 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：1.0% 以下
(5) 鋭敏度：試験適合
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例
50 mg/100 ml（熱メチルアルコール）

構造式



$C_{19}H_{12}O_8S$=400.36

性　質　PR はスルホフタレイン系の色素で、金属指示薬や比色試薬として使用される。銀とフェナントロリンの共存下、ハロゲンの沈澱滴定指示薬にも用いられる。Pyrogallol Red とも呼ばれる。

PR は有機溶媒には溶けず、水およびアルコールにもほとんど溶けない。酸解離定数は pK_{a1}=2.56，pK_{a2}=6.28，pK_{a3}=9.75，pK_{a4}=11.94 で，弱酸性溶液で橙黄（λ_{max}=450 nm)、中性で赤色（λ_{max}=540 nm)、アルカリ性で紫色（λ_{max}=580 nm）になる。酸性で Bi, Pb と反応して赤色、中性ないしアルカリ性で、Co, Ni, 希土類と反応して青紫系統のキレートを作ることより、比色試薬としての応用も広い。

応用可能なイオン
キレート滴定指示薬として：Bi, Co, Ni, Pb, 希土類
沈殿滴定指示薬として：Br^-，Cl^-，I^-，SCN^-
比色試薬として：Ag, Al, Cu, Fe, Ge, In, Mo, Sb, Ti, 希土類

応用例
(1) 金属指示薬としての応用は表 1 の通りである。金属指示薬として使用する場合、0.05%希アルコール (50%) 溶液とし、その 2 ～ 3 滴を使用する。
(2) 比色試薬としての応用は表 2 の通りである。
(3) Ag に対しては、*o*-Phenanthroline の共存下極めて鋭敏に反応する。また、各種金属指示薬（XO, MTB など）との比較の研究もある。

表 1　金属指示薬として

金属	pH	緩衝液	終点の変色
Bi^{3+}	2 ～ 3	HNO_3	赤→赤橙
Co^{3+}	10	NH_3-NH_4Cl	青紫→赤
Ni^{2+}	10	NH_3-NH_4Cl	青紫→赤
Pb^{2+}	弱酸性	CH_3CO_2Na	紫→赤

表 2　比色試薬として

金属	pH	波長 (nm)	ε (× 10^3)	測定範囲 (mg/ml)
Al	4.8 ～ 5.2	—	—	～ 0.5
Cu	6	582	9.5	0.256 ～ 2.3
Ge	5	500	—	0.28 ～ 2
Ga(III)	4.5	530	10	0.28 ～ 4.76
Ti	2.7	610	—	—

最新の情報は web へ　同仁化学　P012　で検索

参考文献

1) J. Medina-Escriche, A. Sevillano-Cabeza and M. A. Martin Penella, "Spectrophotometric Study of the Cerium(IV) - Pyrogallol Red System", *Analyst*, 1985, *110*, 807.

Sodium bicinchoninate

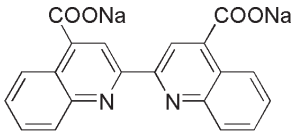
4,4'-Dicarboxy-2,2'-biquinoline, disodium salt
〔CAS No. 979-88-4〕

同仁品コード：B037
5 g　￥23,400　343-05521

規格
(1) 性状：白色～黄色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) モル吸光係数：15,500 以上 (332 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：30.0 ～ 40.0%
(5) 蛋白定量ブランク：試験適合
(6) NMR スペクトル：試験適合

溶解例　1 g/100 ml（水）

構造式



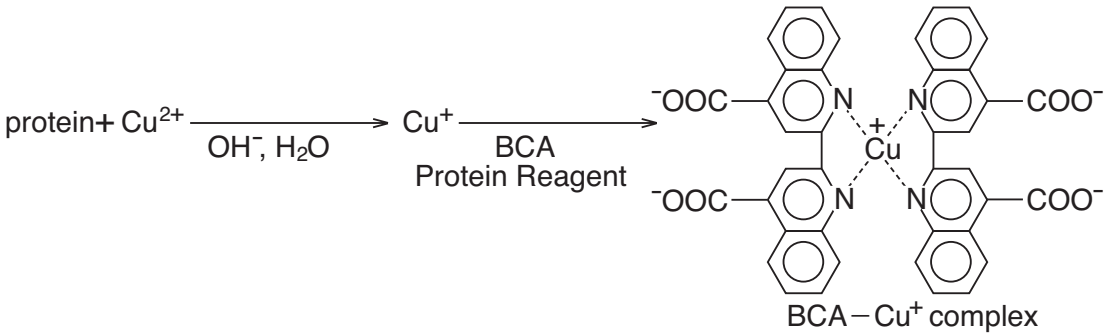
$C_{20}H_{10}N_2Na_2O_4$=388.28

性　質　ビシンコニン酸ナトリウムは銅 (I) の選択的比色試薬であるが、タンパク質が銅 (II) を銅 (I) に還元するのを利用して、タンパク質の間接定量試薬として主に使用される。
　ビシンコニン酸ナトリウムの融点は 300℃以上である。Cu^+と錯体を作り、モル吸光係数 ε =7.9 × 10^3（562 nm）を示し、ネオクプロインのそれに匹敵する。Cu^{2+}は、アルカリ性溶液中で、蛋白質の量に応じて Cu^+に還元される。ビシンコニン酸は還元された Cu^+と選択的にキレートを形成し発色するので、蛋白質の定量が行える。定量範囲は 1 ～ 2,000 µg/ml である。Lowry 法と比較して中性界面活性剤、緩衝剤の妨害を受けにくいなどの利点がある。還元糖の定量にも応用されている。

応用可能な物質
Cu^+、糖、蛋白質

標準測定法（1）（蛋白量 100 ～ 1,200 µg/ml）
[試薬]
溶　液 A：Sodium Bicinchoninate(BCA) 1 g, Na_2CO_3・H_2O 2 g, $Na_2C_4H_4O_6$・$2H_2O$（酒石酸ナトリウム）0.16 g, NaOH 0.4 g, $NaHCO_3$ 0.95 g を脱イオン水 95.5 ml に溶解し、$NaHCO_3$ を用いて pH11.25 に調整する。
溶液 B：$CuSO_4$・$5H_2O$ 0.4 g を脱イオン水 9.6 ml に溶解する。
溶液 C：溶液 A 50 ml と溶液 B 1 ml を混合する。（用時調製）
[操作]
試料あるいは標準の 100 µl と溶液 C 2 ml を試験管にとり、混合して 37℃で 30 分間インキュベートし、562 nm の吸光度（試薬ブランク対照）を測定。検量線を作成して、試料中の濃度を決定する。

標準測定法（2）（蛋白量 0.5 ～ 10 µg/ml）
[試薬]
溶　液 A：Na_2CO_3・H_2O 8 g, NaOH 1.6 g, $Na_2C_4H_4O_6$・$2H_2O$（酒石酸ナトリウム）1.6 g を脱イオン水 89 ml に溶解し、$NaHCO_3$ を用いて pH11.25 に調整する。
溶液 B：Sodium bicinchoninate 4 g を脱イオン水 96 ml に溶解する。
溶液 C：$CuSO_4$・$5H_2O$ 0.08 g を脱イオン水 2 ml に溶解し、これに溶液 B 50 ml を加え混合する（用時調製）。
溶液 D:溶液 A 50 ml と溶液 C 50 ml を混合する（用時調製）。
[操作]
試料あるいは標準の 1 ml と溶液 D 1 ml を試験管に入れ、60℃で 60 分間インキュベートし、室温にもどした後、562 nm の吸光度（試薬ブランク対照）を測定、検量線を作成して、試料中の濃度を決定する。



最新の情報は web へ　同仁化学　B037　で検索

参考文献

1) K. Ueno and K. Kina, "Colloid Titration - A Rapid Method for the Determination of Charged Colloid", *J. Chem. Education*, 1985, *62*, 627.
2) P. K. Smithm, R. I. Krohn, G. T. Hermanson, A. K. Mallia, F. H. Gartner, M. D. Provenzano, E. K. Fujimoto, N. M. Goeke, B. J. Olson and D. C. Klenk, "Measurement of Protein Using Bicinchoninic Acid", *Anal. Biochem*., 1985, *150*, 76.
3) M. G. Redinbaugh and R. B. Turley, "Adaptation of the Bicinchoninic Acid Protein Assay for Use with Microtiter Plates and Sucrose Gradient Fractions", *Anal. Biochem*., 1986, *153*, 267.
4) 中村洋 , " 生体高分子 ータンパク質・ペプチドー ", ぶんせき , 1990, 878.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

SATP

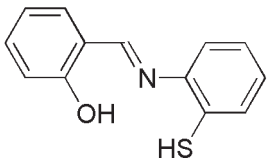
Salicylideneamino-2-thiophenol
〔CAS No. 3449-05-6〕

同仁品コード：S003
1 g ￥9,600 344-02393
5 g ￥36,600 342-02394

規格 (1) 性状：白色結晶性粉末
(2) エチルアルコール溶状：試験適合
(3) 吸光度 (錫錯体)：0.530 以上 (415 nm 付近)
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：0.10% 以下
(5) IR スペクトル：試験適合

溶解例 100 mg/100 ml（1%アスコルビン酸 - エチルアルコール溶液）

構造式



$C_{13}H_{11}NOS$=229.30

性　質　SATP はスズ (II) と錯体を形成し、有機溶媒に抽出されることより、スズの選択的な抽出比色試薬として使用される。

融点は 115 ～ 135℃（不明瞭）で、冷暗所に保存する。水には溶けず、希酸にわずかに溶け無色溶液となるが、アルカリ水溶液にはよく溶けて黄色となる。有機溶媒にもよく溶ける。種々の金属と反応して黄色ないし褐色沈殿を生じ、有機溶媒に抽出されるので、抽出比色試薬として用いられる。ところが、pH2 の乳酸酸性溶液中では Sn^{2+} と 1:2 キレートを選択的に形成し、キシレン、ベンゼン（λ_{max}=415 nm, ε =1.61 × 10^4）, トルエンによく抽出される。

応用可能な金属
抽出比色試薬として：Cu, In, Ni, Sn

応用例
Sn を含むサンプルを塩酸、硫酸を用いて分解し、中和して試料溶液とする。Sn 試料溶液（～ 50 µg 程度）10 ml を 100 ml 分液ロートに取り、10%-L- アスコルビン酸を加えて鉄をマスクする。指示薬として 0.2%-2,4- ジニトロフェノール液数滴を加えて、水酸化ナトリウムで中和する。20%- 乳酸 2 ml、1%- チオ硫酸ナトリウム 2 ml、0.1%-SATP/ エタノール溶液 5 ml を順次加えて、5 分間放置した後、ベンゼン 10 ml を正確に加えて、一分間振とうし、静置後、有機相を分離する。脱脂綿を通して水分を除き、有機溶媒をブランク対象として 415 nm 付近の吸光度を測定する。ベンゼンの代わりにキシレンを用いた場合、ε =1.3 × 10^4（λ_{max}=415 nm）程度となる。

最新の情報は web へ 同仁化学　S003 で検索

参考文献

1) 石井一 , 永長久彦 , "2-(サリチリデンアミノ) チオフェノールを用いる微量ニッケルの吸光光度定量 ", 日本化学雑誌 , 1970, *91*, 175.
2) 石井一 , 永長久彦 , "2-(サリチリデンアミノ) チオフェノールを用いる微量銅の抽出－吸光光度定量 ", 日本化学雑誌 , 1970, *91*, 734.
3) 前川静弥 , 加藤清敏 , " サリチリデンアミノ -2- チオフェノールによる鉄鋼中スズの吸光光度定量 , *Jpn. Anal.* , 1971, *20*, 474.
4) E. Uhleman and V. Pohl, "Extraktion Und Photometrische Bestimmung Von Zinn Und Blei Mit 2-(o-Hydroxyphenyl)Benzthiazolin", *Anal. Chim. Acta*, 1973, *65*, 319.

Tiron

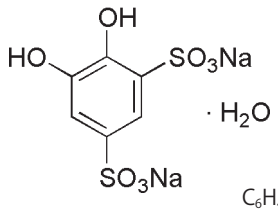
1,2-Dihydroxy-3,5-benzenedisulfonic acid, disodium salt, monohydrate
〔CAS No. 270573-71-2〕

同仁品コード：T021
5 g ￥2,600 347-02741
25 g ￥8,000 345-02742

規格
(1) 性状：白色粉末又は結晶
(2) 純度 (滴定)：98.0% 以上
(3) 水溶状：試験適合
(4) 強熱残分 (硫酸塩)：40.0 ～ 46.0%
(5) チタン分析適合性：試験適合
(6) 鋭敏度：試験適合
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例 1 g/50 ml（水）

構造式



$C_6H_4Na_2O_8S_2 \cdot H_2O$=332.22

性　質　タイロンは、主に酸性で鉄 (III) の定量に使用できることが特徴であるが、他の金属類の比色定量にも使用される。さらに、希土類金属と蛍光性錯体を形成することより、それらの蛍光比色試薬としても用いられる。チタン (Titanium) と鉄 (Iron) の定量試薬に用いられていたことが、Tiron の名前に由来する。

タイロンは有機溶媒には不溶、アルコールにはわずかに溶ける。水にはよく溶け無色である。酸解離定数は pK_{a2}=12.6(μ=0.1, 20℃) で、その水溶液は 1 年以上安定であるが、アルカリ性溶液は酸化分解され易い。多くの金属とキレートを生成して発色するが、Fe^{3+}とは pH1 ～ 4 で青 (1：1、log$K$=20.4)、pH5 ～ 7 で 紫 (1：2、log$K$=15.1)、pH7 以上で赤色 (1：3、log$K$=10.8) を呈する。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：Fe
比色試薬として：Al, B, Co, Cu, Fe, Ga, Mo, Nb, Os, Sc, Ti, UO_2^{2+}, V
蛍光比色試薬として：希土類
マスキング剤として：Al, Cr, Fe, Ti

応用例
(1) Fe のキレート滴定
試料溶液 (100 ml 中 10 ～ 70 mg Fe) に緩衝剤 (*p*- クロルアニリン、グリコール酸) を加えて pH2.5 とし、指示薬溶液 2 ～ 4 滴を加え、温時 (40℃) 滴定する。終点の変色は青→緑→黄で、緑色が完全に消失した点を終点とする。Bi, Sb, Th, Ti, Zr は妨害する。抽出終点法については、佐々木の報告を参照。
0.01 mol/l EDTA 標準液 1 ml=0.5585 mg Fe
(2) 比色試薬としての応用
主な金属の測定条件は表の通りである。
(3) その他
タイロンをマスキング剤として用いるときは、黄色に着色することが多いので金属が多いときは適当でない。また、Fe-タイロンキレートは、pH の上昇と共に青から深赤に変わるので、広範囲の pH 指示薬としても利用できる。

表 1　主な金属の測定条件 [1)]

金属	pH	λ max(nm)	ε (× 10^3)	測定範囲 (ppm)	金属	pH	λ max(nm)	ε (× 10^3)	測定範囲 (ppm)
Al(III)	5.5 ～ 7	310	13	0 ～ 2	Mo(VI)	6.6 ～ 7.5	390	—	0.2 ～ 10
B	7.4 ～ 7.5	306	1.4	0.4 ～ 3.2	Nb(V)	8.2	405	5.1	～ 60
Co(II)	9.6	340	—	0.5 ～ 10	Os	4.9 ～ 5.5	470	5.7	2 ～ 32
Cu(II)	6.1 ～ 6.9	375	0.25	10 ～ 160	Sc	6.0	310	8	0.06 ～ 5.0
Fe(III)	4.7	560	3.9	0.2 ～ 10	Ti(IV)	4.7	410	14.5	0 ～ 4
Fe(III)	9.5	480	5.3	0.2 ～ 10	UO_2(II)	3	373	—	1.3 ～ 130
Ga(III)	2.5 ～ 2.9	310	4.9	7 ～ 35	V(IV)	7	310	7.5	0 ～ 5

表 2　希土類の蛍光比色測定条件 [1)]

金属	条件	蛍光波長 (nm)Exit UV	測定範囲 (ppm)
Dy	pH12 ～ 13, EDTA	572	0.01 ～ 1 (as Dy_2O_3)
Tb	〃	546	0.00001 ～ 1 (as Tb_4O_7)

最新の情報は web へ 同仁化学　T012 で検索

参考文献

1) K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analitical Reagents 2nd Edition", CRC Press, 1992.
2) G. F. Atkinson and W. A. E. McBryde, "Oxidation of the Analytical Reagent Tiron (Disodium-4,5-Dihydroxybenzene-1,3-Disulphonate)", *Can.J. Chem*., 1957, *35*, 477.
3) P. N. R. Nichols, "The Photometric Determination of Titanium with Tiron", *Notes*, 1960, *85*, 452.
4) L. J. Clark, "Titanium Determination with Disodium-1,2-Dihydroxybenzene-3,5-Disulfonate (Tiron) in Oxalic Acid Solution", *Anal. Chem*., 1970, *42*, 694.
5) 佐々木与志実 , " チロンを指示薬とするペクロンによる鉄 (III) の抽出滴定 " 分析化学 , 1967, *16*, 1199.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

TMPyP

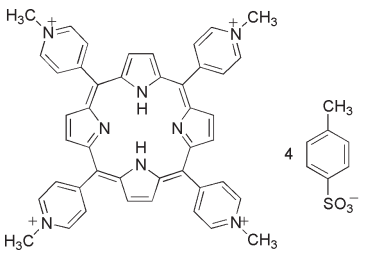
5,10,15,20-Tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)-21*H*,23*H*-porphine, tetrakis(*p*-toluenesulfonate)
〔CAS No. 36951-72-1〕

同仁品コード：T001
1 g　￥27,000　341-03883

規格
(1) 性状：紫色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) モル吸光係数 (銅錯体)：140,000 以上
(423 nm 付近)
(4) モル吸光係数 (酸性)：280,000 以上
(445 nm 付近)
(5) モル吸光係数 (中性)：200,000 以上
(422 nm 付近)
(6) 水分：6.0% 以下
(7) IR スペクトル：試験適合

溶解例　16 mg/200 ml（水）

構造式



$C_{72}H_{66}N_8O_{12}S_4$=1363.61

性　質　ポルフィリン類はモル吸光係数が数十万のソーレー帯と呼ばれる吸収を示すのが特徴で、TMPyP はその一つで、4 つのピリジニウム基を持ち、水によく溶ける。酸解離定数は pK_{a1}=0.8, pK_{a2}=2.06 である（$pK_{a1,2}$=2.2 という報告もある）。pH4 ～ 7 中でソーレー帯吸収極大波長 λ_{max}=423 nm, ε =2.60 × 10^5、pH<1 の強酸中で λ_{max}=446 nm, ε =2.95 × 10^5 である。TPPS を用いる Cu の定量では Zn の妨害が大きいのに対して、TMPyP では妨害が極めて小さく選択性が高い。

比色条件
Cu（pH4.5, 446 nm, ε =2.46 × 10^5, ～ 190 ppb, Pd は KI でマスクする）

応用例
Cu^{2+} 4.9 μg 以下を含む試料溶液を 25 ml メスフラスコに採り、0.5% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液、1 mol/l 酢酸塩緩衝液（pH4.5）及び 8 × 10^{-6} mol/l TMPyP 溶液をそれぞれ 1 ml ずつ加える。約 2 分間室温で放置後、硫酸 (1+1)4 ml を加えて、水で 25 ml とし、446 nm での吸光度を測定する (A)。同様の操作で空試験の吸光度を求め (A_0)、Cu^{2+} 濃度を計算する。

注 1)　TMPyP と銅との錯形成反応は、Cu(I) の方が反応が早いため、ヒドロキシルアミンを添加する。また、pH も 4.5 以上でないと遅い。ヒドロキシルアミンを添加しなくても反応は進むが、反応が遅いので、数分間加熱（煮沸）するか、1 時間以上反応させる必要がある。なお、錯体は Cu(II) が安定であるため、錯体形成後は Cu(II) になる。
注 2)　TMPyp-Cu 錯体の吸収極大波長は λ_{max}=425 nm であり、pH が 4.5 以上でも、1 以下の強酸中でも変わらない。よって、446　nm での Cu^{2+} 濃度測定は、TMPyP の減少濃度として求める。

最新の情報は web へ　同仁化学　T001　で検索

参考文献

1)　四ッ柳隆夫 , 伊藤純一 , " 超高感度比色試薬 －ポルフィリン ", 化学の領域 , 1977, *31*, 146.
2)　四ッ柳隆夫 , " 環状配位子 - ポルフィリンを用いる金属イオンの分析 ", 化学 , 1979, *35*, 233.
3)　K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, "Handbook of Organic Analytical Reagents(2nd Edition)", *CRC Press*, 1992, 417.

TPPS

5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphinetetrasulfonic acid, disulfuric acid, tetrahydrate
〔CAS No. 35218-75-8(無水物として)〕

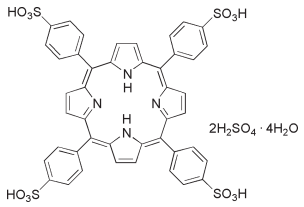
同仁品コード：T003

100 mg	￥4,800	345-03901
1 g	￥32,000	341-03903

規格
(1) 性状：濃緑色～濃緑青色粉末
(2) 水溶状：試験適合
(3) モル吸光係数 (pH6.5)：510,000 以上
(413 nm 付近)
(4) モル吸光係数 (pH3.0)：472,000 以上
(434 nm 付近)
(5) 水分：3.0 ～ 8.5%
(6) IR スペクトル：試験適合

溶解例　49 mg/100 ml（水）

構造式



$C_{44}H_{34}N_4O_{20}S_6 \cdot 4H_2O$=1203.21

性　質　ポルフィリン類はモル吸光係数が数十万のソーレー帯と呼ばれる吸収を示すのが特徴で、TPPS は代表的な化合物の一つである。ポルフィリンに 4 つのスルホン酸基を付加し、水によく溶ける。酸解離定数は pK_{a1} = 4.86, pK_{a2} = 4.96 で、非常に近い値で、二つのプロトンが同時に解離する。

$P\text{-}H_4^{2+} \Leftrightarrow P\text{-}H_2 + 2H^+$　　P: ポルフィリン

$P\text{-}H_2$ の状態にある pH6.5 では赤紫色（ソーレー帯吸収極大 λ_{max}=413 nm, ε =5.1 × 10^5）, $P\text{-}H_4^{2+}$ の状態となる pH4 では緑色（Soret 帯吸収極大 λ_{max} = 434 nm, ε = 5.0 × 10^5）となる。

TPPS は酸性の $P\text{-}H_4^{2+}$ の状態では金属イオンとは反応しないが、中性では錯体を形成する。

$P\text{-}H_2 + Me^{2+} \rightarrow Me\text{-}P + 2H^+$

銅錯体は吸収極大 λ_{max}=413 nm（ε =5.1 × 10^5）を示すが、錯体形成後に pH4 以下の酸性としても変化しない。これを利用して、Cu^{2+}と特異的に強く発色するので、すぐれた比色試薬となる。ただし、Zn が共存すると妨害するので、その場合には TMPyP が適している。

アルカリ性では、Cd, Pb などと発色してそれらの金属の定量試薬となる。

なお、TPPS の構造で、合成方法が同じでも文献によっては 3 つのスルホン酸基が付加した $TPPS_3$ と 4 つのスルホン酸基が付加した $TPPS_4$ の二種類が報告されている。本品では 4 つのスルホン酸基が付加した構造としている。

表　TPPS を用いる主な金属の比色定量条件

金属	条件	波長 (nm)	ε (× 10^5)	定量範囲 (ppb)	妨害イオン
Cu(II)	pH4	434	4.8	6 ～ 60	Zn
Cd(II)	pH12, ピピリジン	432	4.5	～ 100	―
Fe(II)	pH3.9 ～ 4.2	395	1.4	20 ～ 180	Co, Cu, Mn, Pd, Sn, Zn
Pb(II)	pH10.2, KCN	464	2.8	50 ～ 500	Cr, In, Mn, Sn
Pd(II)	pH3	423	2.2	～ 250	Cu, Hg

最新の情報は web へ　同仁化学　T003　で検索

参考文献

1) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff, "A Simplified Synthesis for Meso-tetraphenylporphin", *Notes*, 1967, *32*, 476.
2) J. Itoh, T. Yotsuyanagi and K. Aomura, "Spectrophotometric Determinaton of Copper with α , β , γ , δ -Tetraphenylporphine Trisulfonate", *Anal. Chim. Acta*, 1975, *74*, 53.
3) 伊藤純一 , 山平真 , 四ッ柳隆夫 , 青村和夫 , " テトラフェニルポルフィン・トリスルホン酸 (TPPS) を用いる微量鉛 (II) の吸光光度定量 ", 分析化学 , 1976, *25*, 781.
4) 五十嵐淑郎 , 四ッ柳隆夫 , 青村和夫 , " ポルフィリン－パラジウム (II) 錯体の生成反応に対する L- アスコルビン酸の促進効果とその微量パラジウムの吸光光度定量への応用 ", 分析化学 , 1978, *27*, 66.
5) 五十嵐淑郎 , 伊藤純一 , 四ッ柳隆夫 , 青村和夫 , " テトラフェニルポルフィン・トリスルホン酸を用いる微量カドミウム (II) の吸光光度定量 ", 日本化学会誌 , 1978, *2*, 212.
6) 伊藤純一 , 小林淳一郎 , 四ッ柳隆夫 , 青村和夫 , " α , β , γ , δ - テトラキス (1- メチルピリジニウム -4- イル) ポルフィンによる亜鉛 (II) の吸光光度定量 －鉛錯体形成反応による遊離ポルフィンの Soret 帯シフトの応用 ", 日本化学会誌 , 1979, *5*, 602.

TPTZ

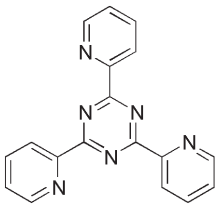
2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine
〔CAS No. 3682-35-7〕

同仁品コード：T028
1 g ￥5,200 345-02823
5 g ￥22,400 343-02824

規格
(1) 性状：白色～淡黄色結晶性粉末
(2) 希塩酸溶状： 試験適合
(3) 吸光度 (鉄錯体)： 0.150 以上 (595 nm 付近)
(4) 吸光度 (鉄ブランク)： 0.005 以下 (595 nm)
(5) 融点： 246 ～ 253℃
(6) 乾燥減量 (105℃)： 1.0% 以下
(7) 強熱残分 (硫酸塩)： 0.10% 以下
(8) IR スペクトル： 試験適合

溶解例 500 mg/100 ml（1% -HCl）

構造式



$C_{18}H_{12}N_6$=312.33

性　質　TPTZ は鉄 (II) の比色試薬として主に用いられる。
TPTZ は水には溶けにくいが (0.03 g/100 ml)、希酸にはよく溶ける。また、エタノールにはかなり溶けるが、他の有機溶媒にはほとんど溶けない。酸解離定数は pK_a = 3.1(μ=0.1 mol/l KCl, 25℃) である。
pH 3.4 ～ 5.8 の範囲で Fe^{2+}と 1：2 の組成の赤紫色キレートを作り、その比色試薬として利用される。しかし、Co, Cu, Ni とも発色し、Fe に選択的ではないので、多量の共存は妨害となる。血清、ボイラー水などの中の Fe のほか、硝子、シリケート、石炭、高純度各種金属、酒、ビタミン E などの中の Fe の定量が報告され、オートアナライザー用としてもすぐれている。

応用可能な金属
比色試薬として：Co, Cu, Fe, Ru

比色条件
Fe(II) (pH3.4 ～ 5.8、593 nm、 ε =2.3 × 10^4)

応用例
(1) 血清中の Fe の定量
血清 1 ml をとり、1 mol/l-HCl 0.5 ml を加えてよく混和し、80 ～ 95℃の熱湯に約 2 分間ひたし、20 g/100 ml トリクロロ酢酸 0.5 ml を加える。よくかきまぜた後、遠心分離する。上澄み 1 ml をとり、アスコルビン酸 0.8 mg を加えて Fe^{3+}を Fe^{2+}に還元する。*p*- ニトロフェノールを指示薬としてアンモニア水で中和 (黄色) する。直ちに、1 mol/l-HCl 溶液を滴下し脱色した後、1 mol/l 酢酸緩衝液 (pH3.5 ～ 3.9) 1 ml、20 mg/100 ml TPTZ 希塩酸溶液 1 ml を加え、水で 4.0 ml に希釈し、595 nm で比色する。加藤らは、イオン交換樹脂を用いて、試料を迅速に処理し TPTZ を利用する事を検討しており、Zak はオートアナライザーによる自動比色定量を検討している。
すなわち、Cu^{+}のバソクプロインキレートの吸収極大は 479 nm にあり、Fe^{2+}と TPTZ の吸収極大は 595 nm、更に Zn^{2+}とジンコンとの吸収極大は 620 nm にあって、それらの極大波長がお互いに影響をおよぼさないため Cu^{+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}の同時自動比色が可能である。なお、Peter らは、イオン交換分離した後にオートアナライザー法を応用している。
(2) ボイラー水中の Fe の定量
試料水 80 ml をとり、3 mol/l-HCl 2 ml を加えて 80℃の湯浴上で 20 分間熱処理をする。放冷した後、100 ml メスフラスコに移し、10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml を加えて Fe^{3+}を Fe^{2+}に還元する。3 mol/l-NH_4OH、30 % CH_3COONa をそれぞれ 2 ml 程度用いて pH を 3.8 ～ 5.0 に調整し、0.001 mol/l TPTZ 希塩酸溶液 5 ml を加えて発色させた後全量 100 ml とし、100 mm セルを用いて 595 nm で比色する。
(3) その他
硝子、シリケート、石灰、高純度金属、酒、ビタミン E などの中の Fe^{2+}の定量、Fe(II)-TPTZ → Fe(III)-TPTZ の酸化を利用して、大気汚染中の微量の SO_2 を定量する方法のほか、Ru^{3+}を pH2.6、510 nm で比色し、1 ～ 4 μg/ml を定量した報告などがある。

最新の情報は web へ 同仁化学　T028 で検索

参考文献

1) 松原高賢 , " 発色剤 ",「鉄と血色素 , その測定法と臨床」（南江堂）, 69.
2) P. F. Collins, H. Diehl and G. F. Smith, "2,4,6-Tripyridyl-S-triazine as a Reagent for Iron Determination of Iron in Limestone, Silicates, and Refractories", *Anal. Chem*., 1959, *31*, 1862.
3) P. Collins and H. Diehl, "Determination of Iron in the Wine Using 2,4,6-Tripyridyl-*S*-Triazine", *Anal. Chim. Acta*, 1960, *22*, 125.
4) 松原高賢 , "2,4,6-Tripyridyl-*S*-triazine をもちいる血清鉄定量法 ", 医学と生物学 , 1961, *60*, 103.
5) 加藤俊雄 , 馬場巽 , 岡徹哉 , 白方隆晴 , 坂手倫子 , 川西敏夫 , 飴野成子 , 瀬島昭 , 坪内純江 , " 血清鉄測の半微量化について ", 臨床検査 , 1967, *11*, 94.
6) 新井信正 , 南澤宏明 , 奥谷忠雄 , "2,4,6- トリ -2- ピリジル -1,3,5- トリアジンを用いる微量ニッケルの溶媒抽出 / 原子吸光分析 ", 分析化学 , 1989, *38*, 252.

技術的な内容に関するお問い合わせ先：カスタマーサポート　Free Fax:0120-021557 Free Dial:0120-489548
在庫や価格 (記載容量以外もしくは特注品) に関するお問い合わせ先：マーケティング部　Tel:096-286-1515 Fax:096-286-1525

Universal BT

Composite preparation of BT and ammonium buffer(pH 10)

同仁品コード：U002

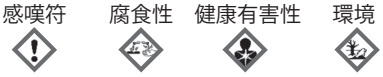
50 ml	￥3,400	348-02891
500 ml	￥16,800	340-02895

【セット内容】
・(A) 液
・(B) 液

規格
(1) 性状：無色液体 (A 液) 濃青色液体 (B 液)
(2) A 液：pH(25℃)： 10.0 ～ 11.5
(3) A 液：金属ブランク： 試験適合
(4) B 液：吸光度： 0.100 以上 (630 nm 付近)
(5) B 液：鋭敏度： 試験適合

取扱注意 1. 危険物第四類第三石油類 危等 III , 2. 安衛法 , 特定化学物質 , 輸出令別表 1 輸出許可品目 3. 医薬用外劇物 4. 火気厳禁 5. 冷暗所保存

危険・有害性シンボルマーク (GHS 表示)
感嘆符 腐食性 健康有害性 環境



性　質　Universal BT は BT（一般名 Eriochrome Black T）を緩衝液に溶解し、検水に加えるだけですぐに金属のキレート滴定ができるように調製した指示薬溶液である。
　BT は pH 10（NH_3-NH_4Cl 緩衝液）で用いられることが多いが、その溶液は不安定であり、Ba，Sr に対しても変色がにぶい。本品は溶液で長期間保存できるように特殊な緩衝溶液とし、Ba などにも鋭敏に変色するよう増感剤を加えてあり、現場分析などの目的には極めて便利である。A 液（褐色ガラス瓶）と B 液（濃青色粘稠溶液の小瓶）とからなり、混合せずそのまま保存すれば約 2 年、混合した後は約 10 ヶ月保存できる。ただ、B 液（黒色瓶）は冬期凍結することがあるので、この場合は湯浴で溶解した後、A 液と混合する。中性の試料水溶液約 100 ml に本品 1 ～ 2 ml を加えれば、pH 10 となり直ちに滴定することができる。

最新の情報は web へ 同仁化学　U002 で検索

XB-I

3-[3-(2,4-Dimethylphenylcarbamoyl)-2-hydroxynaphthalen-1-ylazo]-4-hydroxybenzenesulfonic acid, sodium salt
〔CAS No. 14936-97-1〕

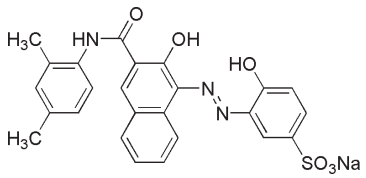
同仁品コード：X001

1 g	￥6,200	341-02923
5 g	￥22,800	349-02924

規格
(1) 性状：暗赤色～暗赤褐色粉末
(2) エチルアルコール溶状： 試験適合
(3) 吸光度： 0.500 以上 (605 nm 付近)
(4) 吸光度 (マグネシウム錯体)： 0.200 以上 (505 nm 付近)
(5) 強熱残分 (硫酸塩)： 15.0% 以下
(6) IR スペクトル： 試験適合

溶解例 14 mg/100 ml（エチルアルコール）

構造式



$C_{25}H_{20}N_3NaO_6S$=513.50

性　質　XB-I はマグネシウムと赤紫色の水溶性キレート形成することより、マグネシウムの比色試薬として用いられる。一般には Xylidyl Blue-I（キシリジルブルー I）とよばれ、スルホン酸基を持たない構造のものを XB-II という。Magon sulfate や Mann 試薬とも呼ばれる。
　XB-I は水、アルコールには僅かに溶け、アルカリ溶液にはよく溶ける。純色素は安定で長期間の保存に耐え、アルコール溶液も 4 ヶ月程度保存できる。pH7 以下では赤色、pH8 ～ 11 では青紫色、pH11 以上ではピンク色を呈する。
　pH8 ～ 11 の水溶液中での XB-I と Mg-XB-I 錯体の吸収極大波長はそれぞれ 555 nm、540 nm であり吸収が重なる。ところが、水溶液のエタノール含量を上げると吸収極大波長はシフトし、50% 以上ではスペクトルがほぼ一定となり、XB-I の吸収極大は 610 nm に、Mg-XB-I 錯体は 510 nm となる。実際の測定では 80% 以上のエタノール含量で行われる。pH9、λ_{max}=510 nm 付近でのモル吸光係数は ε =4.9 × 10^4 である。
　XB-I および錯体のシフトは、Triton X-100 などの界面活性剤を添加することでも起こる。その場合、XB-I の吸光度は pH11 以上で一定となり、吸収極大波長は 620 nm に、Mg 錯体は 515 nm までシフトする。

応用可能な金属
比色試薬として：Mg

比色条件
Mg（pH9, 510 nm, ε =4.9 × 10^4, 0.02 ～ 0.4 ppm）、なお、Triton X-100 添加の場合は 615 nm。

最新の情報は web へ 同仁化学　X001 で検索

参考文献

1) C. K. Mann and J. H. Yoe, "Spectrophotometric Determination of Magnesium with 1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido) naphthalene-1'-(2-hydroxybenzene)", *Anal. Chim. Acta*, 1957, *16*, 155.
2) 千秋英一 , 宮田好文 , 江沢正義 , " 電子管用ニッケル材料中のマグネシウムの定量 ", 分析化学 , 1968, *17*, 8.
3) 渡辺寛人 , 田中裕晃 , " キシリジルブルー I と非イオン界面活性剤を用いるマグネシウムの二波長吸光光度定量 ", 分析化学 , 1977, *26*, 635.

＊表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。
社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認下さい。

XO

3,3'-Bis[*N*,*N*-bis(carboxymethyl)aminomethyl]-*o*-cresolsulfonphthalein, disodium salt
〔CAS No. 1611-35-4〕

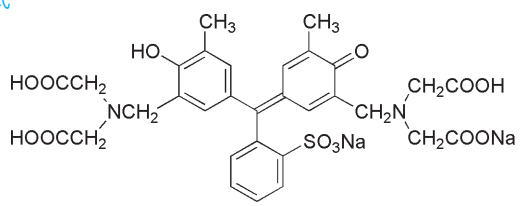
同仁品コード：X003

1 g	￥3,200	342-02953
5 g	￥11,000	340-02954
10 g	￥20,000	346-02956

規格
(1) 性状：橙赤色～赤紫色粉末
(2) 水溶状： 試験適合
(3) りん酸緩衝液溶状： 試験適合
(4) 吸光度： 0.210 以上 (440 nm 付近)
(5) 乾燥減量 (80℃)： 10.0% 以下
(6) 強熱残分 (硫酸塩)： 40.0% 以下
(7) 鋭敏度： 試験適合
(8) 遊離の o- クレゾールフタレイン： 試験適合
(9) IR スペクトル： 試験適合

溶解例
100 mg/100 ml（水）、
10 mg/10 ml（リン酸緩衝液、pH7）

構造式



$C_{31}H_{30}N_2Na_2O_{13}S$=716.62

性　質　XO は酸性領域で他の指示薬よりも鋭敏に変色する金属指示薬である。４級アンモニウム塩型の界面活性剤のとの併用で、アルカリ性でも指示薬となる。また、多くの金属の比色試薬としても使用されるなど、金属分析に広く使用される。さらに、陰イオンの沈澱指示薬、比色試薬としても用いられる。一般にはキシレノールオレンジ（Xylenol Orange）と呼ばれる色素である。

XO は遊離酸、Na 塩共に吸湿性が強いが、Na の数は少ない方が吸湿性は小さい。本品は 2Na 塩として提供している。有機溶媒には溶けないが、水には非常によく溶ける。酸解離定数は pK_a=-1.74, -1.09, 0.76, 1.15, 2.58, 3.23, 6.40, 10.5, 12.6（μ=0.2） で , pH ＜ 6.3 で黄色，pH ＞ 6.5 で淡紅色となる。多くの金属イオン（例えば Cd; pH5, logK' =3.78, Sc ; pH 2.6, logK' =5.95）と反応して使用できるのは酸性領域のみであるが、ゼフィラミンが共存すると、アルカリ性でも Ca, Cd, Mg, Pb, Zn の滴定が可能となり、比色の場合も 10 ～数 10 倍感度が上昇する。ただ、Al, Co, Fe^{3+}, Ni はブロッキングをおこして妨害し、Cu は終点の変化がにぶい。*o*- フェナントロリンの添加で改善できる。比色試薬として、鉄鋼中 Zr の測定法（JIS G 1232）に利用されている。

応用可能なイオン
酸性におけるキレート滴定指示薬として：
Bi, Cd, Fe^{2+}, Hg, In, La, Pb, Sc, Th, Zn, Zr
アルカリ性におけるキレート滴定指示薬として：
Ca, Cd, Mg, Pb, Zn
比色試薬として：
Al, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Np, Pd, Pb, Ru, Sc, Sn, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr, 希土類 , Cl^-, CN^-, F^-, H_2O_2
四級アンモニウム塩を用いるイオン会合体による比色法を利用して：Th、希土類など
沈殿滴定指示薬として：Br^-, I^-, SCN^-

表　XO を用いる主な金属の比色定量条件

金属	条件	波長 (nm)	定量範囲 (ppb)	備考
Al	pH3.4, 100℃	536	0.2 ～ 1	Fe(III), Th は妨害
Bi	0.08 ～ 0.12 mol/l HNO_3, アスコルビン酸	530	0.4 ～ 3.2	妨害は少ない
Fe(III)	0.1 ～ 0.6 mol/l $HClO_4$	545	0.12 ～ 1.8	Zr は妨害
Np(IV)	4 mol/l HNO_3, カプリコート , トリメチルベンゼン抽出	535	～ 5.5	Cr(VI), Th のみ妨害
Pu(IV)	0.1 mol/l - HNO_3	560	0.5 ～ 4.0	6000 倍の UO_2^{2+} は妨害しない
Th	pH3, ジフェニルグアニジン , ブタノール抽出	578	0.14 ～ 0.83	U, F^- は妨害
UO_2^{2+}	pH3.5 ～ 3.7, アスコルビン酸 , 100℃	568	0.8 ～ 4.0	Cu, Fe, Pd は妨害
Zr	酢酸溶液 , TOA 抽出	550	0.03 ～ 2	Mo, Pd, Ti は正誤差 , Cd, Cu, Hg は負誤差

最新の情報は web へ 同仁化学　X003 で検索

参考文献

1) D. C. Olson and D. W. Margerum, "Semixylenol Orange: A Sensitive Reagent for Zirconium", *Anal. Chem*., 1962, *34*, 1299.
2) M. Murakami, T. Yoshino and S. Harasawa, "Separation and Acid Equilibria of Xylenol Orange and Semi-xylenol Orange", *Talanta*, 1967, *14*, 1293.
3) 小友允 , " キシレノールオレンジとその類縁体 ", 分析化学 , 1972, *21*, 436.
4) 岡井貴司 , " キシレノールオレンジによる地質試料中の微量ジルコニウムの吸光光度定量 ", 分析化学 , 1988, *37*, 671.
5) Z. Nan, Y. Ren-Qing, Y. Xu-Zhang and L. Zhi-Ren, "Spectrophotometric Determination of Bismuth with Semi-xylenol Orange and Its Application in Metal Analysis", *Talanta*, 1989, *36*, 733.

技術的な内容に関するお問い合わせ先：カスタマーサポート　Free Fax:0120-021557 Free Dial:0120-489548
在庫や価格 (記載容量以外もしくは特注品) に関するお問い合わせ先：マーケティング部　Tel:096-286-1515 Fax:096-286-1525

Zincon

1-(2-Hydroxycarbonylphenyl)-5-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-3-phenylformazan, sodium salt
〔CAS No. 62625-22-3〕

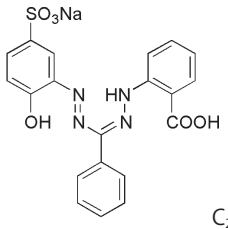
同仁品コード：Z002

1 g	￥4,800	340-02971
5 g	￥20,000	346-02973

規格
(1) 性状：暗赤紫色粉末
(2) アルカリ溶状： 試験適合
(3) メチルアルコール溶状： 試験適合
(4) 吸光度： 0.375 以上 (490 nm 付近)
(5) 強熱残分 (硫酸塩)： 15.0 ～ 25.0%
(6) 鋭敏度： 試験適合
(7) IR スペクトル： 試験適合

溶解例
100 mg/2 ml（2% -NaOH）→ 100 ml（水)、
130 mg/50 ml（熱メチルアルコール）

構造式



$C_{20}H_{15}N_4NaO_6S$=462.41

性　質　Zincon は亜鉛 (Zinc) と銅 (Copper) の比色試薬として開発され、名前もそれに由来する。その後、他の金属指示薬にも応用されようになった。

ジンコンは多くの有機溶媒には溶けず、水、エタノールにわずかに溶ける。アルカリ性にすれば水に易溶である。酸解離定数は pK_{a1}=7.9 ～ 8.3，pK_{a2}=7.9 ～ 8.3，pK_{a3}=13 ～ 14 で、酸性溶液中では赤～赤紫色、中性～微アルカリ性で黄～橙黄色となり、強アルカリ性では紫色となる。pH5 ～ 9 で Co(II)，Cu(II)，Hg(II)，Ni(II) と、pH8.5 ～ 9.5 で Zn(II) と 1：1 の錯体を作って青色を呈する。銅錯体では λ_{max}=600 nm，ε =1.9 × 10^4、亜鉛錯体では λ_{max}=620 nm、ε =2.3 × 10^4 である。アルカリ土類金属とは発色しない。

吉村らはジンコンを用いる選択性の高いイオン交換体比色定量法を報告している。2 mol/l 塩酸中から亜鉛をクロロ錯体としてアニオン交換樹脂に捕捉し、ジンコンで呈色錯体に変えて比色定量している。

フローインジェクション分析法に応用し、1 ～ 10 μg/ml レベルの亜鉛を 80 サンプル /hr で迅速定量した報告もある。検出限界は 0.05 μg/ml である。

応用可能な金属
キレート滴定指示薬として：Ca，Cd，Hg，Pb，Zn
比色試薬として：Cu，Zn

比色条件
Zn（pH 8.5 ～ 9.5，620 nm，ε =2.3 × 10^4）

指示薬溶液調製法
0.1 g を 1 mol/l NaOH 溶液 2 ml に溶かし、水で 100 ml とする（1 週間保存可能）。

応用例
直接滴定例
中性試料溶液 100 ml にホウ酸系緩衝液 5 ml、ジンコン溶液数滴を加え、EDTA・2Na 溶液で滴定する。終点の変色は青→赤、完全に青味のなくなった点を終点とする。ホウ酸系緩衝液は、0.2 mol/l NaOH 40 ml と 0.2 mol/l KCl，H_3BO_3 混合液（KCl 15 g，H_3BO_3 12.5 g を蒸留水で 1 L にする）50 ml を混合して作る。NH_3-NH_4Cl 系の緩衝液を用いるときは添加量を最少量にとどめ、pH10 を越えない様にする。過剰なアンモニアは終点を不明瞭にする。

最新の情報は web へ 同仁化学　Z002 で検索

参考文献

1) D. W. Margerum and F. Santacana, "Evaluation of Methods for Trace Zinc Determination", *Anal. Chem*., 1960, *32*, 1157.
2) 川瀬晃 , " ホルマザン ", 分析化学 , 1972, *21*, 578.
3) 菅原正雄 , 新山和人 , 神原富民 , " 銅 (II)- ジンコンキレート陰イオンのゼフィラミンによる抽出 ", 分析化学 , 1973, *22*, 1219.
4) G. Ackermann and J. Kothe, "Vergleichende Untersuchung an Reagentienzur Spektralphotometrischem Bestimmungvon Zink", *Talanta*, 1979, *26*, 693.
5) K. Yoshimura and H. Waki, "Ion-exchanger Phase Absorptiometry for Trace Analysis", *Talanta*, 1985, *32*, 345.
6) M. A. Koupparis and P. I. Anagnostopoulou, "Automated Flow Injection Spectrophotometric Determination of Zinc Using Zincon: Applications Analysis of Waters, Alloys and Insulin Formulations", *Analyst*, 1989, *111*, 1311.