

亜鉛(II)-ジメルカプトマレオニトリル錯体によるコバルトの 吸光光度定量

井上 貞信* , 四ツ柳隆夫** , 佐々木満雄* , 青村 和夫**

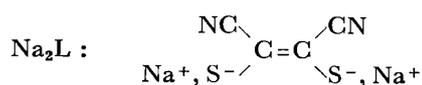
(1976年1月16日受理)

コバルトはジメルカプトマレオニトリル(以後 H_2mnt 又は H_2L と略記する)と反応し、波長 288nm に吸収極大 ($\epsilon_{288nm} = 5.59 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$) を持つ水溶性の錯体を生成する。試薬 mnt^{2-} の水溶液は比較的不安定であるが、その亜鉛錯体は空気酸化に対し安定である。亜鉛錯体中の mnt^{2-} はコバルトと定量的に反応すること、及び波長 288nm におけるコバルト錯体と亜鉛錯体との吸光度差が十分大きいこと ($\Delta\epsilon_{288nm} = 5.0 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$) を利用して、コバルトの吸光光度定量が可能である。検量線は $0 \sim 22 \mu\text{g Co}^{2+}/25 \text{ ml}$ の範囲でよい直線性を示した。検量線から得られる吸光度 0.001 に対する感度は $0.0012 \mu\text{g Co}^{2+}/\text{cm}^2$ であった。

コバルトと試薬及びコバルトと亜鉛錯体との反応の化学量論を検討した結果、生成するコバルト錯体の組成は、 CoL_3^{3-} であった。又、このコバルト錯体は、ヨウ化テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウム(以後 tha^+I^- と略記する)とイオン会合体を形成し、クロロホルムに抽出される。抽出錯体の組成を検討した結果 $\text{CoL}_3^{3-} : \text{tha}^+ = 1 : 3$ の組成比が得られ、錯体の荷電は -3 であることが確かめられた。

1 緒 言

cis-1, 2-ジシアノエチレン-1, 2-ジチオール(ジメルカプトマレオニトリル, マレオニトリルジチオールともいう。以後 H_2mnt 又は H_2L と略記する)はジチオール系試薬の一つである。



トルエン-3, 4-ジチオール(以後 H_2tdt 又は H_2T と略す)に代表されるジチオール系試薬はモリブデン(VI)¹⁾, タングステン(VI)²⁾などの高原子価金属イオンの抽出吸光分析試薬として用いられてきた。しかしこの tdt^{2-} は2価金属イオンと反応し、難溶性配位不飽和錯体 $M(\text{II})(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_n$ を生成するため、2価金属イオンの水溶液中における吸光分析試薬として用いることは不可能とされてきた。最近 Freiser ら³⁾は 1, 10-フェナントロリン又は第4級アンモニウムイオンの共存下で、2価金属イオンが tdt^{2-} と抽出可能な三元錯体を形成することを発見し、 tdt^{2-} を用いる2価金属イオンの抽出吸

光光度法の可能性を示唆している。一方コバルトの吸光光度法については、既に多数の報告がなされているが、それらのなかでジチオール系配位子を用いたコバルトの定量法としては、Dalziel ら⁴⁾が 2, 3-キノキサリンジチオール(以後 H_2qdt と略す)によるニッケルとコバルトの同時定量を報告している。 H_2mnt の吸光分析試薬としての利用に関しては、Chakrabarti ら⁵⁾⁶⁾の報告がある。彼らは mnt^{2-} と tdt^{2-} の類似性に着目し、 mnt^{2-} 試薬を用いて、混合溶媒すなわち 50% アセトニトリル-水、(2~3)N 塩酸溶液中で、モリブデン(IV)⁵⁾とタンゲステン(IV)⁶⁾の定量法を報告している。著者らは mnt^{2-} 試薬が2価の金属イオンと反応し、 $M(\text{II}) : mnt^{2-} = 1 : 2$ の組成をもつ水溶性錯体 $M(\text{II})\text{L}_2^{2-}$ を生成することを見いだした⁷⁾。その結果 $M(\text{II})\text{-mnt}$ 錯体を水溶液中で取り扱うことが可能となり、これを利用するニッケルの吸光光度法を先に報告した⁷⁾。今回、コバルト(II)と mnt^{2-} の反応について調べたところ、波長 288nm にモル吸光係数 $5.59 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$ を持つ水溶性のコバルト錯体を生成することが明らかとなった。そこで亜鉛- mnt 錯体との金属交換反応を利用するコバルトの定量条件及び、生成錯体の組成、荷電などについて検討し、 CoL_3^{3-} を用いるコバルトの定量法を確立した。

* 北見工業大学工業化学科：北海道北見市公園町 165

** 北海道大学工学部工業分析化学第二講座：北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

2 試薬及び装置

2.1 試薬

Na_2mnt の合成: Stiefel らの方法⁸⁾ に準拠して合成した。すなわち, シアン化ナトリウム 81.7 g を 500 ml の *N,N*-ジメチルホルムアミドにけん濁し, この溶液を氷-水浴中で冷却しながら, 二硫化炭素 126.6 g を約 20 分間かけて滴下し, 反応させる。冷却をやめ室温で約 1 時間かき混ぜる。生成したかっ色沈殿を 2 l のクロロホルムに溶解し, 不溶性残さを汙別した後, 汙液を 12 時間加熱還流する。生成した黄色沈殿をメタノール-クロロホルムで 2 回再結晶した。収量は 46 g であった。元素分析の結果は次のとおりである。

分析値 C 25.59%, N 15.14%, S 34.76%
 計算値($\text{Na}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2$) C 25.80%, N 15.05%,
 S 34.45%

亜鉛(II)-mnt 錯体溶液: Na_2L 0.0558 g とその 1/2 モルに相当する量の塩化亜鉛 (ZnCl_2) を蒸留水に溶解し, 全液量を 200 ml とし, $[\text{ZnL}_2^{2-}] = 7.5 \times 10^{-4} \text{M}$ 溶液を調製した。

この溶液は, 暗所に保存すれば少なくとも 4 日間は安定であった。

亜鉛(II) 及びコバルト(II) 標準溶液: 塩化亜鉛 (ZnCl_2) 1.28 g 及び塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.23 g をしょう取し, それぞれ蒸留水に溶解し, 1N 塩酸水溶液 2.5 ml を加えた後, 全液量を 250 ml とした ($3.75 \times 10^{-2} \text{M}$)。これらの溶液は EDTA によって標定し, 目的に応じて希釈して用いた。

ヘキサメチレンテトラミン-塩酸緩衝溶液: 0.1M ヘキサメチレンテトラミン水溶液と 0.1N 塩酸水溶液を混合して pH 5.1 とした。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液: 0.1M 酢酸水溶液と 0.1M 酢酸ナトリウム水溶液を混合して pH 5.0 とした。試薬はすべて特級品を用いた。

2.2 装置

吸光度の測定は日立製 124 型ダブルビーム自記分光光度計を用い, 光路長 10 mm の石英セルで測定した。

pH の測定は日立堀場製 M-7 型 pH メーターを使用した。

抽出にはイワキ式万能シェーカーを使用した。

3 定量方法

コバルト(II) 0~22 μg を含む試料溶液を 25 ml メスフラスコにとり, $7.5 \times 10^{-4} \text{M}$ 亜鉛-mnt 錯体試薬 5 ml, ヘキサメチレンテトラミン緩衝溶液 2.5 ml を加えて pH を 5.1 に調節した後, 蒸留水で正確に 25 ml とする。同様にして調節した試薬ブランクを対照とし, 波長 288 nm における吸光度を測定する。

4 結果及び考察

4.1 吸収曲線

亜鉛-, コバルト- 及びニッケル-mnt 錯体の吸収曲線を Fig. 1 に示す。これらの錯体の吸収極大は, それぞれ亜鉛錯体では 263 と 365 nm ($\epsilon^{365\text{nm}} = 1.76 \times 10^4$) に, コバルト錯体では 288 nm ($\epsilon^{288\text{nm}} = 5.59 \times 10^4$), ニッケル錯体では 265 と 312 nm ($\epsilon^{312\text{nm}} = 2.76 \times 10^4$) に認められた。

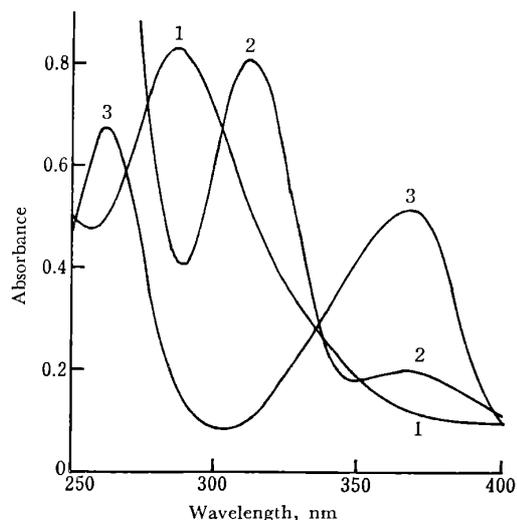


Fig. 1 Absorption spectra of mnt complexes at pH 5.1

1: $[\text{CoL}_3^{3-}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{M}$; 2: $[\text{NiL}_2^{2-}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{M}$;
 3: $[\text{ZnL}_2^{2-}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{M}$

4.2 定量条件の検討

4.2.1 pH の影響 コバルトの定量波長 288 nm における亜鉛及びコバルト錯体の吸光度と pH との関係を検討した。pH は 0.1M 酢酸アンモニウム, 0.1N 塩酸, 及び 0.1N 水酸化ナトリウム溶液で調節した。結果を Fig. 2 に示す。亜鉛及びコバルト錯体の吸光度は, それぞれ pH 2.2~9.5 及び pH 4.5~11.4 の範囲で一定値を示している。ここでは pH 5.1 を定量条件とし, この条件で酢酸 ($\text{p}K_a = 4.75$)-酢酸ナトリウム系よりも若干大きな緩衝能をもつヘキサメチレンテトラミン ($\text{p}K_a \sim 5.1$)-塩酸溶液を使用した。なお後に述べる錯体の抽出反応の検討に際しては, ヘキサミンが抽出されることを考慮し, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を使用した。

4.2.2 試薬濃度の影響 コバルト濃度を $1.5 \times 10^{-5} \text{M}$ (一定) とし, 試薬 (亜鉛-mnt 錯体) の添加量を変えて 288 nm における吸光度を測定した。その結果コバルトに対し, モル比で 1.5 倍以上の試薬を添加するこ

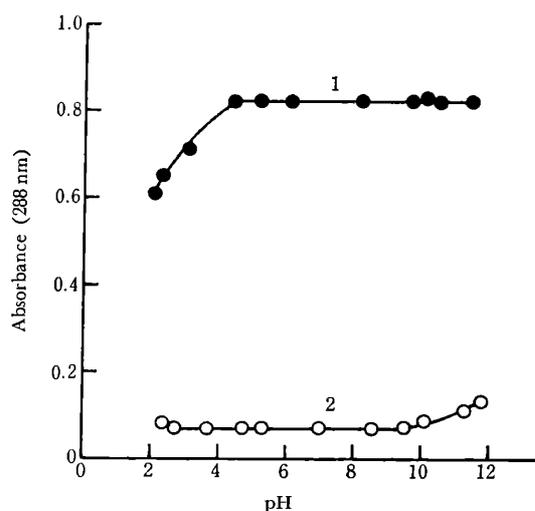


Fig. 2 Effect of pH on the absorbance

1: $[\text{CoL}_3^{3-}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 2: $[\text{ZnL}_2^{2-}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$; Reference: Water

とによって吸光度は一定かつ最高値に達する。本法では $7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 試薬溶液を 5 ml 添加することにした。

4.2.3 吸光度の経時変化 コバルト 22 μg をとり、3 の操作に従って発色させ、その吸光度の経時変化を調べた。その結果 25°C で 2 分間以内に完全に発色し、以後 45 分間は一定の吸光度を示した。

4.2.4 検量線と再現性 コバルトを 0~22 μg とり、3 に述べた操作により、検量線を作成した。その結果コバルト 22 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ までは Beer の法則に従った。この検量線から計算した見掛けのモル吸光係数は $5.0 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$ であり、吸光度 0.001 に対する感度は、0.0012 $\mu\text{g Co}^{2+}/\text{cm}^2$ であった。従って、本法はニトロソ R 塩法⁹⁾ (感度 = 0.0019 $\mu\text{g Co}^{2+}/\text{cm}^2$) の約 1.6 倍の感度を有する。更にジチオール系試薬である qdt²⁻ を用いる方法⁴⁾ (感度 = 0.0017 $\mu\text{g Co}^{2+}/\text{cm}^2$) に比較しても若干高感度である。

次に本法の繰り返し精度を知るため、コバルト 11 μg をとり、13 回繰り返し実験した結果、その平均定量値は 11.1 μg であり変動係数は 0.9% であった。又、水対照のブランクの平均吸光度 (8 回) は 0.787 であり、変動係数は 0.5% であった。

4.2.5 共存金属イオンの影響 Table 1 に示すように、アルカリ金属、アルカリ土類金属、マンガン(II) は、それぞれ単独でコバルトの約 100 倍量共存しても妨害しないが、亜鉛(II) は 1000 μg の添加で負の誤差を与え、カドミウム(II)、鉛(II) は 100 μg 、スズ(II)、スズ(IV) は 10 μg の添加によって多少正の誤差を与えた。しかしスズ(II)、スズ(IV) を 100 μg 以上添加す

Table 1 Effect of foreign metal ions^{a)}

Metal ions	Added (μg)	Co found (μg) ^{b)}
Zn(II)	100	10.7
	1000	9.6
Cd(II)	10	11.2
	100	14.5
Pb(II)	10	11.0
	100	11.7
Sn(II)	10	11.3
	100	c)
Sn(IV)	10	11.3
	100	c)
Fe(II)	1	11.0
	5	12.3
	10	14.2
	10	11.1
Fe(III)	1	11.1
	5	11.5
	10	14.2
Ni(II)	1	11.1
	5	11.7
	10	12.8
Cu(II)	1	10.9
	5	11.7
	10	13.2

a) Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II) and Mn(II), 1000 μg of those ions did not interfere; b) 11.0 μg Co(II) taken; c) White precipitate formed

ると沈殿を生じ定量を妨害する。又、鉄(II)、鉄(III)、ニッケル(II)、銅(II)などは、コバルトと同程度共存しても大きい正の誤差を与えた。これらの金属イオンの分離法については今後検討する必要がある。

ニッケル(II) が共存する場合には、次節に述べる操作によりコバルト(II) とニッケル(II) の同時定量が可能である。

4.2.6 コバルト(II) とニッケル(II) の同時定量

コバルト(II) 及びニッケル(II) の混合試料溶液を 25 ml メスフラスコにとり、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 亜鉛-mnt 錯体試薬を 5 ml、ヘキサメチレンテトラミン緩衝溶液 2.5 ml を加えて pH 5.1 とし、蒸留水で 25 ml とする。十分かき混ぜた後、30 分間放置する。同様にして調製した試薬ブランクを対照として、波長 288 及び 312 nm における吸光度 A_{288} 及び A_{312} を測定する (Fig. 1)。コバルト(II) 及びニッケル(II) のモル濃度は次式から計算できる。

$$[\text{Co}] (\text{M}) = (2.58A_{288} - 0.97A_{312}) \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ni}] (\text{M}) = (5.27A_{312} - 3.25A_{288}) \times 10^{-5}$$

以上の操作によって、コバルト(II) とニッケル(II) の混合試料溶液を用い測定した結果を Table 2 に示す。

4.2.7 2,3-キノキサリンジチオール法との比較 ジチオール系配位子を用いたコバルト及びニッケルの定量法としては、2,3-キノキサリンジチオール ($\text{H}_2 \text{ qdt}$) に

Table 2 Simultaneous determination of cobalt(II) and nickel(II)

No.	Co/Ni	Added (μg)	Found (μg)	Error (μg)
1	3.62	{Co 19.9 {Ni 5.5	19.0 6.3	-0.9 +0.8
2	2.02	{Co 13.3 {Ni 6.6	13.3 7.1	0 +0.5
3	1.57	{Co 15.5 {Ni 9.9	15.0 10.4	-0.5 +0.5
4	0.80	{Co 12.3 {Ni 15.4	11.9 15.6	-0.4 +0.2
5	0.45	{Co 9.9 {Ni 22.0	10.2 22.4	+0.3 +0.4
6	0.39	{Co 7.7 {Ni 19.8	7.7 19.9	0 +0.1
7	0.29	{Co 8.8 {Ni 30.8	8.9 30.8	+0.1 0
8	0.19	{Co 7.7 {Ni 39.6	7.9 39.4	+0.2 -0.2

Table 3 Analytical conditions

Reagent	Metal	Wavelength (nm)	Sensitivity ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Solvent
Zn-mnt	{Co {Ni	288 312	0.0012 0.0024	water
qdt ²⁻ 4)	{Co {Ni	472 520	0.0017 0.0028	aqueous ethanol
qdt ²⁻ 10)	{Co {Ni	510 656	0.0017 0.0034	dimethylformamide and ethanol (1:1)
qdt ²⁻ 12)	Co	540	0.0011	10 N H ₂ SO ₄

qdt²⁻: 2,3-Quinoxalinedithiol

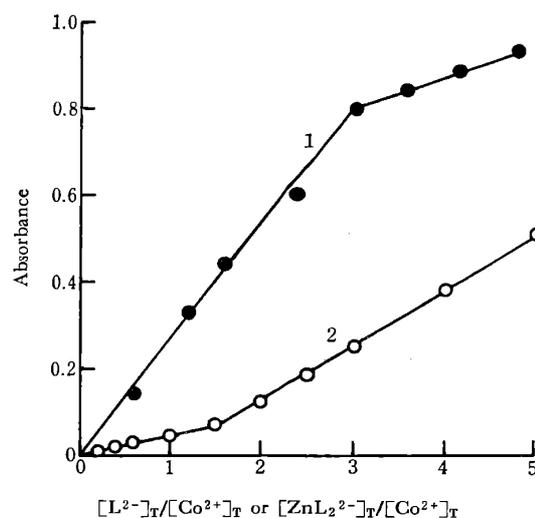
よる方法が報告されている^{4)10)~12)}. mnt²⁻ と qdt²⁻ とを比較して Table 3 に示した. mnt²⁻ では混合溶媒, 加熱操作などを必要とせず, 水溶液中で金属イオンを定量できる利点をもつ, 感度は qdt²⁻ に比較して若干高い. 更に mnt²⁻ 試薬は, 安価な原料を用いて容易に, かつ高収率で合成できるなどの利点がある. 前処理による妨害金属のイオンの除去を行わない場合の選択性については, ほぼ同程度である. 又, コバルト(II) とニッケル(II) の同時定量における Co/Ni の限界モル比についてもほぼ同程度である. なお mnt²⁻ を用いる場合, 分光光度計として紫外部の測定が可能なものを要する点, qdt²⁻ より若干不利であろう.

4.3 錯体の組成

コバルト-mnt 錯体の組成をモル比法によって調べた. Fig. 3 曲線 1 に示すように, Co : mnt²⁻ = 1 : 3 の組成比が得られた. なお, 亜鉛及びニッケル錯体はいずれも M(II) : mnt²⁻ = 1 : 2 錯体を生成する⁷⁾.

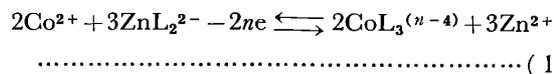
4.4 亜鉛とコバルトの金属交換反応の化学量論

コバルト濃度を $7.5 \times 10^{-5} \text{M}$ (一定) として, 亜鉛-mnt 錯体濃度を変化させて, 亜鉛とコバルトの金属交換

Fig. 3 Molar ratio plots for Co-mnt system (Curve 1) and Co-ZnL₂²⁻ system (Curve 2)

Curve 1 : $[\text{Co}^{2+}]_T = 1.5 \times 10^{-5} \text{M}$ at 288 nm; Curve 2 : $[\text{Co}^{2+}]_T = 7.5 \times 10^{-5} \text{M}$ at 365 nm at pH 5.1 (hexamine-HCl buffer)

比を求めた. その結果式 (1) に対応する 1 : 1.5 の交換比が得られ (Fig. 3 曲線 2), 先に述べた錯体組成の妥当性が確かめられた.



実験点は 2 本の直線上によく乗っており, 金属交換定数はかなり大きいことを示す.

4.5 コバルト錯体の荷電の決定

Gray ら⁸⁾¹³⁾¹⁴⁾ 及び McCleverty ら¹⁵⁾¹⁶⁾ によるとコバルトは mnt²⁻ と反応し, CoL_2^{2-} , CoL_2^{-} , CoL_3^{3-} , CoL_3^{2-} , $\text{Co}_2\text{L}_4^{2-}$ などの種々の組成と荷電をもつ錯体を生成する. 彼らはこれらの錯体の X 線による結晶構造解析, 電子構造などに関し, 詳細な研究を行っている. 本定量法の水溶液中で生成するコバルト錯体を同定するために, その荷電をコバルト錯体の第 4 級アンモニウム塩イオン会合抽出反応により決定することを試みた.

4.5.1 抽出錯体の吸収曲線 コバルト錯体はテトラ-n-ヘキシルアンモニウムイオン (tha⁺ と略す) とイオン会合体を形成し, クロロホルムに抽出される. 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 5.0) で pH を調節したコバルト錯体溶液 10 ml と tha⁺ のクロロホルム溶液 10 ml を 10 分間振り混ぜ, 遠心分離後クロロホルム相の吸収曲線を測定した. 抽出錯体の吸収極大は, 298 nm にあり ($\epsilon^{298\text{nm}} = 5.0 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$), 水溶液中の錯体

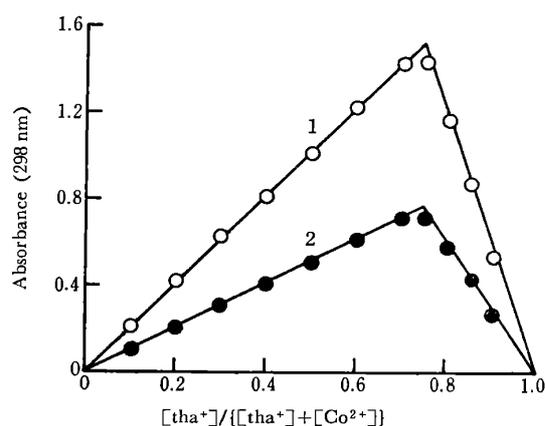


Fig. 4 Continuous variation plots for Co-mnt-tha⁺ complex extracted with chloroform

($V_{\text{water}} = V_{\text{CHCl}_3} = 10 \text{ ml}$); Curve 1: $[\text{Co}^{2+}] + [\text{tha}^+] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; Curve 2: $[\text{Co}^{2+}] + [\text{tha}^+] = 6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; pH: 5.0 (acetate buffer)

の吸収曲線に比較して若干長波長側へのシフトが見られた。

4.5.2 抽出錯体の組成 tha⁺濃度を $9 \times 10^{-5} \text{ M}$ 一定とし、コバルト(II)及び mnt²⁻の全濃度を一定 (6×10^{-5})に保ち、コバルトと mnt²⁻の組成を連続変化法で検討した。その結果モル比法の場合 (Fig. 3)と同様、Co : mnt²⁻ = 1 : 3の組成比が得られた。次にコバルトと mnt²⁻の濃度比を 1 : 3に保ち、tha⁺との組成を連続変化法で検討した結果、Fig. 4に示すようにいずれの全濃度条件においても Co : tha⁺ = 1 : 3の組成比が得られた。従って、クロロホルムに抽出される三元錯体の組成は、コバルト : mnt²⁻ : tha⁺ = 1 : 3 : 3の化合物であり、 $[\text{3tha}^+, \text{CoL}_3^{3-}]_0$ と推定された。以上の結果からコバルト錯体の荷電は -3であり、水溶液中では CoL_3^{3-} が主な生成錯体であることが確かめられた。従って、4.4の式(1)の n は1であり、コバルト錯体は生成した後直ちに空気酸化を受けて CoL_3^{3-} となること明らかとなった。

(1975年1月、日本分析化学会北海道支部冬季研究発表会において一部発表)

文 献

- 1) C. C. Miller : *J. Chem. Soc.*, 792 (1941).
- 2) J. H. Hamence : *Analyst*, **65**, 152 (1940).
- 3) H. G. Hamilton, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **41**, 1310 (1969).
- 4) J. A. W. Dalziel, A. K. Slawinski : *Talanta*, **15**, 367 (1968).
- 5) A. K. Chakrabarti, S. P. Bag : *ibid.*, **19**, 1187 (1972).
- 6) A. K. Chakrabarti, S. P. Bag : *Anal. Chim. Acta*, **59**, 225 (1972).

- 7) 井上貞信, 四ツ柳隆夫, 佐々木満雄, 青村和夫 : 日化会誌, **1976**, 93.
- 8) E. I. Stiefel, L. E. Bennett, Z. Dori, T. H. Crawford, C. Sino, H. B. Gray : *Inorg. Chem.*, **9**, 281 (1970).
- 9) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 414 (1959).
- 10) R. W. Burke, J. H. Yoe : *Anal. Chem.*, **34**, 1378 (1962).
- 11) G. H. Ayres, R. R. Annand : *ibid.*, **35**, 33 (1963).
- 12) L. I. Chernomorchenko, T. V. Chuiko, A. G. Akhmetshin : *Anal. Abstr.*, **27**, 2582 (1974).
- 13) C. H. Langford, E. Billig, S. I. Shupack, H. B. Gray : *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2968 (1964).
- 14) H. B. Gray, E. Billig : *ibid.*, **85**, 2019 (1963).
- 15) J. A. McCleverty, N. M. Atherton, N. G. Connelly, C. J. Winscom : *J. Chem. Soc.*, 2242 (1969).
- 16) J. A. McCleverty, J. Locke, E. J. Wharton : *ibid.*, 816 (1968).

☆

Spectrophotometric determination of cobalt with zinc(II)-dimercaptomaleonitrile complex.

Sadanobu INOUE*, Takao YOTSUYANAGI**, Mitsuo SASAKI* and Kazuo AOMURA** (*Department of Industrial Chemistry, Kitami Institute of Technology, 165, Koen-cho, Kitami-shi, Hokkaido; **Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 13-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Dimercaptomaleonitrile (maleonitriledithiol, H_2mnt or H_2L) reacts with cobalt to form a water soluble stable complex, CoL_3^{3-} , at pH 4.5 to 11.4, which has an absorption maximum at 288 nm with a molar absorptivity of $5.59 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$. The charge of the complex was estimated to be 3- by extracting the complex into chloroform with tetra-*n*-hexylammonium iodide (tha^+I^-) as an ion association complex, $(\text{3tha}^+, \text{CoL}_3^{3-})$. Although the free ligand is easily oxidized in air, zinc(II) ion stabilizes it by forming, at pH 2.2 to 9.5, water soluble stable complex, ZnL_2^{2-} , which reacts with cobalt to give CoL_3^{3-} complex quantitatively. The difference of the absorptivity between CoL_3^{3-} and ZnL_2^{2-} at 288 nm ($\Delta\epsilon_{288\text{nm}} = 5.0 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$) is large enough to make possible the spectrophotometric determination of cobalt. Under the condition of the recommended procedure, the metal exchange reaction proceeded quantitatively within 2 minutes and absorbance was effectively constant for 45 minutes. Beer's law was confirmed in a range of 0~22 $\mu\text{g Co}^{2+}/25 \text{ ml}$ and the sensitivity for absorbance=0.001 was $1.2 \times 10^{-3} \mu\text{g Co}^{2+}/\text{cm}^2$. Among 15 metal ions studied, nickel, iron and copper seriously interfered with the determination. However, nickel and cobalt can be determined simultaneously based on the difference in absorption spectra of their mnt complexes.

Our recommended procedure is as follows; take the sample solution containing less than 22 μg of cobalt(II) in a 25 ml volumetric flask. Add 5 ml of $7.5 \times 10^{-4} \text{ M ZnL}_2^{2-}$ solution and 0.1 M hexamine-HCl buffer (pH 5.1) and dilute to the mark with water. Measure the absorbance at 288 nm (in the presence of nickel, also at 312 nm) against the reagent blank

within 45 minutes.

(Received Jan. 16, 1976)

Keywords

Cobalt

Dimercaptomaleonitrile (maleonitridithiol)
 Nickel(II) cobalt(II) simultaneous determination
 Spectrophotometric determination
 Zinc(II)-dimercaptomaleonitrile complex

カーボンチューブを用いたフレームレス原子吸光光度法によるベリリウムの定量

下村 滋, 森田 秀芳, 久保 正則*

(1976年3月3日受理)

カーボンチューブを用いたフレームレス原子吸光光度法によるベリリウムの微量定量分析及び共存成分の干渉について検討した。

ベリリウムと同属元素であるバリウム, ストロンチウム, カルシウム及びマグネシウムの塩化物がこの順で負の干渉を示した。この干渉は灰化段階において比較的低温で長時間加熱することにより, ある程度抑制することができた。又, 少量の硫酸もしくは硝酸を添加することにより, これらの負の干渉は消失した。

その他にアルミニウムが低濃度で負, 高濃度で正の干渉を示し, 鉄の各塩も負の干渉を示した。又, 安息香酸, ギ酸, 酢酸などのカルボン酸及びリン酸が負の干渉を示す傾向があるが, カーボンチューブ内への試料注入量を少量にすれば, ある程度防ぐことができる。高濃度の硫酸も負の干渉を示すが灰化段階で昇温速度を小さくして長時間行えば, 干渉は緩和される。

ベリリウムの溶液を 10 μ l 注入する場合の 1% 吸光感度は 0.1 ppb (1×10^{-12} g), 繰り返し精度 (c.v. %) は 2.1% であった。

1 緒 言

ベリリウム及びその化合物は, その毒性が非常に強い¹⁾ために大気汚染物質として注目されており, 従って, こん跡程度のベリリウムの分析が要求されている。

従来, ベリリウムの定量にはモリンを用いたけい光光度法²⁾, アセチルアセトンなどを用いた吸光光度法³⁾⁴⁾及び発光光度法⁵⁾などがあるが, それらには簡便さ, 感度, 共存成分の干渉などの点でそれぞれ問題があると思われる。

原子吸光光度法による分析には主に亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いる方法^{6)~9)}及びフレームレス原子吸光法などがあるが, ベリリウムのように特に耐火性酸化物を形成しやすい金属元素においては, 不活性ガス中で原子化するフレームレス原子吸光法が感度的にも有利

であると考えられる。しかしながら, フレームレス法においても共存成分の干渉は無視できず, 又フレーム法における干渉とは異なることが予想されるため, 基礎的な研究が必要である。本研究では主にカーボンチューブを用いた2チャンネル型フレームレス原子吸光分析装置を用いて, ベリリウムの微量定量及び共存成分による干渉現象について検討を行った。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

日本ジャーレルアッシュ社製 AA-1EW 型原子吸光分析装置に FLA-1 型フレームレスアトマイザー, 又同社製 AA-8500 型原子吸光分析装置に FLA-10 型フレームレスアトマイザーを装着して測定を行った。カーボンチューブは FLA-1 には内径 4 mm, 外径 6 mm, 長さ 50 mm のものを, 又 FLA-10 には内径 3 mm, 外径 5 mm, 長さ 30 mm のものを用いた。サンプル注入には

* 徳島大学薬学部: 徳島県徳島市庄町 1-78