

analysis by the present method and (8) 0.01 ppm of arsenic in a sample solution can be determined.

(Received Feb. 19, 1977)

Keywords

Arsenic

Coprecipitation

Polarography

Zirconium hydroxide

マレオニトリルジチオールと第4級アンモニウムイオンを用いる 微量カドミウム、銅、鉛、亜鉛のイオン対抽出-原子吸光分析

井上 貞信*, 四ッ柳隆夫**, 佐々木満雄*, 青村 和夫**

(1976 年 12 月 20 日受理)

カドミウム、銅、鉛、亜鉛はジメルカプトマレオニトリル (MNT 又は H_2L と略記する) と反応して $M(II):L^{2-}=1:2$ の組成を持つ水溶性の錯体 $M(II)L_2^{2-}$ を生成する。この錯体はテトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオン (TBA^+) とイオン対をつくり、広い pH 範囲でメチルイソブチルケトン (MIBK) に定量的に抽出される。この有機相を原子吸光分析に供試する方法について検討した。その結果高倍率の濃縮と有機溶媒による感度上昇の効果とを利用する微量のカドミウム、銅、鉛、亜鉛の定量法を確立することができた。検量線は、それぞれカドミウム (1~10) μg 、銅 (5~25) μg 、鉛 (40~200) μg 、亜鉛 (1~5) μg の範囲で良好な直線となった。

1 緒 言

原子吸光法による微量カドミウム、銅、鉛、亜鉛の定量法には既に多数の報告がある。これらの金属イオンを原子吸光法によって定量する場合、カドミウムのような高感度の元素でも直接法の定量限界は、0.01 ppm とされている。従って更に微量の金属イオンを定量する際、種々の方法で抽出濃縮する試みがなされている。キレート系抽出試薬としては、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)¹⁾²⁾、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC)³⁾、及びジチゾン¹⁾⁴⁾ が広く用いられ、これらの試薬によって生成するキレートを MIBK、酢酸エチルなどの可燃性の有機溶媒で抽出し、濃縮効果と有機溶媒による感度上昇の効果とによって感度よく定量する方法が報告されている。又イオン対抽出には、カドミウムをヨウ化カドミウム錯陰イオンとして第4級アンモニウム塩又は高分子量アミンで抽出する方法^{5)~7)}、

更に *o*-フェナントロリン-カドミウム錯体と過塩素酸イオンのイオン対をニトロベンゼンで抽出する方法⁸⁾ などが報告されている。ヨウ化物を MIBK で抽出する方法も報告されている⁹⁾¹⁰⁾。

著者らは先にジメルカプトマレオニトリル (*cis*-1,2-ジシアノエチレン-1,2-ジチオール, マレオニトリルジチオールともいう。以後 MNT 又は H_2L と略記する) が2価の金属イオンと反応して水溶性の錯体 $M(II)L_2^{2-}$ を生成することを報告した¹¹⁾。この錯体はテトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオン (TBA^+) とイオン対をつくり、MIBK に抽出される。そこでこのイオン対抽出による原子吸光分析に関する基礎的条件について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

Na_2L : 既報¹²⁾ と同様、Stiefel らの方法に準拠して合成し、再結晶したものを使用した。

カドミウム標準溶液: 特級硫酸カドミウム ($CdSO_4 \cdot xH_2O$) 0.114 g をひょう取し、蒸留水に溶解し、1N 硫酸 2.5 ml を加えた後、全液量を 250 ml とした (約 200 ppm)。

* 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

銅標準溶液: 特級硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.982 g をひょう取し, 蒸留水に溶解し, 1N 硫酸 2.5 ml を加えた後, 全液量を 250 ml とした (約 1000 ppm).

鉛標準溶液: 特級硝酸鉛 $\{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\}$ 3.197 g をひょう取し, 蒸留水に溶解し, 1N 硝酸 2.5 ml を加えた後, 全液量を 250 ml とした (約 8000 ppm).

亜鉛標準溶液: 特級塩化亜鉛 (ZnCl_2) 0.104 g をひょう取し, 蒸留水に溶解し, 1N 塩酸 2.5 ml を加えた後, 全液量を 250 ml とした (約 200 ppm).

これらの金属イオン標準溶液はキレート滴定法によって標定し, 目的に応じて希釈して用いた.

酢酸塩緩衝溶液: 2 M 酢酸水溶液と 2 M 酢酸ナトリウム水溶液を混合して pH 5.0 とした.

臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム溶液: 東京化成製臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム 6.045 g を蒸留水に溶解し, 500 ml とした (3.75×10^{-2} M).

その他の試薬はすべて特級品を使用した.

2.2 装 置

原子吸光分析装置: 日立製 207 型 (日立 056 型記録計付き) を用いた. パーナーはスリット型を用い, フレームには空気-アセチレン炎を用いた. 光源としては, 銅, 鉛には日立製 HLA-3 型, カドミウム, 亜鉛には日立製 HLA-4 型中空陰極ランプを使用した.

pH メーター: 日立堀場製 F-7_{DE} 型 pH メーターを使用した.

振り混ぜ器: イワキ製 KM 型万能シェーカーを使用した.

2.3 定量操作

検水 (100~1000) ml を分液漏斗にとり, これに Na_2L 粉末約 10 mg を加えた後, 酢酸塩緩衝溶液 5 ml を加えて pH 5.0 に調節する. 3.75×10^{-2} M TBA⁺, Br⁻ 溶液 2 ml を加えた後, 蒸留水で水相を一定量にする. 次に MIBK 25 ml を加えて 2 分間振り混ぜる. 約 20 分間静置した後, 有機相を分取し, 3.1 に示す条件で原子吸光測定を行う. 別に各金属標準溶液についても同様に操作を行って検量線を作成し, これより各金属イオンの含有量を求める.

3 結果と考察

3.1 原子吸光測定条件

感度とフレームの安定性について検討し, 次のような測定条件で各成分の分析を行うことにした.

波 長	Cd 2288 Å, Cu 3247 Å Pb 2833 Å, Zn 2139 Å
ランプ電流	Cd 6 mA, Cu 15 mA Pb 10 mA, Zn 8 mA
空気流量	13 l/min (1.5 kg/cm ²)

アセチレン流量 2.5 l/min (0.3 kg/cm²)

パーナーの高さ 1

3.2 pH の影響

2.3 の定量操作に準じ, 各金属イオンの抽出に及ぼす pH の影響を検討した. pH は 1 M 酢酸アンモニウム, 塩酸及び水酸化ナトリウムを用いて調節した. 結果を Fig. 1 に示す. カドミウム, 鉛, 亜鉛は pH 1 付近から抽出されはじめ, pH 3.5~9 で一定の吸光値を示している. 銅は 6N 塩酸溶液からでも抽出できるが, 抽出後の MIBK 相の体積が著しく減少した. これらの金属イオンを同時に抽出する条件として, 酢酸塩緩衝溶液 (pH 5.0) を用いることにした.

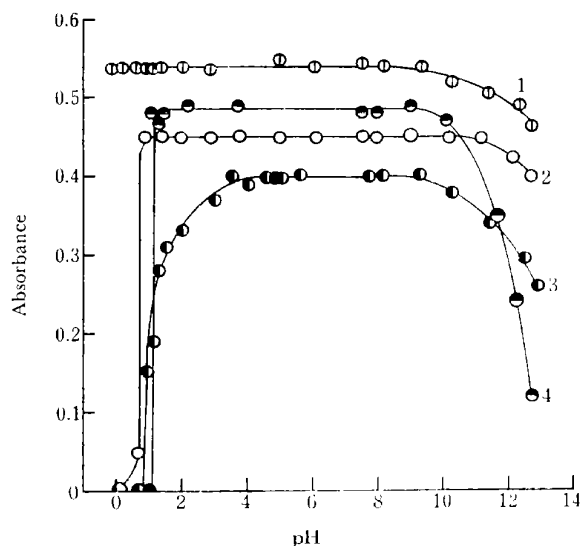


Fig. 1 Effect of pH on the absorbance

1: Cu 15 µg; 2: Cd 6 µg; 3: Pb 80 µg; 4: Zn 3 µg;
Aq. phase: 500 ml; Org. phase: 25 ml

3.3 試薬濃度の影響

3.3.1 Na_2L MNT の水溶液は空気酸化を受けやすく不安定である. しかし MNT は 2 価の金属イオンと定量的に反応し, 安定な水溶性の錯体 $\text{M}(\text{II})\text{L}_2^{2-}$ を生成する (例えば, pH 3 における Zn-L 錯体の条件生成定数は $10^{14.1}$ であり¹¹⁾, 相当する EDTA 錯体の条件生成定数 $10^{5.9}$ に比べかなり大きい). ここでは共存金属イオンによって消費される試薬の量, 試薬の安定性などを考慮して, Na_2L 粉末 10 mg を加えることにした.

3.3.2 臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオン

MNT 錯体は第 4 級アンモニウムイオンとイオン対を形成し, 有機溶媒に抽出され, その抽出定数は非常に大きい (例えば, $K_{\text{ex}} = [\text{2Q}^+, \text{ZnL}_2^{2-}]_0 / [\text{ZnL}_2^{2-}][\text{Q}^+]^2 =$

10^{22.41} 13), ただし Q^+ = テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムイオン). 従って大量の検水から, 微量の金属イオンを定量的に抽出濃縮する目的に利用できる. 本法では Na_2L 濃度を考慮して $3.75 \times 10^{-2} M$ TBA⁺, Br⁻ 溶液 2 ml を加えることにした.

3.4 振り混ぜ時間

2.3 に述べた定量操作に従って, 振り混ぜ時間を 1 分から 10 分まで変えて抽出率に及ぼす影響を調べた. その結果 1 分間振り混ぜれば一定の吸光値が得られるが, 安全のため 2 分間振り混ぜることにした. 抽出率は 1 回の抽出でほぼ 100% に達した.

3.5 検量線

カドミウム, 銅, 鉛及び亜鉛標準溶液をそれぞれ 100, 500, 1000 ml 用いた場合について検量線を作成した. その結果水相の体積が大きくなるにつれて見掛け上高い感度を示した. これは MIBK が水に溶解し, MIBK 相の体積が減少して, 濃縮効果が更に高まったためである (MIBK 25 ml に対して水相の体積を 100, 500, 1000 ml と変化させて, MIBK 相の体積の変化を調べたところ, それぞれの体積は 22.80, 13.80, 2.40 ml となった).

カドミウム, 銅, 鉛及び亜鉛標準溶液 500 ml を用いた場合の検量線は, カドミウム (2~10) μg , 銅 (5~25) μg , 鉛 (40~200) μg 及び亜鉛 (1~5) μg の範囲でそれぞれ $y=7.55x$, $y=3.70x$, $y=0.467x$ 及び $y=15.50x$ であった. ここで x は金属イオンの重量 (μg), y は吸光値の読み (%) である. この検量線から得られる 1% 吸光値に対する感度は, MIBK 相中でそれぞれ 9.6 ng Cd/ml, 19.6 ng Cu/ml, 155 ng Pb/ml 及び 4.7 ng Zn/ml である. 又カドミウム 6 μg を採り, 10 回の繰り返し精度を求めたところ, 変動係数は 1.74% であった.

山本ら¹⁾ は海水のような電解質溶液と純水とでは MIBK の溶解度に差があることを指摘している. 又, 白石ら³⁾ は各種塩類溶液に対する MIBK の溶解度を詳細に検討し, 塩類濃度が増大すると MIBK の溶解度は減少することを報告している. 従って, 本法を海水のような電解質溶液に適用する場合には標準添加法によって検量線を作成する必要がある.

3.6 共存イオンの影響

カドミウムの定量に対する共存イオンの影響について検討した. 結果を Table 1 に示す. カドミウム 6 μg に

対して, 鉄(III) 0.5 mg, コバルト(II), ニッケル(II), 銅(II) は 1.0 mg, 水銀(II) 4.0 mg, 亜鉛(II) 5.0 mg まで共存しても影響しない. アルカリ金属, アルカリ土類金属, クロム(III), マンガン(II), 鉛(II) は 50 mg の, 又多数の陰イオンも 50mg まで共存しても妨害しなかった.

Table 1 Effect of foreign ions on the determination of cadmium^{a)}

Metal ions	Added as	Ion added (mg)	Cd found ^{b)} (μg)	Error (μg)
Ni ²⁺	chloride	1.5	5.95	-0.05
		2.0	4.16	-1.84
Cu ²⁺	sulfate	1.0	6.00	0
		1.5	0	-6.00
Zn ²⁺	chloride	5.0	6.00	0
		25.0	5.02	-0.98
Co ²⁺	"	1.0	5.99	-0.01
		1.5	5.76	-0.24
Fe ³⁺	"	0.5	6.04	+0.04
		1.0	3.42	-2.58
Hg ²⁺	"	4.0	6.02	+0.02
		5.0	0	-6.00

a) Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, ClO₄⁻, NO₃⁻, C₂O₄²⁻, CrO₄²⁻, HPO₄²⁻ and H₂edta²⁻: 50 mg of these ions did not interfere. b) 6.00 μg of Cd²⁺ was taken.

Table 2 にはカドミウム(II), 銅(II), 鉛(II), 亜鉛(II), 鉄(III) 及びマンガン(II) がそれぞれ単独で共存する場合の相互干渉の程度を調べ, 許容限界濃度を示した. Table 2 においてマンガンは 50mg 共存しても全く影響しないこと, 及び銅に対しては実験したすべての金属イオンが 50mg でも妨害しなかったことが注目される.

Table 2 Influence of diverse ions on the determination of zinc, lead and copper

Analytical element	Tolerance limit (mg)
Zn (3.0 μg)	Cd 2.5
	Pb 10.0
	Cu 1.0
	Fe 0.5
	Mn 50.0†
Pb (30.0 μg)	Zn 1.0
	Cd 2.5
	Cu 1.0
	Fe 0.5
	Mn 50.0†
Cu (15.0 μg)	Zn 50.0†
	Cd 50.0†
	Pb 50.0†
	Fe 50.0†
	Mn 50.0†

† Tolerance limit can't be found.

pH 5 における金属-MNT 錯体の安定度の序列について, 金属イオン交換反応 (例えば, $M_1L_2^{2-} + M_{II} \rightleftharpoons M_{II}L_2^{2-} + M_1$) の進行方向を紫外・可視吸収スペクト

ルの測定により検討したところ, その序列は $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ 及び $\text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+}$ であった. 従って, Table 2 において銅(II)の分析に対して他の金属イオンが妨害しなかったこと, 及びマンガン(II)が全く定量の妨害とならなかったことは上記の安定度の序列から理解できる. 従って本系における妨害は, 試薬 MNT がより安定な錯体を形成する共存金属イオンによって消費され, 試薬不足を起こして生ずるものと推定される. そこでカドミウムの分析に対して妨害の大きかった鉄(III), 銅(II)について, 試薬濃度を変えて, その許容限界濃度を調べた. その結果 Table 3 に示すように, 試薬濃度を高くすることによって, 共存許容限界濃度を更に上げることができた. 本法では 10mg の MNT 試薬を加えているが, 共存金属イオンが特に多い場合には, 試薬添加量を増す必要がある.

Table 3 Tolerance limits of iron and copper on the determination of cadmium†

Na_2L (mg)	Tolerance limit	
	Fe (mg)	Cu (mg)
10	0.5	1.0
25	1.25	2.5
50	7.0	5.0

† 6.0 μg of Cd^{2+} was taken.

3.7 分析結果

以上の検討に基づいて, 2.3 に述べた定量操作を定め, 人工海水中のカドミウム(II), 銅(II), 鉛(II) 及び亜鉛(II)の分析を, 鉄(III)が共存している場合と, していない場合とについて, それぞれ2回ずつ行った. 結果を Table 4 に示す. いずれの場合も添加量とよく一致した値を示しており, 本法によって十分満足できる精度で分析できることが確認された.

Table 4 Analytical results of cadmium, copper, lead and zinc in artificial sea water† by recommended method

Sample No.	Amount of element (ppm)		Found (ppm)			
			Cd	Cu	Pb	Zn
1	Cd 0.060 Pb 0.80	Cu 0.010 Zn 0.015	0.059	0.010	0.796	0.015
2	"		0.060	0.010	0.792	0.016
3	Cd 0.060 Pb 0.80 Fe 5.0	Cu 0.010 Zn 0.015	0.060	0.010	0.800	0.016
4	"		0.060	0.012	0.800	0.015

† This solution contains 2.72% NaCl, 0.38% MgCl_2 , 0.165% MgSO_4 , 0.126% CaSO_4 , 0.086% K_2SO_4

3.8 APDC, DDTc 及びジチゾン抽出法との比較

硫黄を配位原子とする重金属イオンの抽出分離試薬としては, APDC, DDTc 及びジチゾンが一般に広く用いられている. これらの試薬のうち, ジチゾンは普通 pH 9 以上で抽出を行い, 有機相の呈色が緑色であれば試薬が過剰であり, 抽出の判別が容易である. しかし, クロロホルムや四塩化炭素溶液として抽出するため, 有機相を直接フレーム中に噴霧することは, 有毒ガスを発生する, 燃焼の状態が不安定である, などの点から好ましくない. 従って, 酸により逆抽出し酸溶液として測定を行わなければならない.

一方 APDC, DDTc 錯体は pH 4~5 以上で抽出される. これらの錯体は MIBK によって抽出できる. 従って有機相を直接フレーム中に導入でき, 有機溶媒による感度上昇の効果によってその感度も高い. しかし, これらの錯体を抽出した MIBK 相が無色のため, 抽出試薬の不足を判定しにくい. 本法で用いた MNT 錯体は, 第4級アンモニウムイオンの存在で pH 3.5~9 の広い pH 範囲で抽出できる. このイオン対は APDC, DDTc 錯体の場合と同様に MIBK で抽出できるので, 分析感度も高い. 又 MNT 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. しかし MNT 試薬の場合も, 抽出試薬の不足を判定しにくいことがジチゾン抽出法より若干不利であろう.

4 結 言

MNT 錯体は2価の金属イオンと反応し, 水溶性の錯体 M(II)L_2^{2-} を生成する. この錯体は第4級アンモニウム塩とイオン対をつくり, MIBK に抽出されるので, この溶媒抽出を利用する新しい抽出原子吸光分析法を提案した. 本法によれば (500~1000)ml のような大量の検水から金属イオンを抽出濃縮することが可能であり, 微量のカドミウム(II), 銅(II), 鉛(II) 及び亜鉛(II)を精度よく定量できることが明らかとなった.

文 献

- 1) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇: 本誌, **20**, 347 (1971).
- 2) Y. Yamamoto, K. Kumamaru, Y. Hayashi, M. Kanke: *J. Hyg. Chem.*, **17**, 251 (1971).
- 3) 白石直典, 長谷川忠光, 久行恒芳, 高橋博明: 本誌, **21**, 705 (1972).
- 4) 菅家 惇, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麓: 日化, **92**, 983 (1971).
- 5) 大関邦夫, 阿部益太郎, 神原富民: 本誌, **25**, 333 (1976).
- 6) 内海 諭, 奥谷忠雄, 小沢敏夫: 日化会誌, **1974**, 1073.

- 7) 殿内重政, 鈴木俊雄, 外林 武, 小山誠太郎: 本誌, **20**, 1453 (1971).
- 8) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 大谷 譲: 日化, **92**, 345 (1971).
- 9) 河野隆年, 小林重雄: 本誌, **19**, 1491 (1970).
- 10) 河野隆年, 根守 章: 同上, **24**, 419 (1975).
- 11) 井上貞信, 四ッ柳隆夫, 佐々木満雄, 青村和夫: 日化会誌, **1976**, 93.
- 12) 井上貞信, 四ッ柳隆夫, 佐々木満雄, 青村和夫: 本誌, **25**, 534 (1976).
- 13) 井上貞信, 四ッ柳隆夫, 佐々木満雄, 青村和夫: 第26回錯塩化学討論会講演要旨集, p. 286(1976).

☆

Atomic absorption method for the determination of trace amount of cadmium, copper, lead and zinc with ion-pair extraction of dimercaptomaleonitrile complexes. Sadanobu INOUE*, Takao YOTSUYANAGI**, Mitsuo SASAKI* and Kazuo AOMURA** (*Department of Industrial Chemistry, Kitami Institute of Technology, 165, Koencho, 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, MNT or L^{2-}) reacts with cadmium, copper, lead and zinc to form water soluble complexes, ML_2^{2-} , which can be extracted into methyl isobutyl ketone (MIBK) as an ion-pair with tetrabutylammonium cation (TBA^+). Based on this extraction behavior, a new sensitive method for the determination of these metal ions by atomic absorption spectrophotometry has been developed. The recommended procedure is as follows. In a separatory

funnel, take an aliquot of sample solution containing less than 10 μg of cadmium, 25 μg of copper, 200 μg of lead and 5 μg of zinc, and add 10 mg of Na_2L , 5 ml of acetate buffer solution (pH 5.0) and 2 ml of $3.75 \times 10^{-2}\text{M}$ TBA^+Br^- solution, and dilute to the fixed volume with water. Extract the ion-pair with 25 ml of MIBK by shaking for 2 minutes. Stand for 20 minutes to separate the organic phase, and then measure the absorbance with an atomic absorption spectrophotometer against the reagent blank. By this method, the concentration range of (4~20)ng of cadmium, (10~50) ng of copper, (80~400)ng of lead and (2~10)ng of zinc/ml could be determined accurately. The coefficient of variation was 1.74% from 10 repeated observations with 6 μg cadmium. For the determination of 6 μg cadmium, the tolerance limits were 1.0 mg for copper, 5.0 mg for zinc, 0.5 mg for iron. The tolerance limits for copper, lead and zinc were also determined.

(Received Dec. 23, 1976)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry

Cadmium

Copper

Dimercaptomaleonitrile (maleonitriledithiol) complexes-tetrabutylammonium ion-pair

Lead

Methyl isobutyl ketone

Zinc

銅(II), ニッケル(II) 及びコバルト(II) の速度論的同時定量法

伊藤 三郎, 原口 謙策, 中川 孝一, 山田 勝利*

(1977 年 1 月 26 日受理)

銅(II), ニッケル(II) 及びコバルト(II) の速度論的同時定量法を検討した。これら金属イオンの 2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (TAC) の錯体と EDTA の配位子置換反応の速度をストップフロー法により測定し定量を行った。これら金属イオンの TAC 錯体は水に難溶で、水に可溶の EDTA との反応を直接ストップフロー法で追跡できないが、非イオン性界面活性剤 Tween #20 による錯体の可溶化法により解決した。コバルト-TAC 錯体を 3 価の錯体とすると、配位子置換反応の速度は銅(II) > ニッケル(II) > コバルト(III) であり、ニッケル-TAC 錯体の反応速度を測定することにより、3 者が (6~70) $\mu\text{g}/50\text{cm}^3$ 共存する試料を $\pm 4\%$ 以内の誤差で分別定量できた。亜鉛(II), カドミウム(II), 鉛(II), マンガン(II), クロム(III), 鉄(II, III), 水銀(II) は影響せず、硫酸イオン, 酢酸イオンなどの陰イオンも影響しない。

* 工業技術院北海道工業開発試験所: 北海道札幌市豊平区東月寒 41-2