

2-(8-キノリルアゾ)-4,5-ジフェニルイミダゾールと 非イオン性界面活性剤を用いる亜鉛の吸光光度定量

渡辺 寛人[®], 山口 信夫^{*}

(1978 年 8 月 3 日受理)

2-(8-キノリルアゾ)-4,5-ジフェニルイミダゾール (QAI) の亜鉛キレートトリトン X-100 のミセル溶液に溶解し、亜鉛の吸光光度定量条件を検討した。QAI は pH 5.0~9.0 の範囲で定量的に亜鉛と反応し、キレートは 582nm に極大吸収を示す。呈色は迅速で少なくとも 24 時間安定である。クエン酸、メタリン酸、*N*-ジチオカルボキシルコシンを併用すると妨害イオンをマスクできる。これらのマスキング剤が共存するとき定量的最適 pH 範囲は 8.5~9.0 である。検量線は、{(1~20) $\mu\text{g Zn}/25 \text{ ml}$ } の範囲で良い直線性を示し、Sandell 感度は 0.00078 $\mu\text{g Zn}/\text{cm}^2$ である。本法は天然水中の数 ppb ないし数百 ppb レベルの亜鉛の簡易定量法として利用できる。

1 緒 言

2-(8-キノリルアゾ)-4,5-ジフェニルイミダゾールは Shibata ら¹⁾によって合成されたイミダゾールアゾ系試薬の一つである。多くの金属イオンと鋭敏に反応し、水に難溶で有機溶媒に可溶の有色キレートを生成する。更に柴田らは、多数の金属イオンをクエン酸ナトリウムでマスクして水銀(II)を QAI キレートとしてクロロホルムに抽出し、QAI がジチゾンに代わる水銀(II)の抽出-光度定量試薬として有望であることを報告している²⁾。しかし、他の金属イオンへの応用については検討されていない。

適当な前分離法で目的金属イオンの単離が可能な場合は、Shibata ら¹⁾がアルコール-水混合溶媒とクロロホルム抽出法を用いて、確立した個々の金属イオンの定量条件に従うとよい。QAI の選択性を改善するもう一つの方法はマスキング剤の利用であろう。著者らは QAI を非イオン性界面活性剤、トリトン X-100 のミセル溶液に溶解して水溶液中で直接金属イオンと反応させて定量操作の簡単化を試みるとともに、QAI の呈色反応に対する多数のマスキング剤の効果を検討した。

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム^{3)~7)}、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール⁸⁾ (PAN), 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール⁹⁾ (TAN), ジチゾン¹⁰⁾, 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール¹¹⁾ (TAM), キシリルブルー-I¹²⁾などの金属キレートがトリトン X-

100 のミセル溶液に可溶化される現象は既に多くの金属イオンの吸光光度定量法に利用されている。本研究においても QAI とその亜鉛キレートがトリトン X-100 のミセル溶液に見掛け上均一に溶解することを見いだした。マスキング剤としてジチオカルボキシルコシン、メタリン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムを用いると QAI を亜鉛の定量に利用できることが明らかとなったので、以下にその検討結果を報告する。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度は日立 139 型分光光度計 (セル長 1 cm) で、pH は東亜電波 HM-6A 型 pH メーターで測定した。

2.2 試 薬

QAI 溶液 (0.05 w/w%) : トリトン X-100 (和光純薬) 40 g を約 150 g の水に溶かし、1 M 塩酸 1 ml を添加後、Shibata らの方法¹⁾³⁾に従って合成した QAI 0.10 g を加え、かき混ぜて完全に溶解する。1 M 水酸化ナトリウムで中和した後、水で 200 g にうすめる。QAI は 20% (w/w) トリトン X-100 溶液 100 g に約 0.4 g 溶解することを確認した。

N-(ジチオカルボキシル)-ザルコシン (DTCS)¹⁴⁾ : Budovsky らの合成法¹⁵⁾に準じて調製した。

金属イオン標準溶液 : 各イオンとも適当な塩又は金属を塩酸あるいは硝酸に溶解し、水で希釈して 1 mg/ml の溶液を調製した。これらの溶液は EDTA 滴定法で標定し、実験には更に希釈して用いた。

* 室蘭工業大学工業化学科 : 北海道室蘭市水元町27-1

2.3 実験方法

次の基本操作によって種々の基礎条件を検討した。

メスフラスコ (25 ml) に金属イオン 5 μg を含む溶液を採り, QAI 溶液 2 ml を加える。1 M 塩酸, 水酸化ナトリウム, 必要に応じてリン酸塩緩衝液 (pH 7.0, 1 M リン酸) 又はアンモニウム塩緩衝液 (pH 9.0, 1 M アンモニア水) を用いて pH を調節し, 水で標線までうすめる。1 時間放置後吸光度を測定する。マス킹剤の効果を検討する場合には, マス킹剤添加後, pH を調節し最後に QAI 溶液を加えた。

3 結果及び考察

3.1 QAI 及び亜鉛キレートの吸収曲線

pH 8.5 における QAI と亜鉛キレートの吸収曲線を Fig. 1 に示した。試薬対照の亜鉛キレートの極大吸収波長は 582 nm である。

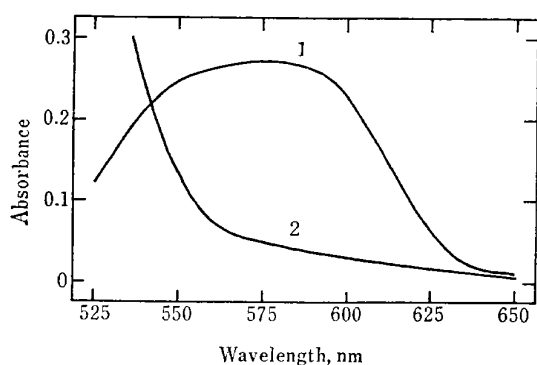


Fig. 1 Absorption curves of QAI and its zinc chelate at pH 8.5

1: Zinc chelate, 5.00 μg Zn/25 ml vs. reagent blank;
2: QAI vs. water

3.2 亜鉛キレートの生成に及ぼす pH の影響

QAI と亜鉛キレートについて, 582 nm における吸光度の pH 依存性を Fig. 2 に示した。pH 5.0~10.5 の範囲でキレートの吸光度は一定であり, QAI の吸光度は pH 4.0~9.0 の範囲で一定である。従って, 試薬空試験値を考慮すると pH 5.0~9.0 の範囲で亜鉛の定量が可能である。

3.3 QAI 及びトリトン X-100 の添加量

pH 8.5 において亜鉛キレートの吸光度に及ぼす QAI とトリトン X-100 の添加量の影響を検討した。

QAI 濃度が 0.03% と 0.05% の二つの QAI 溶液 (20% トリトン X-100) 2 ml を用いて亜鉛 (1~20) μg の範囲で検量線を作成した。0.03% QAI 溶液の場合は

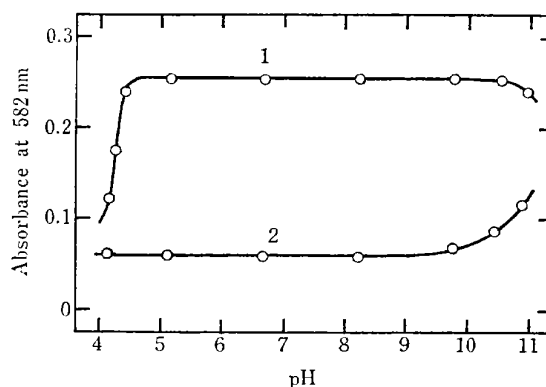


Fig. 2 Effect of pH on absorbance of QAI and its zinc chelate

1: Zinc chelate, 5.00 μg Zn/25 ml vs. reagent blank;
2: QAI vs. water

亜鉛 12 μg 以上で検量線は直線とならず, 0.05% QAI 溶液では亜鉛 20 μg まで良い直線性が得られた。従って, 0.05% QAI 溶液 2 ml を添加することとした。

又, QAI 濃度を 0.05% と一定とし, トリトン X-100 の濃度を 15, 20, 25% に変え, 20 μg の亜鉛に対しこれら溶液 2 ml を加え, トリトン X-100 の添加量を検討した。いずれの場合も同一吸光度を示し, 溶液が濁るなどの現象は認められなかった。20% トリトン X-100 溶液 2 ml を使用することにした。2・3 において, 20% トリトン X-100 溶液 2 ml を用いるとその最終濃度は約 2.5×10^{-2} M であり, これはミセル形成濃度, ($2.7 \sim 3.0 \times 10^{-4}$ M¹⁶⁾¹⁷⁾ の 80 倍以上の濃度である。ただし, トリトン X-100 (エチレンオキシドの平均付加モル数 9.5) の分子量は 647 とした。全く同じ条件で PAN の亜鉛キレート⁸⁾, TAN, TAM のニッケルキレート⁹⁾¹¹⁾, ジチゾンの銅, 亜鉛キレート¹⁰⁾, キシリジルブルー I のマグネシウムキレート¹²⁾ が可溶化されることは著者らのうちの一人が既に報告している。

3.4 種々の金属イオンと QAI との反応

Table 1 に QAI と呈色反応を示す金属イオン, 各金

Table 1 Properties of metal chelates of QAI

Metal ion	Maximum wavelength (nm)	pH range for full color development	Molar absorptivity $\epsilon (\times 10^{-4})$
Zn	582	5.0~10.5	8.3
Mn(II)	575	8.5~10.5	7.9
Co(II)	604	3.0~6.0	4.7
Ni(II)	581	5.5~10.0	6.7
Cu(II)	573	6.5~11.0	7.5
Cd	571	6.5~10.0	9.7
Hg(II)	572	6.5~10.0	7.0

属キレートの極大吸収波長、一定吸光度を示す pH 範囲、モル吸光係数を示す。亜鉛については検量線から求めたモル吸光係数を示したが、他の金属イオンについては金属イオンの摂取量 ($5.0 \mu\text{g}$) をもとにモル吸光係数を計算した。マンガン(II) とコバルト(II) の場合はアスコルビン酸を添加して実験を行った。

いずれのキレートのモル吸光係数も亜鉛の場合と同様に大きく、QAI が他の金属イオンに対しても高感度であることは明らかである。50% (v/v) エタノール中で測定した Shibata らの結果¹⁾ と比較すると、本報で得た各キレートの極大吸収波長はいずれも (5~10) nm 程度長波長側にあるが、モル吸光係数の値はほとんど同じである。ニッケル(II)、コバルト(II) 以外の金属イオンと QAI との呈色は迅速で 5 分以内に完全発色するが、コバルト(II) は完全発色に 30 分、ニッケル(II) は 2 時間を要した。Table 1 に示した金属イオン以外にバナジウム(V)、鉄(II, III)、鉛(II)、も QAI と反応し、それらのモル吸光係数は 10^3 のオーダーで呈色することを認めた。従って、QAI を亜鉛の定量に利用するには妨害イオンの除去が問題となる。

3.5 マスキング剤の選択

pH 8.5 において多数のマスキング剤の効果を検討し、その結果を Table 2 にまとめた。Table 中の記号 (+) は完全発色すること、(±) は不完全発色、(-) は全く発色しないことを意味する。ジメチルグリオキシム(DMG) は 20% トリトン X-100 溶液に溶解して使用した。

Table 2 から DTCS がコバルト(II)、銅(II)、カドミウム、水銀(II) に対して有効なマスキング剤であることが明らかであるが、鉄(III) の DTCS 錯体が着色するため亜鉛の定量の際妨害となる。しかし、クエン酸を DTCS 添加前に加えると鉄(III) は完全にマスクできることを見いだした。DMG は $10 \mu\text{g}$ 以下のニッケル

(II)、コバルト(II) のマスクにたいへん有効であり、ニッケル-DMG キレートの呈色も全く妨害とならないが、DTCS が共存するとニッケル(II) がデマスクされるため使用できない。マンガン(II) はメタリン酸でマスクできる。ニッケル(II) に対して有効なマスキング剤を見いだすことはできなかったが、 $1 \mu\text{g}$ までのニッケル(II) はメタリン酸でマスクできる。従って DTCS、メタリン酸、クエン酸を併用すると亜鉛キレートのみを発色させることができる。ただし、これら 3 種のマスキング剤を Table 2 の表示濃度で使用すると pH 8.5 以下では亜鉛も一部マスクされるので、これを考慮すると亜鉛定量の最適 pH 範囲は 8.5~9.0 となる。

3.6 亜鉛の定量方法

定量操作を次のようにまとめた。メスフラスコ (25 ml) に亜鉛 $20 \mu\text{g}$ 以下を含む試水を採り、クエン酸ナトリウム溶液 (1 M) 1 ml、メタリン酸ナトリウム溶液 (20 w/w%) 1 ml を順次加える。更にアンモニウム塩緩衝液 (pH 9.0) 2 ml を加えて pH を 8.5~9.0 に調節後、DTCS 30 mg, QAI 溶液 2 ml を加え水で標線までうすめる。試薬空試験液を対照として 582 nm における吸光度を測定する。この条件で呈色は迅速で 5 分以内に完全発色し、呈色は少なくとも 24 時間は安定であった。

検量線は亜鉛 $\{(1\sim 20) \mu\text{g}/25 \text{ ml}\}$ の範囲で良い直線性を示し、Sandell 感度 $0.00078 (\mu\text{g Zn}/\text{cm}^2)$ 、モル吸光係数 $8.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を得た。検量線中央の吸光度 (0.510) に対応する亜鉛の定量値は 95% 信頼限界で $(10.00 \pm 0.03) \mu\text{g}$ 、同じく 95% 信頼限界において $\pm 10\%$ で定量できる亜鉛の最少量は $0.30 \mu\text{g}$ であった。水対照の空試験液の吸光度は 10 回の繰り返し測定の結果 0.050 ± 0.001 であった。

3.7 共存イオンの影響

3.6 の操作において、亜鉛 $5.0 \mu\text{g}$ とともに 1 種類の

Table 2 Effect of masking agents on the formation of QAI chelates at pH 8.5

Masking agent	Concentration(M)	Zn	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Cd	Hg(II)	Fe(III)
None	—	+	+	±	±	+	+	+	±
DTCS	$10^{-2.1}$	+	+	—	±	—	—	—	†
MP††	$10^{-1.9}$	+	—	—	±	+	+	+	—
Citrate	$10^{-1.4}$	+	±	±	±	+	+	+	—
Thiourea	$10^{-2.4}$	±	±	±	±	+	+	—	±
DMG	$10^{-3.4}$	+	±	—	—	+	+	±	±
Trien	$10^{-2.4}$	—	+	—	—	—	±	±	±
Tartrate	$10^{-1.7}$	+	+	±	±	+	+	±	—

NP : Na metaphosphate; Trien : Triethylenetetramine; DMG : Dimethylglyoxime; + Complete coloration; ± Incomplete coloration; — No coloration; † DTCS forms a colored chelate with iron(III); †† Molecular weight of MP was assumed to be 612.

他の金属イオンを種々量採り, 共存イオンの影響を検討した. 結果を Table 3 に示す. カルシウムとマグネシウムを除く金属イオンが表示した量以上共存すると明らかに正誤差を生ずる. ニッケル(II) の影響が著しいが, 工業用水などの水質分析に利用するには本法は十分な選択性を持つと思われる.

Table 3 Effect of foreign ions on the determination of zinc

Foreign ion	Added (mg)	Absorbance† at 582 nm	Foreign ion	Added (mg)	Absorbance† at 582 nm
None		0.255	Fe(III)	0.60	0.265
Ni(II)	0.001	0.263	V(V)	1.0	0.265
Mn(II)	0.030	0.263	Pb(II)	1.2	0.264
Cd	0.020	0.265	Bi(III)	10	0.258
Cu(II)	0.020	0.265	Mg	40	0.255
Co(II)	0.060	0.266	Ca	30	0.257
Hg(II)	0.40	0.260			

Zinc taken : 5.00 µg; † Ref. reagent blank

3.8 本法の応用

本法を実験室の水道水中の亜鉛定量に応用し, 先に報告した PAN による方法⁸⁾ の結果とともに Table 4 に示す. 用いた試水は 24 時間使用していなかった実験室の水道せんを全開し, 直ちに採水したものである. 両法について得た 5 回の定量値の平均値と変動係数は良く一致している.

Table 4 Determination of zinc in tap water

	Sample taken (ml)	Absorbance†	Zn (µg/l)	C. V. (%)
Present method	15.0	0.425	558	0.32
PAN method ⁸⁾	15.0	0.285	567	0.12

† Average of five determinations

4 結 語

QAI の亜鉛キレートをつリトンX-100 を用いて水に可溶化し, QAI を水溶性試薬と同様に用いる亜鉛の吸光光度定量法を開発した. 発色 pH 領域が狭いこと, ニッケル(II) の影響が大きいことなど更に改善を要する点があるが, 呈色が迅速で安定であること, 高感度であることなどの特色も有し, 工業用水, 水道水中の亜鉛の簡易定量法として本法は十分利用できるものと思われる.

QAI の合成と精製法に関し御教示いただいた工業技術院名古屋工業試験所柴田正三博士, 本論文の作成に際し御討議いただいた室蘭工業大学室住正世教授に感謝します.

(1978 年 2 月 3 日, 本会北海道支部)
(1978 年冬季研究発表会において講演)

文 献

- 1) S. Shibata, M. Furukawa, R. Nakashima : *Anal. Chim. Acta*, **81**, 131 (1976).
- 2) 古川正道, 後藤一男, 柴田正三: 第 37 回分析化学討論会講演要旨集, p. 87 (1976).
- 3) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎: 分化, **19**, 1673 (1968).
- 4) 林謙次郎, 伊藤恭子: 分化, **20**, 1550 (1971).
- 5) 林謙次郎, 佐々木義明, 伊藤恭子: 分化, **21**, 1338 (1972).
- 6) 林謙次郎, 佐藤恭子, 越智正子: 分化, **24**, 156 (1975).
- 7) 林謙次郎, 道勘寿子, 山本篤子: 分化, **27**, 405 (1978).
- 8) 渡辺寛人, 境 幸夫: 分化, **23**, 396 (1974).
- 9) 渡辺寛人, 松永秀樹: 分化, **25**, 35 (1976).
- 10) 渡辺寛人, 三浦潤一郎: 分化, **26**, 196 (1977).
- 11) 渡辺寛人, 石井秀樹: 分化, **26**, 86 (1977).
- 12) 渡辺寛人, 田中裕晃: 分化, **26**, 635 (1977).
- 13) 柴田正三: 私信 (1977).
- 14) V. M. Byr'ko, L. G. Karalashivili, L. I. Shepel, T. I. Tikhonova, Z. I. Levina : *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR.*, **70**, 8 (1973) : *Chem. Abstr.*, **79**, 73204.
- 15) O. Budevsky, E. Russeva, B. Mesrob : *Talanta*, **13**, 277 (1961).
- 16) W. B. Gratzner, G. H. Beaven : *J. Phys. Chem.*, **73**, 2270 (1969).
- 17) F. A. Green : *J. Colloid Interfac. Sci.*, **41**, 124 (1972).

☆

Spectrophotometric determination of zinc with 2-(8-quinolylazo)-4,5-diphenylimidazole and nonionic surfactant. Hiroto WATANABE and Nobuo YAMAGUCHI (Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, 27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido)

Zinc reacts with 2-(8-quinolylazo)-4,5-diphenylimidazole (QAI) to form a water-insoluble chelate, which can be rendered soluble in water with a nonionic surfactant. The blue zinc chelate in a micellar solution of Triton X-100 has an absorption maximum at 582 nm. The color develops rapidly and is stable for at least 24 h. The absorbance of the chelate at 582 nm is constant over the pH range 5.0 to 10.5, whereas that of QAI is constant from pH 4.0 to 9.0. A combined use of sodium citrate, *N*-(dithiocarboxy)-sarcosine (DTCS) and sodium metaphosphate (MP) is effective in order to mask foreign ions. The procedure is as follows. Place the solution containing less than 20 µg of zinc in a 25 ml volumetric flask. Add 1 ml of 1 M citrate, 1 ml of 20% (w/w) MP solution, 2 ml of pH 9.0 ammonia buffer, 30 mg of DTCS and finally 2 ml of QAI solution (QAI, 0.050 g : Triton X-100, 20 g : water, 80 g). Dilute to the mark with water. Measure the absorbance in a 1-cm cell against a blank at 582 nm. Beer's law holds for {(1~20) µg Zn/25 ml} and the molar absorptivity is 8.3×10^4 . The following amounts (µg) of foreign ions are tolerated for the

determination of 5.0 μg of zinc : Fe(III) 600, Mn(II) 30, Co(II) 60, Ni(II) 1, Cu(II) 20, Cd 20. The method can be applied to the determination of zinc in several tens to several hundreds ppb level in water.

(Received Aug. 3, 1978)

Keywords

Nonionic surfactant

2-(8-Quinolylazo)-4,5-diphenylimidazole

Spectrophotometry

Zinc

光電測光-発光分光分析法による降下ばいじん中の 微量金属元素の定量

貴戸 東[®], 重森 伸康*

(1978 年 6 月 21 日受理)

デボジットゲージにより採取した降下ばいじんをグラファイト粉末で希釈し、これに分光緩衝剤として酸化アルミニウムをその濃度が 10% になるように加えて粉末試料とした。この混合物 25mg をカップ型黒鉛電極に充てんし、直流アーク 10A, 電極間げき 4mm で放電励起させた。スペクトル線強度の測定は、あらかじめ Profile 装置を用いて求めた個々の分析元素の蒸発特性に適合した部分積分法を用いて行った。その結果 13 種の金属元素が簡便に定量でき、その定量値の変動係数は (4~16)% であった。

本法では、緩衝剤として酸化アルミニウムを用いたため、分析試料中の共存元素による妨害が抑制でき、分析精度も向上した。又、部分積分法により蒸発しやすい金属元素と蒸発しにくい金属元素を、1 回の発光で同時にしかも S/N 比を低下させることなく定量できた。

1 緒 言

発光分光分析法は多元素同時分析が可能であることから、各種試料中の微量金属元素の定性、定量分析に用いられてきた。最近では大気中の浮遊粉じん中に含まれる各種微量金属元素の分析に適した方法として利用され、その応用例も多い^{1)~8)}。更にこの方法は、写真測光法に代わり光電測光法が使用されるようになり、分析の迅速性を一段と増すことができるようになった。

従来、浮遊粉じん中の微量金属元素の分析に、発光分光分析法を適用する場合、緩衝剤としてアルカリ金属化合物がはん用されているが^{1)~6)}、その外フッ化カルシウムや塩化銀が用いられた報告もある⁷⁾⁸⁾。一方 Ahrens らは、スズの分析線 (2840Å) のスペクトル線強度が、種々のマトリックスにより影響を受け、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムのマトリックス中で最高の強度が

得られることを指摘している⁹⁾。又、著者らの予備的実験においても、大部分の金属元素のスペクトル線強度が、試料中の酸化アルミニウムの含有量にほぼ比例して増大することが認められた。降下ばいじん中の微量金属元素を定量する場合、試料の特性によりその中の酸化アルミニウムの含有量が不均一であることが考えられるため、上記のことよりこれが分析結果に大きな影響を与えることが予想される。そこで、過剰の酸化アルミニウムを、緩衝剤として分析試料に加えれば、試料中の酸化アルミニウムの不均一性が改善され、分析誤差が減少することが考えられる。又 Elwin は、実際に酸化アルミニウムを緩衝剤として用い、金鉱石中の銀及びその他の微量金属元素の半定量を行い、その結果円滑でかつ均一なアーク発光が得られたと報告している¹⁰⁾。以上のことから、酸化アルミニウムは分光緩衝剤として有効であると考えられる。

本報では、酸化アルミニウムを緩衝剤として用い、光電測光-発光分光分析法により、降下ばいじん中の微量金

* 北九州市環境衛生研究所：福岡県北九州市戸畑区新池 1-2-1