

Table 1 Determination of phosphorus in papers

Sample	Method	Number of determinations	Average P found per sheet (μg)	Standard deviation (μg)	Coefficient of variation (%)
Rice paper (7 cm square)	LTA	3	3.5 ₅	0.15 ₈	4.5
	Dry	4	2.7 ₄	0.07 ₁	2.6
Filter paper (11 cm diameter)	LTA	8	0.9 ₇	0.09 ₀	9.3
	Wet	8	1.0 ₅	0.15 ₃	14.6
	Dry	4	0.6 ₇	0.09 ₀	13.4

Dry : Dry ashing¹⁾; Wet : Wet ashing; LTA : Low-temperature ashing

れるので、灰化後、過塩素酸処理することにした。なお、リン標準溶液 A についても 2.4.2 の湿式法により平均 93.4% (標準偏差パーセント 7.2%) の回収率を得た。

3.2 分析結果

Table 1 にかん皮紙及び沱紙中のリンの分析結果を示す。いずれの試料についても乾式法では低い値を示し、明らかに損失がみられた。沱紙では低温灰化法と湿式法とではほぼ同じ値を示すが、ばらつきは湿式法のほうが大きい。なお湿式法の場合、硫酸-硝酸又は過塩素酸-硝酸についても試みたが、いずれもばらつきの非常に大きいものとなった。その理由は試料分解中に硝酸より生じた亜硝酸が本比色法を妨害するためと考えられる。以上の結果から、10 μg 以下又は 10 ppm 以下のリンを定量するために、前処理として低温灰化法は極めて有用であると考えられる。

文 献

- 1) 檜崎久武, 宮地 精, 海野昭之 : 分化, **22**, 541 (1973).
- 2) 速水 謙, 本城克彦 : 分化, **15**, 816 (1966).
- 3) 津山明宣 : 分化, **16**, 1376 (1967).
- 4) 檜崎久武 : 分化, **21**, 286 (1972).

☆

Determination of trace phosphorus in organic materials by a combined low temperature ashing-spectrophotometry. Hisatake NARASAKI, Katsuhiro OGAWA and Kikuo TSUJIMOTO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University, 255, Shimo-Okubo, Urawa-shi, Saitama)

Less than 10 μg or 10 ppm phosphorus in organic materials was determined by a low-temperature ashing-molybdenum blue spectrophotometry. After a sample had been treated by low-temperature ashing, the residue was taken up and fumed with 15 cm³ of 30 (w/w)% perchloric acid. After cooling the perchloric acid solution was transferred to a 300 cm³ separatory funnel, to which 10 cm³ of 5 (w/v)% ammonium molybdate was added and the mixture was diluted to 100 cm³ with water. Phosphorus was extracted into 10 cm³ of butyl acetate by shaking the mixture for 1 min. The organic phase was transferred to a 25 cm³ volumetric flask and was diluted with ethanol to the

mark. After the addition of 0.2 cm³ of 5 (w/v)% tin(II) chloride, the absorbance was measured at a wavelength of 725 nm against water. Results on the determination of phosphorus in rice and filter papers were quoted and compared with those by other ashing methods. Recoveries were checked with tetraphenylphosphonium chloride, yielding 95.4% as an average.

(Received July 6, 1978)

Keywords

Low-temperature ashing

Organic material

Paper

Phosphorus

Spectrophotometry

4-ベンゾイル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラズロンを用いるマンガンの溶媒抽出-原子吸光分析

赤間 美文[®], 石井 利之,

中井 敏夫, 河村 文一*

(1978 年 6 月 27 日受理)

1 緒 言

溶媒抽出を利用した微量マンガンの原子吸光分析法については多くの報告がある^{1)~6)}。

溶媒抽出-原子吸光分析法において、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムやジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムは最も一般的なキレート剤であるが、これらのマンガン錯体は MIBK 中では分解しやすい点が指摘されている^{4)7)~9)}。そこで、著者らは安定なキレート剤である 4-ベンゾイル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラズ

* 明星大学理工学部化学科：東京都日野市程久保 337

ロン (BMPP) を合成し¹⁰⁾, マンガンの抽出に用いた. BMPP は優れた抽出力, 安定性又簡単に合成できるなどの特徴を持ち各種金属イオンの抽出に利用されている. マンガンの抽出については既に幾つか報告されており^{11)~14)}, Lambrev ら¹³⁾ は四塩化ケイ素中のマンガン抽出後放射化分析している. 又, BMPP と同じく 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンの誘導体である 4-カプリル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンを用いマンガン抽出分離した例もある¹⁵⁾.

本研究においては, BMPP を用いるマンガンの溶媒抽出-原子吸光分析についての基礎的諸条件を検討し, 更に応用例として, 炭酸飲料試料中の微量マンガンの簡易分析法について検討した.

2 実 験

2.1 装 置

装置は日立製原子吸光分光光度計 208 型, pH メーターは東亜電波工業製 HM-6A 型, 振り混ぜ機はイワキ製 KM 式, 遠心分離器は国産遠心器製 H-12C 型を使用した. 原子吸光測定条件は Table 1 のように定めた.

Table 1 Experimental conditions

Wavelength	279.5 nm
Lamp current	10 mA
Slit width	0.18 mm
Air flow rate	14.0 l/min
Acetylene flow rate	2.0 l/min
Burner height	3 (Scale position)

2.2 試 薬

マンガン標準溶液: 金属マンガン (99.98%) 1.00 g を塩酸 (1+1) で溶解し, 水で希釈し 1 l とした.

BMPP-MIBK 溶液: BMPP を MIBK に溶かし 0.1% (w/v) 溶液を調製した. その他の試薬はすべて市販特級品を使用した.

2.3 分析操作

100 ml 分液漏斗に 4.0 μ g までのマンガンを取り中和した後, アンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液 (pH 8) 5 ml を加え pH 8 に調節する. これを純水で希釈し全量を 40 ml とする. これに BMPP-MIBK 溶液 10 ml を加え 5 分間振り混ぜマンガン抽出する. 分相後, MIBK 相を遠心分離管に取り, 2500 rpm で約 5 分間遠心分離し原子吸光分析する. 又, 空試験についても同様に行う.

一方, 炭酸飲料試料の場合は試料をよく振って二酸化炭素を除き, その中から 10 ml を取り硫酸及び硝酸で分解する. これをアンモニア水 (1+1) で中和した後,

上記抽出操作法に従ってマンガン定量する.

3 結 果

3.1 pH の影響

マンガン 3.0 μ g を採り, 溶液の pH を種々変化させてその影響を調べた. その結果 pH 6.5~9.5 で一定の吸収値が得られた. それを Fig. 1 に示す. これまでの報告によれば, マンガンは弱酸性から弱アルカリ性にかけて定量的に抽出されている¹²⁾¹³⁾. これは, 抽出溶媒や試薬濃度によって変わるが, 本結果も同様な傾向を示した. 本実験においては緩衝溶液としてアンモニア-塩化アンモニウムを用い pH 8 で抽出した.

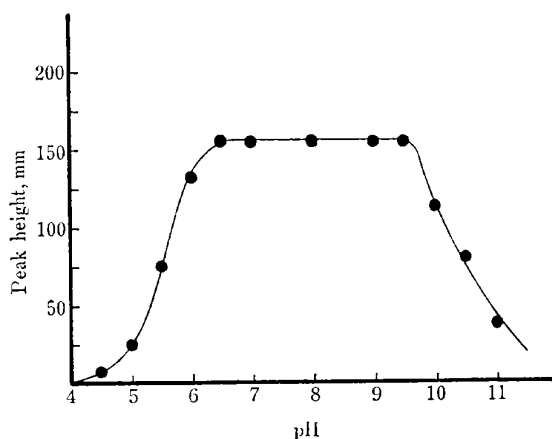


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of manganese
Mn taken : 3.0 μ g

3.2 錯体の安定性

マンガン錯体の安定性について調べた. その結果, この錯体は非常に安定で抽出して 12 日間経過してもほとんど変化しないことが分かった. 結果を Fig. 2 に示す. 又, 試薬自身も極めて安定で, MIBK に溶解した状態で 1 か月間は変化しなかった.

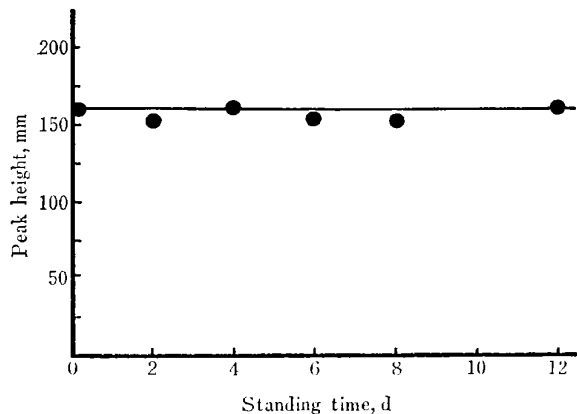


Fig. 2 Stability of manganese complex

抽出溶媒には酸素を含むものがよいと述べられている¹¹⁾。一般にアルコール類とクロロホルムの混合溶媒が用いられているが¹²⁾¹³⁾、MIBKも適当な溶媒である。

3.3 検量線

2.3 の分析操作法に従って、マンガン 0~4.0 μg の範囲で検量線を作成した結果、直線性を示した。

3.4 錯体の組成

連続変化法により、マンガン錯体の組成について検討した結果、マンガン:BMPP=1:2 の割合で結合していることが判明した。

3.5 共存イオンの影響

マンガン 3.0 μg に種々の金属イオンをそれぞれ単独に共存させその影響について検討した(相対誤差 $\pm 5\%$ 以内であれば妨害しないとした)。その結果 1 mg の Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , VO_3^- 0.1 mg の Al^{3+} , 50 μg の Fe^{3+} は妨害しなかった。]

3.6 炭酸飲料中マンガンの定量

本法をかん入り炭酸飲料中の微量マンガンの定量に応用した。試料を採取した後 2.3 の操作に従ってマンガンを抽出定量した。又、簡易分析法として、試料を分解せず直接抽出する方法について検討した結果、標準添加法を併用すれば良いことが分かった。結果を Table 2 に示す。測定は 1 検体について 3 回で、その平均値を示す。又、マンガン 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の試料について 4 回繰り返し実験した結果、変動係数は 14% であった。

Table 2 Comparison of the analytical values of Mn in carbonated drinks (Mn $\mu\text{g}/\text{ml}$)

Sample	A	B
Orange drink	0.009	0.006
Lime drink	0.006	0.006
Grape drink	0.009	0.012
Grapefruit drink	0.013	0.012
Cola drink	0.007	0.008

A: Decomposition method; B: Non-decomposed standard addition method

4 結 言

BMPP による微量マンガンの抽出条件及び原子吸光度法による測定について種々検討した。その結果、微量マンガンは pH 6.5~9.5 の範囲で抽出され、そのマンガン錯体は非常に安定であることが分かった。更に、

本法を果じゅうの含まれない炭酸飲料中の微量マンガンの定量に応用し、簡易法として、試料を分解しない直接抽出法を検討した結果、標準添加法を併用すれば簡易迅速に測定できることが分かった。

文 献

- 1) 菅原道熙, 増村忠宏, 有吉修二郎: 農化, **40**, 469 (1966).
- 2) D. G. Burrell: *Anal. Chim. Acta*, **38**, 447 (1967).
- 3) Y. K. Chau, K. Lum-Shue-Chan: *Anal. Chim. Acta*, **48**, 434 (1969).
- 4) M. J. Orren: *J. S. Afr. Chem. Inst.*, **24**, 96 (1971).
- 5) 後藤 尚: 分化, **25**, 486 (1976).
- 6) 相原将人, 木ト光夫: 分化, **26**, 111 (1977).
- 7) R. E. Mansell: *At. Absorption Newslett.*, **4**, 276 (1965).
- 8) M. Yanagisawa, M. Suzuki, T. Takeuchi: *Anal. Chim. Acta*, **43**, 500 (1968).
- 9) J. Nix, T. Goodwin: *At. Absorption Newslett.*, **9**, 119 (1970).
- 10) B. S. Jensen: *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668 (1959).
- 11) Yu. A. Zolotov, V. G. Lambrev: *Radiokhimiya*, **8**, 627 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 69392.
- 12) Yu. A. Zolotov, N. T. Sizonenko, E. S. Zolotovitskaya, E. I. Yakovenko: *J. Anal. Chem. USSR*, **24**, 15 (1969).
- 13) V. G. Lambrev, V. S. Vlasov, T. V. Myakin'kova: *J. Anal. Chem. USSR*, **25**, 1983 (1970).
- 14) N. M. Kuz'min, T. P. Dubrovina, O. M. Shemshuk: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 315 (1973).
- 15) M. Y. Mirza: *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **18**, 849 (1967).

☆

Extraction and atomic absorption spectrophotometric determination of manganese with 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone. Yoshifumi AKAMA, Toshiyuki ISHII, Toshio NAKAI and Fumikazu KAWAMURA (Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Meisei University, 337, Hodokubo, Hino-shi, Tokyo)

The use of the enrichment process by extraction technique prior to the determination by atomic absorption spectrophotometry is very effective to remove interferences and to concentrate the trace element. The procedure was applied to the determination of the trace amount of manganese by the extraction of its complex of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone(BMPP) into MIBK, and subsequently by the atomic absorption spectrophotometry. The standard analytical procedure is as follows: After neutralizing the sample solution containing less than 4.0 μg of manganese, it was adjusted to pH 8.0 by adding 5 ml of $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer solution, and then the solution was made up to 40 ml with distilled water. After the manganese was extracted as the Mn-BMPP

complex into 10 ml of 0.1% (w/v) BMPP-MIBK solution by shaking them for 5 min, the separated organic phase was centrifuged for 5 min to remove the trace of water in it. Atomic absorption measurements were done for the organic phase thus obtained. This method was applied to determine manganese in carbonated drinks by means of a standard addition procedure.

(Received June 27, 1978)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry

4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone

Carbonated drinks

Manganese

Solvent extraction

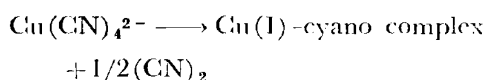
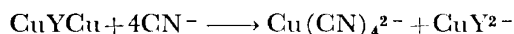
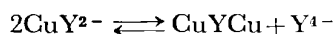
エチレンジアミン四酢酸-銅(II) 錯体 とシアン化物イオンとの反応

野村 俊明[®], 酒井 猛*

(1978 年 7 月 17 日受理)

1 緒 言

エチレンジアミン四酢酸-水銀(II) 錯体 (Hg-EDTA) がチオシアン酸, シアン化物, 臭化物, ヨウ化物, チオ硫酸などの陰イオンとモル比で 1 : 1 の混合配位子錯体を形成するので, その反応を利用してそれぞれの陰イオンの定量法を確立した¹⁾. しかし, Hg-EDTA はこれら数種の陰イオンと反応するので選択性に乏しく, 定量分析のためにはそれぞれ前処理が必要であった. そこで, より選択性に富んだ混合配位子錯体形成反応を探求していたところ, エチレンジアミン四酢酸-銅(II) 錯体 (Cu-EDTA) がシアン化物イオンと特異的に反応することが分かったので報告する. なお, Cu-EDTA は過剰のシアン化物イオンと次式のように反応してシアノ銅



(I) 錯体になることが報告されている²⁾ が, 本研究では Cu-EDTA に対してシアン化物イオンがモル比で 4 倍量をこえない範囲では, Cu-EDTA がシアン化物イオンと反応して EDTA が遊離せずにモル比 1 : 1 の混合配位子錯体を形成することが分かった.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

Cu-EDTA 及び エチレンジアミン 四酢酸二ナトリウム (EDTA) 溶液は同仁薬化学製ドータイト Cu-EDTA 及び 2NA より調製し, シアン化物, ハロゲン化物, チオ硫酸, チオシアン酸などの陰イオン溶液はそれぞれのナトリウム塩あるいはカリウム塩の特級品より調製し, 使用前に硝酸銀標準液などで標定後適宜希釈して用いた. pH の調整には, pH 5.3~8.0 ではリン酸塩系, pH 8.0~9.0 ではホウ砂-リン酸塩系を, 又, pH 9.0~11.5 では炭酸塩系の緩衝液をそれぞれ用いた. その他の試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた.

2.2 装 置

吸光度の測定は島津製 MPS-50L 型自記分光光度計及び日立製 Perkin Elmer 139 型分光光度計と光路長 1.00 cm の石英セルを用いて行い, pH の測定には日立-堀場製 M-5 型 pH メーターを用いた.

3 実験及び結果

3.1 吸収曲線

Fig. 1 の吸収曲線は, 水を対照にして, 緩衝液で pH 10.0 にした 2×10^{-4} M の EDTA (1), Cu-EDTA (2), シアン化物イオン (3) 及び Cu-EDTA とシアン化物

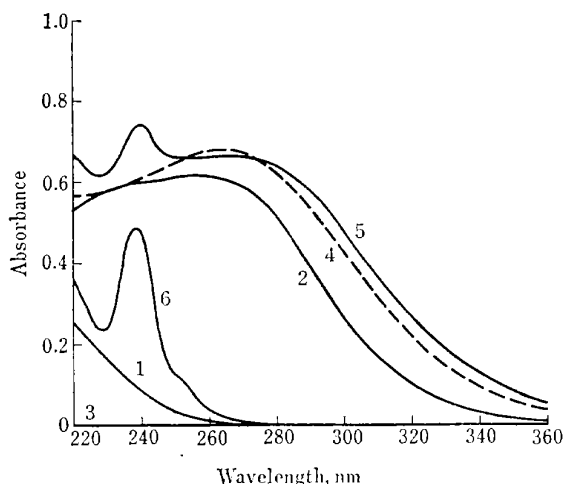


Fig. 1 Absorption spectra

Concentration : 2×10^{-4} M; pH : 10.0; Reference : Water; 1 : EDTA; 2 : Cu-EDTA; 3 : KCN; 4 : Cu-EDTA + KCN; 5 : Cu-EDTA + KCN (2×10^{-3} M); 6 : CuSO_4 + KCN (2×10^{-3} M)

* 信州大学理学部化学教室 : 長野県松本市旭 3-1-1