

and by 2 min from the latter when a 3 m column is used. A 2 m column is not enough to isolate it from them. Other interfering gases including inorganic ones have not been detected by FID. The concentration of HCN is calculated from the ratio of the peak area of the sample to the calibrated peak area of standard propane gas. The lower limit of determination of hydrogen cyanide is 0.1 ppm when 1 liter of the gas is sampled. This method can be applied not only to the determination of exhaust gases but also to that of ambient gaseous sample.

(Received Feb. 15, 1979)

Keywords

Exhaust gas

Gas chromatography

Hydrogen cyanide

1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-9-フェナントールと界面活性剤を用いるニッケルの吸光光度定量

小南文四郎[®], 大川真一郎*, 川瀬 晃**

(1979 年 2 月 19 日受理)

1 緒 言

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) による吸光光度法については多くの報告¹⁾²⁾がある。この類似化合物である 1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-9-フェナントール (以下 TAP と略記) を合成³⁾し、各種金属イオンとの呈色条件及びキレートの抽出を検討し、その一部は先に報告⁴⁾⁵⁾した。

抽出法に比較しキレート生成条件、感度などは変わらないが有機溶媒を使用することは、廃液の処理、環境汚染などの問題があるので、界面活性剤によるキレートの可溶化を試みた。

その結果、PAN よりは選択性において優れ、PAN 及び 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール (TAN) よりは感度の点で優れていることを明らかにした。従来のジ

メチルグリオキシム法、 α -フリルジオキシム法、ジェチルジチオカルバミン酸法に比べ感度ははるかに優れ、モル吸光係数は約 $5.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で PAN のモル吸光係数よりも若干高い値を示した。

コバルト (II, III), 銅 (II), 亜鉛, パラジウム (II), 銀, カドミウム, 水銀 (II) は TAP により呈色し、又呈色時の pH で沈殿するイオンの共存は、ニッケルの定量を妨害する。これらイオンの共存下では、マスキング剤などを用い、ニッケルジメチルグリオキシムとして抽出分離した後 TAP 法を用いれば、ジメチルグリオキシム法では測定困難な微量ニッケルの定量が可能である。又、一度呈色したニッケル錯体は EDTA に対し安定であり、TAP により呈色する銅 (II), 亜鉛, カドミウム錯体は EDTA でマスキングされるが、コバルト (II) 錯体はマスキング不能であることなどが分かった。更に、本法を金属銅中のニッケルの定量に適用し、好結果を得たので報告する。

2 試薬及び装置

ニッケル標準溶液：金属ニッケル (99.99%) を硝酸で溶解し、2.0 mg/ml の微酸性溶液を原液とし、これを適当にうすめて用いた。

ジオキサン, TAP 溶液, 緩衝液：既報³⁾参照

界面活性剤：和光純薬製トリトン X-100 を 20% 水溶液として用いた。

他の試薬：特級品を用い、必要に応じ精製して用いた。吸収曲線は、日立 124 型自記分光光度計、他の実験には平間式分光光電光度計 6B 型を用い、東亜電波 HM-5A 型 pH 計、イワキ KM 式万能シェーカーを用いた。

3 実験及び結果

3.1 標準操作

ニッケル一定量を 100 ml ビーカーに採り (3.2, 6 以外は 10 μg)、pH 6.8 の酢酸ナトリウム-ホウ酸ナトリウム緩衝液 5 ml, 20% トリトン X-100 溶液 1 ml, 水 10 ml を加えた後水酸化ナトリウム、塩酸の各 0.1 M 溶液を用い、pH 7.0 ± 0.2 の範囲に調節し、 10^{-3} M TAP-ジオキサン溶液 0.7 ml を正確に加え、沸騰水浴上で 10 分間加温する。水冷後 25 ml メスフラスコに移し、水で標線までうすめて振り混ぜ、試薬空試験液又は水を対照として 595 nm で吸光度を測定し、ニッケル量を求めた。

3.2 吸収曲線

Fig. 1 に示すとおり、錯体の吸収極大は 555 nm と 595 nm 近くに、又、試薬の吸収極大は 480 nm 近くに

* 日本大学文理学部化学科：東京都世田谷区 桜上水 3-25-40

** 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町 1-1-5

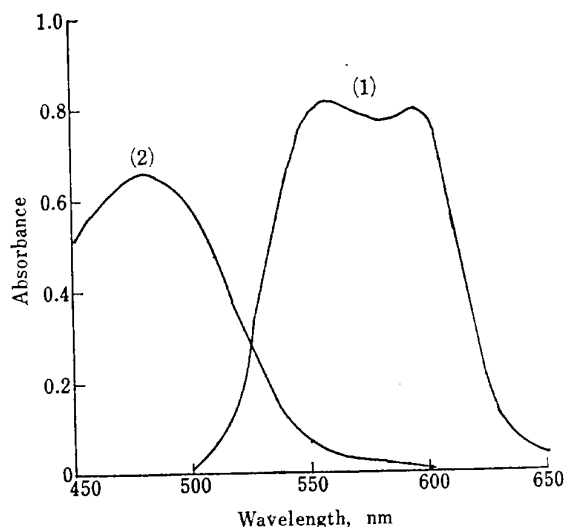


Fig. 1 Absorption spectra of Ni-TAP complex and reagent blank at pH 6.9

(1) Ni-TAP complex (Ref. Reagent blank); (2) Reagent blank (Ref. : Water); Ni : 10^{-3} M 7.0 ml; TAP : 10^{-3} M 0.7 ml; Final volume : 25 ml

認められた。実験には試薬吸収の少ない 595 nm を用いることにした。

3.3 pH の影響

水を対照にした錯体及び試薬空試験液とも、pH 6.0～7.5 の範囲では、pH の上昇に伴い吸光度もわずかに上昇するが、この間の各 pH における両者の吸光度差はほとんど一定であり、pH は 7.0 ± 0.2 の範囲を用いることにした。pH 約 6.0 以下では呈色不十分であり、一方 pH 約 8.0 以上になると吸光度は急に上昇するが、これはトリトン X-100, 0.2 g/25 ml の下で TAP の pK_{a2} を濃度定数として求めた値が 9.70 ± 0.02 であることから分かる。

3.4 TAP 濃度及び界面活性剤濃度の影響

水を対照にした錯体及び試薬空試験液とも 10^{-3} M TAP-ジオキサン溶液 (0.5～1.5) ml の範囲では、添加量の増加に伴い吸光度もわずかながら上昇するが、この間の各添加量における両者の吸光度差はほとんど一定である。0.5 ml 以下では呈色不十分であり、モル比でニッケルの約 4.1 倍量の TAP を用いることにした。

トリトン X-100 の 20% 水溶液 (0.1～0.4) ml までは、添加量の増加に伴い吸光度も上昇し、(0.4～2.0) ml の範囲で一定吸光度を呈したので、最終濃度をトリトン X-100, 0.2 g/25 ml にした。

3.5 反応温度、反応時間及び錯体の安定性

約 (30～60) °C の範囲では少なくとも 15 分以上、又、沸騰水浴上で 5 分間反応させれば一定吸光度に達したので、沸騰水浴上で 10 分間反応させることにした。

なお呈色錯体は、少なくとも 2 時間は安定である。

3.6 検量線、モル吸光係数及び錯体の組成

ニッケル 18.0 μ g/25 ml までは、ベールの法則に従い、検量線から求めたモル吸光係数は 5.5×10^4 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ の値を得た。

モル比法、連続変化法による錯体の組成は、ニッケルと TAP が 1 : 2 組成の結合比と推定される。

3.7 共存イオンの影響及び妨害イオン対策

共存イオンの影響：ニッケル 10 μ g に各イオンを添加し（酸濃度の高いイオンは添加後水浴上で蒸発乾固し）、3.1 に準じて行った。その結果マグネシウム、カルシウム、バナジウム(V)、ヒ素(III, V)、セレン(IV)、ストロンチウム、モリブデン(VI)、テルル(IV)、バリウム、タングステン(VI) は少なくとも 1 mg 共存しても妨害しない。アルミニウム、マンガン(II)、鉛、アンモニウムは 500 μ g、ビスマス、アンチモン(III) は 100 μ g、鉄(III)、銀、水銀(II) は 50 μ g、クロム(III)、スズ(IV) は 20 μ g まで共存しても $\pm 5\%$ 以下の誤差で測定しえた。コバルト(II)、銅(II)、亜鉛、カドミウム、パラジウム(II) は TAP により呈色し、10 μ g の共存で正誤差を与える。フッ素、臭素、ヨウ素、チオ硫酸、硫酸、硝酸、チオシアン酸及び塩酸ヒドロキシルアミンは少なくとも 100 mg 共存しても妨害しない。酒石酸は 50 mg, EDTA は 10 μ g まで共存しても $\pm 4\%$ 以下の誤差で測定しえた。

妨害イオン対策 (I)：呈色時の pH で沈殿するイオン及び TAP により呈色するイオンの共存は、ニッケルの定量を妨害するので次の対策を講じた。100 ml 分液漏斗にニッケル 10 μ g を採り、アルミニウム、クロム(III)、鉄(III)、マンガン(II)、コバルト(II)、銅(II)、亜鉛、パラジウム(II)、銀、カドミウム、スズ(IV)、アンチモン(III)、水銀(II)、鉛、ビスマスを単独に 1 mg 加え、10% 酒石酸 3 ml と少量の水を加えた後、プロモチモールブルーを指示薬として 3 M アンモニア水で中和し、過剰に 1 滴加える。これに 1% ジメチルグリオキシムアルコール溶液 5 ml を加え 5 分間放置し、水で 30 ml にうすめる。クロロホルム 7 ml を加え 2 分間激しく振り混ぜ、両相分離後有機相を別の分液漏斗に移し、水相にクロロホルム 7 ml を加え同様に処理し、両有機相を合す。

る。有機相を1% 塩酸ヒドロキシルアミンを含む0.5 M アンモニア水 15 ml で洗浄し、両相分離後有機相を小型石英ビーカーに移す。クロロホルムを揮散させた後、濃硝酸 1 ml を加え砂浴上で蒸発乾固し、水 5 ml で加温溶解し、冷後 3:1 に準じて行った。ただし、マンガン添加時は塩酸ヒドロキシルアミン 0.2 g を加えた。その結果、銅(II) は約 39%、パラジウム(II) は約 12% の正誤差を与え、他は約 $\pm 3\%$ 以下の誤差で測定しえた。

銅はチオ硫酸ナトリウムと酒石酸共存下でマスキングし、pH 6.5~8.5 の範囲として 3:7(1) に準じ、又パラジウム(II) は 0.2 M 塩酸溶液でジメチルグリオキシム錯体として抽出分離し、残留水相を 3:7(1) に準じて行えば、それぞれ約 $\pm 3\%$ 以下の誤差で測定しえた。なお、この操作の詳細は省略する。

妨害イオン対策(II)：TAP により呈色するコバルト(II)、ニッケル、銅(II)、亜鉛、カドミウムのうち、前二者以外の呈色錯体は EDTA で分解することが分かったので、次のマスキングを行った。ニッケル 10 μg に銅(II)、亜鉛、カドミウムを単独に 10 μg 加え、 10^{-3} M TAP 添加量を 1.5 ml に変えた外は 3:1 により発色させ、以後 0.01 M EDTA 溶液 1 ml を加えて温所に数分間放置し、冷後水で 25 ml にして吸光度を測定した。その結果、これら妨害イオンの共存下で、ニッケルは $\pm 2\%$ 以下の誤差で測定しえた。なお、検量線は本操作に準じて作成したものをを用いた。

3.8 金属銅中のニッケルの定量

金属銅 5.0 g を採り、JIS 法に準じ銅を電解分離した。電解残液を 250 ml メスフラスコに採り、水で標線までうすめ混合する。これより正確に 50 ml を石英ビーカーに採り、約 5 ml まで濃縮し、冷後 47% 臭化水素酸 1 ml を加え蒸発乾固する。次いでチオ硫酸ナトリウム 0.5 g、水 10 ml を加えて溶解し、微アンモニア性 10% 酒石酸溶液 1 ml を加える。プロモチモールブルーを指示薬として塩酸又はアンモニア水の各 0.1 M 溶液で中和し、同アンモニア水 2 滴を加え、100 ml 分液漏斗に移し 3:7(1) のジメチルグリオキシム添加からの操作に従った。その結果、ニッケルの定量値は(4.2~4.5) ppm、又、5.0 μg 、8.0 μg 添加したニッケルの回収率は約 95% の値を得た。

文 献

- 1) K. L. Cheng : *Anal. Chem.*, **27**, 782 (1955).
- 2) K. L. Cheng, B. L. Goydich : *Microchem. J.*, **7**, 166 (1963).
- 3) 川瀬 晃 : 分化, **18**, 463 (1969).

- 4) 小南文四郎, 大川真一郎, 川瀬 晃 : 日本分析化学会第 21 年会講演要旨集, p. B 221 (1972).
- 5) 小南文四郎, 大川真一郎, 川瀬 晃 : 日本化学会第 32 春季年会予稿集, p. 667 (1975).

☆

Spectrophotometric determination of nickel with 1-(2-benzothiazolylazo)-9-phenanthrol in the presence of a surface-active agent. Bunshiro KOMINAMI, Shin-ichiro OKAWA* and Akira KAWASE** (*Department of Chemistry, Faculty of Science and Literature, Nihon University, 3-25-40, Setagaya-ku, Tokyo; ** National Chemical Laboratory for industry, 1-1-5, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

1-(2-Benzothiazolylazo)-9-phenanthrol (TAP) reacts with a small amount of nickel in the presence of a surface-active agent, Triton X-100, to form a soluble complex. The optimum conditions for spectrophotometric determination of nickel using the complex and the prevention of interference with the diverse ions were studied. The TAP-nickel complex has two absorption maxima at 555 and 590 nm and the reagent blank has it at 480 nm. The maximum absorbances are constant in the pH range from 6.0 to 7.5. Beer's law is obeyed up to 18.0 $\mu\text{g}/25$ ml of nickel and the apparent molar absorptivity of the complex is about 5.5×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹, based on the calibration curve. The combining ratio of nickel and TAP in the complex is shown to be 1 : 2 by the molar ratio method and the continuous variation method. The proposed procedure is as follows: To the sample solution containing 10 μg of nickel in a 100 ml beaker, add about 5 ml of sodium acetate and borate buffer (pH 6.8) and 1 ml of the Triton X-100 (0.2 g/ml) solution. Then, control the total volume from 15 to 20 ml with water, and adjust to pH 7.0 $\pm$ 0.2 with 0.1 M sodium hydroxide or 0.1 M hydrochloric acid. Add 0.7 ml of 10^{-3} M TAP-dioxane to the solution, and heat the solution on a boiling water bath for about 10 min, and cool. Transfer the solution into a 25 ml volumetric flask and dilute it to the mark with water. Measure the absorbance at 590 nm against the reagent blank or water. The determination gives a positive error in the presence of cobalt (II), copper (II), zinc, palladium (II), silver, cadmium or mercury (II), and gives a negative error in the presence of each of many kinds of ions, which are precipitated at pH 7.0 $\pm$ 0.2. In order to remove the interference of those ions, solvent extraction of nickel dimethylglyoximate in ammoniacal tartarate solutions, masking of the colored interfering ions with EDTA were studied, and good results were obtained. In addition, nickel in metallic copper was determined successfully by this method.

(Received Feb. 19, 1979)

Keywords

1-(2-Benzothiazolylazo)-9-phenanthrol
Nickel
Spectrophotometry
Triton X-100