

も得られた。これらの金属と共存成分については、化学的干渉は小さく、吸光度はフレイム中に入る有効試料量により大略決まる。

原子吸光分析の試料溶液に含まれることの多い共存成分のうち、硝酸、硝酸塩及び塩化カリウムなどは 20 % 程度でもほとんど粘度は変わらない。硫酸や塩酸及び多くの塩化物溶液は 3% 以上になると粘度が上がりはじめる。ここで取り扱った硫酸、塩化マグネシウムは溶液の粘度を高くし吸光度に影響を及ぼす例であるが、その影響の程度は測定条件、特に空気圧によって変わるから、ここで得られた値がそのまま一般に通用するとは限らない。しかし、良い分析値を得るためには、これらの共存成分の粘性の影響について考慮すべきと考えられる。その他、高濃度の共存成分を持つ試料の例としては、主成分を分離せず微量成分を定量する場合や、灰化不十分の検液、単純希釈法で扱われる血清試料などがある。血清は保存法が適当でないと分解、変性を起こすため粘性が著しく変わることがある。このような場合、粘度が余り高くなければ、定流量で測定すれば吸込速度の影響を除くことができる。

この実験により、試料温度による粘度変化が吸込速度、従って吸光度に与える影響の大きさの例が示された。これは一般に注意を払われなければならないようであるが、注意深い測定においては、試料温度は一定に保つべきことが分かる。又高濃度の共存成分による化学的、分光的干渉を研究する場合には、定流速にするなどの工夫により粘性の影響を除くことが必要である。

(1978 年 10 月, 日本分析化学)  
(会第 27 年会において講演)

## 文 献

- 1) 高田健夫, 中埜邦夫: 日化, **90**, 279 (1969).
- 2) 中埜邦夫, 高田健夫, 佐藤達也: 日化, **91**, 293 (1970).

☆

**Effect of sample flow rate on the atomic absorption spectrophotometry of copper.** Aiko IWASA, Kiyoshi NAKAGAWA, and Tadashi YONEMOTO (Inorganic Chemistry Institute, Tokyo Women's Medical College, 10, Ichigayakawada-cho, Shinjuku-ku, Tokyo)

Sample flow rate, ratio of the sample volume entering into the flame to that aspirated ( $R$ ), and atomic absorbance were measured for standard copper solutions of various viscosity, with a concentric nebulizer-slit burner assembly. Viscosity of the solutions was varied by varying the temperature of the solution, or concentration of the matrix which was  $H_2SO_4$  or  $MgCl_2$  in this experiment. Sample flow rate is nearly inversely proportional to the viscosity. Metal atomic

absorbance varies as a function of the flow rate irrespective of the matrix concentration. The relation between the absorbance and the flow rate is not linear, since the  $R$ -value decreases with increasing flow rate. In certain viscosity range, atomic absorbance of samples of varying viscosity remains constant if the samples are fed at constant rate. Precautions about experimental conditions as well as viscosity of matrix concentration are suggested, which are necessary when samples of various viscosity such as diluted blood plasma or digested solutions of biological tissues are dealt with.

(Received Apr. 25, 1979)

## Keywords

Atomic absorption spectrophotometry  
Copper  
Sample flow rate  
Viscosity

## エチレングリコールビス(2-アミノエチルエーテル)- $N, N, N', N'$ -四酢酸-鉛(II) 錯体の金属置換反応による銅(II)の吸光光度定量

野崎 亨<sup>®</sup>, 野田 耕一\*

(1979 年 6 月 22 日受理)

## 1 緒 言

ポリアミン- $N$ -ポリ酢酸錯体の金属置換反応に基づく金属の分析法には、シクロヘキサンジアミン四酢酸錯体の金属置換反応速度の差を利用したもの<sup>1)</sup>が見られるにすぎない。置換反応速度は種々の条件、特に pH、温度に支配されるので、速度の測定による定量法には、大きな誤差を生じやすい。先に著者らは、エチレングリコールビス(2-アミノエチルエーテル)- $N, N, N', N'$ -四酢酸(GEDTA)の鉛(II)錯体と銅(II)との置換反応の速度論的研究を行った<sup>2)</sup>。本報では、その速い反応の完結に基づく銅(II)の定量条件を検討し、定量できる濃度範囲及び選択性について調べた結果について報告する。

\* 愛媛大学工学部工業化学科: 愛媛県松山市文京町 3  
-1

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

金属の標準溶液：試薬特級の硝酸塩を試薬特級の過塩素酸で過塩素酸塩に変え、一定量の過塩素酸を含む蒸留水に溶解し、EDTA 法で標定した。

GEDTA 標準溶液：ドータイト試薬 GEDTA を 80 °C で 2 時間乾燥後、精ひょうし当量の水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸留水に溶解し、 $1.00 \times 10^{-2}$  M の貯蔵溶液を調製した。

### 2.2 装 置

吸光度の測定には、日立分光光度計 139 型を使用し、セルは石英製、液層の厚さ 1 cm のものを用いた。又、反応の追跡にはユニオン技研製ストップド・フロー分光光度計 RA-1100 型を用いた。pH の測定には東亜電波 pH 計 HM-5A 型を用いた。

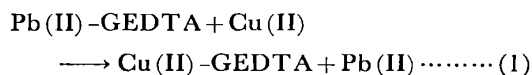
### 2.3 操 作

50 ml のメスフラスコに 1 M 過塩素酸 ナトリウム 5 ml,  $1.0 \times 10^{-3}$  M 鉛(II) 標準溶液 5.00 ml,  $1.0 \times 10^{-3}$  M GEDTA 標準溶液 5.00 ml を採り、よく混合して鉛-GEDTA 錯体を生成させた後、 $(3.25 \sim 79.5) \mu\text{g}$  の銅(II)を含む試料溶液 25 ml を加え、最終 pH が 2 になるように pH を調節し、蒸留水で 50 ml とする。2 分後に水を対照として 260 nm の吸光度を測定し、検量線より銅(II)の濃度を求める。

## 3 実験結果及び考察

### 3.1 実験条件の検討

式(1)で示す鉛(II)-GEDTA 錯体と銅(II)との置換反応を微量の銅(II)の定量に応用するために、過塩素酸ナトリウムでイオン強度を 0.1 に調節し、20 °C で実験条件を検討した。



**3.1.1 波長の選定**  $1.0 \times 10^{-4}$  M の鉛(II)-GEDTA 及び銅(II)-GEDTA 錯体 (pH 1.98) の吸収曲線を Fig. 1 に示す。これより以後の測定波長を 260 nm とした。

**3.1.2 pH の影響**  $1.0 \times 10^{-4}$  M 鉛-GEDTA 錯体と  $2.0 \times 10^{-5}$  M 銅(II)を含む溶液の pH を調節し、2 分後に吸光度を測定して、反応率に及ぼす pH の影響を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。pH 1.0~2.58 の範囲では反応率は 100 % であった。

**3.1.3 経時変化** pH 2.07 以外は 3.1.2 と同じ組

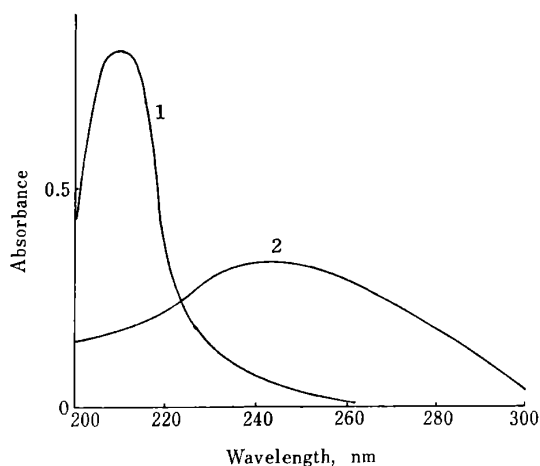


Fig. 1 Absorbance spectra of Pb(II)- and Cu(II)-GEDTA complexes

1 : Pb-GEDTA,  $1.0 \times 10^{-4}$  M; 2 : Cu-GEDTA,  $1.0 \times 10^{-4}$  M; pH : 1.98; Temp. : 20 °C;  $\mu$  : 0.1 M (NaClO<sub>4</sub>)

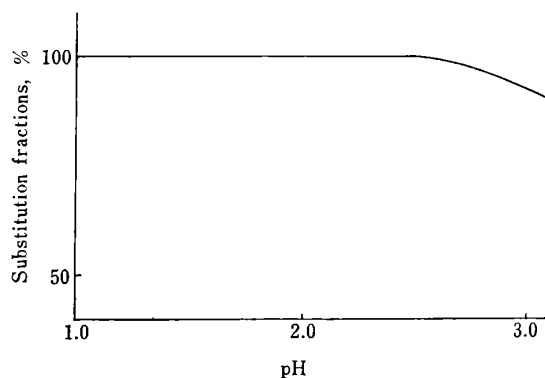


Fig. 2 Effect of pH on the substitution reaction

[Pb-GEDTA] :  $1.0 \times 10^{-4}$  M; [Cu(II)] :  $2.0 \times 10^{-5}$  M;  $\lambda$  : 260 nm; Temp. : 20 °C;  $\mu$  : 0.1 M (NaClO<sub>4</sub>), after 2 min

成の溶液について、吸光度の経時変化を追跡した。反応は 1.6 秒で完結し、それ以後は 1 時間でも吸光度は一定であった。

**3.1.4 鉛錯体の濃度の影響** 3 種の鉛錯体の添加濃度  $1.0 \times 10^{-4}$  M,  $2.0 \times 10^{-4}$  M 及び  $5.0 \times 10^{-4}$  M で、それぞれ銅(II)イオン濃度を变化させ、pH を 2 に調節して 2 分後に吸光度を測定した。鉛錯体の濃度が  $1.0 \times 10^{-4}$  M では、 $(0.13 \sim 3.18) \mu\text{g/ml}$  の銅(II)の濃度範囲で、鉛錯体の濃度が 2 倍では  $5.08 \mu\text{g/ml}$  まで、鉛錯体が 5 倍では  $6.36 \mu\text{g/ml}$  までの銅の濃度と吸光度との間に直線関係が成立した。

### 3.2 共存イオンの影響

銅(II)イオンの存在量  $1.27 \mu\text{g/ml}$  に対して、鉛錯体の添加濃度を  $1.0 \times 10^{-4}$  M とし、共存イオンの影響を調べた結果を Table 1 に示す。鉄(III)及びビスマス

Table 1 Effects of diverse ions

Ion	Added ( $\mu\text{g/ml}$ )	Cu(II) found ( $\mu\text{g/ml}$ )	Error (%)
Ca(II)	56.1	1.24	-2.7
Mg(II)	48.6	1.31	+3.0
Ba(II)	137.3	1.26	-0.8
Co(II)	58.9	1.24	-2.4
Mn(II)	76.9	1.29	+1.6
Ni(II)	58.7	1.29	+1.6
Zn(II)	131	1.23	-3.1
Cd(II)	89.9	1.23	-3.1
Be(II)	5.4	1.30	+2.4
ZrO(II)	53.6	1.24	-2.4
Pb(II)	62.1	1.31	+3.1
Hg(II)	4.0	1.30	+2.4
Al(III)	5.4	1.30	+2.4
Ga(III)	2.1	1.23	-3.1
In(III)	2.3	1.23	-3.1
Fe(III)	0.1	1.49	+17.3
Bi(III)	0.1	1.56	+22.8
Cl <sup>-</sup>	106	1.23	-3.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	192	1.24	-2.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	37.2	1.30	+2.4

Cu(II) taken : 1.27  $\mu\text{g/ml}$ ; All metal ions were added as perchlorate

(III) は微量でも大きな正の誤差を与え、水銀(II)、インジウム(III) 及びガリウム(III) では (1~2) 倍の共存しか許されないが、その他のイオンでは (20~200) 倍量の共存が許容されて、選択性はかなり良いことが分かった。

#### 4 結 言

260 nm における銅(II)-GEDTA 錯体のモル吸光係数は  $2.80 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  l, 本法の感度は吸光度 0.001 に対して  $0.024 \mu\text{g cm}^{-2}$  銅で、銅(II) の濃度  $1.27 \mu\text{g/ml}$  における 10 回測定の変動係数は 0.37 % であった。前処理により鉄(III) などの妨害イオンを除去すれば、本法は操作が簡単で、再現性が非常に良く、選択性もかなり良いので、水溶液中で (0.2~6)  $\mu\text{g/ml}$  の銅(II) の定量に応用できるものと思われる。

#### 文 献

- 1) D. W. Margerum, J. B. Pausch, G. A. Nyssen, G. F. Smith : *Anal. Chem.*, **41**, 233 (1969).
- 2) 野崎 亨, 野田耕一, 坂本政臣 : 日化, **1979**, 1430.

☆

**Spectrophotometric determination of copper(II) by the metal substitution of lead(II)-ethyleneglycolbis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetate.** Toru NOZAKI and Koichi NODA (Faculty of Engineering, Ehime University, 3-1, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime)

A method for the determination of copper(II) was

studied by the substitution of the lead(II) complexes of ethyleneglycolbis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid(GEDTA) for copper(II). Each 5 ml of 1 M sodium perchlorate and  $1.0 \times 10^{-3}$  M lead(II)-GEDTA was taken into a 50 ml measuring flask, added 25 ml of a sample solution containing (0.2~6.4)  $\mu\text{g/ml}$  of copper(II), adjusted the pH of the mixed solution to 1.8, and diluted to 50 ml with water. The absorbance was measured at 260 nm after 2 min. Both linear calibration curves were obtained in the range of (0.1~3.2)  $\mu\text{g/ml}$  of copper(II), and (0.1~6.4)  $\mu\text{g/ml}$  of copper(II) respectively, when  $1.0 \times 10^{-4}$  M Pb-GEDTA, and  $5.0 \times 10^{-4}$  M Pb-GEDTA were substituted for each other. The following amounts( $\mu\text{g/ml}$ ) of diverse ions were allowed for the determination of 1.27  $\mu\text{g/ml}$  of copper(II): Ca(II) 56, Mg(II) 49, Ba(II) 137, Co(II) 59, Mn(II) 77, Ni(II) 59, Zn(II) 131, Cd(II) 90, Be(II) 5, Zr(IV) 46, Pb(II) 62, Hg(II) 4, Al(III) 5, Ga(III) 2, In(III) 2, Cl<sup>-</sup> 106, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 192, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 37  $\mu\text{g/ml}$ . Even though either iron(III) or bismuth(III) was presented up to 0.1  $\mu\text{g/ml}$ , they interfered respectively.

(Received June 22, 1979)

#### Keywords

Copper

Lead(II)-ethyleneglycolbis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid

Metal substitution

Spectrophotometric determination

### 2-ヒドロキシ-5-スルホアニリン-N-サリチリデンによる銅及び銅-ベリリウム合金中のベリリウムのけい光定量

出口 正一<sup>Ⓐ</sup>, 難波 克之\*,

森重 清利\*\*, 奥村 逸男\*\*\*

(1979 年 7 月 7 日受理)

#### 1 諸 言

2-ヒドロキシ-5-スルホアニリン-N-サリチリデン(2-hydroxy-5-sulfoaniline-N-salicylidene, HSS)<sup>1)2)</sup> はアルミニウム, ガリウム, ベリリウムのけい光定量試薬として利用することができる。今回, 著者らは HSS をベ

\* 広島大学工学部 : 広島県広島市千田町 3-8-2

\*\* 近畿大学理工学部 : 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

\*\*\* 広島市工芸指導所 : 広島県広島市東本浦 1-2