

ジアンモニウムエチレンビスジチオカルバマトによる ニッケル(II)の抽出-吸光光度定量

山本 大二郎, 塚田 正道, 平岡 正三郎*[Ⓔ]

(1979年11月29日受理)

抱水エチレンジアミンからジチオカルバマト合成の常法に従い, ジアンモニウムエチレンビスジチオカルバマトを合成した。

この試薬は pH (6.40~6.75) と狭い範囲ではあるが, ニッケル(II) と反応して水に不溶性の緑かっ色の錯体を生成した。生成した錯体は 1v/v% のリン酸トリブチルを含むメチルイソブチルケトンに抽出され, 385 nm に吸収極大を持つ。この波長におけるモル吸光係数は $3.65 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり, ニッケル(II) の濃度 (0.05~1.50) $\mu\text{g cm}^{-3}$ の範囲でベールの法則が成立した。生成した錯体の組成はニッケル(II) と試薬の割合がモル比で 1:2 であった。共存イオンの妨害はニッケルをジメチルグリオキシム錯体として抽出分離することにより除去した。

1 緒 言

ニッケル(II) の溶媒抽出-吸光光度定量に用いられる試薬としては, ジメチルグリオキシム, α -フリルジオキシム, ジエチルジチオカルバミン酸 (以下 DDTC と略記), 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールなど¹⁾ が良く知られており, 又, 最近ではモル吸光係数で 10 万を越える柴田ら²⁾ による 2-[2-(3,5-ジプロモピリジル)アゾ]-5-ジメチルアミノ安息香酸 (PABA) やニッケル(II) の分離分析に選択性を持たせた赤岩ら³⁾ によるジチゾン-1, 10-フェナントロリンなど数多く報告されている。しかし, これらの試薬によるニッケルの定量の多くは銅, コバルトなどの妨害を受ける。

ジアンモニウムエチレンビスジチオカルバマト (以下 DETC と略記) は分析用キレート試薬としてよりも, ダイセン・ステンレスという名の農薬として良く知られている。このジチオカルバマト系の農薬の殺菌機構の一つに菌体内に存在する微量の金属とキレート結合するという作用がある。ここに取り上げた DETC のような 2 個のジチオカルボン酸基を有する種々の化合物⁴⁾ も多くの金属と反応してキレート化合物を生成することが知られており, 光散乱分析⁵⁾ や吸光分析⁶⁾ に利用されている。今回, 著者らは DETC がニッケル(II) と反応して高いモル吸光係数を持つことに注目し, DETC によ

るニッケルの吸光光度定量法について検討した。

2 実 験

2.1 DETC の合成

DETC はジチオカルバマト合成の常法⁷⁾ に沿って合成した。すなわち, 抱水エチレンジアミンの 4 cm^3 に二硫化炭素を 20 cm^3 とアンモニア水 (NH_3 として 28% 含むもの) 50 cm^3 を加え, 40°C で 120 分から 150 分間かくはんし, ジオキサン-アセトン (1:3) を添加して結晶を析出させて分離し, 少量の水に溶かした後ジオキサン-アセトンを加えて再結晶した。得られた結晶は吸湿性で分解しやすいため密封保存した。

2.2 試 薬

(1) DETC 溶液: DETC 250 mg を水 50 cm^3 に溶解した。

(2) 緩衝溶液 (pH 6.5): 混酸 (リン酸 2.71 cm^3 , 氷酢酸 2.36 cm^3 , ホウ酸 2.47 g を水 1 dm^3 に溶かしたもの) の pH を 0.2 N 水酸化ナトリウム溶液を用いて 6.5 とした。

(3) ニッケル(II) 標準溶液: 特級塩化ニッケル六水合物 4.05 g を水 1 dm^3 に溶かして 1 mg Ni/cm^3 の原液を調製し, この原液を適宜希釈して用いた。

2.3 装 置

吸収スペクトル及び吸光度の測定には日立 EPS-3T 型自記分光光度計と 10 mm の石英セルを, pH の測定には東亜電波工業製 HM-7A 型 pH メーターを, 加温

* 明治大学農学部農芸化学科: 神奈川県川崎市多摩区生田 5158

とかくはんには東京理化学機製 RC-12 型マグネチックスタラーを, 振り混ぜにはヤマト科学製 MT-11 型タッチミキサーを使用した。

2.4 標準操作

ニッケル(II) の標準溶液 ($1 \mu\text{g Ni/cm}^3$) 4 cm^3 を採り, 緩衝溶液 (pH 6.5) 8 cm^3 を加えて 50°C で 10 分間加温後, DETC 溶液 2 cm^3 を加えて 50°C で 25 分間反応させる. 3 分間氷冷し, $1 \text{ v/v} \%$ のリン酸トリブチルを含むメチルイソブチルケトン{以下 MIBK(1% TBP) と略記} 4 cm^3 と 2.5 分間振り混ぜて抽出し, 有機相の波長 385 nm における吸光度を試薬空試験液を対照として測定する。

3 結 果

3.1 吸収スペクトル

Fig. 1 に DETC 水溶液の吸収スペクトル及びニッケル(II)-DETC 錯体を MIBK (1% TBP) に抽出したものの吸収スペクトルを示す. DETC 水溶液は 260 nm と 286 nm に吸収極大を持つが, MIBK (1% TBP) に抽出されたニッケル(II)-DETC 緑かっ色錯体は 385 nm に吸収極大を有する。

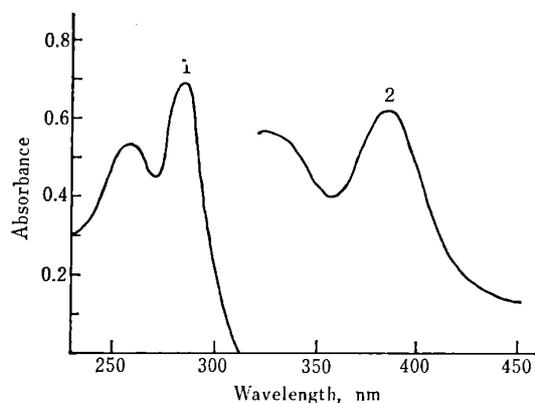


Fig. 1 Absorption spectra

1 : DETC, $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ aqueous solution, reference : water; 2 : Ni(II)-DETC chelate extracted into MIBK (containing $1 \text{ v/v} \%$ TBP), Ni(II) : $4 \mu\text{g}$, reference : reagent blank

3.2 抽出溶媒の検討

ニッケル(II)-DETC 錯体は MIBK やメチルエチルケトンのようなケトン類に良く抽出されるが, 1-ペンタノール, 1-ヘキサノール, ベンジルアルコール, 1-オクタノール, 酢酸エチル, 酢酸ブチル, 酢酸オクチル, トリエタノールアミン, 二硫化炭素, クロロホルム, 四塩化炭素, ベンゼン, ヘキサン, シクロヘキサン, ヘプタ

ン, ジクロロメタン, 1,2-ジクロロエタンなどの有機溶媒には抽出されなかった. 本実験では水相と有機相の相互溶解度などを考慮して溶媒として MIBK を用いることとした. 次に, MIBK にリン酸トリブチルを添加した場合の効果について検討した. ニッケル(II)-DETC 錯体を MIBK のみで抽出した場合と MIBK (1% TBP) で抽出した場合の経時変化を Fig. 2 に示す. MIBK と MIBK (1% TBP) を比較すると, 前者は後者に比べて抽出時の吸光度も低く, 抽出後 30 分付近で比較的大きな吸光度の低下が認められた. 一方, MIBK (1% TBP) の場合には安定した吸光度が得られた. 又, MIBK に含まれる TBP の量を ($0.1 \sim 5.0$) $\text{v/v} \%$ と変化させて吸光度を測定した結果, $0.5 \text{ v/v} \%$ TBP 以上で一定値を示したので, 本実験では抽出溶媒として MIBK (1 $\text{v/v} \%$ TBP) を用いることとし, 抽出後 10 分から 40 分の間で吸光度を測定することにした。

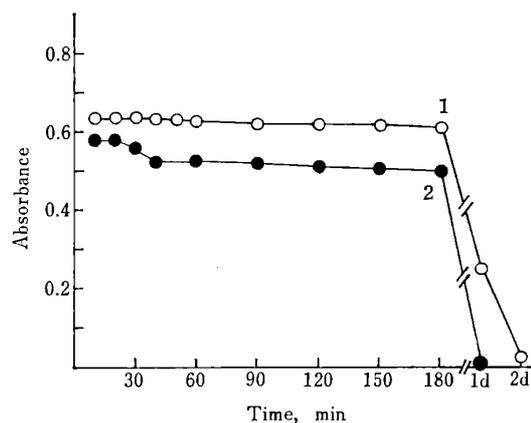


Fig. 2 Effect of standing time after the extraction

1 : Extracted into MIBK (containing $1 \text{ v/v} \%$ TBP);
2 : Extracted into MIBK; Wavelength : 385 nm ;
Reference : Reagent blank

3.3 DETC の安定性

DETC 溶液の 286 nm における吸光度の経時変化を測定した. 溶液調製後 30 分, 60 分, 120 分の吸光度は調製直後の吸光度に対してそれぞれ 99.1% , 98.6% , 97.1% と徐々にではあるが減衰するので, 本試薬溶液は添加時に調製した。

3.4 反応温度及び反応時間

2.4 の操作における DETC 溶液添加後の加温時間の影響について検討した. Fig. 3 に示すように, 50°C においては DETC 添加後 20 分から 30 分の加温で一定の吸光度が得られたので本実験では加温時間を 25 分とした. 又, 60°C 以上の加温では生成された錯体が速や

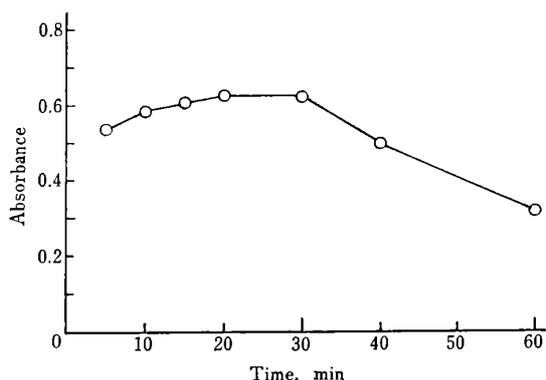


Fig. 3 Effect of standing time at 50°C after addition of the DETC solution

Wavelength : 385 nm; Ni(II) : 4 μg; Reference : Reagent blank

かに分解し、常温で反応させた場合は錯体の生成が緩慢（2時間以上）になるため加温温度は 50°C とした。

3.5 pH の影響

添加する緩衝溶液の pH を (2.18~11.40) の範囲で変化させ、ニッケル(II) 錯体生成に及ぼす pH の影響について検討した。Fig. 4 に示すように、pH (6.40~6.75) と狭い範囲においてはあがあるが、一定の吸光度が得られた。本実験では pH 6.5 の緩衝溶液を使用した。

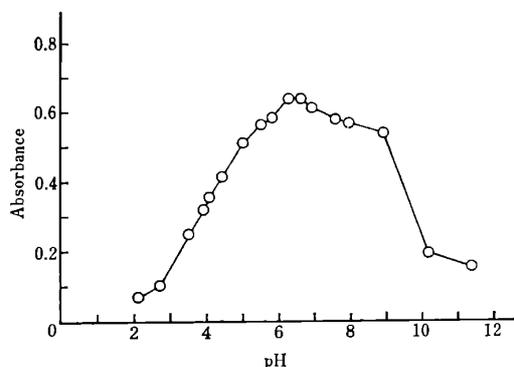


Fig. 4 Effect of pH on the formation of Ni(II)-DETC chelate

Wavelength : 385 nm; Ni(II) : 4 μg

3.6 検量線と錯体の組成

2.4 の操作に従い検量線を作成した。その結果、ニッケル(II) 量が (0.2~6.0) μg の範囲で原点を通過する直線が得られた。検量線のこう配から算出されたモル吸光係数は $3.65 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。又、連続変化法により MIBK (1% TBP) に抽出されたニッケル(II)-DETC 錯体の組成を検討した結果、金属と

DETC のモル比は 1 : 2 と推定された。

3.7 共存イオンの影響

DETC はニッケル(II) 以外のコバルト (10 μg), スズ (20 μg), 銅, 鉄, マンガン, クロム (50 μg), 亜鉛 (200 μg), 水銀 (300 μg) など種々の金属イオンと反応して、コロイド状の沈殿を生成した。これらの沈殿は単独では MIBK に抽出されなかったが、ニッケル(II) イオンと共存した場合には負の妨害を与えた。これは他の金属イオンのコロイド状沈殿にニッケル(II) イオンが吸着されて共沈するためと考えられる。そこでニッケルをジメチルグリオキシム錯体としてクロロホルムに抽出し、妨害元素から分離する方法について検討した。実験は次のように行った。ニッケル(II) 標準溶液 (1 μg Ni/cm³) 6 cm³ に種々の金属イオン溶液 6 cm³ を添加し、20 w/w % クエン酸溶液 1 cm³, 20 w/w % 酒石酸溶液 1 cm³ 及びアンモニア水 1.5 cm³ を加える (このときの pH は約 10.3)。1 w/w % ジメチルグリオキシム-エタノール溶液 1 cm³ を加えた後クロロホルム 3 cm³ で 2 回抽出する。クロロホルム相を合わせ、その 5 cm³ を分取し、0.5 N 塩酸 5 cm³ と振り混ぜて逆抽出する。水相の 4 cm³ を分取し、緩衝溶液 (pH 6.5) 8 cm³ と 0.5 N 水酸化ナトリウム溶液 4 cm³ を加えて振り混ぜた後、2.4 の操作に従いニッケルを定量する。その結果、ニッケル(II) の 6 μg に対し、300 μg のコバルト(II), 亜鉛(II), 600 μg のマンガン(II), スズ(II), 1200 μg の銀(I), 鉄(II), 鉄(III), 鉛(II), パラジウム(II), ストロンチウム(II), タングステン(VI), 3000 μg のアルミニウム(III), ヒ素(III), カドミウム(II), クロム(III), 水銀(II), モリブデン(VI), ウラン(VI), バナジウム(V) などは妨害しなかった。銅(II) はニッケル(II) と同量存在しても負の妨害を与え、上記分離操作ではその妨害を除去できなかったが、上記分離操作においてニッケル(II)-ジメチルグリオキシム錯体を抽出したクロロホルム相を 0.02 mol dm⁻³ の EDTA 溶液 (アンモニアアルカリ性で pH 10.7) 5 cm³ で洗浄すれば、少なくとも 3 mg までの銅(II) の妨害を除去できることが分かった。次に、ニッケル(II) の 6 μg を採り、上記 EDTA を用いる分離操作を行った後ニッケルを定量した。そして、5 回の実験値から求めた結果は $\bar{x}=6.02 \mu\text{g}$, $\sigma=0.005$ であった。

4 結 語

DETC を用いるニッケル(II) の抽出-吸光度定量法について検討した。本試薬は感度の点では PABA²⁾ に

代表される超高感度ピリジルアゾ系試薬には及ばないが, ジメチルグリオキシムや DDTG, α -フリルジオキシムなどよりも高感度である. 種々のイオンが妨害するが, ニッケルをジメチルグリオキシムで抽出分離することにより亜鉛(II), コバルト(II) は 50 倍, 鉄(II), 鉄(III), 鉛(II) などは 200 倍, 銅(II), クロム(III), バナジウム(V), モリブデン(VI) などは 500 倍共存してもその妨害を除去することができた. 又, 合成が簡単で収量も多く, 安価であることもこの試薬の利点の一つである.

(1978 年 10 月, 日本分析化学会第 27 年会及び 1979 年 10 月, 同第 28 年会において講演)

文 献

- 1) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, 4, p. 36~54 (1975), (共立出版).
- 2) 古川正道, 後藤一男, 石黒良夫, 柴田正三: 日本分析化学会第 27 年会講演要旨集, p. 501 (1978).
- 3) 赤岩英夫, 川本 博, 小西 真: 分化, **28**, 690 (1979).
- 4) 山本大二郎, 塚田正道, 平岡正三郎: 第 39 回分析化学討論会講演要旨集, p. 184 (1978).
- 5) 山本大二郎, 塚田正道, 広田泰明: 日本分析化学会第 25 年会講演要旨集, p. 351 (1976).
- 6) 山本大二郎, 平岡正三郎: 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, p. 413 (1977).
- 7) 山本 亮: 農薬学 (増補), p. 50 (1969), (南江堂).

☆

Extraction-spectrophotometric determination of nickel(II) with diammonium ethylene-bis-dithiocarbamate. Daijiro YAMAMOTO, Masamichi TSUKADA and Shozaburoh HIRAOKA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Meiji

University, 5158, Ikuta, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa)

Diammonium ethylene-bis-dithiocarbamate (DETC) reacts with nickel(II) and forms a water-insoluble greenish brown complex in aqueous solution at pH 6.5, which can be extracted with MIBK containing 1 v/v % TBP. The extraction-spectrophotometric method for the determination of nickel(II) based on this reaction was studied. The recommended procedure is as follows: To a sample solution (4 cm³) containing (0.2~6.0) μ g, was added 8 cm³ of Britton and Robinson buffer (pH 6.5), and the mixture was heated for 10 min at 50°C. The resultant solution was mixed with 2 cm³ of 0.5 % DETC aqueous solution and heated for 25 min at 50°C. After cooling for 3 min in ice-water, nickel(II) in the solution was extracted with 4 cm³ of MIBK containing 1 v/v % TBP by shaking for 2.5 min. The absorbance of the extract was measured at 385 nm against the reagent blank. The apparent molar absorption coefficient of the complex was $3.65 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, and the Beer's law obeyed the concentration range from 0.05 to 1.50 $\mu\text{g cm}^{-3}$ of nickel(II). The molar ratio of nickel(II) to DETC in the complex was estimated to be 1 : 2 by the continuous variation method. Various metal ions, such as cobalt(II), copper(II), iron(II) and (III), lead(II), molybdenum(VI), palladium(II), strontium(II), zinc(II), interfered. These interfering metal ions could be removed by extraction of nickel(II) as dimethylglyoximate complex with chloroform.

(Received Nov. 29, 1979)

Keywords

Diammonium ethylene-bis-dithiocarbamate
Nickel(II)
Solvent extraction
Spectrophotometry