

3に示す。

得られた結果から、昇華精製法を用いることによって満足しうるキレートが調製でき、昇華設定温度によって目的の結晶水を有するキレートが得られることが見いだされた。以上、本法は通常の減圧昇華精製法と異なり、熱分解を防止しながら常圧で昇華精製を行い、一定組成の金属キレートを調製しうる新しい精製法であり、標準試料調製法として有効な手段の一つになると思われる。

文 献

- 1) E. W. Berg, J. J. C. Acosta : *Anal. Chim. Acta*, **40**, 101 (1968).
- 2) E. W. Berg, F. R. Hartlage, Jr. : *Anal. Chim. Acta*, **33**, 173 (1965). E. W. Berg, F. R. Hartlage, Jr. : *ibid.*, **34**, 46 (1966). E. W. Berg, K. P. Reed : *ibid.*, **42**, 207 (1968). E. W. Berg, A. D. Shendrikar : *ibid.*, **44**, 159 (1969). E. W. Berg, N. M. Herrera : *ibid.*, **60**, 117 (1972).
- 3) H. Kawazu, M. Sakanoue : *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **16**, 363 (1974). R. Amano, M. Sakanoue : *ibid.*, **20**, 227 (1974). R. Amano, H. Nio, M. Sakanoue : *ibid.*, **23**, 63 (1975). Y. Shiota, M. Sakanoue : *ibid.*, **23**, 111 (1975).
- 4) C. Hamman : *Krist. Tech.*, **6**, 491 (1971).
- 5) K. Endo, M. Sakanoue : *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **9**, 255 (1972).
- 6) T. Honjo, H. Imura, S. Shima, T. Kiba : *Anal. Chem.*, **50**, 1545 (1978).
- 7) 藤永太郎, 桑本 融 : “金属キレートのガスクロマトグラフィー——とくに LVGC 法による希土類元素の分離を中心にして”, ガスクロマトグラフィー最近の進歩, 武内次夫, 柘植 新編, 化学の領域増刊 120 号, p. 169 (1978), (南江堂).
- 8) 藤永太郎, 桑本 融, 杉浦健児, 市木繁和, 松原則男 : 分化, **29**, 796 (1980).
- 9) R. C. Fay, T. S. Piper : *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 500 (1963).
- 10) J. B. Ellern, R. O. Ragsdale : *Inorg. Syn.*, **11**, 82 (1968).
- 11) B. E. Bryant, W. C. Fernelius : *Inorg. Syn.*, **5**, 188 (1957).
- 12) T. Fujinaga, T. Kuwamoto, H. Tohmiya : unpublished data.
- 13) M. L. Morris, R. W. Moshier, R. E. Sievers : *Inorg. Syn.*, **9**, 50 (1967).
- 14) E. W. Berg, J. T. Truemper : *J. Phys. Chem.*, **64**, 487 (1960).
- 15) K. Tanikawa, K. Hirano, K. Arakawa : *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 915 (1967).
- 16) J. K. Marsh : *J. Chem. Soc.*, Part 2, 1084 (1947).
- 17) S. Dilli, E. Patsalides : *Aust. J. Chem.*, **29**, 2369 (1976).
- 18) E. J. Olszewski, D. F. Martin : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1043 (1965).

☆

Purification of metal trifluoroacetylacetonates by sublimation in the atmosphere of helium containing the ligand vapor. (Analytical studies of metals on gas phase. XIV.) Taitiro FUJINAGA, Tooru KUWAMOTO, Yasuo NAKAMURA and Norio MATSUBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

For the purification of Be^{2+} -, Al^{3+} -, Sc^{3+} -, V^{3+} -, VO^{2+} -, Cr^{3+} -, Mn^{3+} -, Fe^{3+} -, Co^{3+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Zn^{2+} -, Zr^{4+} - and In^{3+} -trifluoroacetylacetonates, a new sublimation method was investigated in the flow of helium containing the vapor of trifluoroacetylacetone under atmospheric pressure. An entrainer sublimator equipped with a ligand vapor generator was used. From the results of elemental analysis and the measurements of melting point, it was realized that the proposed method gave satisfactorily purified samples without any associated thermal decomposition.

(Received May 22, 1980)

Keywords

Carrier gas containing ligand vapor

β -Diketone chelate

Metal chelate

Purification

Sublimation

Trifluoroacetylacetonate

ゼフィラミン-チオシアナトピリジン ニッケル(II) 酸錯体のイオン対抽出を 用いるニッケルの黒鉛炉原子吸光分析

松尾 博®, 熊丸尚宏, 原 茂樹*

(1980 年 6 月 4 日受理)

1 緒 言

ニッケルの黒鉛炉原子吸光分析における共存塩の干渉を除くための前処理法として、これまでにジオキシム類¹⁾²⁾, ピリジルアゾナフトール³⁾, ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム-ジエチルジチオカルバミン酸アンモニウム⁴⁾などのキレート抽出系を用いる溶媒抽出法が報告されている。著者らはオニウムを用いるイオン

* 広島大学総合科学部 : 広島県広島市中区東千田町 1-1-89

対抽出法の検討の一環として、先にテトラデシルジメチルペンジルアンモニウム(ゼフィラミン)を用い、チオシアナトコバルト(II)酸イオンのクロロホルム抽出によるコバルトの黒鉛炉原子吸光分析法について報告した⁵⁾。ニッケルについては、この抽出系をそのまま用いる場合は全く抽出されないが、抽出時にピリジンを併用することにより、ニッケルがよく抽出されるようになり、しかもニッケルチオシアナト錯体-ピリジン-クロロホルム系⁶⁾と比べた場合、約 35 % 高い抽出率が得られることを認めた。本報では、このようなピリジンの協同効果を利用したゼフィラミンとのイオン対抽出をニッケルの黒鉛炉原子吸光分析における前処理に用いる方法について検討し、満足な結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

特に明らかにしたもの外はすべて既報⁵⁾に述べた装置及び同じように調製した試薬を用いた。

ニッケル標準溶液 (1000 µg/ml) : 金属ニッケル (三津和化学製, 99.999 %) 0.5000 g を少量の硝酸 (1+1) に溶かし、水浴上で蒸発乾固した後、少量の塩酸 (1+3) を加えて再び蒸発乾固する。次いで塩酸 5 ml 及び水を加えて溶かし、水で正確に 500 ml にした。

ピリジン溶液 (0.4 %) : ピリジン (片山化学製試薬特級) を水に溶かして調製した。

2.2 標準操作

ニッケル標準溶液 (0.20 µg Ni/ml, pH 約 1) 15 ml を分液漏斗に採り、これにチオシアナトカリウム溶液 (2.5 M) 0.5 ml, ゼフィラミン溶液 (5.0×10^{-2} M) 2 ml, ピリジン水溶液 (4 %) 1 ml を加える。次いでプロモクレゾールグリーン溶液 (0.4 %) を 3 滴加え、水酸化ナトリウム溶液で中和した後、リン酸塩緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.5) 3 ml を加え、水で液量を 25 ml とする。これにクロロホルム 5 ml を加え、3 分間振り混ぜる。約 15 分間静置した後、有機相を分離して原子吸光の測定に供する。原子吸光の測定条件は次のとおりである。試料注入量 : 20 µl, アルゴン流量 : 3 l/min, 乾燥 : 20 A-30 秒 (200 °C), 灰化 : 60 A-60 秒 (930 °C), 原子化 : 280 A-10 秒 (2900 °C), 分析線 : 232.0 nm. なお、吸光シグナルはすべてバックグラウンドを自動補正して測定した。

3 結果と考察

3.1 測定条件の検討

クロロホルム抽出液 20 µl を黒鉛炉に注入し、これを 200 °C で 30 秒間乾燥した後の灰化及び原子化条件につ

いて調べた。灰化時間を 60 秒に保つ場合、ニッケルの揮散を防ぐためには灰化電流値 (温度) を 100 A (1400 °C) 以下に設定する必要があった。又、原子化時間を 10 秒として、原子化温度を変化させた場合、記録紙上の吸光ピークシグナルは温度とともに増大し、270 A (2800 °C) ~ 290 A (2950 °C) の範囲では見掛け上ほぼ一定の値を示した。そこで、この実験では灰化は 60 A-60 秒 (930 °C), 又原子化は 280 A-10 秒 (2900 °C) の条件にそれぞれ保って行うことにした。

3.2 抽出条件の検討

ニッケルのチオシアナト錯体はコバルト(II)⁵⁾や鉄(III)⁷⁾などの場合とは異なり、ゼフィラミンとのイオン対はクロロホルムに抽出されない。しかし、水相中にゼフィラミンとチオシアナト酸イオンに加え、ピリジンを 0.12 % 以上の濃度で共存させ、pH を中性領域に保つと、ニッケルがよく抽出された。これはニッケル(II)がその配位座に持つ水分子をピリジンと交換してチオシアナトピリジンニッケル(II)酸錯イオンとなり、これがゼフィラミンとクロロホルムに抽出されやすいイオン対を形成するためと考えられる。この抽出種は極めて安定で有機相を 4 日間放置しても加水分解などによる変化は認められなかった。水相中にチオシアナト酸イオンが存在しないとニッケルは抽出されないが、その濃度が 2.4×10^{-2} M 以上になるようにチオシアナトカリウムを添加すると最大で一定の抽出が得られた。又、ゼフィラミンについては、最大の抽出を得るためには水相中のゼフィラミン濃度を 2×10^{-3} M 以上に保つ必要があった。このときの有機相は、ゼフィラミンを添加しない場合、すなわちニッケルチオシアナト錯体-ピリジン-クロロホルム系によって抽出した場合に比べ、約 35 % の抽出率の向上に相当する吸光度を示した。以上の結果から、この実験では水相中のピリジン、チオシアナトカリウム及びゼフィラミンの濃度を、それぞれ 0.16 %, 5.0×10^{-2} M 及び 4.0×10^{-3} M に保って抽出を行うことにした。上記のように水相中の試薬濃度を一定に保ち、pH のみを変化させてニッケルの抽出に及ぼす水素イオン濃度の影響について調べた。その結果、Fig. 1 に示すように、pH 5.1 ~ 11.8 の範囲において最大かつ一定の抽出が得られることが分かった。従って、この実験ではリン酸塩緩衝溶液を用いて水相の pH を約 6.5 に保つことにした。

3.3 検量線

以上の結果に基づいて 2.3 の標準操作法を定め、これ

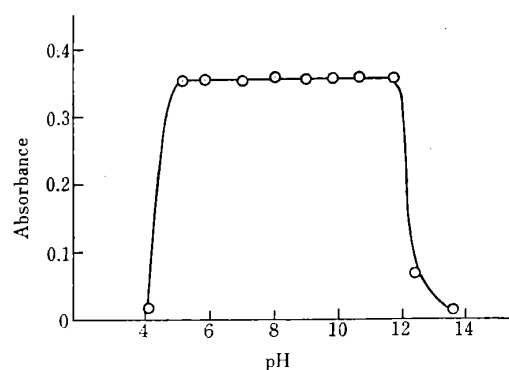


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of nickel

Aqueous/organic phase volume ratio (V_w/V_o): 25 ml/5 ml; Ni: 3.0 μ g; Zephiramine: 4.0×10^{-3} M; KSCN: 5.0×10^{-2} M; Pyridine: 0.16 %

によって検量線を作成した。検量線は水相中のニッケル量が 3 μ g 以下の範囲で直線性を示した。この方法の感度は検水 15 ml を用いる場合、1 % 吸収に相当する検水中のニッケル濃度で 2.4 μ g/l であった。又、ニッケル 3 μ g を含む水相について 10 回の繰り返し実験で求めた変動係数は 2.0 % であった。

3.4 共存イオンの影響

ニッケルの類縁元素、チオシアナト錯体を生成する金属イオン、及び通常の用水、排水に含まれると考えられる種々のイオンについて、それらの影響を調べた。検討した陽イオンはアンモニウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、クロム(III)、マンガン(II)、鉄(III)、コバルト、銅、銀、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、鉛及びビスマス、又陰イオンはバナジン酸、二クロム酸、モリブデン酸、タングステン酸、過マンガン酸、ホウ酸、硝酸、リン酸、硫酸、亜セレン酸、亜テルル酸、塩化物、臭化物及びヨウ化物の各イオンである。そのうち過マンガン酸イオンは許容量(5 % 以上の誤差を与えない量とする)がニッケルに対して等量(重量比)程度であったが、その他のイオンはいずれもニッケルに対して 1000 倍共存してもニッケルの定量には妨害とならなかった。過マンガン酸イオンについては、検水にヒドロキシルアミンを添加してあらかじめマンガン(II)に還元することにより妨害を除くことができた。

3.5 実際試料への応用

この方法を実試料の分析に適用する試みとして、めっき工場排水中のニッケルの定量を行った。その結果は Table 1 に示すように満足すべきものであり、本法をこのような試料に適用する場合でも検量線法で十分に分析

Table 1 Determination of nickel in waste water

Sample	Ni added (μ g/ml)	Ni found (μ g/ml)	Recovery (%)
A	0	0.055	106
	0.050	0.108	
B	0	0.025	94
	0.050	0.072	
C	0	0.048	108
	0.050	0.102	

Sample taken: 15 ml; V_w/V_o : 25 ml/5 ml

できることを示している。

(1980 年 6 月, 第 41 回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) H. Zachariasen, I. Anderson, C. Kostal, R. Barton: *Clin. Chem.*, **21**, 562 (1975).
- 2) D. Mikac-Devic, W. F. Sunderman, Jr., S. Nomoto: *Clin. Chem.*, **23**, 948 (1977).
- 3) 溝口忠昭, 石井 一: 分化, **26**, 839 (1977).
- 4) L.-G. Danielsson, B. Magnusson, S. Westerlund: *Anal. Chim. Acta*, **98**, 47 (1978).
- 5) 松尾 博, 熊丸尚宏, 原 茂樹: 分化, **29**, 337 (1980).
- 6) G. H. Morrison, H. Freiser: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", p. 135 (1957), (Wiley & Sons Inc., New York).
- 7) 松尾 博, 茶木正吉, 原 茂樹: 分化, **15**, 692 (1966).

☆

Graphite furnace atomic-absorption spectrometry of nickel by ion-pair extraction of thiocyanatopyridinenickel(II) with Zephiramine (tetradecyltrimethylbenzylammonium). Hiroshi MATSUO, Takahiro KUMAMARU and Shigeki HARA (Department of Environmental Science, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, 1-1-89, Higashisenda-machi, Naka-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima)

A solvent extraction system with Zephiramine-thiocyanatopyridinenickel(II)-chloroform was investigated for the use of a pretreatment procedure in a graphite furnace atomic-absorption spectrometric determination of nickel. In contrast to cobalt(II)⁵⁾, Zephiramine-thiocyanatonicel(II) could not be extracted into chloroform without pyridine in the aqueous phase. When the aqueous/organic phase volume ratio was 25 ml/5 ml, the best extraction of nickel was observed in the pH range of 5.1~11.8, provided that the concentrations of Zephiramine, potassium thiocyanate and pyridine were kept at 4.0×10^{-3} M, 5.0×10^{-2} M and 0.16 %, respectively. As for the measurement of atomic-absorption, the organic extract (20 μ l) was injected into a graphite furnace and then dried (200 °C-30 s), ashed (930 °C-60 s) and atomized (2900 °C-10 s) with an argon flow rate of 3 l/min. The linearity of the absorbance (232.0 nm nickel line) vs. the concentration of nickel was good up to 3 μ g of

nickel in the aqueous phase. The coefficient of variation obtained from 10 runs was 2.0 % for the determination of 3.0 μg of nickel. Numerous cations and anions gave no interfering effect even when present in 1000-fold amounts (by weight) over nickel. This method was applied to the analysis of waste water from a plating factory.

(Received June 4, 1980)

Keywords

Graphite furnace atomic-absorption spectrometry

Nickel

Pyridine

Solvent extraction

Tetradecyldimethylbenzyl ammonium

Zephiramine

ジエチレントリアミンを用いるホルムアルデヒドの電流滴定法の検討

松田十四夫, 伊藤伸一, 永井外代士*[Ⓐ]

(1980 年 6 月 11 日受理)

1 緒 言

アルデヒド類とアミン類との反応については、古くから種々の系がポーログラフ的に検討されている¹⁾²⁾。縮合反応生成物であるイミン類の還元波を利用した定量法あるいはアルデヒド波の減少を利用する定量法が、種々のアルデヒド、アミンの定量に適用されている。しかしながら、ホルムアルデヒドに関しては、アンモニア²⁾、尿素³⁾の反応例の外にアミン類の共存下での還元波の挙動についての報告はなく、挙動が複雑であるとの記述⁴⁾があるのみである。一方、ホルムアルデヒドをオキシムとした後、ヨウ素酸カリウムを用いて電流滴定する方法が最近報告されている⁵⁾。

本研究では、アミン類の共存下でのホルムアルデヒドの還元波の挙動を基礎的に検討することを目的として、アミンとしてエチレンジアミン(en)、ジエチレントリアミン(dien)及びトリエチレントトラミン(trien)などを取り上げ、これらの共存下でのポーログラフの挙動

を検討した。その結果、pH 11~13 のアルカリ性溶液中で、これらのアミンの添加によってホルムアルデヒドの還元波が速やかに減少する新しい挙動を見いだした。なかでも、dien の場合には一定の反応モル比で減少する性質を示したので、この性質を利用する電流滴定法のホルムアルデヒドの定量への適用性を検討した。

2 実 験

2.1 装 置

ポーログラム及び電流値の記録には、プリンストン・アプライド・リサーチ社製 174A 型ポーログラフィック・アナライザーと渡辺測器社製 WA-451 型 X-Y レコーダーとを用いた。用いた滴下水銀電極の特性は、0.1 M 水酸化ナトリウムと 0.1 M 塩化カリウムを含む支持電解質溶液中で除酸素後、開回路で測定した結果、 $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ で $m^{2/3} t^{1/6} = 1.644 \text{ mg}^{2/3} \text{s}^{-1/2}$ であった。参照電極には 0.1 M 塩化カリウムを含む液絡を通して SCE を用いた。ポーログラムの記録及び電流滴定は、すべて $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行った。かつ色マイクロビュレット (5 ml) などの測容器具は、すべて 20°C を基準に補正した後使用した。

2.2 試 薬

ホルムアルデヒド標準溶液：市販特級試薬のホルマリンを希釈し、0.1 M 水溶液を調製し保存溶液とした。各濃度の溶液は保存溶液を適当に希釈し、濃度はヨウ素法⁶⁾により決定した。保存は冷暗所で行った。

ジエチレントリアミン(dien)標準溶液：市販特級試薬の dien を減圧蒸留 {bp $(70 \pm 0.5)^\circ\text{C}/5 \text{ mmHg}$ } して精製したものをを用いて 0.1 M 水溶液を調製し保存溶液とした。濃度は、塩酸及び水酸化ナトリウム標準溶液を用いる電位差滴定法により決定した。精製した dien の純度は、99.8 % 以上であった。なお、保存溶液は冷暗所に保存して約 1 か月間濃度の変化はみられなかった。

この他に用いた試薬は、すべて市販特級試薬を用いて調製した。用いた水は、イオン交換水に少量の過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムを加えて再蒸留したものである。

2.3 操作法

ポーログラムの記録に際しては、0.1 M 塩化カリウムと所定濃度のホルムアルデヒドを含む pH 11~13 の電解液をセル中で除酸素後、これに所定濃度の dien 溶液を加える操作法を用いた。

電流滴定は、次のように操作した。0.1 M 塩化カリウムと 0.1 M 水酸化ナトリウムを含む基礎液 50 ml をセルに移しあらかじめ十分除酸素した後、所定濃度のホルムアルデヒド溶液をマイクロビュレットを用いて 5.000 ml 加え、更に窒素通気を 5 分間行った後、各濃度の

* 立命館大学理工学部化学教室：京都府京都市北区等持院北町 56-1