

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール錯体と EDTA の配位子置換反応速度を利用するカドミウム(II)とマンガン(II)の同時定量法

中川 孝一, 緒方 敏夫, 原口 謙策, 伊藤 三郎*[Ⓔ]

(1980年11月27日受理)

カドミウム(II)とマンガン(II)の速度論的同時定量法を検討した。これら金属イオンの1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)錯体とEDTAとの配位子置換反応はほぼ同じ反応速度を有するが、アンモニア共存下pH 8.8における反応はカドミウム錯体の反応が大きい接触効果を受け、マンガン錯体の反応より約10倍速度が大きくなることを利用して両者の分別定量を行った。反応の追跡はアルコールと界面活性剤を併用してPAN錯体を溶解した水溶液とEDTA水溶液とをストップフロー装置で混合して行った。亜鉛(II)、銅(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)及び鉄(II)などのPAN錯体はマンガン錯体の反応に比して1/40以下の反応速度であり、分離あるいはマスクング操作を行わなくても影響を与えなかった。又、多くの陰イオンも影響しなかった。本法により $3\mu\text{g}/50\text{cm}^3$ のカドミウム(II)及びマンガン(II)を $\pm 3\%$ 以内の誤差で迅速に定量できる。

1 緒言

反応速度の差を利用する金属イオンの分析法は定量操作の大半を占める分離操作やマスクング操作を相当に省略できるため操作が簡単で迅速性に優れている^{1)~6)}。

定量法に用いる反応としては金属キレートの生成反応及び配位子置換反応はいずれも用いることができる。著者らは広範囲の金属イオンに本手法を適用できること、陰イオンの影響を受けにくいことなど配位子置換反応の速度を利用する方法に発展性があると考え、幾つかの定量法を提案した^{4)6)~8)}。

本報においても、これまでに報告した定量法と同様に金属キレートの配位子置換反応の速度の差を利用しカドミウム(II)とマンガン(II)の同時定量法を検討した。

カドミウム(II)やマンガン(II)に配位子置換反応の速度を利用する定量法を適用する場合、一般的にこれら金属イオンの錯体の反応はストップフロー法で追跡できないほど迅速な反応速度を持つものが多いため用いる反応が限定される。安定度定数が大きいPAN錯体は配位子置換反応の速度が小さく、ストップフロー法で追跡できるのでカドミウム(II)とマンガン(II)の速度論的定量法に適していると思われたが、カドミウム(II)とマンガン(II)のPAN錯体の反応速度はほぼ同等で

あるため同時定量は不可能であった。しかし、PAN錯体の配位子置換反応を塩化アンモニウム-アンモニア緩衝剤を用いアンモニアアルカリ性で行わせるとカドミウム錯体の反応がアンモニアによる接触効果を受けて反応速度が増大し、マンガン錯体の反応の間に速度論的同時定量に必要な約10倍の反応速度の差を生ずることを見いだした。更にこの条件においては亜鉛(II)、銅(II)などのPAN錯体の反応はカドミウム及びマンガン錯体よりはるかに反応速度が小さく、分離及びマスクング操作を行わなくても定量に影響しないため、両イオンを簡単かつ迅速に定量する方法を見いだしたので報告する。

2 試薬、装置及び実験方法

PAN溶液：同仁薬化学研究所製ドータイトPANをメタノールと和光純薬製非イオン性界面活性剤トリトンX-100を併用して溶解し調製した。

EDTA溶液：既報と同様に市販のEDTAを水に溶解して調製した。濃度は亜鉛標準液を用いてエリオクロムブラックTを指示薬とするキレート滴定法で求めた。

アンモニア系pH緩衝剤：塩化アンモニウムを溶解した水溶液に濃アンモニア水を加えpHを8.8としたものを用いた。濃度は、塩化物イオンについて 2.0mol dm^{-3} とした。このpH緩衝剤は時間の経過とともにアンモニアが揮散し、pHが低下するので毎日調製した。

ホウ砂系緩衝剤： 0.05mol dm^{-3} ホウ酸ナトリウム水溶液にリン酸二水素ナトリウムを加えpH 8.8としたものを用いた。

その他の試薬：すべて市販の特級品をそのまま用い

* 工業技術院北海道工業開発試験所：北海道札幌市豊平区月寒東2条17-2-1

た。又、試薬の調製に用いた水はパーンステッド製純水製造装置で精製した水を用いた。

反応速度測定装置：ユニオン技研製 RA-401 型ストップフロー装置を用いた。pH は東亜電波製 HM-20B 型 pH メーター、吸光度、極大吸収波長の決定はケリー 219 型分光光度計を用いた。測定セル室の温度を一定に保つため、エコーハーケ製 NB-22 型循環恒温水そうを用いて水を循環させ 25 °C とした。

実験方法：基礎的諸条件及び擬一次条件速度定数 (k_{obs}) の測定法は既報と同じである⁹⁾。

3 実験及び結果

3.1 PAN 錯体の生成及び極大吸収波長

界面活性剤を含む水溶液中における PAN 錯体の生成量と pH の関係については既に報告があるが⁹⁾、本報で行った実験条件と多少異なるので念のために追試した。結果は極大吸収波長及びモル吸光係数とも良い一致を示した。カドミウム・マンガンの PAN 錯体の極大吸収波長、モル吸光係数はそれぞれ 554 nm, 562 nm で 5×10^4 , 4.1×10^4 である。

3.2 PAN 錯体の配位子置換反応速度

ホウ酸ナトリウム-リン酸二水素ナトリウム系 pH 緩衝液を用いた場合及び塩化アンモニウム-アンモニア系 pH 緩衝剤を用いた場合について、各種金属イオン PAN 錯体の EDTA による配位子置換反応の条件速度定数の測定結果を Table 1 に示す。ホウ砂系 pH 緩衝剤を用いたアンモニアが存在しない場合カドミウム(II) とマンガン(II) の PAN 錯体の配位子置換反応速度は近接して速度論的分別定量には適しない。しかし、アンモニア系 pH 緩衝剤を用いたアンモニアが水溶液中に存在する場合 PAN 錯体はアンモニアによる接触効果を受けるが、その効果はカドミウム錯体の場合マンガン錯体より顕著で緩衝液 5 cm³ を用いた場合両者の速度定数の比

Table 1 Conditional rate constants of ligand substitution reaction with ammonia buffer and phosphate-borax buffer

Metal ions	Phosphate-borax buffer k_{obs} (s ⁻¹)	Ammonia buffer k_{obs} (s ⁻¹)
Cd ²⁺	0.30	11.40
Mn ²⁺	0.40	1.13
Zn ²⁺	0.03	0.03
Cu ²⁺	0.02	0.02
Hg ²⁺	0.06	No coloration
Ni ²⁺	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵
Co ²⁺	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵
Fe ²⁺	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵

Metal ions : 5.0×10^{-6} mol dm⁻³; PAN : 2.0×10^{-4} mol dm⁻³; EDTA : 1.0×10^{-3} mol dm⁻³; Triton X-100 : 1.0 %; pH : 8.82; Temp. : 25 °C

は約 10 倍となり、両者の速度論的分別定量が可能である。

なお、アンモニアの接触効果は Fig. 1 に示したアンモニア系緩衝剤添加量と k_{obs} の関係、同じく緩衝剤添加量の増加に伴うカドミウム PAN 錯体の極大吸収波長における吸光度の減少量 (カドミウム-アンミン錯体の生成量) との関係が強い相関を示すことから、アンモニア緩衝剤添加により部分的に生成するカドミウム-アンミン錯体と EDTA の配位子置換反応の速度が極めて大きいことに起因するためであると推定される。

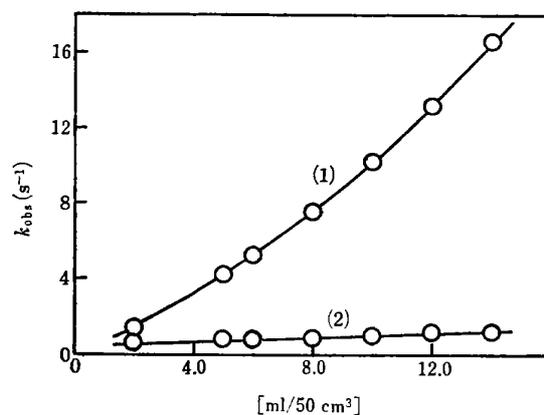


Fig. 1 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of PAN complexes with EDTA and ammonia buffer concentration

(1) Cd; (2) Mn; Cd, Mn : 5.0×10^{-6} mol dm⁻³; PAN : 2.0×10^{-4} mol dm⁻³; EDTA : 1.0×10^{-3} mol dm⁻³; Triton X-100 : 1.0 %; pH : 8.82

配位子置換反応に用いるポリアミノポリカルボン酸と反応速度の関係調べた結果、いずれのポリアミノポリカルボン酸と用いた場合もカドミウム(II) とマンガン(II) の分別定量を目的とする場合に必要な 10 倍以上の反応速度定数の比は満たされているが、EDTA を用いる場合測定が行いやすく、迅速性においても優れていた。又、Table 1 の結果からカドミウム(II) とマンガン(II) 以外の金属イオンの PAN 錯体の反応速度は極めて小さく、両者の速度論的定量に影響しないことが予想された。

3.3 反応速度と pH の関係

カドミウム(II) 及びマンガン(II) の PAN 錯体の EDTA による配位子置換反応速度と pH の関係を Fig. 2 に示す。リン酸-ホウ砂系緩衝剤を用いた場合にはこれまで調べた配位子置換反応の場合と同様に pH の上昇に伴い反応速度が減少する傾向を示す。しかし、塩化ア

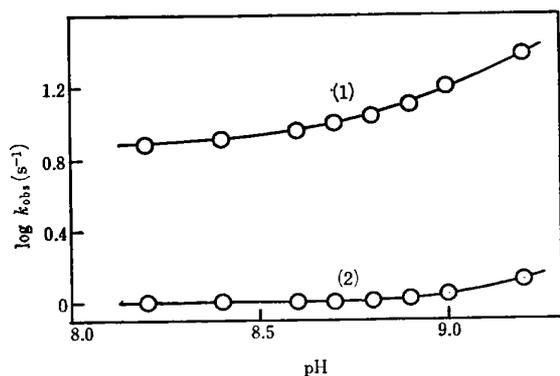


Fig. 2 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of PAN complexes with EDTA and pH

(1) Cd; (2) Mn; Cd, Mn: 5.0×10^{-6} mol dm $^{-3}$; PAN: 2.0×10^{-4} mol dm $^{-3}$; EDTA: 1.0×10^{-3} mol dm $^{-3}$; Triton X-100: 1.0%; pH 8.2~9.2 (0.4 mol dm $^{-3}$ ammonia buffer); Temp.: 25°C

ンモニウム-アンモニア緩衝剤を用いた場合には pH の上昇に伴い反応速度は急激に上昇する。マンガン(II)錯体の反応は pH の上昇に伴わずかに反応速度が増加する傾向が認められる。

3.4 EDTA 濃度と反応速度の関係

EDTA 濃度と反応速度との関係を Fig. 3 に示す。カドミウム(II)錯体の反応は EDTA 濃度が 1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ までは EDTA 濃度の増加に伴いほぼ 0.5 次の関係で反応速度は増加し、 3×10^{-3} mol dm $^{-3}$ 以上では EDTA 濃度に関係となる傾向を示す。マンガン

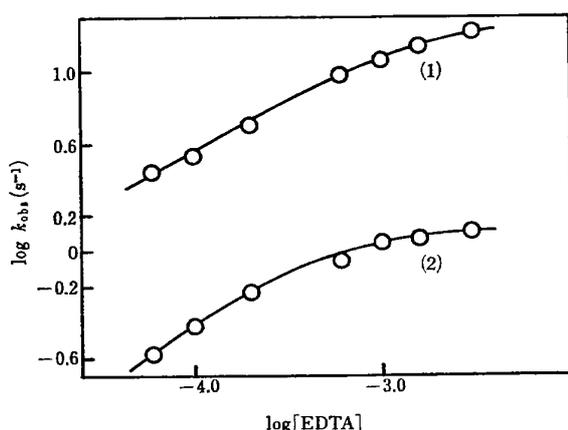


Fig. 3 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of PAN complexes with EDTA and EDTA concentration

(1) Cd; (2) Mn; Cd, Mn: 5.0×10^{-6} mol dm $^{-3}$; PAN: 2.0×10^{-4} mol dm $^{-3}$; pH: 8.87; Temp.: 25°C; Triton X-100: 1.0%

(II) 錯体の反応においては, EDTA 濃度が 1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ 以上において反応速度は一定となる傾向を示した。

3.5 PAN 濃度と反応速度の関係

カドミウム(II)及びマンガン(II)に対し過剰に添加する PAN の濃度と配位子置換反応速度の関係を Fig. 4 に示す。いずれの場合も PAN 濃度の増加は反応速度を低下させるが, PAN 濃度が 4×10^{-5} mol dm $^{-3}$ 以上ではマンガン錯体の反応に対して特に大きい影響を示す。このような傾向は配位子置換反応の逆反応に基づく直接的影響及びアンミン錯体の生成を妨げることによる影響と考えられる。

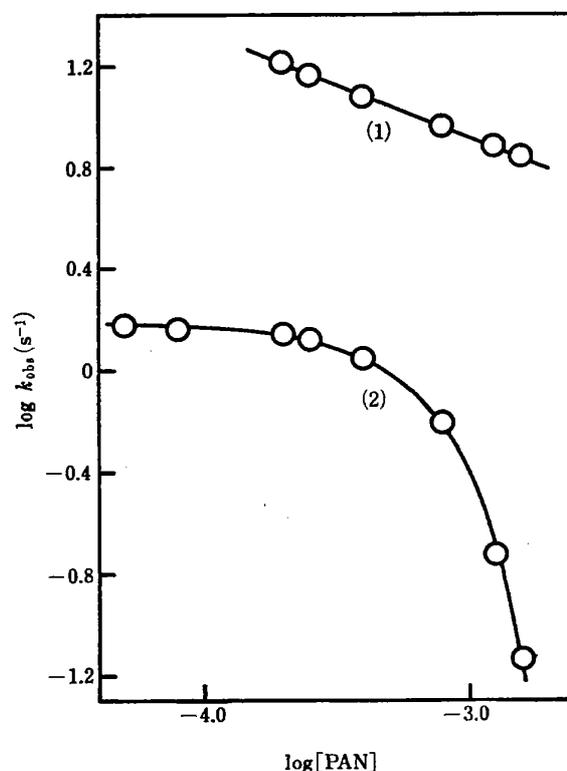


Fig. 4 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of PAN complexes with EDTA and PAN concentration

(1) Cd; (2) Mn; Cd, Mn: 5.0×10^{-6} mol dm $^{-3}$; EDTA: 1.0×10^{-3} mol dm $^{-3}$; pH: 8.87; Temp.: 25°C; Triton X-100: 1.0%

3.6 定量操作

これまでの実験結果を基に反応を行わせる条件として pH を 8.8, PAN 及び EDTA 濃度を 4.0×10^{-4} mol dm $^{-3}$, 2.0×10^{-3} mol dm $^{-3}$ とし, 定量操作を以下のよう

に定めた。カドミウム及びマンガンをそれぞれ 28 μ g,

14 μg 以下を含む試料溶液を採り、マンガンを2価に保つための還元剤アスコルビン酸ナトリウム 10mg を加え溶解させる。水酸化ナトリウム又は過塩素酸を用いて pH を7前後に調節した後、 $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の PAN 溶液 (メタノール 10% 及びトリトン X-100, 10% 水溶液) 5 cm^3 を加える。pH 8.8 のアンモニア緩衝剤 10 cm^3 を加え PAN 錯体を生成させ、この溶液を 50 cm^3 メスフラスコに移し替え全量を 50 cm^3 とする (溶液 A)。溶液 A と $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の EDTA 溶液 (pH 8.80 トリトン X-100, 1.0% 溶液 B) とをストップフロー装置で混合して反応させる。反応開始後 0.5 秒間及び 7.5 秒間の波長 554 nm における吸光度変化を測定記録させる。

測定記録した反応曲線の 1 例を Fig. 5 に示す。反応曲線 A における反応開始後 0.3 秒間の急速な吸光度変化はカドミウム PAN 錯体とマンガン錯体の一部の反応によるものである。反応開始後 0.3 秒以降はマンガン錯体のみの反応に基づく直線的な吸光度変化が見られる。従って、この直線部分を反応時間 0 に補外した点と反応開始時との吸光度の変化量は存在したカドミウム PAN 錯体の吸光度であり検量線からカドミウムの定量を行う。

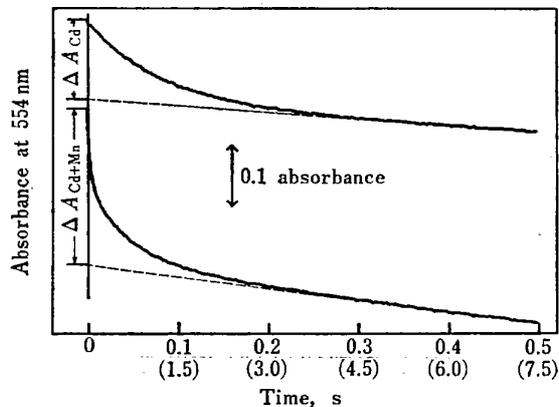


Fig. 5 Typical reaction curve for simultaneous determination of Cd(II) and Mn(II)

Cd, Mn: $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; PAN: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; EDTA: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; Triton X-100: 1.0%

反応曲線 B はマンガン錯体の反応が終了するまで吸光度変化を測定した例である。反応開始後 4.0 秒以後はカドミウム及びマンガン錯体の反応に比して反応速度の小さい亜鉛(II)、銅(II)などの PAN 錯体の反応による極めて緩やかな吸光度の直線的変化が見られる。従って、この直線的変化部分を先と同様に反応時間 0 に補外した点と反応開始時の吸光度の差からカドミウムとマン

ガンの PAN 錯体の吸光度の含量を求め、更に先に求めたカドミウム PAN 錯体の吸光度との差からマンガン PAN 錯体の吸光度を求め、検量線からマンガン(II)の定量を行う。

なお鉄(II)が共存する場合、渡辺らも指摘しているように錯生成速度が小さく⁹⁾、生成した錯体は時間の経過に伴って徐々に沈殿を生じ測定に影響を与えるので、鉄の錯形成反応が生じないように試料調製後 10 分以内に EDTA との反応を行わせる。

3.7 合成試料の分析

カドミウム、マンガンの濃度を種々組み合わせた合成試料を調製し、3.6 の定量操作に従いカドミウム、マンガンの定量を行い得られた結果を Fig. 2 に示す。定量誤差は $\pm 4\%$ 以内である。

Table 2 Simultaneous determination of cadmium(II) and manganese(II) in their mixtures

Taken ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)		Found ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)		Error (%)	
Cd	Mn	Cd	Mn	Cd	Mn
28.1	13.7	28.3	13.7	0.7	0
28.1	2.75	27.9	2.76	-0.7	0.4
22.5	5.49	22.4	5.42	-0.4	-1.3
16.9	8.24	17.0	8.21	0.6	-0.4
11.2	11.0	11.4	11.0	1.8	0
5.62	13.7	5.66	13.7	0.7	0
2.81	13.7	2.81	13.7	0	0

3.8 共存イオンの影響

3.7 で用いた合成試料に各種イオンを共存させ、カドミウム、マンガンの定量に対する共存イオンの影響を調べた (Table 3)。いずれの金属イオンも表示した量まで

Table 3 Effect of foreign ions on the determination of cadmium(II) and manganese(II)

Foreign ions ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$) (mg/50 cm^3)†	Taken ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)		Found ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)		Error (%)		
	Cd	Mn	Cd	Mn	Cd	Mn	
Zn ²⁺	65.3	16.9	8.24	16.7	8.31	-1.0	0.8
Ni ²⁺	58.7	16.9	8.24	16.9	8.17	0	-0.8
Cu ²⁺	65.4	16.9	8.24	16.6	8.19	-1.8	-0.6
Co ²⁺	58.9	16.9	8.24	16.7	8.05	-1.2	-2.3
Fe ²⁺	55.8	16.9	8.24	16.6	8.34	-1.8	1.2
Hg ²⁺	30.0	16.9	8.24	16.9	8.43	0	2.3
CH ₃ COO ⁻	34.5†	16.9	8.24	16.8	8.48	-0.6	2.9
NO ₃ ⁻	31.0†	16.9	8.24	16.9	8.54	0	3.6
ClO ₄ ⁻	49.7†	16.9	8.24	16.9	8.44	0	2.4
PO ₄ ³⁻	47.5†	16.9	8.24	16.9	8.21	0	-0.4
Cl ⁻	17.7†	16.9	8.24	16.7	8.32	-1.2	1.0
SO ₄ ²⁻	48.0†	16.9	8.24	16.9	8.21	0	-0.4

共存しても影響はない。又、陰イオン については $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ までは影響はみられなかった。

4 結 言

提案した定量法は亜鉛(II), 銅(II), ニッケル(II), コバルト(II) 及び鉄(II, III) などが共存しても分離操作やマスキング操作なしにカドミウム(II) とマンガン(II) の定量を迅速に行うことができ, 反応速度を利用する定量法の利点がよく表れている。しかも非常に簡単な方法であるにもかかわらず, 測定誤差も $\pm 4\%$ 以内であって通常の定量法と同等である。

本定量法の実用性を試験する意味も含めて北海道に存在し, 主としてマンガンを採掘しているある鉱山の廃水及び一次処理水について本法及び原子吸光法により定量を行った。結果 (Table 4) から見て本試料はカドミウムが検出されないため, 本法の特徴である 2 元素同時定量のための試料として適切なものとは言えなかったが, 得られたマンガンの定量値は原子吸光法と良い一致を示している。

Table 4 Determination of cadmium and manganese in mining waste water and its treated water

	Present method (ppm)		Atomic absorption method (ppm)	
	Cd	Mn	Cd	Mn
Waste water	0	631	0	648
Treated water	0	52.2	0	54.0

本法は PAN 錯体の配位子置換反応に対するアンモニアの接触効果を利用している点に特徴がある。この接触効果はわずかに生成するカドミウムのアンミン錯体が PAN 錯体に比して大きな反応速度を持つことに起因すると推定されるが, 反応機構の細部については更に検討を重ね別の機会に報告したい。

(1980 年 10 月, 日本分析化学会)
第 29 年会において一部発表

文 献

- 1) R. G. Garman, C. N. Reilley: *Anal. Chem.*, **34**, 600 (1962).
- 2) M. Tanaka, S. Funahashi, K. Sirai: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 437 (1967).
- 3) S. Funahashi, S. Yamada, M. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **56**, 371 (1971).
- 4) 原口謙策, 伊藤三郎: 分化, **24**, 405 (1975).
- 5) 北川豊吉, 藤川和幸: 日化, **1977**, 998.
- 6) 伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一, 山田勝利: 分

化, **26**, 554 (1977).

- 7) 伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一: 分化, **27**, 334 (1978).
- 8) 原口謙策, 中川孝一, 緒方敏夫, 伊藤三郎: 分化, **29**, 809 (1980).
- 9) 渡辺寛人, 境 幸夫: 分化, **23**, 396 (1974).

☆

Kinetic method for simultaneous determination of cadmium(II) and manganese(II) by ligand substitution reaction between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol chelates and EDTA. Koichi NAKAGAWA, Toshio OGATA, Kensaku HARAGUCHI and Saburo ITO (Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 17-2-1, Tsukisamu-Higashi-2 jo, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Simultaneous kinetic determination of cadmium and manganese, on the basis on the difference of the rate of ligand substitution reaction between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) chelate and EDTA in ammonia buffer solution, has been studied. Although the difference of the rate of the ligand substitution reaction between cadmium chelate and manganese chelate is small in the absence of ammonia, it becomes sufficiently large enough for simultaneous determination by an addition of ammonia because of an acceleration of the reaction of cadmium chelate caused by a catalytic effect of the ammonia. PAN and its chelates were solubilized in water with nonionic surfactant, Triton X-100, and with a small amount of methanol to measure the rate of the reaction by a stopped-flow technique. The procedures are as follows; Take a sample solution containing less than $28 \mu\text{g}$ of cadmium and $14 \mu\text{g}$ of manganese into 50 cm^3 volumetric flask, add 10 mg of ascorbic acid and 5 cm^3 of $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ PAN solution (10% Triton X-100, 10% methanol), and adjust the pH of the solution to 8.8 with 10 cm^3 of 2.0 mol dm^{-3} ammonia buffer and then dilute to the make with water. The reaction of this solution with $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA solution (pH 8.8 with ammonia buffer) was observed by a stopped-flow apparatus at 25°C . Change in the absorbance at 554 nm as a function of the reaction time was recorded and the concentration of cadmium and manganese were determined by linear extrapolation method from the reaction curves. The present method is free of interferences with other metal ions and anions, and applicable for the determination of cadmium and manganese in mining waste and treated water.

(Received Nov. 27, 1980)

Keyword phrases

differential kinetic determination of cadmium and manganese; ligand substitution reaction of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) chelates with EDTA; stopped-flow spectrophotometry; catalytic effect of ammonia; solubilization with nonionic surfactant.