The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 1 Determination of total water hardness in tap and river waters by the proposed method

Sample (April 10, 1983)	Proposed method† (mg $CaCO_3$/l)	Titration met[5] (mg $CaCO_3$/l)
Tap water		
Shikishima Town	23.4 (0.9)††	23.8
Kofu City (Iida)	59.2 (1.3)	60.5
Kofu City (Satoyoshi)	83.0 (1.9)	82.9
Yamanashi City	92.3 (1.0)	93.2
River water		
Fuefuki river	27.9 (1.4)	28.0
Kiyo river	33.1 (1.5)	33.2
Kamanashi river	46.8 (2.4)	46.6

† Average of 6 to 10 determinations; †† Values in parentheses show the relative standard deviation

精度も良好であった.

このように，本 FIA システムによれば迅速・簡便に硬度測定ができ，上水試験やボイラー用水管理をはじめ各方面での硬度測定に十分利用できるものと思われる.

(1983 年 6 月，第 44 回分析化学討論会において一部発表)

文　献

1) 日本分析化学会北海道支部編："水の分析"，第3版，p. 192 (1981)，(化学同人).
2) 半谷高久："水質試験法"，p. 218 (1966)，(丸善).
3) J. S. Fritz, G. H. Schenk : "*Quantitative Analytical Chemistry*", 4th Ed., p. 229 (1979), (Allyn and Bacon, Inc., Boston).
4) 日本ボイラ協会編："ボイラの水管理"，第6巻，p. 268 (1968)，(共立出版).
5) JIS K 0101，工業用水試験方法 (1979).
6) M. C. Cheney, D. J. Curran, K. S. Fletcher III : *Anal. Chem.*, **52**, 942 (1980).
7) 上野景平："キレート滴定法"，p. 104 (1972)，(南江堂).
8) N. Ishibashi, K. Kina, Y. Goto : *Anal. Chim. Acta*, **114**, 325 (1980).
9) 小山忠四郎，半田暢彦，杉村行勇："湖水・海水の分析"，p. 259 (1972)，(講談社).
10) 日本分析化学会北海道支部編："水の分析"，第3版，p. 8 (1981)，(化学同人).

☆

Determination of water hardness by flow Injection spectrophotometry Takeshi YAMANE* and Mikito KAMIJO** (*Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University, 4-4-37, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi, 400; **Yamanashi Prefectural Industrial Institute for Machines and Metals, 3-9-3, Satoyoshi, Kofu-shi, Yamanashi, 400)

A flow injection system is proposed for the rapid and simple determination of total water hardness with spectrophotometric detection. The method is based on the exchange reaction between calcium in the sample and the magnesium complex of EDTA at a medium of pH 10. Change in the absorbance of Hydroxynaphthol Blue (HNB), owing to the complex formation of HNB with magnesium, is measured spectrophotometrically at 645 nm for determining the sum of magnesium in the sample and magnesium liberated by this exchange reaction. A linear relationship was observed between the water hardness up to 103 mg $CaCO_3$/l and peak height. This system allows the analysis of *ca.* 80 samples per hour with the relative standard deviation of (0.9～2.4)%. The results for analysis of tap and river waters agreed well with those obtained by standard EDTA titrations. Sample size injected is as little as 20 μl for single analysis and no complicated manipulation is required.

(Received July 4, 1983)

Keyword phrases

flow injection analysis of water hardness; exchange reaction between calcium and MgEDTA; spectrophotometry of magnesium with Hydroxynaphthol Blue.

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルドキシムを用いるコバルト(II) の抽出吸光光度定量

山口　茂六®*，上杉　勝彌**

(1983 年 7 月 6 日受理)

1 緒　言

サリチルアルドキシムは古くから銅(II)，ニッケル(II)，パラジウム(II) などの沈殿試薬として用いられ，又，これらの錯体は有機溶媒に抽出されるので，これらの金属の吸光光度定量に利用されている[1]. 著者らは数種のサリチルアルドキシム誘導体を合成し，金属イオンの定量試薬としての有用性を調べた. その結果これらの試薬のなかでは，2-ヒドロキシ-1-ナフトアルドキシム (以下 HNA と略記) がパラジウム(II) [2)3)] 及びニッケル(II) [4)]の抽出吸光光度定量試薬として優れていることが分かり，報告した. 又，HNA はコバルト(II) と難溶性錯体を生成し，酢酸エチルに定量的に抽出されることが分かった. 本報ではこの試薬を用いる抽出吸光

* 姫路短期大学：670　兵庫県姫路市新在家本町 1-1
** 姫路工業大学：671-22　兵庫県姫路市書写 2167

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

光度定量法をコバルト(II)に適用した．その結果を報告する．

2 試薬及び装置

2•1 試薬

HNA 溶液：HNA は既報[2]と同じ方法で合成し，酢酸エチルに溶かし，0.01 M 溶液として用いた．

コバルト(II)標準溶液：金属コバルト (99.99 %) を (1+1) 硝酸で溶解した後，水で希釈してコバルト(II) 1 mg/ml の溶液を作製した．目的に応じてこの溶液を希釈して用いた．

緩衝溶液 (pH 8.8)：0.2 M ホウ砂溶液と 0.1 M 過塩素酸溶液を混合して pH 8.8 の緩衝溶液を作製した．その他の試薬は市販特級品を用いた．

2•2 装置

吸光度の測定及び吸収スペクトルの記録には，日立デジタル分光光度計 624 型（日立 56 型卓上記録計付属），光路長 1 cm の石英セルを使用した．又，pH の測定には日立-堀場 F-7LC 型 pH 計を用い，振り混ぜにはイワキ KM 式万能シェーカーを用いた．

3 定量条件の検討

3•1 基本操作

コバルト(II) 50 μg 以下を含む試料溶液を 50 ml 分液漏斗に採取し，1 M 過塩素酸ナトリウム溶液 3 ml を加える．次に pH 8.8 の緩衝溶液 10 ml を加え，水で全容を 30 ml とする．次に 0.01 M HNA の酢酸エチル溶液 10 ml を加え，シェーカーで 10 分間振り混ぜた後，10 分間静置する．有機相を分離し，乾燥沪紙で沪過した後，有機相の吸光度を試薬から試験液を対照として 387 nm で測定する．

3•2 吸収スペクトル

コバルト(II) 35 μg を採取し，3·1 に従ってコバルト-HNA 錯体の吸収スペクトルを求めた．その結果を Fig. 1 に示す．酢酸エチルに抽出されたコバルト(II)-HNA 錯体は 387 nm に吸収極大を示す．この波長では試薬から試験液の吸収は比較的小さい．以後の実験では吸光度の測定は 387 nm で行うこととした．

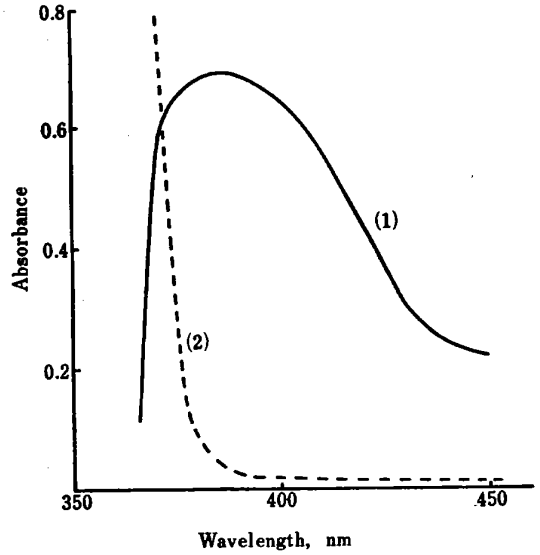

Fig. 1 Absorption spectra of cobalt(II) complex of 2-hydroxy-1-naphthaldoxime (HNA) in ethylacetate

Co(II) : 35 μg; HNA : 1.0×10^{-2} M; pH : 8.75; (1) Cobalt complex (*vs.* reagent blank), (2) Reagent blank (*vs.* ethylacetate)

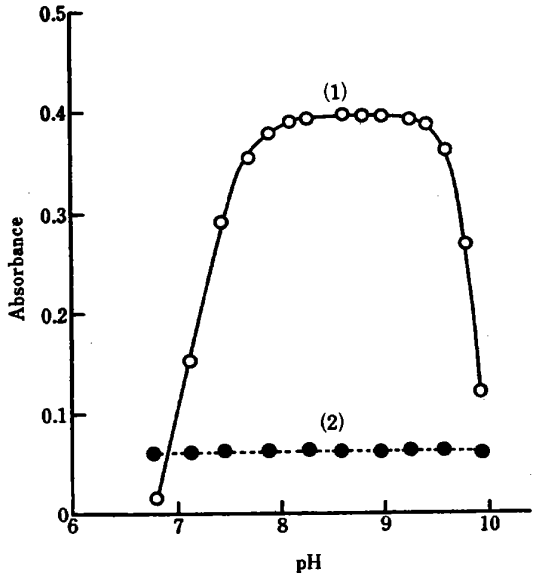

Fig. 2 Effect of pH on absorbance

HNA : 1.0×10^{-2} M; Co(II) : (1) 20 μg, (2) 0; Reference : (1) Reagent blank, (2) Ethylacetate

3•3 吸光度に対する抽出 pH の影響

抽出平衡時の水相の pH と有機相の吸光度の関係を Fig. 2 に示す．コバルト(II)を含む水相の pH を緩衝溶液を用いて変化させ，抽出後の水相の pH と有機相の吸光度を測定した．水相の pH が 8.3～9.2 の範囲で最大かつ一定の吸光度が得られた．一方，この pH の範囲での試薬から試験液の吸光度は約 0.06 でほぼ一定の値を示した．従って，抽出時の水相の pH 8.8 を定量条件とし，pH の調整にはホウ酸塩緩衝溶液を使用することにした．

3•4 HNA の濃度の影響

酢酸エチル中の HNA の濃度と吸光度の関係を調べるために，コバルト(II) 45 μg を用い，HNA の濃度を

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

$(2\times10^{-3}\sim2\times10^{-2})$ M の範囲で変化させ，3·1 に従って，生成したコバルト(II)-HNA 錯体を抽出し，抽出液の吸光度を測定した．その結果，酢酸エチル中の HNA の濃度が 5×10^{-3} M 以上でほぼ一定の吸光度が得られた．

3·5 振り混ぜ時間の影響

コバルト(II) 45 μg を用いて 3·1 における振り混ぜ時間を 20 秒から 20 分まで変化させてコバルト(II)-HNA 錯体を抽出し，それの吸光度を測定して振り混ぜ時間と有機相の吸光度との関係を調べた．その結果，7 分以上振り混ぜればほぼ一定の吸光度が得られることが分かった．

3·6 抽出試薬の選択

数種のサリチルアルドキシム誘導体のコバルト(II)錯体を酢酸エチルに抽出し，各々の吸収極大における吸光度を求め，Table 1 に示した．

Table 1 Absorbance of cobalt(II) complexes of some salicylaldoximes

Reagents	pH	λ_{max} (nm)	Absorbance (blank)
2-Hydroxy-1-naphthaldoxime (HNA)	8.75	387	0.394 (0.108)
Salicylaldoxime	8.2	340	0.093 (0.640)
5-Bromo-salicylaldoxime	8.9	355	0.356 (0.260)
3,5-Dibromo-salicylaldoxime	7.9	358	0.490 (0.855)
5-Chloro-salicylaldoxime	8.6	360	0.317 (0.092)
3,5-Dichloro-salicylaldoxime	7.6	357	0.450 (0.840)
3-Methoxy-salicylaldoxime	7.9	368	0.270 (0.116)
o-Hydroxy acetophenoxime	9.4	365	0.087 (0.027)
2-Hydroxy propiophenoxime	9.4	365	0.170 (0.210)

Solvent : Ethylacetate; Cobalt(II) taken : 20 μg; Reagent : 2×10^{-2} M

3,5-ジクロロサリチルアルドキシム及び 3,5-ジブロモサリチルアルドキシムは感度は高いが試薬から試験液の吸光度も大きくコバルト(II)の定量試薬としては適していない．一方 HNA はこれらの試薬の中で比較的感度も高く，試薬から試験液の吸光度も小さい．又，錯体の吸収スペクトルの吸収極大の位置は最も長波長側にある．

3·7 抽出溶媒の選択

コバルト(II)-HNA 錯体は多くの有機溶媒に抽出される．数種の有機溶媒中における錯体の吸収特性を Table 2 に示す．抽出された溶液の吸光度は酢酸エチルを抽出溶媒とするよりも，ベンゼン，クロロホルム，1,2-ジクロロエタン，キシレンのほうが高い．しかし，検討した抽出溶媒のうち，酢酸エチルを除いて，錯体の吸光度が静置時間とともに減少する．酢酸エチルを抽出溶媒として用いた場合は 2 時間放置後も吸光度に変化はなかった．

Table 2 Effect of organic solvent and standing time on absorbance of cobalt(II)-HNA complex

Solvent	λ_{max} (nm)	Absorbance 15†	Absorbance 60†
Amylacetate	385	0.151	0.141
Benzene	398	0.232	0.216
Butylacetate	385	0.128	0.123
Chloroform	400	0.277	0.265
1,2-Dichloroethane	398	0.223	0.210
Ethylacetate	387	0.198	0.198
Toluene	390	0.170	0.141
Xylene	398	0.203	0.170

† Standing time (min) after separation from aqueous phase; pH≒8; Cobalt(II) : 1 ppm

3·8 検量線と錯体の組成

3·1 に従って検量線を作成した．その結果検量線はコバルト(II) の 0～50 μg/10 ml の範囲で原点を通る直線が得られた．検量線より計算した見掛けのモル吸光係数は 1.17×10^{4} dm^3 mol^{-1} cm^{-1} であり，吸光度 0.01 に対する感度は 5.1×10^{-3} μg Co(II) cm^{-2} であった．又，本報の繰り返し精度を求めるために，コバルト(II) 35 μg を採り，6 回繰り返し実験して求めた平均吸光度 (0.695) の変動係数は 0.93 % であった．又，酢酸エチル中の HNA の濃度を種々変化させて連続変化法により酢酸エチルに抽出された錯体の組成を検討した結果，コバルト(II) と HNA のモル比は 1 : 2 と推定された．

3·9 共存イオンの影響

コバルト(II) 30 μg に各種のイオンを共存させて共存イオンがコバルト(II) の定量に及ぼす影響を調べた．その結果を Table 3 に示す．亜鉛(II)，マンガン(II) の共存は大きな正の誤差を，銅(II)，ニッケル(II)，鉄(III)，スズ(II)，アルミニウム(III) の共存は負の誤差を与える．

3·10 妨害イオンの検討

コバルト(II)の定量に大きく影響する銅(II)，鉄(III)，ニッケル(II)，亜鉛(II) 及びマンガン(II) と HNA との錯体を酢酸エチルで抽出した場合の抽出率曲線を

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 3 Effect of diverse ions on the determination of cobalt(II)

Ion	Cobalt found (μg)	Error (%)
Ag(I)	30.3	+ 1.0
Al(III)	28.3	− 5.6
As(III)	29.5	− 1.7
Au(III)	30.0	0.0
Ca(II)	30.5	+ 1.6
Cd(II)	30.6	+ 2.0
Cr(III)	29.5	− 1.6
Cu(II)	11.6	−61.1
Fe(II)	29.4	− 2.0
Fe(III)	27.5	− 8.3
Hg(II)	30.7	+ 2.5
Li(I)	29.5	− 1.7
Mg(II)	30.4	+ 1.2
Mn(II)	39.7	+32.3
Mo(VI)	30.3	+ 1.1
Ni(II)	19.4	−35.5
Pb(II)	30.1	+ 0.3
Sb(III)	29.2	− 2.7
Sn(II)	27.6	− 8.2
Sr(II)	30.5	+ 1.6

Zinc(II) interferes seriously; Diverse ion added : 100 μg; Cobalt (II) taken : 30 μg

Fig. 3 に示す．抽出率曲線は各金属イオンの水相の pH を変えて HNA 溶液で抽出した抽出液の吸収極大波長における吸光度を測定し，得られた吸光度の最大のものを，その金属錯体の抽出率が 100％ と仮定して求めた．コバルト(II) の定量において負の誤差を与える銅(II)，鉄(III) 及びニッケル(II) はコバルト(II) より酸性側で抽出され，100％ の抽出率が得られる pH の範囲は銅(II) で 2.6～2.9，鉄(III) で 5.4～5.5，ニッケル(II) で 7.2～7.3 と狭い．特にニッケル(II) はコバルト(II) の抽出 pH の範囲と接近している．このため前抽出によってこれら妨害イオンを除去する方法は有効ではない．従ってこれらイオンが共存するときはあらかじめ分離除去する必要がある．亜鉛(II) 及びマンガン(II) はコバルト(II) よりアルカリ性側で抽出され，錯体の吸収極大波長がそれぞれ 372 nm 及び 378 nm でコバルト(II) の 387 nm と近接している．亜鉛(II) はその生成した錯体がコバルト(II)-HNA 錯体の抽出 pH と大きく重なり，特に大きな正の誤差を生じたものと思われる．マンガン(II)，亜鉛(II) 及びその他コバルト(II) の定量に影響するイオンについては水相に酒石酸カリウム及びフッ化ナトリウムを各々共存させることによって影響を除くことができた．その結果を Table 4 に示す．

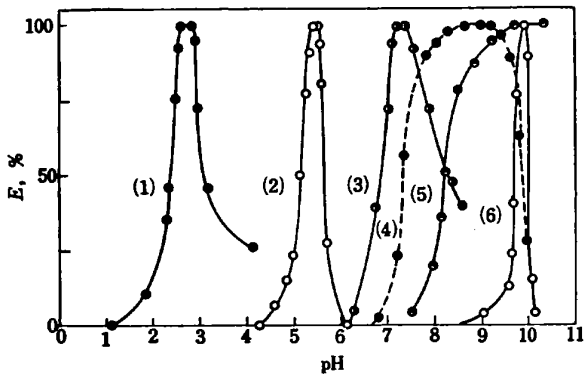

Fig. 3 Extraction curves of some metal-HNA complex

Solvent : Ethyl acetate 10 ml; HNA : 1.0×10^{-2} M; (1) Cu(II) : 35 μg, λ_{max} : 384 nm, (2) Fe(III) : 35 μg, λ_{max} : 370 nm, (3) Ni(II) : 10 μg, λ_{max} : 407 nm, (4) Co(II) : 20 μg, λ_{max} : 387 nm, (5) Zn(II) : 63.45 μg, λ_{max} : 372 nm, (6) Mn(II) : 20 μg, λ_{max} : 378 nm, μ=0.1

Table 4 Effect of diverse ions in the presence of masking agents

Ion	Added (μg)	NaF ($\times10^{-1}$ M)	Tartrate ($\times10^{-1}$ M)	Found (μg)	Error (%)
Al(III)	100	1.0	0.17	30.4	+1.5
Hg(II)	〃	〃	〃	30.2	+0.7
Mn(II)	〃	〃	0.33	30.5	+1.7
Sb(III)	〃	〃	0.17	29.7	−1.0
Sn(II)	〃	〃	〃	29.8	−0.6
Zn(II)	〃	〃	〃	30.6	+2.0

Cobalt(II) taken : 30 μg

4 結　語

HNA を抽出試薬として用いるコバルト(II) の吸光光度定量法を検討した．最適条件を求めるために，pH の影響，HNA の濃度の影響，振り混ぜ時間の影響及び抽出溶媒の影響を検討した．また，共存イオンの影響及び対策についても検討した．

(1981 年 4 月，日本化学会第43春季年会において一部発表)

文　献

1) K. Burger : "*Organic Reagents in Metal Analysis*", p. 89 (1973), (Pergamon Press, Oxford).
2) 上杉勝弥，山口茂六：分化，**28**, 268 (1979).
3) 上杉勝弥，山口茂六：分化，**29**, 148 (1980).
4) K. Uesugi, S. Yamaguchi : *Microchem. J.*, **27**, 71 (1982).

☆

Extraction-spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2-hydroxy-1-naphthaldoxime.

Shigeroku YAMAGUCHI* and Katsuya UESUGI** (*Himeji Junior College, 1-1, Shinzaike, Himeji-shi, Hyogo, 670; **Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo, 671-22)

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

An extraction-spectrophotometric method for the determination of cobalt(II) using 2-hydroxy-1-naphthaldoxime(HNA) was studied. Cobalt(II) reacts with HNA to form a water insoluble complex in aqueous solution in the pH range of 8.3～9.2, which can be extracted quantitatively into ethylacetate and has an absorption maximum at 387 nm. The cobalt complex in ethylacetate was stable and showed molar absorption coefficient of 1.17×10^4 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}. Under the optimum conditions, the colored system obeyed Beer's law over the range of 0～50 μg of cobalt (II) in 10 ml of ethylacetate. The sensitivity was 5.1×10^{-3} μg Co(II)/cm^2 for 0.001 absorbance, and the coefficient of variation was 0.93% in six determinations. The recommended procedure is as follows: take an aliquot of sample solution containing up to 50 μg of cobalt(II) to a 50 ml separatory funnel. Add 10 ml of borax buffer solution (pH 8.8), and dilute with water to about 30 ml. Then add 10 ml of 0.01 M HNA ethylacetate solution and shake vigorously for 10 min. Filter the organic phase through a dry filter paper and measure the absorbance at 387 nm against reagent blank. Copper(II), iron(III), and nickel(II) seriously interfere with the determination of cobalt(II).

(Received July 6, 1983)

Keyword phrases

spectrophotometry of cobalt(II) with 2-hydroxy-1-naphthaldoxime; solvent extraction of cobalt(II).

モリブドリン酸によるローダミン 6Gの消蛍光を利用するリンの連続流れ定量法

本水 昌二®, 三笠 博司,

大島 光子, 桐栄 恭二*

(1983 年 9 月 16 日受理)

1 緒 言

近年陸水，海水の窒素，リンによる富栄養化が進行し，様々な被害も生じている．1982 年 12 月には湖沼の窒素及びリンに係る環境基準が告示された．これによると自然環境保全の観点からはリンは 5 ppb 以下が望ましいとされている．リンの吸光光度定量法には酸性溶液中でオルトリン酸塩とモリブデン酸とが反応して生じるヘテロポリ酸あるいはこの還元生成物のヘテロポリブルーがもっぱら利用されてきた．又，最近では迅速化，高感度化及び簡易化を目指して，ヘテロポリ酸生成を利用する連続流れ定量法も多数開発されている[1)~12)]．著者らも酸性溶液中でのヘテロポリ酸とマラカイトグリーンによる発色を利用するリンの連続流れ定量法を既に報告した[13)]．しかし著者らの報告も含めて現在までに報告されている定量法は定量範囲が広い反面，自然環境保全上好ましいとされている 5 ppb 以下のリンの定量は不可能であった．本研究は，陽イオン染料とヘテロポリ酸との相互作用の研究の過程で新たに見いだされたローダミン 6 Gの消蛍光を利用する極微量リンの定量法について検討したものであり，低濃度領域におけるリンの定量を目的としている．

* 岡山大学理学部：700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

2 実 験

2•1 装 置

連続流れ分析装置の流路系を Fig. 1 に示す．ポンプはサヌキ工業製ダブルプランジャー型を用い，両ポンプによる送液は流速 0.98 ml/min で行った．反応チューブは内径 1 mm，長さ 20 cm のテフロン製チューブを用いた．蛍光検出には 18 μl フローセル付き日立 650-10 形分光光度計を用いた．

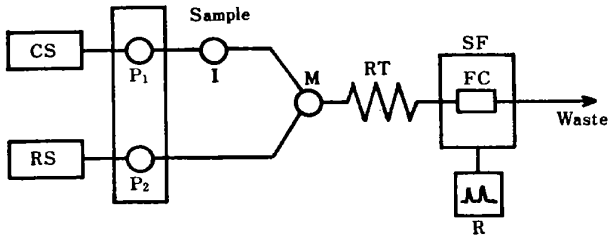

Fig. 1 Schematic diagram of flow system

CS : Carrier solution (distilled water), RS : Reagent solution (molybdate and Rhodamine 6G hydrochloric acid solution), P_1 and P_2 : Pump (flow rate 0.98 ml/min), I : Sample injection valve (160 μl), M : Mixing joint, RT : Reaction tubing (1 mm i.d.× 20 cm Teflon tubing), SF : Spectrofluorophotometer (Hitachi 650-10), FC : Flow cell (18 μl), R : Recorder

2•2 試 薬

反応試薬液：諸条件を検討の結果，次のように調製した．ローダミン 6 G 水溶液 (0.05 g/100 ml) 5 ml，モリブデン酸アンモニウム水溶液 (32 g/l) 100 ml を水 355 ml と混合し，更に濃塩酸 40 ml を加えて 1 時間放置後，0.45 μm メンブランフィルターで沪過して用いる．500 ml 中のローダミン 6 G 濃度は 1.0×10^{-5} M，モリブデン濃度は 0.035 M となる．

リン標準液：市販特級リン酸二水素カリウムを減圧下 (5 mmHg) 50 °C で恒量になるまで乾燥し，正確にひ

NII-Electronic Library Service