

## 報 文

ヒドロキシカリックス [4] アレーン-*p*-スルホン酸ナトリウムと塩化トリオクチルメチルアンモニウムを用いるマンガン(II)の抽出光度定量法

西田 正志\*, 園田美和子\*, 石井 大道\*, 吉田 烈®\*

Extraction-spectrophotometric determination of manganese(II) with tetrasodium hydroxycalix[4]arene-*p*-sulfonate and trioctylmethylammonium chloride

Masashi NISHIDA, Miwako SONODA, Daido ISHII and Isao YOSHIDA\*

\*Department of Applied Chemistry, Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto 860-0082

(Received 29 June 1998, Accepted 30 July 1998)

The extraction-spectrophotometric determination of manganese(II) was studied using tetrasodium calix[4]arene-*p*-sulfonate ( $\text{Na}_4\text{L}_4$ ) and trioctylmethylammonium chloride ( $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$ ) in chloroform. Manganese(II) forms a reddish-purple 1 : 1 complex with  $\text{Na}_4\text{L}_4$  in an alkaline aqueous solution; the complex is quantitatively extracted into chloroform from the aqueous solution. By using a tenth part of chloroform in volume, manganese(II) was concentrated in the chloroform phase and its absorbance was measured at 510 nm in a 1 cm light-pass length cell. The apparent molar absorptivity at 510 nm was found to be  $8.46 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  per aqueous concentration of manganese(II). The sensitivity increased by about ten times, and the detection limit of manganese(II) was 6.5 ppb. Cerium(III) caused too positive error by forming a colored extractable complex, chromium(III) caused too negative error; however, most of the other foreign metal ions did not interfere with the determination of manganese(II). This method was successfully applied to the determination of manganese(II) extracted with  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  sulfuric acid from soil samples.

**Keywords** : extraction-spectrophotometric determination of manganese(II); tetrasodium calix [4] arene-*p*-sulfonate; water soluble calixarene; trioctylmethylammonium chloride.

## 1 緒 言

Fig. 1 に示したヒドロキシカリックス[4]アレーン-*p*-スルホン酸ナトリウム ( $\text{Na}_4\text{L}_4$ ) は水溶性金属配位子で

あり、環状分子下縁部に配列した水酸基群がアルカリ性水溶液中で金属イオンに配位し、水溶性のフェノラート型錯体を形成する<sup>1)2)</sup>。これらの金属錯体の多くは無色であるが、マンガン(II)とセリウム(III)錯体だけが例外的に強く発色する。マンガン(II)のこの特異的発色性を利用して、著者らは先に  $\text{Na}_4\text{L}_4$  を用いるマンガン

\* 熊本工業大学応用化学科: 860-0082 熊本県熊本市池田 4-22-1

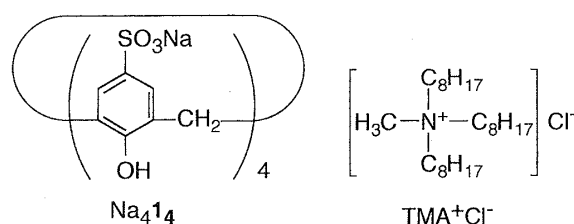


Fig. 1 Tetrasodium calix[4]arene-*p*-sulfonate ( $\text{Na}_4\text{I}_4$ ) and trioctylmethylammonium chloride ( $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$ )

(II) の吸光光度定量法を開発し以下のような知見を得た<sup>2)</sup>。マンガン(II) はアルカリ性下にマンガン(IV) に酸化され  $\text{Na}_4\text{I}_4$  と 1:1 錯体,  $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{I}_4^{4-}$  を形成し赤紫色を発する。発色強度は pH の増大とともに大きくなり, pH 10.4~11.3 で最大に達する。この発色液の吸収極大波長は 495 nm にあり, マンガン(II) 当たりのモル吸光係数は  $9.19 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。マンガン(II) の定量を妨害する元素はセリウム(III), クロム(III) 及び鉄(III) の 3 種だけで, 極めて選択性に富んでいる。

以上のことから  $\text{Na}_4\text{I}_4$  を用いるマンガン(II) の吸光光度定量法は, 従来より代表的な方法として知られている JIS の過マンガン酸法<sup>3)</sup>よりはるかに高感度であり, 又高感度法であるホルムアルドキシム法<sup>4)</sup>と比較した場合共存イオンの影響が小さく選択性が高い。しかし検出下限は 0.1 ppm であり, 地下水や河川水等に含まれる極微量マンガン(II) の直接分析にはなお感度不足であった。極微量のマンガン(II) の吸光光度定量法としてはマラカイトグリーンを用いる接触分析法<sup>5)</sup>があるが, 動的測定操作を行うので定量に長時間を要するのが欠点である。

著者らは最近水相中の  $\text{I}_4^{4-}$  が塩化トリオクチルメチルアンモニウム (カプリコート,  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$ ) とイオン会合体を形成し, クロロホルム相に定量的に抽出されることを見いだした<sup>6)</sup>。この抽出会合体は主として  $\text{TMA}^+$  が  $\text{I}_4^{4-}$  とそのスルホン酸基部でイオン会合したものであり, 金属イオンに配位能を有する  $\text{I}_4^{4-}$  の水酸基がほとんどそのままの形で残っている。従って,  $\text{I}_4^{4-}$  は金属イオンを捕そくした形でも抽出されることが予想されるが, マンガン(II) が 1:1 錯体を形成し定量的に抽出されることを実際に確認し報告した<sup>6)</sup>。

本研究では以上の基礎的知見に基づき, マンガン(II) が 1:1 のモル比で  $\text{I}_4^{4-}$  と結合して生じる錯体,  $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{I}_4^{4-}$  を水相の 1/10 の体積のクロロホルム中に  $\text{TMA}^+$  会合体として抽出濃縮して吸光度を測定することにより,

水相を直接測定する方法に比べて感度が大幅に高くなり選択性も向上できることを見いだしたので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬及び溶液

$\text{Na}_4\text{I}_4$  は, スガイ化学工業製のもの水をメタノール混合溶媒から 1 回再結晶して用いた。真空デシケーター中で乾燥した  $\text{Na}_4\text{I}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の 5.06 g を 500 ml の水に溶解し, 0.01 M の  $\text{Na}_4\text{I}_4$  溶液を調製した。

$\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  は, 同仁化学研究所製のものそのまま用いた。0.3 M 溶液はクロロホルム 100 ml に 15.6 g を溶解し, 0.05 M 溶液はクロロホルム 200 ml に 5.20 g を溶解し, 調製した。他の濃度の  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  溶液は, 0.3 M 溶液をクロロホルムで適宜希釈して用いた。

10.0 ppm マンガン(II) は, 1000 ppm (Factor = 1.00) の原子吸光分析用標準液 (和光純薬製) の 5 ml を 1 M 塩酸 5 ml と共に水 500 ml に希釈して調製した。他の濃度のマンガン(II) 溶液はこれを適宜希釈して使用した。

共存イオンとして使用した各種金属イオンは, 試薬特級の塩化物塩もしくは硝酸塩を用いて 0.01 M 水溶液を調製し, EDTA 滴定法<sup>7)</sup>により標定した後正確に希釈して 10 ppm の水溶液として使用した。

### 2.2 装置

可視吸収スペクトル及び吸光度は, 島津ダブルビーム分光光度計 UV-180 あるいは UV-160 を用いて 0.5 cm あるいは 1 cm 石英セル中で測定した。pH の測定は, 堀場製作所製 F-21 型 pH メーターを用いて行った。ICP 発光分光分析 (ICP-AES) には, セイコー電子工業製 SPS-1200VR を用いた。

### 2.3 マンガン(II) の抽出率測定

50 ml の遠心分離管にマンガン(II) と  $\text{Na}_4\text{I}_4$  の混合水溶液 15 ml を採取し, これに  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  のクロロホルム溶液 15 ml を添加し, 毎分 400 ストロークで 10 分間振り混ぜ抽出した。2000 rpm で 3 分間遠心分離した後, 水相の pH とマンガン(II) 濃度 ( $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{w},e}$ ) を測定した。クロロホルム相 10 ml を別の 50 ml 遠心分離管に採取し, 2 M 塩酸 10 ml を添加した後, 毎分 400 ストロークで 30 分間振り混ぜ逆抽出した。2000 rpm で 3 分間遠心分離した後, 水相中の金属イオン濃度を ICP-AES 法により測定し, 有機相中のマンガン濃度 ( $[\text{Mn}^{\text{IV}}]_{\text{o},e}$ ) を求めた。 $[\text{Mn}^{\text{IV}}]_{\text{o},e}$  とマンガン(II) の仕込み濃度 ( $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{w},i}$ ) を用い, 次式よりマンガン(II) の抽出率 (%E) を算出した。

$$\%E = ([\text{Mn}^{\text{IV}}]_{\text{o,e}} / [\text{Mn}^{2+}]_{\text{w,i}}) \times 100$$

#### 2.4 定量操作

25  $\mu\text{g}$  までのマンガン(II) を含む試料液を 50 ml メスフラスコに採り, これに 0.01 M  $\text{Na}_4\text{I}_4$  溶液 2 ml, 次いで 2 M アンモニア水 4 ml を加え pH 11 に調整した後, 標線まで水で希釈する. 20 分間放置後この溶液 40 ml を遠心分離管に採取する. これに 0.05 M  $\text{TMA}^+ \text{Cl}^-$  クロロホルム溶液 4 ml を添加し, 毎分 400 ストロークで 10 分間振り混ぜ抽出する. 次いで 2000 rpm で 3 分間遠心分離を行い二相を分離する. この操作で得られるクロロホルム相の 510 nm における吸光度を, 試薬空試験液 (試料液を含まない同様に調製した水溶液で抽出を行ったクロロホルム相) を対照液に用い測定する.

#### 2.5 土壌から溶出するマンガン(II) の定量

あらかじめ 105°C で 24 時間加熱乾燥をした土壌 1.00 g を採取し,  $5.00 \times 10^{-3}$  M 硫酸 200 ml を添加した. 室温下で時々振り混ぜながら 24 時間反応を行った後, 上澄み液を濾紙を用いて自然濾過した. この操作で得られた濾液 40 ml を試料液として用い, 2.4 の操作によりマンガン(II) の定量を行った.

### 3 結果と考察

#### 3.1 吸収スペクトル

Fig. 2 の ① は  $\text{Mn}^{\text{IV}}-1_4^{4-}$  錯体水溶液の吸収スペクトルであり, ② は ① の水溶液 15 ml を 0.01 M の  $\text{TMA}^+ \text{Cl}^-$  を含むクロロホルム 15 ml で抽出したクロロホルム相の吸収スペクトルである. 対照液には試薬空試験液を用いた. 水相の pH はアンモニア水を添加して 11.0 に調節しており, この pH 値は抽出後もほとんど変化しなかった. 又, 抽出後の水相の残存マンガン(II) 濃度の測定値から計算すると, マンガン(II) の抽出率は 99.5% 以上であり定量的にクロロホルム相に抽出されていた. ① の吸収極大波長は 495 nm で, この波長におけるマンガン(II) 当たりのモル吸光係数は  $9.01 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である. ② の吸収極大波長は 510 nm で, クロロホルム中のマンガン(II) 濃度に基づくモル吸光係数は  $8.46 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である. 従ってクロロホルム中の吸収スペクトルとモル吸光係数は水相中のそれらとほとんど同じであり, クロロホルム中の  $\text{Mn}^{\text{IV}}-1_4^{4-}$  錯体の基本構造は水相中と同様であると考えられる. なお,  $\text{Na}_4\text{I}_4$  と  $\text{TMA}^+ \text{Cl}^-$  は 510 nm では両方とも無色透明で, 試薬空試験値は 0 である. 従って, 以後 510 nm を抽出クロロホルム相の分析波長とした.

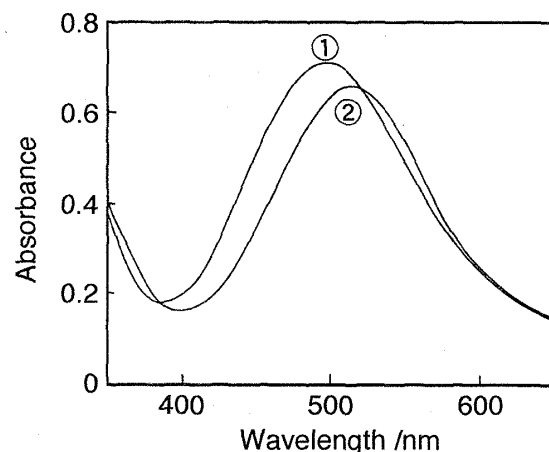


Fig. 2 Absorption spectra of  $\text{Mn}^{\text{IV}}-1_4^{4-}$  complex in the aqueous ① and organic phases ②

$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{w,i}} = 8.16 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{I}_4]_{\text{w,i}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , volume of  $\text{H}_2\text{O} = 15 \text{ ml}$ ,  $[\text{TMA}^+ \text{Cl}^-]_{\text{o,i}} = 0.010 \text{ M}$ , volume of  $\text{CHCl}_3 = 15 \text{ ml}$ , light-path length = 1 cm, reference solution = reagent blank

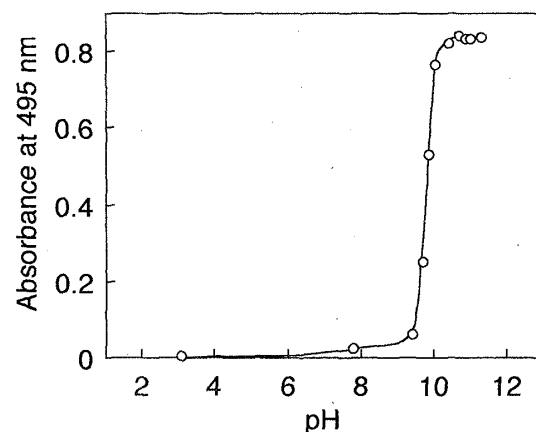


Fig. 3 Effect of pH on the absorbance of  $\text{Mn}^{\text{IV}}-1_4^{4-}$  complex in the aqueous phase

$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{w,i}} = 2.06 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{I}_4]_{\text{w,i}} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ M}$ , light-path length = 0.5 cm, reference solution = water

#### 3.2 pH の影響

$\text{Na}_4\text{I}_4$  とマンガン(II) 混合水溶液の赤紫色錯体による吸光度と pH の関係を Fig. 3 に示した. pH の調整は塩酸及び水酸化ナトリウムの添加により行った. Fig. 3 は酸性側では発色錯体が生成せず, アルカリ性側で生成することを示している. 495 nm における吸光度は pH 9.5 付近から急激に大きくなり, pH 10.3 以上で最大かつ一定の値を取る. これは以前報告した結果とほとんど同じ

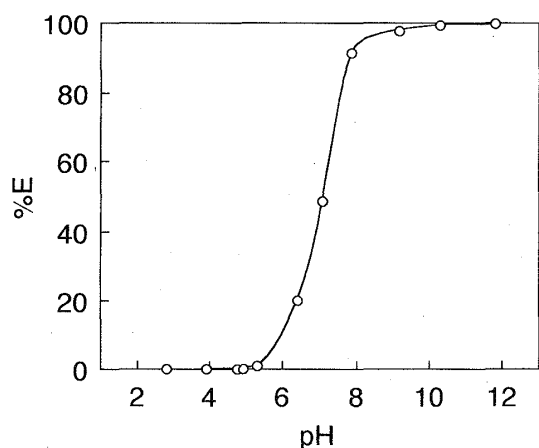


Fig. 4 Effect of pH on the extraction of manganese(II) at about 25°C

$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{w},\text{i}} = 2.06 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{I}_4]_{\text{w},\text{i}} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ M}$ , volume of  $\text{H}_2\text{O} = 15 \text{ ml}$ ,  $[\text{TMA}^+\text{Cl}^-]_{\text{o},\text{i}} = 9.98 \times 10^{-3} \text{ M}$ , volume of  $\text{CHCl}_3 = 15 \text{ ml}$ .

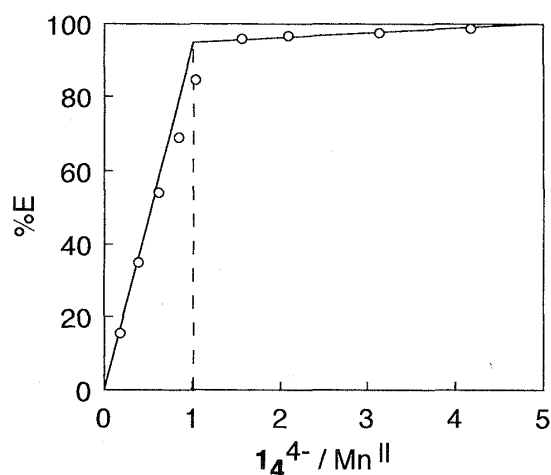


Fig. 5 Determination of binding ratio of manganese(II) to  $14^{4-}$  by the extraction-mole ratio method

$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{w},\text{i}} = 2.04 \times 10^{-4} \text{ M}$ , volume of  $\text{H}_2\text{O} = 15 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 11.0$ ,  $[\text{TMA}^+\text{Cl}^-]_{\text{o},\text{i}} = 0.010 \text{ M}$ , volume of  $\text{CHCl}_3 = 15 \text{ ml}$

である。

一方, Fig. 4は  $\text{Na}_4\text{I}_4$ とマンガン(II) 混合水溶液 15 mlを同体積の  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  のクロロホルム溶液で抽出したときのマンガン(II) の抽出率を示している。マンガン(II) の抽出は pH 5 以下の酸性側では起こらず pH 5.5 から始まっている。これは  $\text{Mn}^{\text{IV}}-14^{4-}$  錯体の生成がこの pH あたりから始まることを反映しているものと思われる。その後 pH の増大とともにマンガン(II) の抽出率は大きくなり, pH 10 以上で定量的に抽出されている。この抽出率-pH 曲線は Fig. 3 に示した吸光度-pH 曲線よりも若干酸性側にずれている。これは錯体の抽出に伴い水相中の錯体濃度が減少するため, 平衡が錯体生成側にシフトするためだと思われる。この結果は分析を遂行するにはなんら不都合ではないので, 以下本法ではアンモニア水を添加して pH を 11 に調整し抽出を行った。

### 3.3 抽出会合体の組成

抽出会合体の組成をモル比法により検討した。Fig. 5 はクロロホルム中に抽出されたマンガンイオンの  $14^{4-}$  濃度依存性を示す。マンガンイオンの抽出率は, マンガン(II) と  $14^{4-}$  の仕込みモル比が 1 の点に明りょうな変曲点を有しており, 抽出会合体中のマンガンイオンと  $14^{4-}$  の結合比は 1:1 であることが分かる。これはマンガン(II) と  $14^{4-}$  の水相中での結合比と同じである<sup>2)</sup>。

Fig. 6 に  $\text{Mn}^{\text{IV}}-14^{4-}$  錯体と  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  の組成を検討した結果を示す。マンガン(II) の抽出量は  $\text{TMA}^+/14^{4-}$  が

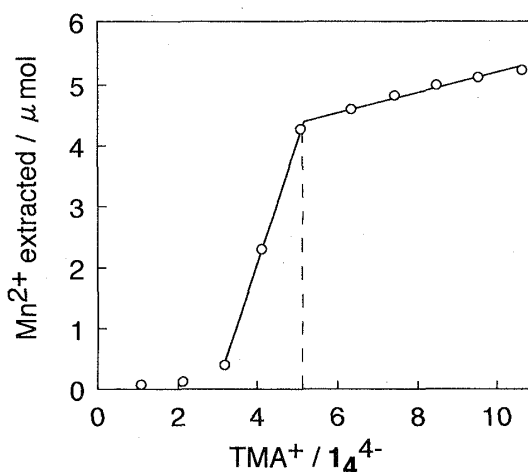


Fig. 6 Determination of binding ratio of  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  to  $\text{Mn}^{\text{IV}}-14^{4-}$  complex by the extraction-mole ratio method

$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{w},\text{i}} = 2.04 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{I}_4]_{\text{w},\text{i}} = 3.20 \times 10^{-4} \text{ M}$ , volume of  $\text{H}_2\text{O} = 15 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 11.0$ , volume of  $\text{CHCl}_3 = 15 \text{ ml}$

3 以上から急激に増加しモル比が 5 付近に変曲点が認められる。モル比が 5 以上でもマンガン(II) の抽出量は徐々に増大するが最終的には  $14^{4-}$  の仕込量と一致する値で一定になった。この結果は  $\text{Mn}^{\text{IV}}-14^{4-}$  錯体 1 分子に 5 分子の  $\text{TMA}^+$  が結合して抽出されていることを示している。従って抽出錯体種の組成は  $\text{Mn}^{\text{IV}}:14^{4-}:\text{TMA}^+ =$

1:1:5 であると考えられる。

$\text{I}_4^{4-}$  とマンガン(II) の錯形成反応を pH 滴定法により詳細に検討した結果によると,  $\text{I}_4^{4-}$  は 2 塩基性酸  $\text{H}_2\text{L}^{4-}$  であり, その塩基体  $\text{L}^{6-}$  が  $\text{pH} > 5$  で



の反応により着色マンガン(IV) 錯体を生成する, という知見を得ている<sup>8)</sup>. これは  $\text{I}_4^{4-}$  のマンガン錯体の安定度がほかの一連の二価金属イオン錯体の安定度よりも異常に大きいこと, 窒素中では着色が起こりにくいこと, 還元剤の添加により無色に変化すること<sup>8)</sup> などからも支持される. この五価の陰イオン錯体が 5 分子の  $\text{TMA}^+$  と三元錯体 ( $\text{MnOLH}_{-1}^{5-}$ ) ( $\text{TMA}^+$ )<sub>5</sub> を生成し, クロロホルム相に抽出されているものと考えられる. 従って目的試料はマンガン(II) であるが,  $\text{I}_4^{4-}$  との 1:1 錯体を本論文では  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-I}_4^{4-}$  と表記する.

### 3.4 抽出時間の影響

510 nm におけるクロロホルム相の吸光度は毎分 400 ストロークの速さで 5 分間振り混ぜ抽出を行うことで最大になり, 以後検討した最大 30 分間の振り混ぜで一定の値を取り  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-I}_4^{4-}$  錯体の抽出は速やかに起こることが分かった. 従って本研究では抽出を毎分 400 ストロークで 10 分間行うことにした.

### 3.5 $\text{Na}_4\text{I}_4$ 濃度の影響

10 ppm のマンガン(II) 溶液 3 ml を 50 ml メスフラスコに採り, これに  $5 \times 10^{-4}$  M あるいは 0.01 M の  $\text{Na}_4\text{I}_4$  溶液の所定量を添加した後, 2 M アンモニア水 4 ml を添加して発色させた. 標線まで水を加え定容にした後, 495 nm における吸光度を 5 cm セルを用い水を対照にして測定した.  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-I}_4^{4-}$  錯体水溶液の吸光度は  $\text{Na}_4\text{I}_4$  濃度が  $4.7 \times 10^{-5}$  M ( $[\text{Na}_4\text{I}_4]/[\text{マンガン(II)}] = 4.3$ ) 以上で最大かつ一定の値を取った. これより本法では 0.01 M  $\text{Na}_4\text{I}_4$  溶液 2 ml を添加し,  $[\text{Na}_4\text{I}_4] = 4.0 \times 10^{-4}$  M と定めた.

### 3.6 $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$ 濃度の影響

10 ppm のマンガン(II) 溶液 15 ml を 250 ml メスフラスコに採取し, これに 10 ml の 0.01 M  $\text{Na}_4\text{I}_4$  溶液, 次いで 2 M アンモニア水 20 ml を添加し pH を 11.0 に調製した後, 水で標線まで希釈した. この溶液 40 ml を遠心分離管に採り, 種々の濃度の  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  クロロホルム溶液 4 ml 添加して所定の方法で抽出し, 得られたク

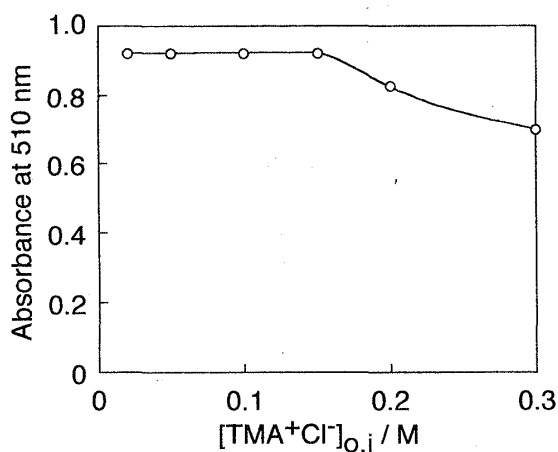


Fig. 7 Effect of  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  concentration on the absorbance of chloroform phase at 510 nm

$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{w},i} = 0.600$  ppm,  $[\text{Na}_4\text{I}_4]_{\text{w},i} = 4.0 \times 10^{-4}$  M,  $\text{pH} = 11.0$ , volume of  $\text{H}_2\text{O} = 40$  ml, volume of  $\text{CHCl}_3 = 4$  ml, light-path length = 1 cm, reference =  $\text{CHCl}_3$

ロロホルム相の吸光度を 510 nm で測定した. 吸光度の  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  濃度による変化を Fig. 7 に示した.  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  濃度が 0.15 M,  $\text{Na}_4\text{I}_4$  に対し 37.5 モル倍共存する点まで吸光度は一定値を取った. これよりも  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  濃度が高くなると低下した. これは  $\text{I}_4^{4-}$  に対して  $\text{TMA}^+$  が  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  と競争関係にあり大過剰の  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  が共存すると, 錯体中の  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  が一部解離し水相に放出されるためだと考えられる. これより本法では  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  濃度を 0.05 M ( $\text{TMA}^+\text{Cl}^-/\text{Na}_4\text{I}_4 = 12.5$  モル倍) と定めた.

### 3.7 検量線

1.00 ppm マンガン(II) 溶液の 1~30 ml を 50 ml メスフラスコに採り, これらに 0.01 M  $\text{Na}_4\text{I}_4$  2 ml を添加した後, 2 M アンモニア水 4 ml を添加し, 次いで水で定容とした. この 40 ml を 2.4 の操作に従い 0.05 M の  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  クロロホルム溶液 4 ml で抽出し, クロロホルム相の 510 nm における吸光度を測定した. この操作により得られた検量線は, マンガン(II) が 0.50 ppm (25  $\mu\text{g}/50$  ml) の濃度まで正確に原点を通る直線となった. この直線の傾きとマンガン(II) の仕込み濃度から算出した見掛けのマンガン(II) 当たりのモル吸光係数は  $8.46 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった. この値は  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-I}_4^{4-}$  錯体水溶液の吸光度を測定する方法 ( $9.01 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) の 9.4 倍の感度であった. これは濃縮倍率 10 にほぼ一致している.

Table 1 Effect of foreign metal ions on the determination of manganese(II) by  $\text{Na}_4\text{I}_4^-$   $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  extraction method

Foreign ion	Added/ $\mu\text{g}$	$\text{Mn}^{\text{II}}$ found/ $\mu\text{g}$	Error, %
$\text{Mg}^{\text{II}}$	50.0	20.0	0
$\text{Ca}^{\text{II}}$	50.0	19.7	-1.50
$\text{Sr}^{\text{II}}$	50.0	20.1	+0.50
$\text{Ba}^{\text{II}}$	50.0	19.9	-0.50
$\text{Al}^{\text{III}}$	51.5	19.6	-2.00
$\text{Ti}^{\text{IV}}$	50.0	19.7	-1.50
$\text{Cr}^{\text{III}}$	52.5	4.85	-75.7
〃	21.0	5.80	-71.0
〃	10.5	6.82	-65.9
$\text{Fe}^{\text{III}}$	53.0	19.7	-1.50
$\text{Co}^{\text{II}}$	50.0	20.3	+1.50
$\text{Ni}^{\text{II}}$	50.0	19.8	-1.00
$\text{Cu}^{\text{II}}$	52.5	20.0	0
$\text{La}^{\text{III}}$	52.5	19.6	-2.00
$\text{Ce}^{\text{III}}$	48.8	26.3	+31.5
〃	19.5	21.6	+8.00
〃	9.75	20.0	0

 $\text{Mn}^{\text{II}} = 20.0 \mu\text{g}$ 

### 3.8 共存イオンの影響

$\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{Na}_4\text{I}_4$  錯体水溶液の吸光度を直接測定するマンガン(II)の吸光度定量法は元々選択性が高く、マンガン(II)の定量を妨害する元素はセリウム(III)、クロム(III)及び鉄(III)の3種だけである<sup>2)</sup>。これらの金属イオンのうち、本条件下で抽出されるのはセリウム(III)のみである<sup>6)</sup>。従って、本抽出光度定量法での妨害元素はセリウム(III)だけであると考えられるが、種々の金属イオン50  $\mu\text{g}$ が共存する20  $\mu\text{g}$ のマンガン(II)の定量を2.4の操作により行い、分析結果をTable 1に示した。水溶液の直接測定法において妨害しない金属イオンは抽出法においても同様に妨害しないことが分かる。又、鉄(III)も妨害しないが、これは本法により鉄(III)が抽出されないためであると思われる。しかし、本法により抽出されるセリウム(III)はその発色による正の誤差を与えている。他方、クロム(III)は程度はいくらか小さくなっているが、水溶液の直接測定法の場合と同様に負の妨害を与える。これは、マンガン(II)の酸化を伴う $\text{Na}_4\text{I}_4$ との発色錯体の生成をクロム(III)が阻害するためと考えられる。従って、試料水にセリウム(III)及びクロム(III)が共存する場合には本法においてもチオシアン酸塩を添加、陰イオン交換樹脂カラム処理を行いあらかじめこれらのイオンを除去<sup>2)</sup>する必要がある。

Table 2 Determination of manganese(II) extracted into 200 ml of  $5.0 \times 10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  from 1.00 g of soil samples<sup>a)</sup>

Sample	Manganese(II) found, ppm	
	Proposed method	ICP-AES method
A <sup>b)</sup>	0.211	0.213
B <sup>c)</sup>	0.118	0.122

a) manganese(II) was extracted with 200 ml of  $5.0 \times 10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at a room temperature for 24 h from 1.00 g of soil samples. The soil samples were dried beforehand at 105°C for 24 h. b) obtained from a surface of the forest at Kumamoto-shi. c) obtained from a surface of the farm field at Tamana-gun

### 3.9 実試料中のマンガン(II)の定量

2.5の操作により土壌から抽出されたマンガン(II)を2.4により定量し、比較のため行ったICP-AES法によるマンガン(II)の定量結果と共にTable 2に示した。両分析結果は相互に良く一致しており、本法がマンガン(II)定量法として満足しうるものであることが分かる。

以上マンガン(II)と $\text{Na}_4\text{I}_4$ の反応により生成する赤紫色錯体を、水相の10分の1の体積の $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$ のクロロホルム溶液中に抽出濃縮し、吸光度を測定するマンガン(II)の抽出光度定量法の基礎的条件を明らかにした。本法の定量下限は6.5 ppbであり、マラカイトグリーンを用いる接触分析法<sup>5)</sup>に匹敵するほど高感度である。又、妨害イオンはクロム(III)とセリウム(III)に限られ、選択性においても優れているので、本法と $\text{Mn}^{\text{IV}}-1_4^{4-}$ 錯体水溶液を直接吸光度測定する定量法とを併用すれば、極めて広い濃度範囲でマンガン(II)を正確に定量できる。

(1997年10月, 日本分析化学会  
第46年会及び1998年5月, 第  
59回分析化学討論会で一部発表)

### 文 献

- 1) I. Yoshida, N. Yamamoto, F. Sagara, K. Ueno, D. Ishii, S. Shinkai: *Chem. Lett.*, **1991**, 2105.
- 2) 山本展弘, 西田正志, 吉田 烈, 相良文雄, 上野景平, 石井大道, 新海征治: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 45 (1994).
- 3) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1974).
- 4) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析” 第3巻, p. 286 (1974), (共立出版).
- 5) 深沢 力, 山根 兵: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **22**, 168 (1973).
- 6) M. Nishida, M. Sonoda, D. Ishii, I. Yoshida: *Chem.*

*Lett.*, 1998, 289.

8) M. Sonoda: 未発表.

7) 上野景平: “キレート滴定”, (1989), (南江堂).

---

### 要 旨

ヒドロキシカリックス[4]アレーン-*p*-スルホン酸ナトリウム ( $\text{Na}_4\text{I}_4$ ) と塩化トリオクチルメチルアンモニウム ( $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$ ) を用いるマンガン(II) の抽出光度定量法の基礎的検討を行った。マンガン(II) はアルカリ水溶液中でマンガン(IV) に酸化され  $\text{I}_4^{4-}$  と 1:1 錯体,  $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{I}_4^{4-}$  を形成し赤紫色を発する。この発色錯体を水相の 10 分の 1 の体積の  $\text{TMA}^+\text{Cl}^-$  のクロロホルム溶液で抽出濃縮し 510 nm で吸光度を測定した。この波長における見掛けのモル吸光係数は水相中のマンガン(II) 当たり  $8.46 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。抽出操作を加えることによりマンガン(II) の分析感度は  $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{I}_4^{4-}$  錯体水溶液を直接測定する定量法に比べ約 10 倍に高くなった。又、鉄(III) の影響を除去できるなど選択性も向上した。本法を土壌溶出液中の微量マンガン(II) の分析に応用して良好な結果を得た。