アセトアルドキシム吸光光度法による水中のマンガンの定量*

梶原 鳴雪**, 後藤 克己***

アセトアルドキシムを合成し、各種金属イオンとの反応について調べた結果、アルカリ性でマンガンと可視部に、また鉄(III)、コバルト、ニッケル、バナジウムおよび銅と紫外部にそれぞれ吸収極大をもつ水溶性錯塩が生成されることがわかった。水溶液中のマンガン錯塩の組成は $[(H_3CHC:NO)_6Mn]^{2-}$ の形であると推定した。また感度も比較的高く、しかも共存イオンの影響が少ないので、マンガン吸光光度定量に応用することを試みた。この試薬を用いると金属イオンによる妨害はほとんどなく、0~4 ppm のマンガン定量することができる。

1 緒 言

ホルムアルドキシム¹⁾(I)やシメチルグリオキシム²⁾(II)はすでに有機試薬として研究されているが、これらの物質と同型のアセトアルドキシムを合成し、有機試薬としての応用を検討する目的で本研究を行なった。この試薬はアルカリ性でマンガンと紫色~紅色の錯塩を生成することを認めた。そこで、マンガンの呈色試薬として利用する諸条件を求めた。

2 試薬の合成

(A法)

特級塩酸ヒドロキシルアミンの水溶液に当量の特級炭酸ナトリウムを加え、冷やしながらこれに計算量よりも過剰のアセトアルデヒドを水で希釈して加え、12時間放置したのちエーテルで抽出し、エーテル溶液を塩化カルシウムで乾燥し、エーテルを留去してから、114~115°Cで蒸留する。留分はアセトアルドキシムである。

(B法)

1-アミノアルコールおよび特級塩酸ヒドロキシルアミンの計算量を混合すると、反応して半流動体の物質となる。これをエーテルで抽出し、塩化カルシウムで脱水したのち、できるだけ低い温度でエーテルを留去し、残さ

を114.5°Cで蒸留するとアセトアルドキシムが得られた。なお、(A法)および(B法)で得られたものは α -化合物(I)および β -化合物(II)の混合で、放置するとよく結晶し、また、保存中にしだいに融点が高まり46.5°Cとなり、 α -アセトアルドキシムに移る³⁾。

1-アミノアルコールと塩酸ヒドロキシルアミンとの反応式を(2)に示す。

(A)および(B)の合成方法で得たアセトアルドキシムの性質をTable Iに示す。

Table I Physical properties of acetaldoxime

mp	46.3°C
bp	115 °C
d	0.96

3 装置およびおもな試薬

3.1 装 置

光電光度計は日立製 EPS-2 型を、また pH 計は堀場製ガラス電極H型を使用した。

3.2 標準溶液の調製

(1) マンガン標準溶液: 143.8 mg の特級過マンガン酸カリウムを約 50 ml の蒸留水に溶かし、2 滴の特級濃硫酸を加える。よくかきまぜながら過マンガン酸の赤紫色が消えるまで 10% 亜硫酸水素ナトリウム溶液を滴加したのち、煮沸して過剰の亜硫酸ガスを追い出し、冷

* アルドキシム吸光光度法による水中の金属イオンの定量に関する研究(第2報)

** 北海道大学工学部応用化学教室, *** 北海道大学工学部工業分析教室: 札幌市北 12 条西 8 丁目

却したのち正確に 1 l に希釈する。この溶液は 50 mg/l のマンガン Mn^{2+} を含む。

(2) 鉄(III)標準溶液：特級硫酸第二鉄アンモニウム塩 437.1 mg を 50 ml の蒸留水に溶かし、濃塩酸 10 ml を加えたのち、正確に 1 l に希釈する。この溶液は 50 mg/l の鉄 Fe^{3+} を含む。

(3) 銅標準溶液：特級硫酸銅 393.0 mg を蒸留水 50 ml に溶かし、これに特級濃硫酸 1 ml を加えたのち、全量を 1 l とする。この溶液は銅 Cu^{2+} 100 mg/l を含む。

(4) コバルト標準溶液：特級硝酸コバルト 493.6 mg を 50 ml の蒸留水に溶かし、これに特級濃塩酸 10 ml を加えてから、全量を 1 l とする。この溶液はコバルト Co^{2+} 100 mg/l を含む。

(5) ニッケル標準溶液：特級硫酸ニッケル 673.0 mg を 0.1 N の硫酸 1 l に溶かす。この溶液はニッケル Ni^{2+} 100 mg/l を含む。

(6) バナジウム標準溶液：特級バナジン酸アンモニウム 229.6 mg を 4N 硫酸 25 ml に溶かしたのち、全量を 1 l とする。この溶液はバナジウム V^{5+} 100 mg/l を含む。

3.3 アルカリ溶液

特級水酸化カリウム 280 g を 1 l の蒸留水に溶かす。この溶液は約 5N の濃度で呈色の際に用いる。

3.4 アセトアルドキシム試薬

合成して得られたアセトアルドキシムは α -型と β -型化合物が混合している。しかし、いずれの型がマンガンを反応しているのか不明であるので、試薬は希釈しないで使用する。

4 定量操作

4.1 操作

4 ppm までのマンガンを含む検液を 25 ml のメスフラスコに移す。これに試薬 1 ml および水酸化カリウム溶液 2 ml を加え呈色させ、20 分間放置したのち、10 mm セルに移し、460~520 m μ の波長で吸光度を測定する。対照液には試薬 1 ml と水酸化カリウム 2 ml を加えて全量を蒸留水で 25 ml にしたものを使用する。

4.2 検量線

マンガン標準溶液を用いて 0~4 ppm のマンガンをとり、4.1 に準じて検量線を作成する。

5 実験結果

5.1 試薬と各種金属イオンとの反応

Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} および V^{5+} をそれぞれ 2 mg/l 含む溶液にアセトアルドキシム試薬 1 ml と水酸化カリウム溶液 2 ml を加えて反応を調べた。著明な反応を示したものはこのうちマンガンだけであった。

5.2 吸収曲線

5.2.1 錯塩の吸収曲線 Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} および V^{5+} を含む溶液を 4.1 の操作で呈色させてから、それぞれの錯塩の吸収曲線を測定した結果を Fig. 1 に示す。

マンガン錯塩の吸収極大は 460~520 m μ であり、他の錯塩の吸収極大はいずれも紫外部にあることがわかった。

Fig. 1 Absorption spectra

(1) Mn, (2) V, (3) Co, (4) Ni, (5) Fe(III), (6) Cu(II)

5.2.2 発色 pH マンガン錯塩が生成される最適の pH について検討した結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 から、マンガン錯塩が生成される最適 pH は 11~14 であることがわかった。また、発色速度と時間との関係について検討した結果を Fig. 3 に示す。

この結果、呈色 pH が高いほど完全呈色速度が大きいたことがわかった。したがって、マンガンの定量の際には pH を 13、放置時間を 20 分とした。

Fig. 2 Effect of pH

Fig. 3 Effect of time

5.3 マンガン錯塩の安定度

マンガン錯塩の呈色の安定性を調べた結果を Table II に示す。

この結果、マンガン錯塩はきわめて安定であることがわかった。

Table II Stability of the manganese complex
(Mn^{2+} 0.8 mg/l)

Time	Optical density
3 min	0.124
7 "	0.124
10 "	0.124
30 "	0.124
40 "	0.123
60 "	0.124
24 hr	0.123

5.4 検量線

以上のような検討によって求められた最適条件で、4.2 の操作法にしたがって検量線を作成した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Calibration line

4ppm までの濃度について ベールの法則に従う直線関係が得られた。また吸収極大における分子吸光係数は約 10,000 で、この感度はホルムアルドキシム法よりやや劣る。

5.5 共存イオンの影響

Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} および V^{5+} はアセトアルドキシムと錯塩を生成するが、いずれも紫外部に吸収極大があるがマンガンの定量には影響はない。しかし呈色 pH が高いために、 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンが共存しているときに影響があるものと推定された。すなわち、 Ca^{2+} および Mg^{2+} が共存しているとき、pH が高いためにイオンとして存在できなくなり、水酸化物として沈降する。水酸化物が沈降する際、マンガン錯塩を吸着するためにマンガンを正確に定量できなくなる。そこで、 Ca^{2+} および Mg^{2+} の影響について検討した結果を Table III および IV に示す。

Table III Effect of calcium ion (Mn^{2+} 1.2 mg/l)

pH	Concentration of calcium ion (ppm)			
	40	80	120	
11.4	Mn^{2+} 1.2 ppm	1.2 ppm	1.2 ppm	
11.6	"	"	"	
12.0	"	1.1	1.0	
13.0	"	1.1	0.98	
14.0	"	1.0	0.92	

Table IV Effect of magnesium ion
(Mn^{2+} 1.2 mg/l)

pH	Concentration of magnesium (ppm)			
	40	80	120	
11.4	Mn^{2+} 1.2 ppm	1.2 ppm	1.2 ppm	
11.6	"	"	1.18	
12.0	"	1.18	1.2	
13.0	"	1.2	1.1	
14.0	"	1.15	1.0	

この結果、呈色 pH を低くすることによって、 Ca^{2+} および Mg^{2+} が共存していても影響がほとんどないことがわかった。また陰イオンについても検討したが、妨害は認められなかった。

6 錯塩の組成

アセトアルドキシムは α -型と β -型とがあり、いずれの型が各種金属と錯塩を生成しているか不明である。また α -型と β -型の分離も困難であるために生成比は求められなかった。ホルムアルドキシム-マンガン錯塩

から、アセトアルドキシム-マンガン錯塩の組成を推定した。すなわち、マンガン錯塩は $[(H_3CHC:NO)_6Mn]^{2-}$ の形で、原子価は4価、6配位で結合している。

7 総括

新しい有機試薬を得る目的でアセトアルドキシムを合成し、マンガンに対して鋭敏に呈色することを見いだしたので、この試薬を使用するマンガンの吸光光度定量法を試みた。試薬のマンガン錯塩はアルカリ性で紫色～紅色である。この錯塩の吸収極大は460～520 m μ で、呈色pHは12～14である。共存イオンの影響はほとんどないので、めんどろな除去操作を必要としないのが本法の利点であり、再現性に富むことから十分に実用性のある定量法と思われる。

(昭和37年7月、本会第11年会において講演)

文 献

- 1) Z. Marczenko: *Chemica Analityczna*, 6, 477 (1961).

- 2) E. B. Sandell: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 309 (1939).
- 3) Dunstan, Dymond: *J. Chem. Soc.*, 1947, 61.

☆

Spectrophotometric determination of manganese in water with acetaldoxime. Meisetsu KAJIWARA and Katsumi Goto (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido)

With an object of obtaining a new organic reagent, acetaldoxime was synthesized from hydroxylamine hydrochloride and acetaldehyde or 1-aminoalcohol and its reaction with various metal ions has been studied. The reaction with manganese was very sensitive, and the reagent was used as a new analytical reagent for manganese which afforded the determination of 0~4 ppm. Mn^{2+} . The complex had a maximum absorption at 460~520 m μ .

By the use of this reagent, the disturbing influence of coexisting substance—ferric, ferrous, nickel, cobalt, copper and vanadium ions was found to be very little.

(Received Jan. 16, 1964)

4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノールによるコバルトの吸光光度定量

四条 好雄*, 武内 次夫**

4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノールによるコバルトの吸光光度定量法について検討した。この方法については Geary ら¹⁾の報告があるが、これは簡単な紹介程度である。それによると、発色の際、リン酸塩-ホウ酸塩緩衝溶液を使用している。これについて著者らが妨害イオンの影響を検討したところ、その影響が非常に大きく、実用にはならないと判断された。

著者らの研究の結果、クエン酸塩緩衝溶液を使用すれば妨害イオンが著しく減少すること、生成した錯体はきわめて安定であり、妨害イオンのいんべい剤として EDTA やシアン化カリウムを使用しうることが明らかになった。いんべい剤を添加してもなお妨害する金属は、ニッケル(II)と鉄(III)である。

著者らの実験条件では、コバルトと試薬の組成比は1:2で、510 m μ に吸収極大点がある。コバルト量 0.04~0.6 $\mu g/ml$ でベールの法則に従う。この方法は感度のよい実用性のあるコバルト定量法と考えられる。

1 緒言

4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール(以下 PAR と略記する)は、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)に類似した水溶性の有用な金属指示薬として使用されて

いる^{2)~4)}。

また金属の吸光光度定量用試薬としては、コバルト、ウラン、鉛¹⁾、ガリウム²⁾、インジウム³⁾、スカンジウム⁴⁾などに使用された報告があるが、感度はきわめてよいのに、妨害イオンが多いと発表されている。

コバルトに対する PAR の反応はきわめて鋭敏で、その感度はコバルトの代表的定量試薬であるニトロソ R 塩のほぼ2倍に達する。しかし、Geary ら¹⁾によって、コバルトの定量試薬として紹介されて以来、妨害イオンが

* 愛知工業大学工学部応用化学教室：名古屋市千種区若水町

** 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市千種区不老町