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

多いためと思われるが, 実用上顧みられていない。

著者らは, Gearyらの報告と同じリン酸塩緩衝溶液を使用して発色させ妨害イオンの影響を検討したところ, 多くの金属イオンがコバルトの定量値に影響を与え, このままではコバルトの一般的定量法として利用できないことがわかった。著者らは, 適当な緩衝溶液を使用し, 強力ないんぺい剤の添加を考慮することによって共存イオンの妨害を除去する点について研究をすすめた。その結果, クエン酸塩緩衝溶液を使用すると共存イオンの妨害が著しく減少するばかりでなく, 生成した錯体はきわめて安定で, いったん生成したのちは, EDTA やシアン化カリウムのようないんぺい剤を添加しても吸光度は変わらず, これらのいんぺい剤の添加によって妨害イオンはさらに減少することがわかった。

2 試薬および装置

コバルト標準溶液: 特級硝酸コバルトを水に溶かし, コバルト約 1 mg/ml の溶液をつくり, コバルト濃度をキレート滴定で正確にきめ, この溶液を適当にうすめて使用した。

PAR 溶液: 同仁薬化学製 PAR 0.5 g を 1% 水酸化ナトリウム溶液 5 ml に溶かし, 水で 500 ml にし, この溶液を適当にうすめて使用した。

緩衝溶液: 0.5 M クエン酸ナトリウム溶液と 0.5 M クエン酸溶液を適当に混合し, 必要に応じて 0.2 M シアン化カリウム溶液, 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液を添加し, 希望する pH にした。

吸光度の測定: 日立製 EPU-2A 型分光光度計により, セルは光路長 10 mm のものを使用した。

pH の測定: 柳本 42-A 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

3 実験結果

3.1 試薬およびコバルト錯体の吸収曲線

0.02% PAR 溶液 2 ml をとり, クエン酸塩緩衝溶液 (pH 6.8) 5 ml を加える。これを水で 50 ml にし, 水を対比液にして, その吸収スペクトルを測定した。また, コバルト $20 \mu\text{g}$ をとり, 水で約 30 ml にし, クエン酸塩緩衝溶液 (pH 6.8) 5 ml , 0.02% PAR 溶液 2 ml を加えて発色させ, 水で 50 ml にする。この溶液について, コバルトを含まない試薬溶液を対比液として, コバルト-PAR 錯体の吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 1 に示す。

PAR は $410 \text{ m}\mu$ で吸収極大を示し, コバルト錯体は $510 \text{ m}\mu$ で吸収極大を示す。

3.2 pH の影響

コバルト錯体と PAR について, その $510 \text{ m}\mu$ におけ

Fig. 1 Absorption spectra of PAR and cobalt-PAR complex at pH 6.8

1: PAR 2: Cobalt-PAR complex

Fig. 2 Effect of pH

1: PAR 2: Cobalt-PAR complex

る吸光度と, pH の関係を検討し, その結果を Fig. 2 に示す。操作は 3.1 の実験と同様に行ない, pH 6.8 の緩衝溶液を使用する代わりに, いろいろな pH のクエン酸緩衝溶液 5 ml を加え, pH 4~8 に調節した。pH 8 以上の溶液は, クエン酸塩緩衝溶液のみでは作成できないので, pH 6.8 で発色させたのち, 0.2 M シアン化カリウム, 0.2 M 水酸化ナトリウムを適当に加えて調整した。対比液については, 3.1 の場合と同様に行なった。シアン化カリウムの添加は, 溶液中に含まれるこん跡の

金属イオンの妨害除去, およびコバルト錯体の安定化に役だった。

Fig. 2 からわかるように, コバルト錯体と PAR の 510 m μ における吸光度は, とともに pH 6.8~10.3 で一定値を示し, この pH 範囲でコバルトと PAR が安定な錯体をつくっていると考えられる。また, この範囲では, PAR の吸収は比較的小さく, コバルト定量の測定波長として適当と考えられる。しかし, シアン化カリウムは毒物で取り扱いに注意を要するので, クエン酸塩緩衝溶液のみを使用し, pH 6.8 で測定する定量方法についてさらに検討した。

3.3 試薬濃度

PAR 溶液の量をいろいろに変えて, その影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。操作は試薬量以外 3.1 と同じである。コバルト 20 μ g に対して, 0.02% PAR 溶液 0.8 ml までは, 吸光度は急激かつ直線的に増加するが, 1 ml をこえると, 試薬量がさらに増加しても一定の吸光度を示す。

なお, 試薬量 2 ml のものについて吸光度の経時変化を測定したが, 少なくとも数時間は, 変化が認められなかった。

Fig. 3 Effect of the reagent concentration

3.4 検量線

以上の実験結果に基いてコバルトの検量線を作成した。

コバルト 4~32 μ g を 50 ml メスフラスコに取り, 水で 30 ml にし, クエン酸塩緩衝溶液 (pH 6.8) 5 ml を加える。これに 0.02% PAR 溶液 2 ml を加えて発色させ, 全容 50 ml にし, 試薬溶液を対比液にして, 510 m μ で吸光度を測定した。

その結果を Fig. 4 に示す。検量線は直線となり, コバルト 0.04~0.6 μ g/ml でベールの法則に従う。分子吸光係数は 5.67×10^4 でコバルトの分析感度はきわめて高い。

Fig. 4 Analytical curve

3.5 共存金属イオンの影響

コバルト 20 μ g をとり, これに下記の金属イオン 100 μ g を加え, リン酸塩緩衝溶液またはクエン酸塩緩衝溶液を使用して pH 6.8 に調節し, 以下 3.4 と同じ操作によって発色させ, 妨害の程度を比較した。結果は Table I に示す。

Table I からわかるように, リン酸塩緩衝溶液では妨害イオンが非常に多く, 35 種の金属のうち, コバルトの定量値に 5% 以上の定量誤差を与えるものが 24 種にのぼっているが, クエン酸塩緩衝溶液では 9 種にすぎない。クエン酸塩緩衝溶液で, 妨害の大きな金属は, 銅, ニッケル, バナジウム, 鉄で, その他, ビスマス, 金, 水銀 (I), 水銀 (II), タンタルもいくらか妨害する。

3.6 いんべい剤の添加

3.5 にあげた金属イオンのうち, 特にコバルトの定量を妨害する金属をいんべいするため, EDTA やシアン化カリウムを添加する実験を行なった。3.4 の操作にしたがって, コバルト 20 μ g と金属イオン 100 μ g を含む溶液の pH を 6.8 に調節し, これに 0.1% PAR 溶液 2 ml を加えて発色させる。この溶液に 0.05M EDTA 1 ml を加えて 20 分間放置し, その吸光度を測定した。

Table I Determination of cobalt in the presence of diverse ions

Ion	Amount added (μg)	Added as	Co found (μg)	
			A	B
Pb	100	Nitrate	20.4	20.2
Ni	"	"	44.4	41.2
Cd	"	"	23.6	20.6
Al	"	"	19.3	20.0
Zr	"	Oxychloride	20.4	20.1
Ba	"	Nitrate	23.0	20.0
Sr	"	"	23.7	19.9
As	"	Sodium arsenite	23.6	19.9
Ce	"	Nitrate	20.3	20.0
Mo	"	Ammonium molybdate	21.4	20.0
Mg	"	Nitrate	21.1	19.9
Y	"	"	19.4	20.0
Ga	"	"	49.8	20.0
Sn(IV)	"	Chloride	21.7	20.0
Sn(II)	"	"	21.0	20.0
Pt	"	Hexachloroplatinic acid	22.6	20.3
Cr	"	Nitrate	19.2	20.3
Ir	"	"	22.8	20.0
Re	"	"	22.2	20.0
Be	"	Carbonate	17.7	20.0
Au	"	Tetrachloroauric acid	23.4	23.0
W	"	Ammonium tungstate	20.0	19.9
Te	"	Potassium tellurate	19.5	19.9
Hg(II)	"	Nitrate	31.1	23.2
Hg(I)	"	"	26.0	23.0
Cu	"	"	54.9	55.6
Fe(III)	"	"	25.6	25.3
V	"	Oxychloride	41.1	35.4
Ta	"	Fluoride	20.2	20.9
U	"	Uranyl acetate	22.0	19.9
La	"	Nitrate	19.6	19.9
Bi	"	"	21.0	23.8
Zn	"	"	41.9	20.1
Ca	"	"	22.3	20.0
Ag	"	"	19.9	20.2

Co: 20 μg in 50ml, A: Addition of the phosphate buffer solution (pH 6.8), B: Addition of the citrate buffer solution (pH 6.8)

Table II Effect of masking reagents

Ion	Amount added (μg)	Added as	Co found (μg)	
			A	B
Cu	100	Nitrate	20.2	20.9
Ni	"	"	90.0	93.0
Bi	"	"	20.0	37.0
Au	"	Tetrachloroauric acid	22.2	19.9
Hg(I)	"	Nitrate	20.4	20.1
Hg(II)	"	"	20.3	20.0
Fe(III)	"	"	25.2	27.9
V	"	Oxychloride	27.0	20.5
Ta	"	Fluoride	20.7	20.0

Co: 20 μg in 50ml, A: 1ml of 0.05M EDTA was added in 50ml as a masking reagent, B: 1ml of 0.2M KCN was added in 50ml as a masking reagent

また, 別に同様操作で発色させた溶液に 0.2M シアン化カリウム 1ml を加え, 20 分間放置してその吸光度を測定した. 結果を Table II に示す.

銅, ビスマスの妨害は EDTA の添加によって除かれ, 金, 水銀(I), 水銀(II), バナジウム, タンタルの妨害はシアン化カリウムの添加で除かれる.

したがって, 100 μg 程度の共存でコバルトの定量を妨害する金属イオンは著者らの実験した範囲では鉄とニッケルだけである.

なお, この操作で PAR 溶液の添加量をこれまでの操作の 5 倍量加えたのは, 20 μg のコバルトと 100 μg の金属が, それぞれ錯体を生成するのに必要な試薬量よりやや過剰にするためである. その理由は, たとえば銅が共存する場合, 試薬量が不足すると, いち早く銅錯体が生成しコバルト錯体は生成しない. これに EDTA を加えて PAR を遊離させても, EDTA が共存すると, コバルト錯体は生成せず, きわめて低い定量値を与える. したがって, 銅などが共存する場合には, 過剰の試薬を加えてコバルト-PAR 錯体の生成を完全にしてからいんぺい剤を添加することが必要である.

3.7 錯体の組成

連続濃度変化法によってコバルト-PAR 錯体の組成比を求めた. コバルトの濃度と試薬濃度の合計を $3.5 \times 10^{-5}M$ とし, pH 6.8 で 510 m μ の吸光度を測定し, その結果を Fig. 5 に示す. 生成している錯体の吸光度は $[\text{Co}]/\{[\text{Co}] + [\text{R}]\}$ が 0.32 で最大である. すなわち, コバルト 1 モルと試薬 2 モルの割合で結合しているものと推定される. また, Fig. 3 からモル比法に従って錯体の組成を求めてみると, 連続濃度変化法で求めた結果

Fig. 5 Composition of cobalt-PAR complex

と一致した。なお Geary ら⁹⁾によると、連続濃度変化法による測定では $[\text{Co}] : [\text{R}] = 1 : 3$ と発表されている。しかし、同じ報告の中で電位差滴定法による測定では、 $1 : 2$ 以上にはならないことを認めている。岩本¹⁰⁾の報告は著者らの結果と一致している。

文 献

- 1) F. H. Pollard, P. Hanson, W. J. Geary : *Anal. Chim. Acta*, **20**, 26 (1959).
- 2) F. J. Largmyhr, H. Kristiansen : *ibid.*, **20**, 524 (1959).
- 3) R. Puschel, E. Lassner, R. Scharf : *Z. Anal. Chem.*, **163**, 102, 344 (1958).
- 4) T. Iwamoto : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 605 (1961).
- 5) 萩原一芳, 中根正典, 大角泰章, 石井英一, 三宅義三 : 本誌, **10**, 1379 (1961).
- 6) 萩原一芳, 村木勇夫 : 本誌, **10**, 1022 (1961).
- 7) L. Sommer, M. Hniličková : *Anal. Chim. Acta*, **27**, 241 (1962).
- 8) A. I. Busev, F. Chang : *Talanta*, **9**, 101 (1962).
- 9) W. J. Geary, G. Nickless, F. H. Pollard : *Anal. Chim. Acta*, **26**, 575 (1962).
- 10) 岩本振武 : 日本化学会第 13 年会講演 (1960).

☆

Spectrophotometric determination of cobalt with 4-(2-pyridylazo) resorcinol. Yoshio SHIJO* and Tsugio TAKEUCHI** (* Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, Chikusa-ku, Nagoya ; ** Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya)

The phosphate-borate buffer solution in the Geary's procedure for the spectrophotometric determination of cobalt with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol was pointed out to be unsuitable for practical purposes owing to the disturbance with so many ions, and the use of a citrate buffer solution with less influence was proposed.

The cobalt complex was extremely stable and EDTA or potassium cyanide was available for masking diverse ions. Only iron(III) and nickel (II) 5 times as much cobalt interfered with the determination.

The mole ratio of cobalt and reagent was $1 : 2$ and the complex showed a maximum absorption at $510 \text{ m}\mu$. The absorbance followed the Beer's law at the concentration of cobalt $0.04 \sim 0.6 \mu\text{g/ml}$ and the molecular extinction coefficient was 5.67×10^4 . The sensitivity of the method was twice as much that of nitroso R salt.

(Received Feb. 6, 1964)

ピロカテコールバイオレットによるスズ(IV) およびアルミニウムの比色定量

田 中 克, 山 吉 勝利*

金属イオンに対して試薬小過剰を添加し、酢酸ナトリウム緩衝剤共存のもとで希アンモニア水を用いてスズ(IV)では pH 3.5, アルミニウムでは pH 6.0 とする。生成した水溶性呈色化合物の吸光度を前者は $552 \text{ m}\mu$, 後者は $580 \text{ m}\mu$ の波長で、同様に調製した試薬ブランクを対比させて測定するとき、スズは $10 \sim 50 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$, アルミニウムは $0 \sim 10 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ においてベールの法則に従う直線関係が得られ、分子吸光係数はそれぞれ 7.9×10^4 , 6.8×10^4 であった。また感度は低い、試薬の $440 \text{ m}\mu$ における吸光度の減少を測定する間接法も行なうことができる。

この状態における錯塩の組成をモル比法により、試薬と金属のモル比が $2 : 1$ であることを確かめた。また、ほぼ同様の条件で呈色する金属イオンのうち鉄(III), チタン(IV), ジルコニウム, インジウムについて実験し、スズ, アルミニウムとの関係を明らかにした。

1 緒 言

ピロカテコールバイオレット (以下 PV と略記する) は、フタレインコンプレクソンやキシレノールオレンジなどとともキレート滴定における金属指示薬として有

用であるばかりでなく、ジルコニウム^{1)~6)}, ホウ素⁷⁾⁸⁾, ビスマス⁹⁾, トリウム¹⁰⁾, 銅¹¹⁾, イットリウム¹²⁾などの比色定量にも利用されるスルホフタレイン系染料の一つである。

著者らはこの試薬と数種の 3, 4 価金属イオンあるいは金属オキシ酸との反応を調べ、その多くが酸性側(pH

* 神奈川県工業試験所：横浜市金沢区富岡町