0.2% (w/v) oxine chloroform solution is added and the solution is shaken for 3 min. The chloroform layer is discarded. A second extraction is carried out with 10 ml of 0.2% oxine chloroform solution and the organic layer is again discarded. Extraction and determination of magnesium; To the remaining aqueous layer in the separatory funnel is added 0.6 ml of *n*-butylamine and then the pH of the solution is adjusted to 11.3~11.5 by the addition of concentrated ammonia water. 10 ml of 0.2% oxine chloroform solution is added and the solution is shaken for 3 min. The chloroform extract is dehydrated with anhydrous sodium sulfate. The absorbance is measured at the wavelength of 385 nm relative to that of a blank identically prepared.

The optimum pH range for the extraction of

magnesium oxinate is limited to pH from 11.3 to 11.5 in the presence of beryllium. The calibration curve is linear from 0 to 15 μg in the presence of beryllium up to 900 μg . The presence of 20 μg of bismuth(III), calcium(II), copper(II), iron(III) or manganese(II) does not interfere.

A set of synthetic samples containing 0.40% of magnesium oxide in beryllium oxide was analyzed according to the proposed procedure. In the set of six samples magnesium was recovered within $\pm 3\%$ of the initial value.

The present procedure can be successfully applied to the analysis of magnesium in industrial materials of beryllium oxide.

(Received Apr. 12, 1971)

クロム(III)-ジエチルジチオカルバミン酸錯体の溶媒抽出 を利用する微量クロム(VI)の原子吸光分析法

深町 和美, 森本 昌宏, 柳川 正男*

(1971 年 5 月 12 日受理)

6価クロムはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)により3価クロムに還元され、活性状態でただちに過剰のDDTCと錯体を形成するものと思われる。この錯形成反応は室温で数分以内に平衡状態に達し、生成錯体はMIBKによく抽出される。少燃料フレーム(空気-アセチレンフレーム)により3579Åにおける吸光度を測定すれば鉄の干渉が少なく、5.0 mg 共存しても0~30 μg のクロム(VI)の定量が可能である。

試料中のクロム(III)はクロム(VI)と同量程度共存しても、DDTC添加後15分以内に抽出操作を行えば影響を与えない。したがって、適当な酸化剤で共存するクロム(III)をクロム(VI)に酸化しておけば、全クロムが定量でき、クロム(VI)とクロム(III)の分別定量が可能である。

1 緒 言

原子吸光分析法によってクロムを分析する際に、空気-アセチレンフレームを多燃料、すなわち、還元フレームにすれば水溶液でもかなりの感度が得られる¹⁾が、鉄、ニッケルなどの干渉が強く現われる。一方少燃料フレームにすると鉄などの干渉は少なくなるが、感度が著しく減少する。この鉄などの干渉を除去し、しかも、高感度に分析する方法として、溶媒抽出法の併用が考えられる。従来、この溶媒抽出法としては、クロム(VI)を塩酸溶液から直接メチルイソブチルケトン(MIBK)に

抽出する方法²⁾や、クロム(III)をジチゾン³⁾あるいはピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)^{4,5)}、アセチルアセトン(AA)^{6,7)}などと反応させ、生成錯体をMIBKに抽出する方法などがある。しかし、クロム(III)イオンとキレート剤との反応は室温では非常におそく、加熱などを行なう必要があった。

したがって、著者らはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)とクロム(VI)とを反応させ、生成錯体をMIBKに抽出して原子吸光分析を行なう方法を検討したところ、加熱などの操作を必要とせず、室温で迅速かつ、簡単に分析を行なうことができるなど満足すべき結果を得たので報告する。

* 福岡県衛生研究所：福岡市天神1丁目

2 実験法

2.1 装置

日本ジャーレルアッシュ社製 AA-1-S 型原子吸光炎光兼用光度計を用いた。光源にはウェスティングハウス社製のクロム-鉄-マンガン-ニッケル 多元素中空陰極ランプを、また、バーナーには長さ 10cm のスリットバーナーを用い、空気-アセチレンフレームにより吸光度の測定を行なった。

pH は東亜電波製 HM-5A 型ガラス電極 pH メーターによって測定した。

抽出実験にはスキープ型分液漏斗を用い、イワキ製シェーカーで振り混ぜて抽出した。

2.2 試薬

クロム(VI) 標準溶液: 和光純薬製の標準試薬重クロム酸カリウムを純水に溶解して、1.0 mg Cr/ml 溶液とし、実験に際してこれを適当に希釈して用いた。

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 溶液: 和光純薬製の特級 DDTC を純水に溶解して、1 w/v% 溶液とした。この溶液は用時に調製して用いた。

その他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

2.3 定量操作

100 ml のスキープ型分液漏斗に 30 μ g までのクロム(VI) を含む試料溶液をとり、これに 1% DDTC 溶液 2.5 ml を加え、緩衝溶液 (0.5M 酢酸-酢酸ナトリウム系, pH 5.4) 5.0 ml を添加して pH 5.4 とし、純水で 30 ml とする。次に水を飽和させた MIBK 10.0 ml を加え、約 5 分間振り混ぜて生成錯体を有機相に抽出する。DDTC のみを含む溶液について同様に操作して抽出し、この両者の MIBK 溶液を原子吸光測定用試料として、Table I の測定条件により吸光度を測定し、その吸光度の差からクロム(VI) を定量する。

3 実験結果および考察

3.1 測定条件の検討

波長 3579 Å, スリット幅 100 μ とし、中空陰極ランプ作動電流値、空気-アセチレン流量およびバーナー位置などと吸光度との関係を調べ測定的最適条件を検討した。

3.1.1 ランプ電流 3.0 μ g/ml のクロム(VI) 溶液についてランプ電流を 5~29 mA の範囲で変化させ、電流と吸光度の関係を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。ランプ電流 16 mA 付近で吸光度は最大となる。7.5 mA 以下では吸光度が不安定であった。

3.1.2 空気-アセチレン流量およびバーナー位置 空気流量を一定 (7.5 l/min, 1.5 kg/cm²) にして、アセ

Fig. 1 Relation between lamp current and the absorption of chromium

Burner height : 10.0 mm; Air flowmeter setting : 7.5 l/min (15 kg/cm²); Acetylene flowmeter setting : 0.6 l/min; Expansion scale setting : 4; pH : 5.4; Chromium : 3.0 μ g/ml; DDTC (1%) : 2.5 ml; Org. solvent : MIBK (saturated with water); Org. phase : 10.0 ml; Aq. phase : 30.0 ml

チレン流量を 0.6 l/min と 1.0 l/min にし、それぞれについて可動バーナーの支持台の高さを変え、吸光度とバーナーの位置の関係を求めた。なお、バーナーヘッドを光束の中心に置いたときの高さを 0 mm とした。その結果は Fig. 2 に示すとおりで、吸光度が最大となるのは、アセチレン流量が 0.6 l/min および 1.0 l/min の場合、光束の中心からバーナーヘッドまでの間隔がそれぞれ 10 mm および 12.5 mm のときであった。しかし、空気流量に対してアセチレン流量が増加すると吸光度は大きくなるが、それにもなってブランクの吸光度も大きくなり、フレームの安定性もわるくなる。したがって、フレームの安定性や 3.4 で検討する鉄の干渉などを考えあわせて、バーナーの位置を 10 mm、空気流量を 7.5 l/min (1.5 kg/cm²)、アセチレン流量を 0.6 l/min として測定することにした。

設定した測定条件をまとめると Table I のとおりである。

3.2 錯体の生成および抽出に対する条件の検討

クロム-DDTC 錯体を MIBK に抽出する際の pH や、

Fig. 2 Relation between burner height and the absorption of chromium

Air flowmeter setting: 7.5 l/min (1.5 kg/cm²); Lamp current: 16 mA; Expansion scale setting: 4; (1) Acetylene flowmeter setting 1.0 l/min; (2) Acetylene flowmeter setting 0.6 l/min; pH: 5.4; Chromium: 3.0 μg/ml; DDTC (1%): 2.5 ml; Org. solvent: MIBK (saturated with water); Org. phase: 10.0 ml; Aq. phase: 30.0 ml

Table I Instrumental conditions for determination of chromium

Absorption line	3579 Å
Lamp current	16 mA
Slit width	100 μ
Air flowmeter setting	7.5 l/min (1.5 kg/cm ²)
Acetylene flowmeter setting	0.6 l/min
Burner height	10 mm
Expansion scale setting	4

DDTC 濃度などについて検討した。

3.2.1 pH の影響 クロム(VI) と DDTC との反応や生成錯体の MIBK への抽出などの最適 pH 範囲を知るため、抽出された錯体のクロムの吸光度と水溶液相の pH との関係について調べた。

クロム(VI) 30 μg をとり、DDTC 溶液 2.5 ml と 0.5M 酢酸ナトリウム 5.0 ml を加え、塩酸と水酸化ナトリウムで種々の pH に調節したのち、2.3 の操作に従って MIBK に抽出し、有機相の吸光度を求め、吸光度と pH の関係を調べたところ Fig. 3 に示すとおりで、pH 4.5~7 の範囲で最大で一定の吸光度を示した。pH の高い側では吸光度は急激に低下する。

3.2.2 DDTC 溶液添加量の影響 クロム(VI) の

Fig. 3 Influence of pH on the complexation

Chromium: 3.0 μg/ml; DDTC (1%): 2.5 ml; Org. solvent: MIBK (saturated with water); Org. phase: 10.0 ml; Aq. phase: 30.0 ml

一定量 (30 μg) に対して DDTC 溶液 (1%) の添加量を 0.05~20.0 ml の間で変化させてクロムの吸光度と DDTC 溶液添加量との関係を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。抽出された錯体のクロムの吸光度は DDTC 溶液を 1.0 ml {[DDTC]/[Cr(VI)] = 76} 以上添加することにより一定最大となることを認めた。また、錯体を生成させる温度は室温でじゅうぶんであり、反応時間も短く、数分で平衡状態に達する。生成錯体を MIBK に抽出する際の振り混ぜ時間は 1~5 分、抽出

Fig. 4 Influence of amount of DDTC on the complexation

pH: 5.4; Chromium: 3.0 μg/ml; Org. solvent: MIBK (saturated with water); Org. phase: 10.0 ml; Aq. phase: 30.0 ml

回数は1回でじゅうぶんであり, はじめに加えたクロムの99%が抽出される. また抽出された錯体は室温において5時間, 冷暗所に保存すると48時間は安定であり, クロムの吸光度値に変化はみられなかった.

3・3 クロム(VI)濃度と有機相に抽出された錯体のクロムの吸光度との関係

以上の検討の結果をもとにしてクロム(VI)の定量条件を2・3のように定め, クロム(VI)濃度と抽出錯体のクロムの吸光度との関係を調べた. その結果, 検量線は0~3.0 $\mu\text{g Cr/ml}$ (有機相)において原点を通る直線関係を示した. クロムが3.0 $\mu\text{g/ml}$ (有機相)のとき吸光度は24.1%であった. これはスケール拡大を4にしたときであるが, 9までは安定な吸光度値が得られる.

3・4 共存イオンおよび塩の影響

30 μg のクロム(VI)を含む溶液に種々のイオンを共存させて, 2・3の操作に従って定量を行なった. その結果をTable IIに示す.

Table II Effect of diverse ions

Ions	Amount added (μg)	Chromium found (μg)	Error (%)
Ag(I)	3000	29.2	- 2.6
Mg(II)	5000	29.2	- 2.6
Ca(II)	5000	29.6	- 1.3
Mn(II)	5000	30.6	+ 2.0
Co(III)	1000	21.2	-29.3
Ni(II)	5000	29.7	- 1.0
Cu(II)	5000	30.5	+ 1.7
Zn(II)	5000	30.4	+ 1.3
Cd(II)	1800	30.4	+ 1.3
Hg(II)	5000	30.4	+ 1.3
Pb(II)	4000	30.2	+ 0.7
Al(III)	5000	29.4	- 2.1
Cr(III)	30	30.6	+ 2.0
Fe(III)	5000	29.5	- 1.7
CN ⁻	12500	30.0	0
PO ₄ ³⁻	25000	29.5	- 1.7

Chromium taken : 30.0 μg ; DDTC (1%) : 5.0 ml

相対誤差 $\pm 3\%$ 以内で測定する場合, 銀(I), マグネシウム(II), カルシウム(II), マンガン(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II), カドミウム(II), 水銀(II), 鉛(II), アルミニウム(III) およびシアン化物イオン, リン酸イオンなどは妨害しない. しかし, コバルト(II)の影響は大きく, 吸光度を著しく低下させる. この原因としては, コバルト(II)-DDTC 錯体の生成によってDDTCが不足すること, また, コバルト-DDTC 錯体

は水に不溶で, MIBKにも抽出されないため, クロム-DDTC 錯体の抽出を妨害することなどが考えられる. したがって, なんらかの方法でコバルト(II)をいんぺいしておく必要がある.

鉄(III)についてはYiu-Keeら⁶⁾は, これらをあらかじめアセチルアセトン錯体として系外に抽出除去しており, 下村ら⁷⁾はアセチルアセトン錯体として同時に抽出し, 原子吸光分析するときにフレイム状態をいろいろ変えて, 鉄の妨害を除去している. 多燃料フレイムでは鉄の妨害が大きい, 著者らの方法ではフレイムの燃料を少なくしているため, 5.0 mg までの鉄(III)が共存しても影響は認められない.

試料中のクロム(III)はクロム(VI)と同量程度共存しても, DDTC添加後15分以内に抽出操作を行なえば, 影響を及ぼさない. これは, クロム(III)イオンとキレート剤との反応が室温では非常におそいためと考えられる.

したがって, 適当な酸化剤で共存するクロム(III)をクロム(VI)に酸化することにより全クロムが定量でき, 6価クロムと3価クロムの分別定量が可能である.

塩の共存による影響を塩化ナトリウムについて調べたところ, 25 w/v%の塩化ナトリウムが共存しても定量に影響がないことが認められた.

Fig. 5 The mole ratio of DDTC to chromium(VI) in the reaction

Chromium : 300 μg ; pH : 5.4; (1) Org. phase (MIBK); (2) Aq. phase separated from MIBK after shaking

3.5 クロムと DDTC との反応

クロム(VI)の一定量(300 μg)に対して DDTC 溶液の添加量を種々に変えて反応させ、2・3 の操作に従って抽出した錯体のクロムの吸光度の変化を調べた。その結果は Fig. 5 に示すとおりで、クロム(VI) 1 モルに対して DDTC 6 モルが反応しているものと考えられる。

一方、杉浦ら⁸⁾によれば SH キレート剤とクロム(VI)とは還元的キレート生成反応によってクロム(III) キレートが生成すること、また、Jørgensen⁹⁾によるとクロム(III)と DDTC との錯体の組成は 1:3 であることなどが報告されている。これらより本法の反応についてはクロム(VI)が DDTC によってクロム(III)に還元され、活性状態でただちに DDTC と錯体(組成比 1:3)を形成するものと思われる。

4 結 言

クロム(III)イオンは溶媒和が強いいためキレート剤との反応に加熱などのきびしい条件が必要である。

著者らが検討したクロム(VI)と DDTC との反応は室温において数分以内に完了した。また、生成錯体の 99.0% が 1 回(5 分間)の抽出操作で MIBK に移ることが認められた。

試料中のクロム(III)はクロム(VI)と同量程度共存しても DDTC 添加後 15 分以内に抽出操作を行えば妨害しない。したがって、適当な酸化剤を使ってクロム(III)をクロム(VI)に酸化することにより全クロムが定量でき、クロム(VI)とクロム(III)の分別定量が可能である。

生成錯体の組成についてはなお検討中である。

終わりに、終始有益なご意見をいただいた九州大学工学部工業分析化学教室石橋信彦教授と北九州工業高等专科学校化学工学科小原人司助教授に厚くお礼申し上げる。また、激励をいただいた当衛生研究所真子憲治所長に感謝する。

文 献

- 1) C. S. Rann, A. N. Hambly: *Anal. Chem.*, **37**, 879 (1965).
- 2) F. J. Feldman, W. C. Purdy: *Anal. Chim. Acta*, **33**, 273 (1965).
- 3) B. Delaughter: *Atomic Absorption Newsletter*, **4**, 273 (1965).
- 4) M. R. Midgett, M. J. Fishman: *ibid.*, **6**, 128 (1967).
- 5) R. E. Mansell, H. W. Emmel: *ibid.*, **4**, 365 (1965).
- 6) Yiu-Kee Chau, Soo-San Sin, Yu-Hou Wong: *Anal. Chim. Acta*, **43**, 13 (1968).
- 7) 下村 滋, 橋本佳子, 棚瀬弥一郎: 衛生化学,

16, 144 (1970).

- 8) 杉浦幸雄, 北条康司, 田中 久: 日本薬学会第 91 年会講演要旨集, p. 527 (1971).
- 9) 山寺秀雄ほか訳: “無機錯体の化学”, p. 169 (1970), (共立出版).

☆

Atomic absorption spectrophotometric determination of microamounts of chromium(VI) by using solvent extraction of chromium(III) diethyldithiocarbamate. Kazumi FUKAMACHI, Masahiro MORIMOTO and Masao YANAGAWA (The Fukuoka Prefectural Institute of Public Health, Tenjin, Fukuoka-shi)

A chelate-extraction-atomic absorption procedure for the microanalysis of chromium has been developed by using sodium diethyldithiocarbamate (DDTC) as the chelating reagent. This method was concluded to be more suitable for this purpose than the conventional extraction methods by using diphenylthiocarbazone, ammonium pyrrolidine dithiocarbamate or acetylacetone which often causes only slow reaction if the sample is not heated.

The determination of chromium was made with a Nippon Jarrell-Ash Model AA-1-S atomic absorption spectrophotometer equipped with a multielement (chromium-iron-manganese-nickel) hollow-cathode lamp supplied by Westinghouse Company. A fuel-lean acetylene-air flame from a 10 cm slot burner was used.

The results obtained are as follows; (1) When DDTC was added to the solution containing chromium(VI), chromium(VI) was immediately reduced to an activated state which forms a complex with an excess of DDTC. (2) The reaction completed within a few minutes at room temperature without any heating when pH was between 4.5 and 7. (3) The extracted complex in MIBK was stable for five hours at room temperature, and for forty eight hours in a cold dark-room. (4) Ninety nine percent of the initially presented chromium was extracted into MIBK by one extraction by shaking for about five minutes. (5) The one percent absorbance of chromium in the extract was found to correspond to 0.04 ppm of chromium in the aqueous phase at scale expansion 4. (6) The presence of Ag(I), Mg(II), Ca(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Al(III), cyanide, or phosphate caused no disturbance to the determination. When fuel-lean acetylene-air flame was used, around 5 mg of iron did not interfere with the determination. If chromium(III) was present in a sample initially at an equal amount to chromium(VI), it did not interfere with the determination of the latter chromium as long as the extraction was carried out within 15 minutes after the addition of DDTC. The determination of the total chromium in a sample may be also possible by oxidizing chromium(III) to chromium(VI) with suitable oxidizing agents. It was concluded that the method may provide a practical advantage to the fractional determination of chromium(III) and chromium(VI).

The recommended procedures are as follows; Pipet a 30 ml portion of sample (containing less than 1.0

$\mu\text{g/ml}$ chromium), 2.5 ml of 1% DDTC solution, 5.0 ml of 0.5M acetate buffer solution (pH 5.4) into a 100 ml separating funnel successively. Shake the solution for five minutes with 10.0 ml of MIBK (saturated with water). Separate the organic phase

and measure the chromium in the MIBK extract with the atomic absorption spectrophotometer against a reagent blank.

(Received May 12, 1971)

メチルキシレノールブルーを用いるビスマス(III) と トリウム(IV) の定量*

榎 健寿, 森 逸男, 山崎美紗子, 井上美智子**

(1971 年 6 月 8 日受理)

メチルキシレノールブルー (MXB) は酸性域でビスマス(III) と赤紫色キレートを生じ、トリウム(IV) と塩化セチルピリジニウム (CPC) の共存下で青色キレートを生成するので、MXB を用いるビスマス(III)、MXB と CPC を用いるトリウム(IV)、およびビスマス(III) とトリウム(IV) の分離定量法について検討した。ビスマス(III) またはトリウム(IV)-MXB キレートの吸光度を 585 m μ 、または 580 m μ で測定することにより 0~20.0 $\mu\text{g/ml}$ ビスマス(III)、0~23.2 $\mu\text{g/ml}$ トリウム(IV) を吸光度定量した。またビスマス(III) とトリウム(IV) の分離定量にはトリウム(IV) をフッ化ナトリウムでマスク後、580 m μ でビスマス(III) を吸光度定量した。なお、鉄(III)、アンチモン(III)、銅(II)、亜鉛(II)、水銀(II)、ビスマス(III)、トリウム(IV) などの共存は、いずれもトリウム(IV) またはビスマス(III) の定量を妨害する。

1 緒 言

メチルキシレノールブルー (MXB)¹⁾ は金属指示薬、あるいは比色試薬として利用されているメチルチモブルー (MTB)²⁾、キシレノールオレンジ (XO)³⁾ と類似構造を有して多価金属イオンと鋭敏な呈色体を形成し、MTB または XO との中間的性質、呈色が期待できる。最近、MXB はアルミニウム(III)⁴⁾、イットリウム(III)⁵⁾、セリウム(III)⁶⁾、水銀(II)⁷⁾、ビスマス(III)⁸⁾、カルシウム(II)⁹⁾ などの吸光度定量に利用されているが、第4級アンモニウム塩の CPC が共存するとき、トリウム(IV) と鋭敏な青色錯体を生成するので、MXB と CPC を用いるトリウム(IV)、MXB を用いるビスマス(III)、および MXB と CPC、フッ化ナトリウムを用いるビスマス(III) とトリウム(IV) の分離定量法について検討した。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ビスマス(III) 標準溶液: シェーリング社製酸化ビスマス 573.9 mg を硝酸 7 ml と加熱溶解したのち、水を加えて全量を 250 ml とし、用時 $5.0 \times 10^{-4} M$ 溶液に希釈した。

トリウム(IV) 標準溶液: キンダ化学社製試薬特級硝酸トリウムの水溶液を調製し、XO を金属指示薬に EDTA 滴定法で濃度を定め、適宜、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-4} M$ 溶液に希釈した。

MXB 溶液: 同仁薬化学社製 MXB 72.2 mg をメタノールに溶解して 100 ml とした。

CPC 溶液: 半井化学社製 CPC 0.9 g をメタノール 50 ml に溶解後、水を加えて全量を 250 ml とした。

その他の試薬もすべて試薬特級品を、水は再蒸留水を使用した。

2.2 装 置

吸光度の測定には日立 101 型、島津 QV 50 型分光光度計 (10 mm 石英製セル) を用いた。pH の測定には東亜電波 HM5A 型、日立-堀場 M5 型ガラス電

* メチルキシレノールブルーを用いる研究 (第2報)。

前報は森 逸男, 榎 健寿: 薬誌, **90**, 494 (1970)

** 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合町