ノ ー ト

ネオクプロイン-銅(I) 錯陽イオンを用いたレニウムの溶媒抽出吸光光度定量法と間接原子吸光定量法

大久保 悌二, 松田 正治*

(1976 年 10 月 8 日受理)

1 緒 言

レニウムの原子吸光定量はアセチレン-亜酸化窒素炎などを用いても感度が低く、桜井¹⁾は抽出原子吸光法によって感度が著しく向上することを報告している。山本²⁾は金属キレート陽イオンによる陰イオンの吸光光度定量法と間接原子吸光定量法を検討し、多くの陰イオンを高感度で定量している。小辻ら³⁾が2,2'-ビピリジル-鉄(II)キレートによるレニウムの溶媒抽出吸光光度定量法を報告しているようにレニウム水溶液中では過レニウム酸イオンが安定であり、銅のように原子吸光分析で感度の高い普通金属のキレート陽イオンを用いる間接原子吸光法が適用できるならば特殊な光源やバーナーを備えなくとも微量のレニウムが定量できる。Senise ら⁴⁾は銅(II)のアジ化物-2,2'-ビピリジル錯体を用い、抽出吸光光度法ビピリジル錯体を用い、抽出吸光光度法と間接原子吸光法によりレニウムを分析できることを報告している。本研究によれば、過レニウム酸イオンはヒドロキシルアミンで還元されず、Senise らの方法より単純なネオクプロイン-銅(I)キレート陽イオンを用いれば、空試験値も少なく、微量のレニウムの定量に適用できることが明らかになったので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

分光光度測定には島津 UV-200 分光光度計を用い、原子吸光光度測定には島津 AA-610 原子吸光分光光度計、アセチレン-空気炎を用いた。

2.2 試 薬

レニウム標準溶液：市販過レニウム酸カリウム (99.9

%) 1.554 g を 1 l の水に溶かし、レニウム 1 mg/ml 溶液とした。

ネオクプロインは和光純薬(株)製のものを、その他の試薬は市販特級品をそのまま使用した。

2.3 定量操作

あらかじめ pH を 2~4 に調節した試料溶液 (15 ml 以下) に 3 ml の 0.11 w/v% 硫酸銅 5 水塩水溶液、5 ml の 3.4 w/v% リン酸二水素カリウム水溶液、2 ml の 5 w/v% 硫酸ヒドロキシルアミン水溶液を加えた後、水で全体を 25 ml とし、0.042 w/v% ネオクプロインの酢酸エチル溶液 10 ml を加え、3 分間激しく振り混ぜる。しばらく静置して液相が分離したら水相を捨て、有機相を無水硫酸ナトリウム結晶を加えて脱水する。吸光光度法による場合は、この有機相の 456 nm における吸光度を測定し、原子吸光法による場合は銅の中空陰極ランプを用いて 324.8 nm の原子吸光度を測定して、レニウムの定量を行う。

3 実験結果と考察

3.1 抽出溶媒の選択

有機溶媒を変え、レニウム 100 µg を含む試料液と空試験液について定量操作を行い、吸光度を測定してみたところ、空試験値が低く、過レニウム酸の存在で吸光度が高い酢酸エチルが抽出溶媒として適当であることが分かった。n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンなど誘電率の低いものには錯体が抽出されにくく、シクロロエタン、メチルイソブチルケトン、ニトロベンゼンなど誘電率の高いものでは空試験値が高くなるため抽出溶媒として不適当であった。

3.2 抽出条件

銅-ネオクプロイン錯陽イオンは pH 3~10 の範囲で生成することは Smith ら⁵⁾によって報告されている。又、Collinson ら⁶⁾は過塩素酸イオンの抽出吸光光度定量と間接原子吸光定量にこの錯陽イオンを利用している。過レニウム酸は pH 1 以上でヒドロキシルアミンやアスコルビン酸などによって還元されず、定量操作における挙動は過塩素酸イオンとほぼ同一であったので、Collinson らの過酸素酸イオンの定量方法と同じ条件を適用した。Table 1 に示すように抽出操作の繰り返しは誤差を大きくするので、抽出は完全ではないが、10 ml の溶媒で 1 回だけ抽出することにした。

3.3 吸光光度定量の範囲

定量操作に従って得られる抽出有機相の可視部吸収に

* 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町 1-15

Table 1 Analytical test by spectrophotometric method (rhenium added 50 μ g)

Extract time	Volume of organic solvent (ml)	Percent extraction	Mean of 10 repetition (μ g)	Standard deviation (μ g)
1	10	97.0	49.8	1.37
2	5	99.7	49.7	1.82
2	10	99.9	50.2	2.04

は 456nm 付近に極大があり、この波長におけるモル吸光係数は 7.3×10^3 で、(5~250) μ g のレニウムの定量ができる。検量線はこの範囲で直線であった。

3.4 間接原子吸光定量の範囲

前記の定量操作に従い、レニウムの間接原子吸光定量を行うとき、酢酸エチル溶媒は黒煙が出やすく、炎が安定しにくい。黒煙を防ぐために空気量を多くすると試料を吸い込んでいないときに炎が吹き消されやすいなど、炎の条件が難しい。これを容易にするため、抽出溶媒を揮散させ、残留する錯化合物を一定量の水、メタノールなどに溶解させて原子吸光度を測定することもできるが、操作を速やかに行うため、メタノールで5倍に希釈して測定した。このときの感度は 0.13 μ g/ml/1% (吸収) で、アセチレン-亜酸化窒素炎を用いた抽出原子吸光度⁷⁾と比較して 10 倍の感度に相当する。この操作の空試験で 5 μ g のレニウムに相当する銅キレート陽イオンが抽出される。銅の原子吸光の感度は高いが、空試験値以下では誤差が大きくなり、レニウムの定量には適さない。又、メタノールによる5倍希釈は、炎を安定化させ、測定値のばらつきを少なくするので、定量の下限を不利にするものではない。従って、この方法で 5 μ g 以上 150 μ g までのレニウムの定量ができる。

3.5 共存イオンの影響

レニウム 100 μ g を含む試料にいくつかのイオンを加え、吸光度法によって得られた定量値を Table 2 に示す。陽イオンとリン酸、硫酸などの多価の陰イオンの影響は小さいが、多量のハロゲンイオン、硝酸イオン、チオシアン酸イオンは誤差の原因となる外、過塩素酸イオンは少量でも大きな誤差を与える。又、多量のモリブデンはネオкупロイン-銅錯陽イオンと難溶性の沈殿を生成し、レニウムの抽出を妨げ、負の誤差を与える。吸光度法では抽出された錯陽イオンの吸収を測定しているのに比べ、間接原子吸光法はこの錯陽イオン中の銅の原子吸収を測定しているので、間接原子吸光法でも吸光度法と全く同じ影響がある。

Table 2 Effect of diverse ions

Ions	Present (mg)	Rhenium found† (μ g)
Cl ⁻	0.5	102
	2.0	108
	6.0	129
Br ⁻	1.0	109
	6.0	161
I ⁻	1.0	148
NO ₃ ⁻	1.0	132
SCN ⁻	1.0	158
ClO ₄ ⁻	0.1	250
PO ₄ ³⁻	10.0	105
SO ₄ ²⁻	10.0	103
MoO ₄ ²⁻	1.67	97
	8.34	34
Fe ³⁺	1.0	100
Al ³⁺	1.0	98
Mg ²⁺	2.0	101
Ca ²⁺	2.0	102

† 100 μ g of rhenium is added in each case.

リン酸トリブチル逆相クロマトグラフィー⁷⁾により、これらの妨害イオンとレニウムを分離すれば、得られる過レニウム酸溶液はわずかに硫酸を含むだけで、この定量法と組み合わせることによって微量のレニウムが容易に定量できる。

(1975 年 10 月, 日本分析化学会第 24 年会において講演)

文 献

- 1) 桜井兵一郎: 本誌, **24**, 52 (1975).
- 2) 山本勇麓: 同上, **21**, 418 (1972).
- 3) 小辻奎也, 桜井俊之, 山本勇麓: 日化, **86**, 741 (1965).
- 4) P. Senise, L. G. Silva: *Anal. Chim. Acta*, **80**, 319 (1975).
- 5) G. F. Smith, W. H. McCurdy: *Anal. Chem.*, **24**, 371 (1952).
- 6) W. J. Collinson, D. F. Boltz: *ibid.*, **40**, 1896 (1968).
- 7) 大久保悌二: 本誌, **22**, 1231 (1973).

☆

Spectrophotometric and indirect atomic absorption spectrophotometric determination of rhenium by using solvent extraction of the ion-pair of bis(neocuproin)copper(I) perrhenate. Teiji OKUBO and Shoji MATSUDA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1-5, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

Perrhenate anion forms ion-pair compound with neocuproin copper(I) chelate cation and is extracted into ethyl acetate. The extracted species shows orange color and an absorption maximum exists at 456 nm. The measurement of the species in the organic phase by spectrophotometric method as well as the measurement of extracted copper by atomic absorption spectrophotometric method allow determination of micro-

amount of rhenium. The recommended procedures are as follows: To the sample solution (pH 3 to 5), add 3 ml of 0.11% cupric sulfate solution, 5 ml of 3.4% potassium dihydrogen phosphate solution and 2 ml of 5% hydroxylamine sulfate solution. Adjust the volume to about 25 ml with water, shake the solution for 3 min with 10 ml of ethyl acetate containing 0.042% of neocuproin. Separate the organic phase and dehydrate it with sodium sulfate anhydride. Determine rhenium concentration by either spectrophotometry or indirect atomic absorption spectrophotometry. The molar extinction coefficient of the species in ethyl acetate is 7.3×10^3 . Both methods are applicable to determination of more than $5 \mu\text{g}$ of rhenium. More than 1 mg of molybdenum interfere with the determination.

(Received Oct. 8, 1976)

Keywords

Extraction spectrophotometry
Indirect atomic absorption spectrophotometry
Neocuproin-copper chelate
Rhenium

新アゾ系指示薬による負コロイドの直接滴定

桐栄恭二, 宮田晴夫, 小野俊朗*

(1976 年 10 月 1 日受理)

1 緒 言

コロイド滴定法¹⁾²⁾は電解質コロイドを定量する方法である。正コロイドに対しては負コロイドであるポリビニル硫酸カリウム (PVSK) を滴定剤として、又負コロイドに対しては過剰量の Cat-Floc³⁾を加えて沈殿を作り、その過剰分を PVSK で滴定する方法が用いられている。この場合指示薬はカチオン染料のトルイジンブルー (TB) が用いられている。すなわち、天然に数多く存在する負コロイド試料の定量には適当な指示薬の無いまま、TB を用いた間接滴定がなされている。

最近、直接滴定の指示薬として Calcon⁴⁾が用いられたが、著者らは更にこれらの指示薬について検討し、そ

の結果、6種のアゾ系色素を合成した。その中から次の構造をもつ NBS {3-(2-ヒドロキシ-3-カルボキシアニリド-1-アゾナフタレン)-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸} が適用 pH 域 (6.5~11) も広く色調変化も良好であったので、これを用いて数種の負コロイド試料を滴定した。それらの中で PVSK, アルギン酸ナトリウム,

ポリアクリル酸ナトリウムが定量可能であったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

NBS: 0.001 M 溶液を (1~3) 滴用いた。なお、合成は Acid Alizarin Violet N⁵⁾と同様に行い、エタノールから2回再結晶し暗かっ色の結晶を得た。

N/400 PVSK (和光純薬), N/400 Cat-Floc (米国カルゴン社), TB は既報³⁾に従って調製した。

pH は水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整した。

負コロイド試料: ポリビニル硫酸カリウム, アルギン酸ナトリウム (東京化成製1級), ポリアクリル酸ナトリウム (三晶製), カラゲニン (同), 硫酸セルロースナトリウム (同), コンドロイチン硫酸ナトリウム (和光純薬製1級), リグニンスルホン酸ナトリウム (東京化成製1級) をそれぞれ (50~60)°C で減圧乾燥して恒量としたものを再蒸留水に溶かして用いた

2.2 操 作

直接滴定は試料を NBS を指示薬として N/400 Cat-Floc 溶液で滴定した。又、間接滴定は従来どおり試料に過剰の Cat-Floc 溶液を加え、過剰分を N/400 PVSK 溶液で TB を指示薬として滴定した。それぞれの溶液のかき混ぜにはテフロン製回転子をもったマグネチックスターラーを用い、pH は滴定終了後にも測定した。

3 実験結果

3.1 Cat-Floc の規定度の決定法

Cat-Floc の規定度の決定は間接滴定法では TB を用いた従来の方法⁶⁾によった。直接滴定では NBS を用い、規定度既知の PVSK⁶⁾を Cat-Floc で滴定し、その滴定値より規定度を決定した。

3.2 NBS の適用度

NBS は pH 6.5~11 の間で指示薬として使用でき、終点での変色は中性付近では紫から青、塩基性領域では

* 岡山大学理学部化学教室: 岡山県岡山市津島中 3-1-1