同様な傾向が見られた。同位体スペクトルについても同時に測定を行っているが、同位体比はそれぞれの自然同位体比とほぼ一致し、スパッタ時間にかかわらず常にほぼ一定値を示すので、Ni/Cu のスパッタ時間変化は例えば圧力、全イオン電流などの外的変化の影響はないと考えられる。これらの事実より以下の点が考察される。スパッタリング初期においては、Ni⁺ 二次イオンの選択スパッタリングが行われ、ニッケルイオン強度が表面組成濃度よりも大となる。しかしながら、スパッタリングを続けるに従って最上表面におけるニッケル濃度が減少し、銅濃度が増加しついには定常状態に至る。同様の説は Ho ら¹⁾ が同種の試料についてオージェ電子分光法を用いた結果を報告している。この報告において、オージェ電子スペクトル強度のスパッタ時間に対する挙動は、Fig. 2 とほぼ等しく、銅とニッケルが逆になっている。これは、オージェ電子分光法がスパッタ原子がはぎとられた試料表面部分を測定しているのに対して、本法では、試料表面よりはぎとられたイオンを測定していることに由来する。この結果は、上に述べた選択スパッタのモデルを裏付けるものとして注目される。Ho らの実験条件により対応した条件を選択することにより、銅及びニッケルのスパッタ断面積とイオン化断面積の比を推算することが可能であり、これにより SIMS 法の定量的取り扱いが行われうるものと考えられる。

文 献

- 1) P. S. Ho, J. E. Lewis, H. S. Wildman, J. K. Howard: *Surface Sci.*, **57**, 393 (1976).

☆

Comparison of surface sputtering characteristics by a low energy secondary ion mass analysis using a quadrupole type analyser with those by Auger electron spectrum analysis. Yoshiki SUWA, Tadashi KIKUCHI, Keiichi FURUYA*, Hirobumi ONO and Kiyoshi HOSHINO** (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo; **Kokusai Electric Co. Ltd., 2-1-1, Shimmeidai, Hamura-machi, Nishitama-gun, Tokyo)

A secondary ion mass spectrometer (SIMS) with a quadrupole mass analyser and a low energy ionization gun has been developed and applied to the investigation of the sputtering behavior on alloys with various compositions were used as samples, which were with abrasing paper and ultrasonically cleaned by acetone prior to the measurements. The copper-nickel alloy samples were sputtered by argon ions with energy of 1.5 keV, ionic current of 0.4 μ A and 23 $\times$ 16 mm oval spot at 5 $\times$ 10⁻⁵ Torr. Nickel peak was initially detected higher than those expected from the bulk composition and then decreased gradually to a constant value of

Ni/Cu. The behavior of SIMS signals (time variation of the peak height) were almost the same as those obtained by Auger electron spectrometry (AES), although the signals of copper and nickel show the inverse behavior in SIMS and AES. This fact suggests that SIMS signals give information on the composition of the sputtered ions from the surface, while AES signals give those of the inner matrix.

(Received Oct. 28, 1976)

Keywords

Copper-nickel alloy
Secondary ion mass analysis (SIMS)
Sputter
Surface

ジメルカプトマレオニトリル-ニッケル (II) 錯体による 10⁻⁶ M レベルの第 4 級アンモニウムイオンの電位差滴定

朝比奈 均, 長谷川長俊,

四ツ柳隆夫, 青村 和夫*

(1976 年 10 月 21 日受理)

第 4 級 アンモニウムイオン (Q⁺) はイオン対溶媒抽出法における抽出試薬として広く利用されているが、その定量に関してはコロイド滴定法¹⁾でも [Q⁺] = 10⁻⁴ M のレベルであり溶媒抽出法の解析に応用するには更に微量の Q⁺ イオンを定量する方法の開発が望まれている。

著者らはこの目的のため、微量の Q⁺ イオンを定量する種々の方法を検討してきたが、今回電位差滴定法によって 10⁻⁶ M レベルまでの定量が可能になったので報告する。

ニッケル(II)-ジメルカプトマレオニトリル錯体 {以下 Ni(mnt)₂²⁻ と略す} は第 4 級アンモニウムイオンと 1:2 のイオン対を生成して定量的に有機相に抽出される。

* 北海道大学工学部工業分析化学第二講座：北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

ただし、 K_{ip} はイオン対生成定数、 P はイオン対の分配定数、下付きの (0) は有機相中の化学種を示す。

従って K_{ex} を抽出定数とすると、

$$K_{ex} = K_{ip} \times P = \frac{[2Q^+, Ni(mnt)_2^{2-}]_0}{[Ni(mnt)_2^{2-}][Q^+]^2} \quad \dots (2)$$

有機相をクロロホルム、 Q^+ をテトラ- n -ヘキシルアンモニウム (THA $^+$) としたときの K_{ex} は $10^{23.85}$ であった。なお、過塩素酸イオンと THA $^+$ のイオン対の場合は $K_{ex} = 10^{8.01 \pm 0.2}$ と報告されている。 K_{ex} は K_{ip} と P との積であるから直接 K_{ip} の大きさを示すものではないが、 P の値としては $10^2 \sim 10^3$ が一般的であることを考慮すると、 $Ni(mnt)_2^{2-}$ -THA $^+$ イオン対の生成定数が過塩素酸イオン-THA $^+$ イオン対に比べて、その電荷の違いを考慮してもなお極めて大きいことが予想される。以上の考察から水中に溶存する微量の第4級塩の電位差滴定を試みた。

滴定用 $Ni(mnt)_2^{2-}$ 錯体溶液は $Na_2mnt^{9)}$ 水溶液とモル比で (4~8) 倍量の塩化ニッケルを含む水溶液とを反応させることにより調製し⁴⁾、滴定試料濃度に応じて $(10^{-4} \sim 10^{-5})$ M 溶液として使用した。 $Ni(mnt)_2^{2-}$ の 10^{-4} M 溶液は調製後 3 日間はその力価が一定であった。使用した終点指示用のイオン電極は、Moody ら⁶⁾ の方法でフィルムとし、(1~2) 日間シリカゲルデンケター中で乾燥したジ-2-エチルヘキシルフタレート (DOP) 含有ポリ塩化ビニル膜電極⁵⁾ であり、本滴定においては DOP 含有率 (w/w) (70~80)% のものが適当であった。内部液は 0.1 M 臭化カリウム、0.1 M リン酸二水素カリウム水溶液、内部電極は飽和カロメル電極である。参照電極はダブルジャンクション型飽和カロメル電極、電位計はタケダ理研 TR-8651 型エレクトロメーター、自動ビュレットは東亜電波 HS-2A 型を使用し、滴定曲線の記録には日立 057 型 X-Y レコーダーを用いた。

本研究においてはヨウ化テトラ- n -ヘキシルアンモニウム (THA $^+$, I $^-$) (Eastman Co. Ltd.) を 1 昼夜 70°C で乾燥後、ひょう量して 10^{-5} M 水溶液を調製し、標準溶液とした。

滴定操作: $(10^{-6} \sim 10^{-5})$ M の第 4 級アンモニウム塩溶液 50 ml を採取し、イオン電極と参照電極を浸してマグネチックスターラーでかき混ぜながら、 $Ni(mnt)_2^{2-}$ 錯体溶液を自動ビュレットから (0.005~0.014) ml/min の速度で加え、滴定量-電位曲線を記録してその変曲点を当量点とした。

ここでは、pH 調節や支持塩の添加は行わなかった。 10^{-6} M レベルの THA $^+$, I $^-$ を滴定した例を Fig. 1 に

Fig. 1 Titration curves for Q^+ (10^{-6} M level) by auto-burette

Sample : Tetra- n -hexyl ammonium iodide solution
50 ml; Titrant : 7.25×10^{-5} M $Na_2Ni(mnt)_2$ solution;
Titration speed : 0.01 ml/min

示す。この外、ゼフィラミン、カプリコートについても 10^{-6} M レベルの滴定が可能であり、塩化セチルピリジニウムについては 10^{-5} M レベルの滴定が可能であった。標準試料の滴定における相対標準偏差は、 $(10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6})$ M において、ゼフィラミンで (3.2~2.5)% (繰返し数 10 回)、THA $^+$, I $^-$ で (2.9~2.3)% (繰返し数 13 回) であり、試料濃度の増大とともに繰返し精度はよくなった。

上記の第 4 級塩の混合液の場合は全量の終点だけが認められた。又、水溶液だけでなく、40% までのエチルアルコール-水混合溶液及びクロロホルムで飽和した水溶液においても滴定可能であった。

当量点における電位変化の大きさは、繰返し使用により徐々に減少する傾向を示した。しかし、 10^{-5} M レベルの試料に対しては多数回の使用に耐え、 10^{-6} M においても、少なくとも 20 回までは図に例示した程度の滴定曲線を得ることができた。電極の製造は極めて容易であるから、研究用の測定法としては十分に実用可能である。

文 献

- 1) 善木道雄 : 本誌, **25**, 552 (1976).
- 2) H. G. Hamilton, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **41**, 1310 (1969).
- 3) E. L. Muetterties, Ed. : *Inorg. Synth.*, Vol. 10, p. 11 (1967).
- 4) 井上貞信, 四ツ柳隆夫, 青村和夫 : 日化会誌, **1976**, 93.
- 5) T. Higuchi, C. R. Illian, J. L. Tossounian : *Anal. Chem.*, **42**, 1674 (1970).
- 6) G. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas :

Analyst, **95**, 910 (1970).

☆

Potentiometric titration of quaternary ammonium ion at the concentration level of 10^{-6} M with Ni(II)-dimercaptomaleonitrile complex.

Hitoshi ASAHINA, Nagatoshi HASEGAWA, Takao YOTSUYANAGI and Kazuo AOMURA (Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 13-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

On the equilibrium study of ion-pair extraction of anionic chelates with quaternary ammonium cations (Q^+), a new method is earnestly desired by which trace amount of Q^+ ion (10^{-6} M level) can be determined directly. Nickel(II)-dimercaptomaleonitrile complex $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ forms a stable ion-pair with Q^+ ion and is quantitatively extracted into chloroform ($K_{ex} = [2Q^+, Ni(mnt)_2^{2-}]_0 / [Ni(mnt)_2^{2-}][Q^+]^2 = 10^{23.85}$, where Q^+ is $(n-C_6H_{13})_4N^+$). Based on this fact, potentiometric titration of Q^+ ion with $Ni(mnt)_2^{2-}$ was carried out with poly(vinyl chloride) membrane elec-

trode, containing (70~80)%(w/w) of di-2-ethylhexylphthalate, as an indicator electrode for Q^+ ion. Cetylpyridinium chloride can be titrated at 10^{-5} M level, and tetra-*n*-hexylammonium chloride, tetradecyldimethylbenzylammonium chloride and tri-*n*-octylammonium chloride down to 10^{-6} M level.

In the case of mixture of several kinds of Q^+ ions, only a single end point was observed and corresponds to the total concentration of Q^+ ions. This method was also successfully applied to the aqueous solutions containing (0~40)% ethanol, and to those saturated with chloroform.

(Received Oct. 21, 1976)

Keywords

Dimercaptomaleonitrile

Potentiometric titration

Quaternary ammonium ion

Zephiramine

編 集 委 員

委員長 田 中 誠 之

委 員	赤 岩 英 夫	荒 谷 美 智	後 藤 真 康	樋 口 精 一 郎	平 尾 良 光
	広 川 吉 之 助	黒 田 六 郎	箴 島 豊	大 内 昭	小 沢 竹 二 郎
	柴 田 正 三	白 井 恒 雄	鈴 木 正 巳	田 島 真	竹 田 満 洲 雄
	田 中 善 正	高 橋 勝 緒	戸 田 昭 三	戸 谷 誠 之	辻 章 夫
	柘 植 盛 男	梅 沢 喜 夫	宇 野 豊 三	渡 辺 光 夫	山 口 直 治
	横 山 友	四 ッ 柳 隆 夫			

分 析 化 学 第 26 卷 第 4 号 (通卷 279)

1977 年 4 月 1 日印刷 1977 年 4 月 5 日発行 定価 1000円 送料 33円

編集発行人 高 橋 巖

印刷所 東京都板橋区熊野町13番11号 株式会社 双文社印刷所

発 行 所 東京都渋谷区本町1丁目3番5号 協和初台ビル内

社団法人 日 本 分 析 化 学 会 (郵便番号 151)

電話 東京 (03) 378-1991 (代) 振替口座 東京 1-180512