(Co, Cu, Ni, Zr) are removed by taking the supernatant of the sample which has been made alkaline (pH 12). Lanthanum-ALC photometry. — Dissolve 2 ml of acetylacetone in 25 ml of sample containing 3 to 50 μ g of fluoride, with stirring. Add 2 ml of sodium acetate-acetic acid buffer (pH 5.0), 5.0 ml of 5.0 % lanthanum-ALC (Dotite Alfosone) and 10 ml of acetone, and dilute to mark with water in 50 ml flask. Measure the absorbance at 620 nm against blank. Potentiometry. — Dissolve 1 ml of acetylacetone in 40 ml of sample containing more than 8 μ g of fluoride, with stirring. Add 2 ml of 1 M sodium citrate, adjust the pH to 7.0 to 7.5 with 2 M sodium hydroxide or 2 M hydrochloric acid and dilute to 50 ml with water.

Immerse electrodes in the solution and observe the meter reading while mixing.

(Received May 19, 1979)

Keywords

Acetylacetone
Demasking
Fluoride selective electrode
Fluorine
Lanthanum-ALC photometry
Water

メチルセルロース及び低濃度臭化セチルトリメチルアンモニウム の共存下, *o*-ヒドロキシヒドロキノンフタレインを用いるパラジ ウム(II)の吸光光度定量*

森 逸男[®], 藤田 芳一, 榎 健寿^{**}

(1979 年 2 月 28 日受理)

非イオン性界面活性剤 {メチルセルロース (MC)} 及び低濃度の陽イオン性界面活性剤 {臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB)} の共存下, *o*-ヒドロキシヒドロキノンフタレイン (Qn. Ph.) とパラジウム(II) との間に得られる錯体を用いて (1~16) μ g/10 ml パラジウム(II) を 625 nm で吸光光度定量した. 次いで本法をパラジウム黒, パラジウムアスベストのパラジウム(II) の定量に応用し, 従来法に比べて高感度で精度も高いことを認めた.

1 緒 言

従来パラジウムは各種触媒用金属, 貴金属装飾用などの合金用材として用いられ, その定量法にパラニトロソフェニルアミン, ピラゾリンジチオカルボン酸塩, クロムアズロール S あるいはピリジリアゾレゾルシノール (PAR) などを用いた吸光光度定量法^{1)~7)} が報告されている. 今回非イオン性界面活性剤のメチルセルロース (MC) と低濃度の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 共存下に *o*-ヒドロキシヒドロキノンフタレイン

ン (Qn. Ph.) をパラジウム(II)の発色剤に用いるとき, CTAB と Qn. Ph. あるいは MC と Qn. Ph. を用いた場合に比べて試薬とのコントラストが大きい錯体を生成することを認めた. 従って, MC と低濃度 CTAB 共存下に Qn. Ph. を用いるパラジウム(II)の高感度, 簡便, 迅速な吸光光度定量法について検討した.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

Qn. Ph. 溶液: 既報⁸⁾の 1.0×10^{-3} M Qn. Ph. メタノール溶液を使用した.

パラジウム(II) 溶液: 塩化パラジウム 450 mg を 1 N 塩酸 250 ml に溶解し, 次いでキレート滴定法によりパラジウム(II) 量を補正後, 適宜水で希釈のうえ用いた.

界面活性剤溶液: 陽イオン性界面活性剤に CTAB,

* キサンテン系誘導体の分析化学への利用(第10報). 前報は森 逸男, 藤田芳一, 榎 健寿: 分化, **28**, 434 (1979).

** 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合 2-10-65

塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC), 塩化セチルピリジニウム (CPC), 塩化テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム (ゼフィラミン, Zp.), 塩化ドデシルオクチルベンジルメチルアンモニウム (DOBMC) の 1.0×10^{-2} M 水溶液, 非イオン性界面活性剤に MC, カルボキシメチルセルロース (CMC), ポリビニルアルコール (PVA), ポリオキシソルピタンモノラウレート (LT-221), アラビアゴム末 (Acacia) の各 0.5% 水溶液を調製して用いた。

緩衝溶液: Walpole の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用いた。

なお使用試薬はいずれも試薬特級品, あるいは 1 級品を精製のうえ用いた。又水は再蒸留水を用いた。

2.2 装置

吸収スペクトル及び吸光度の測定には島津 UV 200 型, QV 50 型分光光度計で 10 mm の石英製セルを用いた。又, pH の測定には日立-堀場 M5 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

3 定量操作

(1~6) μ g のパラジウム (II) を含む検液に 0.5% MC 液 1.0 ml, 10×10^{-3} M CTAB 液 1.5 ml, Walpole の酢酸塩緩衝液 (pH 5.0) 2.0 ml, 1.0×10^{-3} M Qn. Ph. 液 0.5 ml を加え, 水を加えて全量を 10.0 ml とし, 60°C で 30 分間加温し反応させる。次いで 10 分間水冷後, 水を対照に 625 nm における錯体の吸光度を測定し, パラジウム (II) 検量線 {(1~16) μ g/10 ml} よりパラジウム (II) 濃度を求める。

4 定量操作の検討

4.1 吸収スペクトル

pH 5 付近の Qn. Ph. とパラジウム (II) との間の発色反応を陽イオン性界面活性剤の CTAB が過剰共存する場合, 非イオン性界面活性剤の MC のみが共存する場合, MC と低濃度の CTAB が共存する場合のそれぞれについて 60°C で 30 分間加温し反応させたうえ, 吸収スペクトルを測定し検討した。Fig. 1 に見られるように, 高濃度 CTAB 共存下の Qn. Ph.-パラジウム (II) 錯体は 580 nm に, 又 MC と低濃度 CTAB 併用下のパラジウム (II) 錯体は MC のみ共存下の錯体と同じく 625 nm に極大吸収を示すが, その吸収は約 4 倍以上に増大する。なお, 高濃度 CTAB 併用下の試薬空試験液の吸収は比較的大きいのに対し, 低濃度 CTAB と MC を用いた場合の試薬空試験液の吸収は小さい。従って, Qn. Ph. を用いるパラジウム (II) 定量法の検討に非イオン性界面活性剤と低濃度の陽イオン性界面活性剤の併用がより有効と考えられる。

Fig. 1 Absorption spectra of Qn. Ph. and Qn. Ph.-Pd(II) solution at pH 5.0 in the absence, and presence of MC, CTAB

Pd(II) : 1.0×10^{-5} M; Qn. Ph. : 4.0×10^{-5} M; — Qn. Ph.-MC; --- Qn. Ph.-Pd(II)-MC (MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml); $\triangle$ — Qn. Ph.-CTAB; $\blacktriangle$ — Qn. Ph.-Pd(II)-CTAB (CTAB : 2.0×10^{-3} M); $\circ$ — Qn. Ph.-CTAB-MC; $\bullet$ — Qn. Ph.-CTAB-MC-Pd(II) (CTAB : 1.5×10^{-4} M; MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml); Reference : Water

Fig. 2 Effect of pH

Pd(II) : 5.0×10^{-6} M; Qn. Ph. : 5.0×10^{-5} M (CTAB : 1.5×10^{-4} M; MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml); Reference : Water

4.2 pH の影響

MC と低濃度 CTAB 共存下の錯体は Fig. 2 のように, Walpole の酢酸塩緩衝液 2.0 ml 以上を用いる pH 4.7~5.5 において一定の吸光度を示した。

4.3 界面活性剤の影響

0.5% MC 液 1.0 ml 共存下に陽イオン性界面活性剤の種類 (CTAC, CTAB, CPC, Zp., DOBMC) 及び添加量を検討した. その結果, 5.0×10^{-6} M あるいは 1.0×10^{-5} M パラジウム(II) のいずれに対しても, 1.0×10^{-3} M CTAB 液 (1.3~1.8) ml を用いるとき最大で一定の吸光度を示した. 同じく 1.5×10^{-4} M CTAB 共存下のパラジウム(II)-Qn. Ph. 錯体に対する非イオン性界面活性剤の種類 (MC, CMC, PVA, LT-221, Acacia) 及び添加量を検討した. その結果, 非イオン性界面活性剤の 0.5% MC 液 (0.5~1.5) ml と低濃度 CTAB を併用するとき再現性ある一定の吸光度を示した. 従って, 以下 0.5% MC 液 1.0 ml と 1.0×10^{-3} M CTAB 液 1.5 ml を分散剤に用いた. なお, 陽イオン性界面活性剤の最適濃度はパラジウム(II) 量に関係なく, 従来の色素法より算出したミセル形成臨界濃度 (cmc)⁹⁾ (CTAB: 1.5×10^{-4} , Zp.: 3.5×10^{-4}) の陽イオン性界面活性剤に対して過剰の非イオン性界面活性剤を用いるとき, 再現性ある一定の吸光度を示す.

Fig. 3 Effect of concentration of CTAB solution

Qn. Ph.: 5.0×10^{-5} M; pH: 5.0 (MC: 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml); Reference: Water; —○— Pd(II), 5.0×10^{-6} M; —×— Pd(II), 1.0×10^{-5} M

4.4 Qn. Ph. 量の影響

5.0×10^{-6} M あるいは 1.0×10^{-5} M パラジウム(II) に 1.0×10^{-3} M Qn. Ph. 液 (0.3~0.6) ml を添加するとき, 一定で安定な錯体を生成するので以下 1.0×10^{-3} M Qn. Ph. 液 0.5 ml を用いた.

4.5 加温温度及び時間の影響

MC と低濃度 CTAB 併用下のパラジウム(II) 錯体

Fig. 4 Effect of concentration of Qn. Ph. solution

—×— Pd(II), 5.0×10^{-6} M; —●— Pd(II), 2.5×10^{-6} M; pH: 5.0; Reference: Water (CTAB: 1.5×10^{-4} M; MC₀: 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml)

は, 呈色の安定化に室温 {(15~25) °C} で 24 時間以上を要するので定量時間の短縮を目的に加温反応した. その結果, 60°C で 30 分間加温反応後, 10 分間水冷の操作を用いるとき吸光度一定で安定な錯体を生成する.

Fig. 5 Effect of standing time on absorption spectra of Qn. Ph.-Pd(II) solution at 25°C and after 30 min at 60°C

Pd(II): 1.0×10^{-5} M; Qn. Ph.: 5.0×10^{-5} M; — 0 min at 25°C; —×— 10 min at 25°C; ---- 120 min at 25°C; —●— 30 min at 60°C (CTAB: 1.5×10^{-4} M; MC: 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml); Reference: Water

4.6 検量線の作成

(1~16) μ g/10 ml パラジウム(II) 濃度範囲において良好な直線性の検量線を得た. なお, 吸光度 0.001 を示す Sandell 表示の感度 0.001μ g/cm² パラジウム

(II) で再現性にも優れ、検量線より得たパラジウム(II) に対する見掛けのモル吸光係数は 1.27×10^5 である。

4.7 共存イオンの影響

共存イオンの影響を検討したところ鉄(III) の共存は正の誤差を、又弱酸性ないし中性域で Qn. Ph. と発色反応する銅(II)、アルミニウム(III)、モリブデン(VI)、スズ(IV)、クロム(III) などの共存は負の誤差を与えた。又ヨウ化物、シアン化物、チオ硫酸イオンなどの還元性陰イオンの共存は負の誤差を与えるが、その他陰イオンの共存は妨害しない。なお銅(II)、アルミニウム(III) などの共存はクエン酸の添加で、鉄(III)、モリブデン(VI) などの共存は 6 N 塩酸酸性下のメチルイソブチルケトン抽出により、その影響を除去できた。又コバルト(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II)、白金(IV)、イリジウム(III)、銀(I) などのパラジウム(II) に共存しやすい金属イオンの共存は影響しない。

Table 1 Effect of foreign ions in the determination of Pd(II)

Foreign ions	Added as	Added ($\mu\text{g}/10\text{ ml}$)	Absorbance at 625 nm
—	—	—	0.520
Cu(II)	nitrate	1.64	0.440
Al(III)	nitrate	0.27	0.456
Fe(III)	sulfate	1.40	0.613
Th(IV)	nitrate	2.32	0.430
Mo(VI)	ammonium salt	0.96	0.443
V(V)	ammonium salt	1.27	0.425
Bi(III)	nitrate	10.45	0.475
I ⁻	potassium	3.17	0.399
CN ⁻	potassium	0.26	0.467
S ₂ O ₃ ²⁻	sodium	0.28	0.383
SCN ⁻	ammonium	1.45	0.486
SO ₃ ²⁻	sodium	2.00	0.483

Pd(II) taken : $4.90\mu\text{g}/10\text{ ml}$; Qn. Ph. : $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ (MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml; CTAB : $1.5 \times 10^{-4}\text{ M}$); Reference : Water

4.8 錯体の組成

非イオン性界面活性剤の MC, cmc 濃度の陽イオン性界面活性剤 (CTAB) 併用下の Qn. Ph.-パラジウム(II) 錯体の組成を連続変化法、モル比法により求めた。その結果 MC のみ共存下のパラジウム(II) 錯体と同じく Qn. Ph. : パラジウム(II) = 3 : 2 モル比の結果を得た。なお、パラジウム(II) 錯体におけるパラジウム(II) : CTAB の結合モル比は 1 : 1 モル比であり、従って本定量法で得た錯体は Qn. Ph. : パラジウム(II) : CTAB = 3 : 2 : 2 モル比と推定される。又、大過剰 CTAB 併用下のパラジウム(II) 錯体は Qn. Ph. : パラジウム(II) = 2 : 1 モル比及び Qn. Ph. : CTAB = 1 : 1

Fig. 6 Continuous variation method

[Qn. Ph. + Pd(II)] = $2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$; pH : 5.0; —○— Qn. Ph.-MC-Pd (MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml) at 625 nm; —●— Qn. Ph.-CTAB-Pd (CTAB : $2.0 \times 10^{-3}\text{ M}$) at 580 nm; —×— Qn. Ph.-CTMB-MC-Pd (CTAB : $1.5 \times 10^{-4}\text{ M}$; MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml) at 625 nm; Reference : Reagent blank

Fig. 7 Molar ratio method

—×— $[\text{Pd(II)}]/[\text{Qn. Ph.}]$, Qn. Ph. : $1.5 \times 10^{-4}\text{ M}$, Pd(II) : $1.0 \times 10^{-4}\text{ M} \times x\text{ ml}/10\text{ ml}$ (CTAB : $1.5 \times 10^{-4}\text{ M}$; MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml) at 625 nm, reference : water; —○— $[\text{CTAB}]/[\text{Qn. Ph.}]$, Qn. Ph. : $4.0 \times 10^{-5}\text{ M}$, CTAB : $1.0 \times 10^{-3}\text{ M} \times x\text{ ml}/10\text{ ml}$ (MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml) at 520 nm, reference : water; —●— $[\text{CTAB}]/[\text{Pd(II)}]$, Pd(II) : $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$, Qn. Ph. : $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$, CTAB : $1.0 \times 10^{-3}\text{ M} \times x\text{ ml}/10\text{ ml}$ (MC : 1.0 ml of 0.5% MC solution/10 ml) at 625 nm, reference : Pd(II)-Qn. Ph.-MC solution

モル比より推定して Qn. Ph. : パラジウム(II) : CTAB = 2 : 1 : 2 モル比で、MC と低濃度 CTAB 共存下の Qn. Ph. : パラジウム(II) : CTAB = 3 : 2 : 2 モル比の錯体とは別の組成比を示す。従って、MC と低濃度

CTAB 併用下の Qn. Ph. とパラジウム(II) の発色反応において, まず Qn. Ph. : CTAB=3 : 3 モル比の呈色体を生成し, 次いで 2 モルのパラジウム(II) が付加して Qn. Ph. : パラジウム(II) : CTAB=2 : 1 : 2 モル比の錯体を生成し, 更に Qn. Ph. : パラジウム(II) : CTAB=3 : 2 : 2 モル比の錯体に移行するものと考えられる。

4.9 応用例

本法をパラジウム黒, パラジウムアスベスト中パラジウム(II) の定量に利用した。すなわち, 試料 100 mg を王水 10 ml と加熱蒸発乾固と塩酸溶解を繰り返した溶液について, 3 の定量操作を用いてパラジウム(II) 量を求めた。

Table 2 Analytical results of Pd(II) in palladium carbon and palladium asbestos

Sample	Pd(II) (%)		Pd(II) recovery of proposed methods	
	Calcd.	Found	Pd(II) added (μg)	%
5% palladium carbon	5.00	4.78	2.5~9.8	94.4~97.2
10% palladium asbestos	10.00	9.83	2.5~9.8	97.3~99.5
20% palladium asbestos	20.00	19.92	2.5~9.8	98.8~100.2

5 結果及び考察

MC と低濃度 CTAB 併用下に Qn. Ph. を用いる本パラジウム(II) 定量法は Sandell 表示の定量感度 0.001 μg/cm² パラジウム(II) で, 従来のパラニトロソフェニルアミン法¹⁾, ピリジルアゾナフトール法¹⁰⁾などの(2~10) 倍の鋭敏度で, 10 回の繰り返し変動係数 0.24% と再現性に優れている。なお妨害イオンは比較的多いが, 銀(I), 白金(IV), ニッケル(II), イリジウム(III) などの合金用金属イオンの共存は妨害しないので, 各種合金, 貴金属中のパラジウム(II) 定量法として利用できる。又, 触媒などに共存しやすい鉄(II), モリブデン(VI) の抽出操作により, 本法の各種触媒中パラジウム(II) 定量への応用が可能である。なお, CTAB 過剰共存下では Qn. Ph. : パラジウム(II) : CTAB=2 : 1 : 2 モル比の, 又 MC と低濃度 CTAB 共存下では Qn. Ph. : パラジウム(II) : CTAB=3 : 2 : 2 モル比の錯体を生成する。同じような異種会合体の生成は Qn. Ph. と銅(II) との間にも認めることができた。

(1979 年 8 月, 日本薬学会第 99 年会において一部発表)

文 献

- 1) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 711 (1959), (Interscience Pub., Inc., New York).
- 2) A. J. Busev, V. M. Byr'ko, A. G. Kvestadze, V. N. Simonova : *Zh. Anal. Khim.*, **27**, 1802 (1972).
- 3) F. E. Beamish : "The Analytical Chemistry of the Noble Metals", p. 426 (1966), (Pergams Press Int., Oxford).
- 4) A. H. Gilbert, J. H. Harvey : *Anal. Chem.*, **31**, 1985 (1974).
- 5) 上田俊三, 鈴木一成, 山本善一, 上田一正 : 日化, **1974**, 1957.
- 6) 堀内芳蔵, 西田 宏 : 分化, **16**, 1018 (1967).
- 7) 星野 仁, 山下隆二, 四ッ柳隆夫, 青村和夫 : 日化, **1974**, 495.
- 8) 森 逸男, 藤田芳一, 榎 健寿 : 分化, **27**, 259 (1978).
- 9) J. W. Ledbetter, Jr. J. R. Bowen : *Anal. Chem.*, **41**, 1345 (1969).
- 10) 道野鶴松, 中川元吉, 林 誠 : 日化, **81**, 1703 (1960).

☆

Spectrophotometric determination of palladium (II) with *o*-hydroxyhydroquinonephthalein in the presence of methylcellulose and low concentration of cetyltrimethylammonium bromide. ITSUO MORI, Yoshikazu FUJITA and Takehisa ENOKI (Osaka College of Pharmacy, 2-10-65, Kawai, Matsubara-shi, Osaka)

A highly sensitive method for the spectrophotometric determination of palladium(II) with *o*-hydroxyhydroquinonephthalein (Qn.Ph.) and low concentration of quaternary ammonium salts in the presence of methylcellulose (MC) have been developed. Qn. Ph. forms a pure cobalt blue complex with palladium(II) in a weakly acidic medium in the presence of low concentration of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a cationic surfactant and an excess of MC as a nonionic surfactant. The color of the palladium(II)-Qn.Ph. complex was very stable and was used for the spectrophotometric determination of palladium(II) in aqueous solutions of pH 5.0. The absorbance of the complex remained constant when the pH was adjusted from 4.7 to 5.5 with Walpole buffer solution. The maximum absorption wavelength of palladium(II)-Qn.Ph. complex in the presence of MC and low concentration of CTAB was 625 nm, and in the presence of excess CTAB was 580 nm against water. A calibration curve was linear up to 6 μg/10 ml palladium(II) at 625 nm against water. The recommended procedure for the determination of palladium(II) is as follows. A sample containing (1.0~6.0) μg of palladium(II) is taken in a 10.0 ml measuring flask, then 1.0 ml of 0.5% MC solution, 1.5 ml of 1.0×10^{-3} M CTAB solution, 2.0 ml of Walpole acetate buffer solution and 0.5 ml of 1.0×10^{-3} M Qn. Ph. methanol solution are added. The whole volume is brought to the mark with distilled water, and

the solution is kept at 60°C for 30 min, then the absorbance of Qn.Ph.-palladium(II) solution is measured at 625 nm against water. The effect of foreign ions on the absorbance of the complex were examined. Iron(II), copper(II), aluminum(III), chromium(III) etc. interfered, and then copper(II), aluminum(III) could be masked by the addition of citric acid solution. The mole ratio of palladium(II) : Qn.Ph. : CTAB in the complex was estimated to be 2 : 3 : 2 by the continuous variation method and the mole ratio method. The apparent molar extinction coefficient at 625 nm is 1.27×10^4 . The recovery of this method is 94.4%~100.2%. This method is applicable

to the analyses of palladium(II) in the catalyzers of palladium black and palladium asbestos.

(Received Feb. 28, 1979)

Keywords

Cetyltrimethylammonium bromide

o-Hydroxyhydroquinonephthalein

Methylcellulose

Palladium(II)

Spectrophotometry

ジチゾン-1,10-フェナントロリンによるニッケル(II) の抽出分離及び吸光光度定量

赤岩 英夫[®], 川本 博, 小西 真*

(1979 年 3 月 12 日受理)

ニッケル-ジチゾン-1,10-フェナントロリン錯体 $\{Ni(HDz)_2(phen)\}$ としてクロロホルム中に溶存するニッケル(II)が pH 1.5 付近で容易に逆抽出される現象を見出し、コバルト(II)などジチゾンと反応する諸金属元素からニッケル(II)のみを分離する方法を確立した。この分離法の開発により、ジチゾン-1,10-フェナントロリンによるニッケル(II)の吸光光度定量が実用分析法として適用できることを示した。Ni(HDz)₂(phen)は波長 514 nm に極大吸収を持つスペクトルを示し、モル吸光係数は $49500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。

1 緒 言

ジチゾン (3-メルカプト-1,5-ジフェニルホルマザン $=H_2Dz$) がニッケル(II)と反応して生成する錯体には弱酸性水溶液から抽出されるかっ色の Ni(HDz)₂、及びアルカリ性水溶液から抽出される NiDz の 2 種類が知られている¹⁾。これらのうち前者の錯体が抽出される条件でビリジンを加えるとニッケル(II)-ジチゾナト錯体は赤色を呈するばかりでなく、ニッケル(II)の抽出速度が増大する現象が起こることは既に報告した²⁾。更にビリジンによるこれらの効果はジチゾンを用いたニッケル(II)の吸光光度定量に利用できるとともに、その分析感度はジメチルグリオキシム法より高いことが分かった³⁾。後に 1,10-フェナントロリン (phen) を用いる方法が開発されたが、この場合の抽出錯体は Ni(HDz)₂(phen) で

あるとされている⁴⁾。しかし抽出条件として pH 6 を採用しているために、周知のようにジチゾンと反応する金属イオンは非常に多く、ジチゾン-1,10-フェナントロリン法の実用化の障害となっている。そこで著者らはジチゾンを用いてニッケル(II)を選択的に分離するべく検討を行い、好結果を得た。

ニッケル(II)-ジチゾナト錯体の抽出 pH 領域でジチゾンと反応する諸金属イオンのうち、ニッケル(II)との分離が最も困難なイオンはコバルト(II)である。これはジチゾンによる両金属元素の平衡時での半抽出 pH あるいは抽出速度が酷似していることに起因し、例えば抽出速度の差を利用した分離法も失敗に帰している⁵⁾。一方、有機相に抽出されたコバルト(II)キレートは反応不活性なコバルト(III)錯体に変化するので、ニッケル(II)の逆抽出挙動がコバルト(III)のそれと異なる場合がある。この現象を分離に利用した例として、キレー

* 群馬大学工学部：群馬県桐生市天神町 1-5-1