新しいマスキング剤マレオニトリルジチオレートイオンを用いるアルミニウム(III)の8-キノリノール抽出吸光度定量法

池田文彦 松永英之[®], 四ツ柳隆夫*

(1982 年 1 月 26 日受理)

1 緒 言

硫黄配位子は“軟らかい”金属イオンと選択的に反応する特性を有するが、一般に水に難溶性の錯体を形成するものが多い。このため、“軟らかい”金属イオン成分を水相に残し、“硬い”目的成分を選択的に抽出分離する必要のある操作には適さなかった。著者らは、マレオニトリルジチオレートイオン(MNT, L^{2-})が遷移金属イオンと反応して極めて安定な水溶性陰イオン錯体($[ML_2]^{2-}$, $[ML_3]^{3-}$)を形成することを明らかにした(例えば, $[NiL_2]^{2-}$ の生成定数 $\beta_2=10^{21.84}$, $25^\circ C$, $I=0.3$)¹⁾²⁾。これらの錯体は、適当な対陽イオンが存在しない限り、クロロホルム相へは抽出されない³⁾。MNTのこれらの性質を利用して、8-キノリノール(Hox)によるアルミニウム(III)の抽出吸光度定量に対する妨害遷移金属イオンのマスキングへの応用を試みた。

上記のアルミニウム(III)の定量法では、ニッケル(II)、銅(II)、コバルト(II)、及び鉄(II)が共存すれば、ともに8-キノリノール錯体として抽出され、定量を妨害する⁴⁾。これらの金属イオンのマスキング試薬として鉄(II)に対する1,10-フェナントロリンの例⁵⁾がよく知られているが、多くの遷移金属イオン類を同時にマスキングすることの可能性については明らかにされていない。MNTは、アルミニウム(III)とは錯体を形成せず、“軟らかい”酸に属する妨害金属イオンと選択的に反応する。従って、妨害金属イオンをMNT錯体として水相に残し、中性の $Al(ox)$ 錯体だけをクロロホルムに抽出することができる。マスキングの方法と効果について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

マレオニトリルジチオレート・2ナトリウム塩(Na_2L): Stiefel ら⁶⁾の方法に準拠して合成した。ただし、途中二量化のための加熱還流時間は3時間とした。元素分析及び光度滴定法による純度は98%であった。

8-キノリノール(Hox) 1 wt % 水溶液: 関東化学製特級試薬をメタノールで再結晶した。その2gを氷酢酸 $5 cm^3$ に加温して溶かし、蒸留水を加えて $200 cm^3$ とした。

金属イオン標準溶液: それぞれ硫酸塩あるいは塩化物を蒸留水に溶かして $10^{-2} mol dm^{-3}$ 溶液とし、EDTA滴定法により標定した。使用の都度希釈して用いた。

クロロホルム: 関東化学製一級試薬を $1 mol dm^{-3}$ 硫酸、 $1 mol dm^{-3}$ 水酸化ナトリウム、蒸留水の順で洗浄し、蒸留精製した。使用時に水を飽和して用いた。

その他の試薬はすべて市販特級試薬をそのまま用いた。

2.2 定量法

アルミニウム(III) ($2\sim 40 \mu g$)を含む試料 $5 cm^3$ のpHを硫酸で2付近に調節し、L-アスコルビン酸20 mg、試薬(Na_2L)60 mg、1 wt % 8-キノリノール水溶液 $1 cm^3$ を加えた後、 $1 mol dm^{-3}$ 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 $1 cm^3$ を加えて、pHを4.7に調節する。蒸留水を加えて、水相の体積を $10 cm^3$ にした後、クロロホルム $10 cm^3$ を加えて1分間振り混ぜ、10分間遠心分離(1500 rpm)する。クロロホルム相の吸光度を試薬空試験液を対照として、390 nmで測定する。別に標準溶液に対して同様の操作を行って作成した検量線を用いて、アルミニウム(III)濃度を決定する。

3 結果と考察

3.1 試薬濃度の影響

あらかじめ、MNTが8-キノリノールによるアルミニウム(III)の定量を妨害しないことを確かめた。 $10^{-5} mol dm^{-3}$ のアルミニウム(III)試料($10 cm^3$)を1 wt % 8-キノリノール溶液 $1 cm^3$ を用いて抽出する際に、少なくとも $0.1 mol dm^{-3}$ のMNTが存在しても、アルミニウム(III)は定量的に8-キノリノール錯体として抽出されることが分かった。本法では、操作の簡略化と試薬の安定性を考慮してMNT(ナトリウム塩)粉末約60 mgを加えることとした。この場合、MNT濃度は $3.5 \times 10^{-2} mol dm^{-3}$ である。

3.2 振り混ぜ時間の影響

マスキング効果に対する振り混ぜ時間の影響を調べた

* 東北大学工学部応用化学科: 宮城県仙台市荒巻字青葉

ところ、ニッケル(II)、コバルト(II)、及び銅(II)は10分間以上振り混ぜても8-キノリノール錯体として抽出されなかった。特に、銅(II)については、その有機相の濃度を原子吸光法で測定し、8-キノリノール錯体以外の形で抽出されていないことが確かめられた。しかし、鉄(II)は時間がたつにつれて徐々に8-キノリノールと錯体を形成してクロロホルムに抽出されることが分かった (Fig. 1)。これは鉄(II)がMNTと反応して生成した鉄(III)錯体 $[\text{FeL}_2]^-$ より $\text{Fe}(\text{ox})_3$ 錯体のほうが安定であることによるものと考えられる。しかし、この配位子交換反応がそれほど速くないことを利用して鉄(II)をマスキングできることを知った。すなわち、Fig. 1 から、振り混ぜ時間を1分間とすれば、 $\text{Fe}(\text{ox})_3$ 錯体は抽出されず、 $\text{Al}(\text{ox})_3$ 錯体は定量的に抽出されることが分かる。従って、本法では振り混ぜ時間を1分間とした。

Fig. 1 Effect of shaking time on masking of Fe(II)

$[\text{Fe}(\text{II})]_i = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Al}(\text{III})]_i = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

3.3 L-アスコルビン酸の効果

コバルト(II)が妨害イオンとして存在するとき、MNTを添加すると、コバルト(II)-ox錯体の抽出は防ぐことができたが、コバルト(II)の濃度の増加とともに $\text{Al}(\text{ox})_3$ 錯体の抽出が妨害される現象が起きた {Table 1(A)}。一般にMNT錯体は容易に酸化還元を受ける特性を持つことから⁷⁾、この現象は、生成したコバルト(III)-L錯体 $[\text{CoL}_3]^{3-}$ が $\text{Al}(\text{ox})_3$ 錯体あるいは8-キノリノールを酸化することによるものと推定した。そこで、コバルト(III)-L錯体を還元し、安定化する方法を検討したところ、 $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のコ

バルト(II)に対して、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上のL-アスコルビン酸を加えることによって $\text{Al}(\text{ox})_3$ 錯体は定量的に抽出されることを知った {Table 1(B)}。本法では、あらかじめ試料にL-アスコルビン酸20mgを加えることにした。

Table 1 Effect of Co(II) and L-ascorbic acid on extraction efficiency of Al(III)

(A) Effect of Co(II)								
$[\text{Co}(\text{II})]_{\text{added}}^\dagger$ ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)	0	2.0	4.0	8.0	20.0	30.0	40.0	
Extraction percent of Al(III)	100.0	93.2	90.4	87.1	85.2	84.1	83.2	

(B) Effect of L-ascorbic acid								
Amount of L-ascorbic acid (mg) ^{††}	0	1.6	4.3	8.5	14.3	22.4	32.7	
Extraction percent of Al(III)	83.2	92.2	97.2	97.5	101.0	99.6	100.7	

[†] $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{added}} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, Na_2L : 37 mg

^{††} $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{added}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Co}(\text{II})]_{\text{added}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, Na_2L : 37 mg

3.4 アルミニウム(III)の選択的抽出

以上の検討に基づいて2.2の操作法を決定し、種々の遷移金属イオンを共存させてマスキング効果を調べた (Table 2)。本法によれば、重量比でアルミニウム(III)の1900倍のコバルト(II)、220倍の鉄(II)、210倍のニッケル(II)、130倍の銅(II)の共存下で、アルミニウム(III)を定量的に抽出分離できることが明らかとなった。

Table 2 Effect of masking by MNT

Diverse ions ($10^3 \mu\text{g}$)	Metal ion (μg)	$\text{Al}(\text{III})$ (μg)	$\text{Al}(\text{III})$ (μg)	
			added	found [†]
Ni(II)	2.3	210	10.8	10.3 ± 0.4
Fe(II)	1.4	130	10.8	10.9 ± 0.2
Co(II)	2.4	220	10.8	10.7 ± 0.3
Cu(II)	3.2	240	13.5	13.4 ± 0.3
Cu(II)	5.1	1900	2.7	2.5 ± 0.2

[†] Mean value of six determinations

このように、水溶性キレート形成するMNTは、“軟らかい”重金属イオンマトリックス中の微量の“硬い”金属イオンを定量する際の優れたマスキング剤として広範な用途をもつものと期待される。

本研究を行うに当たり、文部省科学研究費補助金 {特定研究 (2) トレースキャラクターゼーション} の援助を受けた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 井上貞信, 四ツ柳隆夫, 佐々木満雄, 青村和夫:

- 日化, 1976, 93.
- 2) 井上貞信, 四ッ柳隆夫, 佐々木満雄, 青村和夫: 分化, **25**, 534 (1976).
 - 3) 四ッ柳隆夫, 星野 仁: 化学の領域, **33**, 52 (1979).
 - 4) 本島健次: 分化, **16**, 616 (1967).
 - 5) K. Goto: *Chem. Ind.* (London), **1957**, 329.
 - 6) E. I. Stiefel, L. E. Bennett, Z. Dori, T. H. Crawford, C. Sino, H. B. Gray: *Inorg. Chem.*, **9**, 281 (1970).
 - 7) A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm, A. H. Maki: *Inorg. Chem.*, **2**, 1227 (1963).

☆

A new masking reagent, maleonitrildithiolate ion, for the spectrophotometric determination of aluminum (III) by 8-quinolinol extraction method. Fumihiko IKEDA, Hideyuki MATSUNAGA, and Takao YOTSUYANAGI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai-shi, Miyagi)

A new masking reagent, maleonitrildithiolate (MNT) ion, was proposed for the spectrophotometric determination of Al(III) by 8-quinolinol extraction method. Meleonitrildithiolate ion reacts with various heavy metal ions to form water-soluble and stable anionic complexes, but hardly reacts with Al(III). As these MNT complexes were not extracted into chloroform, only Al(III) was able to be extracted into chloroform as a neutral 8-quinolinolato complex. Diverse heavy metal ions, such as 1900 fold amount ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) of Cu(II) for $0.54 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ of Al(III), 220 fold of Co(II), 210 fold of Ni(II) and 130 fold of Fe(II) for $2.16 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ of Al(III) were quantitatively masked in the extraction of Al(III), by shaking for one minute using 60 mg of MNT(sodium salt) and 20 mg of L-ascorbic acid.

(Received Jan. 26, 1982)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of aluminum(III) by 8-quinolinol extraction method; maleonitrildithiolate ion as a new masking reagent for copper(II), cobalt(II), nickel(II), and iron(II).

キレート配位子固定シリカゲル捕集- 原子吸光分析法による無機及び有機水 銀の分別定量

八尾俊男[®], 秋野 勝, 武者宗一郎*

(1981 年 9 月 16 日受理)

1 緒 言

多量のマトリックスを含む水中の微量の金属を選択的に捕集するために、キレート配位子を共有結合的に表面固定した種々の無機担体の合成や、それらの金属イオンに対する捕集挙動について、現在多くの研究がなされてきている^{1)~10)}。

著者らは微量金属の選択的な捕集剤として、キレート配位子固定シリカゲル (SIL) の合成やそれらの分離濃縮機能を利用した簡易迅速な高感度定量法について検討してきた。既に、合成した SIL を用いて、水中の pg/ml オーダーの総水銀の定量¹¹⁾及びフロースルー電気分析法による微量の銅(II)の定量¹²⁾について報告した。

本報では、ジチオカルバメート及びイミノアセテート基を固定した SIL が、無機水銀及び有機水銀に対して選択的な濃縮挙動を示すことから、上記の SIL のそれぞれに分離捕集された無機水銀及び有機水銀を、ゼーマン水銀分析計により定量する簡便な高感度定量法について報告する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

水銀の定量には日立ゼーマン水銀分析計 501 型を用いた。溶液の送液にはアトー製ベリスタポンプ SJ-1215 型を使用した。

水銀(II)標準溶液 ($1000 \mu\text{g Hg}/\text{ml}$): 塩化水銀(II) 1.354 g を濃硝酸 20 ml 及び蒸留水に溶解し全量を 1 l とした。

有機水銀標準溶液 ($100 \mu\text{g Hg}/\text{ml}$): 塩化メチル水銀(II), 塩化エチル水銀(II), ジエチル水銀(II)のそれぞれに対し、水銀に換算した所定量を精ひょうして、それぞれをエチルアルコール 10 ml に溶解した。更に濃硝酸 5 ml と蒸留水を加えて全量を 250 ml とした。

2.2 SIL の合成

ジチオカルバメート固定シリカゲル (SIDT)¹¹⁾ とイ

* 大阪府立大学工学部応用化学教室: 大阪府堺市百舌鳥梅町 4 丁 804