

Keyword phrases

continuous flow analysis of phosphorus by fluorophotometry; fluorescence quenching of Rhodamine 6 G with molybdophosphate; sea water.

2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸を用いるイオン対クロマトグラフィーによるコバルトの定量

沢谷 郁夫, 大島 光子,
本水 昌二[®], 桐柴 恭二*

(1983年9月12日受理)

1 緒 言

金属イオンを、まず負電荷を持つ金属キレート化合物(キレート陰イオン)に変え、これをかさ高い陽イオンによって溶媒抽出して吸光光度定量する方法が既に多数報告されている^{1)~3)}。中でも金属に配位しないスルホン基を持つキレート陰イオンの抽出は比較的 pH の影響を受けにくく、又抽出性もよいことから広範に利用されており、平衡論的取り扱いもなされ、抽出性の予測もかなり可能となっている。著者らの 2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸(ニトロソ-NW 酸, H₂R)を用いるコバルト^{4)~6)}、ニッケル⁷⁾、銅⁸⁾、鉄⁹⁾イオンの抽出平衡論の結果によれば、キレート陰イオンとキレート試薬の抽出性は、キレート陰イオン>HR⁻>R²⁻の順に悪くなる。この抽出性の差を利用すればキレート陰イオンのみを選択的に抽出することも可能であり、アルミニウム¹⁰⁾、鉄¹¹⁾、ホウ素¹²⁾¹³⁾などの抽出吸光光度法が開発された。一方高速液体クロマトグラフィーの進歩により、イオン対の分配に基づく各種イオンの分離法が考案され¹⁴⁾、オクタデシル化シリカゲル(ODS)を用いる簡便な逆相イオン対クロマトグラフィー(IP-HPLC)も開発された¹⁵⁾¹⁶⁾。四ツ柳らは IP-HPLC により初めてキレート陰イオンの分離、定量を行った¹⁷⁾。著者らもスルホン基を持つキレート陰イオンの IP-HPLC による高感度、迅速な定量を目的とし、既にクロモトローブ酸を用いるホウ素の定量法を報告した¹⁸⁾。これはバッチ式にお

ける抽出分離と吸光度測定を高速液体クロマトグラフに行わせることにより、迅速化、簡便化及び高感度化を達成したものである。本報も同様な観点に立ち、ニトロソ-NW 酸を用いるコバルトの定量法を検討した。

2 実 験

2.1 装 置

フローセル(8 μ l)を接続した東洋曹達製 UV-8 Model II 波長可変検出器、東洋曹達製 HLC-803D 型ポンプ、Rheodyne 社製 Model 7125 (100 μ l ループ)注入バルブ、柳本製作所製 Yanaco System-1100 インテグレートー及び記録計から成る高速液体クロマトグラフシステムを使用した。測定波長は 368 nm でピーク高さ及びピーク面積を記録した。

2.2 カラム及び移動相

カラムは Brownlee Labs. 製, ODS カラム (RP-18 SPHERI-5, 4.6 mm i. d. \times 100 mm) を使用し、恒温槽中で 40 $^{\circ}$ C に保った。移動相には臭化テトラブチルアンモニウム (1.4×10^{-2} M) とリン酸緩衝液 (pH 8, 5×10^{-3} M) を含む 52% メタノールと 48% 蒸留水の混合溶液を調製し、0.45 μ m メンブランフィルターで濾過、脱気した後使用した。

2.3 試 薬

2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム: 既報⁹⁾に従い合成したものを希塩酸中で 2 回再結晶した後使用した。

クエン酸緩衝液 (2 M): 既報¹⁹⁾に従いクエン酸三ナトリウム水溶液中のコバルトを抽出除去した後、希硫酸で pH 5.4 に調節して用いた。

コバルト標準溶液: 硫酸コバルトを水に溶解して 1×10^{-3} M とした。正確な濃度は EDTA で標定した²⁰⁾。

ニッケル標準溶液: 三津和化学薬品製ニッケル (99.999%) を塩酸で溶解し、水を加えて 0.10 M 溶液を調製した。

ニッケル塩試料: 半井化学薬品製、特級の硝酸、硫酸、塩化物塩、及び硫酸ニッケルアンモニウムを用いた。

その他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

2.4 定量操作

共栓付き試験管に試料 (7.5 ml ないしはそれ以下) を採り、水を加えて 7.5 ml とする。これにクエン酸緩衝液 1 ml を加え更にニトロソ-NW 酸溶液 1 ml を加えて 10 分間放置する。その後 EDTA 溶液 (2×10^{-3} M) 0.5 ml を加えて混合した後高速液体クロマトグラフに注入する。

2.5 試料溶液の調製

市販ニッケル塩の (10^{-2} ~ 10^{-3}) mol を精ひょうし、

* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

0.5 M 硫酸 1 ml を加え 水で正確に 1 l とし、分析試料とした。

3 結果及び考察

3.1 ニトロソ-NW 酸濃度の影響

10^{-6} M コバルト溶液を用い、ニトロソ-NW 酸濃度を $(1.0 \sim 4.0) \times 10^{-3}$ M の間で変化させてコバルト-ニトロソ-NW 酸キレートのピーク面積に対する影響について調べた結果、 2.0×10^{-3} M 以上で最高一定のピーク面積を得た。ニッケル塩中のコバルトの定量の際には、ニッケルによりニトロソ-NW 酸が多少消費されることを考慮してニトロソ-NW 酸の濃度は 4.0×10^{-3} M とした。

3.2 反応時間の影響

10^{-6} M コバルト溶液、 10^{-3} M ニッケル溶液、ニトロソ-NW 酸濃度 4.0×10^{-3} M で、ニトロソ-NW 酸添加後 EDTA を加えるまでの反応時間について検討したところ、5 分以上でコバルトキレートのピーク面積は一定となった。そこで安全をみて反応時間は 10 分間とした。

3.3 共存イオンの影響

コバルト濃度 10^{-6} M で種々の共存イオンの影響を調べた。結果を Table 1 に示す。大部分のものは妨害しないが、鉄(II, III)、銅は正の誤差、マンガンは負の誤差を与える。しかしニッケル塩中ではこれらのイオンは

Table 1 Effect of co-existing ions

Cation	Ion		Tolerable concentration (M)
	Anion		
Na ⁺	Cl ⁻ , Br ⁻		0.5
	SO ₄ ²⁻		0.4
K ⁺ , Ni ²⁺	PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻		10^{-2}
Zn ²⁺ , Ca ²⁺			10^{-3}
Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Cd ³⁺	SiO ₃ ²⁻		10^{-4}
Cr ³⁺ , Pb ²⁺			10^{-5}
Cu ²⁺			10^{-5}
Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺			10^{-6}

Table 2 Analytical results of cobalt in nickel salts

Sample	Sample solution (g/l)	Cobalt content (%) ^{a)}		
		A ^{b)}	B ^{c)}	C ^{d)}
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.2929	0.0474±0.0005	0.0466±0.0005	0.0466
NiSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	0.3970	0.0560±0.0009	0.0566±0.0001	0.0541
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.2633	0.0369±0.0002	0.0377±0.0001	0.0369
NiCl ₂ ·6H ₂ O	2.3948	0.0032±0	0.0030±0.0003	0.0032

a) Mean of three determinations; b) From peak area; c) From peak height; d) Obtained by solvent extraction-spectrophotometry with 2-nitroso-5-dimethylaminophenol (ref. 21)

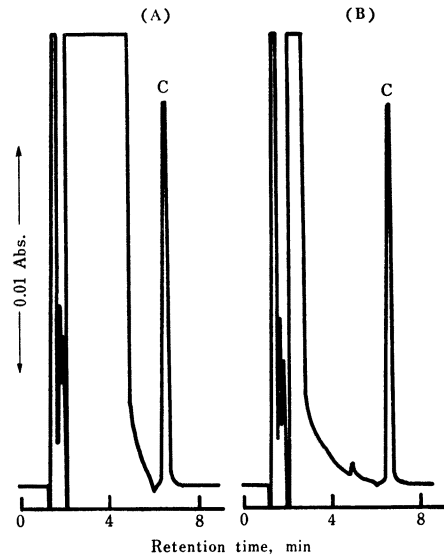


Fig. 1 Chromatograms of cobalt-2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid complex

Mobile phase: Methanol 52 vol%, water 48 vol%, tetrabutylammonium bromide 1.4×10^{-2} M, phosphate buffer (pH 8) 5×10^{-3} M; Column: Brownlee Labs. PR-18 SPHERI-5 (4.6 mm i.d. \times 100 mm); Flow rate: 0.8 ml/min; Temperature: 40°C; (A): Co 10^{-6} M, Ni 10^{-2} M; (B): Co 10^{-6} M; C: Cobalt-nitroso-NW acid complex

許容範囲内であり、妨害は無視できる。

3.4 ニッケルの影響

ニッケルはコバルトと同様にニトロソ-NW 酸と反応する。従ってニッケル塩中のコバルトを定量する際には、多量に存在するニッケルの影響を除くために、クエン酸によるマスキングを行った。Fig. 1 の(A)に示すように、ニッケル濃度 10^{-2} M において、ニッケル-ニトロソ-NW 酸キレートは過剰の試薬ピークに重なる幅広いピークを示すが、コバルトキレートのピークとは完全に分離しており、又コバルトのピーク面積の低下もない。

3・5 実試料への応用; ニッケル塩中のコバルトの定量

2・4 に従い検量線を作成したところ、 $(1\sim 25) \times 10^{-7}$ M の範囲でピーク高さ、ピーク面積のいずれもコバルト濃度に対して良好な直線性を示した。Table 2 に市販の特級ニッケル塩中のコバルトを定量した結果を示す。本法による結果は 2-ニトロソ-5-ジメチルアミノフェノールを用いる溶媒抽出-吸光光度法で定量した値とよく一致している。又特級硝酸ニッケルを用い、注入液調製及び注入の再現性について検討を行った。その結果注入液調製(7回)及び注入(10回)の繰り返しの再現性はそれぞれ相対標準偏差で 1.25% 及び 0.69% と良好な結果であった。

文 献

- 1) 上野景平：分化，**20**，736 (1971).
- 2) 松尾 力：ドータイトニューズレター，**9**，11 (1971).
- 3) 四ツ柳隆夫，星野 仁：化学の領域，**33**，746 (1979).
- 4) S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **89**, 167 (1977).
- 5) S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **120**, 267 (1980).
- 6) S. Motomizu, K. Tôei: *Talanta*, **29**, 89 (1982).
- 7) S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **97**, 335 (1978).
- 8) 本水昌二，桐柴恭二：分化，**27**，213 (1978).
- 9) 本水昌二，桐柴恭二：分化，**30**，245 (1981).
- 10) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Analyst* (London), **105**, 328 (1980).
- 11) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **104**, 369 (1979).
- 12) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Analyst* (London), **103**, 745 (1978).
- 13) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **120**, 321 (1980).
- 14) S. Eksborg, G. Schill: *Anal. Chem.*, **45**, 2092 (1973).
- 15) D. P. Wihmer, N. O. Nussle, W. G. Haney, Jr: *Anal. Chem.*, **47**, 1442 (1975).
- 16) J. H. Knox, J. Jurard: *J. Chromatogr.*, **125**, 89 (1976).
- 17) 星野 仁，四ツ柳隆夫，青村和夫：分化，**27**，315 (1978).
- 18) S. Motomizu, I. Sawatani, M. Oshima, K. Tôei: *Anal. Chem.*, **55**, 1629 (1983).
- 19) S. Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **64**, 217 (1973).
- 20) 上野景平：“キレート滴定法”，p. 245 (1964)，(南江堂).
- 21) 本水昌二：日化，**92**，726 (1971).

☆

Determination of cobalt by ion-pair liquid chromatography with 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid Ikuo SAWATANI, Mitsuko OSHIMA, Shoji MOTOMIZU, and Kyoji TÔEI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama, 700)

Cobalt was spectrophotometrically determined as an anionic metal complex of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid (nitroso-NW acid) on a reversed-phase high-performance liquid chromatograph. An ODS column (4.6 mm i.d. \times 100 mm) was used, and the mobile phase consisted of 1.4×10^{-2} M tetrabutylammonium bromide and phosphate buffer (pH 8, 5×10^{-3} M) in a mixture of 52 vol% methanol and 48 vol% distilled water. To 7.5 ml of sample solution, 1 ml of citrate buffer solution (2 M, pH 5.4) and 1 ml of nitroso-NW acid (4×10^{-3} M) were added. After 10 min, 0.5 ml of 2×10^{-3} M EDTA was further added, and the resultant solution was diluted to 10 ml with distilled water. One hundred μ l of the solution was injected on to the column. Detection was made on a UV detector at 368 nm. The calibration curve was linear in the range of $(1\sim 25) \times 10^{-7}$ M of cobalt. By the proposed method, cobalt contents in four commercial nickel salts, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, were determined to be (0.003~0.06)% with relative standard deviation of 1.3% (seven determinations of the nitrate salt).

(Received September 12, 1983)

Keyword phrases

determination of cobalt in nickel salts; anionic complex of cobalt-2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid; reversed-phase ion-pair liquid chromatography.