

# 黒鉛炉原子吸光法による微量過塩素酸イオンの間接定量

片岡 正光<sup>®</sup>, 宮下 文秀, 神原 富民\*

(1982 年 5 月 4 日受理)

過塩素酸イオンをトリス(バトフェナントロリン)コバルト(II)錯体とのイオン対として抽出し, 抽出液中のコバルトを黒鉛炉原子吸光法を用いて測定することにより過塩素酸イオンを間接定量した. 抽出液はバトフェナントロリン(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, 以下 B-phen と略記)のベンゼン溶液を用い, pH 3 で抽出したところ, 過塩素酸イオンの濃度が 0~5  $\mu$ M の範囲で直線の検量線が得られた.

## 1 緒 言

過塩素酸イオンは従来から JIS 法<sup>1)</sup>で規定されているアルカリ融解,あるいは塩化チタン<sup>2)</sup>などによる還元によって生ずる塩化物イオンの定量値から求められる. 又, 同位体希釈法による方法<sup>3)</sup>も報告されている. しかしこれらの方法が適用できるのは比較的高濃度の試料に限られる. 外に過塩素酸イオン選択性電極についての報告も多く, 市販品もある. 著者らは液膜型<sup>4)</sup>及び PVC 膜型<sup>5)</sup>の過塩素酸イオン選択性電極の試作とその応用について報告した. 一方, イオン対抽出を利用した吸光光度法が多く報告されている. 対イオンとしてカチオン染料を用いたものでは, メチレンブルー<sup>6)</sup>, クリスタルバイオレット<sup>7)</sup>, ニュートラルレッド<sup>8)</sup>などがある. 又金属キレート陽イオンでは o-フェナントロリン-鉄(II)<sup>9)</sup>,

更にクプロイン, 及びネオクプロイン-銅(I)<sup>10)</sup>を用いたものがあり, 後者の方法では原子吸光法<sup>11)</sup>が適用された. 今回バトフェナントロリン(B-phen)とコバルト(II)とのキレートを対イオンとし, ベンゼン抽出液中のコバルトを黒鉛炉原子吸光装置によって測定し, 過塩素酸イオンを間接定量する方法を検討したところ, 従来の方法に比べより低濃度の定量が可能となった. なお中心金属として鉄(II), ニッケル(II)なども検討したが, 空試験値が高かったのでコバルト(II)を用いた.

## 2 実 験

### 2.1 装 置

原子吸光装置は日立 508 原子吸光分光光度計に, 日立 GA-2 グラファイトアトマイザーと日立レコーダー, 056 を接続して用いた. 又チューブ型のグラファイトキューベットを用い, 光源として浜松テレビ社のコバルト中空陰極ランプと日立 D<sub>2</sub> ランプを用い, pH は日立-堀場 pH メーター, F-5 で測定した.

\* 北海道大学理学部化学科: 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

## 2.2 試薬

過塩素酸標準溶液, 0.01 M: 関東化学製特級の過塩素酸カリウムを 110 °C で約 3 時間加熱乾燥した後, 水溶液を調製し, 使用時に適当に希釈した.

B-phen 溶液, 4 mM: 同仁化学製特級 B-phen をベンゼンに溶かした.

Britton-Robinson 緩衝液: 濃度が 0.5 M のリン酸, ホウ酸, 酢酸溶液を各々 80 ml ずつ混合し, 水でうすめて 1 dm<sup>3</sup> とする. これを適当量 {(20~50) ml} 採取し, 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液を加え pH を調整したものをを用いた.

コバルト溶液, 0.01 M: 和光純薬製特級硫酸コバルトアンモニウム 0.988 g を水に溶解して 250 ml とした.

その他すべての試薬は特級品を, 水は脱イオン水を全石英二段蒸留装置によって精製して用いた.

## 2.3 実験操作

基本的な定量操作は以下のとおりである. 容量 100 ml の分液漏斗に過塩素酸イオンを含む試料溶液 40 ml (過塩素酸イオンの濃度が 5 μM 以下) を採り, 次に 0.005 M の硫酸 4 ml を加え水相の pH を約 3 に調整する. 更に 0.01 M のコバルト溶液を 2 ml 加え, 最後に B-phen を含んだベンゼン 5 ml を加える. これを 5 分間振り混ぜ, 約 1 時間静置して分相し, 分取したベンゼン相を遠心分離機にかけ (2000 rpm, 3 min) 水分を完全に除去した. その 10 μl をマイクロピペットで採り, グラファイト炉に入れて原子化し, コバルトの吸光度を測定した.

## 2.4 測定条件

種々検討によって確立した測定の最適条件を Table 1 に示す. 乾燥の段階では, 電流増加率を約 0.7 A s<sup>-1</sup> にしないと, 原子化の段階でコバルト量に比例しない不安定で大きなピークを生じた.

Table 1 Instrumental conditions for determination of cobalt

|                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| Wavelength          | 240.8 nm                            |
| Cobalt lamp current | 4 mA                                |
| Argon flow rate     | 2 dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> |
| Dry                 |                                     |
| Ramp mode           | 0~20 A, 30 s                        |
| Ash                 |                                     |
| Step mode           | 70 A, 30 s                          |
| Atomize             |                                     |
| Step mode           | 280 A, 7 s                          |

## 3 結果及び考察

### 3.1 試薬濃度の検討

過塩素酸量を一定とし, 水相中のコバルト(II) イオ

ンの濃度と, ベンゼン相中の B-phen 濃度を変化させ, 吸光度と試薬量との関係を検討した結果を Fig. 1 に示す. コバルトイオンの量が 30 μM 以上であれば一定の吸光度が得られるので, 実験操作では 0.01 M の溶液を 2 ml 加え, 水相中での濃度を 0.43 mM とした. 一方 B-phen については, およそ 4 mM 以上で, ブランク値を差し引いた吸光度が一定となる. しかしこれより濃度が高くなるとブランク値が急激に上昇した.

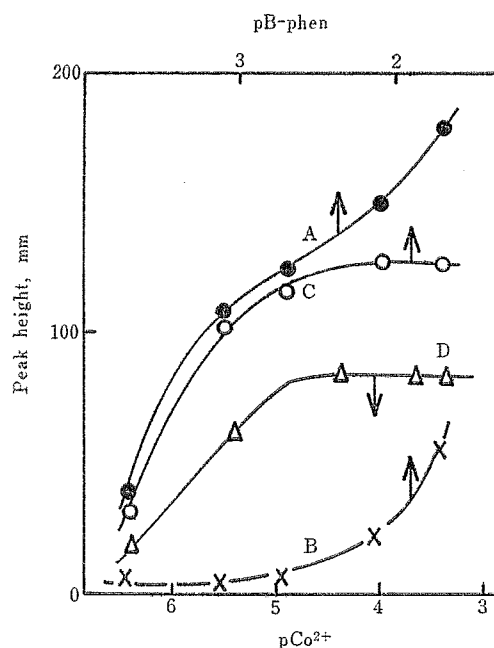


Fig. 1 Effect of cobalt(II) and B-phen concentrations on the extraction of perchlorate

A:  $[\text{ClO}_4^-]=2.5 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Co(II)}]=0.43 \text{ mM}$ , pH 3; B: Blank; C: Net value (A minus B); D: Net value,  $[\text{ClO}_4^-]=2 \mu\text{M}$ ,  $[\text{B-phen}]=4 \text{ mM}$

### 3.2 振り混ぜ時間と抽出後の放置時間の検討

振り混ぜ時間を変化させて検討した結果, 1 分以上で吸光度は一定値を示したので, 振り混ぜ時間は 5 分間とした.

抽出後の放置時間と吸光度の関係を Fig. 2 に示す. 抽出後 1 時間までは, 時間の経過とともに吸光度はわずかに下降し, それ以後一定となったので, 抽出後 1 時間放置することとした.

### 3.3 溶媒の選定

抽出に最適な溶媒を選定するため, 種々の溶媒を用い定量操作に準じて抽出操作を行い比較した. 誘電率が比較的高いイソブチルメチルケトン, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, イソアミルアルコールでは, 過塩素酸

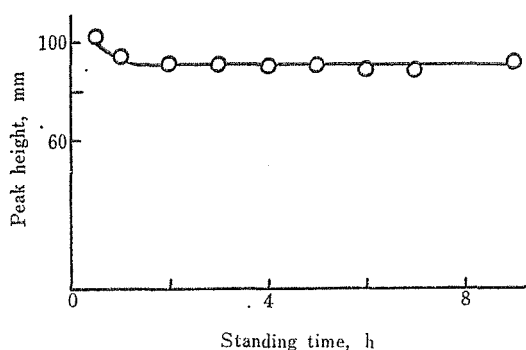


Fig. 2 Effect of standing time on the extraction of perchlorate

$[\text{ClO}_4^-]=2 \mu\text{M}$ ;  $[\text{Co(II)}]=0.43 \text{ mM}$ ;  $[\text{B-phen}]=4 \text{ mM}$ ;  $\text{pH } 3$

イオンの含まれていない試料でも多量のコバルト・B-phen 錯体が溶媒に抽出されるため、又、四塩化炭素では検量線が途中で折れ曲がり不適當であった。ベンゼンを抽出溶媒として用いたところ最もよい検量線を得た。

### 3.4 pH の影響

抽出を行う際の pH の影響を、Britton-Robinson 緩衝液を用いて検討した結果を Fig. 3 に示す。空試験値を補正した吸光度は pH 3~7 の範囲で一定となるが、過塩素酸イオンを含む試料、及び空試験の吸光度は Fig. 3 に示したように大きく変動する。又 pH 7 以上で吸光度が低くなるのは、水酸化コバルト(II)の白沈が生じ、水相中のコバルトイオンの濃度が不足するためと考えられる。又 pH 7 までの増加は、溶液中の他の陰イオンがコバルト-B-phen 錯体とイオン対を形成しベンゼン相に抽出されるためと思われる。

又硫酸を用いて pH の調整をした場合 (Fig. 3), Britton-Robinson 緩衝液を用いた場合よりも、空試験液の吸光度の値が低く、正味の値も高くなったので、5 mM の硫酸を 4 ml 加えて水相の pH を約 3 とすることにした。

### 3.5 共存イオンの妨害

過塩素酸イオン濃度が  $1.6 \mu\text{M}$ , pH 3 の条件下で共存陰イオンの影響を調べた結果を Table 2 に示す。酢酸、炭酸水素、フッ化物、塩化物、及びホウ酸の各イオンは、過塩素酸イオンの 100 倍共存しても、大きな妨害は示さなかったが、クエン酸、リン酸二水素、硝酸、及び亜硝酸イオンは 100 倍の共存で明らかに正の誤差を示し、ドデシルベンゼンスルホン酸とチオンシアニオンイオンは過塩素酸イオンと同濃度で大きな正の妨害を示し

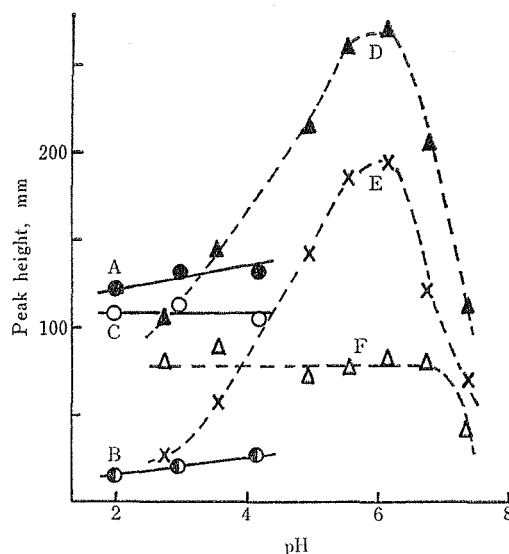


Fig. 3 Effect of pH on the extraction of perchlorate

A:  $[\text{ClO}_4^-]=2 \mu\text{M}$ ,  $[\text{B-phen}]=4 \text{ mM}$ ,  $[\text{Co(II)}]=0.43 \text{ mM}$ , pH of the aqueous phase was adjusted with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; B: Blank value,  $[\text{ClO}_4^-]=0$  and other conditions are the same as in A; C: Net value (A minus B); D: Composition of aqueous phase was the same as in A, but pH was adjusted with Britton-Robinson buffer; E: Blank value,  $[\text{ClO}_4^-]=0$  and other conditions are the same as in D; F: Net value (D minus E)

Table 2 Interference by diverse anions

| Anions                             | Added as                                    | Concentration     | Found ( $\mu\text{M}$ ) | Error (%) |
|------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|-------------------------|-----------|
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$          | $\text{CH}_3\text{COONa}$                   | 0.16 mM           | $1.68 \pm 0.10$         | 5         |
| $\text{HCO}_3^-$                   | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                    | "                 | $1.58 \pm 0.06$         | -1        |
| $\text{F}^-$                       | $\text{NaF}$                                | "                 | $1.62 \pm 0.05$         | 1         |
| $\text{Cl}^-$                      | $\text{NaCl}$                               | "                 | $1.68 \pm 0.08$         | 5         |
| $\text{BO}_2^-$                    | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$           | "                 | $1.63 \pm 0.10$         | 2         |
| $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ | $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ | "                 | $2.34 \pm 0.32$         | 46        |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-$          | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$                   | "                 | $4.30 \pm 0.50$         | 169       |
| $\text{NO}_3^-$                    | $\text{NaNO}_3$                             | "                 | $3.52 \pm 1.30$         | 120       |
| $\text{NO}_2^-$                    | $\text{NaNO}_2$                             | "                 | $3.17 \pm 0.13$         | 98        |
| $\text{DBS}^-$ †                   | $\text{NaDBS}$                              | 1.6 $\mu\text{M}$ | $2.56 \pm 0.08$         | 60        |
| $\text{SCN}^-$                     | $\text{NaSCN}$                              | "                 | $2.96 \pm 0.01$         | 85        |

$[\text{ClO}_4^-]=1.60 \mu\text{M}$ ;  $n=3$ ;  $\alpha=5\%$ ; pH 3; † Dodecylbenzenesulfonate

た。

又金属イオンの存在による影響について調査した結果を Table 3 に示す。B-phen と錯体を形成して過塩素酸イオンと抽出されやすい金属は負の誤差を示した。

### 3.6 検量線

最適条件下 (2.3) で検量線を作成したところ、試料溶液中の過塩素酸イオン濃度が  $0 \sim 5 \mu\text{M}$  の範囲において直線を示し、各々の濃度で 3 回の測定から得られた回帰

Table 3 Interference by metal ions†

| Metal            | Added as                                                          | Concentration (μM) | Found (μM) | Error (%) |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|------------|-----------|
| Cu <sup>2+</sup> | CuCl <sub>2</sub>                                                 | 42                 | 1.05       | -37       |
| "                | "                                                                 | 4.2                | 1.58       | -5        |
| Ni <sup>2+</sup> | NiSO <sub>4</sub>                                                 | 42                 | 1.38       | -17       |
| "                | "                                                                 | 4.2                | 1.65       | -1        |
| Fe <sup>2+</sup> | FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 42                 | 0.25       | -85       |
| "                | "                                                                 | 4.2                | 0.89       | -47       |
| "                | "                                                                 | 0.42               | 1.55       | -7        |

† [ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>]=1.67 μM; [Co<sup>2+</sup>]=420 μM

直線は,  $y = (40.16 \pm 0.26)x + (13.56 \pm 0.74)$  であった。式中,  $x$  は過塩素酸イオン濃度を μM,  $y$  はピーク高さを mm の単位で示し, 変動は有意水準 5% のものである。又相関係数  $r = 0.9966$  であり, 5回の測定での相対標準偏差は過塩素酸イオン濃度が, 0.2 μM, 2.0 μM, 及び 4.0 μM で, それぞれ, 9.75%, 4.37% 及び 2.30% であった。

### 3.7 他法との比較

本法と, 吸光光度法<sup>6)</sup>とを比較検討した。メチレンブルー法を用い, 1,2-ジクロロエタン抽出液の吸光度を 655 nm で測定したが, 定量可能な濃度範囲は本法とほぼ一致している。同一試料について同日に定量を行った結果を Table 4 に示す。吸光光度法は過塩素酸イオンの低濃度領域ではばらつきがやや大きい, 二法の定量値はほぼ一致した。

又共存陰イオンの影響について両法を比較検討した結果を Table 5 に示すが, その妨害の程度はほぼ同じ傾

Table 4 Determination of perchlorate by the present method and the spectrophotometry

| [ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] taken (μM) | Found (μM)     |                    |
|---------------------------------------------|----------------|--------------------|
|                                             | Present method | Spectrophotometry† |
| 0.75                                        | 0.68 ± 0.14    | 0.77 ± 0.39        |
| 1.50                                        | 1.56 ± 0.09    | 1.43 ± 0.44        |
| 2.50                                        | 2.50 ± 0.14    | 2.49 ± 0.16        |
| 3.25                                        | 3.14 ± 0.10    | 3.14 ± 0.15        |

n=3; α=5%; † Extraction photometry with methylene blue-1,2-dichloroethane, reference<sup>6)</sup>

Table 5 Interference by anions

| Ion                          | Added as          | Concentration (M)      | Present method (μM) (error) | Spectrophotometry† (μM) (error) |
|------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Cl <sup>-</sup>              | NaCl              | 1.6 × 10 <sup>-4</sup> | 1.68 ± 0.08 (5%)            | 1.65 ± 0.06 (3%)                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | NaNO <sub>3</sub> | "                      | 3.52 ± 1.30 (120%)          | 3.49 ± 0.08 (118%)              |
| DBS <sup>-</sup>             | NaDBS             | 1.6 × 10 <sup>-6</sup> | 2.56 ± 0.08 (60%)           | 2.80 ± 0.02 (75%)               |

[ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>]=1.60 μM; n=3; α=5%; † See Table 4.

向を示した。

### 3.8 応 用

本法により塩素酸カリウム中の過塩素酸カリウムの定量<sup>12)13)</sup>を試みた。市販の特級塩素酸カリウムの約 0.05 g を精ひょうし, 濃塩酸で塩素酸イオンを加熱分解し, 更に塩酸を除くため水で 3 回以上蒸発乾固し, 残さを水に溶かし 200 ml としたものを試料とした。2社の試薬を検量線法と標準添加法の 2 方法を用いて調べたところ, 試薬中の過塩素酸カリウムの割合は Table 6 に示したようになった。

Table 6 Determination of potassium perchlorate in samples of potassium chlorate

| Samples | By calibration curves | By standard addition method |
|---------|-----------------------|-----------------------------|
| A       | 0.1289 ± 0.0210 %     | 0.1440 %†                   |
| B       | 0.0992 ± 0.0237 %     | 0.1024 ± 0.0142 %           |

† n=1; Others: n=5; α=5%

### 文 献

- 1) JIS K 4809-1968, 火薬類分析試験方法。
- 2) E. A. Burns, R. F. Muraca: *Anal. Chem.*, **32**, 1316 (1960).
- 3) J. K. Johannesson: *Anal. Chem.*, **34**, 1111 (1962).
- 4) M. Kataoka, T. Kambara: *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 279 (1976).
- 5) 田村 徹, 片岡正光, 神原富民: 北海道支部 1982 年冬季研究発表会要旨集, A06.
- 6) I. Iwasaki, S. Utsumi, C. Kang: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 325 (1963).
- 7) S. Uchikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 798 (1967).
- 8) 坪内正弘, 山本勇麓: 分化, **19**, 966 (1970).
- 9) 山本勇麓, 小辻奎也, 網脇晴一郎, 沢村紘明: 日化, **85**, 869 (1964).
- 10) N. Okamoto: *J. Sci. Hiroshima Univ.*, Ser. A-II, **32**, 309 (1968).
- 11) W. J. Collinson, D. F. Boltz: *Anal. Chem.*, **40**, 1896 (1968).
- 12) A. G. Briggs, W. P. Hayes, P. A. Howling, D. T. Burns: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1970**, 888. A. G. Fogg, D. T. Burns, E. H. Yeoward: *ibid.*, **1970**, 974.
- 13) A. G. Fogg, C. Burgess, D. T. Burns: *Analyst* (London), **96**, 854 (1971).

☆

**Indirect determination of trace amount of perchlorate ion by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.** Masamitsu KATAOKA, Fumihide MIYASHITA, and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

A trace amount of perchlorate ion was extracted into benzene as an ion-pair with tris (bathophenanthroline)cobalt(II) cation. The cobalt(II) in the extract was determined by the aid of graphite furnace atomic absorption spectrometer, which in turn determined the concentration of perchlorate ion indirectly. The procedure for the extraction of perchlorate was as follows. To a separatory funnel 40 ml of sample solution containing less than  $5\ \mu\text{M}$  perchlorate, 4 ml of 5 mM sulfuric acid, 2 ml of 0.01 M cobalt ammonium sulfate and 5 ml of benzene containing 4 mM bathophenanthroline were added. The mixture was shaken for 5 min and let stand for 1 h. A 10- $\mu\text{l}$  portion of the benzene extract was used for the measurement. The cobalt absorption showed the constant and maximum value in the extraction at pH

2~4 with sulfuric acid. The calibration curve was linear for the perchlorate concentration from 0.0 to  $5.0\ \mu\text{M}$ . The effect of foreign ions studied at  $1.6\ \mu\text{M}$  perchlorate indicated that  $160\ \mu\text{M}$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{HCO}_3^-$  did not interfere. However,  $160\ \mu\text{M}$  of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , and citrate and  $1.6\ \mu\text{M}$  of  $\text{SCN}^-$  and anionic surfactants gave positive errors. The method was applied to the determination of perchlorate in samples of potassium chlorate.

(Received May 4, 1982)

**Keyword phrases**

indirect determination of perchlorate; graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; solvent extraction of ion-pair; tris(bathophenanthroline)cobalt(II).

---