

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第30号

昭和58年3月

反応速度差を利用した水質計測技術に関する研究

目 次

1. 緒 言.....	(1)
2. 本計測法の原理.....	(2)
3. 反応速度を利用する重金属の分析法の研究.....	(5)
4. 可搬型測定機器の製作.....	(16)
5. 現 場 試 験.....	(18)
6. 本法に関する計測理論の研究.....	(19)
7. 成 果.....	(21)
8. 英文アブストラクト.....	(24)

工業技術院

北海道工業開発試験所

反応速度差を利用した水質計測技術に関する研究

目 次

1. 緒 言	(1)
2. 本計測法の原理	(2)
伊藤三郎, 緒方敏夫, 原口謙策, 中川孝一	
3. 反応速度を利用する重金属の分析法の研究	(5)
3.1 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトールと EDTA の配位子置換反応速度を利用するカドミウム(Ⅱ)の定量法	(5)
伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一	
3.2 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール錯体と EDTA との配位子置換反応を利用する銅(Ⅱ)の速度論的定量	(8)
中川孝一, 緒方敏夫, 原口謙策, 伊藤三郎	
3.3 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール錯体と EDTA との配位子置換反応速度を利用するカドミウム(Ⅱ)とマンガン(Ⅱ)の同時定量法	(11)
中川孝一, 緒方敏夫, 原口謙策, 伊藤三郎	
3.4 微量信号積算感度改良法による ppb レベルのマンガンと亜鉛の速度論的同時定量法	(15)
原口謙策, 中川孝一, 緒方敏夫, 伊藤三郎	
4. 可搬型測定機器の製作	(16)
伊藤三郎, 緒方敏夫, 原口謙策, 中川孝一	
5. 現場試験	(18)
緒方敏夫, 中川孝一, 伊藤三郎	
6. 本法に関する計測理論の研究	(19)
伊藤三郎, 緒方敏夫, 原口謙策, 中川孝一	
7. 成 果	(21)
伊藤三郎, 緒方敏夫, 原口謙策, 中川孝一	
8. 英文アブストラクト	(24)

1. 緒 言

重金属イオンの水質分析法は、25年程以前に原子吸光法が見出され、その後分析法の研究や分析機器の改良が進むにしたがい、徐々に在来法である吸光光度分析法に取って代り、現在では分析の90%は原子吸光法により行われているように思われる。

また、近年登場した高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP分析法)は、目的成分を発光させるためのエネルギー源として、高温状態を安定に保つ高周波誘導結合アルゴンプラズマを利用し、測光データの小型電算機処理により極めて再現性の良い分析値が得られる優れた分析法、分析機器として注目され、環境試料は勿論のこと各方面において、新分析法としての導入が検討され始めている。

さて、重金属の分析法開発研究の一つの流れは上に述べたような大型高精密機器分析法の開発であることに間違いはないが、今一つの研究課題は持ちこたえが出来る、しかも数分で分析値が得られるような迅速分析法および分析装置の開発であると思われる。

古来、水は生き物と言われており、整備された分析室において、大型装置による分析を行うために試料を運搬保存する間の環境変化に伴い試料中に含まれる成分の溶存状態や濃度が変化する場合があるとの報告がある。この様な変化は試料中に含まれる有機、無機成分の変質、沈澱生成、生成した沈澱への吸着、試料ビンへの吸着、あるいは試料ビンからの溶出など様々な原因により発生する。この様な水質変化を防止し信頼性の高い分析値を得るため、JISに定められた工業廃水分析法(K-0102)においては、酸を加えて試料を保存する方法を採用しているが、この方法のみでは不完全であることから、出来るだけすみやかに分析するよう指示している。

先に述べた持ち運び可能な小型装置を用いる迅速分析法の開発は、上記の問題を避け得るばかりでなく、汚染源の探査が現場で短時間に行うことができれば公害対策上も資するところが大きい。

本研究は、金属イオンの錯体と他の錯形成剤との間の配位子置換反応の速度の差を利用した新しい迅速分析法の開発を目標に計画された。この方法の基本的構想は水溶液中における金属イオンなら

びに、錯体の各種化学反応の機構についての研究の途上において見出された。すなわち、金属イオンの錯体の配位子置換反応速度について見ると、その反応速度は 10^{-3} 秒程度から 10^2 秒、金属イオンによっては数時間(10^3 秒)の場合もあり反応速度の比は 10^6 におよぶ。このような反応速度の差を利用すると、平衡論的には同じ錯形成剤と同じ様な反応を行うために分析が不可能であり、前処理として目的成分を単離するための分離操作を繰返し行う必要がある場合でも、2~3の成分を互いに分離することなく、それぞれ分別定量することが出来る。したがって、この方法においてはこれまでの化学分析法において分析操作、分析時間の大部分を占めていた分離操作を省略することが出来るので、数分間の分析操作で1~3成分の分析が出来る新しい分析法に発展する可能性が認められた。

しかし、この計測法による環境保全対策上計測対象となる数種の重金属イオンの実用分析法確立のための本格的な研究開始以前に、解決すべき問題があった。第一に解決すべき問題は、重金属分析の手段として利用する化学反応としては何が良いかと言う問題であった。このため、金属イオンの錯形成反応と、金属イオンを分析試薬と一旦反応させて錯体(有色)を生成させた後、一般に無色の錯体を生成するEDTAの様なポリアミノポリカルボン酸と配位子置換反応を行わせ、吸光度が減少する反応の二つの反応について検討を加えた。その結果、錯形成反応を利用する方法は陰イオンの影響があること、さらに反応速度は反応する錯形成剤には無関係であり、金属イオンによりほぼ定まっているため、極めて速い錯形成反応速度を有しているカドミウムの様な金属イオンの分析は、技術的に困難であるという致命的欠陥が見出された。

次に、金属イオンを分析試薬と反応させて一旦錯体とし、この錯体(有色)とEDTAなどポリアミノポリカルボン酸と配位子置換反応させ無色の錯体を生成させる反応の利用を検討した。この結果、この反応の場合、あらかじめ生成させる錯体の種類と配位子置換反応を行わせる錯形成剤の組合せにより、測定する重金属イオンが制限されないこと、陰イオンの影響が見られないことなどから、本計測法には配位子置換反応が適していると結論

(2)

された。

次に、重要な課題は対象となる多くの重金属の分析法を設計するためには、水に難溶性金属錯体と水にしか溶解しない錯形成剤をどのように反応させるかと言う一見解決不可能な問題であった。この問題は、水に難溶性錯体を非イオン性界面活性剤を共存させた水溶液に溶解し、見かけ上均一な水溶液とし、他の錯形成剤を含む水溶液と混合することにより、錯体の配位子置換反応を行わせ得ると言う方法により解決した。この結果、水に難溶性のため溶媒抽出比色用分析試薬として用いられている多くの高感度試薬を、本計測法へ導入することが可能となった。

これまでの予備的検討の結果、本格的研究に見通しが得られたので、環境庁一括計上予算による公害防止に関する特別研究として、昭和53年度～昭和56年度の4年間にわたり、各種金属イオンについての計測法、本計測法のための測定機器の開発はもとより、本計測法に対して誤差を与える因子、ならびにその影響の除去法に対し指針を与える化学反応の機構についての基礎的研究を含め、本計測法を確立させる研究を行った。

以下に本研究の概要を記す。

a) 各種重金属イオンについての反応速度を利

用する計測法の開発：主要な重金属イオンについて反応速度法による計測法の開発を行った(昭和53～55年度)。検討期間前期においては単成分計測法を、後期においては本計測法の特徴を生かした複成分同時計測法を検討した。

b) 分析感度の改良：健康にかかわる基準値に関連する測定には、ppbレベルの濃度の直接測定が必要であり本計測法について感度の改良法の研究を行った(54, 55年度)。

c) 可搬型測定装置の製作：試料採取現場において、直ちに本計測法による重金属イオン濃度の測定が可能なる、可搬型分析用反応速度測定装置の試作を行った(55, 56年度)。

d) 現場試験：開発した測定法ならびに分析装置を用い、現場において重金属イオン濃度測定を行い、JIS法による結果と比較検討の上、本計測法ならびに装置について総合評価を行った(56年度)。

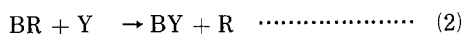
e) 本計測法に関する計測理論の研究：a～dまでの研究を円滑に進めるためには、本計測法が新しい技術であるため理論的な裏付けのデータが必要である。そこで反応速度と反応機構の検討と反応速度に影響する因子の検討、信頼性の高い装置製作のための基礎を得るための研究を行った。

2. 本計測法の原理

2・1 1成分定量法

1で述べた様に、本計測法で分析のために利用する化学反応としては、金属イオンの錯形成反応より錯体とEDTAの様なポリアミノポリカルボン酸との配位子置換反応(脱色反応)が優れていることから、配位子置換反応の速度を追跡して、金属イオンを定量する場合を例に原理を説明する。

2種の金属イオンA, Bが同一の分析試薬Rと反応し吸収波長の選択では両者の分別定量が出来ない錯体を形成し、この錯体がポリアミノポリカルボン酸(Y)と異なった速度で配位子置換反応を行いAYおよびBYを生成する(1, 2式)。この時二つの反応の速度式は(3)および(4)式で示される。



$$-\frac{d[AR]}{dt} = k_{AY}[AR]t \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$-\frac{d[BR]}{dt} = k_{BY}[BR]t \quad \dots\dots\dots (4)$$

反応開始時における吸光度、ならびに反応時間tにおける吸光度はそれぞれ(5), (6)式に示される。

さらに、反応開始時と反応時間t時の吸光度の差については(7)式が得られる。

$$A_0 = e_A[AR]_0 + e_B[BR]_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$A_t = e_A[AR]_0 \exp(-k_{AY}t) + e_B[BR]_0 \exp(-k_{BY}t) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$A_0 - A_t = e_A[AR]_0[1 - \exp(-k_{AY}t)] + e_B[BR]_0[1 - \exp(-k_{BY}t)] \quad \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 e_A, e_B はAR, BRのモル吸光係数を示す。Aの反応速度がBの反応速度より充分大きい場合(8)式

$k_{A(Y)}/k_{B(Y)} \gg 10$ (8)
の様な条件では下記(a), (b)の条件を見出すことが出来る。

(a) $k_{A(Y)t}$ が充分大きく (反応が終了している)

$$\exp(-k_{A(Y)t}) = 0$$

(b) $k_{B(Y)t}$ が小さい (反応初期) 条件では

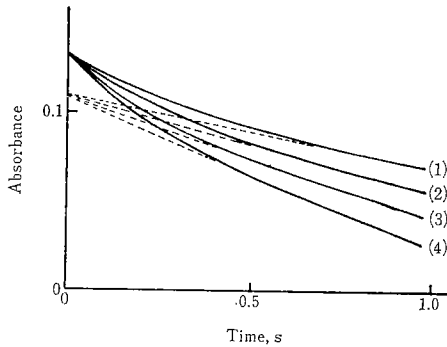
$$\exp(-k_{B(Y)t}) \approx 1 - k_{B(Y)t}$$

この時(7)式は(9)式の様に書き改められる。

$$A_0 - A_t = e_A[AR]_0 + e_B[BR]_0 \cdot k_{B(Y)t} \dots\dots\dots (9)$$

したがって、反応の後期の吸光度変化は $e_B[BR]_0 \times k_{B(Y)t}$ を傾きとする直線となる。さらに、この直線を時間ゼロに補外した吸光度と反応開始時の吸光度の差は、速い反応速度をもつ AR成分の反応開始時の吸光度を示すから、この値から、直ちに A成分の定量ができる。

この方法を銅、亜鉛、マンガン等と共存するカドミウムの分析に応用した例を Fig. A に示す。また Fig. A は本分析法が温度に影響されないことを実証した実験例でもある (反応速度を利用しているが最終的に求めている値は、反応開始以前に存在した AR成分の吸光度であるから温度の影響は、無視できる程少である)。



Cd²⁺ : Cu²⁺ : Zn²⁺ : Mn²⁺ = 17.6 : 15.9 : 16.4 : 13.8 μg/100 cm³; TAN : 2.5 × 10⁻⁴ mol dm⁻³; pH : 7.61; EDTA : 1.0 × 10⁻³ mol dm⁻³; Triton X-100 : 1.0%; Temp.: (1) 15°C, (2) 20°C, (3) 25°C, (4) 30°C

Fig. A Effect of temperature on the rate of ligand substitution reaction

2・2 2成分定量法

溶液中に含まれる成分がA, BのみでなくC, D, ... が共存し、これらの成分は(A)の場合と同様に分析試薬Rとの錯体を生成し、Yと配位子置換反応を行うが、これら各成分の反応速度に下記の数値差がある場合には、同じ反応を測定時間を変えて

2回以上測定することにより、複数の成分の定量を行うことが出来る。

$$k_{A(Y)} > k_{B(Y)} > k_{C(Y)}, k_{D(Y)}, \dots\dots\dots (10)$$

前項の場合と同様にA, B, C, D, ...などの成分の反応速度定数を $k_{A(Y)}, k_{B(Y)}, k_{C(Y)}, k_{D(Y)}, \dots$ であり、吸光度の経時変化について(11)式が得られる。

$$A_0 - A_t = e_A[AR]_0[1 - \exp(-k_{A(Y)t})] + e_B[BR]_0[1 - \exp(-k_{B(Y)t})] + e_C[CR]_0[1 - \exp(-k_{C(Y)t})] + e_D[DR]_0[1 - \exp(-k_{D(Y)t})] + \dots\dots\dots (11)$$

$k_{A(Y)}$ と $k_{B(Y)}$ の間、さらに $k_{B(Y)}$ と $k_{C(Y)}, k_{D(Y)}$ 、等との間に充分な速度差が存在する場合、(I)および(II)の条件を満たす時間を見出すことは容易である。

(I) $k_{A(Y)t}$ が充分大きい条件 (ARの反応が終了している)の時: $\exp(-k_{A(Y)t}) = 0$

※ $k_{B(Y)t}$ が $k_{C(Y)t}, k_{D(Y)t}$ などが小さい条件 (反応初期):

$$\begin{cases} \exp(-k_{B(Y)t}) \approx 1 - k_{B(Y)t} \\ \exp(-k_{C(Y)t}) \approx 1 - k_{C(Y)t} \\ \exp(-k_{D(Y)t}) \approx 1 - k_{D(Y)t} \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

したがって

$$A_0 - A_t = e_A[AR]_0 + (e_B[BR]_0 + e_C[CR]_0 + e_D[DR]_0 + \dots\dots\dots) k_{B(Y)t} \dots\dots\dots (12)$$

したがって、比較的短時間内における吸光度の時間変化の後半に表れる直線部分を、時間 t に補外することにより A成分が定量される。

次に、さらに長時間の吸光度変化を測定記録することにより、次の条件を満たす部分が見出される。

(II)

$k_{A(Y)t}, k_{B(Y)t}$ が共に充分大きい:

$$\begin{cases} \exp(-k_{A(Y)t}) = 0 \\ \exp(-k_{B(Y)t}) = 0 \end{cases}$$

$k_{C(Y)t}, k_{D(Y)t}$ 等は小さい:

$$\begin{cases} \exp(-k_{C(Y)t}) \approx 1 - k_{C(Y)t} \\ \exp(-k_{D(Y)t}) \approx 1 - k_{D(Y)t} \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

この場合の吸光度の時間変化は(13)式で示され、反応後半に現われるカッコ内の定数項を傾きとす

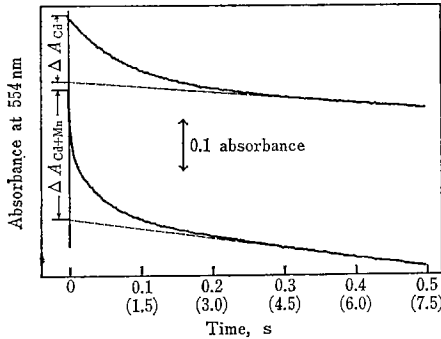
(4)

る直線部を、時間ゼロに補外して得られる吸光度と反応開始時の差は反応前に存在した AR と BR の吸光度の和であるから、一回目の測定により得られた AR の吸光度を差引くことにより BR 成分の吸光度を求めることが出来、B 成分の定量が出来る。

$$A_0 - A_t = e_A[AR]_0 + e_B[BR]_0 + (e_C[CR]_0 \cdot k_{C(Y)} + e_D[DR]_0 \cdot k_{D(Y)})t \dots\dots\dots (13)$$

Fig. B にカドミウムとマンガンの定量を目的に、上に述べた方法により反応開始から 0.5 秒間までと、7.5 秒まで測定した結果を示した。

極めて短時間の測定にもかかわらず 2 成分が測定出来ることが実証されている。



Cd, Mn : 5.0×10^{-6} mol dm⁻³; PAN : 2.0×10^{-4} mol dm⁻³; EDTA : 1.0×10^{-3} mol dm⁻³; Triton X-100 : 1.0 %

Fig. B Typical reaction curve for simultaneous determination of Cd(II) and Mn(II)

2.3 多成分同時定量法

条件が満足する場合 2, 3 に述べた様な反応追跡時間を少しづつ延長しながら同じ反応についての吸光度の時間変化を追跡、記録することにより定量し得る成分数は増加させることが出来る。しかし、多成分定量はこれまでに述べた様な理論においては可能でも実際には測定誤差が加算される傾向が見られ、この研究で確かめられた結果によれば、測定誤差が 5 % 以内の実用分析法として採用し得るのは 3 成分定量までであると思われる。

2.4 対数補外法

2.1~2.3 においては、各元素の配位子置換反応の速度の差が 10 倍より大きい場合について述べたが、実際には 10 倍前後の速度差しかない場

合も多い。この場合には速い反応速度を持つ成分 (AR) の反応が終了した時点において、遅い反応速度を持つ成分 (BR) の反応も相当進行しているため、下式の近似ができない。

$$\exp(-k_{B(Y)}t) \approx 1 - k_{B(Y)}t \dots\dots\dots (14)$$

このような場合は、吸光度の時間変化を表す式が指数関数で与えられているので、対数式にすることにより反応後半部において遅い速度で反応する成分の吸光度時間変化について、直線部分を見出すことが出来る。

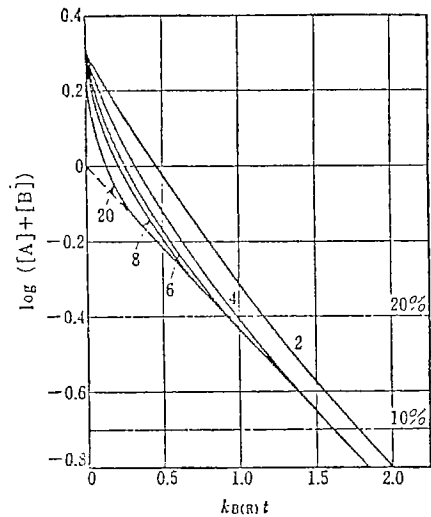
$$A_t = [AR]_t + [BR]_t = e_A[AR]_0 \exp(-k_{A(Y)}t) + e_B[BR]_0 \exp(-k_{B(Y)}t) \dots\dots\dots (15)$$

$$\ln A_t = \ln e_B[BR]_0 - k_{B(Y)}t \dots\dots\dots (16)$$

(AR の反応が終了している場合)

$$\exp(-k_{A(Y)}t) = 0$$

Fig. C は、 $k_{A(Y)}$ と $k_{B(Y)}$ の間にどのくらいの速度差があれば分別定量が可能かについて、理論計算の結果を図示したもので、6~8 倍程度以上で定量できることが示されている。



[A]₀/[B]₀ = 1, 図中の数字は比 $k_{A(R)}/k_{B(R)}$ の値を示す。% は未反応な物質濃度 ([A]+[B]) の百分率を示す。

Fig. C $\log([A]+[B])$ と $k_{B(Y)}t$ との関係

3 反応速度を利用する重金属の分析法の研究

3・1 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトールとEDTAの配位子置換反応速度を利用するカドミウム(II)の定量法

3・1・1 緒言

反応速度を利用する定量法は、分離操作やマスクング操作を大幅に省略できるため簡単な定量操作で迅速に定量ができること、さらに(2~3)成分を同時に定量しうることなど優れた特徴を持ち、これまでに幾つかの基礎研究や複数成分の同時定量法の研究がある^{1)~6)}。

本項では1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(TAN)の錯体とEDTAとの配位子置換反応の速度を利用する定量法について検討した。

TANは銅、ニッケルおよびコバルトの同時定量法において用いた1-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(TAC)では生成しなかったカドミウムとの錯体を生成し、銅など他の金属イオンとの錯体の安定度定数も大きいのでEDTAとの配位子置換反応の速度はTAC錯体に比してはるかに小さいため、ストップフロー法による反応の追跡ができ、亜鉛(II)、銅(II)、ニッケル(II)など多くの共存イオンを分離せずにカドミウム(II)を迅速に定量しうる。

水に難溶なTAN及びTAN錯体は界面活性剤による可溶化により溶解した。

3・1・2 試薬、装置及び実験方法

TAN溶液：同仁薬化学研究所製ドータイトTANを和光純薬製非イオン性界面活性剤 トリトンX-100を用いて溶解し調製した。

金属イオン標準溶液：硝酸塩又は硫酸塩を用いて調製し、濃度を定めた。

EDTA溶液：既報と同様に調製した。

pH緩衝剤：コルトフ緩衝剤を用いた。

その他の試薬：すべて市販の特級品を用いた。

反応速度測定装置：ユニオン技研製RA-1300型ストップフロー装置を用いた。

3・1・3 TAN錯体とEDTAとの配位子置換反応速度

各種金属イオンのTAN錯体とEDTAとの配位子置換反応速度(k_{obs})を測定した。Table 1に示す結果はマンガン(II)のマスクングが可能ならば、

他の金属イオンを分離せずに反応速度の差を利用してカドミウム(II)を定量できることを示す。

Table 1 Conditional rate constant of ligand substitution reactions

Metal	k_{obs} (s^{-1})
Cd ²⁺	15.5
Mn ²⁺	17.7
Zn ²⁺	0.8
Cu ²⁺	0.7
Co ²⁺	1×10^{-3}
Ni ²⁺	4×10^{-4}

† Metal: 2.5×10^{-6} mol dm⁻³; TAN: 2.5×10^{-4} mol dm⁻³; EDTA: 1.0×10^{-3} mol dm⁻³; Triton X-100: 1.0%; Temp.: 25°C; pH: 7.60

3・1・4 マンガン(II)のマスクング

pH7.6において一部分TAN錯体を生成し、カドミウムの定量を阻害するマンガン(II)のマスクング法を検討し、マスクング剤としてアセチルアセトンが有効であることを見いだした。Table 2にアセチルアセトン添加によるTAN錯体の生成量変化を調べた結果を示す。

なお、アセチルアセトンは配位子置換反応速度に対しては影響しない。

Table 2 Effect of acetylacetone on the formation of TAN chelates

Metal	Absorbance (580 nm)	
	Absence of AA	AA added
Cd ²⁺	0.115	0.115
Cu ²⁺	0.068	0.030
Zn ²⁺	0.118	0.118
Ni ²⁺	0.105	0.105
Co ²⁺	0.078	0.078
Mn ²⁺	0.052	—

† Metal: 2.5×10^{-6} mol dm⁻³; pH: 7.65; TAN: 2.5×10^{-4} mol dm⁻³; Acetylacetone: 2.5×10^{-2} mol dm⁻³

3・1・5 EDTA濃度と反応速度の関係

カドミウム錯体の場合についての反応速度とEDTA濃度との関係をFig. 1に示す。亜鉛及び銅錯体の場合はカドミウム錯体において見られるようなEDTAの高濃度範囲において反応速度が

(6)

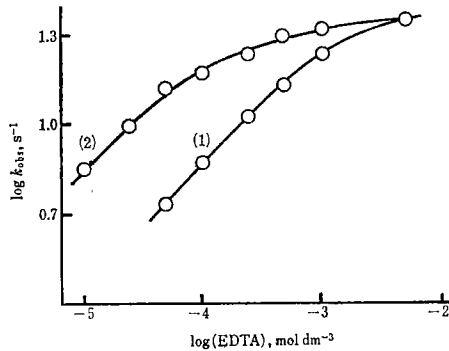
EDTA濃度と無関係となる傾向は見られない。

3・1・6 pHと反応速度の関係

カドミウム錯体の反応速度とpHの関係をFig. 2に示す。亜鉛及び銅錯体の反応はカドミウム錯体の反応に比較して速度のpH依存性がわずかに大きい。

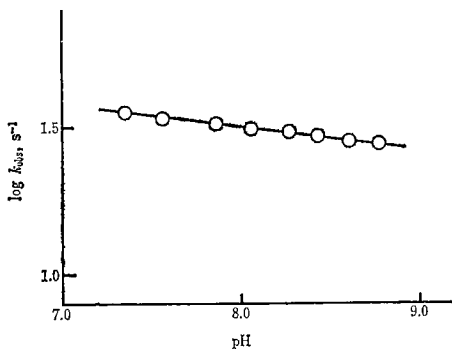
3・1・7 TAN濃度と反応速度の関係

カドミウム錯体の反応速度に対し、遊離のTANは濃度が高い範囲でのみ負の影響を示すが(Fig. 3), 亜鉛及び銅錯体の反応においては, 全範囲でTAN濃度の増加とともに速度は低下する傾向を示し, 逆反応の速度が大きいことを示唆した。



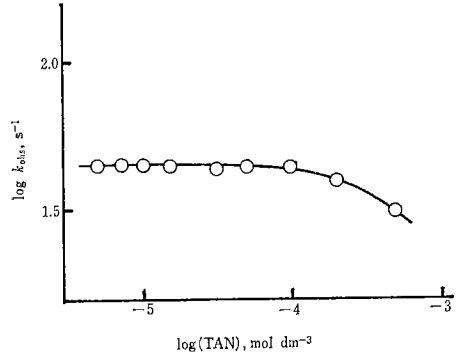
(1) $\text{Cd}^{2+} : 29.3 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$, $\text{TAN} : 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$;
(2) $\text{Cd}^{2+} : 29.3 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$, $\text{TAN} : 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$;
Triton X-100 : 1.0%; pH : 7.60; Temp. : 25°C; $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

Fig. 1 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of Cd (II)-TAN complex with EDTA and EDTA concentration



$\text{Cd}^{2+} : 29.3 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$; $\text{TAN} : 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$;
EDTA : $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; Triton X-100 : 1.0%;
Temp. : 25°C; pH : 7.3~8.7; $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

Fig. 2 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of Cd (II)-TAN complex with EDTA and pH



$\text{Cd}^{2+} : 29.3 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$; EDTA : $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$;
Triton X-100 : 1.0%; Temp. : 25°C; pH : 7.60;
 $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

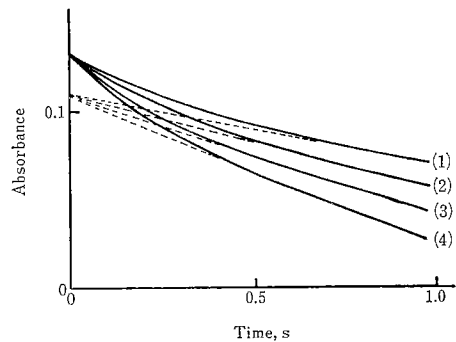
Fig. 3 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of Cd (II)-TAN complex with EDTA and TAN concentration

3・1・8 界面活性剤の影響

界面活性剤濃度が(1~4)%の範囲では, 反応速度は濃度の増加に伴ってわずかに減少する。5%以上の濃度範囲では再現性の低下が見られる。

3・1・9 温度の影響

反応速度は, 温度の上昇に伴い増加する。ただし, カドミウム定量はFig. 4に示すように, 反応時間(0.3~1)秒間の吸光度変化の直線部分を反応時間ゼロに補外し, 反応開始以前のTAN錯体の吸光度を求めて行うので定量値は温度の影響を受けない。



$\text{Cd}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^{2+} : \text{Mn}^{2+} = 17.6 : 15.9 : 16.4 : 13.8 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$;
 $\text{TAN} : 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; pH : 7.61;
EDTA : $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; Triton X-100 : 1.0%;
Temp. : (1) 15°C, (2) 20°C, (3) 25°C, (4) 30°C

Fig. 4 Effect of temperature on the rate of ligand substitution reaction

3・1・10 定量操作

これまでの実験結果及び共存イオンの影響を考慮し、定量操作を以下のように定めた。30 μg 以下のカドミウムを含む試料溶液を採り水酸化ナトリウム又は塩酸を用いて pH を 5~6 とする。0.5 mol dm^{-3} アセチルアセトン 10 cm^3 , 2.5×10^{-3} mol dm^{-3} の TAN 溶液 (10% トリトン X-100 水溶液) 20 cm^3 を加え、さらにコルトフ緩衝溶液 10 cm^3 を加えて pH を 7.6 とし TAN 錯体を生成させる。イオン強度を 0.1 mol dm^{-3} とするため 0.28 g の過塩素酸ナトリウムを加えて溶解させる。この溶液に純水を加えて 100 cm^3 とする。

この溶液と 2.0×10^{-3} mol dm^{-3} の EDTA 溶液 (pH: 7.6, $\mu = 0.1$ mol dm^{-3}) とをストップドフロー装置で混合して反応を開始させ、反応開始後 1 秒間の 580 nm における吸光度変化を記録させる。反応開始後 (0.3~1) 秒間の吸光度変化の直線部分を反応時間ゼロに補外し、反応開始以前のカドミウム TAN 錯体の吸光度を求める。あらかじめ作成した検量線からカドミウムを定量する。

3・1・11 合成試料の分析

亜鉛(II)、銅(II)及びマンガ(II)を含み、さらに各種濃度のカドミウムを含む試料を合成し、定量操作に従いカドミウムを定量し Table 3 の結果を得た。定量誤差は 2.9 μg 以上のカドミウムを対象とする場合は $\pm 4\%$ 以内、定量下限の 1 μg では $\pm 10\%$ 以内である。

Table 3 Determination of Cd^{2+} in the presence of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Mn^{2+} †

Cd^{2+} taken ($\mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$)	Cd^{2+} found ($\mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$)	Error (%)
29.3	29.3	—
23.4	23.3	-0.4
20.5	20.3	-1.0
17.6	17.6	—
14.7	14.8	0.7
11.7	11.8	0.9
8.8	8.8	—
5.9	6.0	1.7
2.9	2.8	-3.4
1.5	1.6	6.7
1.2	1.1	-8.3

† Zn^{2+} (16.4 μg), Cu^{2+} (15.9 μg), Mn^{2+} (13.3 μg)

3・1・12 共存イオンの影響

他の金属イオン及び陰イオンの影響を調べた。3価の鉄、クロム及びアルミニウムは本報の条件では錯体を生成せず、影響を与えない。2価の鉄、ニッケル、コバルト及び鉛は TAN と錯体を

生成するが、EDTA との反応の速度がカドミウム錯体に比較してはるかに小さいため影響しない。水銀(II)の TAN 錯体の反応速度は、カドミウム錯体の反応とほぼ同じであるため影響を与える。しかし、pH 6 以上では水銀(II)は水酸化物として存在し、TAN 錯体の生成速度は極めて小さく、完全発色に 48 時間を要する。従って、TAN を加える前の試料溶液の pH を 5 以上とし、さらに TAN 錯体の生成後 EDTA との反応を 30 分以内に行わせることにより、その影響をのがれることができる。

3・1・11 で用いた合成試料に、硫酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、硝酸イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン及び塩化物イオンをそれぞれ添加した試料を用い、陰イオンの影響を調べた。これらの陰イオンはカドミウムの定量に影響を与えない (Table 4)。

Table 4 Effect of foreign ions on the determination of Cd^{2+} †

Foreign ions ($\text{mg}/100 \text{ cm}^3$)	Cd^{2+} taken ($\mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$)	Cd^{2+} found ($\mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$)	Error (%)
CH_3COO^- : 148	29.3	29.2	-0.3
Cl^- : 90	29.3	29.4	0.3
NO_3^- : 158	29.3	29.3	—
ClO_4^- : 249	29.3	29.3	—
PO_4^- : 238	29.3	29.5	0.7
Br^- : 200	29.3	29.2	-0.3
I^- : 317	29.3	29.3	—

† In the presence of Zn^{2+} (16.4 μg), Cu^{2+} (15.9 μg), Mn^{2+} (13.8 μg)

3・1・13 結 語

金属イオンを TAN 錯体とし EDTA による配位子置換反応を行わせたとき、金属イオンにより反応速度が異なることを利用してカドミウムを簡単かつ迅速に定量する方法を提案した。本法は、分離操作を含まず、マスクング操作も大幅に省略できたので、定量操作は極めて簡単であるが感度と選択性が良く優れた方法である。

カドミウムの定量法に非接触反応を利用する速度論的定量法を適用する場合には、カドミウム(II)イオンからの配位水分子の解離速度が大きいので ($\log k_{\text{H}_2\text{O}} = 8.5 \text{ s}^{-1}$)、錯体生成速度を追跡することは困難であり、配位子置換反応によらざるを得ない。錯体の配位子置換反応速度を用いる定量法は、あらかじめ生成させる錯体の錯形成剤と配位子置換反応を行わせる錯形成剤の組み合わせにより反応速度を制御できるので、カドミウムを対

(8)

象とする場合ばかりでなく、他の金属イオンを対象とする場合にも有効な方法であることは既に指摘した⁹⁾。カドミウムとTACはpH 6.76においては錯体を生成しないのでTAN錯体について測定した k_{obs} と比較できないが、銅(II)及びニッケル(II)錯体について比較するとTAN錯体の k_{obs}

はTAC錯体の k_{obs} の1/1000以下である。従って、反応速度の比は生成定数^{9),10)}の比にはほぼ反比例していることが推察され、錯形成剤の組み合わせによる反応速度の制御が可能であることが立証された。

3・2 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール錯体とEDTAとの配位子置換反応を利用する銅(II)の速度論的定量

3・2・1 緒言

本項ではこれまで用いた2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(TAC)や1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(TAN)の錯体に比して銅のモル吸光係数が大きく感度の良い定量法が期待できるTAM^{12)~15)}の錯体を用い既報と同様に、EDTAによる配位子置換反応の速度差を利用する銅の定量法について検討した。

TAMは銅(II)以外にも多くの金属イオンと錯体を生成するため、分離やマスキング操作を省略できる速度論的手法は有効であるが、他の共存金属イオンとTAMとの錯形成による遊離TAM濃度の低下に起因する定量誤差を生ずる可能性がある。そこで本項では、簡単なマスキング法を併用して他の金属イオンのTAM錯体の生成をできるだけ抑制すると同時に、TAM錯体を生成するとしても配位子置換反応が銅錯体の反応に比して遅く、かつ微量の錯体のみが生成するようにした。その結果補外法⁷⁾のようなデータ処理をも省略でき、 $1\mu\text{g}/50\text{cm}^3$ 以上の銅を簡単に定量しうる優れた方法を見いだした。

3・2・2 試薬、装置及び実験方法

TAM溶液：同仁薬化学研究所製ドータイトTAMを和光純薬製非イオン性界面活性剤トリトンX-100を用いて調製した。

金属イオン標準溶液：硝酸塩又は塩化物を水に溶解して調製した。濃度は、EDTAによるキレート滴定法で定めた。

EDTA溶液：既報と同様に市販のEDTAを水に溶解し調製した。

pH緩衝剤：コルトフ緩衝剤($1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ リン酸二水素ナトリウム + $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ホウ砂)

その他の試薬：すべて市販の特級品を用いた。又、試薬の溶解に用いる水はイオン交換水をさらに石英製2段蒸留装置で蒸留したものをを用いた。

装置：反応速度の測定にはユニオン技研製RA-1300型ストップフロー装置を用いた。

3・2・3 実験及び結果

3・2・3・1 TAM錯体

非イオン性界面活性剤トリトンX-100共存下におけるTAM錯体生成については既に報告がある¹⁵⁾。pH 7~8では銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)、亜鉛(II)、鉄(II)及びカドミウム(II)の錯体が生育する。Table 5にpH 7.60における各TAM錯体の吸収極大波長及びモル吸光係数を示

Table 5 Absorption maximum (λ_{max}) and molar absorptivity (ϵ) at λ_{max} of TAM chelates in nonionic surfactant (Triton X-100)

Metal ions	λ_{max}/nm	ϵ (563 nm) $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$
Cu ²⁺	563	54000
Zn ²⁺	558	64000
Cd ²⁺	560	48000
Ni ²⁺	560	66000
Fe ²⁺	563	38000
Co ²⁺	575	62000

M^{n+} : $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; TAM: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; 1.0% Triton X-100; pH: 7.60

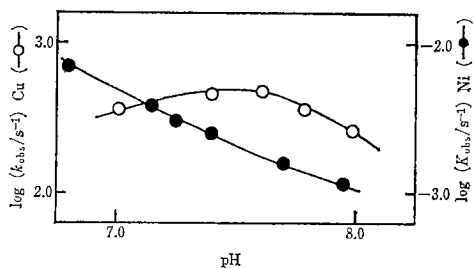
した。3価の鉄のTAM錯体は生成速度が小さく、短時間(30分以内)であれば錯体の生成による影響を無視できる。

3・2・3・2 TAM錯体とEDTAの配位子置換反応速度

pH 6.8~8.0における銅(II)及びニッケル(II)TAM錯体とEDTAの配位子置換反応速度を調べFig. 5の結果を得た。銅錯体の反応速度がpH 7.6において極大値を持つためにニッケル錯体の反応

との速度差がこの pH で最大となる。

また、この条件における他の錯体の反応半減期は Table 6 に示す。配位子置換を行わせる pH は Fig. 5 と Table 6 の結果及び先に報告されている pH と TAM 錯体生成の関係¹⁵⁾、さらに試薬空試験液が pH 8 以上で急に増大することを考慮して 7.60 と定めた。



Cu(II)-TAM with EDTA—Cu(II) : 5.0×10^{-6} mol dm^{-3} , TAM : 3.46×10^{-4} mol dm^{-3} , EDTA : 2.0×10^{-3} mol dm^{-3} , buffer : 5.0 cm³/50 cm³, $\mu = 0.1$ mol dm^{-3} ; Ni(II)-TAM with EDTA—Ni(II) : 5.0×10^{-6} mol dm^{-3} , TAM : 3.46×10^{-4} mol dm^{-3} , EDTA : 2.0×10^{-3} mol dm^{-3} , buffer : 5.0 cm³/50 cm³, $\mu = 0.1$ mol dm^{-3}

Fig. 5 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reactions and pH at 25°C

Table 6 Half lives of ligand substitution reaction

Metal ions	Half life
Cu ²⁺	1 ms
Cd ²⁺	10 ms
Zn ²⁺	30 ms
Ni ²⁺	13 min
Co ²⁺	†

M²⁺ : 5.0×10^{-6} mol dm^{-3} ; TAM : 1.0×10^{-1} mol dm^{-3} ; EDTA : 1.0×10^{-3} mol dm^{-3} ; pH : 7.62; T = 25°C; $\mu = 0.1$ mol dm^{-3} ; † The reaction does not proceed.

3・2・3・3 カドミウム(II), 亜鉛(II)及び鉄(II)のマスキング

Table 6 の結果は、銅錯体に近い速度を持つカドミウム錯体の反応でもその反応半減期は10倍であるから、補外法を用いてこれら共存イオンを分離することなしに銅のみの定量が可能であることを示唆する。しかし、カドミウム及び亜鉛の TAM 錯体の生成を抑制するマスキング法があれば、1/100 秒以内に反応が終了する銅錯体の反応による吸光度変化を測定することにより直ちに銅の定量ができ、分析操作の単純化と測定精度の向上が可能である。

鉄(II) - TAM 錯体の EDTA による配位子置換

反応は遅く銅の定量に直接影響を与えない。しかし、銅 TAM 錯体については TAM 濃度の減少に伴わずかではあるが、吸光度が減少する傾向が認められることから鉄(II)の共存量が多く TAM を大量に消費した場合、銅の定量値に影響を与えるおそれがある。そこで亜鉛、カドミウム及び鉄(II)のマスキング法をそれぞれ検討した結果、亜鉛、カドミウムについてはクエン酸による方法 (Table 7)、鉄についてはペルオキシ二硫酸アンモニウムを添加して TAM との錯形成速度の小さい鉄(III)に酸化する方法が有効であった。いずれの方法もマスキング剤による銅(II)その他金属の TAM 錯体の生成反応及び配位子置換反応速度に対する影響は見られない。

Table 7 Effect of citrate on the formation of TAM chelates

Metal ions	Absorbance at 563 nm	
	Absence of citrate	Citrate added
Cu ²⁺	0.216	0.216
Ni ²⁺	0.264	0.264
Co ²⁺	0.248	0.248
Zn ²⁺	0.255	0.000
Cd ²⁺	0.192	0.000

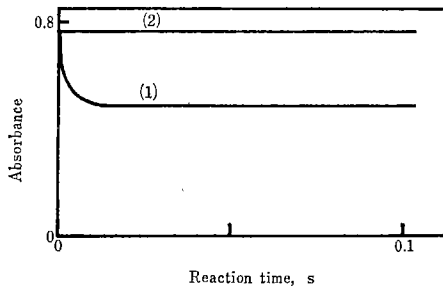
M²⁺ : 4.0×10^{-6} mol dm^{-3} ; TAM : 8.65×10^{-5} mol dm^{-3} ; Citrate : 2.0×10^{-2} mol dm^{-3} ; pH : 7.60

3・2・3・4 定量操作

これまでの実験結果を基にして、定量操作を以下のように定めた。18 μg 以下の銅(II)を含む試料溶液を採り、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mg を加え溶解させる。水酸化ナトリウム又は過塩素酸溶液を用いて pH を 6 前後に調整した後、0.5 mol dm^{-3} のクエン酸溶液 2 cm³、更に 1.73×10^{-3} mol dm^{-3} の TAM 溶液 (10% トリトン X-100 の水溶液) 10 cm³ を加える。pH 7.6 のコルトフ緩衝剤 5 cm³ を加え TAM 錯体を生成させる。溶液を 50 cm³ のメスフラスコに移しイオン強度が 0.1 mol dm^{-3} になるように過塩素酸ナトリウムを加えた後、水で全量を 50 cm³ とする (溶液 A)。

この溶液と 2.0×10^{-3} mol dm^{-3} の EDTA 溶液 (pH 7.60, 2% トリトン X-100, $\mu = 0.1$ mol dm^{-3} , 溶液 B) とをストップドフロー装置で混合して反応させ、反応開始後 0.1 秒間の波長 563 nm における吸光度変化を測定記録する。測定の 1 例を Fig. 6 に示す。反応開始後 0.01 秒間に生ずる急激な吸光度変化が銅 TAM 錯体と EDTA の反応によるものである (Fig. 6 (1))。この反応は相当

速い反応であるため反応開始時の吸光度が正確に測定できない場合があるので、EDTAを含まない溶液(pH 7.60, 2%トリトンX-100, $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$)を用意し、溶液Aをストップドフロー装置で混合し反応開始時の吸光度を確認する{Fig.6(2)}。反応開始時と0.01秒後の吸光度の差をFig.6(1)及び(2)より求め、あらかじめ求めた検量線から銅を定量する。なお、鉄(III)の影響を少なくするためTAM錯体を生成させた後は速やかに(室温25°Cの場合、少なくとも30分以内)EDTAとの反応を行わせることが望ましい。



Solution A—Metal ions ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$): Cu^{2+} (17.86), Ni^{2+} (23.40), Cd^{2+} (44.96), Zn^{2+} (26.16), Fe^{2+} (23.40), Co^{2+} (23.60), TAM: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Triton X-100 : 2.0%, pH: 7.60, $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$; Solution B—(1) EDTA: $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH: 7.60, $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, (2) EDTA: 0 mol dm^{-3} , pH: 7.60, $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$; Solution A was mixed with solution B by stopped-flow technique.

Fig. 6 Example of the absorbance change during the substitution reaction at 25 C

3・2・3・5 合成試料の分析

カドミウム(II), 亜鉛(II), 鉄(II, III), ニッケル(II)及びコバルト(II)と共存する銅を含む試料を作り、3・2・3・4の定量操作に従い銅の定量

Table 8 Determination of Cu^{2+} in the presence of Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} and Co^{2+}

Cu^{2+} taken ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)	Cu^{2+} found ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)	Error (%)
17.85	17.64	-1.1
15.88	15.87	-0.1
12.70	12.71	0.1
9.53	9.53	± 0.0
8.93	9.07	1.6
7.23	7.16	-0.1
5.37	5.40	0.6
3.58	3.69	3.0
2.50	2.52	0.3
1.79	1.77	-1.1
1.07	1.07	± 0.0
0.36	0.34	-5.6

Ni^{2+} (11.70 μg), Cd^{2+} (22.48 μg), Zn^{2+} (13.08 μg), Fe^{2+} (11.17 μg), Co^{2+} (11.80 μg)

を行い得られた結果をTable 8に示す。1 $\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$ 以上の銅を $\pm 3\%$ 以内の誤差で定量できる。定量下限は0.4 $\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$ でこのときの定量誤差は $\pm 10\%$ 程度となる。

3・2・3・6 共存イオンの影響

各種イオンを共存させ、銅を含む試料を調製し、銅の定量に対する共存イオンの影響を調べた。共存金属イオンについてはTable 9, 陰イオンについてはTable 10の結果が得られた。いずれの金属イオンも表示した量まで存在しても影響はない。又、陰イオンについては $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ までは大きな影響を与えるイオンは見いだされない。

Table 9 Effect of foreign cations on the determination of Cu^{2+}

Foreign ions ($\text{mg}/50 \text{ cm}^3$)	Cu^{2+} taken ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)	Cu^{2+} found ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)	Error (%)
Co^{2+} : 0.25	34.34	34.42	0.2
Ni^{2+} : 0.29	34.34	33.64	-2.0
Zn^{2+} : 1.30	34.34	35.00	1.9
Cd^{2+} : 2.25	34.34	33.56	-2.2
Mn^{2+} : 1.13	34.34	34.11	-0.7
Fe^{2+} : 5.58	34.34	34.33	-0.03

Table 10 Effect of foreign anions on the determination of Cu^{2+}

Foreign ions ($\text{mg}/50 \text{ cm}^3$)	Cu^{2+} taken ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)	Cu^{2+} found ($\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$)	Error (%)
CH_3COO^- : 34.5	7.86	7.22	-1.8
NO_3^- : 31.0	7.86	7.80	-0.8
Cl^- : 17.8	7.86	8.00	1.8
Br^- : 40.0	7.86	7.97	1.4
I^- : 63.5	7.86	7.86	± 0.0
SO_4^{2-} : 48.0	7.86	7.75	-1.4

In the presence of Ni^{2+} (11.70 μg) and Co^{2+} (11.80 μg)

3・2・4 結 語

反応速度の差を利用する定量法は、共存イオンの分離操作やマスキング操作を大幅に省略できるため簡単な操作で定量できる優れた特徴がある。しかし、実際には近接した反応速度を持つ金属イオンが共存する場合、あるいは共存量が多いため溶液の全吸光度が吸光度変化を測定するのに都合が悪いほど大きく、同時にこれら共存金属イオンの錯生成による錯形成剤の消費に起因しての定量誤差が大きくなる場合などのため、ある程度のマスキング操作は行う必要がある。

本項では用いたTAM錯体とEDTAとの配位子置換反応において亜鉛(II), カドミウム(II)の錯体が銅(II)に近い速度を持つため、又、鉄イオンは一般に共存量が多い化学種でありTAMを大量に消

費する可能性があるため、2種のマスクング法を併用した。その結果、銅のTAM錯体とEDTAの速い配位子置換反応による吸光度変化を測定するの

みで銅の定量が可能となり、既報^{6),11)}で用いた補外法の必要がないため極めて簡単な定量法となった。

3・3 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール錯体とEDTAの配位置換反応速度を利用するカドミウム(II)とマンガン(II)の同時定量法

3・3・1 緒言

定量法に用いる反応としては、金属キレート生成反応及び配位子置換反応はいずれも用いることができる。著者らは広範囲の金属イオンに本手法を適用できること、陰イオンの影響を受けにくいことなど配位子置換反応の速度を利用する方法に発展性があると考え、幾つかの定量法を提案した^{4)~6)}。

本項においても、これまでに報告した定量法と同様に金属キレートの配位子置換反応の速度の差を利用したカドミウム(II)とマンガン(II)の同時定量法を検討した。

カドミウム(II)やマンガン(II)に配位子置換反応の速度を利用する定量法を適用する場合、一般的にこれら金属イオンの錯体の反応は、ストップドフロー法で追跡できないほど迅速な反応速度を持つものが多いため用いる反応が限定される。安定度定数大きいPAN錯体は、配位子置換反応の速度が小さく、ストップドフロー法で追跡できるのでカドミウム(II)マンガン(II)の速度論的定量法に適していると思われたが、カドミウム(II)とマンガン(II)のPAN錯体の反応速度は、ほぼ同等であるため同時定量は不可能であった。しかし、PAN錯体の配位子置換反応を塩化アンモニウム-アンモニア緩衝剤を用いアンモニアアルカリ性で行わせるとカドミウム錯体の反応がアンモニアによる接触効果を受けて反応速度が増大し、マンガン錯体の反応の間に速度論的同時定量に必要な約10倍の反応速度の差を生ずるを見いだした。さらに、この条件においては亜鉛(II)、銅(II)などのPAN錯体の反応は、カドミウム及びマンガン錯体よりはるかに反応速度が小さく、分離及びマスクング操作を行わなくても定量に影響しないため、両イオンを簡単かつ迅速に定量する方法を見いだした。

3・3・2 試薬、装置及び実験方法

PAN溶液：同仁薬化学研究所製ドータイトPANをメタノールと和光純薬製非イオン性界面活

性剤トリトンX-100を併用して溶解し調製した。

EDTA溶液：既報と同様に市販のEDTAを水に溶解して調製した。濃度は亜鉛標準液を用いてエリオクロームブラックTを指示薬とするキレート滴定法で求めた。

アンモニア系pH緩衝剤：塩化アンモニウムを溶解した水溶液に濃アンモニア水を加えpH 8.8としたものを用いた。濃度は、塩化物イオンについて 2.0 mol dm^{-3} とした。このpH緩衝剤は時間の経過とともにアンモニアが揮散し、pHが低下するので毎日調製した。

ホウ砂系緩衝剤： 0.05 mol dm^{-3} ホウ酸ナトリウム水溶液にリン酸二水素ナトリウムを加えpH 8.8としたものを用いた。

その他の試薬：すべて市販の特級品をそのまま用いた。また、試薬の調製に用いた水はバーンステッド製純水製造装置で精製した水を用いた。

反応速度測定装置：ユニオン技研製RA-401型ストップドフロー装置を用いた。pHは東亜電波製HM-20B型pHメーター、吸光度、極大吸収波長の決定はケリー219型分光光度計を用いた。測定セル室の温度を一定に保つため、ハーケ製NB-22型循環恒温水そうを用いて水を循環させ 25°C とした。

3・3・3 実験及び結果

3・3・3・1 PAN錯体の配位子置換反応速度

ホウ酸ナトリウム-リン酸二水素ナトリウム系pH緩衝液を用いた場合及び塩化アンモニウム-アンモニア系pH緩衝剤を用いた場合について、各種金属イオンPAN錯体のEDTAによる配位子置換反応の条件速度定数の測定結果をTable 11に示す。ホウ砂系pH緩衝剤を用いアンモニアが存在しない場合カドミウム(II)のマンガン(II)のPAN錯体の配位子置換反応速度は、近接して速度論的分別定量には適しない。しかし、アンモニ

ア系 pH 緩衝剤を用いてアンモニアが水溶液中に存在する場合、PAN 錯体はアンモニアによる接触効果を受けるが、その効果はカドミウム錯体の場合マンガン錯体より顕著で緩衝溶液 5 cm^3 を用いた場合両者の速度定数の比は約 10 倍となり、両者の速度論的分別定量が可能である。

なお、アンモニアの接触効果は Fig. 7 に示したアンモニア系緩衝剤添加量と k_{obs} の関係、同じく緩衝剤添加量の増加に伴うカドミウム PAN 錯体の極大吸収波長における吸光度の減少量(カドミウム-アンミン錯体の生産量)との関係が強い相関を示すことから、アンモニア緩衝剤添加により部分的に生成するカドミウム-アンミン錯体と

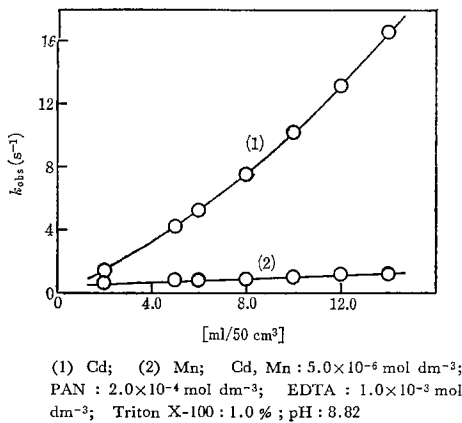


Fig. 7 Relation between k_{obs} and ammonia buffer concentration

EDTA の配位子置換反応の速度が極めて大きいことに起因するためであると推定される。

配位子置換反応に用いるポリアミノポリカルボン酸と反応速度の関係を調べた結果、いずれのポリアミノポリカルボン酸を用いた場合もカドミウム(II)とマンガン(II)の分別定量を目的とする場合に必要となる 10 倍以上の反応速度定数の比は満たされているが、EDTA を用いる場合測定が行いやすく、迅速性においても優れていた。また、Table 11 の結果からカドミウム(II)とマンガン(II)以外の金属イオンの PAN 錯体の反応速度は、極めて小さく、両者の速度論的定量に影響しないことが予想された。

3・3・3・2 反応速度と pH の関係

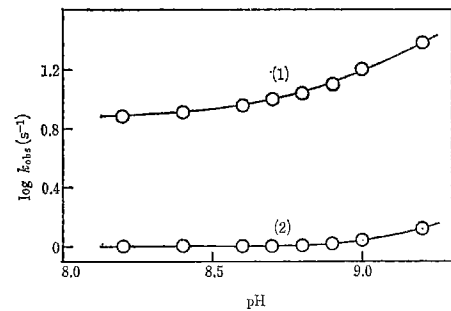
カドミウム(II)及びマンガン(II)の PAN 錯体の EDTA による配位子置換反応速度と pH の関係を Fig. 8 に示す。リン酸-ホウ砂系緩衝剤を用い

Table 11 Conditional rate constants of ligand substitution reaction with ammonia buffer and phosphate-borax buffer

Metal ions	Phosphate-borax buffer $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	Ammonia buffer $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
Cd ²⁺	0.30	11.40
Mn ²⁺	0.40	1.13
Zn ²⁺	0.03	0.03
Cu ²⁺	0.02	0.02
Hg ²⁺	0.06	No coloration
Ni ²⁺	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵
Co ²⁺	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵
Fe ²⁺	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵

Metal ions: $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; PAN: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; EDTA: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; Triton X-100: 1.0%; pH: 8.82; Temp.: 25 °C

た場合にはこれまで調べた配位子置換反応の場合と同様に、pH の上昇に伴い反応速度が減少する傾向を示す。しかし、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝剤を用いた場合には、pH の上昇に伴い反応速度は急激に上昇する。マンガン(II)錯体の反応は、pH の上昇に伴いわずかに反応速度が増加する傾向が認められる。



(1) Cd; (2) Mn; Cd, Mn: $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; PAN: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; EDTA: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; Triton X-100: 1.0%; pH 8.2~9.2 (0.4 mol dm^{-3} ammonia buffer); Temp.: 25 °C

Fig. 8 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of PAN complexes with EDTA and pH

3・3・3・3 EDTA 濃度と反応速度の関係

EDTA 濃度と反応速度との関係を Fig. 9 に示す。カドミウム(II)錯体の反応は EDTA 濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ までは、EDTA 濃度の増加に伴いほぼ 0.5 次の関係で反応速度は増加し、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上では EDTA 濃度に関係なくなる傾向を示す。マンガン(II)錯体の反応においては、EDTA 濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上において反応速度は一定となる傾向を示した。

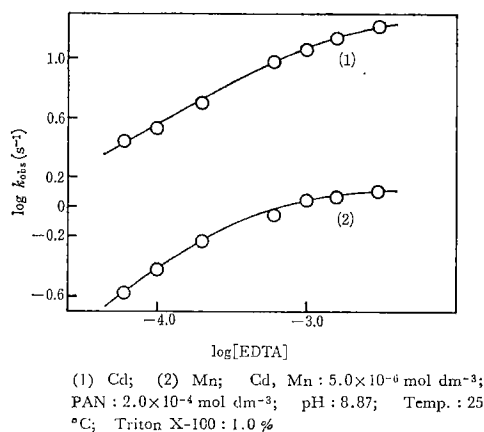


Fig. 9 Relation between k_{obs} and EDTA concentration

3・3・3・4 PAN濃度と反応速度の関係

カドミウム(II)及びマンガン(II)に対し過剰に添加するPANの濃度と配位子置換反応速度の関係をFig.10に示す。いずれの場合もPAN濃度の増加は反応速度を低下させるが、PAN濃度が 4×10^{-5} mol dm⁻³以上ではマンガン錯体の反応に対して特に大きい影響を示す。このような傾向は、配位子置換反応の逆反応に基づく直接的影響

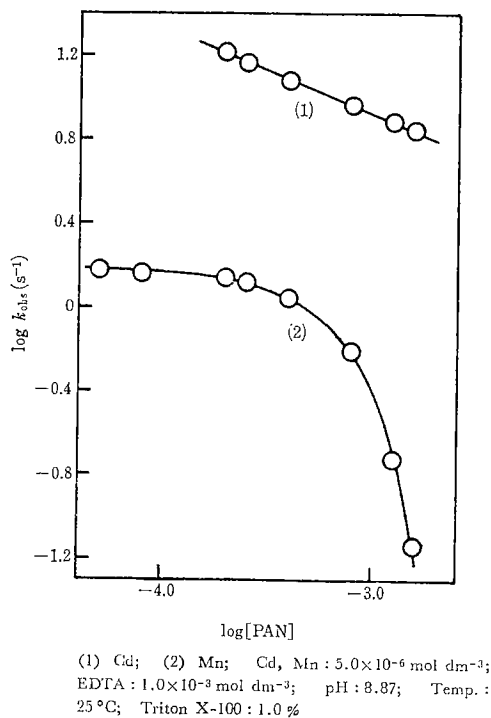


Fig. 10 Relation between k_{obs} and PAN concentration

及びアンミン錯体の生成を妨げることによる影響と考えられる。

3・3・3・5 定量操作

これまでの実験結果を基に、反応を行わせる条件としてpHを8.8, PAN及びEDTA濃度を 4.0×10^{-4} mol dm⁻³, 2.0×10^{-3} mol dm⁻³とし、定量操作を以下のように定めた。カドミウム及びマンガンがそれぞれ28 μg, 14 μg以下を含む試料溶液を採り、マンガンをも2価に保つための還元剤アスコルビン酸ナトリウム10mgを加え溶解させる。水酸化ナトリウム又は過塩素酸を用いてpHを7前後に調節した後、 4×10^{-3} mol dm⁻³のPAN溶液(メタノール10%及びトリトンX-100, 10%水溶液)5 cm³を加える。pH 8.8のアンモニア緩衝剤10 cm³を加えPAN錯体を生成させ、この溶液を50 cm³メスフラスコに移し全量を50 cm³とする(溶液A)。溶液Aと 2.0×10^{-3} mol dm⁻³のEDTA溶液(pH 8.80, 1.0%トリトンX-100, 溶液B)とをストップドフロー装置で混合して反応させる。反応開始後0.5秒間及び7.5秒間の波長554 nmにおける吸光度変化を測定記録させる。

測定記録した反応曲線の1例をFig.11に示す。

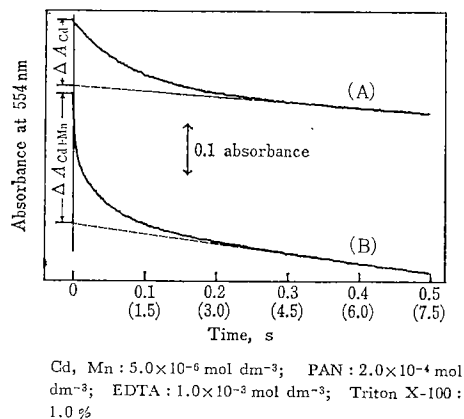


Fig. 11 Typical reaction curve for simultaneous determination of Cd(II) and Mn(II)

反応曲線Aにおける反応開始後0.3秒間の急速な吸光度変化は、カドミウムPAN錯体とマンガン錯体の一部の反応によるものである。反応開始後0.3秒以降はマンガン錯体だけの反応に基づく直線的な吸光度変化が見られる。従って、この直線部分を反応時間0に補外した点と反応開始時との吸光度の変化量は、存在したカドミウムPAN錯体の吸光度であり検量線からカドミウムの定量を行う。

反応曲線Bは、マンガン錯体の反応が終了するまで吸光度変化を測定した例である。反応開始後4.0秒以後は、カドミウム及びマンガン錯体の反応に比して反応速度の小さい亜鉛(II)、銅(II)などのPAN錯体の反応による極めて緩やかな吸光度の直線的变化が見られる。従って、この直線的变化部分を先と同様に反応時間0に補外した点と反応開始時の吸光度の差からカドミウムとマンガンのPAN錯体の吸光度の含量を求め、さらに先に求めたカドミウムPAN錯体の吸光度との差からマンガンPAN錯体の吸光度を求め、検量線からマンガン(II)の定量を行う。

なお鉄(II)が共存する場合、渡辺らも指適しているように錯生成速度が小さく¹⁷⁾、生成した錯体は時間の経過に伴って徐々に沈澱を生じ測定に影響を与えるので、鉄の錯形成反応が生じないように試料調製後10分以内にEDTAとの反応を行わせる。

3・3・3・6 合成試料の分析

カドミウム、マンガンの濃度を種々組み合わせた合成試料を調製し、3・3・3・5の定量操作に従いカドミウム、マンガンの定量を行い得られた結果をTable 12に示す。定量誤差は±4%以内である。

Table 12 Simultaneous determination of cadmium (II) and manganese (II) in their mixtures.

Taken ($\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$)		Found ($\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$)		Error (%)	
Cd	Mn	Cd	Mn	Cd	Mn
28.1	13.7	28.3	13.7	0.7	0
28.1	2.75	27.9	2.76	-0.7	0.4
22.5	5.49	22.4	5.42	-0.4	-1.3
16.9	8.24	17.0	8.21	0.6	-0.4
11.2	11.0	11.4	11.0	1.8	0
5.62	13.7	5.66	13.7	0.7	0
2.81	13.7	2.81	13.7	0	0

3・3・3・7 共存イオンの影響

3・3・3・6で用いた合成試料に各種イオンを共存させ、カドミウム、マンガンの定量に対する共存イオンの影響を調べた(Table 13)。いずれの金属イオンも表示した量まで共存しても影響はない。また、陰イオンについては $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ までは影響はみられなかった。

3・3・4 結言

提案した定量法は亜鉛(II)、銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)及び鉄(II, III)などが共存しても分離操作やマスキング操作なしにカドミウム(II)とマンガン(II)の定量を迅速に行うことがで

Table 13 Effect of foreign ions on the determination of cadmium (II) and manganese (II)

Foreign ions ($\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$) ($\text{mg}/50\text{ cm}^3$)†	Taken ($\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$)		Found ($\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$)		Error (%)		
	Cd	Mn	Cd	Mn	Cd	Mn	
Zn ²⁺	65.3	16.9	8.24	16.7	8.31	-1.0	0.8
Ni ²⁺	58.7	16.9	8.24	16.9	8.17	0	-0.8
Cu ²⁺	65.4	16.9	8.24	16.6	8.19	-1.8	-0.6
Co ²⁺	58.9	16.9	8.24	16.7	8.05	-1.2	-2.3
Fe ²⁺	55.8	16.9	8.24	16.6	8.34	-1.8	1.2
Hg ²⁺	30.0	16.9	8.24	16.9	8.43	0	2.3
CH ₃ COO ⁻	34.5†	16.9	8.24	16.8	8.48	-0.6	2.9
NO ₃ ⁻	31.0†	16.9	8.24	16.9	8.54	0	3.6
ClO ₄ ⁻	49.7†	16.9	8.24	16.9	8.44	0	2.4
PO ₄ ³⁻	47.5†	16.9	8.24	16.9	8.21	0	-0.4
Cl ⁻	17.7†	16.9	8.24	16.7	8.32	-1.2	1.0
SO ₄ ²⁻	48.0†	16.9	8.24	16.9	8.21	0	-0.4

き、反応速度を利用する定量法の利点が良く表れている。しかも、非常に簡単な方法であるにもかかわらず、測定誤差も±4%以内であって通常の定量法と同等である。

本定量法の実用性を試験する意味も含めて北海道に存在し、主としてマンガンを採掘しているある鉱山の廃水及び一次処理水について、本法及び原子吸光法により定量を行った。結果(Table 14)から見て本試料はカドミウムが検出されないため、本法の特徴である2元素同時定量のため試料として適切なものとは言えなかったが、得られたマンガンの定量値は原子吸光法と良い一致を示している。

Table 14 Determination of cadmium and manganese in mining waste water and its treated water.

	Present method (ppm)		Atomic absorption method (ppm)	
	Cd	Mn	Cd	Mn
Waste water	0	631	0	648
Treated water	0	52.2	0	54.0

本法は、PAN錯体の配位子置換反応に対するアンモニアの接触効果を利用している点に特徴がある。この接触効果は、わずかに生成するカドミウムのアンミン錯体がPAN錯体に比して大きな反応速度を持つことに起因すると推定される。

3・4 微量信号積算感度改良法によるppbレベルのマンガンと亜鉛の速度論的同時定量

3・4・1 緒言

ストップフロー法による反応シグナルを繰り返し加算してS/N比を高める方法¹⁸⁾を、反応速度の差を利用する重金属イオンの計測法に利用し、ppbレベル濃度の亜鉛(II)とマンガン(II)を迅速に測定する方法を検討した。

用いた反応は、界面活性剤トリトンX-100に可溶化した1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(TAN)錯体⁷⁾とEDTAとの配位子置換反応¹¹⁾で、Table 15に示した条件速度定数から明らかなように、本実験条件下でTANと錯形成して発色する金属イオンのうちカドミウムはマンガんと、銅及び水銀は亜鉛と同程度の速度で、これらが共存するとそのままでは定量を妨害するが、他の金属イオンは反応が著しく遅く妨害しない。

カドミウム、銅はN-(ジチオカルボキシ)-グリシン(DTCG)によってマスキングでき⁷⁾、水銀も同様にマスキングされた。従って、DTCGをマスキング剤に使用することにより、反応速度の差を利

Table 15 Conditional rate constants, k_{obs} , of the ligand substitution reactions between TAN chelates and EDTA at pH 8.87 and 25.0°C

Metal ion	k_{obs} (s ⁻¹)	Metal ion	k_{obs} (s ⁻¹)
Mn ²⁺	2.23 × 10	Co ²⁺	4.40 × 10 ⁻⁴
Cd ²⁺	7.96	Ni ²⁺	<10 ⁻⁵
Hg ²⁺	9.16 × 10 ⁻¹	Fe ²⁺	<10 ⁻⁵
Zn ²⁺	3.87 × 10 ⁻¹	Fe ³⁺	<10 ⁻⁵
Cu ²⁺	3.66 × 10 ⁻¹		

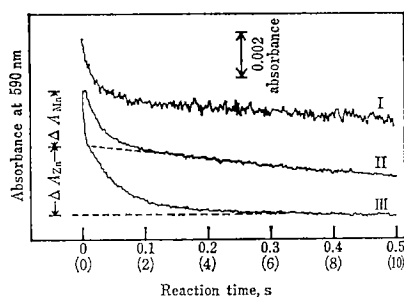
Metal ion : 5.0 × 10⁻⁶ mol dm⁻³; TAN : 1.00 × 10⁻⁴ mol dm⁻³; EDTA : 2.00 × 10⁻³ mol dm⁻³; Triton X-100 : 0.7 %

用する亜鉛とマンガンの同時定量が可能であり、さらに吸光度で0.002~0.005程度のノイズ成分を含んだ反応シグナルを10回程度積算することによりS/N比を高めた結果、ppbレベルの亜鉛とマンガンの同時定量が可能であった。

3・4・2 定量操作

50 cm³のメスフラスコにマンガんと亜鉛の含量として約2.5 μg以下を含む試水を採り、20 mgのDTCG、2 cm³の2.20 × 10⁻³ mol dm⁻³ TAN水溶液(10%トリトンX-100)を加えた後、Kolthoffの緩衝液5 cm³を加えてpHを8.87に調節し、純

水を加えて全量を50 cm³とする。別にpH 8.87の2.0 × 10⁻³ mol dm⁻³のEDTA溶液(0.4%トリトンX-100)を調製し、両液をストップフロー法により25°Cで反応させ、配位子置換反応による590 nmの吸光度の時間変化を記録する。得られた反応曲線からFig. 12に例示するように、補外法¹⁹⁾によりマンガン及び亜鉛の初濃度に対応する吸光度を求め、あらかじめ作成したそれぞれの検量線から濃度を得る。ppbレベルの超微量の定量の場合、光路長1 cmのセルを用い0.01あるいは0.02/F.S.の微小吸光度変化を測定するため1回の測定ではS/Nが悪く定量は困難であるが(Fig. 12, I), 反応シグナルの繰り返し加算を10回程度行えば不規則なノイズ成分が相殺されS/Nが著しく向上し定量が可能となる。(Fig. 12, II, III)。本研究に用いたストップフロー装置(ユニオン技研製RA-401および可搬装置)は繰り返し混合を容易にし、また、再現性のよい反応シグナルを得るため反応液の混合のコントロールを、窒素ガス圧と電磁弁の開閉によって行っている。また、マイクロコンピューターにより最高255回までの反応シグナルの繰り返し加算ができる。



Solution A : Mn²⁺, 4.10 × 10⁻⁷ mol dm⁻³, Zn²⁺, 4.02 × 10⁻⁷ mol dm⁻³, TAN, 8.80 × 10⁻⁵ mol dm⁻³, Triton X-100, 0.4 %; Solution B : EDTA, 2.00 × 10⁻³ mol dm⁻³, Triton X-100, 0.4 %; Curve I : Original reaction curve (reaction period of 0 to 0.5 s); Curve II : Accumulated for 10 times (reaction period of 0 to 0.5 s); Curve III : Accumulated for 10 times (reaction period of 0 to 10 s); The concentration of Mn²⁺ and Zn²⁺ can be determined from the value of ΔA_{Mn} and ΔA_{Zn} , respectively.

Fig. 12 Typical reaction curves for the simultaneous determination of manganese and zinc at pH 8.87 and 25.0°C

3・4・3 まとめ

本法によれば、 $0.04\mu\text{g}$ 以上のマンガン及び亜鉛の定量ができる。共存イオンの影響を調べた結果、ニッケル、コバルト、鉄(II, III)、銅、カドミウム、鉛、水銀などは $5 \times 10^{-7}\text{mol}$ まで共存しても定量を妨害しない。また $5 \times 10^{-4}\text{mol}$ の塩化物、硝酸、硫酸、炭酸、酢酸などの陰イオンが共存しても定量値に影響を与えない。

DTCGは既報²⁰⁾に従って合成し、他の試薬は市販品を必要に応じ適当な方法で精製して用いた。純水は $18.0\text{M}\Omega\text{cm}$ 以上のものを用いた。

本法により札幌市内のある家庭飲料水(水道水)をそのまま、及び $0.57\mu\text{g}$ のマンガンと $0.65\mu\text{g}$ の亜鉛を添加したものについて、それぞれ5回定量を行いTable 16に示す平均値と変動係数を得た。こ

の結果から、本法はマンガン及び亜鉛についての水道水としての水質基準²¹⁾の合否判定のための簡便、迅速な実用分析法といえる。

本法で採用したストップドフローシグナルの繰り返し加算によるS/Nの向上法は、本研究で検討した反応速度を利用する分析法すべてに適用でき、従来の分析感度を10倍程度向上させることが期待される。

Table 16 Average of five determinations of manganese and zinc in tap water.

Sample taken (cm ³)	Added (μg)	Found (μg)	Found in tap water (ppb)	c. v. (%)
40	Mn —	0.09	2.3	63.2
	Zn —	1.64	41.0	3.1
40	Mn 0.57	0.66	2.3	16.1
	Zn 0.65	2.10	36.3	4.6

4. 可搬型測定機器の製作

これまでに設計した新しい重金属イオン濃度測定法を活用するためには、本計測法専用の測定装置を製作する必要がある。試作する装置は、現場試験用機器としても使用するため自動車(ライトバン)に積載して運搬し、そのまま測定が可能な大きさの小型で可搬できる装置を目標とした。そこで、本研究において昭和55年度まで研究用に用いて来た市販のストップドフロー反応速度測定装置ユニオン技研製、横、高さ、奥行=200cm×60cm×60cm、重量70kgの性能をチェックし、小型軽量化を図るばかりでなく、高感度高性能分析装置としての基本性能を持つ装置の基本設計を行い(昭和55年度)、さらに実際の試作段階で部分的改良のための設計変更を加えた後、製作を完了させた(昭和56年度)。

本装置設計および製作上留意した点は以下の通りである。

- a) 本法による計測用装置は、測定の対象である重金属イオンを含む溶液と反応溶液とを瞬時(0.001~0.005秒)に混合した後、測定セルに送り込み、溶液の吸光度の変化を測定するものである。測定する化学反応は反応終了までに数10ミリ秒程度のかなり速い反応も取りあつかうこと、またppbオーダーの計測の場合、微少な吸光度変化と信号にかき合っているノイズ成分を信号積分法により消去する機能を持たすため、マイクロコンピューターによる装置の制御およびデータ

処理を行わせる。

- b) 装置を小型化するため分光器の小型化および小型電磁バルブの採用、また装置の信頼性向上のため、試料混合部の簡略化と高性能化を図った。
- c) 分析装置として用いる場合には測定のドリフトは少くとも3%以内(出来れば1%以内、従来の研究用市販測定機の場合10%程度)とするため測光部、電源の安定化を行った。
- d) 装置をコンピューター制御とし操作の単純化迅速化を行うと同時に、高感度測定のため自動積分機能を持たせた。また、データ打出しにドットプリンターを用いることとし、測定対象、測定条件等を分析データと同時に打出せる機能を持たせた。
- e) 本装置は、ライトバン程度の自動車で運搬し、商用電源のない野外にでも測定を行うため自動車用12Vバッテリーで動作するものとし、この際電源に混入するパルス性ノイズに対する対策もほどこした。

以上の点を検討の上決定した装置の構成および仕様はTable 17およびFig.13に示す。

完成した装置の外観を写真1, 2に示す。また本装置により測定したデータの例をFig.14に示す。本機は小型、軽量であるにもかかわらず、これまでの大型装置より、分析装置としては性能も良好

Table 17 仕 様

光学系

分 光 器：ジョバンイボン(H-10)超小型分光器

測定方式：シングルビーム方式

光 源：ハロゲンランプ

測定波長：280~800nm

測定感度：最高0.0004△O.D (7nm band width at 500nm)

検 出 器：小形ヘッドオン光電子増倍管

電気系

応答速度：1μsec~30msec

安 定 性：1%/hs (点燈20分後)

データ処理：パーソナルコンピュータ

(RAM 64KB, ROM 2KB)

プログラム内容

- ・平均加算 (最高255回)
- ・移動平均法によるスムージング
- ・GHP (ゲーゲンハイムプロット) による速度定数の表示
- ・モニタースコープ, ドットプリンターへの出力

混合系

リザーバ：各5ml (ガラス製)

循環恒温水により10~60℃温調可

デッドボリューム：28μl (10mm Call)

デッドタイム：最高500μ

装置の大きさ：W×D×H=43cm×30cm×30cm

重量13kg

電 源：直流12V (自動車用12Vバッテリー)

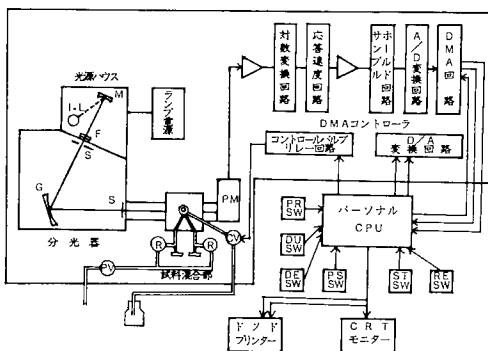


Fig. 13 可搬型測定装置の構成

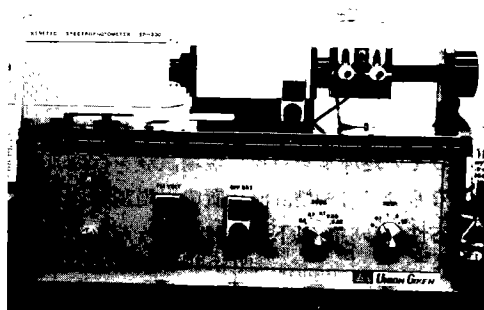


Photo 1 可搬型測定装置本体

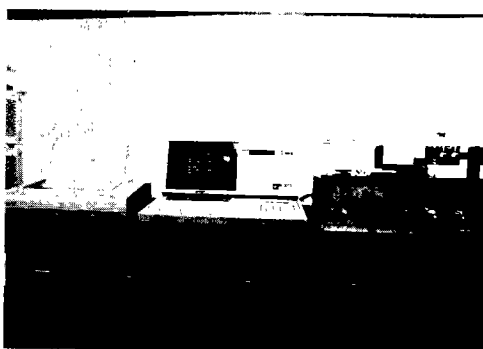
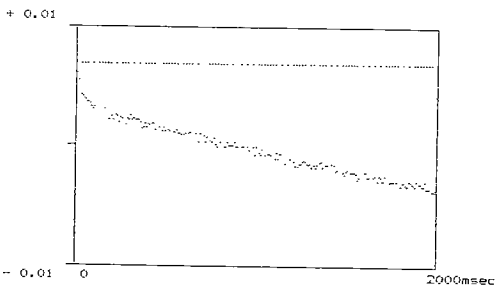


Photo 2 可搬型測定装置

ことが出来、安定性においても優れている。当初、装置の制御、データ処理は本体に組込んだワンボードCPUにより行う予定であったが、試作段階において分析条件の設定範囲が未定であること、プログラムの内容変更等が予想されたため、パーソナルコンピュータ(ディスプレイ付属)を外部接続に変更したため初期設計仕様より装置の構成が複雑となった。



DATE: 82.8.10 SAMPLE NAME: Zn(5ppb)+Cd(10ppb)
 W. L. : 553nm SENS: 0.01 OD/FS SCAN: 2000msec
 ACCUM: 5 times FLOW: 30 msec DELAY: 0 msec

Fig. 14 可搬型測定装置による微量カドミウムの測定例

5. 現場試験

これまでに、本研究で開発した計測法ならびに可搬型測定装置を用いて、北海道のある鉱山の排水およびその処理水を対象に現場試験を行い、本計測法ならびに可搬型計測装置の現場試験法としての適応性について以下の検討を行った。

5・1 計測法の選定と改良

これまでの研究において、反応速度差を利用する計測法の研究の結果単独成分の計測法とし、カドミウム、銅、2成分同時計測法としては、亜鉛-カドミウム、マンガン-カドミウム、亜鉛-マンガン、亜鉛-鉛、3成分同時計測法としては銅、ニッケル、コバルトなどの計測法を開発した。

さらに、これら計測法についてフィールドテストに用い得る試験法との観点に立ち、迅速性、操作性、共存イオンの影響から検討を加え、実験室ばかりでなく、野外で用い得る計測法としての選定を行った。さらに、これまでの計測法研究の場合と同様に目的成分の濃度に対し共存成分は、100倍程度を上限と想定して計測法の開発を行って来た。しかし、極めて特殊な例として共存イオンの共存量が計測目的成分の 10^4 倍、すなわち目的成分の濃度が10ppbに対し共存成分の濃度が100ppm以上である様な場合があり、この様なケースの対策法について検討を加えた。

この様な対策の1例は、銅の計測法の場合である。銅イオンは通常他の金属イオンより配位子置換反応が速く、本計測法の場合他の金属イオンと分離することなく、各種金属イオンが100倍程度共存してもすみやかに計測が可能である。

しかし、数10ppbオーダーの銅に対し亜鉛やマンガンが100ppm(濃度比で数千倍)以上共存すると濃度測定のための最終的な溶液の吸光度は、2.0場合によっては3.0をオーバーし、濃度測定のための光が透過しない状況となることが判明した。この場合の対策は比較的容易で、通常の場合でも共存イオン対策のため用いることを定めてあったマスキング剤のクエン酸の濃度を高めることにより解決した。

第2例としてはカドミウムの例がある。

カドミウムの計測法としては、1-(2-チアゾールルアゾ)-2-ナフトール(TAN)錯体とEDTAの配位子置換反応速度を利用する単独計測法と、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)錯体の配位子置換反応速度を利用するカドミウムとマンガンの同時計測法を開発したが、共存する亜鉛およびマンガンの濃度が、カドミウムに対して 10^4 倍程度となると数10ppbオーダーの測定は不可能であった。そこで、上記の2計測法のマスキング法を全面的に再検討したが適当な方法が見出せなかった。

そこで、フェロシアン化カリウムを用いる亜鉛の沈澱分離法と2-(2-チアゾールルアゾ)-4-メチルフェノールのクロロホルム溶液を用いる抽出分離法について検討した結果、分離操作の迅速性、分離効率から見て沈澱分離法が優れていた。

以上の結果から、亜鉛の共存量が極めて多い場合のカドミウムの計測についてのみ沈澱分離法を併用することとした。

5・2 現場試験についての適応性の検討

本研究の最終年度である昭和56年度においては、これまでに設計開発し、さらに今年度現場試験に供するための改良を加えた試験法、ならびに試作

Table 18 Determination of cadmium and manganese in mining waste water and its treated water (I)

	DKA method (ppm)		Atomic absorption method (ppm)	
	Cd	Mn	Cd	Mn
Waste water	0	631	0	648
Treated water	0	52.2	0	54.0

Table 19 Determination of metal ions in mining waste water and its treated water (II)

	waste water		
	DKA method	AA method	ICP method
Zinc ion	92.4		90.6 97.1
Manganese ion	77.3	77.9	88.0
Copper ion	0.084	0.084	0
Cadmium ion	0.139	0.145	
	Treated water		
	DKA method	AA method	ICP method
Zinc ion	1.06	0.94	0.60
Manganese ion	0.47	0.79	0.82
Copper ion	0	0	0
Cadmium ion	0	0	0

を完了させた可搬型測定機器を用いて実際に現場試験を予定していた。可搬型測定機器の試作が完了した時点が、フィールドテストが不可能な積雪厳冬期であったため、今年度内においては予備的試験に重点を置き以下の結果を得た。

1) 鉱山排水および処理水試験

北海道内の某鉱山の排水ならびにその処理水を採取し JIS 法に定められた前処理を行った後当所に持ち帰り、本計測法、ならびに原子吸光法 (JIS 法) による分析、さらに高周波プラズマ誘導結合発光分光分析を行った。得られた結果を **Table 18, 19** に示す。原水の液性は、硫酸酸性 pH 3.2、処理水の pH は 6.3 である。北海道に存在する硫化鉱床の特徴として排水は亜鉛、マンガンおよび鉄が圧倒的に高濃度で銅、カドミウムに比して数千倍濃度が高い。多少特殊と考えられる対象ではあるが、共存イオンの間の差が極めて大きい試料計測のために 5.1 で述べた改良を加えた計測法による測定結果は、原子吸光法とほぼ良い一致を示している。処理水についてのマンガンの分析値について、本計測法と原子吸光法との測定値の間に約 2 倍の相違が認められる

が、鉱山排水は石灰を加える処理が行われているため処理水は多量のカルシウムを含み、いずれかの計測法に誤差を与えているものと思われるが現段階では明らかでない。今後検討を要する。

2) 水道水についての試験

重金属濃度が低濃度の試料水の計測例として水道水についての実験を行を行った。

結果を **Table 16** に示すが、低濃度試料に対し、濃縮操作、共存イオンの分離操作を行うことなく、本計測法による約 5 分間の計測の結果得られた結果である (但し 10 回の積算による感度改良法を適用)。

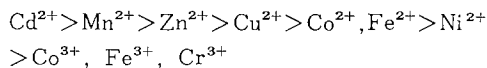
3) まとめ

鉱山排水ならびに処理水の計測については、若干検討課題が残されているが、低濃度試料を対象とした 2) の水道水の計測結果と合せると本計測法が実用分析法として充分用い得ることを示している。特に 2) で行った水道水中の ppb オーダーのマンガンと亜鉛の測定は、試料採取後 5 分以内に完了させた結果であり、本計測法の迅速性、高感度は高く評価できる。

6. 本法に関する計測理論の研究

6.1 金属イオンによる反応速度の検討

錯体の種類によりわずかな相違はあるが中心金属による反応速度の大小には次の関係が見出された。



これらの関係は、中心金属イオンの配位数が水分子以外の配位子により完全に満たされているものは、極めて反応が遅いと考えられること、次にこの条件が満足しても錯体の構造がひずんだ八面体構造の場合には反応が速くなること、さらに一部分水分子を配位子としているものは、極めて反応が速いという解釈ができた。

6.2 錯体の種類と反応速度の関係

その結果、通常配位子置換反応は解離機構で進行するケースが多いため錯体の安定度定数と反応速度との間には強い相関があるが、正八面体構造を形成する 6 配位金属イオンの場合には、2 座配位子

と 3 座配位子を配位子とする場合では反応機構に変化を来す場合が多く、したがって反応速度も配位子により大きく変動する。しかし、Jahn-Teller 効果により歪んだ八面体構造を持つ銅 (II) およびクロム (III) などの金属イオンを中心とする錯体は配位子の配位座数により反応機構および速度は影響されないため、用いる配位子 (錯形成剤) により正八面体構造のものとは歪んだ八面体構造のもので、反応速度の関係が逆転する可能性があることが解明された。

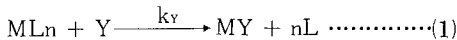
6.3 反応速度に影響を及ぼす因子の検討

ニッケル (II) ~ 2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (Ni(tac)₂) 錯体と EDTA との配位子置換反応をモデル系にして、反応速度に対する界面活性剤の影響を調べた。可溶化剤として非イオン性界面活性剤トリトン X-100、ツイーン 20 を用いた場合、界面活性剤濃度の増加に従って反応速度は小さくなり、その影響はトリトン X-100 の方

が大きい、陰イオン性界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の場合、速度に対する SDS 濃度の影響はみられなかった。このことは、界面活性剤によって可溶化の状態に違いのあることを示唆する。すなわち、界面活性剤ミセルに可溶化されている Ni(tac)₂ はミセル内部とミセル近傍あるいは一部水相に存在し、これらが分配平衡にあり界面近傍あるいは水相の Ni(tac)₂ のみが配位子置換反応を行うものと説明できる。分配定数 K_D はトリトン X-100、ツイーン20、SDSの順で小さくなり、SDSの場合は K_D ≈ 0 となる。

6・4 配位子置換反応の反応機構

本計測法において、重金属イオン濃度の計測のために速度を測定している化学反応は式(I)に示す金属錯体の配位子置換反応である。



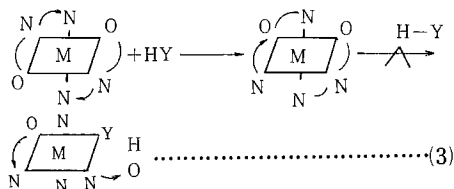
配位子置換反応の機構について調べた実験結果は、金属イオンの種類、配位子により、その反応機構は様々であることを示している。これらの結果を解析しそれをもとに反応を分類して、以下の様な結果を得た。

1) 直接配位子置換反応

金属錯体、ML_nの安定度が小さいか、八面体構造の錯体で一部が配位子Lによって配位されず、水分子が配位している場合には、反応は配位子と錯形成剤Yが直接、配位子置換を行う。この場合、反応速度は錯形成剤Yの濃度に一次となる。

$$rate = k_v[Y] \dots\dots\dots(2)$$

また、直接置換反応の機構として、(3)式に示す例がある。



この場合は、錯形成剤の持つプロトンが金属イオンに配位している配位子の酸素に水素が結合し、金属イオンと配位子の結合を弱め、結果として結合が切れる段階が反応を律速する。

直接配位子置換反応をし易い金属イオンとしては亜鉛、マンガン、銅、カドミウム等で比較的不安

定な錯体を生成するものが多い。

2) 間接的配位子置換反応

反応速度が溶液の水素イオン濃度により大きく変化し、速度式は(4)式で示される系がある。

$$rate = k_{H^+} [H^+] \dots\dots\dots(4)$$

このような系では錯体、ML_nのキレート環が水素イオンにより開裂される速さにより全反応が律速されている。

例としては、鉄(III)あるいはコバルト(III)錯体がある。

これらの金属イオンは、2座配位子が3個配位して正八面体構造を取る場合、錯体は極めて安定なため直接配位子置換反応は生ぜず、水素イオンの触媒効果的な作用でのみ反応が進行する。

また、上記の系よりさらに安定な錯体を形成し、水素イオンによるキレート環の開裂も生ぜず、自己開環のみによる場合が極めてわずかであるが見られる。この様な反応は非常に小さな反応速度を持っている。

配位子置換反応は、以上述べた様に大きく2種に分類されるが、実際の反応はこれらの反応が同時に生じ、2つの経路をへて反応が進行する場合も多く存在する。

3) 配位子と反応速度の関係

配位子置換反応の速度は錯体の配位子の種類、配位状態により大きく変化する。

たとえば、本計測法で主に用いたチアゾリル系錯形成剤にはいくつかの誘導体があるが、アゾ基に結合している基がフェノールの場合とナフトールの場合では反応速度が大きく異なる。この原因は多くの場合ナフトール系チアゾリル化合物の方が錯体の安定度が大きいこととナフトールによる立体障害のため配位子置換反応が生じにくくなることに起因すると考えられる。

カドミウム錯体の配位子置換反応は、一般に極めて速くストップフロー法では追跡できないため速度論的計測法が適用できなかったが、本研究において上記理論を応用し、1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(TAN)錯体を形成させることにより、新しい計測法の設計を行った。

同じ配位子を用いた場合でも金属イオンにより配位状態が異なり、配位子置換反応の機構がこれに伴って相違する場合がある。通常チアゾル系配位子は N-N-O 配位をしているが水銀の様に S に対する結合性が強い場合には、S-N-O 配位

となり錯体の形が全く異なる。この場合、S位の結合が弱い場合、他の金属の錯体に比して水銀錯体の反応は極めて速い。

4) 配位子置換反応を行う錯形成剤と速度の関係

錯体， $M Ln$ と配位子置換反応する錯形成剤Yの種類による配位子置換反応速度の関係について調べた。

錯体， $M Ln$ は本研究ではピリジルアゾ系、またはチアゾリル系有色錯体を用い、配位子置換反応を行う錯形成剤YとしてはEDTA, CyDTA, EGTA, NTAなど金属イオンとは可視部に吸収を持たない錯体を生成する錯形成剤であるポリアミノポリカルボン酸を用いた。

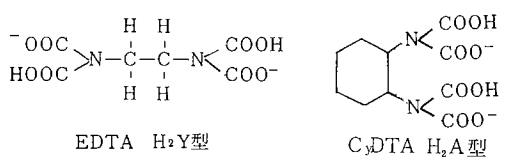


Fig. 2

典型的な例としてEDTAとCyDTAを見るとFig. 2に示した通り両者はいづれも、N—C—C—Nの骨格を持ちながら、EDTAは金属イオンとの配位部分であるカルボン酸の酸素およびアミノ基の窒素共に立体的にかなりの自由度を持つのにに対し、CyDTAは酸素、窒素共にほぼ一方に向けており自由度は制限されている。しかし、CyDTAの場合、配位基を一方向に集中している効果もあり、この両錯形成剤による相違が配位子置換反応の速度、反応機構にどの様に影響を表すかと言う点については興味深いものがあつた。

EDTAとCyDTAとの配位子置換反応速度の相違を示す例をTable 4に示す。CyDTAがEDTAより約10倍速度が大きいことを示している。

一般にCyDTA錯体の生成定数はEDTAの場合より10倍大きく、速度の相異はこの安定度定数の大きさにより定つたと考えられる。したがって、CyDTAの方がEDTAより速度が小さい場合にはCyDTAがシクロヘキサン環のため自由回転ができない立体障害のためと考えることができる。

7. 成 果

現在、主に用いられている重金属に関する分析法である原子吸光法をはじめ今後使用の拡大が予想される高周波誘導結合プラズマ発光分析法も次第に大型化精密化の途をたどっているため、試料の分析は良く管理された分析室以外では行えないのが実情である。しかし、試料を採取した後、その場で直ちに試験が出来、分析値が得られる様な計測法および装置があれば公害防止対策上資する所が大きいことが予想される。

本研究は、水溶液内における各種金属イオンの存在状態や反応性を調べることを目的とした研究の過程において、吸光光度分析法の操作の繁雑さの改良手段として金属イオン間の速度差を利用した分析法が有力であることを知った。また、計測のために利用する化学反応として、配位子置換反応が種々な面から都合が良いこと、さらに本研究開始にあたって、本計測法を実用計測法にまで高めるに必須である各種分析用錯形成剤、ならびにこれら錯形成剤と金属イオンの形成した錯体の水溶液への可溶化法として、非イオン性界面活性剤を利用すると言う錯形成反応の機構解析のために考案した手

法を組合せることにより、本計測法を実用計測法にし得る見通しを得て、本格的に研究を開始することにした。

新しい手法にもとづく計測法の開発研究には、計測法自体の研究の外、計測法の信頼性を向上させるための多くの基礎データの提出、例えば、共存イオンの与える計測誤差、従来桁が合えば良いと言われた反応速度測定精度上において解決すべき諸問題、温度変化による測定誤差の大小についての理論的裏付け、さらに本計測法専用の新しい分析用計測機の開発等、多くの研究課題があつた。4年間の研究期間終了後、若干の検討課題を残しているが、兎も角、本計測法を実用計測法に充分近づけることができた。

以下に、これまで行つた研究の結果を総括し、成果と評価し得るものについて列記する。

7・1 各種重金属イオンの計測法の開発

操作が複雑で時間と熟練を要する分離操作を省略し、簡単、迅速かつ精度の高い分析法を目標に、

公害対策上重要な銅、鉛、亜鉛、マンガン、カドミウム、ニッケル、コバルト等の単独ないし複数成分の同時定量法として以下の計測法を提案した。

- a) TAN 錯体と EDTA の配位子置換反応を利用するカドミウムの速度論的定量法, 分析化学, **27**, 334(1978)
- b) TAN 錯体と EDTA との配位子置換反応を利用する銅(II)の速度論的定量, 分析化学, **29**, 319(1980)
- c) PAN 錯体と EDTA の配位子置換反応速度を利用するカドミウム(II)とマンガン(II)の同時定量法 分析化学, **30**, 149(1981)
- d) キシレノールオレンジ錯体と CyDTA の配位子置換反応速度を利用する鉛、亜鉛の同時定量, 日本分析化学会第27年会(1978年)
- e) TAN 錯体と EDTA との配位子置換反応速度差による亜鉛とカドミウムの同時定量法, 日本分析化学会第28年会(1979年)
- f) TAN 錯体と EDTA の配位子置換反応速度差によるコバルト、ニッケル、銅の同時定量, 日本分析化学会第28年会(1979年)
- g) ストップドフローシグナルの繰返し加算による ppb レベルのマンガンと亜鉛の速度論的同時定量, 分析化学, **29**, 809(1980)

これまで述べた計測法は、全て時間のかかる金属イオンの分離法は用いていない。反応速度が近接するため計測に影響する金属イオンは反応速度測定前に生成させておく錯体生成時に、マスキング剤を加えるか金属イオンを酸化あるいは還元して妨害イオンの錯体生成を抑制することにより、その影響を除いた。したがって、これら計測法の操作は、極めて簡単で5分以内に計測を完了することができ、その迅速性は極めて高い優れた計測法である。

分離法を用いず、用いる試薬数も少ないので操作中の汚染や目的成分の逸失する機会が少なく、信頼性の高い計測値が期待できる点も大きな特徴と言える。

7・2 計測感度の改良

ppb の金属イオン濃度の直接測定は、どの計測法の場合においても検討課題が多いが、迅速性の高い特徴を持つ本計測法においても重要な研究課題であった。そこで、迅速性をそこなわない感度改良

法として、a) 高感度分析試薬の導入、b) 抽出濃縮法の併用、c) 微量信号積算法の採用の3点から検討を加えた。

結論としては、c) の微量信号積算法が微少な吸光度変化を検出する方法として都合が良く、S/N 比向上のために10回測定を繰返しても測定時間は1～2分あれば良く本計測法の感度改良法として極めて有効であった。

さらに、モル吸光係数 5×10^4 程度の分析試薬を用いることにより ppb オーダーの重金属イオンの迅速な測定が可能となったことは、本研究における重要な成果の一つである。

最近、10数万～数10万オーダーの超高感度分析試薬の開発が行われているが、このような試薬を本計測法に導入出来れば 0.1 ppb レベルの測定が可能になると同時に、ppb レベルの測定精度が向上するので、魅力的課題であるが、これまでの検討結果では配位子置換反応が非常に遅い傾向があり現段階では、本計測法においては用いることが出来なかった。今後の大きな研究課題であると考えられる。

7・3 可搬型測定機器の試作

本研究のハードウェア研究として、本計測法の測定が精度と感度良く行え、かつ自動車等により持ち運びが出来、試料採取した後現場で直ちに計測が可能な可搬型計測装置を試作した。

完成した試作機は大きさ 43cm(w)×30cm(h)×30cm(d)、重量 13.5kg であって十分に持ち運びが出来、商用電源の外自動車電源により動作するので現場試験用装置として用い得る。

本機は分析装置としての精度、安定性などの基本機能の外 ppb オーダー濃度の測定のための積算機能をも具備する。また、本機はマイクロコンピュータにより機器動作の制御、データ処理を行わせ、測定個人誤差の排除と測定精度の向上をはかった。

以上の結果、これまでの重金属計測機器にはない可搬型の迅速高感度重金属計測機器が完成し、今後の公害対策に資す所が大であると思われる。

7・4 現場試験

本研究で開発した計測法ならびに可搬型測定装置を用い北海道のある鉱山の鉱山排水とその処理水を対象に現場試験を行い、本計測法ならびに可搬型計測装置の現場試験法としての適応性について検討した。

試験は、試料採取後 JIS 法による予備処理を行った後本計測法による計測を行い、さらにこの試料を研究室に持ち帰り、1~3 日後原子吸光法 (JIS 法) と高周波プラズマ分析法 (ICP 法) による測定を行うと同時に、試料中の重金属イオン濃度の経時変化を調べるため本法による測定を重ねて行った。

この試験により計測感度は ICP 法より優れ、原子吸光法とほぼ同等であるが、計測操作、迅速性においては本計測法がはるかに優れていることが明らかとなった。

特に、水道水の水質基準の合否判定のための測定に極めて稀薄な金属イオン濃度の迅速な測定には、極めて優れた方法であることが認められた。

7・5 本法に関する計測理論の研究

本計測法は、化学反応の速度を利用する新しい計測法であるため、研究は円滑に進めるためには化学反応の速度や反応機構について多くの基礎データを必要とした。そのため、本研究において、金属イオンと反応速度の関係、配位子置換反応の機構、反応速度に影響を与える因子の探索、さらに測定機器開発のための基礎データを得るため、装置のドリフト対策と電源に含まれるパルス性ノイズに起因する誤差の発生防止法等について検討を加えた。これらの研究結果は、本研究の進捗に直接役立つばかりでなく、今後の本計測法の新たな発展に寄与するものと考えられる。

参考文献

- 1) R. G. Garman, G. N. Reilley: *Anal. Chem.*, **34**, 600(1962).
- 2) M. Tanaka, S. Funahashi, K. Sirai: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 437 (1967).
- 3) S. Funahashi, S. Yamada, M. Tanaka: *ibid.*, **56**, 371(1971).
- 4) 原口謙策, 伊藤三郎: 本誌, **24**, 405(1975).
- 5) 北川豊吉, 藤川和幸: 日化会誌, **1977**, 998.
- 6) 伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一, 山田勝利: 分化, **26**, 554(1977).
- 7) 渡辺寛人, 松永秀樹: 同上, **25**, 35(1976).
- 8) 田中元治, 舟橋重信: 同上, **18**, 1149(1969).
- 9) 川瀬 晃: 同上, **11**, 628(1962).
- 10) 川瀬 晃: 同上, **12**, 810(1963).
- 11) 伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一: 分化, **27**, 334(1978).
- 12) J. Minezanski, K. Kasiura: *Chem. Anal. (Paris)*, **10**, 719(1965).
- 13) E. Sorensen: *Acta Chem. Scand.*, **14**, 965(1960).
- 14) 鶴見近夫, 太田正人, 古谷圭一: 分化, **22**, 1597(1966).
- 15) 石井秀樹, 渡辺寛人: 分化, **26**, 86(1977).
- 16) 原口謙策, 中川孝一, 緒方敏夫, 伊藤三郎: 分化, **29**, 809(1980).
- 17) 渡辺寛人, 境 幸夫: 分化, **23**, 396(1974).
- 18) M. Tanaka, S. Funahashi, T. Nagamura: Paper No. 63, Abstracts of 1977 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (1978).
- 19) H. B. Mark, Jr., C. A. Rechnitz: "*Kinetics in Analytical Chemistry*", p. 99(1968), (Interscience, New York).
- 20) O. Budevsky, E. Russeva, B. Mesrob: *Talanta*, **13**, 277(1966).
- 21) 厚生省令第56号(1978).

Differential Kinetic Analysis of Heavy Metals in Environmental Water

Saburo Ito, Toshio Ogata, Kensaku Haraguchi and
Koichi Nakagawa

This report describes the detail studies on the "Differential Kinetic Analysis of Heavy Metals in Environmental Water" which was performed as a special research project of Environmental Agency from 1978 to 1981 fiscal year. It consists of seven chapters and each chapter describes as follows :

CHAPTER 1.

The current methods and problems in the determination of trace metal ions in environmental water samples and the purposes of this research project are described.

CHAPTER 2.

The principle of a new technique to determine heavy metal ion concentrations in water samples is described.

CHAPTER 3.

Some analytical methods of heavy metal ions in water samples based on the differential kinetic analysis (DKA) method are described. The briefs of each method are as follows :

3-1. Determination of Cadmium (II) with the ligand substitution reaction between 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol complexes and EDTA.

A simple and rapid determination method of cadmium in the presence of other metal ions such as zinc (II), copper (II), nickel (II) and cobalt (II) based on the difference of the rates of the ligand substitution reaction between 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) complex and ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetra acetate (EDTA) was studied. TAN and TAN complexes of these metal ions were solubilized by the addition of nonionic surfactant, Triton X-100, and the stopped-flow technique was applied for the rate determination. Cadmium up to $3 \mu\text{g}$ can be determined even in the presence of Zn (II), Cu (II) and Mn (II) within the error of 4%. Ni (II), Co (II), Fe (II, III), Hg (II), Pb (II), Cr (III), Al (III), SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CHCOO^- , I^- , Br^- and Cl^- do not interfere.

3-2. Kinetic determination of copper (II) with the ligand substitution reaction between 2-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminophenol complex and EDTA.

A simple and rapid determination method of copper (II) in the presence of other metal ions such as zinc (II), cadmium (II), cobalt (II), nickel (II), manganese (II) and iron (II, III) based on the difference in the rates of ligand substitution reaction between 2-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminophenol (TAM) complexes and EDTA was studied. TAM and TAM complexes of these metal ions were solubilized by the addition of nonionic surfactant, Triton X-100, and the stopped-flow technique was applied for the rate determination. Copper (II) up to $1 \mu\text{g}/50\text{cm}^3$ can be determined even in the presence of Zn (II), Cd (II), Ni (II), Co (II) and Fe (II, III) with the error of less than 3%. The anion such as CH_3COO^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- and SO_4^{2-} do not interfere.

3-3. Kinetic method for simultaneous determination of cadmium (II) and manganese (II) by ligand substitution reaction between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol chelates and EDTA.

Simultaneous kinetic determination of cadmium and manganese, on the basis on the difference of the rate of ligand substitution reaction between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) chelate and EDTA in ammonia buffer solution, has been studied. Although the difference of the rate of the ligand substitution reaction between cadmium chelate and manganese chelate is small in the absence of ammonia, it becomes sufficiently large enough for simultaneous determination by an addition of ammonia because of an acceleration of the reaction of cadmium chelate caused by a catalytic effect of ammonia. PAN and its chelates were solubilized in water with nonionic surfactant, Triton X-100, and with a small amount of methanol to measure the rate of the reaction by a stopped-flow technique. The present method is free of interferences with other metal ions and anions, and applicable for the determination of cadmium and manganese in mining and treated water.

3-5. Simultaneous kinetic determination of ppb levels of manganese and zinc with signal accumulation of stopped-flow spectrophotometry.

This method of simultaneous determination of traces of Mn and Zn, based on the difference of the rate of ligand substitution reaction between 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) chelates and EDTA, is simple and free of interferences from other metal ions and anions. The procedure is as follows ; place a sample solution containing (0.04~2.5) μg of Mn and Zn in a 50cm³ volumetric flask, add 20mg of *N*-(dithiocarboxy)-glycine to mask Cd, Cu and Hg and 2cm³ of 2.0×10^{-3} mol dm⁻³ TAN solution (10% Triton X-100), adjust the pH to 8.9 with 5cm³ of Kolthoff's buffer solution and then dilute to the mark with water. The reaction is initiated by mixing this solution with 2.0×10^{-3} mol dm⁻³ EDTA solution (0.4% Triton X-100, pH 8.9) at 25°C using a stopped-flow apparatus. The reaction is run ten times and the signals of these runs are accumulated to improve the S/N. From the resultant curve Mn and Zn are determined graphically. The method can be applied to the determination of Mn and Zn in tap water.

CHAPTER 4.

Layout and manufacture of a portable metal ion analyser for field works are described.

A compact and portable metal ion analyser was laid out and manufactured to utilize the new analytical technique, i.e. the DKA method developed in this project, for field works to make it possible to determine trace metal ions in environmental water samples as soon as they are sampled. This apparatus is 43cm (W) \times 30cm (H) \times 30cm (D) in size and 13.5kg in weight. A microcomputer was employed to control the operations and to treat the obtained data. This apparatus can be operated not only with a 100V A.C. line but also with a 13.2V D.C. battery as an operation power. Therefore, this apparatus is compact and convenient enough to use at the sampling fields. The ppb levels of metal ions in water samples can be determined by means of this apparatus.

CHAPTER 5.

The determination of metal ion concentrations in water samples at the sampling fields is described.

The DKA methods established in this project (see chapter 3) were utilized to determine metal ion concentrations of some mining drainages and their treated water samples at the sampling fields by means of a portable metal ion analyser (see chapter 4). It is concluded from the

results that the technique established in this project is very powerful for practical use because of its simplicity, rapidity, sensitivity and accuracy.

CHAPTER 6.

Basic studies to obtain theoretical approach for DKA method are described.

The kinetics and mechanisms of ligand substitution reactions in the presence of surfactant micelles have been studied to obtain useful informations for theoretical approach to establish new DKA analytical systems. Systematic rate data for some series of ligand substitution reactions such as the relation between metal ions and the rate of the reactions, the relation between pairs of leaving and incoming ligands and the reaction mechanisms were obtained. Moreover, basic problems to develop a portable metal ion analyser have been made clear and solved. The results of these studies not only played the important role to progress this project but also seemed to contribute to the field of kinetic method of analysis.

CHAPTER 7.

The evaluation of the results of this research project is described.

北海道工業開発試験所報告
第 30 号

昭和58年3月15日 印刷
昭和58年3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011 (531) 4 7 1 1

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 30 March 1983

*DIFFERENTIAL KINETIC ANALYSIS OF HEAVY METALS
IN ENVIRONMENTAL WATER*

Contents

Chapter 1	Introduction	1
Chapter 2	Principle of differential kinetic analysis	2
Chapter 3	Some analytical methods of heavy metal ions in water samples	5
Chapter 4	Layout and manufacture of a portable metal ion analyser	16
Chapter 5	Determination of metal ion concentrations at the sampling fields	18
Chapter 6	Theoretical approaches for differential kinetic analysis	19
Chapter 7	Conclusion	21

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jō 17 Chōme, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-Ku, Sapporo, Japan