

0.5 M; concentration of cadmium ion, 1×10^{-4} M. In all supporting electrolytes, the negative rectification effect increases with ethanol content in the solvent. In KCl solution, the decrease of the wave height with the increase of ethanol content can not be explained by the change of viscosity, but is probably due to the solution resistance. The peak potential of the wave caused by the positive rectification effect shifts in the positive direction with ethanol content up to about 30 wt%, and then in the negative direction. The peak potential of the wave caused by the negative rectification effect gradually shifts in the negative direction. With electroactive anion species (I^- , SCN^- , Br^- , and Cl^-), the peak potential of the wave caused by the positive rectification effect once shifts in the positive direction and then in the negative direction

with the increase of $1/\epsilon$ (ϵ : dielectric constant of solvent). With NO_3^- and ClO_4^- anion species, the peak potential of the wave caused by the negative rectification effect behaves reversely. The shift of the peak potentials is explained in terms of the decrease of dielectric constant and the degree of complexation (or ion-pair formation).

(Received Jan. 30, 1976)

Keywords

Cadmium ion (II)

High-frequency polarography

Water-ethanol mixture

臭素酸カリウムによる没食子酸の酸化反応における 触媒作用を利用した極微量バナジウムの定量

山根 兵, 深沢 力*

(1976年2月23日受理)

没食子酸-臭素酸カリウム反応系における触媒作用を利用した極微量バナジウムの定量法を研究した。

反応速度は 420nm における没食子酸の酸化生成物の吸光度変化の測定から求めた。反応条件 A (没食子酸 $5.3 \times 10^{-3}M$, 臭素酸カリウム $6.0 \times 10^{-3}M$, pH 3.8) 及び B (没食子酸 $1.1 \times 10^{-2}M$, 臭素酸カリウム $2.7 \times 10^{-2}M$, pH 3.8) いずれの場合にもバナジウム(V) の濃度と反応速度の間にはそれぞれ 0~120 ngV 及び 0~30 ngV の範囲で良い直線関係が得られた。50 ngV(A) 及び 20 ngV(B) の繰り返し実験における標準偏差パーセントはそれぞれ 3.5%($n=14$) 及び 4.0%($n=10$) であった。

鉄(III) の影響を大きく受けるが、大部分のイオンは 1000 倍量程度の共存でもほとんど影響しなかった。

操作は簡単で、本法による感度は 0.1 ngV/ml であった。

1 緒 言

微量バナジウムの定量法としては従来吸光度法が広く用いられてきたが¹⁾, 環境汚染問題, 高純度工業材料の研究などの分野では用いる試料量の制限があったり, 極微量のものが問題になることもあり, 更に感度の高い方法が望まれている。又原子吸光法でもフレイムを用いる方法ではバナジウムの感度は悪く, フレイムを用いない原子化法による高感度分析の研究も行われている。

著者らは簡便に極微量成分を定量する方法として通常の分光光度計を利用した反応速度法の研究を行ってきたが²⁾³⁾, 今回はバナジウムの定量法について報告する。

触媒反応を用いるバナジウムの定量法については種々の報告があるが^{4)~9)}, 感度の外にも精度や選択性あるいは操作の簡便性など実際に利用しようとするとなお問題点が多い。

先に Fishman ら¹⁰⁾は没食子酸-ペルオキシ硫酸塩系の反応を用いた極微量バナジウムの定量法を報告している。

この方法では ng オーダーまで定量可能とされている

* 山梨大学工学部応用化学科 : 山梨県甲府市武田 4-3-11

が, 試薬溶液が不安定で, しかも検量線は実験の都度作成する必要があるなど極めて不便であり, 鉄, 銅, モリブデン, ハロゲン化物イオンなどの影響を受けることから, 応用するに際してはこれらの点を十分考慮する必要がある¹¹⁾.

有機化合物の触媒酸化反応を定量分析に利用する際の酸化剤として Bontschev¹²⁾ はペルオキシ硫酸塩よりハロゲン酸塩が有利な場合が多いことを述べている. 更には試薬が安定で, しかも純度の良いものが得やすいなどの利点も考慮して, 著者らは臭素酸カリウムを酸化剤とし, 没食子酸-臭素酸カリウム反応系におけるバナジウム(V)の触媒作用について酢酸塩緩衝液を用い, pH, イオン強度, 反応温度その他の各種因子について詳細に検討した.

その結果, 種々新しい知見を得るとともに 0.1 ng/ml 程度までのバナジウムを簡便に, 精度良く定量する方法を確立した.

2 試薬及び装置

バナジウム(V)標準溶液 (100 µgV/ml): メタバナジン酸アンモニウム 0.2296 g を水に溶解して 1 l とした. この溶液を適当に希釈して用いた.

没食子酸溶液 (1%): 没食子酸 (和光純薬特級) 1.00 g を水に加温溶解して 100 ml とした.

臭素酸カリウム溶液 (2%): 臭素酸カリウム 2.00 g を水に溶解して 100 ml とした.

緩衝溶液: 10M 酢酸又は 1M 酢酸と 2M 酢酸ナトリウム溶液を適当な割合に混合して pH 3.2~5.3 のものを調製した.

酢酸, 硫酸及びアンモニア水は和光純薬精密分析用試薬 (S. S. G.) を用いた. その他特に断らない限り特級試薬を用いた.

分光光度計: 日立 EPU-2A 型分光光度計, 光路長 1 cm のガラスセルを使用. セル室の温度は恒温セル付属装置により定温 ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) に保った.

恒温そう: 早川電機 (株) 循環式冷熱装置 (シャープクールニクス) を用いた.

pH 測定: 日立-堀場 M-5 型ガラス電極 pH メーターを使用.

3 実験方法

種々の検討結果をもとに次のような操作を定めた.

共せん付き試験管 (25 ml, 目盛付き) に試験溶液の一定量 {バナジウムとして (6~120) ng を含む} をとり緩衝液 (10M 酢酸と 2M 酢酸ナトリウム溶液を 1.6:1.0 の比に混合) 1.3 ml を加えて pH を 3.8 に調節する. 更に没食子酸溶液 (1%) 2 ml と水を加えて 19 ml とする. 恒温そう { $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ } に 10 分程度置いて一定温度にした後, これとほぼ同程度の温度の臭素酸カ

リウム溶液 (2%) 1 ml を加え, 良く振り混ぜた後溶液の一部をすばやく吸光度セルに移す. 臭素酸カリウム溶液を加えたときを反応の開始点とし, 反応時間 t (分) における吸光度 A を (3~5) 分間隔で測定する. t に対して A をプロットした曲線上で直線とみなして差し支えない領域 {反応時間にして (15~40) 分の間} の部分の直線の傾きから反応速度 v を求め, あらかじめバナジウム標準液を用いて求めてある v とバナジウム濃度をプロットした検量線又はその関係式からバナジウム量を算出する.

(2~30) ng のバナジウムの定量に際しては没食子酸 (1%) 及び臭素酸カリウム溶液 (3%) の添加量をそれぞれ 4 ml 及び 3 ml とすればより感度良く定量できる.

4 結果及び考察

4.1 反応速度の測定

反応に用いられる試薬の可視部吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 1 に示した. 臭素酸カリウム溶液及び酢酸塩緩衝液ではほとんど吸収はないが, 没食子酸溶液では 400 nm より低波長になるに従い徐々に吸収が強くなる. 低波長側における没食子酸の吸収強度は Fishman¹⁰⁾の報告よりも低い. 濃度の違いもあるが, それだけでは説明できない差であり, 種々検討したが原因ははっきりしなかった. しかし, 本研究の目的には試薬自身の吸収が小さいほうが好都合である.

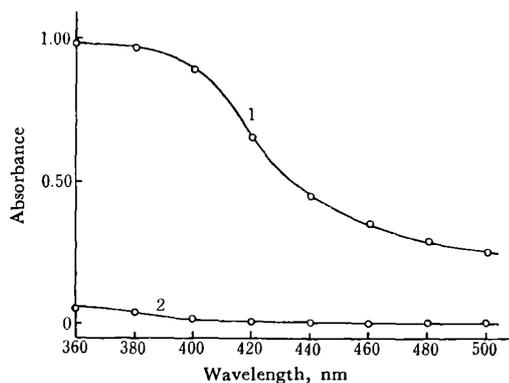


Fig. 1 Absorption spectra

Curve 1: Reagent mixture of gallic acid ($8.0 \times 10^{-3}\text{M}$) and potassium bromate ($6.0 \times 10^{-3}\text{M}$) in the presence of vanadium (300 ng); Curve 2: Gallic acid ($8.0 \times 10^{-3}\text{M}$); Reference: Water

没食子酸の酸化生成物は黄色を呈し, 460 nm 付近から低波長側で強い吸収が認められた. 従って分光光度法により没食子酸の酸化生成物の吸光度変化を測定し, 反応速度を求めることとした. 測定波長としては吸光度変化の大きい 380 nm より低波長側が有利なようであるが,

その場合には未反応の没食子酸（いわゆるブランク）の吸光度変化が無視できなくなるので、ブランクがほとんど無視して、しかも反応に伴う吸光度変化が大きい、420nm を測定波長とした。

測定例を Fig. 2 に示した。時間-吸光度曲線はゆっくりとした吸光度の増加を示す初期段階と、それに続いて反応が速くなり直線的に吸光度が増加する後期とに分けることができる。反応速度 v はある時間におけるこの曲線上の接線のこう配として求められるわけであるが、本反応系の場合には反応の後期 {反応時間にして約 (15~40) 分の範囲} ではこの曲線がほとんど直線に近似でき、しかも再現性も良好であることから、この直線の傾きから v を求めた。反応速度 v は便宜上、単位時間 (分) における反応生成物の吸光度変化 $A \text{ min}^{-1}$ (A は吸光度) で表した。

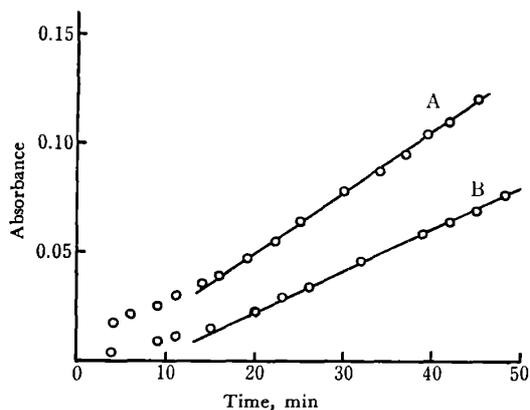


Fig. 2 Relationship between absorbance and reaction time at 420 nm

(A) 80 ng V(V); (B) 50 ng V(V); Gallic acid : $5.3 \times 10^{-3} \text{M}$; Potassium bromate $6.0 \times 10^{-3} \text{M}$; pH: 3.8; Temp.: 30°C

4.2 pH の影響

反応速度に及ぼす pH の影響を調べた。緩衝液には酢酸塩緩衝液を用いるとともに、酢酸ナトリウム濃度を一定 (0.05M) として酢酸濃度を変えて種々の pH に調節した。

一般に触媒反応は限られた狭い pH 範囲で進行するケースが多いが、Fig. 3 に示したように本反応系の場合にもバナジウムによる触媒反応速度は pH 3.5 付近で極大値をとることが認められた。反応速度から定量する場合は pH 3.5 の場合に最大感度となる。しかしこの pH では、反応速度を求める際の直線近似が難かしく、再現性も良くなかったため、以後の実験では直線近似において優れている pH 3.8 で実験を行った。

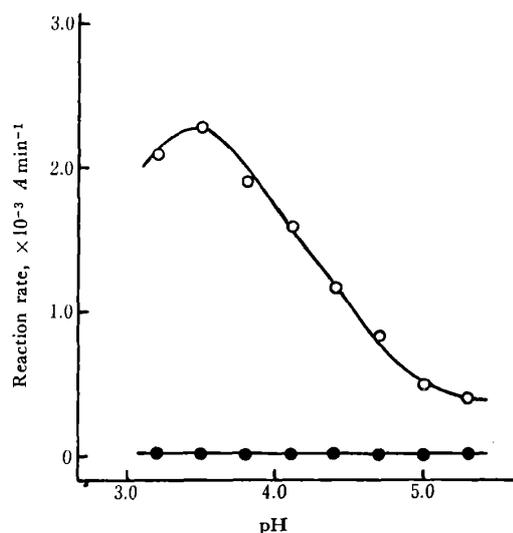


Fig. 3 Effect of pH on the reaction rate

—○— V(V): 50 ng; —●— V(V): 0; Gallic acid : $5.3 \times 10^{-3} \text{M}$; Potassium bromate : $6.0 \times 10^{-3} \text{M}$; Temp.: 30°C

バナジウムが存在しない場合には検討した pH 領域全般にわたって反応は極めて遅く、ほとんど無視しうる程度であった。

4.3 没食子酸及び臭素酸カリウム濃度の影響

Fig. 4 に示したように、いずれの場合にも試薬濃度の増加とともにバナジウムによる触媒反応速度は大きくなり、没食子酸が $5.3 \times 10^{-3} \text{M}$ (1% 溶液で 2 ml 相当) 及び臭素酸カリウムが $6.0 \times 10^{-3} \text{M}$ (2% 溶液で 1 ml 相当) 以上では反応速度はそれぞれの初濃度のおよそ 0.3

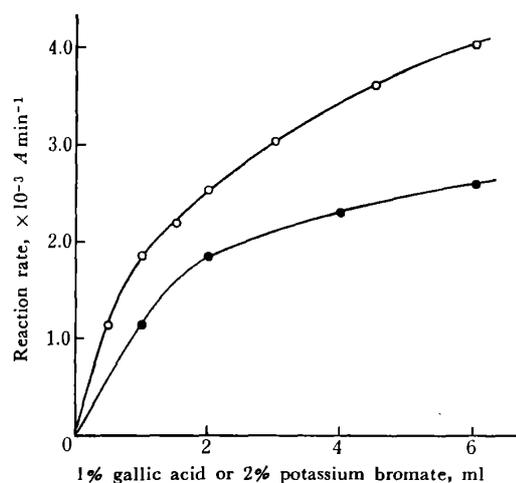


Fig. 4 Effect of gallic acid and potassium bromate on the reaction rate

V: 50 ng; —●— Gallic acid, at 1 ml of 2% potassium bromate; —○— Potassium bromate, at 2 ml of 1% gallic acid

乗及び 0.5 乗に比例して大きくなることが認められた。

又, バナジウムが存在しないといずれの場合も検討範囲では反応は極めて遅く, ほとんど無視しえた。

このように試薬濃度を変えることにより反応速度を適当に調節できるので, 4.5 で述べるようにバナジウムの濃度範囲に応じて試薬濃度を選んだ。

4.4 反応温度

反応温度の影響について検討した。試薬濃度は Fig. 2 と同じ条件とし, バナジウム 50 ng の場合の実験結果は反応温度が 25, 30, 35, 及び 40°C で v はそれぞれ 1.2×10^{-3} , 1.9×10^{-3} , 2.6×10^{-3} 及び 3.9×10^{-3} ($A \text{ min}^{-1}$) であり, $\log v$ 対 $1/T$ のプロットはほぼ直線となり, 通常の反応と同じような温度依存性を示した。

一定量のバナジウムに対して v が大きいほど (もちろんブランクと比較して) 分析感度が良いといえるが, 再現性を良くするためにはできるだけ反応温度を一定に保つ必要があり, 操作のしやすさも考慮して 30°C で実験した。

本実験における $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の制御では温度による影響は $\pm 3\%$ に相当する。

4.5 バナジウム濃度と反応速度の関係-検量線

反応速度が大きすぎても, あるいは小さすぎても分光光度計による測定が困難になるか又は精度良く測定することが難しくなるので, バナジウムの濃度に応じて試薬濃度を変えた二つの条件で実験した。すなわち, 条件 A: 没食子酸 $5.3 \times 10^{-3}\text{M}$, 臭素酸カリウム $6.0 \times 10^{-3}\text{M}$, 条件 B: 没食子酸 $1.1 \times 10^{-2}\text{M}$, 臭素酸カリウム $2.7 \times 10^{-2}\text{M}$ であり, 両者とも pH 3.8, 反応温度は 30°C である。

結果は Fig. 5 に示したように A の条件で 0~120 ngV, B で 0~30 ngV の範囲で良い直線関係が得られ, この関係を基にして反応速度の測定からバナジウム(V) の濃度を決定できることが明らかになった。

B の条件では試薬濃度を増したためブランク値が若干大きくなっているが, ブランクは安定しており (標準偏差パーセント 9.4%), 極微量領域の定量に都合がよい。実験日を変えて繰り返し測定した場合, 50 ngV (条件 A) 及び 20 ngV (条件 B) での標準偏差パーセントはそれぞれ 3.5% ($n=14$) 及び 4.0% ($n=10$) であった。

吸光度差 0.001 として感度を計算すると A では 0.07 ngV/ml, B では 0.03 ngV/ml となった。しかし, 0.001 の吸光度差を測定するのは実際には難しく, これを 0.005 とすれば, それぞれ 0.3 ngV/ml 及び 0.1

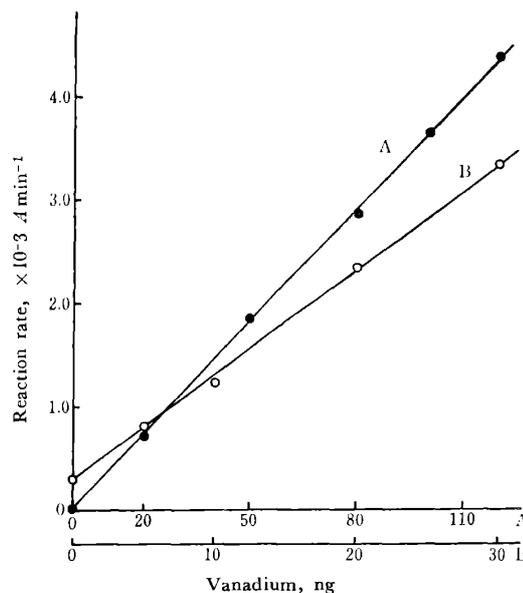


Fig. 5 Relationship between the vanadium concentration and the rate of catalytic reaction

A: Gallic acid $5.3 \times 10^{-3}\text{M}$, potassium bromate $6.0 \times 10^{-3}\text{M}$; B: Gallic acid $1.1 \times 10^{-2}\text{M}$, potassium bromate $2.7 \times 10^{-2}\text{M}$

ngV/ml であった。

ペルオキシ硫酸塩を酸化剤とする Fishman ら¹⁰⁾の方法では検量線は 80 ngV 以上では直線にならないとされているが, 本法の場合には広い範囲にわたって直線関係が得られた。又, 前者の場合には実験の都度検量線を作成する必要があるが, 本法によればその必要性は全くなく, 再現性良く定量できて, しかも操作は簡単である。

4.6 試薬の安定性

ペルオキシ硫酸塩溶液が不安定なので, 先にあげた Fishman ら¹⁰⁾の方法では調製後 24 時間経たものを使用するとともに, 更に調製後 48 時間経たら棄却している。そのため正味 24 時間使用できるだけである。更に没食子酸溶液は 2% と過飽和に近い濃度を用いるため, 完全に溶解しなかったり, 沈殿が生じたりして正確な濃度がかめれないばかりでなく, 試薬溶液も常に新しく調製する必要があった。そこで本研究に用いている没食子酸溶液及び臭素酸カリウム溶液の安定性について検討した結果, バナジウムが 50 ng の場合の反応速度はいずれも 3 日間までは一定値が得られ, この期間内は十分使用できることが分かった。又試薬の調製法も簡単であるなど, ペルオキシ硫酸塩を用いる場合よりもはるかに有利と思われる。

4.7 塩類の影響

実際試料の分析に応用する際には各種塩類の共存が避けられないことも多いので、塩類の影響について検討した。バナジウムは 50 ng とし、純度の良い塩類が入手しにくいので高純度の 2N 硫酸溶液を当量のアンモニア水で中和して実験した。その結果、硫酸アンモニウムとして 0~0.2M 濃度 (2N 硫酸として 0~4 ml) の検討範囲では、反応速度は一定で影響は認められなかった。又検量線も硫酸アンモニウム共存の影響はほとんどなく、Fig. 5 と同様な結果であった。

これらのことより、酸性試料又はアルカリ性試料の場合でも中和により pH を調節すれば適用可能であることが分かった。

4.8 共存イオンの影響

50 ng のバナジウムを含む溶液について共存イオンによる影響を検討し、Table 1 の結果を得た。

Table 1 Effect of foreign ions on the determination of vanadium (Vanadium taken: 50 ng)

Foreign ion	Added (μg)	Relative error (%)
Pb(II)	100	0
Zn(II)	200	3.6
As(III)	100	0
Ca(II)	200	-1.8
Mg(II)	200	0
Cr(III)	100	9.1
	50	3.6
Al(III)	10	10.9
	100†	3.6
	50†	1.8
Fe(III)	1	20.7
Hg(II)	10	5.4
	5	3.6
Ag(I)	10	3.6
	5	1.8
Mn(II)	100	1.8
Cu(II)	20	17.2
	10	3.4
Co(II)	15	1.8
W(VI)	5	-17.2
	3	-3.4
Mo(VI)	6	6.9
	3	1.8
Se(IV)	100	0
Ni(II)	50	1.7
F ⁻	500	0
Br ⁻	100	17.2
	50	1.8
I ⁻	10	17.2
	5	6.9
	3	3.4
Cl ⁻	500	0
PO ₄ ³⁻	500	-1.8

† F⁻(500 μg) was added.

検討した多くのイオンについては (1000~2000) 倍量の共存ではほとんど影響を受けないが、アルミニウム、鉄、タングステン、モリブデン、ヨウ素などのイオンは 100 倍量程度でも影響を及ぼす。これらのうち、アルミニウムは F⁻ の添加により 2000 倍程度までは影響を抑えることができ、タングステン、モリブデン、ヨウ化物イオンなどは 60 倍量ではほとんど影響しなかった。鉄(III) は微量でも著しい正の誤差を与えるのでなんらかの分離手段との併用が必要であることが分かった。

本法における妨害イオンは Fishman ら¹⁰⁾の場合とほぼ同じであるが、彼らの場合にはリン酸を共存させているためか、鉄(III) の許容量において若干良い。しかし、モリブデン、銅、ハロゲン化物イオンなどの影響は大きく改善され、実際分析に応用しやすくなったものと思われる。

(1973 年 10 月, 日本化学会)
(秋季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. 926 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 2) 深沢 力, 山根 兵: 本誌, **22**, 168 (1973); **24**, 120 (1975).
- 3) 深沢 力, 山根 兵, 山崎岳史: 同上, **22**, 280 (1973).
- 4) 西田 宏: 同上, **14**, 536, 1009 (1965).
- 5) P. R. Bontschev: *Mikrochim. Acta*, 577, 584, 592 (1962).
- 6) M. B. Shustova, V. A. Nazarenko: *Zavod. Lab.*, **26**, 1339 (1960); *Anal. Abstr.*, **8**, 2815 (1961).
- 7) J. Bognár, S. Sároshi: *Mikrochim. Acta*, 813 (1967).
- 8) J. Bognár, O. Jellinek: *ibid.*, 1013 (1968).
- 9) M. Tanaka, N. Awata: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 485 (1967).
- 10) M. J. Fishman, M. W. Skougstd: *Anal. Chem.*, **36**, 1643 (1964).
- 11) R. M. Welch, W. H. Allaway: *ibid.*, **44**, 1644 (1972).
- 12) P. R. Bontschev: *Talanta*, **17**, 499 (1972).

☆

Determination of trace vanadium using its catalytic effect on the oxidation of gallic acid by bromate. Takeshi YAMANE and Tsutomu FUKASAWA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi)

The oxidation of gallic acid by bromate with trace vanadium as catalyst was followed spectrophotometrically by measurements of absorbance change at 420 nm. The reaction rate was obtained graphically from the absorbance vs. time curve in the range of about 15 to 40 min. reaction time. The reaction rate was proportional to the concentration of vanadium(V) in the range

0~120 ng (under the conditions of 5.3×10^{-3} M gallic acid, 6.0×10^{-3} M potassium bromate, pH 3.8) and 0~30 ng (1.1×10^{-2} M gallic acid, 2.7×10^{-2} M potassium bromate, pH 3.8). Using this relationship, the concentration of vanadium as low as 0.1 ng/ml can be determined. The relative standard deviations at 50 ng and 20 ng of vanadium were 3.5% ($n=14$) and 4.0% ($n=10$), respectively.

Iron(III) interfered seriously even when present in 20 times the amounts of vanadium. Up to 60 times, W(VI), Mo(VI) and iodide did not interfere. Many of the other ions examined were found to have no effect or slight effect even when present in 1000 times the

amounts of vanadium.

Other factors affecting the reaction rate were also studied.

(Received Feb. 23, 1976)

Keywords

Catalytic method

Gallic acid

Potassium bromate

Spectrophotometry

Trace vanadium

III 族金属-8-キノリノレートのけい光寿命の測定と その分析化学への適用

西川 泰治, 平木 敬三, 森重 清利,
高橋 紘一*, 重松 恒信**, 野上 太郎***

(1976 年 2 月 28 日受理)

アルミニウム, ガリウム, インジウムの 8-キノリノレートはそれぞれ 510nm, 526nm 及び 528nm にけい光極大波長を有する緑黄色のけい光を発する. これら錯体のけい光の減衰曲線をナノ秒の時間分解測定装置を用いて測定し, けい光寿命に関する特性を明らかにした. その結果, アルミニウム錯体, ガリウム錯体, インジウム錯体のクロロホルム溶媒におけるけい光寿命 (τ) はそれぞれ 17.8 ns, 10.1 ns, 8.4 ns であった. これらけい光寿命の異なる二成分系試料のけい光の減衰特性を利用して各成分の定量が可能であることを明らかにした.

1 緒 言

8-キノリノレートは多くの典型元素とけい光性錯体を形成する. 特にアルミニウム, ガリウム及びインジウムとはそれぞれ pH 4.5~10, pH 3~8, pH 5.1~6.3 において安定な錯体を生成し, クロロホルムに抽出されるので, 古くからこれら金属イオンの抽出けい光定量に用いられている^{1)~3)}. しかし, これら金属イオンが互いに共存する試料については各錯体の抽出 pH の差を利用する分別定量はそれぞれの錯体抽出 pH が近接することか

ら困難であり, あらかじめこれら成分を分離しておく必要がある. 一般にけい光現象はけい光スペクトル, けい光の量子収率, けい光の寿命及びけい光偏光の四つの測定可能な量によって特長づけられる. そこで, これら特性のいずれかが各錯体について判別可能な程度に明りょうに相違するときには, その特性を利用してそれぞれの成分が特異的に定量できる. 著者らはアルミニウム, ガリウム, インジウムの 8-キノリノレートのけい光の過渡波形, すなわち一定波長の光の強度の過渡変化 (けい光の減衰曲線) をナノ秒の時間分解測定装置を用いて測定し, けい光寿命に関する特性を明らかにするとともに, 二成分系試料のけい光の減衰特性を利用した各成分の定量の可能性に関する知見を得た.

* 近畿大学理工学部化学教室: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

** 京都大学化学研究所: 京都府宇治市五ヶ庄

*** 日立製作所那珂工場: 茨城県勝田市市毛 882