

バナジウム(IV)-シクロヘキサンジアミン四酢酸錯体のポーラログラフ接触波による硝酸及び亜硝酸イオンの定量法

加藤 中英[®], 吉清 邦子,
中埜 邦夫*, 田中 一好**

(1982年7月30日受理)

1 緒 言

硝酸イオンや亜硝酸イオンの分析法としては、比色法¹⁾²⁾、イオン電極法³⁾⁴⁾などが知られている。比色定量法は感度も高く一般に広く用いられるが、妨害物質の影響が大きく、又その操作手順も煩雑である。イオン電極法は簡便な定量法であるが、この方法も共存イオンによる妨害の影響が大きく、又電極の安定性にも問題が残されている。

著者らはチタン(IV) のポーラログラフ接触波を利用した塩素酸イオンの分析法を既に報告した⁵⁾。この方法は再現性も良く、操作も簡単で共存イオンによる妨害も少ない。今回は、バナジウム-シクロヘキサンジアミン四酢酸 (CyDTA) のポーラログラフ波が硝酸イオン⁶⁾と亜硝酸イオンにより接触波を示したので、この接触波を利用する硝酸イオンと亜硝酸イオンの定量法を試みた。

2 実験

2.1 試薬と装置

1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸 ($H_4\text{CyDTA}$) は
同仁化学製を、他の試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

バナジウム(IV)の保存液は、硫酸酸性溶液に酸化硫酸バナジウム(IV)を約0.1M溶かしたもの用い、過マンガン酸カリウム標準溶液を用いて標定した。バナジウム(IV)-CyDTAの測定溶液はバナジウム(IV)とCyDTAの濃度比が1:1になるように調製した。非緩衝液では約0.3M塩化ナトリウムを、緩衝液では約0.3M塩化アンモニウムを支持塩として用い、pHの調整は水酸化ナトリウムとアンモニアでそれぞれ行った。硝酸ナトリウムと亜硝酸ナトリウムは硫酸デシケーター中

であらかじめ乾燥させたものを使用した。

接触電流の測定は柳本 P-8 型直流ポーラログラフを用い、対極は飽和カロメル電極を用いた。溶液の pH は東亜電波 HM-5B で測定した。恒温槽温度は (25±0.5) °C とした。

2・2 実験方法

ポーラログラフ接触波は、金属イオン（復極剤）濃度が酸化剤濃度に比べて高いとき、その波高 i_1 は次式で表される⁵⁾。

ここで、 i_1 は酸化剤が存在するときの限界電流値、 i_d は復極剤のみの拡散電流値、 C は酸化剤の母液濃度、 K は比例定数を表す。この式 (1) が成立するとき、 $(i_1 - i_d)$ は酸化剤濃度に比例する。従って本実験においてはバナジウム(IV)-CyDTA 溶液を窒素で 10 分間除酸素した後、ポーラログラフ波を測定し、拡散電流 (i_d) を求め、次にこの溶液に酸化剤を加え、窒素でかくはんした後接觸電流 (i_1) を記録し、 $(i_1 - i_d)$ を求めた。

3 結果と考察

3.1 バナジウム(IV)-CyDTA のポーラログラム

バナジウム(IV)-CyDTA のポーラログラムは V(IV) $\xrightarrow{e^-}$ V(III) $\xrightarrow{e^-}$ V(II) への二段波を示す。二段目の波の半波電位は pH 6~10 ではほぼ一定の値を示し、それ以上の pH では半波電位が負側にずれ、溶液の色が変化した。溶液の pH が低いときには二段目の平坦部が狭いのでアルカリ側で実験を行った。遊離の CyDTA が 20 mM 以上あると、良い波がとれず、極大抑制剤を加えても効果が現れなかったので、バナジウム(IV)と CyDTA の濃度比を 1:1 にしたものを用いた。このバナジウム(IV)-CyDTA 溶液に硝酸イオンや亜硝酸イオンを加えると、二段目の波高が増大し、接触波を示す。波高 (i_d, i_1) は限界電流値から残余電流値を引いて求めた。

3.2 亜硝酸イオンの定量

塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液中で接触波の波高とpHの関係を調べたところ、 $8 < \text{pH} < 9$ ではほぼ一定の波高を示したが、 $\text{pH} > 9$ になると波高が急激に減少したので、pH 8.6付近で実験を行った。Fig. 1はバナジウム(IV)の種々の濃度における検量線である。バナジウム(IV)-CyDTAに比べて亜硝酸イオンの濃度の低いところでは比例関係があるが、亜硝酸イオンの濃度

* 立教大学理学部化学教室：東京都豊島区西池袋 3-34

** 関東学院大学工学部基礎科目教室：神奈川県横浜市
金沢区六浦町 4834

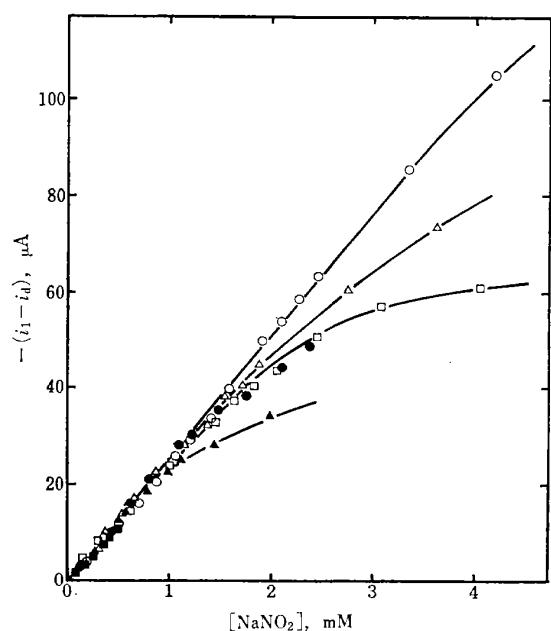


Fig. 1 Variation of calibration curve for nitrite ion with V(IV)-CyDTA concentration
pH 8.6 ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ buffer solution); $[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}]$ (mM): ○ 27.1, △ 20.1, □ 7.95, ● 4.83, ▲ 3.13, ■ 0.98

が高くなると湾曲する。これは接触電流は酸化剤濃度が高いと酸化剤濃度の平方根に比例するためである。次に、 $(i_1 - i_d)/i_d$ vs. $[\text{NO}_2^-]/[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}]$ の関係は、その濃度比が、0.2 以下で比例性を示し、この範囲内で求めた検量線を用いれば、亜硝酸イオンは 10^{-6} M まで定量できることが分かった。

非緩衝液中でも同様の測定を行ったが、条件変化に対する変動が大きく、又頭打ちの傾向も早く出たので、定量には不適当であった。

3.3 硝酸イオンの定量

緩衝液中で得られた検量線を Fig. 2 に示す。バナジウム(IV)-CyDTA の濃度が 15 mM 以上では、同一の比例性を示す {曲線(1)} が、それ以下では濃度ごとに異なる検量線 {曲線(2)~(4)} が得られた。又 $[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}] < 1 \text{ mM}$ のとき、硝酸イオンの濃度を増加しても、波高値の増大はほとんど認められなかった。このように、亜硝酸イオンの場合と異なって、硝酸イオン濃度の小さいところで検量線が重ならないのは、バナジウム(IV)-CyDTA の濃度によって接触波の発生機構が異なるためではないかと考えられる。次に、 $(i_1 - i_d)/i_d$ vs. $[\text{NO}_3^-]/[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}]$ の関係はその濃度比が 0.2 以下で、 $[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}] > 5 \text{ mM}$ のとき比例性を示した。この方法で硝酸イオンは 10^{-5} M まで定量で

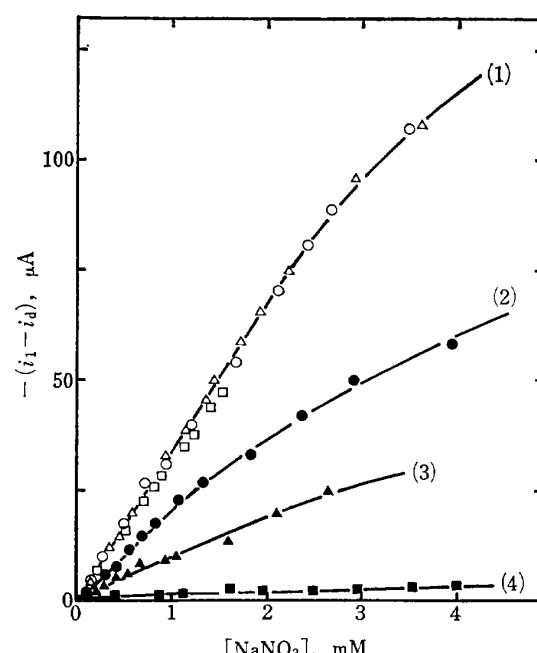


Fig. 2 Variation of calibration curve for nitrate ion with V(IV)-CyDTA concentration
pH 8.6 ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ buffer solution); $[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}]$ (mM): ○ 28.5, △ 21.5, □ 15.0, ● 9.92, ▲ 4.89, ■ 3.07

きた。しかし、バナジウム(IV)-CyDTA の濃度が (1~3) mM の範囲では、その濃度比が 2 以上でも比例性を示したことから、硝酸イオン濃度の高いものの定量に使用できる。

3.4 硝酸イオンと亜硝酸イオンの共存の場合

硝酸イオンは緩衝液中でバナジウム(IV)-CyDTA の濃度変化に対して異なった挙動をするために、バナジウム(IV)-CyDTA の濃度を三つの領域に分けて検討した。

$[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}] < 0.5 \text{ mM}$ のとき、硝酸イオンを添加しても接触波を示さなかった。しかし、亜硝酸イオンを共存させると接触波を示し、その値は亜硝酸イオンのみの場合の接触電流値と一致した。従って、 $[\text{V(IV)}-\text{CyDTA}] < 0.5 \text{ mM}$ にすれば亜硝酸イオンのみの定量が可能である。

$1 \text{ mM} < [\text{V(IV)}-\text{CyDTA}] < 10 \text{ mM}$ の範囲内における測定の一例を Fig. 3 に示す。曲線(3)は硝酸イオンのみの検量線を示し、曲線(1)と(2)は、亜硝酸イオンが 0.5 mM, 0.2 mM それぞれ共存しているときの硝酸イオンに対する検量線を示している。これらの曲線の切片の値は亜硝酸イオン単独のときに示す接触波高値と一致した。しかし、これらの曲線のこう配は硝酸イオン単独のとき {曲線(3)} に比べて急になる。共存している

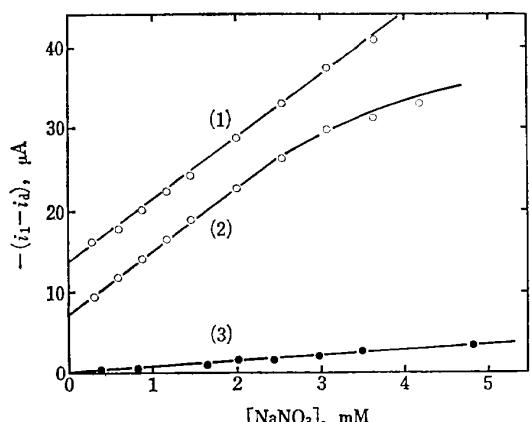


Fig. 3 Effect of nitrite ion on calibration curve for nitrate ion

[V(IV)-CyDTA]: 3.0 mM; Concentration of nitrite ion added: (1) 0.5 mM, (2) 0.2 mM, (3) none

亜硝酸イオン濃度を高くすると、直線としてみなされる領域は拡大したが、その傾きは変化しなかった。これらの結果から、硝酸イオンと亜硝酸イオンが共存している場合、[V(IV)-CyDTA]<0.5 mM にして亜硝酸イオン濃度を定量し、次に 1 mM<[V(IV)-CyDTA]<10 mM の範囲で、その既知濃度の亜硝酸イオンを共存させて、硝酸イオンに対する検量線を作成することによって、硝酸イオンも定量できる。

[V(IV)-CyDTA]>15 mM のとき、亜硝酸イオンが硝酸イオンに対して 10 倍以上存在すれば、硝酸イオン 0.26 mM 以下の共存ではその影響を受けずに亜硝酸イオンのみ定量できた。逆に、硝酸イオンが亜硝酸イオンの 20 倍以上存在すれば、亜硝酸イオン 0.1 mM 以下の共存ではその影響を受けずに硝酸イオンのみ定量可能であった。

4 結 語

バナジウム(IV)-CyDTA のポーラログラフ接触波を利用して、硝酸イオンは 10^{-5} M、亜硝酸イオンは 10^{-6} M まで定量できた。この定量法は他の接触波を利用した硝酸イオン⁷⁾や亜硝酸イオン⁸⁾の定量法よりも定量下限が低く、定量できる濃度範囲も広い。両イオンが共存するときは、[V(IV)-CyDTA]<0.5 mM とすれば亜硝酸イオンのみに接触波高は比例する。又、1 mM<[V(IV)-CyDTA]<10 mM にすれば、硝酸イオンの定量もできる。

この方法は単独に存在する硝酸イオンと亜硝酸イオンの定量に使用できるばかりでなく、それらが共存しているときでも、硝酸及び亜硝酸イオンの定量ができる点に特色がある。

文 献

- 1) A. J. Clear, M. Roth : "Treatise on Analytical Chemistry", Edited by I. M. Kolthoff, P. J. Elving, Part II, 5, p. 268, 275 (1961), (Interscience Publishers, New York-London).
- 2) E. D. Wood, F. A. J. Armstrong, F. A. Richards: *J. Marine. Biol. Assoc. U. K.*, **47**, 23 (1967).
- 3) 鈴木孝治, 石和田仁志, 白井恒雄, 柳沢三郎: 分化, **29**, 816 (1980).
- 4) 原博一, 岡崎敏, 藤永太一郎: 分化, **30**, 86 (1981).
- 5) 中塙邦夫, 田中一好, 室井仁志: 分化, **19**, 1680 (1970).
- 6) 田中一好, 加藤中英, 中塙邦夫: *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **22**, 73 (1976).
- 7) David Tung-Whei Chow, R. J. Robinson: *Anal. Chem.*, **25**, 1493 (1953).
- 8) R. E. Hamm, C. D. Withrow: *Anal. Chem.*, **27**, 1913 (1955).

☆

Polarographic determination of nitrate and nitrite ions by catalytic wave of vanadium(IV)-cyclohexanediaminetetraacetato complex. Nakahide KATO, Kuniko YOSHIKIYO, Kunio NAKANO*, and Kazuyoshi TANAKA** (*College of Science, Rikkyo University, 3-34, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo; **College of Engineering, Kanto-Gakuin University, 4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

The polarographic reduction current of 1,2-cyclohexanediaminetetraacetato-vanadium(IV) complex {V(IV)-CyDTA} in $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ buffer solution increased with adding nitrate or nitrite to this solution, that is, a catalytic wave appeared. When the concentration of V(IV)-CyDTA is five times larger than that of nitrate or nitrite ion, the catalytic current is proportional to the concentration of the oxidant. This phenomenon was utilized for the determination of nitrate and nitrite ions. Nitrate or nitrite ion in $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ buffer solution was determined at pH 8.6 by this method. Nitrite ion in the mixture of nitrate and nitrite ions could be determined without the influence of nitrate ion by using V(IV)-CyDTA of less than 0.5 mM. However, as the determination of nitrate ion in the mixture was affected by nitrite ion, a calibration curve for nitrate ion in the presence of a known amount of nitrite was obtained by using V(IV)-CyDTA in (1~10) mM and nitrate ion in the mixture could be determined. This method is useful for the determination of nitrate ion and/or nitrite ion in the mixture of both ions.

(Received July 30, 1982)

Keyword phrases

polarography; catalytic wave of V(IV)-CyDTA; determination of nitrate and/or nitrite ions; nitrate ion; nitrite ion; V(IV)-CyDTA complex.