

した。

4 結 語

金電極を用いる電位差滴定法では共存する塩化物イオンがパラジウムの定量に大きな影響を及ぼすため塩化物イオンを除去する必要があったが、本法では塩化物イオン共存下での滴定が可能である。

文 献

- 1) G. H. Ayres : *Anal. Chem.*, **25**, 1622 (1953).
- 2) R. H. Atkinson, R. N. Rhoda, R. G. Lomell : *Analyst* (London), **80**, 838 (1955).
- 3) R. N. Rhoda, R. H. Atkinson : *Anal. Chem.*, **28**, 535 (1956).
- 4) 江藤元則, 成松恭二, 長井貞男 : 分化, **34**, T113 (1985).
- 5) S. Barabas, J. Uinaric : *Anal. Chem.*, **36**, 2365 (1964).
- 6) E. Siska : *Hung. Sci. Instr.*, **33**, 13 (1975).
- 7) V. A. Kimstach, T. F. Uflyand, K. N. Bagdasarov : *Zavod. Lab.*, **50**, 6 (1984).
- 8) B. Schreiber : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **278**, 343 (1976).
- 9) 日本化学会編 : “新実験化学講座” 第9巻, p. 361 (1976), (丸善).

☆

Potentiometric titration of palladium(II) in the presence of chloride ion using gold-plated platinum electrode. Motonori Ero (Ichikawa Laboratory, Nippon Engelhard L.T.D., 3-19-3, Nakakokubun, Ichikawa-shi, Chiba 272)

Determination of palladium in the presence of chloride ion was studied by the potentiometric titration method. A gold-plated platinum electrode was used as the indicator electrode. The recommended procedure is as follows : Place the sample solution into a 200 ml beaker. Evaporate it to dryness on a water bath. Add 1 ml of hydrochloric acid (1+4) and water, and then dissolve it on a water bath. After cooling, dilute it to about 150 ml with water and titrate it with 0.02 M potassium iodide solution. This method was applied to the determination of palladium in the sodium tetrachloropalladate solution and the palladium carbon as catalyst. The results are in good agreement with the values obtained by the gravimetric method using potassium iodide, and the relative standard deviation is less than 0.5%.

(Received July 29, 1985)

Keyword phrases

potentiometric titration of palladium(II) with potassium iodide; determination of palladium in catalyst and sodium tetrachloropalladate; gold-plated platinum electrode.

ジンコンを用いるガリウム(III)の 吸光光度定量法の改良

森 逸男^⑨, 藤田芳一, 藤田絹子,
川辺博司, 越山陽三, 田中 毅,
古川 綾, 中村智子*

(1985 年 9 月 17 日受理)

1 緒 言

ガリウムの吸光光度定量法には, ローダミン B¹⁾~³⁾, マラカイトグリーン⁴⁾, オキシシン⁵⁾, ピリジルアゾナフトール (PAN)⁶⁾, ガリオン⁷⁾などが利用されているが, 大半は抽出操作を必要とし, 簡便迅速性に欠ける。Gomez ら⁹⁾はホルマジル化合物であるジンコンを用いて pH 6 付近でのガリウムとの呈色を吸光光度定量しているが, 著者らは非イオン性界面活性剤を共存させることにより酸性域で呈色し, アルミニウムの妨害も少ないことを見いだした。

2 実 験

2.1 装置と試薬

吸収スペクトル, 吸光度の測定には島津 UV-240 型分光光度計を, pH の測定には日立堀場 F-7AD 型ガラス電極 pH メーターを使用した。ジンコン溶液 (1.0×10^{-3} M) はメルク製ジンコンよりメタノール溶液を調製した。ガリウム溶液 (5.0×10^{-4} M) は三津和化学製金属ガリウム (99.999%) を塩酸で加熱溶解し, 使用に先立ち水で希釈, 調製した。界面活性剤としては非イオン性の Tween 20 (日本油脂製 LT-221), Tween 40, 60, ポリビニルアルコール (PVA, $n=500$), ポリビニルピロリドン (PVP), ゼラチン, トリトン X-100 の各 1.0 % 水溶液, 又陽イオン性の 1.0×10^{-2} M 塩化セチルピリジニウム (CPC) の 20 % メタノール溶液, 陰イオン性のラウリル硫酸ナトリウム (SLS) の 1.0 % 水溶液をそれぞれ使用した。緩衝液には 2.0×10^{-2} M 塩酸-酢酸ナトリウム溶液を用いた。なお試薬はすべて試薬特級品又は精製した一級品を用いた。又, 水は脱イオン水を使用した。

* 大阪薬科大学 : 580 大阪府松原市河合 2-10-65

2.2 定量操作

35 μg 以下のガリウムを 10 ml のメスフラスコに、1.0 % Tween 20 液 2.0 ml, 緩衝液 (pH 3.7) 2.5 ml, $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ジンコン溶液 1.5 ml とともに加え、水で全量 10 ml とする。同時に調製したから試験液とともに 45°C で 30 分間加温後、10 分間水冷する。から試験液を対照に 640 nm における吸光度を測定し、あらかじめ作成して得た検量線よりガリウム量を求める。

2.3 吸収スペクトル

ジンコンは弱酸性でガリウムと反応して呈色するが、界面活性剤の共存しない場合は極めて不安定である。陰イオン性界面活性剤 SLS 共存下では沈殿が生成し、一方 CPC のような陽イオン性界面活性剤が共存すると吸光度の減少が見られた。これに対し非イオン性界面活性剤 Tween 20 共存では、Fig. 1 に見られるように安定な呈色体を生成した。

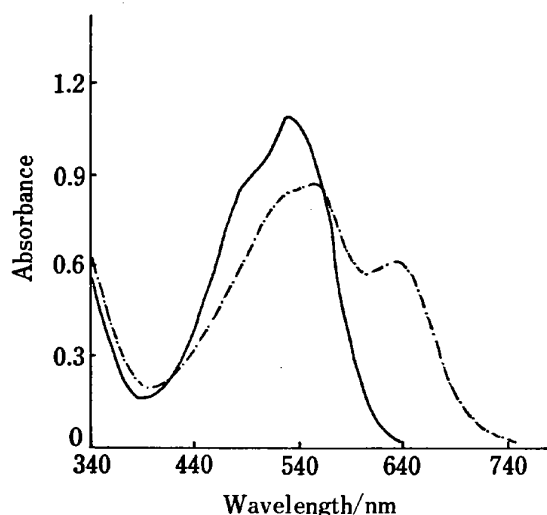


Fig. 1 Absorption spectra of Zincon-gallium and Zincon solutions at pH 3.7 in the presence of Tween 20

Ga : $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$; Zincon : $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$;
Tween 20 : 2.0 ml of 1.0% Tween 20 solution/
10 ml; Reference : water; — : Zincon solution;
--- : Zincon-gallium solution

2.4 pH の影響

緩衝液 1.0 ml 以上を加えて pH 3.4~4.1 としたとき、一定で再現性ある吸光度を示した。

2.5 界面活性剤の影響

非イオン性、陰イオン性及び陽イオン性界面活性剤のうち、非イオン性の Tween 20 を最終濃度 0.1~0.2%

併用するとき、再現性ある最大かつ一定の吸光度を示した。

2.6 ジンコン量の影響

錯体の極大吸収波長 640 nm における試薬から試験液の吸収は極めて小さく、呈色はジンコン量の影響をほとんど受けない。従ってガリウム定量限界を考慮のうえ、最終濃度で $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ となるようにした。

2.7 呈色の安定性

呈色は室温で約 120 分間を要するため $45 \pm 1^\circ\text{C}$ に加温したところ、約 30 分間で一定にして再現性ある吸光度を得た。

2.8 検量線の作成と感度

2.2 の定量操作に従うとき、0~35.0 μg ガリウム/10 ml の範囲で原点を通る良好な直線を 640 nm で得た。本法の見掛けのモル吸光係数は $2.44 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Sandell 表示による定量感度は 0.0029 μg ガリウム/ cm^2 , 又ガリウム 17.5 $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ に対する相対標準偏差 ($n=6$) は 1.1% であった。Table 1 に Gomez らの定量結果と著者らの追試及び本改良法の結果を示す。

Table 1 Analytical results of Gomez method (A), reinvestigation of Gomez method (B), and proposed method (C)

	A ^{a)}	B ^{a)}	C
pH	6 ^{a)}	5.8 ^{a)}	3.4~4.2 ^{b)}
Surfactant	—	—	Tween 20
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	630	650	640
$\text{CC}^{\text{c)}}$ / $\mu\text{g ml}^{-1}$	0.25~3.5	0~4.0	0~3.5
$\epsilon/10^4$	2.2	1.9	2.44
$\text{SS}^{\text{d)}}$ / $\mu\text{g cm}^{-2}$	0.0033	0.0038	0.0029
Ga-Zincon	1:1	1:1	1:1.5
Tolerance (Al/Ga)	—	5	100

a) imidazole- HClO_4 , b) acetate, c) calibration curve linear range, d) Sandell sensitivity

2.9 共存イオンの影響

弱酸性~中性域でジンコンと呈色しやすいトリウム、亜鉛、ニッケル、カドミウム、水銀イオンなどの多量共存、及びインジウム、ビスマスなどの多原子価金属イオンの微量共存はガリウム-ジンコンの呈色を妨害して負の誤差を与えた。Table 2 に、吸光度の変動が 5% 以内を示す共存イオン対ガリウムモル比を許容モル比として示した。又鉄、銅などの金属イオンの共存は微量でも

Table 2 Effect of foreign ion

Foreign ion	Added amount/ μg	Abs. at 640 nm	Permissible amount (mole ratio)
—	—	0.610	—
Bi(III)	52.3	0.610	1
	104.6	0.540	2
Th(IV)	580.0	0.610	10
	720.0	0.590	
Fe(III)		(0.610 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	
	0.7	0.592	0.05
	2.8	0.520	0.2
In(III)		(0.610 CN^-)	
	2.7	0.610	1
Al(III)	14.4	0.575	2
	135.0	0.610	20
Ni(II)	675.0	0.600	100
	2.9	0.580	0.2
Cu(II)		(0.610 CN^-)	
	0.2	0.610	0.01
	8.0	0.640	0.5
Cd(II)		(0.610 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	
	28.1	0.600	1
Zn(II)	281.0	0.540	10
	818.0	0.600	50
Hg(II)	50.2	0.595	1
NO_3^-	311.0	0.610	20
NO_2^-	57.5	0.600	5
SO_3^{2-}	100.0	0.600	5
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1140.0	0.610	40
F^-	47.5	0.605	10
	142.5	0.585	20
citrate	3.9	0.595	0.1
	19.4	0.464	0.5
oxalate	5.3	0.610	0.2
	26.3	0.483	1
ascorbic acid	440.0	0.578	10

Ga(III) taken : 17.5 μg/10 ml; Zincon : 1.5×10^{-4} M; Tween 20 : 0.2%. Ions are added as nitrate for cation and sodium salt for anion except NO_3^- (potassium salt). Figures in parentheses indicate absorbance (masking).

負あるいは正の誤差を示したが、Gomez ら⁹⁾の方法に比べて、本改良法は弱酸性で呈色操作を行うためアルミニウムの妨害が少なく、その共存許容モル比を100倍にまで拡大できた。なお、シアニ化物、チオ硫酸、フッ化物イオンなどは、いずれも20~50倍量共存してもほとんど妨害しないので、ガリウム量の2~5倍モル比までの鉄、銅、トリウムなどの妨害イオンを、10倍量以上のこれらマスキング剤を用いることにより完全にマスキングが可能であった。

2.10 呈色体の組成

ジンコン-ガリウム呈色体の組成比をモル比法、連続

変化法、平衡濃度法¹⁰⁾のそれぞれを用いて検討した。その結果、Gomez ら⁹⁾は pH 6 付近で 1:1 モル配位の錯体を報告しているが、pH 3.4~4.1 で非イオン性界面活性剤併用下の本改良法で得られる呈色錯体は、ほぼ 1.5:1 モル配位と推定された。

文 献

- 1) H. Onishi, E. Sandell : *Anal. Chim. Acta*, **13**, 159 (1955).
- 2) R. Culkin, J. P. Reiley : *Analyst* (London), **83**, 208 (1958).
- 3) 西村耕一, 今井照夫 : 分化, **13**, 518 (1964).
- 4) J. Jankevsky : *Talanta*, **2**, 29 (1959).
- 5) C. L. Luke, M. E. Campholl : *Anal. Chem.*, **28**, 1340 (1956).
- 6) K. L. Cheng, B. L. Goydisk : *Anal. Chim. Acta*, **34**, 154 (1966).
- 7) G. G. Kavonovich, L. A. Ionova, B. L. Podoliskaya : *Zh. Anal. Khim.*, **13**, 439 (1958).
- 8) V. S. Sotnikov, A. M. Kononova, L. I. Kononova, N. E. Yaskevich : *Zavod. Lab.*, **33**, 10 (1967); *Anal. Abstr.*, **15**, 1899 (1968).
- 9) M. A. D. Gomez, J. A. Perez-Bustamante, F. Burriel-Marti : *Inficion Quim. analit. pura apl. Ind.*, **27**, 78 (1973); *Anal. Abstr.*, **25**, 2993 (1973).
- 10) 日本化学会編 : “実験化学講座続 7”, p. 202 (1966), (丸善).

☆

Improved spectrophotometric method for determination of gallium(III) with Zincon. Itsuo MORI, Yoshikazu FUJITA, Kinuko FUJITA, Hiroshi KAWABE, Yozo KOSHIYAMA, Takeshi TANAKA, Aya FURUKAWA and Tomoko NAKAMURA (Osaka College of Pharmacy, 2-10-65, Kawai, Matsubara-shi, Osaka 580)

Improved spectrophotometric method for determination of gallium with Zincon in the presence of Tween 20 (polyoxyethylene sorbitanmonolaurate, LT-20), as a nonionic surfactant, in a weakly acidic solution has been proposed. The absorption maximum of the Zincon-gallium complex in the presence of 0.2% Tween 20 is at 640 nm against water. The absorbances of the gallium complex and Zincon are stable and constant in the pH range of 3.4 to 4.1. The Beer's law is obeyed up to 35 μg of gallium in final volume of 10 ml at 640 nm. The apparent molar absorptivity is $2.44 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ with Sandell sensitivity of 0.0029 μg/cm². The relative standard deviation is 1.1% for 17.5 μg of gallium ($n=6$). Aluminum, zinc, calcium, thiosulfate ions did not interfere. The molar ratio of Zincon to gallium is estimated to be 1.5:1 in the presence of Tween 20 by continuous variation, mole ratio, and equilibrium concentration methods.

(Received September 17, 1985)

Keyword phrases

spectrophotometry of gallium(III) with Zincon; nonionic surfactant.