

報 文

3-(2-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルトリアゼン-*N*-オキシド
を用いるニオブ及びタンタルの蛍光定量森重 清利^{®*}, 上村 幸次*, 木村 文彦*, 西川 泰治*Fluorometric determination of niobium and tantalum with
3-(2-hydroxyphenyl)-1-phenyltriazene-*N*-oxide

Kiyotoshi MORISHIGE, Koji UEMURA, Fumihiko KIMURA and Yasuharu NISHIKAWA*

*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577

(Received 11 November 1996, Accepted 24 December 1996)

As a fluorometric reagent for various metal ions, 3-(2-hydroxyphenyl)-1-phenyltriazene-*N*-oxide (HPTO) was first synthesized, and then the fluorescence was compared with those of scandium, yttrium, lanthanum, zirconium, hafnium, thorium, niobium and tantalum complexes from an analytical view point. The fluorescence intensities of the metal complexes decreased in the following order: Sc(III) > Nb(V) > Ta(V) > Zr(IV), Hf(IV) > Y(III), Th(IV), La(III). Scandium, niobium and tantalum complexes emit intense fluorescence, while yttrium, lanthanum, zirconium, hafnium and thorium complexes emit weak fluorescence. As a fluorometric reagent for niobium and tantalum, HPTO was excellent regarding both sensitivity and reproducibility. Under the optimal conditions, niobium and tantalum could be determined in the following concentration ranges: niobium, 0.05~7 µg/25 ml (Ex. 439 nm/Em. 539 nm, pH 5.0); tantalum, 0.1~10 µg/25 ml (Ex. 420 nm/Em. 537 nm, pH 6.0). The relative standard deviation was 1% ($n=5$) for 0.2 ppm of niobium or tantalum. In an aqueous medium, niobium and tantalum were found to form a 1 : 1 complex with HPTO. The optimal reaction conditions and interference studies are described.

Keywords : fluorometric determination; 3-(2-hydroxyphenyl)-1-phenyltriazene-*N*-oxide; niobium; tantalum.

1 緒 言

ニオブの蛍光定量法については、モリン^{1)~3)}, ルモガリオン⁴⁾⁵⁾, ケルセチン²⁾, タンタルはローダミン 6G⁶⁾, プチルローダミン S⁷⁾, ケルセチン²⁾, 3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボン³⁾などによる方法が報告されてい

る。著者らは、3-(2-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルトリアゼン-*N*-オキシド (HPTO) を合成し、各種金属イオン (スカンジウム, イットリウム, ランタン, ジルコニウム, ハフニウム, トリウム, ニオブ, タンタル) に対する蛍光特性及び分析化学への適用性について研究した。

その結果, HPTO はこれらの金属イオンと蛍光性錯体を形成した。特に本試薬はスカンジウム, ニオブ及び

* 近畿大学理工学部化学科: 577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

タンタルと極めて強い蛍光性を示し、微量のニオブ及びタンタルの蛍光定量試薬として有効との知見を得た。そこで本試薬によるニオブ、タンタルの蛍光定量法の基礎的定量条件を検討した結果を報告する。

2 実験

2.1 装置

蛍光スペクトル及び蛍光強度測定には島津 RF-5000 型蛍光分光光度計 (R452-01 光電子増倍管, 150 W キセノンランプ) を使用した。

2.2 試薬

HPTO の合成法: 本試薬は次のように合成した。o-アミノフェノール塩酸塩 14 g をエタノールに溶解し、氷冷下 (5°C 以下) で 12 g の亜硝酸イソamil (エタノール溶液) でジアゾ化した反応液に、N-フェニルヒドロキシアミン 11 g (エタノール溶液) を加えると黄色結晶として得られる。これをエタノールより 3 回再結晶し冷暗所に保存した。本試薬は m.p. (141°C), 元素分析 ($C_{12}H_{11}N_3O_2$, Cal. C: 62.87%, H: 4.84%, N: 18.33%, Anal. C: 62.92%, H: 4.88%, N: 18.31%), 赤外吸収スペクトル及び質量スペクトルにより同定した (構造: Fig. 1 参照)。

0.01% -HPTO 溶液: 本試薬 0.01 g を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 100 ml に溶解して使用した (冷暗所に保存)。

ニオブ標準溶液: 五酸化ニオブ (Nb_2O_5 , 三津和化学, 99.9%) 0.1431 g を硫酸水素カリウム 3 g と共に白金るつばで融解し, 3% 酒石酸溶液 100 ml に溶解し 1 mg Nb/ml として保存した。これを希釈し 10 μ g Nb/ml として使用した。

タンタル標準溶液: 五酸化タンタル (Ta_2O_5 , 三津和化学, 99.9%) 0.0610 g を白金るつばで硫酸-フッ化水素酸処理後硫酸水素カリウム 3 g と共に融解し, 3% シュウ酸 100 ml に溶解し 0.5 mg Ta/ml として保存した。これを希釈し 10 μ g Ta/ml として使用した。

その他の試薬類は特級品又は精製したものを用いた。

3 結果及び考察

3.1 励起・蛍光スペクトル

ニオブ及びタンタルの HPTO 錯体の水溶液中での励起・蛍光スペクトルを Fig. 1 に示した。Fig. 1 より分かるように、Nb-HPTO 錯体は 439 nm 励起で 539 nm に、Ta-HPTO 錯体は 420 nm 励起により 537 nm に蛍光極大波長を有する緑色蛍光を示す。従って以後の操作

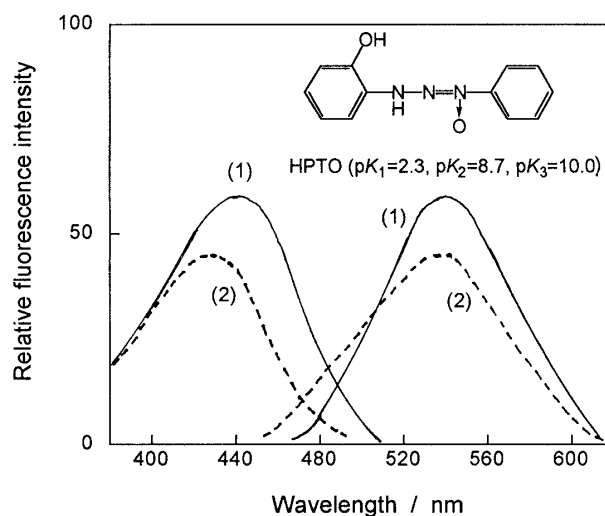


Fig. 1 Excitation and emission spectra of Nb- and Ta-HPTO complexes

(1): Nb 2 μ g, 0.2 M-tartaric acid 2 ml, 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% - CH_3COONH_4 2 ml, pH 5, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min; (2): Ta 2 μ g, 0.5 M-oxalic acid 3 ml, 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% - CH_3COONH_4 2 ml, pH 6, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min

では上記の波長に設定した。

3.2 pH の影響

ニオブあるいはタンタルの 2 μ g に 0.01% -HPTO 溶液 2 ml, 20% -酢酸アンモニウム 2 ml, 水約 10 ml, ニオブは 0.2 M 酒石酸溶液 2 ml, タンタルの場合は 0.5 M シュウ酸 3 ml を順次添加する。次いで塩酸あるいはアンモニア水で pH を種々変化させ、全容 25 ml とし 50°C 30 分間加温, 冷却後最適反応 pH と蛍光強度との関係を求めた。結果は Fig. 2 に示すようにニオブ錯体は pH 5, 又タンタル錯体は pH 6 付近で最大蛍光強度を示す。これは水溶液中でニオブは酒石酸, タンタルはシュウ酸錯体として存在し, HPTO 試薬との配位子交換反応が遅いためと考えられる。又, 高 pH 側で蛍光強度が減少するのは, 過剰 HPTO 試薬の内部消光効果によるものと考えられる。従ってこの最適 pH を用いて諸条件を検討した。

3.3 加温時間及び経時変化

ニオブ, タンタル共に錯体生成反応は室温では非常に遅く加温する必要がある。加温温度を 50°C とし, 最適錯形成時間を検討した (Fig. 3 参照)。その結果, 蛍光強度は 20 分までは急激に増加し, 30 分以後は一定値を

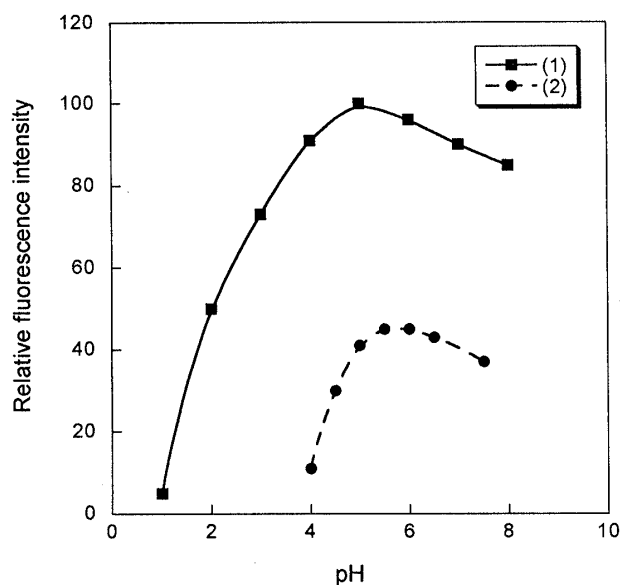


Fig. 2 Effect of pH on fluorescence intensity

(1): Nb 2 μ g, 0.2 M-tartaric acid 2 ml, 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% -CH₃COONH₄ 2 ml, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min (λ_{ex} 439 nm/ λ_{em} 539 nm); (2): Ta 2 μ g, 0.5 M-oxalic acid 3 ml, 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% -CH₃COONH₄ 2 ml, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min (λ_{ex} 420 nm/ λ_{em} 537 nm)

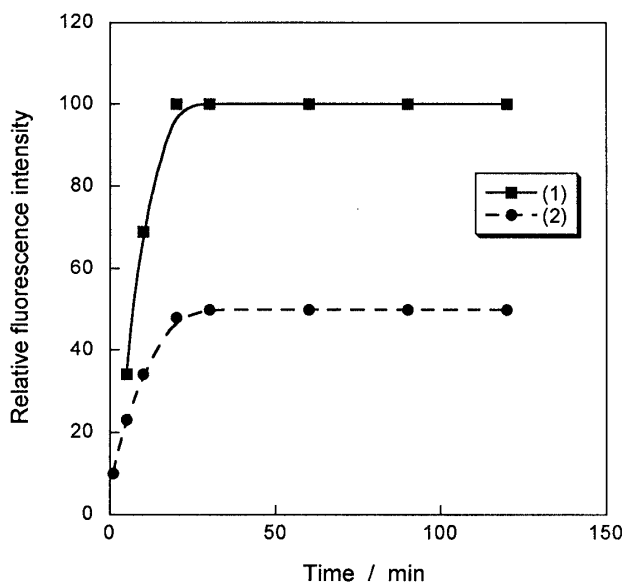


Fig. 3 Effect of reaction time at 50°C

(1): Nb 2 μ g, 0.2 M-tartaric acid 2 ml, 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% -CH₃COONH₄ 2 ml, pH 5, total volume 25 ml (λ_{ex} 439 nm/ λ_{em} 539 nm); (2): Ta 2 μ g, 0.5 M-oxalic acid 3 ml, 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% -CH₃COONH₄ 2 ml, pH 6, total volume 25 ml (λ_{ex} 420 nm/ λ_{em} 537 nm)

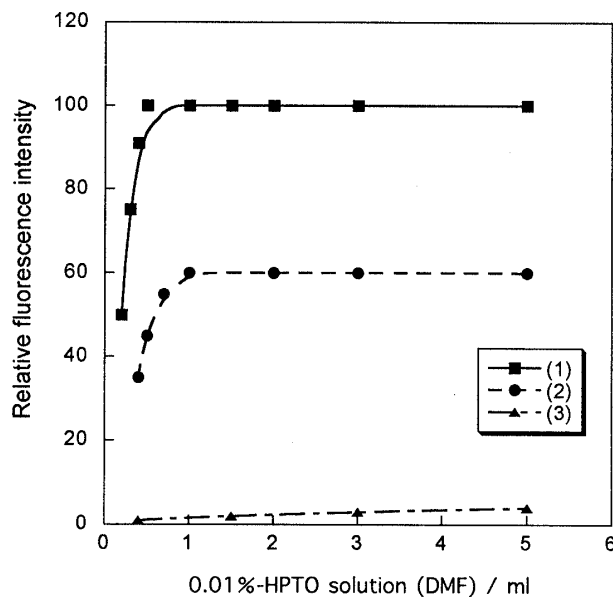


Fig. 4 Effect of HPTO cocentration

(1): Nb 2 μ g, 0.2 M-tartaric acid 2 ml, 20% -CH₃COONH₄ 2 ml, pH 5, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min (λ_{ex} 439 nm/ λ_{em} 539 nm); (2): Ta 2 μ g, 0.5 M-oxalic acid 3 ml, 20% -CH₃COONH₄ 2 ml, pH 6, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min (λ_{ex} 420 nm/ λ_{em} 537 nm); (3): Nb 0 μ g, 0.2 M-tartaric acid 2 ml, 20% -CH₃COONH₄ 2 ml, pH 5, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min (λ_{ex} 439 nm/ λ_{em} 539 nm)

示した。従って以後 50°C の温水中で 30 分間加温し、冷却後測定した。又、生成した錯体の蛍光強度はいずれも 3 時間は一定値を示した。

3・4 HPTO 濃度の影響

ニオブあるいはタンタル一定量に 0.01% -HPTO 溶液 (DMF) の添加量を種々変化し、ニオブは pH 5, タンタルの場合は pH 6, 全容 25 ml として HPTO 濃度と蛍光強度との関係を求めた (Fig. 4)。その結果, 2 μ g までのニオブ, タンタルいずれも 0.01% -HPTO 溶液 1 ml 以上添加すれば一定の蛍光強度を示す。本研究では安全のためいずれも 2 ml 添加した。

3・5 有機酸の影響

ニオブは酒石酸, タンタルの場合にはシュウ酸を用いて金属標準溶液を調製しているのでその影響を検討した (Fig. 5)。その結果, タンタルではシュウ酸濃度の増加と共に蛍光強度は上昇する。これは Ta-HPTO 錯体に

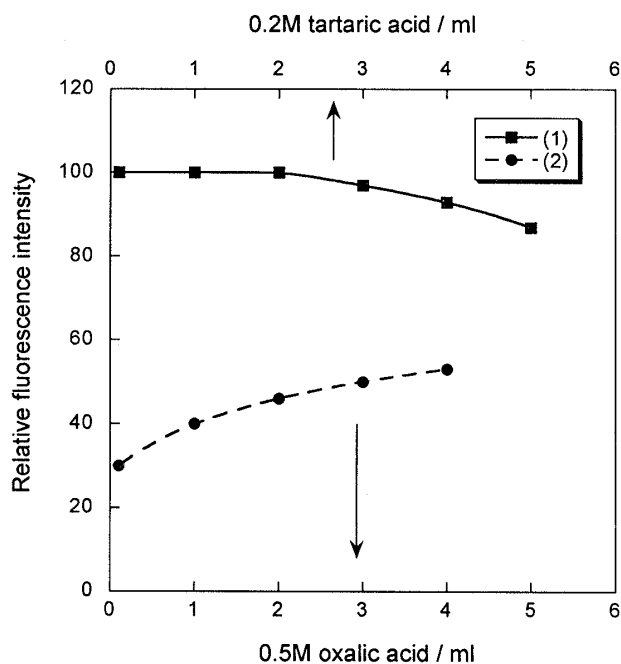


Fig. 5 Effect of organic acid concentration

(1): Nb 2 μg , 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 2 ml, pH 5, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min (λ_{ex} 439 nm/ λ_{em} 539 nm);
 (2): Ta 2 μg , 0.01% -HPTO solution 2 ml, 20% - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 2 ml, pH 6, total volume 25 ml, 50°C, reaction time 30 min (λ_{ex} 420 nm/ λ_{em} 537 nm)

補助錯化剤のシュウ酸イオンが配位し安定化するためと考えられる。本研究では 0.5 M シュウ酸 3 ml (最終濃度: 6×10^{-2} M) とした。一方ニオブの場合は 0.2 M 酒石酸 2 ml (最終濃度: 1.6×10^{-2} M) まではば一定値を示すが、酒石酸濃度が希薄であると再現性が悪いので酒石酸濃度を 1.6×10^{-2} M とした。又、それ以上の添加

は蛍光強度が低下する。これは酒石酸により錯体の生成が阻害されるためと考えられる。

従ってタンタルはシュウ酸濃度を 6×10^{-2} M, ニオブの場合は酒石酸濃度を 1.6×10^{-2} M に保った。

3・6 検量線

以上検討した定量条件により検量線を作成した。ニオブは 0.05~7 $\mu\text{g}/25$ ml の範囲で、一方タンタルの場合は 0.1~10 $\mu\text{g}/25$ ml の範囲で精度よく定量できる。又、それぞれ 5 $\mu\text{g}/25$ ml における 5 回の蛍光強度測定における相対標準偏差は 1% であった。本法は既報のモリン、3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボン法³⁾に比べ抽出操作を必要とせず、水溶液中で極めて安定かつ感度よく微量のニオブ及びタンタルの定量が可能である。又、本試薬は Nb(V), Ta(V) 以外に Sc(III), Y(III), La(III), Zr(IV), Hf(IV) 及び Th(IV) が反応し蛍光性の錯体を生成する。Table 1 にこれら金属イオンの蛍光定量条件を示した。Table 1 より分かるように、各種金属-HPTO 錯体の蛍光強度順位はおおよそ Sc(III) > Nb(V) > Ta(V) > Zr(IV), Hf(IV) > Y(III), Th(IV), La(III) の順位で、Zr, Hf, Y, La, Th 錯体の蛍光は弱く、又再現性に乏しいため定量分析への適用はしがたい。HPTO は蛍光定量法の少ないニオブ、タンタルの蛍光定量試薬として有効との知見を得た。

3・7 共存イオンの影響

ニオブあるいはタンタル 5 μg を含む試料について 10 倍量の各種金属イオンを共存させその影響について検討した。なお $\pm 5\%$ 以上の誤差を与える場合を妨害とした。その結果いずれも Ag(I), Tl(I), Ni(II), Zn(II), Sn(II), Pb(II) 及び Al(III) は妨害しなかった。

Table 1 Optimal fluorescence conditions of metal-HPTO complexes

Metal	λ Ex. max/nm	λ Em. max/nm	pH	Reaction condition	M : R	RFI* / 1 μg M 25 ml ⁻¹
Sc(III)	438	536	6.0	50°C, 10 min	1 : 1	100
Y(III)	436	518	8.5	room temp.		2.5
La(III)	446	517	9.0	room temp.		0.6
Zr(IV)	441	541	1.5	50°C, 10 min	1 : 1	16.0
Hf(IV)	422	534	2.0	50°C, 30 min	1 : 1	13.0
Th(IV)	422	520	3.0	room temp.		1.3
Nb(V)	439	539	5.0	50°C, 30 min	1 : 1	63
Ta(V)	420	537	6.0	50°C, 30 min	1 : 1	31

* Relative fluorescence intensities (net intensity) were measured at maximal fluorescence wavelength (relative to the scandium complex).

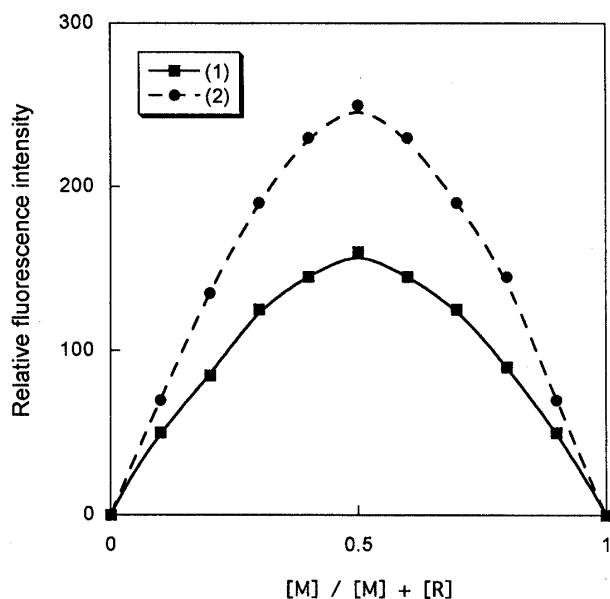


Fig. 6 Continuous variation method

(1): $[\text{Nb}] = [\text{R}] = 1.08 \times 10^{-5}$ mol, 0.2 M-tartaric acid 2 ml, 20% $\text{-CH}_3\text{COONH}_4$ 2 ml, pH 5, total volume 25 ml, 50°C , reaction time 30 min (λ_{ex} 439 nm/ λ_{em} 539 nm); (2): $[\text{Ta}] = [\text{R}] = 2.21 \times 10^{-5}$ mol, 0.5 M-oxalic acid 3 ml, 20% $\text{-CH}_3\text{COONH}_4$ 2 ml, pH 6, total volume 25 ml, 50°C , reaction time 30 min (λ_{ex} 420 nm/ λ_{em} 537 nm)

Co(III), Ga(III), Y(III), Sb(III) 及び Cr(VI) の共存は約 10% 程度の負誤差を示した。Mn(II), Cu(II), W(VI) 及び Mo(VI) の共存は約 30% の, Fe(III) 及び V(V) の共存は約 70% の負誤差を与え妨害する。又, Sc(III) はそれぞれ正誤差を与える。Nb(V) の定量の際には Ta(V) が, Ta(V) の定量の際には Nb(V) がいずれも正誤差を与え妨害した。

3・8 錯体の組成

pH 5 で生成するニオブ-HPTO 錯体, 及び pH 6 で生成するタンタル-HPTO 錯体の組成を調べるため, 連続変化法により検討した。結果は Fig. 6 に示すようにニオブ (あるいはタンタル): HPTO の比は 1:1 であった。その構造はニオブ錯体は酒石酸イオンが 2 座配位子として 1 個と 3 座配位子の HPTO が 1 個配位したオキシニオブ酸錯体が, 又タンタル錯体はシュウ酸イオンと HPTO が 1 個ずつ配位したオキシタンタル酸錯体の生成が推定される⁵⁾。

以上の結果より, HPTO 及びその各種置換基を導入した誘導体は, 天然試料中の超微量のニオブ, タンタルの定量に応用が期待されるが, その詳細は改めて報告する。

本研究は 1995 年度日本私学振興財団並びに近畿大学環境科学研究所の助成金によった。記して感謝の意を表します。

(1992 年 6 月, 第 53 回分析化学)
(討論会において一部発表)

文 献

- 1) A. Sanz-Medel, J. I. Garcia Alonso: *Anal. Chim. Acta*, **165**, 159 (1984).
- 2) A. Sanz-Medel, J. I. Garcia Alonso, E. B. Gonzalez: *Anal. Chem.*, **57**, 1681 (1985).
- 3) 長田哲也, 西森修次, 木村 仁, 伊東琢史, 村田 旭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 473 (1989).
- 4) A. T. Pilipenko, A. I. Volkova, A. I. Zhebentyaev: *Zh. Anal. Khim.*, **26**, 2048 (1971); *J. Anal. Chem., USSR*, **26**, 1833 (1971).
- 5) A. Sanz-Medel, M. M. Fernandez Perez, M. de la Guardin Cirageda, J. L. Carrion Dominguez: *Anal. Chem.*, **58**, 2161 (1986).
- 6) I. P. Alimarin, A. P. Golovina, I. M. Gibalo, Yu. A. Mittsel: *Zh. Anal. Khim.*, **20**, 339 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 2381 (1965).
- 7) I. A. Blyum, T. G. Pronkina, T. I. Shumova: *Zh. Anal. Khim.*, **25**, 511 (1970); *J. Anal. Chem., USSR*, **25**, 437 (1970).

要 旨

3-(2-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルトリアゼン-N-オキシド (HPTO) を合成し各種金属イオンに対する蛍光定量試薬としての有効性を検討した。本試薬は Sc(III), Y(III), La(III), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Nb(V) 及び Ta(V) と蛍光性錯体を生成することを見いだした。そこで本研究では蛍光定量法の少ないニオブ及びタンタルの蛍光定量法を詳細に検討した。その結果ニオブは 0.05~7 $\mu\text{g}/25$ ml (Ex. 439 nm/Em. 539 nm, pH 5.0, 50°C , 30 min 加温, 冷却) の濃度範囲で, 一方タンタルは 0.1~10 $\mu\text{g}/25$ ml (Ex. 420 nm/Em. 537 nm, pH 6.0, 50°C , 30 min 加温, 冷却) の濃度範囲でいずれも相対標準偏差 1% で微量のニオブ及びタンタルの蛍光定量法を確立した。又, 微酸性溶液中で生成するニオブ及びタンタル-HPTO 錯体の組成はいずれも 1:1 であることを明らかにした。