

総合論文*

有機化合物の酸化還元反応を用いた極微量金属イオンの
接触分析法

中野 恵文**

Kinetic-catalytic determinations of metal ions at ultratrace levels by
using redox reactions of organic compounds

Shigenori NAKANO**

** Faculty of Education, Tottori University, 101, Minami 4-chome, Koyama-cho, Tottori 680-0945

(Received 30 September 1998, Accepted 11 November 1998)

This paper describes highly sensitive and selective catalytic-spectrophotometric methods for the determination of metal ions such as copper(II), cobalt(II), chromium(III), iron(II, III), manganese(II) and vanadium(IV, V). These methods are based on their catalytic effects on the following color-forming reactions: (1) the hydrogen peroxide oxidative coupling of *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine (PPDA) with *N,N*-dimethylaniline (DMA) or *m*-phenylenediamine; (2) the oxidation of PPDA with hydrogen peroxide; (3) the oxidative coupling of 3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone with DMA or *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxy-3-sulfopropyl)-3,5-dimethoxyaniline in the presence of hydrogen peroxide or dissolved oxygen; and (4) the bromate oxidative coupling of 4-aminoantipyrine with DMA. In order to enhance the catalytic effect of metal ions and improve the sensitivity of the methods, some ligands were used as activators. Furthermore, the addition of surfactants to the reaction systems also increased the sensitivity. The present photometric methods with a batch and/or flow-injection mode allow for the determination of the metal ions in the range $10^{-11} \sim 10^{-7}$ M with good precision. These methods have been successfully applied to the determination of these ions in real samples.

Keywords : catalytic method of analysis; redox reaction; activator; surfactant; determination of metal ions.

1 緒 言

触媒は化学反応の平衡位置を変化させることなく、反応の活性化エネルギーの低い別の反応経路を経由することによりその反応の速度を増加させる。この反応速度の

増大を利用して極微量の触媒を定量しようとする方法が接触分析である。この分析法の特長は、触媒が化学量論的に作用するのではなく、循環再生して主反応（あるいは指示反応）に関与するので、反応条件を適切に選べば、特殊な機器を使用することもなく簡単な操作で高感度定量が行えることである。接触分析により到達可能な触媒の分析濃度は 10^{-16} M とも言われている¹⁾。

接触分析においては、吸光光度法、蛍光法など各種の

* 中国四国支部創立 40 周年記念

** 鳥取大学教育学部: 680-0945 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

方法を検出手段として酸化還元反応, 配位子置換反応, 酵素反応などが指示反応として用いられている^{1)~12)}. このうち酸化還元反応を用いた吸光度測定による接触分析法が最も多く, 1876年アニリンの塩素酸塩による酸化反応を用いたVの接触分析が, 最初の報告と言われている⁶⁾⁷⁾. その後, 1934年にSandellら¹³⁾によりAs(III)-Ce(IV)反応系を用いたヨウ化物イオンの定量が報告され, 現在までに多数の報告がなされている. しかし, 反応速度を追跡する方法であるためバッチ法による操作では, 反応時間, 反応温度のみならず試薬の添加順序, 添加時間までも正確に設定する必要があった.

近年, 接触分析がフローインジェクション (FIA) 法に適用されている⁸⁾⁹⁾. FIA法では流路系の組み方により試薬の添加順序などを定めることができ, 又反応条件の制御が極めて容易となり, バッチ法での難点を補っている.

著者らは, 酸化反応を指示反応として吸光度測定による金属イオンの新しい接触分析法の開発をしてきた. 本論文では, 主に酸化カップリング反応を用いた極微量金属イオンの接触分析について報告する.

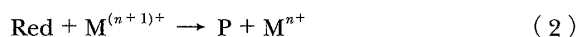
2 接触分析の原理

2.1 酸化還元反応における接触作用^{1)~10)}

接触分析で用いられている酸化還元反応は熱力学的には有利な反応であるが, 非常に遅い反応である. 還元剤Redと酸化剤Oxが反応して生成物P及びQを生成する反応(1)において



触媒としての金属イオン $\text{M}^{(n+1)+}$ が存在すると, 次の反応が進行し, Pの生成は $\text{M}^{(n+1)+}$ により促進される.



更に反応(2)で生成した M^{n+} がOxと反応し,



$\text{M}^{(n+1)+}$ が再生されると, 再び反応(2)が進行することになる. 反応系内に金属イオンが $\text{M}^{(n+1)+}$ として常に存在するためには,

$$v_1 \gg v_2 > v_3 \quad (4)$$

となることである. ここで, v_1 , v_2 及び v_3 はそれぞれ反応(1), (2) 及び (3) の反応速度である.

このような反応で触媒として作用するのは異なった酸化数を持つイオン, すなわち, Cu(II), Co(II), Fe(II, III), Mn(II) などである. Redとして用いられるのは一般に有機化合物が多く, Oxとしては過酸化水素, 溶存酸素, 臭素酸塩, 過ヨウ素酸塩などが使用されている. これらのOxは高い酸化還元電位を有し, 有機化合物を酸化できるもののその速度は遅く, M^{n+} から $\text{M}^{(n+1)+}$ への酸化を速やかに行うことができる.

触媒 $\text{M}^{(n+1)+}$ が共存する反応系での反応速度は, 一般に次のように表される.

$$-d[\text{Red}]/dt = d[\text{P}]/dt = \frac{k_1[\text{Red}][\text{Ox}] + k_2[\text{Red}][\text{Ox}][\text{M}^{(n+1)+}]}{k_1[\text{Red}][\text{Ox}] + k_2[\text{Red}][\text{Ox}][\text{M}^{(n+1)+}]} \quad (5)$$

ここで, k_1 及び k_2 は, それぞれ反応(1) 及び (2) の速度定数である. 式(4)の条件下でRedの減少速度あるいはPの増加速度を測定することにより $\text{M}^{(n+1)+}$ の濃度を求めることができる. 又, 速やかに酸化される M^{n+} も $\text{M}^{(n+1)+}$ と同様に分析できる. 式(5)の第1項は非接触反応の速度でいわゆる試薬空試験値であり, 第2項は接触反応の速度である. 第1項に比べ第2項が十分大きい条件を設定できれば, 高感度で再現性の良い分析法が得られる.

RedあるいはPの変化量, 例えば吸光度変化を追跡して反応速度が測定される際には次の方法が用いられる⁶⁾⁷⁾. (1) 反応物あるいは生成物の吸光度-時間曲線から速度を求める (初速度法, Tangent法), (2) 一定時間後の吸光度を測定する (定時間法), (3) 一定の吸光度に達する時間を測定する (時間測定法), (4) 接触反応における誘導期間を測定する.

本論文で扱うバッチ法では, 測定が簡便な定時間法を用いた. 又, 普通のFIA法では, 試薬溶液などを一定の流量で送液して一定の長さのコイル内で反応させた後, 吸光度を測定することになるので定時間法ということになる. なお, FIA法ではバッチ法に比べて反応時間が短く (2~3分), 高感度を得るための方策が必要となる.

2.2 錯形成剤による活性化効果

金属イオンが関与する接触反応系において, ある種の配位子の存在により接触反応の速度が著しく増大することがある. このような作用を示す配位子は活性化剤 (activator) と呼ばれ, 接触分析の感度を飛躍的に高め

ることができる^{5)~7)}。活性化剤は特定の金属イオンに対して有効に作用するので、分析感度の上昇が図れるとともに選択性の向上にもつながる。

これまで著者らが報告した接触分析において用いた活性化剤を Table 1 に示す。Cu(II) の接触分析におけるアンモニア、ピリジン (py), Fe(II, III) の分析法における 1,10-フェナントロリン (phen), 2,2'-ビピリジン (bpy), Co(II) における 1,2-ジヒドロキシ-3,5-ジスルホン酸 (Tiron), V(IV, V) における Tiron, Cr(III) における EDTA などが極めて有効に作用する。又, Mn(II) の分析における Tiron とトリエチレンテトラミン (Trien) のように二つの活性化剤を同時に使用することにより感度が向上する反応系もある (Table 1)。これらの活性化剤は金属イオンと錯形成することにより金属の有効電荷を増大させ、その効果が基質分子内での結合の切断を容易にするか、反応系の電位変化及び金属-活性化錯体の構造変化などによって触媒の再生反応が容易に起こる

などの考えがあるが²⁾⁵⁾⁸⁾⁹⁾、詳細な点は明らかではない。なお、活性化剤によっては、その濃度が高くなると逆に阻害剤として作用することがある。これは活性化剤-金属-基質の三元錯体の形成により反応が進行している場合に見られる特徴である²⁾。

2.3 界面活性剤

化学量論的反応に基づく分析法において、界面活性剤の利用はその感度の向上が認められているが、接触反応系においてもミセルなどの分子集合体を共存させることにより、感度及び選択性の改善を図ることができる。これは、次のようなミセルの作用を単独あるいは同時に利用することによる⁴⁰⁾⁴¹⁾。(1) 反応に関与する物質とミセルとの相互作用により反応物質がミセル界面に濃縮される、(2) 指示反応がミセル相内で濃縮された状態で起こる、(3) 反応を追跡する指示物質とミセルとの相互作用によりその物質の安定性が保たれ、又その特性が変

Table 1 Activators used in catalytic reactions

Activator	Catalyst	Indicator reaction	Ref.
Acetate	Cu(II)	HBS + PDA + H ₂ O ₂	14)
	Fe(II, III)	PPDA + DMA + H ₂ O ₂	15)
		PPDA + PDA + H ₂ O ₂	16)
		AA + DMA + H ₂ O ₂	17)
Tiron	Co(II)	PPDA + H ₂ O ₂	18)
	Ni(II)	PPDA + H ₂ O ₂	19)
	V(IV, V)	AA + DMA + BrO ₃ ⁻	20)
Tiron + HCO ₃ ⁻	Co(II)	MBTH + DMA + H ₂ O ₂	21)
Tiron + Trien	Mn(II)	DPD + PDA + H ₂ O ₂	22)
Tiron + 1,10-Phenanthroline	Mn(II)	PPDA + H ₂ O ₂	23)
Tartrate	V(IV, V)	HBS + PDA + BrO ₃ ⁻	24)
		PPDA + DMA + BrO ₃ ⁻	25)
5-Sulfosalicylic acid	V(IV, V)	AA + DMA + BrO ₃ ⁻	26), 27)
EDTA	Cr(III)	MBTH + DMA + H ₂ O ₂	28)
Ammonia	Cu(II)	<i>p</i> -Anisidine + DMA + H ₂ O ₂	29)
		DPD + DMA + H ₂ O ₂	30), 31)
		MBTH + DMA + H ₂ O ₂	32)
		PPDA + DMA + H ₂ O ₂	33)
Ammonia + Pyridine	Cu(II)	PPDA + PDA + H ₂ O ₂	34)
Pyridine	Cu(II)	MBTH + DAOS + H ₂ O ₂	35)
2,2'-Bipyridine	Cu(II)	MBTH + DMA + H ₂ O ₂	36)
	Mn(II)	MBTH + DMA + O ₂	37)
1,10-Phenanthroline	Cu(II)	MBTH + DMA + H ₂ O ₂	36)
	Fe(II, III)	<i>p</i> -Anisidine + DMA + H ₂ O ₂	38)
	Mn(II)	MBTH + DMA + O ₂	37)
1,10-Phenanthroline + Citrate	Mn(II)	MBTH + DMA + H ₂ O ₂	39)

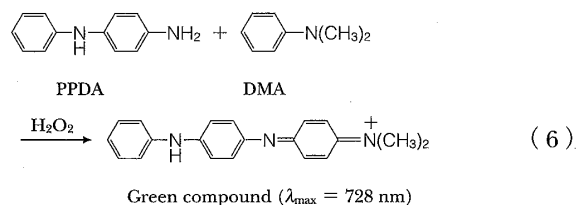
Tiron: 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate; Trien: triethylenetetramine; HBS: *p*-hydrazinobenzenesulfonic acid; PPDA: *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine; DMA: *N,N*-dimethylaniline; PDA: *m*-phenylenediamine; AA: 4-aminoantipyrine; DPD: *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine; MBTH: 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone; DAOS: *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxy-3-sulfopropyl)-3,5-dimethoxyaniline

化する。

ビンドシエドラースグリーンの生成反応，すなわち過酸化水素の存在下での *N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) と *N,N*-ジメチルアニリン (DMA) との反応における Cu(II) の接触作用³⁰⁾ に対して，Perez-Bendito ら⁴²⁾ は各種の界面活性剤の影響を検討した。その中で，ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド及びドデシル硫酸ナトリウム (SDS) が有効な界面活性剤であることを見だし，分析法の改善を図っている。この系では界面活性剤を添加すると，添加しない場合に比べ感度が約 4 倍上昇している。

3 *N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミンを基質とした酸化反応を用いる鉄(II, III)，銅(II)，コバルト(II) 及びマンガン(II) の分析

p-フェニレンジアミンは酸化剤の共存で，アニリンあるいはフェノールとカップリングして色素を生成するので，これらの化合物の検出や比色定量に用いられている⁴³⁾。 *N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン (PPDA) を分析試薬として用いた例は見当たらないが，PPDA も又酸化剤の存在下で，DMA，*m*-フェニレンジアミン (PDA) などとカップリングして色素を生成する。



過酸化水素の共存下，PPDA-DMA あるいは PPDA-PDA の反応において Cu(II) 及び Fe(II, III) が，又 PPDA の過酸化水素による酸化反応において Co(II) 及び Mn(II) が接触作用を示したので，これらの反応系を用い金属イオンの接触分析を開発した。

3.1 Fe(II, III) の分析法

3.1.1 バッチ法¹⁵⁾ Fe(III) は PPDA-DMA-H₂O₂ の反応において pH 5 付近で接触作用を示し，酢酸塩が活性化剤として作用した。この反応系において Cu(II) も接触作用を示したので，そのマスキング剤として Trien を用いて Fe(II, III) の定量について検討し，次のような試薬濃度とした。 $C_{\text{PPDA}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ， $C_{\text{DMA}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ， $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ， $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0.16 \text{ M}$ ， $C_{\text{Trien}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

この条件下で pH 4.8~5.0，反応温度 40℃ で反応させ，15 分間後の反応生成物の吸光度 (728 nm) を測定した。この操作により作成した Fe(III) の検量線は，0.6~6 ng ml⁻¹ の範囲で Beer の法則に従った。又，Fe(II) の検量線は，Fe(III) の検量線と誤差の範囲内で一致し，過酸化水素が Fe(II) を Fe(III) に酸化し指示反応に関与することが示された。従って，本法は試料中の Fe(II) と Fe(III) の含量を定量することになる。4 ng ml⁻¹ の Fe(III) を分析した際の相対標準偏差 (RSD) は，2.6% ($n = 5$) であった。この方法において Cu(II) は Fe の定量に対して正の誤差を与えたが，Trien の添加により 200 ng ml⁻¹ 以下の Cu(II) の妨害を除くことができた。水道水，河川水及び海水水中の Fe の定量に応用した。

3.1.2 FIA 法¹⁶⁾ DMA は水に比較的難溶なので，その代わりに PDA を使用し，FIA 法による Fe(II, III) の接触分析を検討した。バッチ法により得られた結果を基に，この反応系でも活性化剤として酢酸塩，Cu(II) のマスキング剤として Trien を用いた。又，界面活性剤の検討を行い，その中で Tween 80 を選んだ。Fig. 1 に示すフローシステムにおいて R1 よりキャリアー溶液，R2 より過酸化水素水，R3 より PPDA 及び Tween 80 の混合溶液，R4 より酢酸アンモニウム及び Trien の混合溶液が送液され，試料溶液はキャリアー溶液の流れに注入される。反応コイル内で反応が進行するので，下流に設けてある検出器により反応生成物の吸光度 (620 nm) 変化が追跡される。Table 2 に陽イオン性及び非イオン性の界面活性剤の影響を，又 Tween 80 を添加した場合

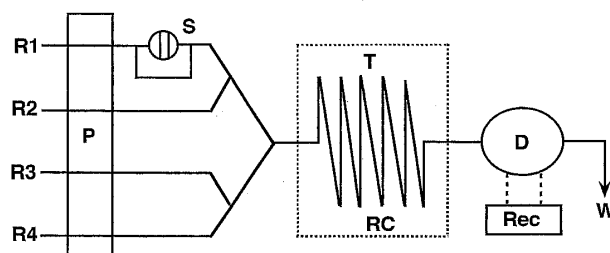


Fig. 1 Flow system for the determination of Fe (II, III)

R1: carrier (0.1 M HCl); R2: H₂O₂ (0.4 M); R3: PPDA ($2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) + Tween 80 (0.2% w/v); R4: CH₃COONH₄ (0.5 M) + Trien ($1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$); P: micropump (0.8 ml min^{-1}); S: sample injector valve (180 μl); RC: reaction coil (5 m); T: thermostated bath (55°C); D: detector (620 nm); Rec: recorder; W: waste

としない場合のフローシグナルを Fig. 2 に示す。Table 2 から明らかなように界面活性剤の存在により感度の増大が認められ、シグナルもシャープとなることが分かる (Fig. 2)。得られた分析条件 (Fig. 1) に基づき作成した Fe(III) の検量線は $0.5 \sim 30 \text{ ng ml}^{-1}$ の範囲で直線性を示し、Fe(II) の検量線も Fe(III) のそれと実験誤差の範囲で一致した。RSD は 2.6% ($n = 10$, $C_{\text{Fe(III)}} = 5 \text{ ng ml}^{-1}$) で、分析速度は約 30 試料/時であった。Cu(II)

Table 2 Effect of surfactants on the Fe(III)-catalyzed reaction of PPDA with PDA

Surfactant	CMC ^(c) ₄₀ / 10^{-3} M	Relative peak height
None	—	10
Decyltrimethylammonium bromide ^{a)}	65	12
Dodecyltrimethylammonium bromide ^{a)}	16	18
Tetradecyltrimethylammonium bromide ^{a)}	3.5	23
Zephiramine ^{a)}	0.37	22
Hexadecyltrimethylammonium bromide ^{a)}	0.9	23
Hexadecylpyridinium chloride ^{a)}	0.92	22
Brij-35 ^{b)}	0.034 ~ 0.083	23
Triton X-100 ^{b)}	0.32	24
Tween 20 ^{b)}	2.7 ~ 3.2	19
Tween 80 ^{b)}	0.9 ~ 1.1	24

a) $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; b) 0.2 w/v%; c) Critical micelle concentration. $C_{\text{Fe(III)}} = 10 \text{ ng ml}^{-1}$. Conditions as in Fig. 1 except for surfactant concentration.

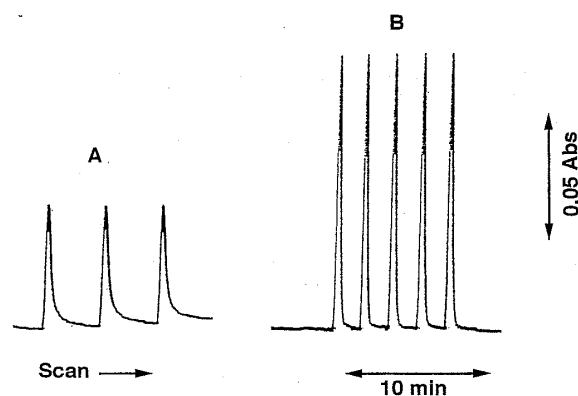


Fig. 2 Peak profiles in the absence (A) and presence (B) of Tween 80

$C_{\text{Fe(III)}}, 10 \text{ ng ml}^{-1}$. Conditions as in Fig. 1.

の妨害は Trien の添加により 20 倍量まで許容でき、又 Sn(II, IV) を除く他の金属イオンは 20 倍量の共存でも妨害しなかった。負の誤差を与えた Sn(II, IV) は 10 倍量で影響を与えなかった。本法を河川水、湖沼水及び海水中の Fe の定量に応用し、検量線法、標準添加法により得られた値は互いに良く一致した。

3.2 Cu(II) の分析法

3.2.1 バッチ法³³⁾ PPDA-DMA- H_2O_2 の反応系において、Cu(II) も pH 5 付近でこの反応を著しく促進したので酢酸を緩衝剤として用い、又接触反応速度を増大したアンモニアを活性化剤として共存させた。Fe(III) のマスキング剤としてフッ化物イオンを添加し、Cu(II) の分析条件を検討した。その結果、 $C_{\text{PPDA}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{DMA}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{NH}_3} = 0.1 \text{ M}$, $C_{\text{F}^-} = 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ で、反応 pH 5.0 ~ 5.2, 反応温度 45°C で反応させて 15 分間後の反応生成物の吸光度 (728 nm) を測定した。この方法により $0.4 \sim 4.0 \text{ ng ml}^{-1}$ の Cu(II) が定量可能となった。検量線はわずかに湾曲したが、RSD は 2.5% ($n = 5$, $C_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \text{ ng ml}^{-1}$) で再現性も良好であった。この反応系でも触媒となる Fe(III) はフッ化物イオンの添加により 200 ng ml^{-1} まで許容できた。本法により水道水 (1.2 ng ml^{-1}) 及び河川水 ($0.5 \sim 0.8 \text{ ng ml}^{-1}$) 中の Cu を精度良く分析できた。

3.2.2 FIA 法³⁴⁾ PPDA-PDA- H_2O_2 の反応系を用い Cu(II) の接触-FIA 法も検討した。この反応系においては二つの活性化剤、すなわちアンモニアと py を存在させた。Fig. 3 に示したように py 濃度の増加とともにピ

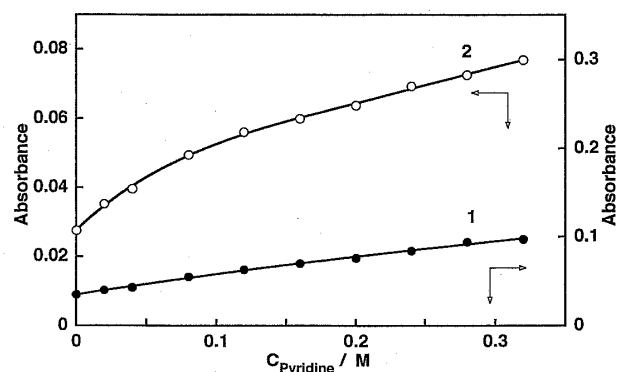


Fig. 3 Effect of pyridine concentration on the uncatalyzed (1) and catalyzed (2) reactions of PPDA with PDA in the presence of hydrogen peroxide $C_{\text{Cu(II)}}, 2.0 \text{ ng ml}^{-1}$. Conditions as in the text.

ーク高さは増加する。又、アンモニア濃度の影響も py と同じ傾向であった。界面活性剤として Tween 80 を、Fe(III) のマスクング剤としてクエン酸を用いた。なお、フローシステムは Fig. 1 に示したものと同様に 4 流路系とした。R1 よりキャリアー溶液、R2 より過酸化水素水 (0.5 M)、R3 より Tween 80 (0.5% w/v) を含む PPDA 溶液 (1.0×10^{-3} M) が、R4 よりアンモニア (0.5 M)、py (0.2 M) 及びクエン酸 (2.0×10^{-3} M) の混合溶液が送液される (1.0 ml min^{-1})。試料溶液 (215 μl) がキャリアー溶液の流れに注入され、反応 pH 4.6 ~ 4.7、反応温度 55°C で、8 m の反応コイル中で反応を進行させ、吸光度 (620 nm) が追跡される。本法により $0.1 \sim 2.0 \text{ ng ml}^{-1}$ の Cu(II) が定量可能で、RSD は 2.4% ($n = 10$, $C_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \text{ ng ml}^{-1}$) で、サンプリング速度は 30 試料/時であった。共存イオンの影響を検討したところ、Cr(VI) を除く金属イオンは 100 倍量まで許容できた。Cr(VI) は酸化作用のため正の誤差を与えたが、10 倍量では妨害しなかった。この方法により河川水、湖沼水及び海水中の Cu を分析した。検量線法及び標準添加法による分析値は互いに一致した。

3.3 コバルト(II)の分析法¹⁸⁾

PPDA は、pH 11 付近で過酸化水素により黄色化合物に酸化される。この反応は微量の Co(II) により接触的に促進され、又この反応系に Tiron を添加すると、この接触反応速度は著しく増大した。更に、pH 11 付近で生成した黄色化合物は酸性溶液 (pH 0.5) 中では黄色化合物よりも吸光度の高い青色化合物 ($\lambda_{\text{max}} = 745 \text{ nm}$) に変化したので、この反応を使えば、Co(II) の高感度定量が可能となる。しかし、この方法をバッチ法で行うと反応 pH と吸光度測定 pH が異なることから操作が煩雑となるので、FIA 法により検討した。

Fig. 4 に示すシステムにおいて試料溶液は、PPDA 及び Tiron の混合溶液 (R1) の流れに注入される。この流れは、水酸化ナトリウム及び過酸化水素水と混合され一次コイル (pH 11, 50°C) に達する。このコイル内で黄色化合物の生成が促進され、塩酸の添加により青色化合物に変化する (二次コイル) ので、その吸光度 (745 nm) 変化が追跡される。

Fig. 5 に Tiron 濃度の影響を示す。濃度の増加とともにピーク高さは高くなり、Tiron が活性化効果を示しているが、ある濃度以上になると阻害剤として作用していることが分かる。

この方法では記録計のレンジを切り換えることにより 2.5 ng ml^{-1} の濃度まで検量線を作成できた。RSD は

3.2% ($n = 10$, $C_{\text{Co(II)}} = 0.08 \text{ ng ml}^{-1}$) となり、1 時間当たり約 20 試料が分析可能となった。40% までの NaCl は妨害を示さず、 100 ng ml^{-1} の Cr(VI)、Mn(II)、 F^- が 10% 程度の誤差を与えた。この方法により海水中の Co の定量に応用した。

なお、PPDA の過酸化水素による酸化反応は、Ni(II) によっても促進され、又 Tiron はこの接触反応に対して活性化効果を示した¹⁹⁾。そこで Co(II) の場合と同様な手法で Ni(II) の FIA 法を検討したところ、 $0.4 \sim 2.0 \text{ ng ml}^{-1}$ Ni(II) の定量が可能となった。しかし、Co(II) の妨害が著しかったので分離操作が必要であった。

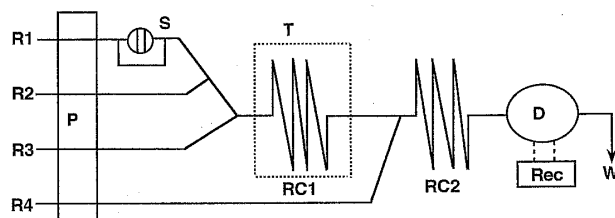


Fig. 4 Flow system for the determination of Co(II)

R1: PPDA (6.3×10^{-3} M) + Tiron (2.5×10^{-3} M); R2: NaOH (0.13 M); R3: H_2O_2 (3.6×10^{-2} M); R4: HCl (3 M); P: micropump (1.5 ml min^{-1}); S: sample injector valve (187 μl); RC1: primary reaction coil (1.5 m); RC2: secondary reaction coil (3 m); T: thermostated bath (50°C); D: detector (745 nm); Rec: recorder; W: waste

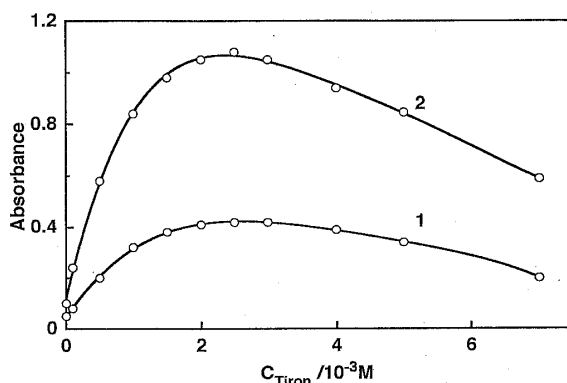


Fig. 5 Effect of Tiron concentration on the Co(II)-catalyzed reaction of PPDA with hydrogen peroxide. Conditions as in Fig. 4 except for Tiron concentration

$C_{\text{Co(II)}}/\text{ng ml}^{-1}$: (1), 1.0; (2), 2.5

3・4 マンガン(II) の分析²³⁾

過酸化水素による PPDA の酸化反応において, Mn(II) も Co(II) と同様に pH 11 付近においてその接触作用が認められたので, *N*-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸 (CAPS) を緩衝剤として用いた. 又, Tiron と phen の二つの錯形成剤の添加により接触反応速度が増加した. Co(II) の分析法では, 二次コイル内を単に酸性にするだけであったが, Mn(II) の場合は, 一次コイル内で接触反応を進行させた後, 硫酸酸性の PPDA 溶液を送液してより吸光度の高い青緑色化合物 ($\lambda_{\max} = 775 \text{ nm}$) を生成させ (二次コイル), その吸光度を追跡することにした. そこで, 5 流路系のフローシステムを組み立て (Fig. 6), Tween 80 の存在下で Mn(II) の分析法を検討した. その結果, Fig. 6 に示す分析条件を得た.

この方法による Mn(II) の検量線は, $0.25 \sim 5.0 \text{ ng ml}^{-1}$ の範囲で直線性を示し, 検出限界 ($S/N = 3$) は 0.06 ng ml^{-1} であった. RSD は 2.8% ($n = 10$, $C_{\text{Mn(II)}} = 2.0 \text{ ng ml}^{-1}$) となり, 1 時間当たり約 30 試料の分析が可能であった. Cr(III, VI), Fe(II, III) 及び Co(II) を除くイオンは 25 倍量で妨害しなかったが, Cr(III, VI), Fe(II, III) は 5 倍量, Co(II) は 2.5 倍量まで許容できた.

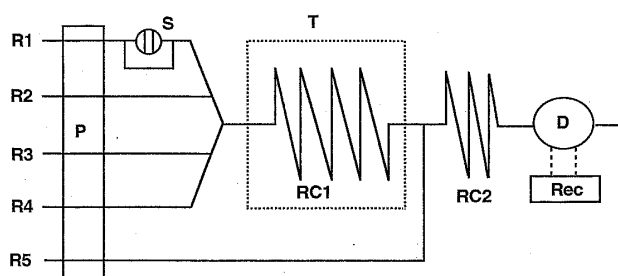
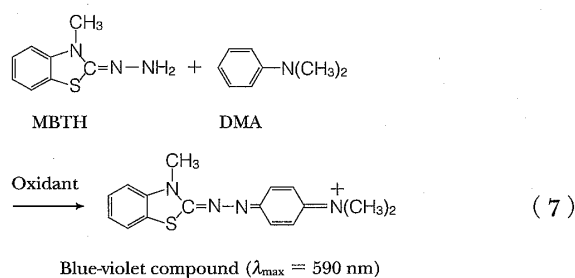


Fig. 6 Flow system for the determination of Mn(II)

R1: carrier ($1 \times 10^{-3} \text{ M HCl}$); R2: H_2O_2 (0.3 M); R3: CAPS ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) + phen ($5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$); R4: PPDA ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) + Tween 80 (0.5%w/v); R5: PPDA ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) + Tween 80 (0.5%w/v) + H_2SO_4 (1.0 M); P: micropump (R1 ~ R4: 0.8 ml min^{-1} ; R5: 1.6 ml min^{-1}); S: sample injector valve (188 μl); RC1: primary reaction coil (10 m); RC2: secondary reaction coil (8 m); T: thermostated bath (55°C); D: detector (775 nm); Rec: recorder; W: waste

4 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾンを用いる銅(II), コバルト(II), マンガン(II) 及びクロム(III) の分析

3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン (MBTH) は, 脂肪族アルデヒド類, 芳香族アミン類などの分析試薬として知られ, 又 DMA などとの酸化カップリング反応は酵素反応と組み合わせて過酸化水素の定量に用いられている⁴³⁾⁴⁴⁾.



著者らは, 溶存酸素や過酸化水素の存在下で MBTH-DMA の反応が中性~アルカリ性の溶液中で微量の Cu(II), Cr(III) 及び Mn(II) により接触的に促進されることを見いだしたので, これらの金属イオンの接触分析を検討した. バッチ法により得られた Cu(II), Cr(III) 及び Mn(II) の接触作用に対する pH の影響を Fig. 7 に示す. 又, Co(II) も本反応系に接触作用を示したので, FIA 法により検討した.

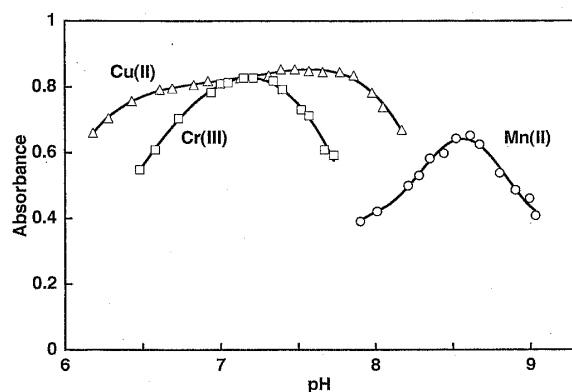


Fig. 7 Effect of pH on the metal-catalyzed reaction of MBTH with DMA in the presence of hydrogen peroxide or dissolved oxygen

$C_{\text{Cu(II)}}, 1.0 \text{ ng ml}^{-1}$; $C_{\text{Cr(III)}}, 6.0 \text{ ng ml}^{-1}$; $C_{\text{Mn(II)}}, 1.0 \text{ ng ml}^{-1}$. Other conditions as in the text.

4.1 Cu(II) の分析法

4.1.1 バッチ法 MBTH-DMA-H₂O₂ の反応系における Cu(II) の接触作用は中性付近で顕著に起こり (Fig. 7), 又アンモニアの活性化効果が認められた. アンモニア共存下で 4 種の緩衝剤の影響を検討したところ, 接触反応に影響しない 2,4,6-トリメチルピリジン (TMP) を緩衝剤として選んだ. 分析条件は次のとおりである³²⁾. $C_{\text{MBTH}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{DMA}} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{NH}_3} = 5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{TMP}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, 反応 pH = 5.0 ~ 5.2, 反応温度 = 45°C, 反応時間 = 20 分. この条件下で得られた検量線は, 1.2 ng ml⁻¹ までの範囲で良好な直線性を示した. これより求めた Sandell 感度は $1.3 \times 10^{-3} \text{ ng cm}^{-2}$ となり, RSD は 2.6% ($n = 5$, $C_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \text{ ng ml}^{-1}$) であった. 共存イオンの影響を検討したところ, 約 3 倍量以上の Co(II), 16 倍量以上の Sn(II, IV) は妨害した. しかし, 他のイオンは 30 倍量でも妨害しなかった. 本法を水道水, 河川水及び海水試料に応用し, 併せて DPD-DMA 反応系³⁰⁾, PPDA-DMA 反応系³³⁾を用いる接触分析法 (いずれもバッチ法) 及びフレイムレス原子吸光法 (FAAS) と比較した (Table 3). 水道水及び河川水試料については DPD-DMA 法, PPDA-DMA 法により得られた値と一致した. 河川水の場合, 本法による分析値は FAAS 法により得られた値より低く, 天然水中に含まれる有機物の影響が考えられたので, 試料を酸分解した

後, 本法を適用した. この値は FAAS 法による値と一致したことから, 酸分解しない試料の分析値は, 天然水中の反応活性な Cu の化学種濃度であることが知られた. DMA の代わりに *N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-*m*-アニシジン, *N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-3,5-ジメトキシアニリン (DAOS) など 6 種の新トリンダー試薬を用いて, Cu(II) の接触作用を検討した³⁵⁾. その中で DAOS を用いた場合, Cu(II) の接触作用が著しく大きく, DMA の場合に比べて試薬空試験液との吸光度差 (反応時間 5 分) は 30 倍となった. 又, MBTH-DAOS-H₂O₂-Cu(II) 系において bpy, phen, py 及び 2,2':6',2''-ターピリジン (terpy) の活性化効果を調べたところ, py が最も効果的な活性化剤であった. Cu(II) の接触作用は pH 6 付近で最も著しかったので, 緩衝剤として 3-(*N*-モルホリノ)-2-ヒドロキシルプロパン酸 (MOPSO) を用いて定量条件を検討した. その結果, 各試薬濃度は, $C_{\text{MBTH}} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{DAOS}} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.3 \text{ M}$, $C_{\text{py}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MOPSO}} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ となり, pH 5.6, 反応温度 30°C で反応開始 7.5 あるいは 15 分後に 525 nm の吸光度を測定することにした. この方法において反応時間を 7.5 分とすると, 0.02 ~ 0.1 ng ml⁻¹ の, 又 15 分の場合, 0.002 ~ 0.008 ng ml⁻¹ の濃度範囲で Cu(II) が定量可能となり, 最も高感度な分析法の一つとなった. RSD は 2.6% ($n = 10$, $C_{\text{Cu(II)}} = 0.06 \text{ ng ml}^{-1}$) となり再現性も

Table 3 Determination of copper in tap, river and seawater samples

Sample	Method	Sample taken/ml	Cu(II) added/ng	Cu found ^{e)} /ng	Cu in sample ^{e)} /ng ml ⁻¹
Tap water ^{a)}	MBTH-DMA ³²⁾	20	0	21.2 ± 0.2	1.08 ± 0.01
		20	10	32.5 ± 0.4	1.14 ± 0.02
	DPD-DMA ³⁰⁾	20	0	21.2 ± 0.2	1.08 ± 0.01
		20	10	39.3 ± 0.4	0.98 ± 0.02
	PPDA-DMA ¹⁵⁾	20	0	21.0 ± 1.3	1.07 ± 0.07
		20	10	42.2 ± 2.5	1.13 ± 0.13
River water ^{b)}	MBTH-DMA ³²⁾	20	0	21.1 ± 1.0	1.08 ± 0.05
		20	10	26.5 ± 0.5	0.79 ± 0.03
	DPD-DMA ³⁰⁾	20	0	20.5 ± 1.3	1.04 ± 0.07
		20	10	38.7 ± 1.0	0.95 ± 0.05
	PPDA-DMA ¹⁵⁾	20	0	20.2 ± 1.3	1.02 ± 0.07
		20	10	41.0 ± 2.3	1.06 ± 0.12
Seawater	(1) ^{c)}	25	0	7.2 ± 0.7	0.30 ± 0.03
		25	10	18.0 ± 0.4	0.32 ± 0.01
	(2) ^{d)}	20	0	8.4 ± 0.4	0.43 ± 0.02
		20	10	30.1 ± 0.5	0.51 ± 0.03

The values obtained by FAAS are a) 1.3, b) 1.9, c) 0.4 and d) 0.5 ng ml⁻¹, e) Corrected for addition ($n = 3$).

良好であった。Cr(VI)、Mn(II) 及び Se(IV) を除く共存イオンは 10^3 倍量の共存でも影響しなかった。Mn(II) 及び Se(IV) は 10^2 倍量まで、Cr(VI) は 10 倍量まで許容できた。Cr(III) が 10^3 倍量で妨害しなかったため、Cr(VI) はあらかじめ Cr(III) に還元しておくことによりその妨害を除くことができた。本法は環境標準試料（国立公害研究所製）の人髪（NIES, No. 5）中の Mn の定量に応用し、得られた値は保証値と良く一致した。

4.1.2 FIA 法³⁶⁾ MBTH-DMA-H₂O₂-Cu(II) 系を FIA 法にも適用した。この場合、bpy, phen, py, 2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン (Me₂-phen) 及び terpy の活性化効果の程度を調べた。その結果、terpy 以外の配位子には活性化作用が認められ、その効果の大きさは、bpy ~ phen ≫ Me₂-phen > py となった。本分析法では、濃度依存性のより少ない bpy を活性化剤として用いた。フローシステムは Fig. 1 と同様な 4 流路のものを組み立てた。R1 よりキャリアー溶液 (0.1 M HCl), R2 より MBTH (3.0×10^{-4} M) と DMA (8.0×10^{-3} M) の混合溶液, R3 より過酸化水素 (0.5 M) と bpy (4.0×10^{-3} M) の混合溶液, R4 より緩衝剤としての 3-(N-モルホリノ)プロパンスルホン酸溶液 (0.1 M) を送液した (0.5 ml min^{-1})。反応温度を 50℃, 反応 pH を 7.2~7.4, 反応コイルを 5 m として反応生成物の吸光度 (590 nm) を測定した。試料量 141 μl での検出限界 ($S/N=3$) は 0.05 ng ml^{-1} で、RSD は 2.1% ($n=10$, $C_{\text{Cu(II)}}=4 \text{ ng ml}^{-1}$) であった。

4.2 マンガン(II) の分析法

4.2.1 バッチ法³⁷⁾ MBTH-DMA の反応において溶存酸素を酸化剤とすると、Mn(II) は pH 8.6 付近で顕著な接触作用を示したので (Fig. 7), 緩衝剤としてトリス(ヒドロキシル)アミノメタン (Tris) を用いた。又、活性化剤として phen 及び bpy の作用について検討したところ、いずれも感度の上昇を認めた。ここでは、100 倍量の Fe(III) 及び Co(II) を許容できる phen を活性化剤として選んだ。各試薬濃度は、 $C_{\text{MBTH}}=8.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{\text{DMA}}=6.4 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{phen}}=4.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{\text{Tris}}=2.0 \times 10^{-2}$ M とし、pH 8.6, 反応温度 30℃ で反応開始 50 分後に 590 nm の吸光度を測定した。本法により 0~2.0 ng ml^{-1} の Mn(II) が定量可能となった。検量線はわずかに湾曲となったが、RSD は 2.9% ($n=9$, $C_{\text{Mn(II)}}=1.0 \text{ ng ml}^{-1}$) となり満足できる再現性となった。共存イオンの影響を検討したところ、約 20 倍量以上の Cu(II) は妨害したが、他のイオンは 200 倍量でも妨害しなかった。本法を水道水、河川水、湖沼水及び海水中の Mn

の定量に応用し、FAAS 法による値と一致した。

4.2.2 FIA 法³⁹⁾ MBTH-DMA の反応系で酸化剤を過酸化水素として Mn(II) の分析を FIA 法により検討した。この場合も pH 8.5 付近で最大の接触作用が認められ、Tris を緩衝剤として用いた。幾つかの錯形成剤の活性化効果を調べ、その中でクエン酸塩と phen を同時に使用することにより感度の上昇が認められた。Fig. 1 と同様な 4 流路のフロー系において R1 より 1.2% 過酸化水素水, R2 より 0.1 M クエン酸塩及び 0.2 M Tris の混合溶液, R3 より 3.0×10^{-2} M DMA 溶液, R4 より 3.0×10^{-3} M MBTH 及び 3.0×10^{-3} M phen の混合溶液が送液される (1.35 ml min^{-1})。試料溶液 (620 μl) は、過酸化水素水の流れに注入され、恒温槽 (50℃) に浸した反応コイル内 (5 m) で色素の生成が進行する。25℃ の冷却コイルを通過した生成物の吸光度 (590 nm) が測定される。この方法により 2~30 ng ml^{-1} の Mn(II) が定量可能で、RSD は 4.3% ($n=10$, $C_{\text{Mn(II)}}=10 \text{ ng ml}^{-1}$) となり、分析速度は 10 試料/時であった。約 2 倍量以上の Cu(II) の共存は妨害を示したが、100 倍量の他のイオンは許容できた。本法によりリヨウブ (NIES No. 1), クロレラ (NIES No. 3) 及び茶葉 (NIES No. 7) 中の Mn を定量し、得られた値は保証値と良く一致した。

4.3 クロム(III) の分析法²⁸⁾

MBTH-DMA-H₂O₂ 反応における Cr(III) の接触作用は中性付近で顕著であったので (Fig. 7), 緩衝剤として TMP を用いた。又、Fig. 8 に示したように EDTA 濃度の増加とともに吸光度は上昇し (反応時間 50 分),

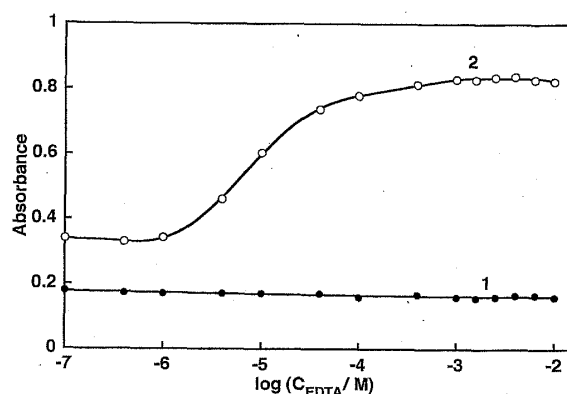


Fig. 8 Effect of EDTA on the uncatalyzed (1) and catalyzed (2) reactions of MBTH with DMA in the presence of hydrogen peroxide $C_{\text{Cr(III)}}, 6.0 \text{ ng ml}^{-1}$. Other conditions as in the text.

最適濃度での吸光度は、EDTAを添加しない場合に比べて約2.5倍となった。各試薬濃度は、 $C_{\text{MBTH}} = 6.0 \times 10^{-5}$ M, $C_{\text{DMA}} = 5.6 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.24$ M, $C_{\text{EDTA}} = 3.2 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{TMP}} = 1.5 \times 10^{-2}$ Mとし、pH 7.1~7.3, 反応温度 45℃ で反応開始 50 分後に 590 nm の吸光度を測定した。この操作により 0.4~10 ng ml⁻¹ の範囲で作成した Cr(III) の検量線はわずかに湾曲したが、RSD は 3.5% ($n = 8$, $C_{\text{Cr(III)}} = 4$ ng ml⁻¹) と再現性は良好であった。Cr(VI) はこの反応に触媒として作用しなかったため、エタノールにより Cr(III) に還元した後、定量可能となった。ほとんどの共存イオンは、5 倍量で妨害しなかったが、5 倍量の Fe(II, III) は正の妨害を与えるため、これを分離する必要があった。

4.4 コバルト(II) の分析法²¹⁾

MBTH-DMA-H₂O₂ の反応において pH 8 付近で Co(II) の著しい接触作用が認められた。そこで、緩衝剤として Tris を用いた。本反応系では、Tiron と炭酸水素イオンが同時に活性化剤として作用し、感度を高めた。又、陽イオン性、陰イオン性及び非イオン性の界面活性剤の効果を調べ、そのうち SDS が最も感度を上昇させた。フロー系は Fig. 1 と同様な 4 流路のシステムを用いた。R1 よりキャリアー溶液 (1.0×10^{-2} M 塩酸)、R2 より過酸化水素 (0.3 M) と Tiron (6.0×10^{-2} M) の混合溶液、R3 より DMA 溶液 (3.0×10^{-2} M)、R4 より MBTH (2.5×10^{-3} M)、SDS (2.0×10^{-2} M) 及び Tris (8.0×10^{-2} M) の混合溶液が送液される (1.0 ml min⁻¹)。試料溶液 (160 µl) はキャリアー溶液の流れに

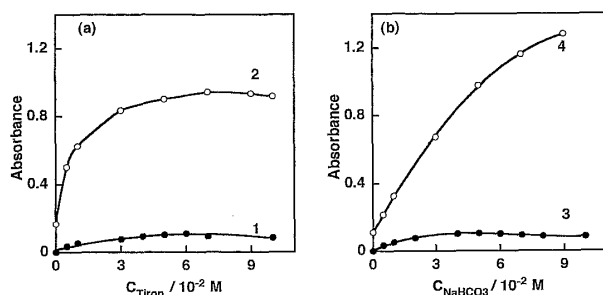


Fig. 9 Effects of Tiron (a) and hydrogencarbonate (b) concentrations on the Co(II)-catalyzed reaction of MBTH with DMA in the presence of hydrogen peroxide

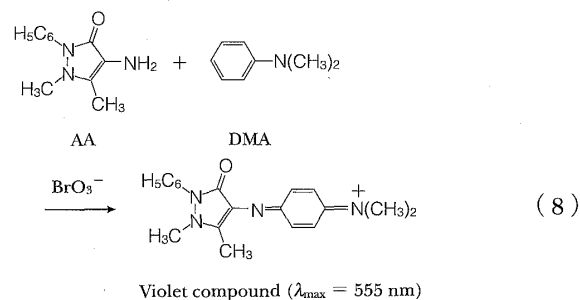
1: Tiron; 2: Tiron with hydrogencarbonate (5.0×10^{-2} M); 3: hydrogencarbonate; 4: hydrogencarbonate with Tiron (6.0×10^{-2} M). $C_{\text{Co(II)}}$, 2.0 ng ml⁻¹.

注入される。反応コイル (5 m, 70℃) で色素の生成が速められるので、生成物の吸光度 (590 nm) が追跡される。

Fig. 9 に Tiron 及び炭酸水素イオン濃度の影響を示す。これより明らかなように一つの配位子の存在だけでは接触反応速度はそれほど速められることはないが、両者の存在によりこの速度は著しく増大することが分かる。本法では、検出器の感度を変えることにより 0.04~0.2 ng ml⁻¹ 及び 0.1~0.5 ng ml⁻¹ の二つの濃度領域で Co(II) の定量ができ、RSD は 2.3% ($n = 10$, $C_{\text{Co(II)}} = 0.04$ ng ml⁻¹) であった。50 倍量のほとんどの共存イオンは影響を与えなかったが、Cu(II) が著しい妨害を示した。そこで、そのマスキング剤として Trien を用い、リョウブ (NIES No. 1) 中のコバルトを分析したところ、保証値と良く一致した値が得られた。

5 4-アミノアンチピリンと *N,N*-ジメチルアニリンの酸化カップリング反応を用いるバナジウム(IV, V) の分析

4-アミノアンチピリン (AA) は、酸化剤の存在下、フェノール、DMA などとカップリングして色素を生成するので、これらのカップラーの検出あるいは酵素反応と組み合わせて生体成分の分析に用いられている⁴³⁾⁴⁴⁾。



AA と DMA の反応に酸化剤として臭素酸塩を用いると、V(IV, V) がこの酸化カップリング反応を接触的に促進する。そこで、この反応系を用いて V(IV, V) の接触分析を確立した。

5.1 バッチ法²⁶⁾

AA-DMA-BrO₃⁻系での V(V) の接触作用は pH 3.5 以下で顕著に起こり、活性化剤として 5-スルホサリチル酸 (SSA) を添加するとその接触作用は著しく増大した (Fig. 10)。又、この反応系で V(IV) も同様な接触作用を示したので、バッチ法により V(IV, V) の分析の基礎的条件を検討した。それぞれの試薬濃度を、 $C_{\text{AA}} =$

6.8×10^{-4} M, $C_{\text{DMA}} = 8.0 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{BrO}_3^-} = 6.0 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{SSA}} = 8.0 \times 10^{-2}$ M とし, pH 2.9, 反応温度 50°C で反応開始 20 分後に 555 nm の吸光度を測定した. V(V) の検量線は, $0.1 \sim 1.0 \text{ ng ml}^{-1}$ の範囲で Beer の法則に従い, これより求めた Sandell 感度は, $1.1 \times 10^{-3} \text{ ng cm}^{-2}$ で, RSD は 1.8% ($n = 10$, $C_{\text{V(V)}} = 0.2 \text{ ng ml}^{-1}$) であった. 又, V(IV) の検量線も V(V) のそれと誤差の範囲内で一致した. 共存イオンの影響を調べたところ, 約 170 倍量の Cu(II) 及び Fe(II, III) は妨害したが, 30 倍量では妨害を示さなくなった. 本法を, 水道水, 河川

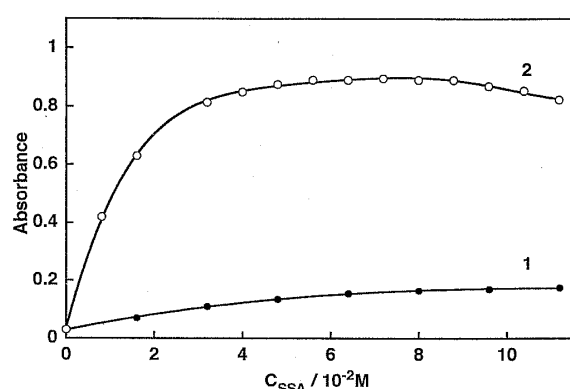


Fig. 10 Effect of 5-sulfosalicylic acid concentration on the uncatalyzed (1) and catalyzed (2) reactions of AA with DMA in the presence of bromate $C_{\text{V(V)}} = 0.8 \text{ ng ml}^{-1}$. Other conditions as in the text.

水, 湖沼水及び海水中の V の定量に応用した.

N-シンナモイル-N-(2,3-キシリル)ヒドロキシシラミン (CXA) は強酸性において V(V) と錯形成し, この錯体が有機溶媒に抽出されることが報告されていたので⁴⁵⁾, 著者らは, CXA-V 錯体のトルエン抽出について検討した²⁷⁾. これにより V(IV)-及び V(V)-CXA 錯体が異なる pH で抽出されること, すなわち, V(V)-CXA 錯体は pH 2 で, V(IV)-CXA 錯体は pH 5.5 でトルエン相に抽出されることを見いだした. 又, 両方の錯体ともアルカリ水溶液に逆抽出されたので, この逆抽出液中の V(IV)と V(V) を上述の分析法で分析することにより V(IV)と V(V) の分別定量法を開発した. 本法を水道水, 河川水, 湖沼水及び海水の V(IV) と V(V) の分別定量に応用した (Table 4). これらの結果は検討の余地があるものの V は水道水中には V(V) として, 又河川水, 湖沼水及び海水中には主として V(IV) として存在していることが明らかとなった.

5.2 FIA 法²⁰⁾

AA-DMA- BrO_3^- -V(IV, V) の反応系を FIA 法に適用した. バッチ法に比べ FIA 法では反応時間が短く, バッチ法で得られた条件をそのまま適用したのでは高感度は望めない. そこで感度の上昇を図るため SSA を含む幾つかの錯形成剤についてその活性化作用を検討し, その中で Tiron を活性化剤として選んだ. 又, pH 2.6~2.7 で V(V) の接触作用が著しかったので, 緩衝剤とし

Table 4 Fractional determination of V(V) and V(IV) in river, lake and seawater samples

Sample	Sample taken/ ml	V added/ng		V found ^{a)} /ng		V in sample ^{a)} /ng ml ⁻¹		Total
		V(IV)	V(V)	V(IV)	V(V)	V(IV)	V(V)	
River water								
Tenjin-gawa	20	0	0	8.7	0.7	0.4 ₀	0.0 ₄	0.4 ₆
	20	10	10	18.9	9.4	0.4 ₅	0.0	
Sendai-gawa	20	0	0	5.4	0.9	0.2 ₇	0.0 ₅	0.3 ₆
	20	10	10	16.4	10.5	0.3 ₂	0.0 ₃	
Lake water								
Togo-ike	20	0	0	8.4	1.5	0.4 ₃	0.0 ₈	0.5 ₂
	20	10	10	18.5	11.9	0.4 ₃	0.1 ₀	
Koyama-ike	20	0	0	2.3	0.9	0.1 ₂	0.0 ₅	0.1 ₄
	20	10	10	12.4	11.0	0.1 ₂	0.0 ₅	
Seawater								
Hawai	5	0	0	6.4	1.0	1.2 ₈	0.2 ₀	1.8 ₀
	5	10	10	16.7	11.1	1.3 ₄	0.2 ₂	
Karao	5	0	0	6.7	0.4	1.3 ₄	0.0 ₈	1.8 ₅
	5	10	10	16.4	10.4	1.3 ₀	0.0 ₈	

a) Corrected for addition ($n = 3$).

てギ酸塩を用いた。

Fig. 1 と同様な 4 流路のフロー系において, R1 よりキャリヤー溶液 (0.1 M 塩酸), R2 より AA (4.0×10^{-3} M), DMA (3.0×10^{-2} M) 及び Tiron (0.1 M) の混合溶液, R3 より臭素酸塩溶液 (8.0×10^{-2} M), R4 よりギ酸塩 (0.15 M) がそれぞれ送液される (0.8 ml min^{-1}). キャリヤー溶液中に注入された試料溶液 (200 μl) の V により反応コイル内 (10 m, 55°C) での色素生成が進むので, この吸光度 (555 nm) が測定される。

以上の条件でピーク高さと V(IV) 及び V(V) 濃度には, $0.05 \sim 2.0 \text{ ng ml}^{-1}$ の範囲で良好な直線関係が得られ, RSD は 0.8% ($n = 10$, $C_{V(V)} = 1.0 \text{ ng ml}^{-1}$) であった。 10^2 倍量の金属イオン及び 10^4 倍量の陰イオンの共存で妨害はなく, 選択性は良好であった。本法を河川水及び湖沼水中の V の定量に応用し, パッチ法²⁶⁾による分析値と一致した。

6 結 言

吸光光度法を用いた接触分析において測定される物質は大きなモル吸光係数を有していることが望ましく, 又退色反応より発色反応を用いたほうが好都合である。酸化カップリング反応はこのような条件を備えている。これらの反応系を用いた金属イオンの接触分析の幾つかを開発し, 実試料の分析に応用した。本論文では, 同一の酸化還元反応系で複数の金属イオンが触媒として作用するものの錯形成剤を, 活性化剤あるいはマスキング剤として適切に使いわけ, pH や温度などの反応条件を最適化することにより, 高感度で選択性の良い分析法が得られることを示した。更には FIA 法の適用により接触分析の迅速化, 高精度化が達成された。今後, FIA 法に適した新しい反応系の開発及び配位子による活性化作用の解明が期待される。

本研究は, 筑波大学化学系 河島拓治教授及び多くの共同研究者との長年にわたる共同研究の成果であり, 同教授及び研究に携わった方々に心より感謝致します。

文 献

- 1) K. B. Yatsimirskii: "Kinetic Methods of Analysis", (1966), (Pergamon Press, Oxford).
- 2) P. R. Bontchev: *Talanta*, **17**, 499 (1970); **19**, 675 (1972).
- 3) 河島拓治, 米原範伸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **21**, 825 (1972).
- 4) 田中元治: ぶんせき (*Bunseki*), **1976**, 426.
- 5) 中野恵文, 河島拓治: ぶんせき (*Bunseki*), **1987**, 317.
- 6) H. A. Mottola: "Kinetic Aspects of Analytical

Chemistry", (1988), (John Wiley & Sons, New York).

- 7) D. Perez-Bendito, M. Silva: "Kinetic Methods in Analytical Chemistry", (1988), (Ellis Horwood, Chichester).
- 8) T. Kawashima, S. Nakano: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 167 (1992).
- 9) 手嶋紀雄, 中野恵文, 河島拓治: *J. Flow Injection Anal.*, **11**, 7 (1994).
- 10) T. Kawashima, S. Nakano, M. Tabata, M. Tanaka: *Trends Anal. Chem.*, **16**, 132 (1997).
- 11) M. Valcarcel, F. Grases: *Talanta*, **30**, 139 (1983).
- 12) K. Robards, P. J. Worsfold: *Anal. Chim. Acta*, **266**, 147 (1992).
- 13) E. B. Sandell, I. M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1426 (1934).
- 14) S. Nakano, H. Enoki, T. Kawashima: *Chem. Lett.*, **1980**, 1173.
- 15) S. Nakano, M. Odzu, M. Tanaka, T. Kawashima: *Mikrochim. Acta*, **1983 I**, 403.
- 16) S. Nakano, K. Tsujii, T. Kawashima: *Talanta*, **42**, 1051 (1995).
- 17) S. Nakano, M. Sakai, M. Kurachi, T. Kawashima: *Microchem. J.*, **49**, 298 (1994).
- 18) 河島拓治, 南 隆郎, 阿多誠文, 鎌田政明, 中野恵文: *J. Flow Injection Anal.*, **2**, 40 (1985).
- 19) 門脇亮一, 戸田英男, 中野恵文, 河島拓治: 日本分析化学会第 45 年会講演要旨集, p. 305 (1996).
- 20) S. Nakano, M. Tago, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **5**, 69 (1989).
- 21) Z. Yu, N. Teshima, S. Nakano, T. Kawashima: *Talanta*, **43**, 1519 (1996).
- 22) S. Nakano, M. Nozawa, M. Yanagawa, T. Kawashima: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 183 (1992).
- 23) 門脇亮一, 中野恵文, 河島拓治: 第 58 回分析化学討論会講演要旨集, p. 94 (1997).
- 24) 河島拓治, 鳥丸省子, 橋元美幸, 中野恵文: 日本化学会誌, **1981**, 175.
- 25) S. Nakano, E. Kasahara, M. Tanaka, T. Kawashima: *Chem. Lett.*, **1981**, 597.
- 26) S. Nakano, C. Yamada, M. Sakai, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **2**, 61 (1986).
- 27) S. Nakano, S. Kinoshita, M. Ikata, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **6**, 435 (1990).
- 28) S. Nakano, S. Hinokuma, T. Kawashima: *Chem. Lett.*, **1983**, 357.
- 29) 中野恵文, 倉本一弘, 河島拓治: 日本化学会誌, **1981**, 91.
- 30) S. Nakano, M. Sakai, M. Tanaka, T. Kawashima: *Chem. Lett.*, **1979**, 473.
- 31) S. Nakano, H. Hayashi, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **9**, 695 (1993).
- 32) S. Nakano, H. Ihara, M. Tanaka, T. Kawashima: *Mikrochim. Acta*, **1985 I**, 455.
- 33) S. Nakano, M. Tanaka, M. Fushihara, T. Kawashima: *Mikrochim. Acta*, **1983 I**, 457.
- 34) S. Nakano, K. Nakaso, K. Noguchi, T. Kawashima:

- Talanta*, **44**, 765 (1997).
- 35) S. Ohno, N. Teshima, T. Watanabe, H. Itabashi, S. Nakano, T. Kawashima: *Analyst*, **121**, 1515 (1996).
- 36) 佐藤敬一, 岩村直美, 手嶋紀雄, 中野恵文, 河原拓治: *J. Flow Injection Anal.*, **10**, 245 (1993).
- 37) S. Nakano, A. Ohta, T. Kawashima: *Mikrochim. Acta*, **1985 II**, 273.
- 38) 河原拓治, 畠山直子, 鎌田政明, 中野恵文: 日本化学会誌, **1981**, 84.
- 39) Y. Miyata, T. Hirano, S. Nakano, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **7**, 97 (1991).
- 40) 妹尾 学, 木瀬秀夫訳: “分子会合体とその触媒作用”, (1978), (講談社); J. H. Fendler, E. J. Fendler, “*Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*”, (1975), (Academic Press, New York).
- 41) D. Perez-Bendito, S. Rubio: *Trends Anal. Chem.*, **12**, 9 (1993).
- 42) M. L. Lunar, S. Rubio, D. Perez-Bendito: *Talanta*, **39**, 1163 (1992).
- 43) 百瀬 勉: “有機定性分析”, 第4版, (1978), (廣川書店).
- 44) 小橋一彌, 大倉洋甫: ぶんせき (*Bunseki*), **1980**, 710.
- 45) 上野清一, 石崎陸雄: 日本化学会誌, **1979**, 217.

要 旨

本論文は、有機化合物の酸化還元反応における金属イオンの接触作用を利用した分析法を記述した。ここで扱った反応系は、(1) 過酸化水素存在下での *N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン (PPDA) と *N,N*-ジメチルアニリン (DMA) の酸化カップリング反応, (2) PPDA の過酸化水素による酸化反応, (3) 過酸化水素存在下での 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾンと DMA の酸化カップリング反応, (4) 臭素酸塩存在下での 4-アミノアンチピリンと DMA の酸化カップリング反応である。活性化作用を示す配位子あるいは界面活性剤の共存は、分析の感度を飛躍的に上昇させることができた。以上の反応系を用いた吸光度測定に基づく接触分析法 (バッチ法及びフローインジェクション法) により $10^{-11} \sim 10^{-7}$ M の Cu(II), Co(II), Fe(II, III), Mn(II), Cr(III) 及び V(IV, V) を定量でき、又実試料の分析に応用した結果を示した。