

図：本館



反応速度を利用する  
高感度分析法の研究

山 根 兵

報告番号	乙第	1566	号
------	----	------	---

## 序

近年，科学や技術の進歩にともない，工業系材料・製品，生体，地球化学的試料あるいは環境汚染問題に関連した各種試料などの極微量成分分析の重要性がますます認識され，すぐれた分離濃縮法とともに高感度な分析法の開発が重要な課題となっている。これまで微量元素の定量法としてよく利用されている吸光光度法は装置が比較的安価で，簡便であるため広い分野で重要な役割を果たしてきたが，対象試料や目的によっては感度が不十分な場合も多くなっている。この広く普及した光度計を利用し，飛躍的な高感度が期待される方法として触媒反応を利用する反応速度法に着目した。

反応速度法についてはすでに古くから試みはあるが，影響因子が多いとか，動的測定が必要であるなど解決すべき種々の問題があり，極微量成分分析法としてまだ十分な研究や評価がなされていない。

本論文では反応速度法により各種元素を  $ng$  レベルまで簡便に定量する方法の基礎から応用にわたる研究を行い，極微量成分分析における反応速度法の特長や有用性を明らかにした。

本研究は山梨大学工学部において行われたものである。この間終始懇切なる御指導と御援助を賜った名古屋大学教授水池敦先生，山梨大学教授深沢力先生，元山梨大学教授故向山

(ii)

朝え先生，名古屋大学教授武内次夫先生に厚く御礼申し上げます。また，本研究にさいし，有益な御意見，御支援を頂いた山梨大学助教授岩附正明先生，深沢二夫氏はじめ学内外の方々，及び本研究に協力された北村照夫，山崎岳史，鶴田好仁，宮坂泰利の諸氏に深く感謝の意を表する。

昭和53年1月

著者

## 目 次

第1章	序 論	1
1	高感度分析法の意義	3
2	反応速度を利用する高感度分析法と本研究の意義	4
3	反応速度を利用する高感度定量法の原理	6
4	反応速度法に関する従来の研究と問題点	10
4・1	歴史的経過	10
4・2	反応系	13
4・3	測定法	17
4・4	応 用	19
5	本研究の概要	27
	文 献	32
第2章	本研究で用いた装置及び試薬	37
1	装 置	39
2	試 薬	41
3	標準溶液の調製法	41
	文 献	43
第3章	メチレンブルー・硫酸ヒドラジン系反応によるモリブデンの定量	45

1	緒言	47
2	試薬	48
3	実験方法	48
4	メチレンブルーの還元反応速度の測定	49
5	硫酸濃度の影響	51
6	硫酸ヒドラジン濃度の影響	53
7	反応温度の影響	53
8	モリブデン量と $\lambda$ の関係 - 検量線	53
9	定量精度に関する他測定法との比較	56
10	共存イオンの影響	59
11	要約	61
	文献	62

#### 第4章 マラカイトグリーン・過ヨウ素酸カリウム系反応による

	マンガンの定量	65
1	緒言	67
2	基礎的研究	69
2.1	試薬	69
2.2	実験方法	69
2.3	マラカイトグリーンの酸化反応への一次反応 速度式の適用	70

2.4	イオン強度の影響	74
2.5	反応温度の影響	76
2.6	過よう素酸カリウム濃度	76
2.7	マンガン濃度と長の関係 - 検量線	78
2.8	共存イオンの影響	80
3	高純度けい素分析への応用	83
3.1	試 薬	83
3.2	実験方法	83
3.3	定量操作の検討	84
3.4	分析結果	85
4	高純度硫黄及びセレン分析への応用	89
4.1	試 薬	90
4.2	装 置	91
4.3	実験方法	93
4.4	硫黄の分離	93
4.5	セレンの分離	100
4.6	定量操作の検討	102
4.7	分析結果	103
5	高純度タンタル及びバナジウム分析への応用	107
5.1	イオン交換カラム	108
5.2	実験方法	108

5.3	陽イオン交換法によるタンタル及びニオブ中の マンガンの分離濃縮 .....	109
5.4	鉄及びアルミニウムの分離 .....	115
5.5	分析結果 .....	116
6	要 約 .....	121
	文 献 .....	121
第5章	ヒドロキシナフトールブルー・過酸化水素系反応に よるマンガンの定量 .....	127
1	緒 言 .....	129
2	試 薬 .....	129
3	実験方法 .....	130
4	HNBの酸化反応速度の測定 .....	131
5	反応速度とpHの関係 .....	134
6	過酸化水素濃度の影響 .....	136
7	反応温度の影響 .....	139
8	マンガソ濃度と良の関係 - 検量線 .....	139
9	共存イオソの影響 .....	142
10	HNBの安定性 .....	145
11	要 約 .....	145
	文 献 .....	146

第6章	メチレンブルー・硫化ナトリウム系反応によるセレンの定量	147
1	緒言	149
2	試薬	150
3	実験方法	151
4	分光光度法によるメチレンブルーの還元反応の検討	151
5	反応条件の検討	155
5.1	硫化ナトリウム及びメチレンブルー濃度	155
5.2	ホルマリン濃度	156
5.3	マスクング用混合溶液	156
6	共存イオンの影響	158
7	塩類の影響	161
8	要約	161
	文献	162
第7章	没食子酸・臭素酸カリウム系反応によるバナジウム定量	165
1	緒言	167
2	基礎的研究	169
2.1	試薬	169
2.2	実験方法	169
2.3	没食子酸の酸化反応速度の測定	170
2.4	pHの影響	174

2.5	没食子酸及び臭素酸カリウム濃度の影響	174
2.6	反応温度の影響	177
2.7	バナジウム濃度と反応速度の関係 - 検量線	177
2.8	試薬の安定性	181
2.9	塩類の影響	181
2.10	共存イオンの影響	182
3	天然水の分析への応用	185
3.1	イオン交換カラム	186
3.2	実験方法	187
3.3	イオン交換分離	188
3.4	反応速度法によるバナジウムの定量	195
3.5	分析結果	197
4	大気粉じんの分析への応用	200
4.1	試薬及び装置	201
4.2	実験方法	201
4.3	イオン交換分離	205
4.4	試料処理及びフィルターの分解	207
4.5	標準試料(AS-1)の分析	208
4.6	応用	210
5	要約	220
	文献	221

第8章	クロモトローフ酸・臭素酸カリウム系反応によるバナジウム	
	の定量	227
1	緒言	229
2	試薬	230
3	実験方法	230
4	酸化生成物の吸収スペクトル及び反応速度の測定	231
5	pHの影響	231
6	試薬濃度と反応速度	235
7	反応温度の影響	235
8	バナジウム濃度と反応速度の関係—検量線	238
9	共存イオンの影響	238
10	塩類の影響	242
11	要約	242
	文献	243
第9章	結論	245
	本論文に関する発表報文及び総説	255
	その他の発表報文	258

第1章 序 論



## 1 高感度分析法の意義

半導体工業や原子力工業をはじめとする現代の科学技術における新分野の発展は高純度材料や特殊成分を極微量まで制御した材料の利用に負うところが大きく、これら材料中の極微量成分の役割の解明やそれを制御する技術の確立が重要であり、このための極微量成分分析の役割は極めて大きい。また、最近の環境汚染の問題とも関連して生物化学的、地球化学的試料中の極微量成分の分析法の確立も急がれている。このようなことから現代の科学においては極微量成分分析が重視され、I. P. Alimarin<sup>1)</sup>は "Modern analytical chemistry may be called, with some justification, the chemistry of traces." と述べている。

極微量成分分析で扱う対象元素のレベルとしては、ppm ( $10^{-4}\%$ ) から ppb ( $10^{-7}\%$ )、あるいはさらに ppt ( $10^{-10}\%$ ) の領域であり、従って、分析法としてはまず第一に高感度であることが要求される。また、感度のほかにも精度及び正確さ、選択性、分析所要時間、操作の難易、費用なども分析法の重要な評価項目である<sup>2)3)</sup>。現在、吸光光度法、原子吸光法、発光分析法、電気化学分析法、蛍光X線法、質量分析法、放射化分析法などの各種機器分析法が極微量成分分析に利用されているが、上記評価項目のすべてについてすぐれたものはなく、事情に応じていずれかに重点を

置いて利用されている。分離や濃縮などの前処理操作も極微量成分分析には重要な役割を果たしているが<sup>33-6)</sup>、分析法の感度が高ければ試料量が少なくてすむ、試料処理のための試薬量、時間、労力などが軽減され、分離濃縮操作も楽になるほか、汚染損失の機会も少なくなるのでブランク値を低く抑えることができるなど利点が多い。

## 2 反応速度を利用する高感度分析法と本研究の意義

すべての化学反応は温度、圧力、反応化学種の濃度、触媒あるいは阻害物質の有無といった反応条件に依存したある有限の速度で進行する。従って、ある特定条件のもとで、この反応速度を測定し、解析することにより、反応物又は触媒などの濃度を決定することが原理的に可能である。この原理に基づく分析法を反応速度法(kinetic method, reaction rate method)と呼んでいる。従来から定量分析においては多くの場合、目的成分と反応する適当な試薬を用いてできるだけ平衡が生成物の方に偏った条件を見いだし、初めに存在した目的成分の量と関数関係にある生成物の物性(重量や吸光度)を測定する方法が行われてきた。このような方法は静的な方法(static method)あるいは熱力学的な方法(thermodynamic method)といえるのに対し、反応速

度法は化学反応の進行中に反応物又は生成物の濃度変化を測定するところから動的な方法 (dynamic method) ということもできる。

この反応速度法は触媒反応を利用するものと非触媒反応を利用するものに分けることができ、後者は一般に比較的濃度の大きい成分の分析や二成分の同時定量などに特長があり<sup>7)</sup>、本論文ではとくに高感度分析法として有望な前者についての討論することにする。

このような反応速度法の主な特長として次のようなことが挙げられる。

(i) 高感度が期待できる。元素にもよるが  $10^{-6} \sim 10^{-7} \mu\text{g/ml}$ <sup>8)</sup>、又は  $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ M}$ <sup>9)</sup> 程度の感度が期待される。

(ii) 大がかりで高価な装置を用いなくとも、従来からある各種の分析機器が利用できる。

(iii) 感度が高いわりに操作が簡単で費用も余りかからない<sup>10)</sup>。

(iv) 初速度が測定できれば迅速分析も可能である。

本法は化学反応が主体となって感度に大きく関与すること、時間という変数が測定値に含まれるので動的な要素が大きいことなどは従来の他の分析法とはやや異なっており、またそれゆえに、4で述べるような種々の問題点も多く含まれており、種々の特長が期待されながら極微量成分分析法として、また十分な研究や評価がなされていない。

このようなことから、新たな観点に立って基礎から応用にわたる系統的研究を行い、反応速度法の特長や応用限界などを明確にし、

極微量成分分析における位置づけをしようとすることは極めて有意義なことと思われる。

本研究では光度計を測定手段として使っているが、この光度計を用いる通常の吸光光度法は装置が安価で、しかも簡便な方法であるため、今日ではあらゆる分野で広く利用されている。しかしながら、この吸光光度法では $\mu\text{g}$ レベル以下の極微量成分分析には感度が不十分となる場合も増えてきた。有機試薬などによる呈色反応を利用する吸光光度法の理論的感度の限界が $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ M}$ とされているが<sup>1)</sup>、同じように光度計を測定手段としても反応速度法によれば100~1000倍程度の高感度が期待される。このように反応速度法により広く普及した光度計を有効に生かし、しかもできるだけ安価に高感度を得ようとする試みは広範囲の分野、場所での極微量成分分析を容易ならしめることができ、分析化学の重要な一つの研究方向と考えられる。

なお、以後の反応速度法関係の記述では、本研究との関連から光度測定に基づくものを中心に取り上げた。

### 3 反応速度を利用する高感度定量法の原理

触媒は化学反応の速度に影響を及ぼすが、自身は反応過程で

消費されず、循環再生して極微量でも主反応を大きく進行させることができ、液相均一反応では反応速度は触媒濃度の一次関数となる場合が多い<sup>12)</sup>。従って、定量目的成分が触媒するような反応系を設定し、主反応の速度、すなわち、高濃度の反応物質の濃度変化を測定することにより直接測定できないような極微量の触媒(=目的成分)の量を決定することも可能である。この場合、着色物質が関与する反応系を選べば光度計のような簡単な装置を用いても飛躍的な感度上昇が期待できる。

いまAとBの反応にCという触媒(=目的成分)が関与する反応(1)を考える。



Cを定量するための反応(1)は指示反応と呼ばれている<sup>13)</sup>。この反応が次のような速度式で表されたとする。

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = k[A][B][C_0] \quad (2)$$

[ ]は濃度を表し、 $k$ は速度定数である。 $[C_0]$ はCの初濃度であるが、これは反応中は変化しないから一定であり、二次反応である。ここで、Bの濃度をAに対して大過剰に加えて、その濃度が反応中一定と見なせるような条件では、次のように一次反応速度式となる。

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = k'[A][C_0] \quad (3)$$

もし適当な方法により A の初濃度  $A_0$  に対して非常に微小な A の変化  $a$  を測定することができるとすれば初速度を求めることができ、その場合 A の濃度は一定と見なすことができるので式 (4) のようにゼロ次として表すことができる。

$$\begin{aligned} - \frac{d[A]}{dt} &= k'[A_0 - a][C_0] \doteq k'[A_0][C_0] \\ &= k'[C_0] = \text{一定} \end{aligned} \quad (4)$$

つまり、この条件では反応速度は触媒濃度に直接比例するという結果が得られ、この関係をもとに反応速度の測定から C の濃度を決定することができる。  $[C_0]$  に対して速度をプロットした検量線は理想的には直線となるが、これまでの仮定が成立しなくなると曲線となる。

以上述べたのは初速度から定量を行おうとする方法の一例であるが、その他にも種々のやり方がある<sup>7)8)13)</sup>。次にその概略を紹介するが、これらは速度論的データ解析の主要な方法である微分法と積分法の変形と考えられる場合が多く、これらに誘導期を測定する方法を加えた三つの方法に大別して考えるのが適当と考えられ、Mottola<sup>13)</sup>も同様な扱いをしている。

#### (i) 微分法

a. 初速度法 式 (4) の場合のように初速度を測定する。その場合、あらかじめ設定した一定の時間  $\Delta t$  における A の変化  $\Delta A$  を測

定する方法(定時間法:  $\Delta A$  対  $[C_0]$  の関係を検量線とする), 又はあらかじめ設定した  $A$  の一定変化  $\Delta A$  を生ずるに要する時間  $\Delta t$  を測定する方法(定濃度法:  $1/\Delta t$  対  $[C_0]$  の関係を検量線とする)などがある。

b. 接線法 反応時間  $t$  に対する  $A$  の変化をプロットして得られる曲線の任意の点における接線の傾きから速度  $v$  を求める方法。

もちろん, この方法においても初速度を利用することができる。

c. その他 初速度ではないが, 任意の時間における定時間法や定濃度法も行われている。

## (ii) 積分法

式(3)を積分すると次のように式(5)が得られる。

$$\ln([A_0]/[A]) = k'[C_0]t = Kt \quad (5)$$

$$K = k'[C_0] \quad (6)$$

一次反応であれば  $t$  に対して  $\log([A_0]/[A])$  をプロットすると直線が得られ, その傾きから速度定数  $K$  を求め, 式(6)を利用して定量する。

積分法においても定時間法や定濃度法が可能である。

## (iii) 誘導期の利用

反応初期に誘導期が認められる反応系では, 誘導期の長さ  $t$  を測定し,  $1/t$  対  $[C_0]$  は直線関係となる場合が多いので, これをもとに定量する。

## 4 反応速度法に関する従来の研究と問題点

### 4.1 歴史的経過

触媒反応を微量元素の定性，確認に応用することはかなり古くから行われ，1938年に刊行された Feigl の著書<sup>14)</sup>にもスポットテストとしてすでにいくつかの例が記載されている。1934年には Ce(IV)-As(III)系反応における亜硫酸イオンの触媒作用を利用する検出法が Sandellらによって報告され，さらには Ce(IV)の黄色が消失する時間を測定することにより定量も可能であることが示された<sup>15)</sup>。その後も多くの触媒反応がスポットテストとして利用されたが<sup>16)17)</sup>，1940年代から1950年代にかけてわが国の後藤，塩川，鈴木らによりこれまで検出に用いられていた触媒反応を利用する定量分析法に関する一連の研究が行われた<sup>18)</sup>。測定手段として，視覚のほかにはウケナ比色計，デュボスク比色計，プルフリッヒ光度計，ルンゲの窒素計などが用いられ，触媒(=目的成分)濃度を求める方法として前述の定濃度法や定時間法が行われた。感度は $10^{-1} \sim 10 \mu\text{g}$ レベルであって，反応速度法としてはそれほど高いものではなく，精度等については不明である。触媒反応の利用が単なる検出や半定量から定量分析へとしたりに発展しはじめたのはこの年代からと考えられ，その背景として比色計あるいは光度計などがしたりに進歩し，簡単に利用できるようになって

きたことにも関係しているように思われる。その後の研究では後述するような各種測定法の利用が試みられているが、簡便で高感度などの理由で光度計を利用する研究が現在まで主として行われている。

1950年代以降からは次第にソ連やハンガリー、ポーランド、ルーマニア、チェコスロバキア、ブルガリアなどの東欧諸国の研究が多く見られるようになり、現在でもこれらの国の研究報告は多い。しかしながら、これらの研究に関しては、通常は原著の入手が困難で、かろうじて抄録誌による情報が得られるにすぎない場合も多く、なかなか詳細を知ることができない。

このように反応速度法はかなり以前から研究されてはいるが、他の分析法にくらべればほとんど目立たない存在であり、これまで余り利用し易い方法とは一般に考えられていない。反応速度は試薬濃度をはじめとして温度、イオン強度、場合によっては反応容器の形状や材質にまで影響される。一般の静的な方法では反応が平衡に達したのちの値に影響が無ければ多少速度が変わっても問題無いが、反応速度法では反応の経過が厳密に問題とされるため、精度や信頼性に影響を与えることになる。さらに、反応の進行状態を測定したり、厳密な温度コントロールが必要であることなどから、反応速度法は特別な熟練者でなければ利用できないというような評価<sup>19)</sup>も生れたように思われる。しかしながら、1966年の Yatsimirskii<sup>8)</sup>、つづいて1968年の Markら<sup>7)</sup>による著書が出版され、反応速度法のすく

れた特長や可能性などがわすけながらも認識されたためか、あるいは最近の各種測定機器や実験技術の進歩とも相まって近年は研究報告も増加の傾向にある。

反応速度法により定量が可能な元素として1972年当時、表1に示すような40元素があるといわれているが<sup>20)</sup>、更に1976年まで著者が調査した結果では、けい素、テルル、インジウムなどが加えられている。ただし、これまでの研究対象の大部分は主遷移元素やよう素、水銀などに集中しており、また表中の元素がすべて $\mu\text{g}$ レベルまで定量できるわけではなく、 $\mu\text{g}$ レベルというものも少なくない。

表1 反応速度法による定量が行われた元素<sup>20)</sup> (○印)

Li	Be											B	C	N	O	○F
Na	○Mg											○Al	Si	P	○S	Cl
K	Ca	Sc	○Ti	○V	○Cr	Mn	○Fe	○Co	○Ni	○Cu	○Zn	Ga	○Ge	○As	○Se	○Br
Rb	Sr	Y	○Zr	○Nb	○Mo	Tc	○Ru	○Rh	○Pd	○Ag	○Cd	In	Sn	○Sb	Te	○I
Cs	Ba	La	○Hf	○Ta	○W	○Re	○Os	○Ir	○Pt	○Au	○Hg	Tl	○Pb	○Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac	○Th	Pa	○U											

以上がこれまでの反応速度法の歴史的経過の概要である。

従来、光度計を利用する反応速度法はしばしば吸光光度法の一部として扱われたが、通常の吸光光度法とは静的なものと同動

的なものという基本的な相違があり，他の測定手段による方法も可能であることを考えると，反応速度法として独立して考えた方が良いでしょうに思われる。

従来の研究についてもう少し詳しく，反応系，測定法及び応用という面から検討してみることにする。

## 4.2 反応系

分析の目的に利用される触媒反応として Yatsimirskii<sup>2)</sup> は次のようなものをタイプ別に挙げている。(a) 酸化還元反応，(b) 同位体交換反応，(c) ポーログラフィーにおける触媒反応，(d) 配位子置換反応，(e) 有機反応（置換，脱炭酸，加水分解その他），(f) 酵素反応。これらのうち，実際に分析法として研究されているものは(a)，(c)，(d) 及び (f) ぐらいのものであり，さらにその中で最も多く研究されているのが酸化還元反応の利用で，全体の9割近くを占めている。

表2にこれらの代表例を示す。

指示反応としてどのような反応系を選ぶかにより，感度，精度，選択性や簡便さなどの分析法としての特長が決まるといっても良いでしょう。指示反応としての条件，あるいは利用する場合の尚書点として次のようなことが挙げられる。

(i) 極微量の触媒(=目的成分)でも反応が大きく進行するような反応

表2 指示反応の主な種別とその代表例

指示反応の種別	反応系	定量目的元素
酸化還元反応	Ce(IV) - As(III)	I
"	N <sup>3-</sup> - I <sub>2</sub>	S
"	Mn(II) - S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Ag
置換反応	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> - H <sub>2</sub> O	Hg
"	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> - ジピリジル	Ag
酵素反応	(イソスルホン酸塩の酸化脱炭酸反応におけるイソサイトレートデヒドロゲナーゼの触媒作用)	Pb, In, Ca

系を選ぶことはいうまでもないが、別な見方をすれば、反応によるわずかな変化を感度良く測定することでもあるので、本研究のように光度計を測定手段とする場合には測定対象となる着色化合物のモル吸光係数の大きいものが感度にとって有利である。また、非触媒反応（ブランクに相当）ができるだけ小さいような反応系の選択、反応条件の設定が重要である。

(ii) 選択性の面からすれば、目的成分のみが触媒するような反応系で、しかも主反応物質が共存イオンと相互作用が無いような反

反応系が望ましい。

(iii) 用いる試薬はできるだけ安定で、純度の良いものが入りやすく、しかも取り扱いやすいものが良い。

(iv) 反応機構が明らかなもの望ましく、またできるだけ単純なものが良い。

(v) 反応速度は必要以上に大きすぎたり、小さすぎたりしないで用いられる測定手段や実験法などを考慮してできるだけ精度良く測定できる条件を選ぶ。

(vi) 通常は光度計の波長を固定して測定することが多いので、反応生成物を測定対象とする場合は、それが安定な化学種であることが望ましい。

これらのうち、実験条件によって改善できるものもあるが、望ましい要件をすべて備えた反応系は得られていない。たとえば、単独成分だけが触媒するような反応系は未だ無く、極端な例では陽化物イオン-過酸化水素系反応のように Ta, Nb, Mo, W, Cr, Zr, Hf, V, Ru, 及び Os など多くの元素が触媒するものもある<sup>21)</sup> (反応条件の違いによってそれぞれの触媒活性が著しく異なれば、選択性向上の望みはあるが)。

酸化還元反応による方法では一般に用いられる試薬は不安定で取り扱いに不便なものが多く、またそのようなものは純度の良いものを得るのが困難である。たとえば、Ag や V の定量に用いられたペルオキシ硫酸溶液は日ごとに濃度に変化し、また溶液を調製するたびに

検量線も作成する必要があり<sup>22)</sup>、また Fe の定量に用いられたバリアミンフル-溶液のように6~8時間しか安定でないもの<sup>23)</sup>、あるいはよく利用される芳香族アミンの中には O-ジアニジソ<sup>24)</sup> や p-フェニレンジアミン<sup>18)</sup> のように1日しか溶液が使用できないものもあり、このようなものが他にも結構用いられている。Ce(IV)-As(III)系反応におけるひ素のように有毒で後の処理に困るようなものも日常分析などに利用するには検討の余地がある。更に芳香族アミンの中には酸化生成物が別な化学種を生じて新たな吸収を示すものもある。これらは簡便さのみならず、感度や精度にも関係してくる問題である。

触媒反応の設計、予測は酸化還元電位などからある程度は可能であるが<sup>20)25)</sup>、反応速度については大した情報が得られないので、実際には偶然かある程度の予測のもとに実験を繰り返すなどして見いだされた反応系が多い。また、触媒反応の機構については一般に非常に複雑とされ、それを明らかにすることは他の研究分野とも関連して重要なことであるが、簡単には解決できない問題である。

現在、分析に利用されている触媒反応のうち、反応機構の明らかなものも極めて少ない。このようなことから分析に適した種々の要件を備えた反応系を見いだすことはそう容易ではない。従って、現在までのところ利用できる反応には限界があり、応用範囲も必然的に狭くなっていく。目的によっては特定の問題だけを考慮すれば良い場合もあり得るので、それに応じて反応系を選択できるようにする

ことも、現段階では本法を利用しやすくする一つの方法と考えられるのでより多くの反応系の開発が望まれる。

#### 4.3 測定法

反応速度の測定手段としては反応物又は反応生成物の濃度変化を測定できるものであればどのような方法でも利用可能なわけであるが、化学的方法よりも物理的な方法の方が多点測定あるいは連続測定に適しており、反応速度法の研究には都合が良い。これまでの研究に利用された測定手段としては、(a) 視覚に直接頼るもの<sup>18)26)</sup>、(b) 光学的測定(吸光度、けい光<sup>27)</sup>、化学発光<sup>28)</sup>などの測定)、(c) 電気化学的測定<sup>29)30)</sup>、(d) 気体の発生又は消費量の測定<sup>18)31)</sup>、(e) 熱的測定<sup>32)33)</sup>、(f) 滴定法<sup>34)</sup>などがある。測定法としては(a) 測定感度が高い、(b) 精度が良い、(c) 安価で保守や操作が容易、(d) できれば自動測定も可能、(e) 対象範囲が広い、などの特長を備えているものが望ましい。従来の研究で主に利用されてきた吸光度測定はこの条件に比較的良く合った方法と考えられる。

さて、反応速度法ではすでに述べてきたように動的な状態での測定が要求されるので、精度良く測定するための工夫が必要である。従来、最低1点又は2点の測定で分析を行う定時間法あるいは定濃度法などが簡便なためか多く用いられているが、反応が進行

しているため繰り返し測定ができず、ノイズなどの影響を大きく受けるなどして測定精度以上に分析精度は悪くなりやすい。このようなことから操作はめんどうになるが反応を何らかの手段(急冷, 阻害剤の添加など)で停止させたのち測定する方法も場合によっては利用されている。これに対して多点測定あるいは連続測定を行い, そのデータを有効に生かす方法, たとえば接線法や積分法などうまく利用すれば, 通常の光度計を利用しても精度を上げることは十分可能と考えられ, また反応を解析するのにも都合が良い。

そのほか触媒濃度決定のためのパラメーター(つまり反応速度)としては反応系に応じてできるだけ誤差の少なくなるような, 測定しやすいものを選ぶことが重要である。従来の研究では, 大きく湾曲したり, うねりのある検量線が見られることもあるが, 使いにくいのでできるだけ直線関係が成立するようなパラメーターのとり方や反応条件の設定が望まれる。

少し変わった測定法として同時比較法(simultaneous comparison method)が Bognar<sup>35)</sup>により1963年に報告されている。数種の標準列と試料を同時に反応させ, 色の変化を比較する方法で, 反応速度の測定, 算出が不要で, 従って時間又は濃度の測定が不要, 検量線を用いる必要がなく, 温度の影響を考慮する必要もないなどの特長があるとされるが, 従来以外にはほとんど利用されていない。

#### 4.4 応 用

1951年から1976年までのAnalytical Abstractsを調査した範囲では、この26年間に反応速度法を何らかの試料の分析に応用したと考えられるものが約100例あまり報告されている。これらにはソ連や東欧関係のもの割合が大きく、前述したように詳細が不明なものもかなりあり、また、応用したとはいうものの、蒸留水の分析への応用というようなものもあって、すべてを記載してもあまり意味が無いと考えられるので、ここでは代表例として反応速度法の現況や応用の問題点などに関する情報がある程度得ることができるものを選んで表に挙げた。この表からわかるように定量範囲が $10^{-1}$ ~数ppmレベルのものが多く、また分析に用いる試料量が少ないことも特長のようにある。ngレベルまで定量できる方法でありながら実際分析ではこの程度の感度しか得られないというも若干問題があるように思われる(もちろん、ppmレベルの分析では他法と比較して試料量が少なくて済むという利点はある)。

これまですでにかんりの基礎研究が見られるにもかかわらず、反応速度法が一般に利用されたり、実用面でその特長を生かして重要な役割を果たしているという例は非常に少なく<sup>36)</sup>、とくにマトリックスが高濃度に存在するような場合での応用が少ない。この理由としては、これまで述べてきたような背景のほかに、従来の研究では応用を目的として種々の問題点についてまで検討されたものが少なく、従って応用

表3 反応速度法の応用例

定量元素	対象試料(及び採取量)	指示反応
I <sup>*2</sup>	血清(4ml)	As(III) - Ce(IV)
I	土壌	カテコールバイオレット } ブロモピロガロール } - クロラミンB レッド
I	{ けい素(10mg) ゲルマニウム(1mg)	As(III) - Ce(IV)
I	けい酸塩鉱物(0.5g)	As(III) - Ce(IV)
Br	けい酸塩鉱物(0.25~0.5g)	I <sup>-</sup> - MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Hg	天然水, 生物試料(1ml)	As(III) - Ce(IV)
Hg	大気	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> - H <sub>2</sub> O (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO)
V	血液(10ml), 尿(25ml)	4-ヒドロジベンゼンスルホン酸 - NaClO <sub>3</sub> - 1-ナフチルアミン
V	チタン(0.1g)	アリン - ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
V	天然水(10ml)	没食子酸 - S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>
V	{ 天然水(10ml) レニウム(0.1~0.2g)	アリン - BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
V	銅(0.2g)	ホルド-レッド - BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Mo	銅(0.01~0.1g)	Sm(II) - SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Mo	海水(300ml)	Sm(II) - Fe(III)
Mo, W	銅, 土壌, 岩石(0.1g)	ジチオキサリド - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

定量範囲又は下限 <sup>*1</sup>	誤差	備考
0.00 ~ 0.10 $\mu\text{g}$		
5 ppm	< 20 ~ 40 %	Ag, Ni, Cl (>50 $\mu\text{g}$ ) は大きく妨害する
$5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5} \%$		
0.2 ppm	20 %	
0.04 ppm		
0.05 ~ 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	< 10 %	希釈により共存物質の影響を抑える
$5 \times 10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$	9.5 %	
0.2 ~ 0.8 $\mu\text{g}$		抽出分離
$5 \times 10^{-5} \%$		抽出分離, Mo は妨害
0.1 ~ 8.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	< 0.2 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	
$1.9 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{ml}$	9 %	Cr <sup>3+</sup> , Ni, Co は大きく妨害する
$1.6 \times 10^{-4} \%$	13 %	
0.5 %		1万倍に希釈し, 定量する
25 ppm	7 %	希釈
0.5 ~ 15 $\mu\text{g}/500 \text{ ml}$		イオン交換分離
0.05 ~ 0.5 %	5 %	希釈

(表3の続き)

定量元素	対象試料(及び採取量)	指示反応
Cu	水(発電所)	キー-ル - $H_2O_2$
Cu	{ 高純度アンモニウム塩 " ナトリウム塩 (0.1~0.8g)	3-アミ-4ヒドロキシベンゼンスルホン酸 - $H_2O_2$
Cu	{ Ni, Co, Zn, Cd, Al, Mgの塩 (0.05~0.5g)	2,4-ジアミノフェ-ル - $H_2O_2$
Co	リン (1g)	アリザリン - $H_2O_2$
Co	モリブデン	チロン - $H_2O_2$
Mn	ミル7 (100 ml)	テトラベ-ス - $IO_4^-$
Mn	ZnS, CdS (5g)	0-ジアニジン - $IO_4^-$
Mn	粘土 (1~2g)	0-ジアニジン - $IO_4^-$
Ag	亜鉛, カドミウム (1~2g)	HCl - Ce(IV)
Au	鉄鉱石 (0.2~0.5g)	$Hg_2^{2+}$ - Ce(IV)
Cr	塩化アルミニウム (0.1g)	0-ジアニジン - $H_2O_2$
Cr	天然水 (500 ml)	Te(IV) - Ce(IV)
Cr	{ Ni, Co, Cs, Al, Gaの 塩 及び Al, Mg合金 (0.1g)	メツ-リン - $BrO_3^-$
Cr	ヒ化ガリウム (0.1g)	0-ジアニジン - $H_2O_2$

定量範囲又は下限 <sup>*1</sup>	誤差	備考
0.2 ~ 5 ng/ml		
0.01 ppm		塩類の影響があるため 添加法による。
0.05 ~ 1 ppm		試料塩の効果により検量線の 傾きが2~3倍影響される 添加法
2 ppb	4%	抽出分離
$2 \times 10^{-7}$ %		除付液後分離(2回)
1 ~ 5 $\mu$ g		
ppm ~ ppb		
0.025 ~ 2.5 $\mu$ g		抽出分離
0.06 ppm		
0.15 ppm		抽出分離, Ir, Pt, Pd, Ru, Gaは大きく妨害する
0.2 ppm	< 30%	
75 ng/500ml		抽出分離, 70°Cで反応, 測定時間1時間5分時間要す
$10^{-5}$ ~ $10^{-4}$ %		塩類が20%程度はF <sub>2</sub> でも 害しない。Br, Clの影響大
0.018 ppm		分取70°C, 1時間後, 濃縮 抽出の後分離法を計3回行う

(表3の続き)

定量元素	対象試料(及び採取量)	指示反応
Fe	血清 (50~100 $\mu$ l)	$\alpha$ -フェネチジン - $H_2O_2$
Fe	ボイラー水	$\alpha$ -フェネチジン - $IO_4^-$
Ni	タンタルタングステンの酸化物 (0.1~0.5g)	ジフェニルカルバジン - $H_2O_2$
Ni	希土類元素の酸化物 (0.1g)	ジフェニルカルバジン - $H_2O_2$
Ru	鉍物 (1g)	o-ジアニジン - $IO_4^-$

\* できるだけ原著又は抄録誌の表示をそのまま記載するようにした。

(ほとんどがAs(III)-Ce(IV)系反応を利用するもの) 原理的には同じなの

限界や特徴がはっきりしないので利用のめどがつきにくいのことなどが指摘されている<sup>36)</sup>。著者の経験によれば実際試料に応用する場合、共存イオンによる影響がしばしば問題となるほか、試料の溶解や溶液の中和などにより生成する塩類によるイオン強度の変動も感度や精度に対して問題になることも多い。そのため、用いた反応系における影響因子をできるかぎり詳細に検討するなど基礎から応用をめぐる体系的な研究が不可欠である。これまでの反応速度法の中で例外的にある程度

定量範囲又は下限	誤差	備考
0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (serum)	< 6.5%	脱タンパク質は不要
0.5 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{l}$	< 20%	Feと同量のMnは妨害する
0.1 ppm		別々の抽出分離を2回行う
0.01 ppm		抽出分離
0.02 ~ 20 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	12%	$\text{RuO}_4$ として蒸留分離

\*2 血清など生物試料中のような素の定量法は非常に多く20数報あったが、  
で代表例の并挙げた。

実用的という評価がされているように思われるのがAs(III)-Ce(IV)系反応  
によるよう素の定量法で<sup>10)</sup>、生化学試料、水、ミルクなどの分析への応  
用が検討されている。また、種々の角度からもっとも多くの研究が行わ  
れているのもこの反応系である。

他物質共存による影響を除く簡単な方法として希釈又は試料量  
を小さくすることがよく利用されている。しかしながら、分析法としての感度は実  
質的に低下し、反応速度法を用いて $10^2 \sim 10^1\%$ レベルの分析も実際

に報告されているが<sup>37)38)</sup>、反応速度法の特長をどこまで生かせるか疑問である。また、従来の応用例の中には同じ種類の試料でも特定の場合にだけしか応用できないような適用範囲の狭い例も結構ある。共存イオンのうち、特定の妨害イオンの許容量が小さいにもかかわらず、それに対する配慮がなされていないとか、応用の際における問題点の検討などされていないか、あるいは記述されておらず、その方法の適用範囲すら不明というものがあるなど応用を目的というよりも単なる試み程度と思えるものもある。

指示反応の現状などを考慮してみると、他の分析法の場合と同じように分離操作の併用が反応速度法の適用範囲を拡大するうえで、現時点での最良の手段と考えられる。とくに影響因子の多いといわれる反応速度法では反応条件を適正に保ち、しかも予期せぬような試料成分の変動による影響を避けてより確実な分析を行うためにも分離の併用は積極的に考慮されるべきものと思われる。このことはすでに一部行われてはいるが、従来の分離法をそのまま適用したのでは不十分で、一つの分析操作中に3種類の分離操作が含まれたり<sup>39)</sup>、分離操作を2度も繰り返したり<sup>40)</sup>するような複雑なものがあるなど、いまだ反応速度法の特長を生かすまでに至っていない。ブランクや操作の複雑化、分離に用いた試薬の残留による影響などの問題もあり、反応速度法に適した分離法の開発が重要なポイントになるものと考えられる。

## 5 本研究の概要

従来、反応速度法の研究はどちらかといえば基礎的な研究だけに終わるものが多く、応用を目的とした十分な研究は少ない。

本研究では簡便で、しかも高感度な極微量成分分析法の開発をめぐって測定法、反応系、分離法など反応速度法に関する基礎から応用にわたる研究を行った。対象元素としては各種材料中の不純物としてももちろん、地球化学、生化学、環境化学などの分野で極微量成分としてその挙動、役割などに関心が持たれ、従ってそれらの定量が必要にもかかわらずこれまで簡便で高感度な定量法がなかなか得られなかった元素のうちからモリブデン、マンガン、セレン及びバナジウムをとりあげた。

(i) 安価に、しかも広範囲の分野・場所での極微量成分分析が可能なるようにとの意図で、広く普及している光度計を測定手段とし、実験法としてはできるだけ特殊な装置や条件を用いないよう工夫した。動的な状態における測定でもできるだけ精度を上げるため、多点測定又は連続測定により反応を追跡することにし、その目的のために反応は光度計のセル中で行った。これにより各種因子の影響をしらべるのに都合が良かっただけでなく、メナンプルー・硫化ナトリウム系反応における誘導期の存在を見いだし、これを有効に利用できるなど種々の利点があった。

(ii) 目的成分(=触媒)濃度を決定するためのパラメーター(反応速度)をいかなる方法で求めるかは分析精度や簡便さなどに大いに関係する重要な問題である。そこで、測定データの直線化やできるだけ検量線が直線となるよう考慮してデータの対数変換や適当な反応条件を設定するなどして速度 $v$ (微分法)、速度定数 $k$ (積分法)あるいは誘導期 $T$ を反応系に応じて使い分けた。その場合、多点測定によるデータを有効に利用し、精度の向上に役立った。積分法による定量結果と2点だけによる定時間法を比べた場合、前者の方が数倍も精度が良いことを確認した。

(iii) 指示反応の現状や問題点を十分に把握したうえで応用のための対策を立てる必要がある。本研究ではできるだけ感度、選択性、精度、簡便さなどを改善するため、従来の反応系の再検討及び新しい反応系の開発、さらに各種影響因子などについて詳細な検討を行い、 $\mu\text{g} \sim \text{ng}$ レベルの各元素を5%以内の相対標準偏差で簡便に定量する方法の基礎を確立し、また、応用の際の問題点を明らかにした。

(iv) 各元素について特長ある定量法が得られたが、とくに高感度なマンガン及びバナジウムについては実際試料分析に応用した。この場合の試料としては、とくに微量の定量が要求され、しかも他

に簡便な定量法が得られていないようなものを選んだ。

これまでの基礎研究で明らかにされた問題点のうち、高濃度のマトリクスや共存イオンの影響が重大であることがわかったので、分離の併用を検討した。この場合、極微量を対象とするため、とくに汚染や損失が少なく、しかも分離のために用いた試薬が一部残留するなどして定量に影響しないような反応速度法に適した分離法を試料、目的元素、用いた指示反応などに応じて種々開発した。これら分離法との併用により少量の試料で ppbレベルのマンガン又はバナジウムを簡便に、精度良く定量することができ、あるものについては標準試料の分析、あるいは他法による分析値との比較により本法の信頼性が確かめられた。これにより極微量成分分析法としての反応速度法の有用性や特長を明らかにすることができた。反応速度法に関する著者の研究の概要を表4に示す。

表4 反応速度法に関する著者の研究の概要

定量元素	指示反応	分析試料(及び採取量)	定量下限	分離法
Mo	メチレンブルー・硫酸ヒドラジン		0.04 µg/ml	
Mn	マラカイトグリーン・KIO <sub>4</sub>		0.1 ng/ml	
Mn	〃	高純度ケイ素, 硝酸, ふッ化水素酸 (1g)	5 ppb	揮散分離
Mn	〃	タンタル, ニオブタリ (1g)	0.01 ppm	イオン交換分離
Mn	〃	高純度硫黄, セレン (1g)	5 ppb	燃焼分離
Mn	ヒドロキシアフトアル・H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0.01 ng/ml	
Se	メチレンブルー・硫化ナトリウム		5 ng/ml	

V	没食子酸・KBrO <sub>3</sub>		0.1 ng/ml	
V	"	湖水, 河川水 (100 ml以下)	0.03 ppb	体交換分離
V	"	大気中じん (20 l/min 2.50分 吸引した場合)	3 ng/m <sup>3</sup>	体交換分離
V	クロモロ-7°酸・KBrO <sub>3</sub>		0.1 ng/ml	

---

## 文献

- 1) I.P. Alimarin, ed., translated by J. Schmorak, "Analysis of High-Purity Materials", p. 3, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1968).
- 2) 多田格三, 水池敦編, "超微量成分分析 2, 高純度金属・半導体", p. 5, 産業図書 (1971).
- 3) 水池敦, "トレスアナリシス - 微量成分元素の分離と定量", p. 3 東京化学同人 (1968).
- 4) G.H. Morrison, ed., "Trace Analysis: Physical Methods", Wiley-Interscience, New York (1965).
- 5) I.M. Korenman, translated by J. Schmorak, "Analytical Chemistry of Low Concentrations", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1968).
- 6) G. Tölg, *Talanta*, 19, 1489 (1972).
- 7) H.B. Mark, Jr., G.A. Rechnitz, "Kinetics in Analytical Chemistry", Interscience, New York (1968).
- 8) K.B. Yatsimirskii, "Kinetic Methods of Analysis", Pergamon, Oxford (1966).
- 9) J.M. Ottaway, C.H. Tuladhar, *Proc. Soc. Anal. Chem.*, 7, 189 (1970).

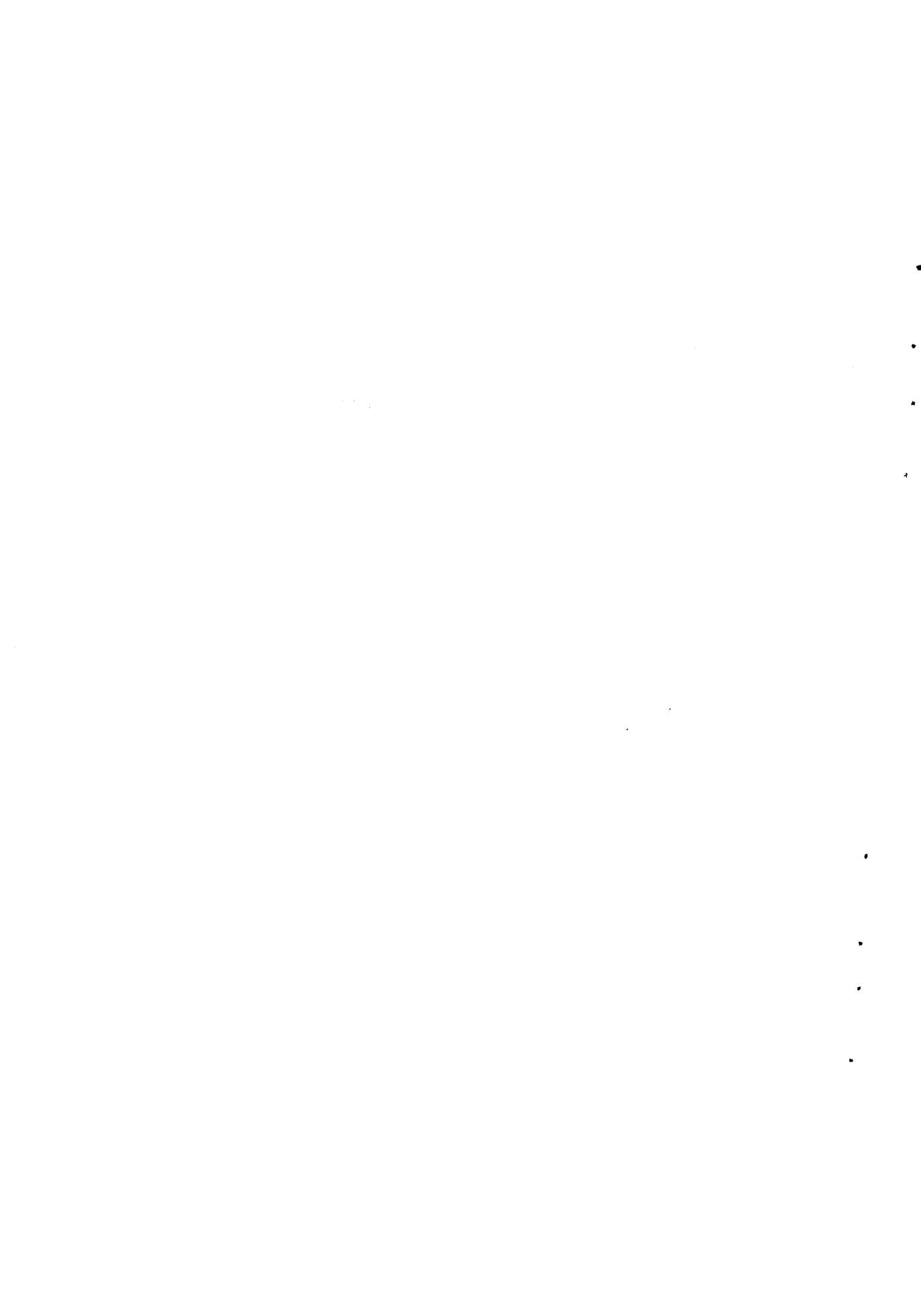
- 10) J.M. Ottaway, Proc. Soc. Anal. Chem., 11, 63 (1974).
- 11) 山本勇蔵, 分析化学, 13, 1143 (1963).
- 12) キース・J・レドラー, 高石哲男訳, "化学反応速度論Ⅱ", p.48  
産業図書(1966).
- 13) H.A. Mottola, CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 4, 229(1975).
- 14) F. Feigl, "Qualitative Analyse, Tüpfelreaktionen",  
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1938).
- 15) E.B. Sandell, I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 56, 1426  
(1934).
- 16) F. Feigl, "Spot Tests in Inorganic Analysis", 5th. Eng.  
ed., Van Nostrand, Princeton (1958).
- 17) F. Feigl, "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive  
Reactions", p.122, Academic Press, New York (1949).
- 18) 後藤秀弘, 柿田八千代, 日化, 66, 39(1945).  
後藤秀弘, 鈴木進, 日化, 71, 7, 94 (1950).  
鈴木進, 日化, 71, 353(1950).  
塩川孝信, 鈴木進, 日化, 71, 629(1950), 72, 12(1951).  
後藤秀弘, 池田重良, 日化, 72, 148(1951).  
塩川孝信, 日化, 67, 53(1946), 71, 1, 87(1950),  
70, 314, 316, 353, 355, 418, (1949).  
後藤秀弘, 平山正, 池田重良, 日化, 73, 652, 654(1952).

- 19) 分析方法の感度向上に関する討論会，特別討論記事(11)，  
分析化学，13，1147(1964).
- 20) 河蕙拓治，米原範伸，分析化学，21，825(1972).
- 21) 佐之江，A.K. Babko, G.S. Lisetskaya, G.F. Tsarenko,  
J. Anal. Chem., 23, 1181(1968); Translated from Zh.  
Anal. Khim., 23, 1342(1968).
- 22) M.J. Fishman, M.W. Skougstad, Anal. Chem., 36, 1643,  
(1964).
- 23) S.U. Kreingol'd, L.I. Sosenkova, J. Anal. Chem., 26,  
290(1971); Translated from Zh. Anal. Khim., 26, 332(1971).
- 24) I.I. Alekseeva, Z.P. Davydova, J. Anal. Chem., 26,  
1593(1971); Translated from Zh. Anal. Khim., 26, 1786(1971).
- 25) 田中元治，ぶんせき，1976，426.
- 26) P.W. West, T.V. Ramakrishna, Anal. Chem., 40, 966(1968).
- 27) E.A. Morgen, N.A. Vlasov, L.A. Kozhemyakina, Zh.  
Anal. Khim., 27, 2064(1972); Anal. Abstr., 26,  
2645(1974).
- 28) A.T. Pilipenko, L.V. Markova, N.M. Lukovskaya, N.F.  
Ertushenko, Ukr. Khim., Zh., 40, 1205(1974);  
Anal. Abstr., 28, 4B154(1975).
- 29) E. Michalski, K. Czarnecki, K. Pietrucha, Chem. Anal.,

- Warsaw, 8, 713 (1963); *Anal. Abstr.*, 12, 113 (1965).
- 30) Yu. S. Milyavskii, S. I. Sinyakova, *Zh. Anal. Khim.*, 23, 1183 (1968); *Anal. Abstr.*, 18, 1648 (1970).
- 31) D. P. Fel'dman, B. P. Matseevskii, *Zh. Anal. Khim.*, 27, 1906 (1972); *Anal. Abstr.*, 26, 2544 (1974).
- 32) R. P. Panteler, L. D. Alfimova, A. M. Bulgakova, I. P. Pulyaeva, *Zh. Anal. Khim.*, 30, 946 (1975); *Anal. Abstr.*, 30, 58203 (1976).
- 33) S. Pantel, H. Weisz, *Anal. Chim. Acta*, 68, 311 (1974).
- 34) Z. Kurzawa, H. Matusiewicz, *Chemia analit.*, 20, 687 (1975); *Anal. Abstr.*, 30, 4323 (1976).
- 35) J. Bognar, S. Saroshi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 37, 381 (1963); *Anal. Abstr.*, 11, 561 (1964).
- 36) H. B. Mark, Jr., *Talanta*, 20, 257 (1973).
- 37) D. Costache, S. Sasu, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem.*, 18, 63 (1973); *Anal. Abstr.*, 26, 3251 (1974).
- 38) R. P. Panteler, *J. Anal. Chem.*, 18, 519 (1963); Translated from *Zh. Anal. Khim.*, 18, 603 (1963).
- 39) I. F. Dolmanova, T. A. Bol'shova, T. N. Shekhortsova, V. M. Peshkova, *Zh. Anal. Khim.*, 27, 1848 (1972); *Anal. Abstr.*, 26, 2021 (1974).

- 40) R. Kuchalkowski, *Z. Anal. Chem.*, 249, 22 (1970);  
*Anal. Abstr.*, 20, 984 (1971).

## 第2章 本研究で用いた装置及び試薬



本章では次章以下の各章にわたって共通して使用されることの多い装置や試薬及び標準溶液の調製法をまとめて記すことにし、特別なものは個々の章において取り上げることにする。

## 1 装置

分光光度計：日立EPU-2A型，日立100-01型分光光度計，セルは光路長1cm又は2cmの角型ガラスセルを使用した。セル室の温度は恒温セル付属装置（外部恒温浴からの一定温度の水を循環させるようになっている）により定温（ $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ）以内に保った。

図1にセル室内の温度の測定例を示す。セルホルダーを出し入れした場合でも $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内に保持できることがわかる。もちろん，セル室外の気温の影響を受けるので，できるだけ設定温度とセル室外の気温との間に大きな差がないような条件で実験するよう配慮した。

恒温浴：早川電機（株）循環式冷熱装置（シャープクールニクス， $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の温度制御）。

pHメーター：日立-堀場M-5型及び東亜電波HM-5B型ガラス電極pHメーター。

記録計：東亜電波EPR-2T型及びEPR-100型ペン記録計。

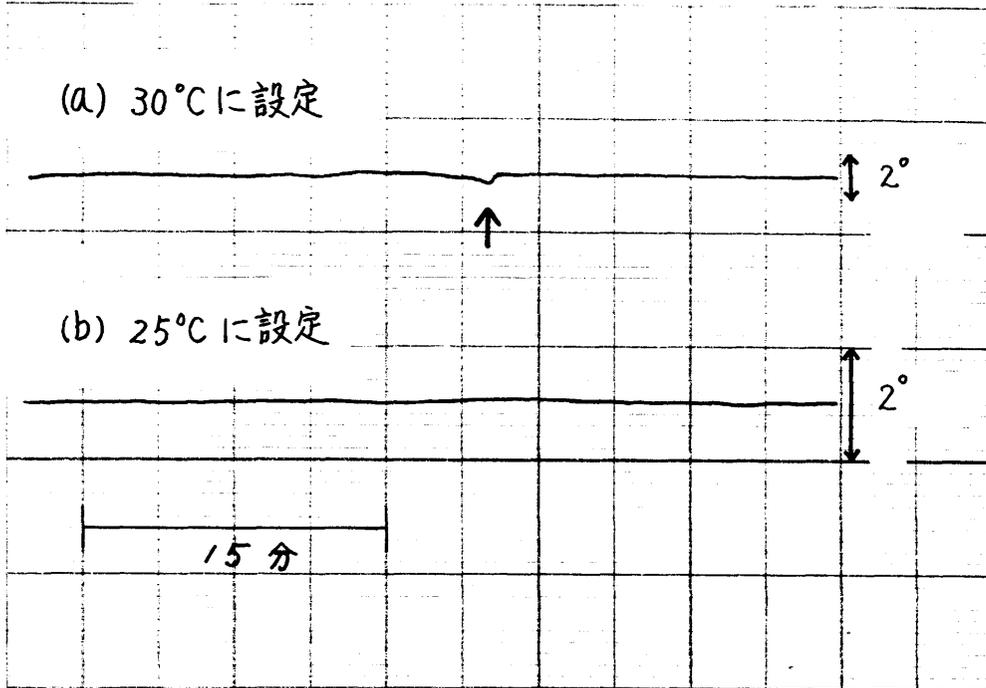


図1 恒温セル室内の温度変化の測定

測定時の室温：24.5°C

図中(a)の矢印はセル室からセルホルダーを  
出し入れした際の温度低下を示す

(タカラ・サーミスタ温度指示調節計を使用)

## 2 試 薬

蒸留水：水道水をモリベッド型イオン交換樹脂カラム（オルガリ製）に通したのち，石英ガラス製蒸留器で2回蒸留したものを使用した。以下の記述で単に“水”といえは“この蒸留水”を指すものとする。

塩酸（20%，36%），硝酸（61%），硫酸（97～98%），酢酸（99～100%），アンモニア水（25%）：いずれも和光純薬精密分析用試薬（S.S.G）を用いた。一部の実験においては，等温蒸留法<sup>1)</sup>により精製した塩酸及びアンモニア水を用いてS.S.Gの場合と比較したが差はほとんど認められなかった。

塩化カリウム（イオン強度調節用）：メル7 Suprapur 試薬を用いた。X-カー規格によれば鉛，銅，コバルト，ニッケル，亜鉛，鉄，アルミニウム，マンガン，ナトリウムの含有率はそれぞれ $1\sim 5 \times 10^{-6}$  %以下である。

その他の試薬はとくに断らなにかぎり，市販特級品をそのまま使用した。

## 3 標準溶液の調製法

つぎに述べるような原液を調製し，使用のつど希釈して用いた。

マンガン標準溶液（ $500 \mu\text{g Mn/ml}$ ）：金属マンガン（99.99%）

0.500 gを6M硝酸5 mlに溶解し、加熱して酸化窒素を追い出したのち、硝酸8 mlと水で1 lとした。

バナジウム標準溶液 (500  $\mu\text{g V/ml}$ ): メタバナジン酸アンモニウム  
0.574 gを水に溶解して500 mlとした。

モリブデン標準溶液 (500  $\mu\text{g Mo/ml}$ ): モリブデン酸アンモニウム  
(4水塩) 0.460 gを水に溶解して500 mlとした。

タングステン標準溶液 (500  $\mu\text{g W/ml}$ ): タングステン酸ナトリウム  
(2水塩) 0.449 gを水に溶解して500 mlとした。

セレン標準溶液 (500  $\mu\text{g Se/ml}$ ): セレン (99.8%) 0.250 gを  
できるだけ少量の硝酸を用いておだやかに加熱溶解し、酸化窒素を  
追い出したのち水で500 mlとした。

銅標準溶液 (500  $\mu\text{g Cu/ml}$ ): 硫酸銅 (5水塩, 99.8%) 0.982  
gを水に溶解し、2M硫酸25 mlと水で500 mlとした。

鉄標準溶液 (1 mg Fe/ml): 電解鉄 0.500 gを3M硝酸15 ml  
に溶解後、加熱して酸化窒素を追い出したのち、10M硝酸25 mlを  
加え、更に水で500 mlとした。塩酸酸性のものが入用な場合には  
硝酸に溶解したのち、塩酸を加えて蒸発乾固して塩化物に変え、  
最後に0.5M塩酸酸性とした。

アルミニウム標準溶液 (100  $\mu\text{g Al/ml}$ ): 硫酸アルミニウムカリウム  
{ $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ } 0.879 gを2M塩酸50 mlに溶解後、  
水で500 mlとした。

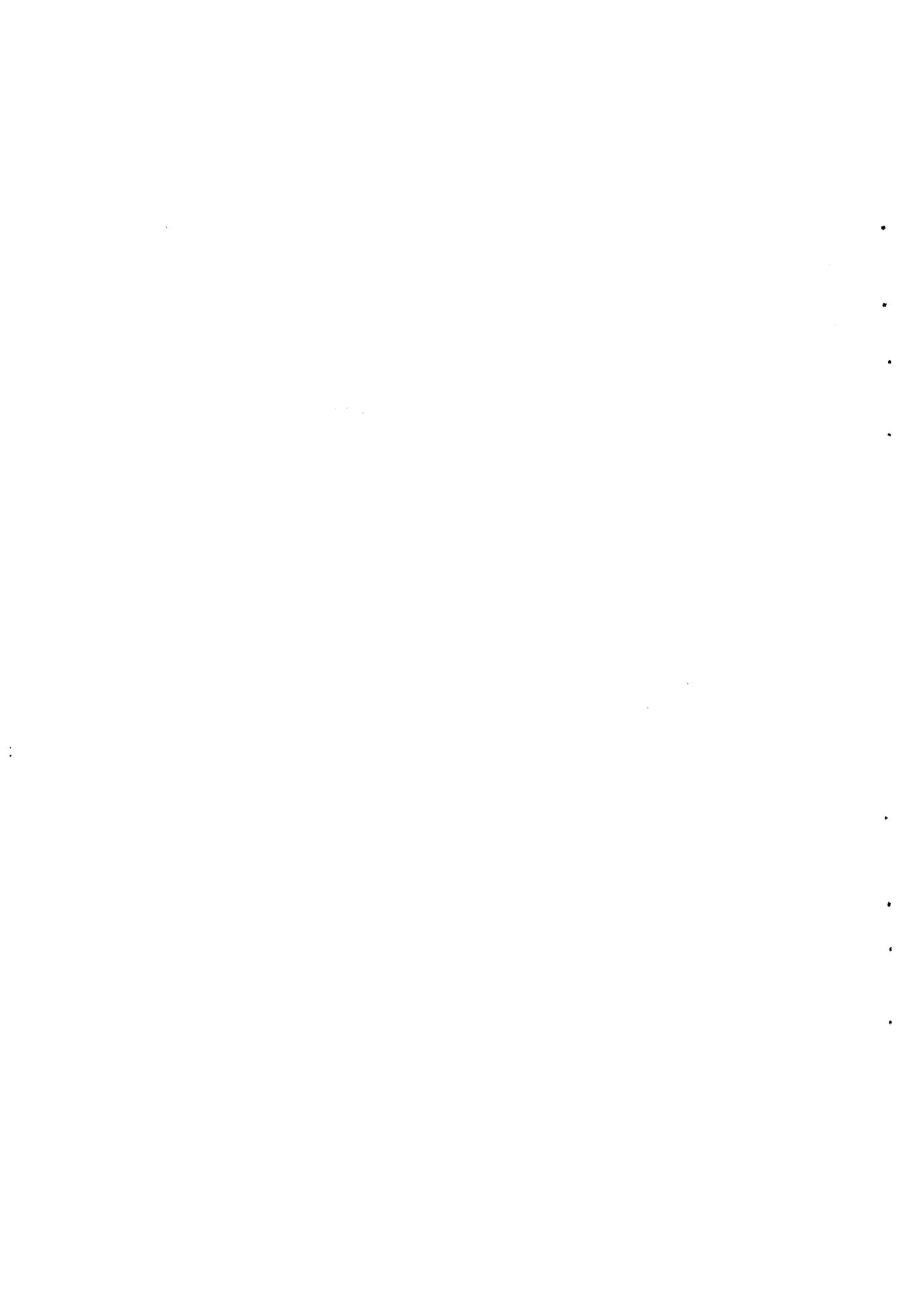
タンタル標準溶液 ( $500 \mu\text{g Ta/ml}$ ): タンタル (99.5%) 0.250 g を白金ざらでふっ化水素酸と硝酸を用いて分解し, 5M 硫酸 5 ml を加えて加熱し, 白煙が発生する直前で止める。これに酒石酸溶液 (酒石酸 50 g を 5M 硫酸 200 ml に溶解したもの) 60 ml とともに 5M 硫酸を加えて 500 ml とした。

ニオブ標準溶液 ( $200 \mu\text{g Nb/ml}$ ): ニオブ (99.5%) 0.100 g を白金ざらでふっ化水素酸と硝酸を用いて分解し, 18M 硫酸 5 ml を加え, 加熱して白煙を発生させる。冷却後, ふっ化水素酸 0.5 ml と水を加えて溶解後, 水で 500 ml とした。

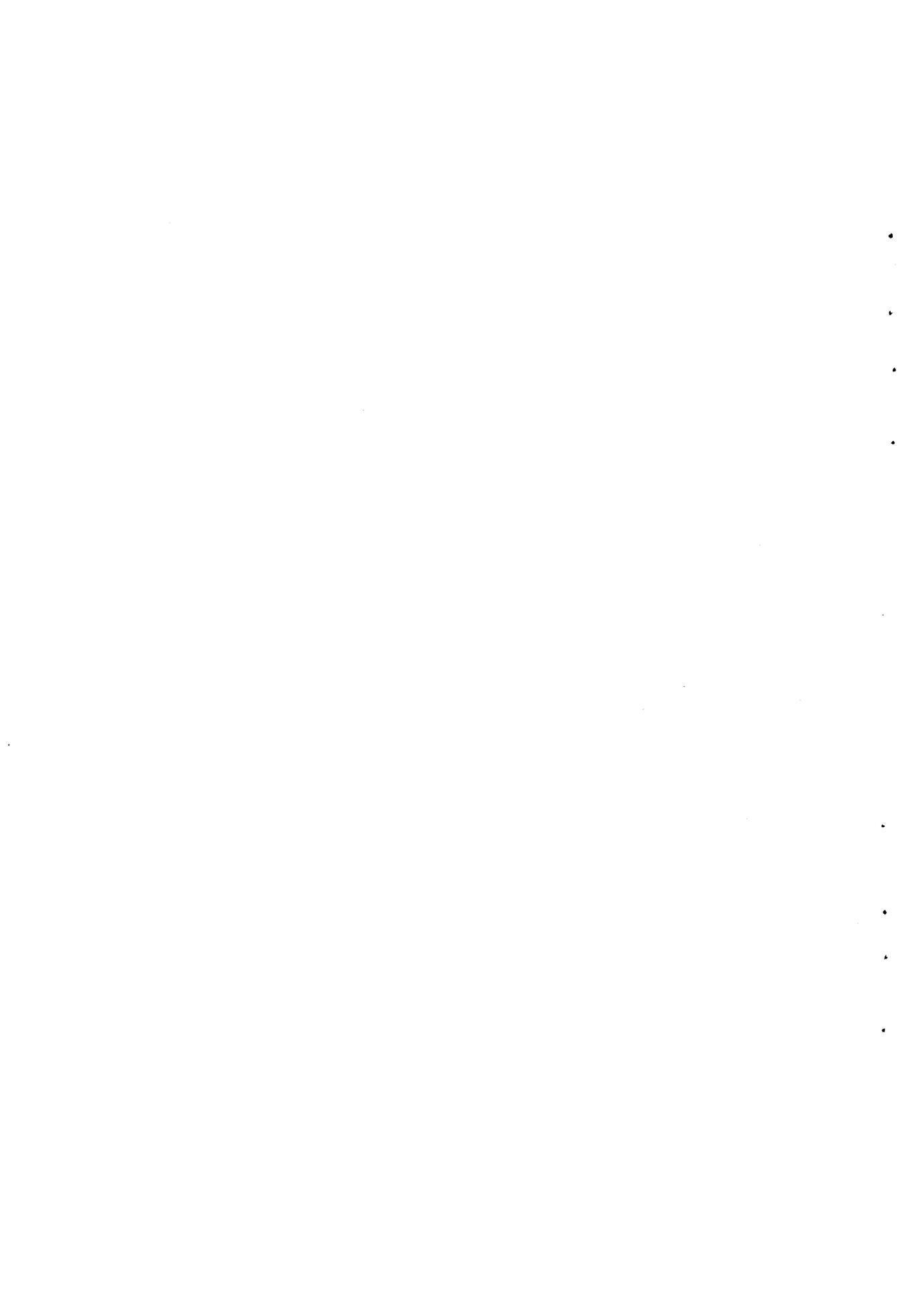
チタン標準溶液 ( $1 \text{ mg Ti/ml}$ ): 金属チタン (99.8%) 0.500 g を硝酸とふっ化水素酸に溶解後, 10M 硫酸 5 ml を加えて加熱して硝酸及びふっ化水素酸を追い出し, 冷却後 3M 硫酸 150 ml と水で 500 ml とした。

## 文献

- 1) 水池 敦, "トリアナリシス - 微量成分元素の分離と定量", p. 36, 東京化学同人 (1968).



第3章 メチレンブルー・硫酸ヒドラジン系反応  
によるモリブデンの定量

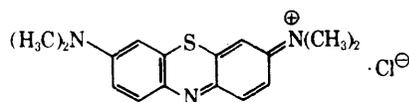


## 1 緒 言

モリブデンの簡便な定量法としてよく利用されている吸光光度法<sup>1)</sup>では通常は $\mu\text{g}$ レベルが対象となっており、また原子吸光法その他の方法でもモリブデンについてはそれほど高い感度ではない<sup>2)</sup>。簡便で、しかも高感度が期待される方法として反応速度法が有望であることはすでに述べたが、この方法に関する著者の最初の研究としてモリブデンの定量法を取り上げた。

硫酸ヒドラジンによるメチレンブルー\*の還元反応は微量のモリブデンの存在により著しく促進されることからLang<sup>3)</sup>やFeigl<sup>4)</sup>はこれをモリブデンの検出に利用した。著者はこの反応系をもとに新しい極微量モリブデンの定量法の開発、及び反応速度法に関する最初の研究として実験上の諸問題及び感度や精度に影響する因子として具体的にどのようなものを考慮する必要があるかなど、今後の研究を進めるうえでの指針を得る目的のもとに本研究を行った。なお、この反応系を利用し、標準列の色変化との比較からモリブデンを定量しようという試みもあるが<sup>5)</sup>、 $100^\circ\text{C}$ 近い加熱が必要で、精度も良くない。そのほか、触媒作用に基づくモリブデンの定量法として亜硝酸イオン<sup>6)~8)</sup>、ジチオキサミド<sup>9)</sup>、1-ナフチルアミン<sup>10)</sup>などの過酸化水素<sup>6)~9)</sup>又は臭素酸カリウム<sup>10)</sup>による酸化反応

\* メチレンブルー



やセレン酸イオンのすず(II)による還元反応<sup>(1)</sup>などを利用する方法があるが、極微量成分分析に必ずしも十分な方法とはいえない。たとえば、よう化物イオンの酸化反応を用いる方法はブランクが不安定で、光の影響を受けやすく、選択性も良くない<sup>(7)</sup>。その他の反応系についても詳細は不明であるが、感度あるいは選択性が不十分であったり、試薬が取り扱いにくいなどのせいか、その後取り上げられた例を見ない。最近報告された鉄(III) (酒石酸共存)-すず(II)系反応<sup>(2)</sup>を用いる方法では光の影響が大きいため、暗箱中での実験が要求されるなどの問題点がある。

## 2 試薬

メチレンブルー溶液：メチレンブルーを水に溶解し、 $2.5 \times 10^{-4} M$  溶液を調製した。ポリエチレンびんに入れ暗所に保存した。少なくとも3週間使用できる。

硫酸ヒドラジン溶液：硫酸ヒドラジンを水に溶解し、 $1.2 \times 10^{-1} M$  溶液を調製した。本溶液は調製後3日間使用できる。

## 3 実験方法

実験に用いる試薬及びメスフラスコ(25 ml)はあらかじめ恒温槽中に置き所定温度に保ったものを使用した。メスフラスコに  $20 \mu g$  までのモ

リブデンを含む試料溶液をとり、これにメチレンブルー溶液 0.5 ml と 1.8 M 硫酸 5 ml を加えて振り混ぜたのち小恒温槽中に 3 分程度置く。次に硫酸ヒドラジン溶液 7 ml を加え、水で標線までうすめてよく振り混ぜ、その一部をすばやく光度計セルに移す。硫酸ヒドラジンを加え終わったときを反応の開始点とし、反応時間  $t$  におけるメチレンブルーの吸光度  $A_t$  を波長 668 nm で測定する。 $t$  に対する  $-\log A_t$  のプロットの直線の傾きから速度定数  $k$  を求め、あらかじめモリブデン標準溶液を用いて同様にして得られた  $k$  とモリブデン量の関係式からモリブデン量を算出する。

#### 4 メチレンブルーの還元反応速度の測定

メチレンブルー  $5.0 \times 10^{-6} M$ 、硫酸ヒドラジン  $3.4 \times 10^{-2} M$  という反応条件、すなわち、メチレンブルー濃度に対して硫酸ヒドラジン濃度が大過剰であるような条件のもとに実験を行い、時間  $t$  に対して吸光度の対数をプロットすると図 1 のように直線関係が得られた。この反応系にモリブデンを添加しない場合（つまりブランクに相当）の反応速度は極めて小さく、無視し得る程度であるが、モリブデンを添加した場合には反応速度は大きくなり、モリブデンが一定量のもとではメチレンブルーに対して擬一次反応として式 (1) で表すことができた。

$$\frac{d[MB]}{dt} = -k[MB] \quad (1)$$

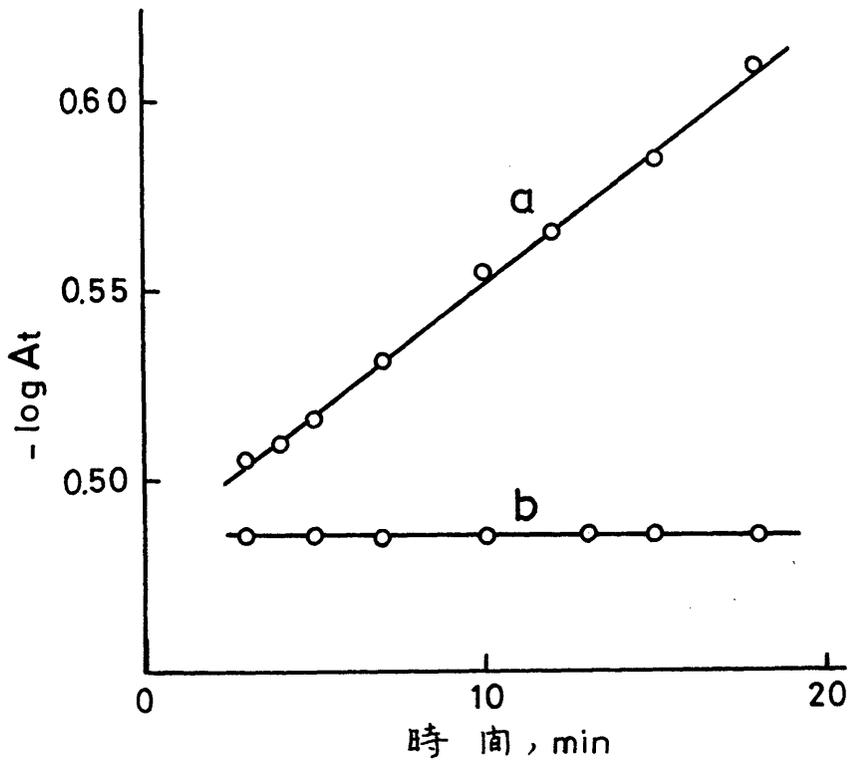


図1 メチレンブルーの酸化反応速度の測定 - 時間対  
吸光度の対数のプロット

(a) 10  $\mu\text{g Mo}$       (b) ブランク (0  $\mu\text{g Mo}$ )

硫酸ヒドラジン  $3.4 \times 10^{-2} \text{ M}$

メチレンブルー -  $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

[MB]はt時間後におけるメチレンブルーの濃度， $k$ は反応速度定数である。

図1の直線の傾きから速度定数 $k$ が求められるが，それには全反応に含まれる素反応の平衡定数であるとか，硫酸ヒドラジンやモリブデンなどの濃度項が一括して含まれている。従って，この $k$ からモリブデン量を決定しようとする場合の最適反応条件を設定するために， $k$ に及ぼす諸因子の影響を詳細に検討した。

なお，当実験条件の範囲では吸光度とメチレンブルー濃度の間にベールの法則が成立するので，測定データを処理するに当っては濃度の代わりに吸光度をそのまま用いた。

## 5 硫酸濃度の影響

反応速度に及ぼす硫酸濃度の影響について検討した結果を図2に示す。速度定数 $k$ は0.25 M付近までは硫酸濃度とともに増大するが，それ以後はほぼ一定となるので， $k$ が大きくて，しかも硫酸濃度の変動による影響が少ない0.36 M付近で以後の実験を行うことにした。

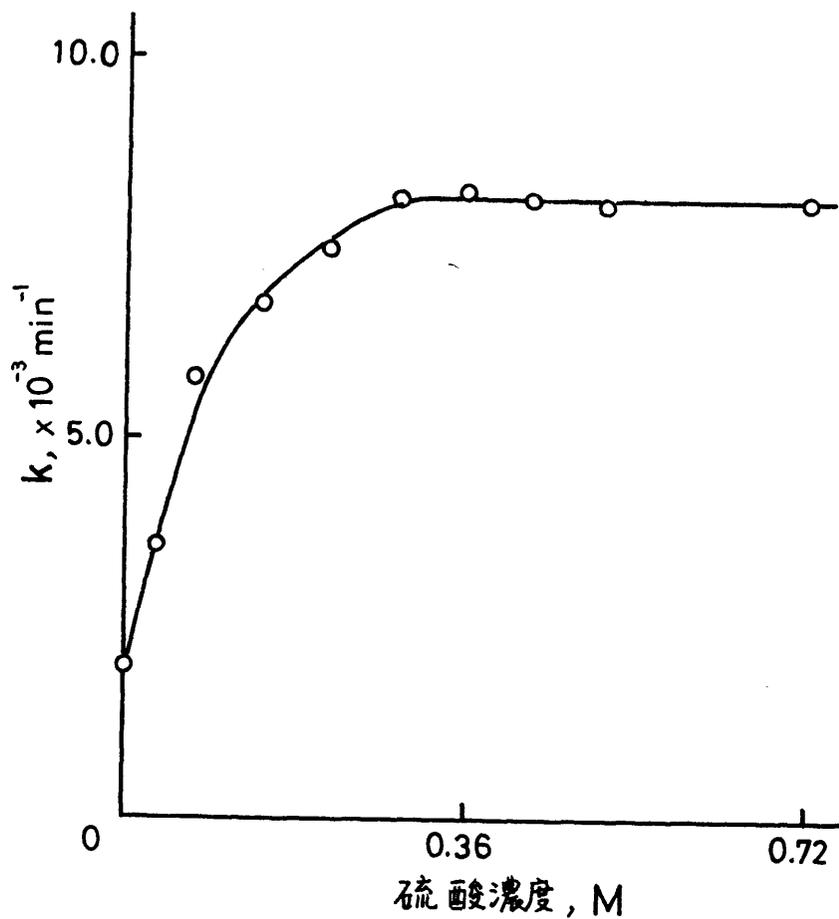


図2 反応速度に及ぼす硫酸濃度の影響

硫酸ヒドラジン  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$

Xチレンブルー  $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

Mo  $15 \mu\text{g}$

## 6 硫酸ヒドラジン濃度の影響

硫酸ヒドラジンの濃度項は式(1)においては一定として定数長の中に含まれるわけであるが、この濃度が大きく変わると当然反応速度に影響してくることが予想される。そこで硫酸ヒドラジン濃度と長の関係を検討し、その結果を図3に示す。この場合も長を大きくして分析感度を上げるといふ点からは硫酸ヒドラジン濃度を大きくするのが望ましいが、反応液量の制限、硫酸ヒドラジンの溶解度などの問題もあり、 $3.4 \times 10^{-4}$  M程度が適当であった。

本試薬溶液は調製後長時間経ると長の値が低くなる傾向が見られたので、調製後3日以内に使用する必要があった。

## 7 反応温度の影響

反応温度の影響については図4に示すように温度が $10^{\circ}\text{C}$ 上昇すると長は約1.6倍程度大きくなることが認められた。従って、再現性ある結果を得るためにはできるだけ反応温度を一定に保つ必要があった。

## 8 モリブデン量と長の関係 - 検量線

これまでの検討結果をもとに、メチレンブルー  $5.0 \times 10^{-6}$  M、硫酸ヒ

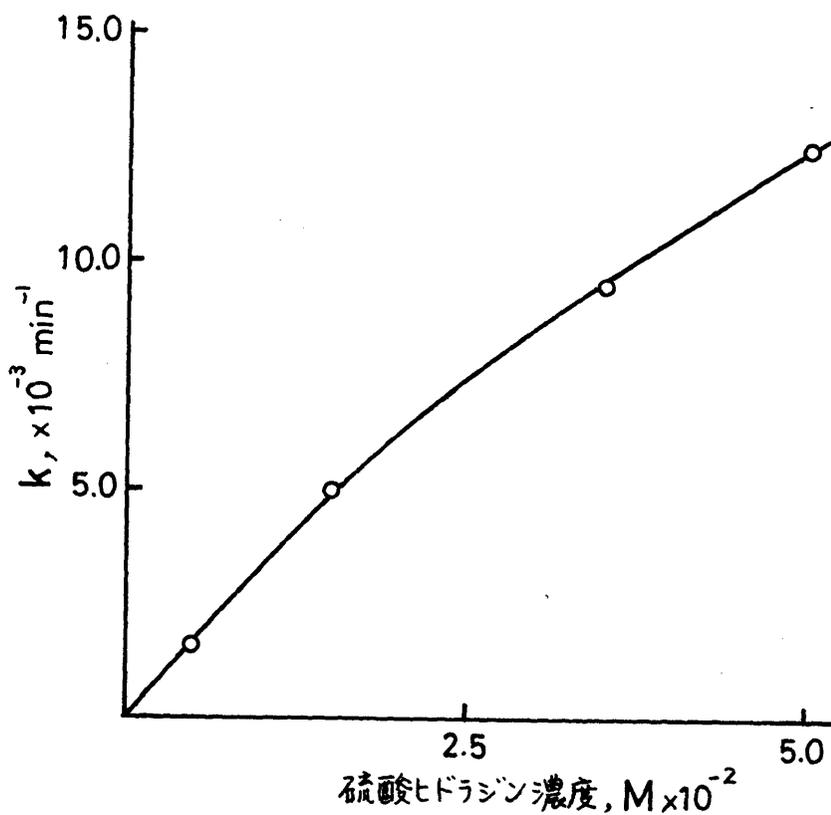


図3 反応速度に及ぼす硫酸ヒドロジン濃度の影響

メチレンブルー  $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

硫酸濃度  $0.36 \text{ M}$

$M_0$   $15 \mu\text{g}$

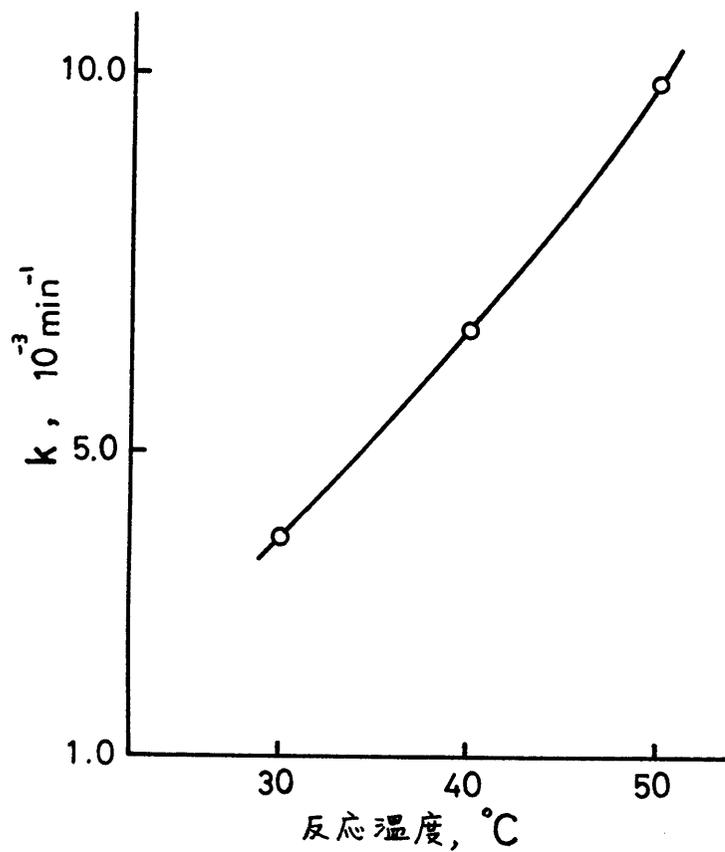


図4 反応速度に及ぼす温度の影響

硫酸ヒドラジン  $3.4 \times 10^{-2} M$

メチレンブルー  $5.0 \times 10^{-6} M$

硫酸濃度  $0.36 M$

Mo  $10 \mu g$

ドラジン  $3.4 \times 10^{-2} M$ , 硫酸  $0.36 M$ , 温度  $40^\circ C$  の条件で“モリブデン量と  $k$  の関係”を調べた結果を図5に示す。

$0 \sim 20 \mu g Mo / 25 ml$  の範囲では式(2)に示すような直線関係が認められた。

$$k = k' [Mo] \quad (2)$$

$$k' = 6.6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot \mu g^{-1} \cdot 25 ml$$

すなわち、この条件ではメテレンブルーの退色速度はモリブデン濃度について一次として表すことができる。このことから未知濃度の試料について反応速度を測定し、式(2)の関係を検量線として用いることによりモリブデンの定量ができることが明らかになった。モリブデンが存在しない場合のブランク値  $k_0$  が極めて小さいことから定量下限を下げるのに有利と考えられるが、測定精度の問題もあり、 $1 \mu g$  程度が限度と考えられる。 $10 \mu g$  のモリブデンについて5回定量を行った結果、相対標準偏差は2.2%であった。この反応系を利用した Bognar<sup>5)</sup> の同時比較法では  $1 \sim 100 \mu g$  のモリブデンを定量するために  $100^\circ C$  近くで反応させる必要があり、精度は10%である。本研究の方が分析時間も短かく、精度、簡便さともすぐれている。

## 9 定量精度に関する他測定法との比較

従来から反応速度を利用する定量法として、一定時間内における吸

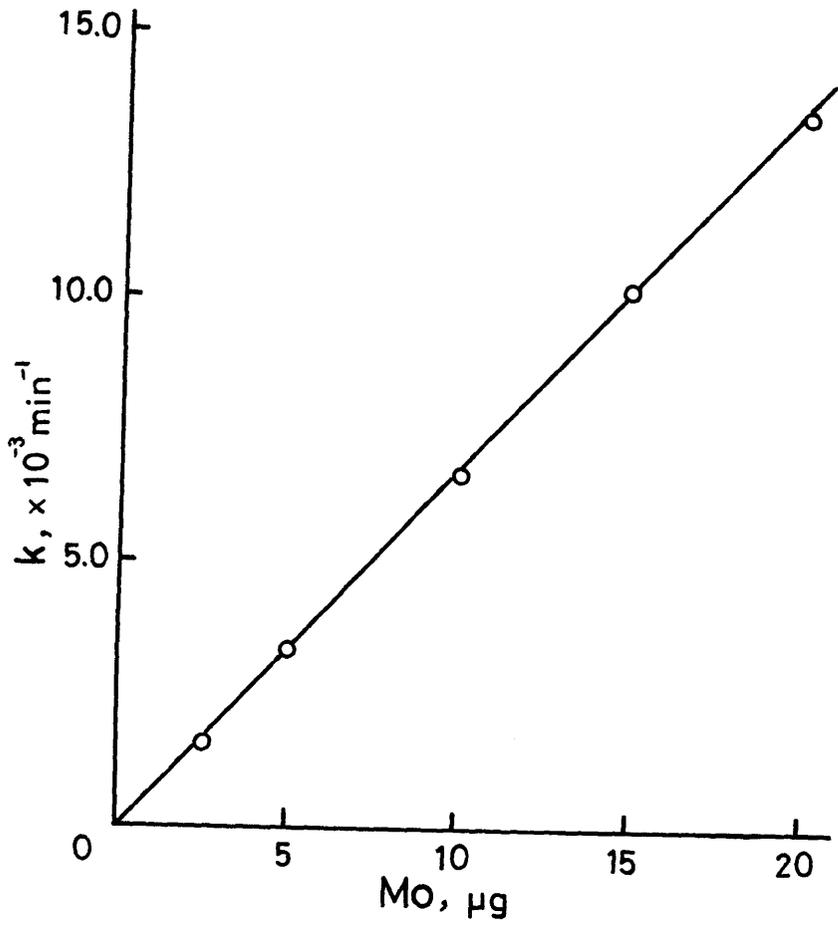


図5 モリブデンの検量線

硫酸ヒドラジン  $3.4 \times 10^{-2} \text{ M}$

メチレンブルー  $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

硫酸濃度  $0.36 \text{ M}$

光度変化  $\Delta A$  (定時間法) 又は一定の吸光度変化を示す時間 (定濃度法) を測定し, これらを用いて触媒濃度を決定する方法がよく利用されており (第1章序論参照), 通常は1点又は2点の測定データしか利用されていない。本研究の場合には多点を測定し, その多くの測定データを利用して長を求めたわけであるが, この長を求めたのと同じデータを用いて定時間法と本法の間に精度の差があるかどうかを検討した。定時間法として, 反応時間が5分から10分までの5分間における吸光度差  $\Delta A_{5-10}$ , 10分から15分までの5分間における吸光度差  $\Delta A_{10-15}$  及び5分から15分までの10分間における吸光度差  $\Delta A_{5-15}$  の値を測定データから求め, 再現性を比較した。結果は表1に示すようにいずれも10%前後の相対標準偏差であったが, 本研究のようなやり方で長を求める方法ではわずか5%程度の相対標準偏差で, この方が再現性にすぐれていることが確認された。

表1 本研究による方法と定時間法との精度の比較

$\Delta A$ 又は 長	$\Delta A_{5-10}$	$\Delta A_{10-15}$	$\Delta A_{5-15}$	長
相対標準偏差 (%)	12	15	9.0	2.2

多点測定データを利用する場合には, 数点のバラツキがあっても一種のスミージングによってその影響を最小に抑えることができるのに対して,

数点しか利用しない場合には、それらのバラツキが直接に結果に影響するためと考えられる。時間とともに吸光度は変化しているため、その時点での繰り返し測定が不可能であることを考えると、高度に安定化された光度計の使用、あるいは何らかの方法で反応を停止させるというめんどろな操作を加えない限り、定時間法などではある程度精度が悪くなるのもやむを得ないものと考えられる。著者の研究では通常の普及タイプの分光光度計を利用しているが、ノイズ等の影響を避けて、十分な精度を得るためにも多点測定データの活用は不可欠と思われる。

## 10 共存イオンの影響

本法によってモリブデンを定量する際の各種共存イオンの影響について検討した結果を表1に示す。

検討した各種イオンのうち、タングステン(VI)は反応を促進して正の誤差を与え、また鉄(III)は微量でも反応を著しく阻害して負の誤差を与えた。その他の大部分の共存イオンやクエン酸、酒石酸などは検討した範囲内ではほとんど影響しなかった。

塩類を多量に共存させた場合(塩化ナトリウムでイオン強度として0.1)、わずかながら正の影響が認められた。従って、イオン強度についても十分な考慮が必要不可欠なことがわかった。

表2 共存イオンの影響 (Mo 添加量: 10  $\mu\text{g}$ )

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	相対誤差 (%)
Al (III)	500	0
Ca (II)	500	4
Mg (II)	500	1
Zn (II)	500	3
Ag (I)	500	1
Be (II)	500	4
Co (II)	500	2
Sn (IV)	500	0
Mn (II)	500	3
Ni (II)	500	1
Pb (II)	500	3
Cu (II)	100	1
Fe (III)	10	-
	5	75
Fe (II)	100	2

(次ページに続く)

(表2の続き)

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	相対誤差 (%)
W(VI)	50	120
$\text{NH}_4^+$	$10 \times 10^3$	3
$\text{NO}_3^-$	$10 \times 10^3$	1
$\text{F}^-$	$5 \times 10^3$	0
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$5 \times 10^3$	1
クエン酸	$5 \times 10^3$	4
酒石酸	$5 \times 10^3$	0
塩化ナトリウム	0.14 (g)	6.6

## II 要 約

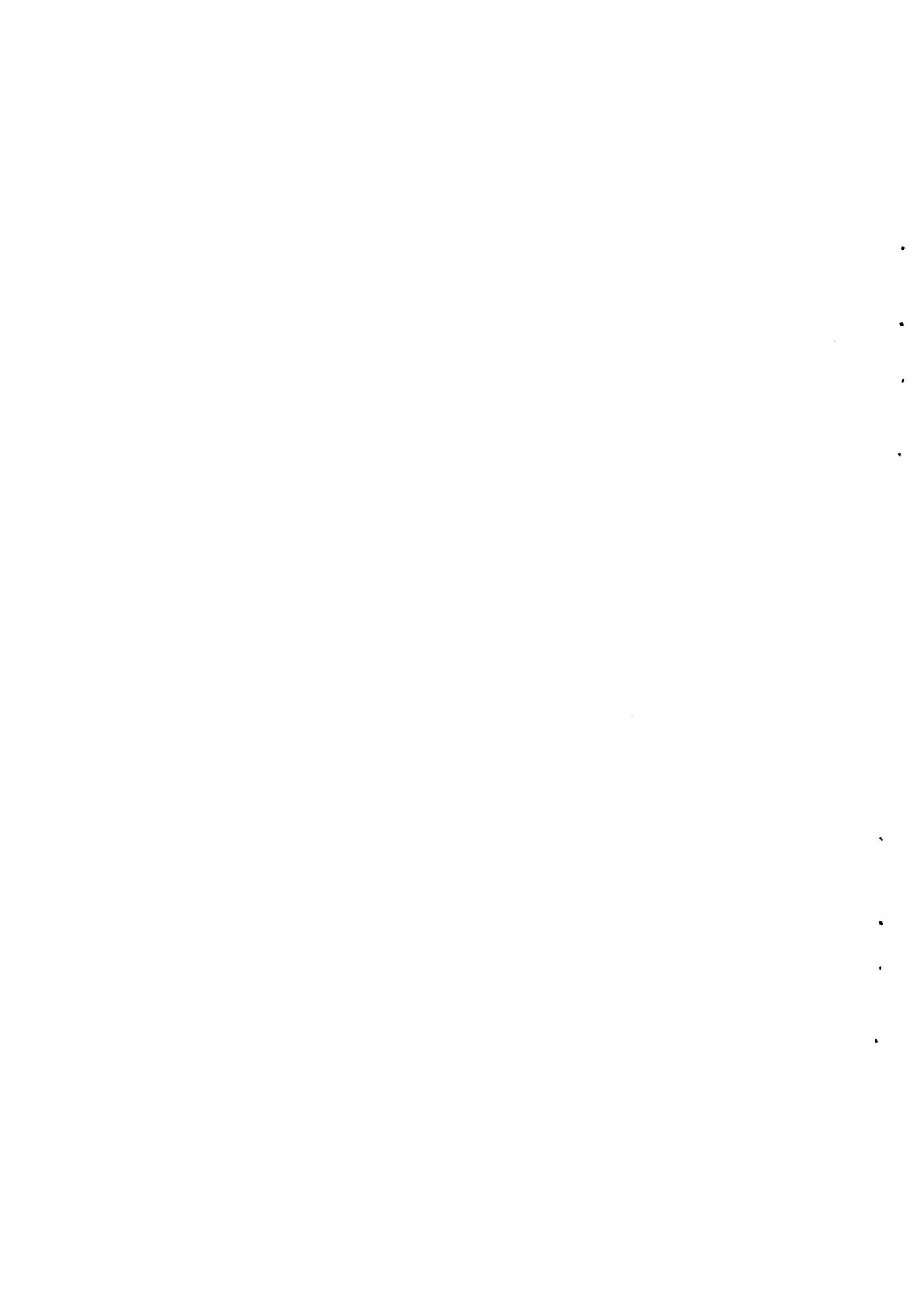
メチレンブルー・硫酸ヒドラジン系反応におけるモリブデンの触媒作用  
 を利用し、反応速度の測定からモリブデンを定量する方法を研究した。  
 メチレンブルーの還元による吸光度変化を668 nmで測定して求めた擬  
 一次反応速度定数からモリブデン量を求めた。感度は0.04  $\mu\text{g Mo/ml}$

で期待されたほどの感度が得られなかったが、従来の反応速度法より選択性や再現性は良く、簡単な操作で定量が行えるなどの特長を有している。また、本研究により、測定法及び考慮すべき影響因子などの反応速度法における問題点の概略をつかむことができ、後の研究を進めるうえで有用な指針を得た。

## 文 献

- 1) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 640, Interscience, New York (1959).
- 2) G. H. Morrison, R. K. Skogerboe, in G. H. Morrison, ed., "Trace Analysis: Physical Methods", Chap. 1, p. 10, Wiley-Interscience, New York (1965).
- 3) R. Lang, Z. Anal. Chem., 128, 165 (1948).
- 4) H. Feigl, L. Baumfeld, Anais assoc. quim. Brasil, 10, 14 (1951); C. A., 47, 3177 (1953).
- 5) J. Bognar, Magyar Kém. Foly., 69, 320 (1963); Anal. Abstr., 12, 652 (1965).
- 6) L. G. Anokhina, Yu. A. Sopin, N. A. Agrinskaya, Trudy Novocherk. Politekh. Inst., 143, 63 (1963);

- Anal. Abstr., 11, 1981 (1964).
- 7) A.K. Babko, G.S. Lisetskaya, G.F. Tsarenko, J. Anal. Chem., 23, 1181 (1968); Translated from Zh. Anal. Khim., 23, 1342 (1968).
- 8) T.P. Hadjiioannou, Anal. Chim. Acta, 35, 360 (1966).
- 9) R.P. Pantaler, Zh. Anal. Khim., 18, 603 (1963); Anal. Abstr., 11, 2586 (1964).
- 10) K.B. Yatsimirskii, A.F. Filippov, Zh. Anal. Khim., 20, 815 (1965); Anal. Abstr., 14, 1959 (1967).
- 11) A.I. Lazarev, Zh. Anal. Khim., 22, 1836 (1967); Anal. Abstr., 17, 839 (1969).
- 12) R. Kuroda, T. Tarui, Z. Anal. Chem., 269, 22 (1974).



第4章 マラカイトグリーン・過よう素酸カリ  
ウム系反応によるマンガンの定量



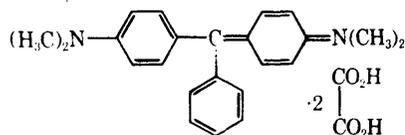
## 1 緒 言

触媒反応の速度を利用するこれまでのマンガンの定量法としてはジエチルアニリン<sup>1)~3)</sup>、*p*-左ネチジン<sup>4)</sup>、*o*-ジアニシジン<sup>5)</sup>、テトラベース<sup>6)7)</sup>、などの芳香族アミンの酸化反応、EBT<sup>8)</sup>、アリザリンS<sup>9)</sup>、マラカイトグリーン<sup>10)11)</sup>などの各種染料の酸化反応及びその他の反応として過酸化水素の分解反応<sup>12)</sup>や過マンガン酸塩-亜硫酸塩系反応<sup>13)</sup>などを利用するものに大別できるが、反応速度法の大きな特長である感度の点でははじめの二つのグループにすぐれたものが多い。

微量マンガンの検出反応として芳香族アミンの酸化を利用する方法は古くから見られ、1936年には*p*-左ネチジンのよう素酸カリウムによる酸化反応における触媒作用の利用が報告されており<sup>14)</sup>、その後、前述のような種々の芳香族アミンの関与する触媒反応がマンガンの定量のための指示反応として主に研究されてきた。ジエチルアニリンや*p*-左ネチジンなど分析に用いられる芳香族アミンの多くは空気酸化を受けやすく、光に対してもかなり敏感であるうえ、有毒なものもあるなどその取り扱いに不便なものが多い。また測定対象となる酸化生成物が不安定で<sup>1)2)10)</sup>時間とともにその吸収スペクトルが変化したり、反応条件のわずかな変動で生成物が異なる場合もあるなど微妙な点があり、分析精度に影響する要因が少なくない。そのため、反応開始後短時間内での測定が要求され、特殊な測定装置が用いられ<sup>3)</sup>

あるいはテトラベースの場合のようにクロホルムに抽出したのち測定する<sup>6)</sup>などの工夫が必要である。このような方法では操作が面倒でしかもある程度の熟練を要するほか、多点測定による精度の向上がはかりにくいなどの問題がある。また芳香族アミンを用いる方法の選択性は余り良くないといわれる<sup>8)</sup>など実際分析へ利用するにはまだ不十分である。各種染料の酸化反応を利用する方法の中でもトリフェニルメタン系染料であるマラカイトグリーン\*を用いる方法<sup>11)</sup>は感度や選択性が比較的良いが、その反面、分析時間が3~5時間と非常に長く、そのうえ精度が悪くて実際分析には不適当という指摘もあった<sup>15)</sup>。著者は反応速度法を実際試料分析へ応用する立場から、過よう素酸カリウムによるマラカイトグリーンの酸化反応について詳細な検討を行った結果、種々新しい知見を得るとともに分析時間を大幅に短縮し、極微量マンガンを精度良く定量する方法の基礎を確立した。また本法を高純度のけい素、硫黄、セレン、タンタル及びビニオブの分析に応用し、これら試料中のppbレベルのマンガンを簡便に定量することができた。

\*マラカイトグリーン (C.I. Basic Green 4) しょう酸塩



## 2 基礎的研究

### 2.1 試薬

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液：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pH3.5~5.6のものを調製した。

マラカイトグリーン溶液：マラカイトグリーン(しゅう酸塩)を水に溶解して $2.16 \times 10^{-4}$ Mのものを調製し，ポリエチレンびんに保存した。この溶液は少なくとも3週間使用できる。

過よ素酸カルウム溶液：過よ素酸カルウムを水に溶解して $1.7 \times 10^{-2}$ Mの溶液を調製し，ポリエチレンびんに保存した。少なくとも10日間使用できる。

ふっ化ナトリウム溶液：ふっ化ナトリウムを水に溶解し， $500 \mu\text{g F/ml}$ のものを調製した。

これらの試薬は本章ではすべて共通して使用するので，以下の節では改めて記述しない。

### 2.2 実験方法

反応速度はマラカイトグリーンの615nmにおける吸光度変化を測定して求めた。実際のデータの処理にあたっては当実験条件の範囲では吸光

度とマラカイトグリーン濃度の間にベールの法則が成立するので特別な場合を除き、マラカイトグリーン濃度は吸光度で代用した。実験に用いる試薬及び共栓付き試験管(25ml, 目盛付き)はあらかじめ恒温槽の中に置き、所定温度に保ったものを使用した。2.3以下の諸条件を考慮に入れて定量操作を次のように定めた。

試験管に試料溶液の一定量をとリ、これに緩衝液(pH 3.8, 10M酢酸と2M酢酸ナトリウム溶液を1.6:1.0の比に混合したもの) 2.6 mlを加え、水で液量を19.1 mlとする。恒温槽の中に10分程度置き、マラカイトグリーン溶液を0.4 ml、過よ素酸カリウム溶液0.5 mlを加えてよく振り混ぜ、その一部をすばやくセルに移す。過よ素酸カリウムを加え終わったときを反応の開始点とし、反応時間  $t$  におけるマラカイトグリーンの吸光度  $A_t$  を波長615 nmで測定し、 $t$  に対する  $-\log A_t$  のプロットの直線の傾きから速度定数を求める。あらかじめマンガン標準溶液を用いて同様にして得られた  $k$  とマンガン濃度の関係を検量線としてマンガン含有量を算出する。

### 2.3 マラカイトグリーンの酸化反応への一次反応速度式の適用

過よ素酸カリウムによるマラカイトグリーンの酸化反応の測定例を図1に示す。(a)及び(b)は時間  $t$  に対して吸光度  $A_t$  をプロットしたものであり、(a)及び(b)は過よ素酸カリウムが大過剰に存在するような条件のも

とで一次反応であると仮定して $-\log A_t$ をプロットしたものである。

pH 3.8 付近では (a) は良い直線性を示し、マンガン量が一定のもとでは反応速度式は式 (1) で表すことができた。

$$\frac{d[MG]}{dt} = -k[MG] \quad (1)$$

(MG はマラカイトグリーンを示し、 $k$  は擬一次の条件反応速度定数)

しかし、pH が 4.9 となると反応速度は初期には大きいが、時間とともに急に小さくなり、一次反応として表せなくなることがわかった。これらの測定結果からマンガン濃度に関係するパラメータを選ぶ必要がある。 $A_t - t$  曲線の時間微分によって速度  $v$  を求めることよりも、 $-\log A_t - t$  プロットの直線の傾きから速度定数  $k$  を求める方が簡単でかつ精度も良いので、本研究では  $k$  を用いることにした。

つぎに、この  $k$  に及ぼす pH の影響を検討した結果を図 2 に示す。この場合、できるだけイオン強度を一定に保つため、酢酸ナトリウムの量を一定とし (イオン強度  $I = 0.1$ )、酢酸の添加量を種々変えて pH を調節した (この実験範囲においては酢酸の解離による寄与は無視し得るものとした)。

pH が大きくなるに従って  $k$  も大きくなり、分析感度は高くなるといえる。しかし、前述のように pH が大きくなるとともに pH 4.4 あたりからプロットの直線性が悪く、またその傾き  $k$  の再現性も悪くなることが認められた。マンガンを添加しない場合のブランク値  $k_0$  は逆に

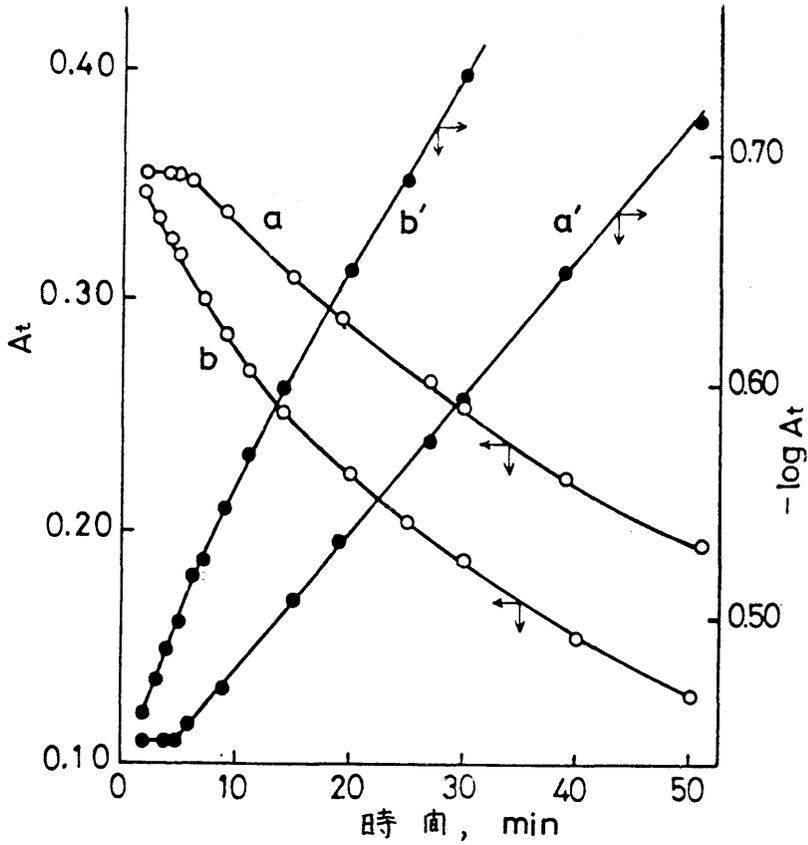


図1 マラカイトグリーンの酸化反応による吸光度変化の測定

(a), (a') : pH 3.8 ; (b) (b') : pH 4.9

マラカイトグリーン :  $4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$  ;  $\text{KIO}_4$  :  $4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$

マンガン : 50 mg

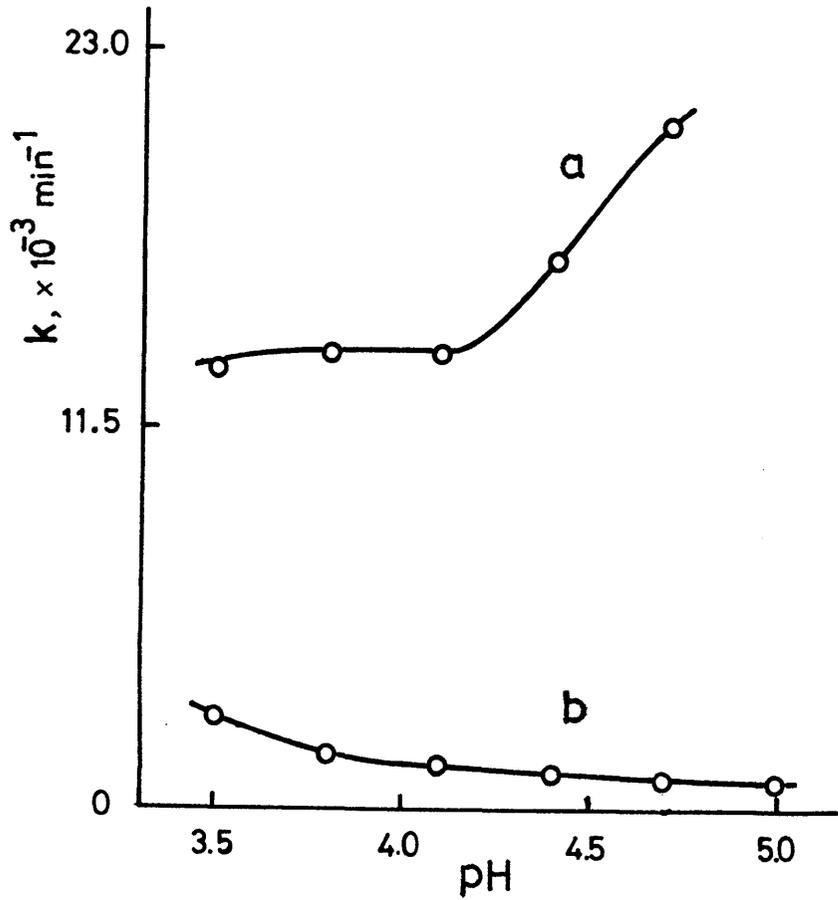


図2 長に及ぼす pH の影響

(a) 50 ng Mn ; (b) ブランク (0 ng Mn)

マラカイトグリーン  $4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$

KIO<sub>4</sub>  $4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$

pHが小さくなるほど大きくなる傾向にあった。

これらのことからpHの変動による影響が少なく、再現性も良好でブランクも小さくなるよう考慮してpH3.8で以後の検討実験を行った。なお、(a)や(a')に見られるように反応開始後見掛け上なんの変化も起らない、いわゆる誘導期の存在が認められ、この時間は反応温度、pH及びマンガン量とも密接な関係があることが実験の結果判明した。この誘導期の測定からマンガン量を求める方法も考えられるが、マンガンが極微量になると誘導期の判定が難しく、感度の点では長を用いる方がすぐれている。

#### 2.4 イオン強度の影響

マンガン量を一定とし、pH3.8において緩衝液量を種々変えて長とイオン強度 $I$ との関係を調べた。図3に示したようにイオン強度は反応速度に大きな影響を及ぼし、イオン強度の増加とともに長は著しく小さくなる。このことは緩衝液量によるものだけでなく、図5の硫酸アンモニウム添加の効果にもはっきりと認められた。しかし、ブランク長 $l_0$ には大きな変化は認められなかった。また、イオン強度を余り大きくするとプロットの傾斜から求める長の再現性が悪くなるとともに長と $l_0$ の差が小さくなるため、感度を上げるためにはより長時間の測定が必要であった。Fernandezら<sup>11)</sup>の方法におけるイオン強度

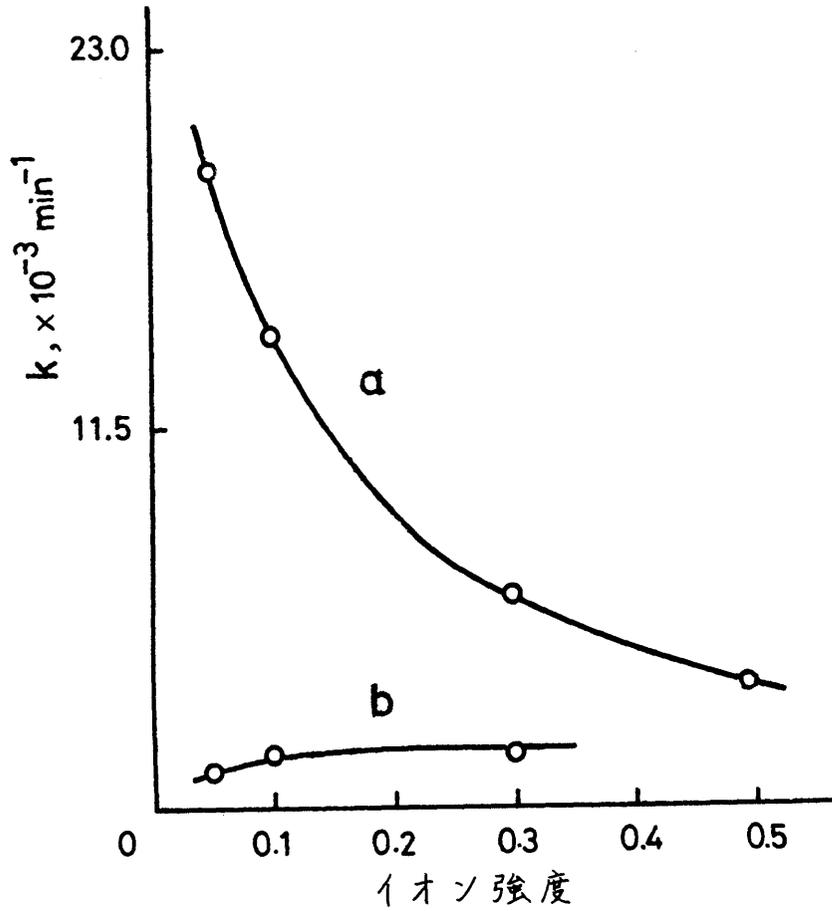


図3 長に及ぼすイオン強度の影響

(a) 50 ng Mn ; (b) ブランク (0 ng Mn)

マラカイトグリーン  $4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$

$\text{KIO}_4$   $4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$  ; pH 3.8

を概算すると約1前後となり、彼らの方法が長時間を要するうえに再現性にも難点があるというのはこのあたりに原因があるものと考えられる。

## 2.5 反応温度の影響

図4に示すように $\lambda$ の温度依存性は $29^{\circ}\text{C}$ 付近を境として変わり、それより高温の領域では温度依存性が非常に小さくなるという特異な現象が認められた。Fernandezら<sup>11)</sup>のように $26^{\circ}\text{C}$ で実験する場合には厳密な反応温度の制御が必要であるが、 $31^{\circ}\text{C}$ で操作した場合には $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の変動があっても $50\text{ ng}$ のマンガ量でわずか $\pm 1\%$ 程度の誤差を与えるにすぎない。このように本反応系では適当な反応温度を選ぶことにより、分析操作が容易になり、精度を改善することも可能である。

## 2.6 過よう素酸カリウム濃度

過よう素酸カリウムの濃度を $2.6 \times 10^{-4} \sim 8.5 \times 10^{-4}\text{ M}$ の間で変化させ $\lambda$ を測定した結果、この濃度範囲では $\lambda$ は過よう素酸カリウム濃度に関係せず、ほぼ一定値が得られた。本溶液は安定で少なくとも調製後10日間使用できた。

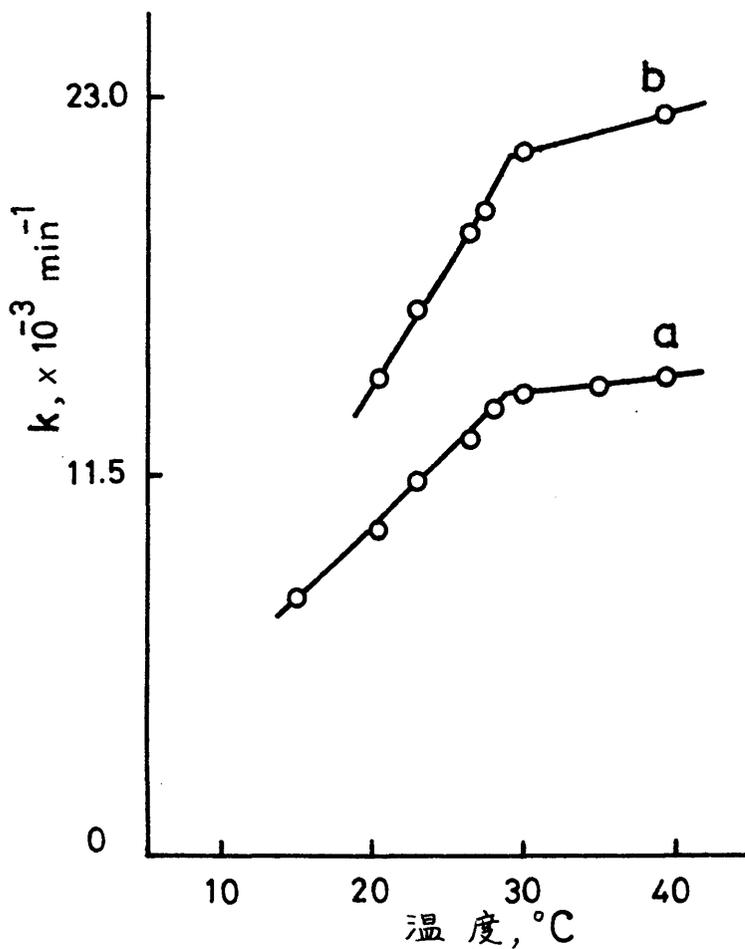


図4 長に及ぼす反応温度の影響

(a) 50 ng Mn ; (b) 80 ng Mn

マラカイトグリーン  $4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$

$\text{KIO}_4$   $4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$  ; pH 3.8

## 2.7 マンガン濃度と $\lambda$ の関係 - 検量線

前述の検討結果をもとに，マラカイトグリーン  $4.3 \times 10^{-6} M$ ，過よ素酸カリウム  $4.3 \times 10^{-4} M$ ， $pH 3.8$  ( $I=0.1$ )，反応温度  $31^\circ C$  という条件でマンガン初濃度と $\lambda$ の関係を調べた結果，図5に示すように  $100 \text{ ng}$  までの間に一次式の関係が得られた。

$$\lambda = K[Mn] + 1.6 \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$K = 2.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot \text{ng}^{-1}$$

式(2)の関係をもとにして反応速度の測定から極微量マンガンの定量が可能で，測定可能な吸光度差を  $0.005$  とした場合の感度は  $0.1 \text{ ng Mn/ml}$  であった。

$50 \text{ ng}$  のマンガンについて，1日おきに日を変えて行った繰り返し実験の相対標準偏差は  $3.0\%$  と再現性は良好であった。また，分析時間は約  $45$  分で十分であった。

図5の(b)及び(c)は硫酸アンモニウムが共存した場合であって，2.4で述べたイオン強度の影響が認められた。この場合，高純度の硫酸アンモニウムが得られなかったことと，酸性又はアルカリ性の試料溶液の場合を想定して， $1 M$  硫酸  $1 \text{ ml}$  及び  $2 \text{ ml}$  とアンモニア水を当量ずつ加えて中和したものを用いた。この程度の塩類の共存では感度がわずかながら小さくなるものの，分析時間や精度は(a)の場合とほぼ同じであり，イオン強度を一定として実験すれば塩類

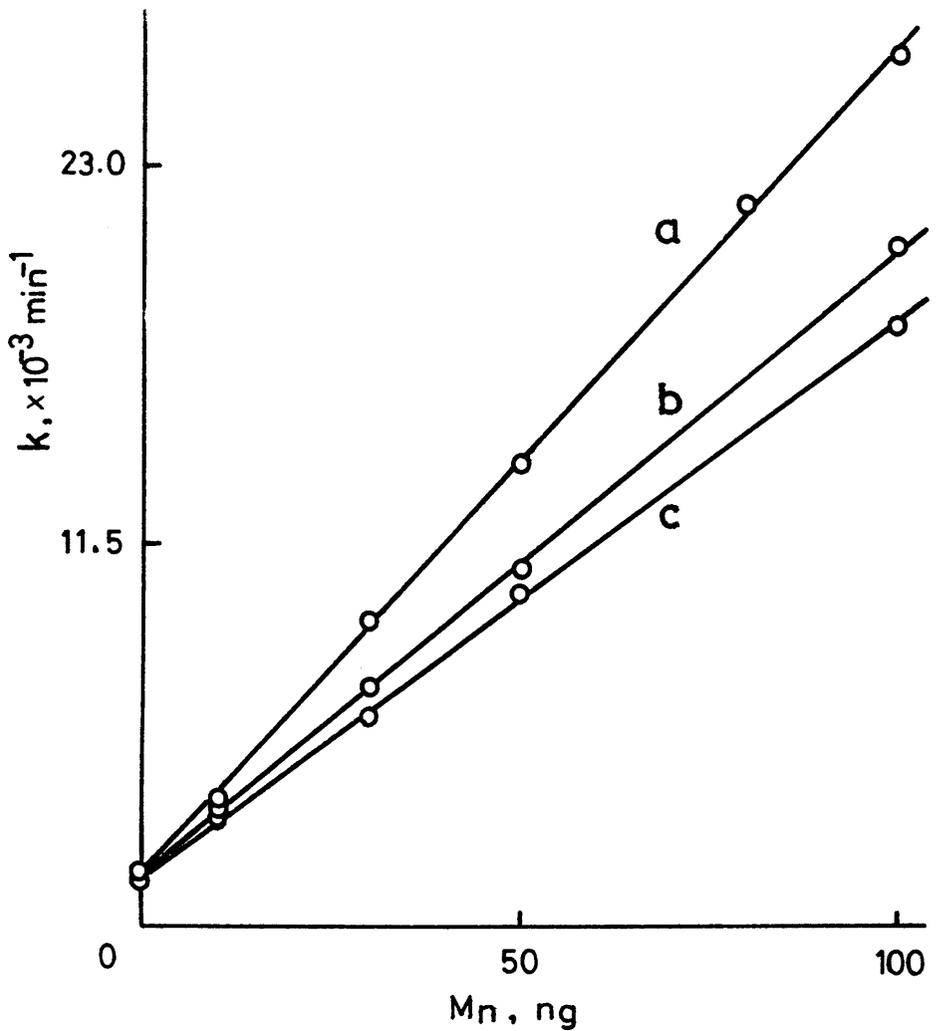


図5 マンガンの検量線

(a) 緩衝液以外の塩類を含まない；(b) (a)に1M硫酸1mlを加え，2Mアンモニア水で中和したもの；

(c) (a)に1M硫酸2mlを加え，2Mアンモニア水で中和したもの。

マラカイトグリーン  $4.3 \times 10^{-6} \text{M}$ ； $\text{KIO}_4$   $4.3 \times 10^{-4} \text{M}$

pH 3.8；温度  $31^\circ\text{C}$ 。

共存でも十分定量できることがわかった。

## 2.8 共存イオンの影響

共存イオンの影響については Fernandez<sup>1)</sup>も検討しているが、実際面へ応用するには不十分であり、また本研究の場合にはリン酸塩の代わりに酢酸塩緩衝液を用いるなど反応条件が異なるので更に詳細な検討を行った。

表1に示したもののうち大部分のイオンはマンガン量の1000~2000倍量共存してもほとんど影響しなかったが、鉄(III)、アルミニウム(III)及びよう化物イオンなどは微量でも影響し、前二者は負の誤差を、後者は正の誤差を与えた。しかし、鉄(III)及びアルミニウム(III)の場合はよう化物イオン500 $\mu$ gの添加でマンガンの100倍量程度の共存ではほとんど影響しなくなり、よう化物イオンは水銀(II)の添加によりその影響を除くことができた。このように本法の選択性はかなり良いということが出来る。

表1 共存イオンの影響

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	Mn定量値 <sup>*1</sup> (ng)	相対誤差 <sup>*1</sup> (%)
Mg(II)	100	51	2.0
Ca(II)	100	51	2.0
Cu(II)	50	47	-6.0
	20	49	-2.0
Co(II)	50	51	2.0
Zn(II)	100	50	0
Mo(VI)	100	46	-8.0
	50	49	-2.0
Hg(II)	100	51	2.0
Ag(I)	50	57	14
	10	51	2.0
Al(III)	10	38	-24
	10 <sup>*2</sup>	50	0
Pb(II)	100	50	0
Fe(III)	10	40	-20
	5 <sup>*2</sup>	48	-4.0
Se(IV)	100	49	-2.0
Cr(III)	10	51	2.0

(表1のつぎ)

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 定量値 <sup>*1</sup> (ng)	相対誤差 <sup>*1</sup> (%)
Ni(II)	100	50	0
V(V)	5	48	-4.0
W(VI)	50	50	0
F <sup>-</sup>	500	49	-2.0
Cl <sup>-</sup>	500	49	-2.0
Br <sup>-</sup>	500	58	16
	250	52	4.0
I <sup>-</sup>	5	86	7.2
	10 <sup>*3</sup>	51	2.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	500	50	0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	500	50	0
SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	500	51	2.0

\*1 Mn 添加量 50 ng

\*2 F<sup>-</sup>(500  $\mu\text{g}$ ) を添加

\*3 Hg<sup>2+</sup>(100  $\mu\text{g}$ ) を添加

### 3 高純度けり素分析への応用

半導体材料として利用されるけり素は極めて高純度のものが要求され、含まれる不純物の定量には高感度な分析法が必要である。高純度けり素中のマンガンの定量法として吸光光度法<sup>16)</sup>、放射化分析法<sup>17)</sup>、発光分析法<sup>18)</sup>などがある。吸光光度法は他の方法にくらべて操作が簡単で費用もかからないが定量下限が0.5 ppmと感度が十分でない。著者は簡便に ppbレベルのマンガンを定量するため、2節で得た方法を応用し、良好な結果を得た。

#### 3.1 試 薬

(塩酸 + 過酸化水素) 混合溶液：6 M 塩酸 20 ml と 30% 過酸化水素水 1 ml を混合したもの。

ふっ化水素酸：橋本化成，東芝，ダイキンの3種類の特級品あるいは半導体用を用いた。

その他については2.1と同じ。

#### 3.2 実験方法

試料 0.5 g 前後 (48メッシュ程度以下に粉砕したもの) を白金さら (50 ml) にはかりとり、これにふっ化水素酸 5 ml (1 ml 程度ずつ加える)

と8M硝酸3mlを反応が激しくならないように少量ずつ加えて分解する。分解後、1M硫酸2mlを加えて石けざら(海石けを用いた)で加熱して四つ化けり素を追い出し、さらに硫酸白煙が生ずるまで加熱する。硫酸白煙が出なくなったら(必要以上に過熱しないように注意する)石けざらからおろし放冷する。塩酸と過酸化水素の混合液2滴と少量の水で湿らせ、さらに1M硫酸1mlを加えて再び石けざら上で加熱する。硫酸白煙がほんのわずかに生じはじめたら石けざらからおろし、放冷後緩衝液2.6ml、ふつ化ナトリウム溶液1ml及び2Mアンモニア水(アンモニア水の量はあらかじめ1M硫酸1mlを中和するのに必要な量を求めておく)を加え、水を用いて試験管に移し、以下2.2の操作に従ってマンガン定量する。検量線は図5の(b)を用いた。

### 3.3 定量操作の検討

けり素とマンガンを分離するため、ふつ化水素酸と硝酸を用いて試料を分解した後、四つ化けり素としてけり素を揮散分離する方法を用いた。この場合、蒸発乾固という操作が入るため極微量のマンガンの揮散あるいは不溶解化合物の生成などにより定量値が低くなることも考えられるので、マンガン標準溶液を用いて回収率を検討した。乾固後の処理法として(A)緩衝液を加えてそのまま定量する、(B)(塩酸+過酸化水素)混合液2滴を加えて湿らせ、さらに1M硫酸1ml

を加えて加熱して塩酸及び過酸化水素を追い出したのち定量する、この方法について回収率の結果を表2に示す。A法では若干低値を与えるとともにばらつきが大きい、B法により回収率及び再現性とも良好な結果が得られた。

### 3.4 分析結果

半導体用高純度けい素の分析結果を表3に示す。マンガンの含有率が非常に小さかったので標準添加法を用いた。最小二乗法により求めた検量線と標準添加法の直線は良好な平行関係にあり、けい素にマンガン標準溶液を添加した場合の回収率もほぼ満足すべきものであった。

本法によれば1g前後の試料で分光光度計を用いて5 ppb程度までのマンガンを定量することができる。

なお、試料の分解に用いるふっ化水素酸と硝酸のブランク値が重要なので市販の高純度ふっ化水素酸3種類と硝酸(SSG)中のマンガンも定量した。試料の一定量を白金ざら(50 ml)にとり、これに1M硫酸1 mlを加えてろけざら上で加熱して蒸発させ、硫酸白煙が生じはじめたらたちにおろして放冷する。これに緩衝液2.6 ml、ふっ化ナトリウム溶液1 ml及び2Mアンモニア水を加え、以下2.2の操作に従って定量した。結果を表4及び5に示す。硝酸については用いた試薬(SSG)中のブランク値が小さく、また使用量がわずかなのでほとんど問題が

表2 マンガンの回収率の検討

処理法	Mn 添加量 (ng)	Mn 定量値 (ng)	回収率 (%)
A	30	24	80
	50	47	94
	50	45	90
	100	96	96
	100	83	83
B	30	29	97
	30	30	100
	50	49	98
	50	51	102
	100	96	96
	100	102	102

A : 蒸発乾固後, 酢酸塩緩衝液に溶解した。

B : 蒸発乾固後, (塩酸 + 過酸化水素) 混合液に溶解した。

表3 高純度けい素中のマンガンの定量結果

試料採取量 (g)	Mn 添加量 (ng)	Mn 定量値*1 (ng)	試料中のMn (ng)*2 (ppb)	
0.500		9	2	4
0.500	30	37	0	0
0.500	50	59	2	4
0.500	50	59	1	2

\*1 検量線は  $Y = \{0.19[Mn] + 1.3\} \times 10^{-3}$  であり、マンガンの添加量と  $Y$  の値をプロットして得られた直線の式は  $Y = \{0.19[Mn] + 2.8\} \times 10^{-3}$  で両者は平行関係にあった。この標準添加法による場合のマンガンの定量値は 9 ng に相当する。

\*2 試薬ブランク(マンガンとして 7 ng に相当)を差し引いた値。

(P. 85よりの続き)

なかった。しかし、ふっ化水素酸についてはブランク値のかなり大きいものがあり、できるだけ小さいものを選ぶか、あるいは精製して使用する必要がある。

表4 硝酸化水素酸中のマンガンの定量結果

試料	採取量 (ml)	Mn 添加量 (ng)	Mn 定量値 (ng)	試料中の Mn (ng/ml)
A	5.0	50	19	3.8
	5.0		18	3.6
	5.0		20	4.0
	5.0		68	3.6
				$\bar{x} = 3.8$ $\sigma = 0.2$
B	2		43	22
	2		41	21
				$\bar{x} = 22$
C	5.0	50	5	1
	5.0		4	0.8
	5.0		54	0.8
				$\bar{x} = 0.9$ $\sigma = 0.1$

表5 硝酸(SSG)中のマンガンの定量結果

採取量 (ml)	Mn 添加量 (ng)	Mn 定量値 (ng)	Mn 含有率 (ng/ml)
5.0		8	1.6
5.0		10	2.0
5.0		7	1.4
5.0	30	38	1.6
5.0	50	57	1.4

$\bar{x} = 1.6$   
 $\sigma = 0.2$

#### 4 高純度硫黄及びセレン分析への応用

高純度硫黄は硫化物半導体やけい光体の原料として、また高純度セレンも半導体材料として利用されることから、これらに含まれる極微量不純物の定量が重要となっている。これら試料中のマンガンの定量法として発光分析法<sup>19)~23)</sup>や放射化分析法<sup>24)</sup>が報告されている。定量下限は発光分析法で約0.1 ppm, 放射化分析法で0.1 ppbとされているが、これらの方法では大がかりな装置を必要とするほか、精度、簡便さ、分析コストな

どの点ではなお問題がある。そこでより簡便にこれら高純度物質中のマンガンを定量するために2節の反応速度法の応用を検討し、良好な結果を得た。

従来の分析法においては、硫黄の分解法として発煙硝酸酸や臭素などの酸化剤を用いる方法、あるいはホットプレート上で加熱しながらビーカー中で燃焼させる方法などがある<sup>25)</sup>。前者の場合、極微量成分分析では用いた試薬からの不純物が無視できなかつたり、扱いにくい強酸化剤を使用するのはあまり好ましくない。またマトリックスがなんらかのイオン(たとえば $\text{SO}_4^{2-}$ として)で残る。後者の方法では急激な燃焼による極微量の目的成分の揮散損失の恐れもあり、また不溶解化合物の生成によって定量値が影響される可能性もある。セレンの場合には酸分解が広く行われ、イオン交換<sup>26)</sup>、溶媒抽出<sup>23)</sup>、沈でん<sup>27)</sup>あるいはセレンの臭化物<sup>28)</sup>や二酸化物<sup>21)22)29)</sup>として揮散する方法によりマトリックスと目的成分との分離が行われている。

著者はこれら試料の分解及びマトリックスの分離を同時に行うため、燃焼法について検討し、燃焼状態を制御しやすいように乾燥空気流通下で電気炉を用いる方法を開発した。本法においては試料処理のための試薬が不要なためブランク値が低く、操作も簡単である。

#### 4.1 試薬

硫黄：燃焼実験用には関東化学・特級品を用いた。分析試料として和光純薬(99.9999%)，三津和化学(99.9999%)及び半井化学(99.999%)の3種類を用いた。

セレン：半導体用高純度セレン。

## 4.2 装 置

硫黄の燃焼装置の概要を図6に示す。電気炉は長さ38cmの横型カンタル線炉で、その中に内径2.3cmの石英管をとう入して用いた。スライダックにより温度を調節し、炉内温度は炉内の中央で、燃焼ポート真上よりやや前方に位置したアルミル-クロミル熱電対で測定した。空気はイワキ112型エアポンプを用いて送り、流量調節はスクリューコックで行った。流量測定はU字型オリフスメーターを用い、あらかじめ各実験条件で流量とメーターの読みとの検量線を作成しておいた。送入空気の脈流を緩和すると同時に圧力差による吸収液の逆流防止のため、緩衝容器を中間に入れた。石英ウールは蒸発した硫黄の大部分をここで捕集し、パイプの目づまりを防止するためのものである。

燃焼ポートは石英製で、試料ポート(内容量約2ml)を更にそれが入る大きさのポートに入れた二重構造とした。これは試料の出し入れ及び燃焼後の塩酸処理などの場合に不純物の混入を避けるためである。

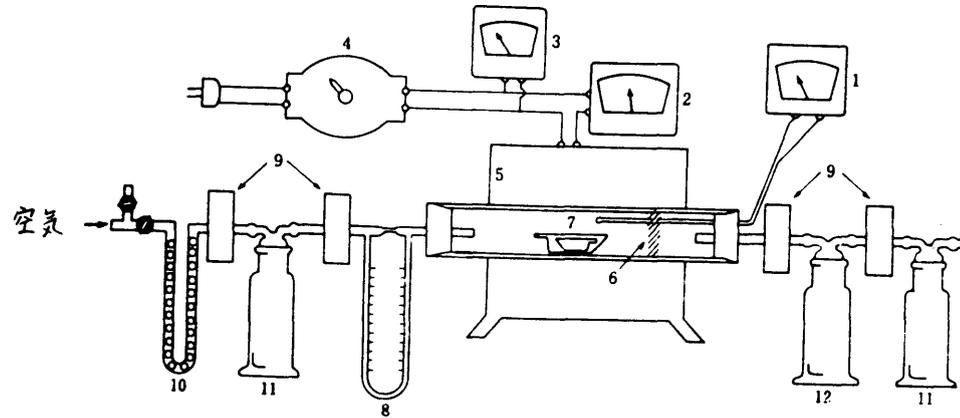


図6 硫黄の燃焼装置

- 1 熱電温度計 ; 2 電流計 ; 3 電圧計 ; 4 スライダック ; 5 電気炉  
 6 石英ウール ; 7 石英ボート ; 8 オリフス流量計 ; 9 緩衝容器  
 10 塩化カルシウム ; 11 硫酸 ; 12 6M水酸化ナトリウム溶液

セレンの場合も図6とほぼ同じであるが、反応生成物を捕集するトラップとして水酸化ナトリウム溶液の代わりに水を用い、電気炉—緩衝容器—オ1〜オ3トラップ—緩衝容器—オ4トラップ(硫酸)の順に接続した。

### 4.3 実験方法

試料の適当量を燃焼ボートにはかりとり、あらかじめ250℃(セレンの場合には600℃)に設定してある電気炉中にとう入し、空気流量250 ml/min(セレンの場合には150 ml/min)で燃焼する(1gの硫黄で燃焼時間約20~25分、セレンの場合30~35分)。炉内からボートを取り出して放冷後6M塩酸0.5 mlを加えてホットプレート上でゆり動かしながらおたやかに蒸発乾固する。このときホットプレートの温度が160℃以上に与らないう注意する。再び放冷後、酢酸塩緩衝液(pH3.8)2.6 mlと少量の水を用いて共栓付き試験管に洗い移し、以後は2.2の操作に従ってマンガンを定量する。

### 4.4 硫黄の分離

#### 4.4.1 燃焼温度

まず最初に図6の装置を用いた場合の硫黄の発火温度について調べた。試料を所定の温度に設定した電気炉中にとう入すると炉内の温度

は冷たい木-トのためにいったんは20℃ほど低下するが、すぐ上昇しはじめ、しばらくすると急激な温度上昇が認められ、硫黄が燃焼しはじめたことがわかる。硫黄の発火温度については空気中で360℃(硫黄蒸気は約290℃)と述べられているが<sup>30)</sup>、著者の実験条件ではそれより低い250℃付近でも十分に発火し、燃焼させられることがわかった。

図7は試料1.0gを空気流量250 ml/minで燃焼させたときの設定炉内温度と燃焼時間の関係を示したものであり、図中の破線は発火燃焼が可能な最低温度で約245℃付近である。空気流量が一定であれば炉内の温度が高いほど燃焼時間も短縮されるが、300℃以上にすれば後述するような白煙の生成が多くなることが観察された。炉内温度を必要以上に高くすることは4.4.2でもわかるように急激な燃焼による目的元素の損失とともに硫黄が一部蒸気となる際における損失という問題も考えられるので、できるだけ低い温度で処理することが望ましく、以後の実験では250℃とした。

#### 4.4.2 空気流量の影響

図8は空気流量による硫黄の燃焼時の温度変化を示したもので、縦軸には所定温度に設定した電気炉に試料を入れて燃焼させた場合の温度計の読みから、試料を入れず、からの木-トを入れた場合のその差をとったもので、この図から燃焼にともなう温度変化の様子を明らかに知ることができる。図8の矢印は燃焼の完了した時間を示す。

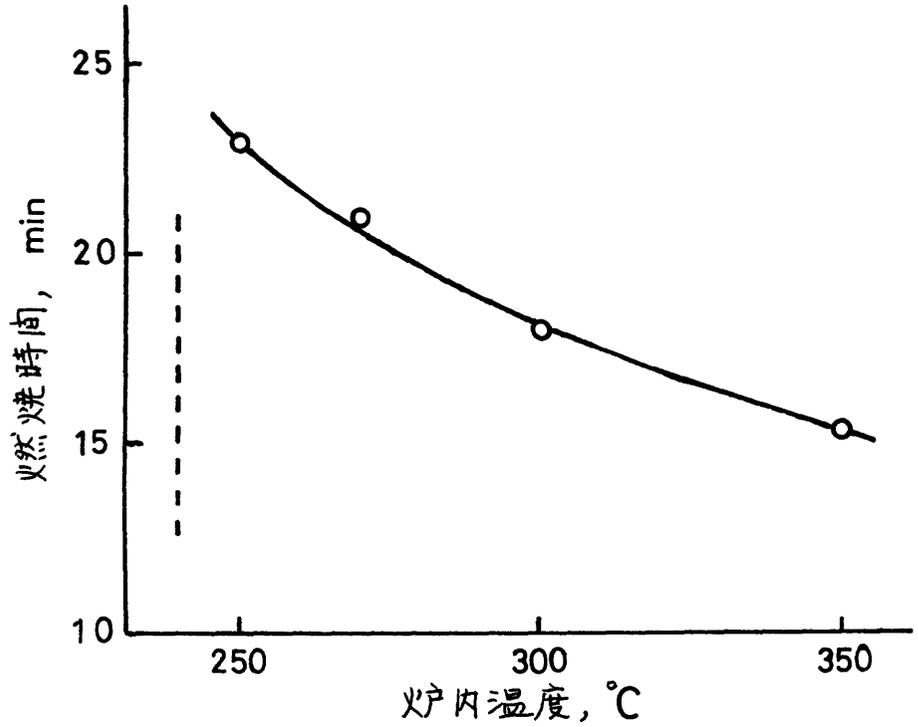


図7 燃焼時間と電気炉内温度の関係

空気流量 250 ml/min; 試料量 1.0 g

図の破線は硫黄の発火燃焼が可能な最低温度を示す。

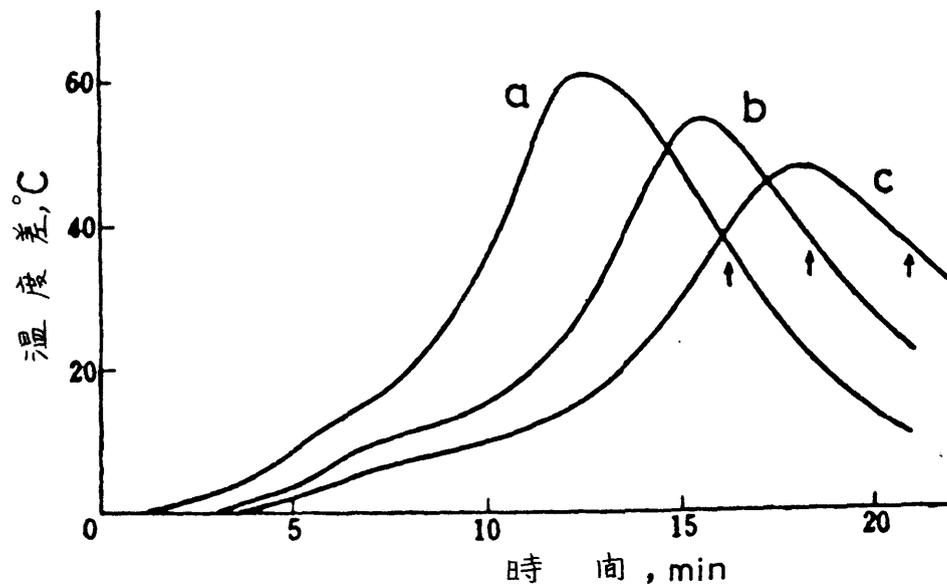


図8 硫黄の燃焼による温度上昇

空気流量: (a) 235 ml/min (b) 200 ml/min (c) 150 ml/min

電気炉内温度 250°C; 試料量 0.5g

燃焼の状態は外からは見る事ができないので、温度変化を測定しながらボートを引き出して実験的に完了時間を知ることができた。

電気炉の設定温度を250℃とし、0.5gの試料を燃焼させた場合の流量と燃焼時間及び燃焼による最高温度の関係を表6に示す。流量が大きくなるとともに燃焼に基づく温度上昇が大きくなり、また完全燃焼に要する時間は短くなる。

表6 燃焼時間及び最高温度と流量の関係

空気流量 (ml/min)	燃焼時間 (min)	最高温度 (°C)
100	>35	260 ± 3
130	>30	270
150	22~25	290
180	19~23	305
200	18~20	310
250	16~17	315
290	12~13	335
300	12~13	350

試料量: 0.5g, 炉内温度: 250℃

表7には実際に硫黄を分析し、空気流量とマンガン定量値との関係を示す。200~300 ml/minでは定量値に顕著な差は見られな気が、350 ml/minでは低い定量値を与えることが認められた。これは激しい燃焼に伴うマンガンの揮散損失を示唆するものであり、空気流量は250 ml/minが適当と考えられるので、実際の分析にはこの流量を用いた。

表7 空気流量とマンガン定量値の関係

試料	採取量 (g)	Mn含有率(ppb)			
		空気流量(ml/min)			
		200	250	300	350
A*	0.700	19	16	16	10

\* 99.9999% , 炉内温度250°C .

#### 4.4.3 試料量と燃焼時間の関係

炉内温度を250°Cとして空気流量を種々変えた場合の試料量による燃焼時間の変化を図9に示す。試料量が多くなるほど、又流量が小さいほど燃焼時間は大きくなる。試料量が少ないところでは流量によって燃焼時間にそれほど差はなりのに、試料量が増すと流量による差が燃焼時間に顕著に現われてくるのがわかった。

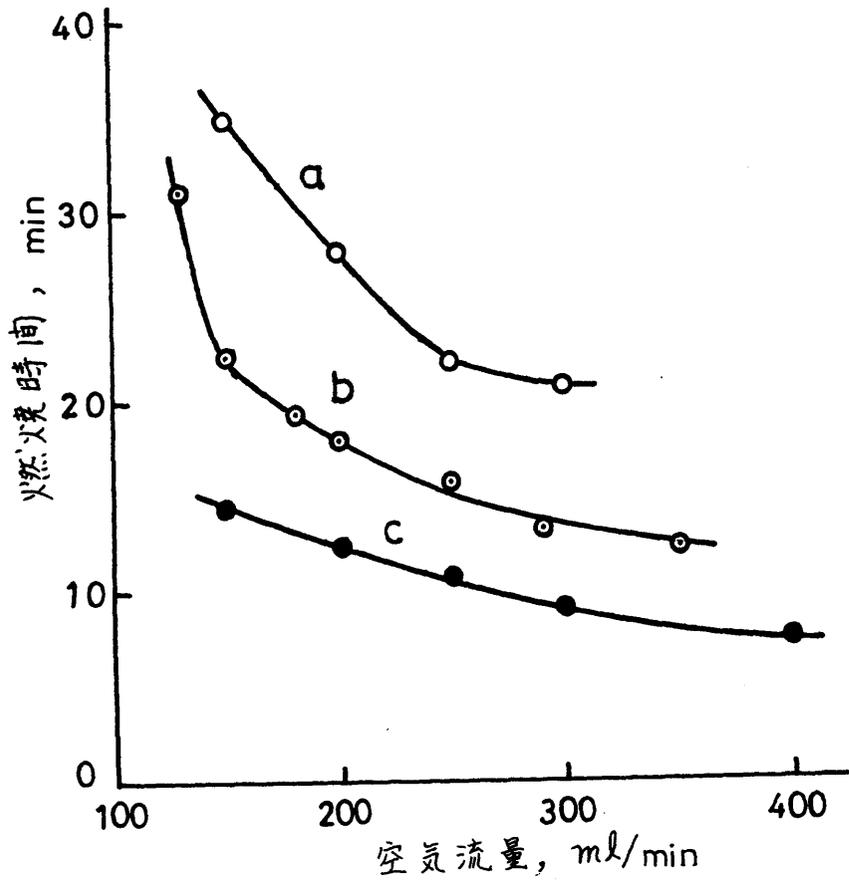


図9 空気流量と燃焼時間の関係

試料量 (a) 1.0g (b) 0.50g (c) 0.30g

電気炉内温度 250°C

#### 4.4.4 燃焼生成物

硫黄を空气中で燃焼させた場合の生成物は大部分が二酸化硫黄である。従って、6M水酸化ナトリウム溶液のトラップによく吸収された。そのほかに燃焼ガスの中に薄い白煙が認められた。この白煙の生成量は温度や空気流量によっても異なるが、ガスを冷却するとパイプに黄白色に沈着することから大部分は硫黄蒸気が粉末状に凝縮して生成した硫黄華と思われる。

また、一部三酸化硫黄の生成も考慮して硫酸のトラップも用意した。

#### 4.5 セレンの分離

セレンを電気炉内で加熱して燃焼分離する場合の諸条件について検討した結果を表8に示す。

セレンは空气中で加熱すれば青炎を出して二酸化物 ( $\text{SeO}_2$ ) を生ずるとされているが<sup>31)32)</sup>、著者の方法では400°C以下の実験では数時間経ても顕著な変化は見られなかった。炉内温度を450°C付近に上げるとようやく燃焼が認められるようになり、更に520°Cを越えると短時間(0.1gの試料で10分以内)に分離が完了した。炉内温度が低い場合、とくに500°C以下では赤色セレンがかなり生成し、緩衝容器やオトリップ中にこれが沈着するのが認められ、セレンの燃焼に加えて一部揮散も生じていることがわかった。硫黄の燃焼では反応により急激な炉内温度の上昇が

表8 セレンの燃焼時間と炉内温度、空気流量及び  
試料量との関係

炉内温度 (°C)	空気流量 (ml/min)	試料量 (g)	燃焼時間 (min)
350	150	0.10	—
400	"	"	—
450	"	"	40
520	"	"	9
570	"	"	5
600	"	"	4
520	200	"	9
"	250	"	9
"	350	"	9
600	150	0.30	11
"	"	0.50	18
"	"	1.00	30

認められたが、セレンの場合にははっきりとした温度変化は見られなかった。

つぎに空気流量の影響であるが、試料が0.1g程度では燃焼時間にほとんど影響しなかった。空気流量一定では硫黄の場合と同様に試料量の増加とともに燃焼時間も長くなるので、処理時間は試料量に応じて決める必要がある。ここでは1g以下の試料を処理することとして35分間で実験した。また前述のことから炉内温度は600°C付近、空気流量は150 ml/minとした。

セレンの燃焼により生成するガスは大部分が二酸化セレンと考えられたので、これを比較的良く溶解する水で捕集することとした。

## 4.6 定量操作の検討

### 4.6.1 燃焼残留物の処理

試料を燃焼処理することによりマンガンはどのような化合物を生成するのかということが残留物の溶解法を選ぶ際に重要な問題となる。マンガン標準溶液のみについて試料と同様に250°Cで処理したのち、そのまま酢酸塩緩衝液に溶解して定量した場合の回収率は90%以下の低値であったので、なんらかの処理操作が必要である。

マンガンの酸化物としては四三酸化マンガン、二酸化マンガン及び三三酸化マンガンなどが天然において見られ、二酸化マンガンや三三酸化マンガンも空气中で強熱すると四三酸化マンガンに変わり、これは塩酸に熱

時溶解してマンガン(II)塩を生ずるといわれる<sup>33)34)</sup>。また硫化物としての硫化マンガンは空気酸化を受けやすく、著者の実験でも硫化マンガンを250°Cで焼成すると黒色のマンガン酸化物が得られ、これは熱塩酸によく溶解した。これらのことを考えて残留物の溶解には塩酸を用いることにした。マンガン標準溶液のみを熱処理した場合、及び試料にマンガン標準溶液を添加して燃焼分離し、6M塩酸に溶解後定量した結果は後述のようにほぼ満足すべきものであった。

#### 4.6.2 検量線

燃焼ボートにマンガン標準溶液をとり、ホットプレート上でおたやかに蒸発乾固したのち、電気炉中で所定の燃焼条件のもとで加熱処理する。以下4.3に従ってマンガン量と長の関係を求めて検量線とする。250°Cで処理した場合の例を図10に示す。0~100 ngマンガンの範囲で直線関係が得られた。電気炉で加熱処理したものとマンガン標準溶液について直接操作して得られたものの両者は良好な平行関係にあり、図10の(b)の縦軸を切る点は塩酸処理によるブランク値と考えられ、約4 ngマンガンの相当する。セレンの場合を考慮して600°Cで加熱処理して得られた検量線も同様な結果が得られた。

#### 4.7 分析結果

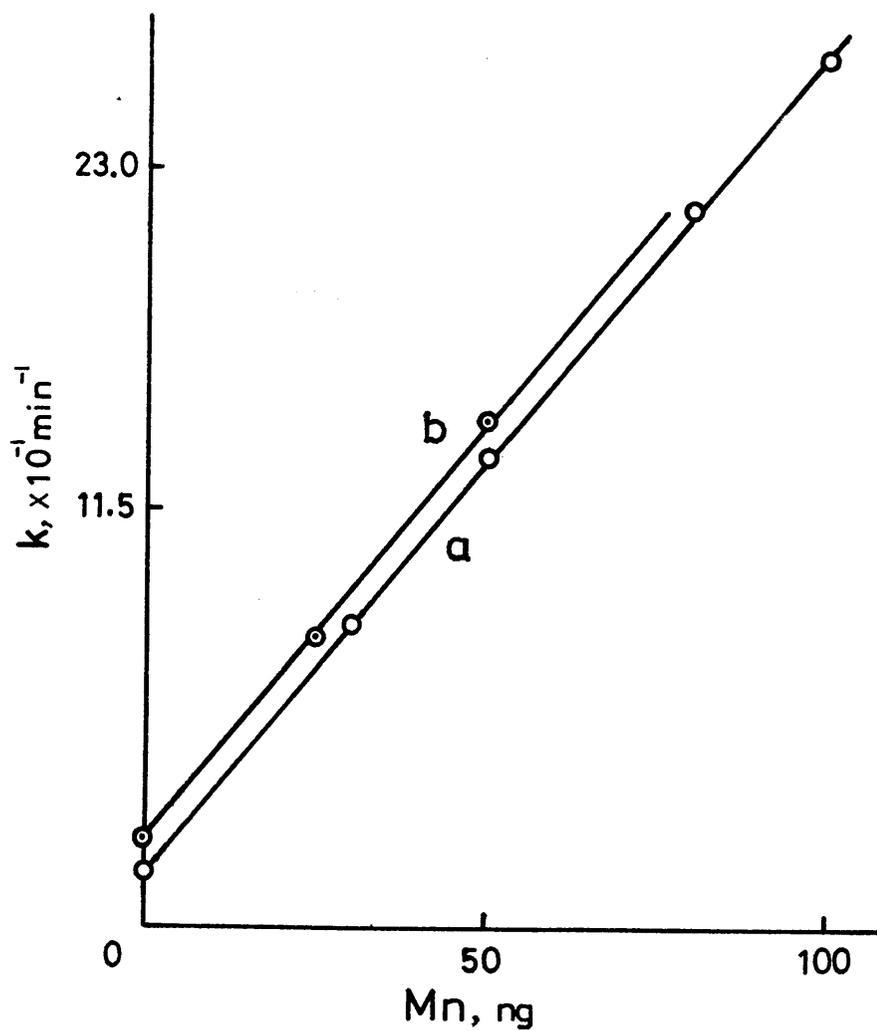


図10 マンガンの検量線

(a) 標準溶液について直接操作したもの

(b) 標準溶液を加えたのち、250°C、250 ml/minの

燃焼条件で30分加熱処理したもの

市販の高純度硫酸3種類及び半導体用高純度セレン3種類の  
分析結果を表9及び表10に示す。

表9 高純度硫酸の分析結果

試料	採取量 (g)	Mn添加量 (mg)	Mn定量値 (mg)	Mn含有率 (ppb)
A* <sup>1</sup>	0.700		12	17
	0.700		13	18
	0.700		9	13
	1.500		23	16
				$\bar{x} = 16$ $\sigma = 2$
B* <sup>2</sup>	0.300		16	53
	0.300	10	25	50
	0.300	30	47	57
	0.600		35	58
				$\bar{x} = 55$ $\sigma = 3$
C* <sup>3</sup>	1.000		10	10
	1.000	50	63	13
				$\bar{x} = 12$

\*1 99.9999%, \*2 99.9999%, \*3 99.999%

表10 高純度セレンの分析結果

試料	採取量 (g)	Mn 添加量 (ng)	Mn 定量値 (ng)	Mn 含率 (ppb)	
A	0.300		2	7	} $\bar{x}=4$
	0.300	25	26	3	
	0.300	25	26	3	
B	1.000		25	25	} $\bar{x}=20$ $\sigma=4$
	1.000		16	16	
	0.200		4	20	
C	0.700	25	37	17	} $\bar{x}=17$ $\sigma=5$
	1.000		12	12	
	1.000		23	23	
	1.000		10	10	
	1.000		21	21	

試料にマンガン標準溶液を添加する場合はボートに粉末試料をとり、

これにエチルアルコール数滴を加え、つぎに標準溶液を加えた。こうすることにより標準溶液と試料がよく接触し、これをホットプレート上であたやかに蒸発乾固したのち、電気炉で火然焼した。

試料量を変え、また、マンガン標準溶液を添加した場合も定量値、回収率とも良好な結果が得られた。ただし、セレンの場合には全般的にはばらつきが大きい傾向が見られた。はつきりとした原因は不明であるが、粒状の試料を粉砕する場合に均一化が十分でなかったことも考えられる。

本法によれば試料を1gとった場合、5 ppb程度までの定量が可能で、1回の分析所要時間は約90分であった。

## 5 高純度タンタル及びニオブ分析への応用

タンタル中のマンガンの定量法としては過よう素酸塩酸化吸光光度法と原子吸光法によるものがJIS規格となっているが<sup>35)</sup>、定量下限はそれぞれ10及び5 ppmである。発光分析法によるものも報告されているが、定量下限は10 ppm程度である<sup>36)</sup>。また、酸化ニオブ中のマンガンの定量に発光分析法を用いて1 ppm程度まで定量した例がある<sup>37)</sup>。

最近ではこれら金属中の不純物レベルが極めて低くなり、より高感度な分析法が必要とされ、とくにタンタルについてはコンデンサー材料として利用される場合、厳しく不純物をチェックする必要があり、マンガンの定量法に

ついても種々の方法が検討されているが<sup>38)</sup>、ppm 以下のレベルになるとまた十分な方法が得られていない。

著者は2節で得られた結果をもとに、これら試料の分析に反応速度法を応用し、高感度でしかも簡便な定量法を開発した。

### 5.1 イオン交換カラム

一端を細くしたポリエチレン管(長さ15cm, 内径1cm)に水でほぐした脱脂綿を詰め、常法に従って良くコンディショニングした強酸性陽イオン交換樹脂(アンバーライトCG-120, 100~200メッシュ, H形)を水とともにスラリー状にして流し入れ、樹脂柱の高さを5cmとし、その上に水でほぐした脱脂綿をうすく詰めた。プラスチック製のチューブストッパーにより流速を1~2 ml/minとして実験した。使用の直前に6M塩酸20mlを流し、更に水でよく洗った。

### 5.2 実験方法

試料約1gをポリエチレンビーカー(100ml)にはかりとり、13Mふっ化水素酸5mlを加え、更に7M硝酸2mlを少量ずつ加えておだやかに加温しながら分解する。水で約50mlにうすめ、イオン交換カラムに流し入れる。試料溶液と同じ液性の洗液(13Mふっ化水素酸5

mlと7M硝酸2mlを水で約50mlにうすめたもの) 10mlでビーカーを洗い、カラムに流し入れる。更にこの操作を2回行った後、水10mlを流してカラムを洗う。ここまでの流出液は捨てる。次に6M塩酸15mlを流し入れ、流出液をガラスビーカー(50ml)に受ける。これをホットプレート上であたやかに蒸発乾固する(わずかに湿った状態で止め、乾固し過ぎないように注意する)。少量の水を加えて溶解し、50mlのメスフラスコに移し標線まで水を加える。これから10mlを共栓付き試験管(25ml, 目盛付き)に分取し、ふっ化トリウム溶液1mlを加えたのち、2.2の操作によりマンガンを定量する。なお、検量線はマンガン標準溶液を用いて試料と同様の処理操作を行って求めた。

### 5.3 陽イオン交換法によるタンタル及びニオブ中のマンガンの分離濃縮

2節で述べた反応速度法でマンガンを定量する場合、試料はほぼ中性に近い水溶液にする必要があり、タンタルやニオブが多量に共存すると加水分解による沈殿を生成して妨害する。また、鉄やアルミニウムの共存も好ましくない。そのためマンガンをこれらと分離する必要がある。タンタル及びニオブは硝酸とふっ化水素酸の混合物に容易に溶解し、フルオロ錯体を生成する<sup>39)</sup>。この性質を利用して、硝酸+ふっ化水素酸溶液中で他種元素とのイオン交換分離が行われている<sup>40)~43)</sup>。

本研究では試料を硝酸とふっ化水素酸で分解することにし、小容量の樹脂柱で分離が可能で、再生使用が簡単であることなどを期待して強酸性陽イオン交換樹脂を用いた前記の各種妨害イオンからのマンガンの分離濃縮法について検討した。

分離法を検討する際、各元素の定量法として下記の方法を用いた。

マンガン：過ヨウ素酸塩酸化吸光光度法

タンタル：マラカイトグリーン抽出吸光光度法<sup>44)</sup>

ニオブ：チオシアン酸アンモニウム抽出吸光光度法<sup>45)</sup>

金：0-フェナントロリン吸光光度法

アルミニウム：オキシシン抽出吸光光度法

本実験では被験液中のふっ化水素酸が定量の妨げとなるのでそれを除去するため、硫酸を加えて加熱白煙処理を行った。

### 5.3.1 マンガンの分離濃縮

試料溶液としてマンガン標準溶液の適当量(300~400 $\mu$ g)をとり、試料の分解に用いる7M硝酸2mlと13Mふっ化水素酸5mlを加えて水で約50mlにうすめたものを5.2の操作に従いイオン交換カラムに流し入れ、流出液中のマンガンを定量した。その結果、マンガンは検出されず、また後述するように6M塩酸で溶離した場合にはほぼ100%の回収率が得られたことから、この試料溶液の液性(約0.3M硝酸、約1.3Mふっ化水素酸)ではマンガンは樹脂にはほぼ完全に吸着されるこ

とがわかった。次にマンガンの溶離について溶離液として硝酸及び塩酸溶液について検討した結果をそれぞれ図11及び図12に示す。6M塩酸の場合15mlを用いることによりほぼ完全にマンガン溶離することができた。2M塩酸、4.5M硝酸あるいは2.5M硝酸を用いても溶離は可能であったが、いずれの場合も25~30ml以上の液量を必要とした。酸濃度の低下とともに多量の溶離液が必要となるほか、しだりにテーリングが生ずるようであった。

このように6M塩酸を溶離液として用いることにより、溶離液が少量ですむので実験時間の短縮もできる。また6M塩酸は不純物の少ない定沸点組成の市販品が容易に入手できるので都合が良い。反応速度法でマンガン定量する場合、溶離液を一度蒸発乾固し、水に溶解する操作が必要となるが、硝酸酸性では操作に慣れないと不溶性の二酸化マンガンが生成する可能性もあるが、塩酸性ではこの可能性は少ない。

### 5.3.2 タンタル及びニオブの分離

タンタル又はニオブ1.0gを7M硝酸2mlと13M過酸化水素酸5mlで分解した後、水を加えて約50mlとし、イオン交換カラムに流し入れる。更に5.2の操作に従い、洗液、水の順で流し入れたのち、それぞれの流出液中のタンタル又はニオブを定量した。また水で洗った後にマンガンの溶離に用いる6M塩酸15mlを流した時の流出液中のタンタル

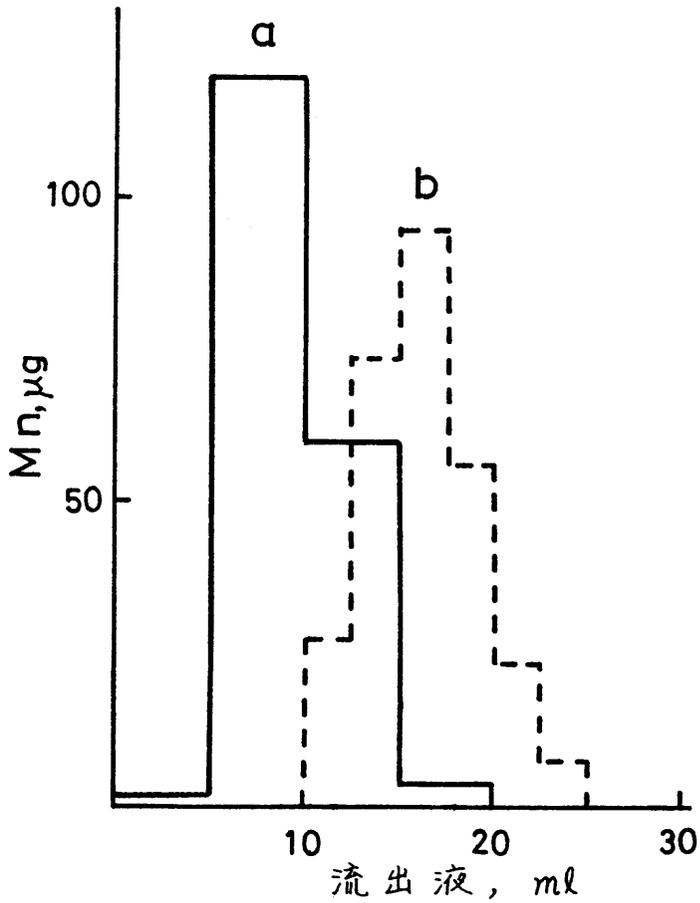


図11 硝酸溶液によるマンガンの溶離

(a) 4.5 M 硝酸 , 200  $\mu\text{g}$  Mn

(b) 2.5 M 硝酸 , 300  $\mu\text{g}$  Mn

イオン交換カラム: アンバーライト CG-120 (H形,

100~200 X ッシュ), 1 cm  $\phi$  X 5 cm

流速: 1~2 ml/min

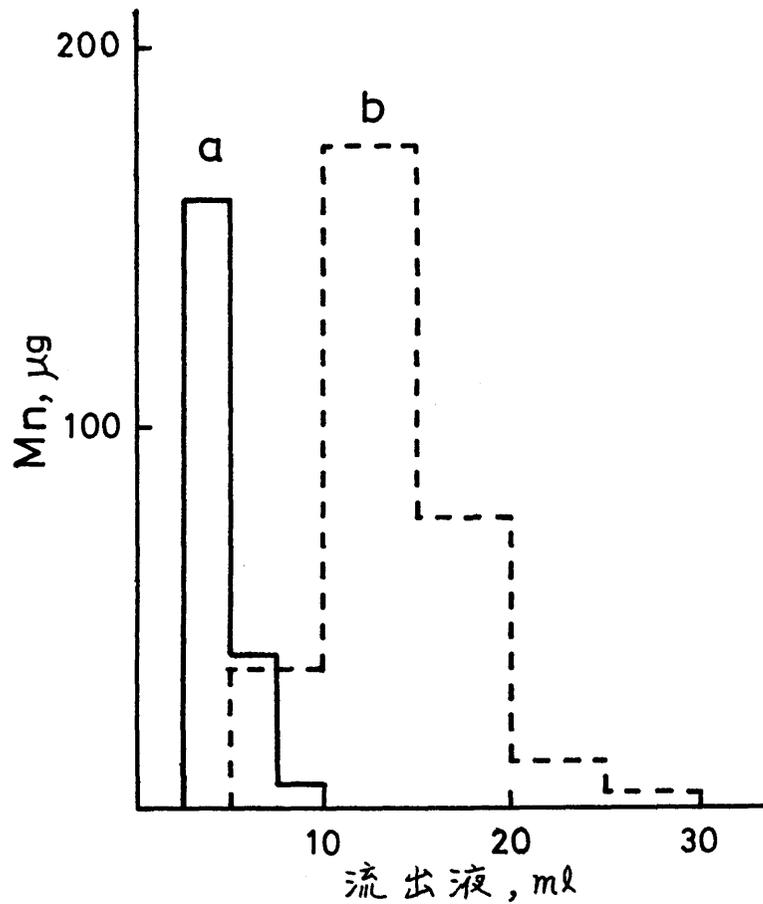


図12 塩酸溶液によるマンガンの溶離

(a) 6M 塩酸 , 200  $\mu\text{g Mn}$

(b) 2M 塩酸 , 300  $\mu\text{g Mn}$

イオン交換カラム: アンバーライト CG-120 (H形,

100~200メッシュ), 1cm  $\phi$   $\times$  5 cm

流速: 1~2 ml/min

又はニオブも定量した。表IIからわかるようにタンタルやニオブは洗液10mlで3回洗浄することによりほぼ完全にカラムから除去することができ、また6M塩酸の流出液中にこれらが認められないことから、タンタルやニオブからマンガンを分離できることが明らかになった。

表II タンタル及びニオブの分離

洗液 <sup>*1</sup>	流出液 (ml)	Ta 定量値 ( $\mu\text{g}$ )	Nb 定量値 ( $\mu\text{g}$ )
$\text{HNO}_3 + \text{HF}^{*2}$	0 ~ 10	多量	多量
"	10 ~ 20	> 100	> 150
"	20 ~ 30	4	2
水	30 ~ 40	< 2	< 2
"	40 ~ 50	検出せず	検出せず
6M HCl	50 ~ 65	"	"

\*1 タンタル又はニオブの1.0gを7M硝酸2mlと13Mふっ化水素酸5mlで分解し、水で約50mlにうすめたものを試料溶液として流した後、各洗液及び溶離液を流した。

\*2 7M硝酸2mlと13Mふっ化水素酸5mlを混合し、水で約50mlにうすめた。

#### 5.4 鉄及びアルミニウムの分離

マンガンを硝酸-ふっ化水素酸溶液から陽イオン交換樹脂を用いて分離する際の鉄及びアルミニウムの挙動について調べた。

鉄(III)標準溶液(300 $\mu$ g Fe)又はアルミニウム(III)標準溶液(100 $\mu$ g Al)をとり、これに7M硝酸2mlと13Mふっ化水素酸5mlを加え、水で約50mlとした後、イオン交換カラムに流し入れた。次に洗液30ml、水20mlの順で流し入れ、これまでの流出液全部を白金ざらにとり、9M硫酸6mlと過塩素酸0.5mlを加え、加熱白煙処理した後、鉄あるいはアルミニウムを定量した。結果を表12に示す。

表12 鉄及びアルミニウムの分離

元素	添加量 ( $\mu$ g)	流出液中の*1 定量値( $\mu$ g)	流出液中の*2 定量値( $\mu$ g)
鉄	300	293	< 2
アルミニウム	100	90	12

\*1 試料溶液及び洗液の流出液を全部集めたもの。

\*2 6M塩酸15mlを最後に流した時の流出液。

これによれば鉄は樹脂に吸着されずに流出し、マンガンの溶離液中にはほとんど混入してこない。また、大部分のアルミニウムも流出するが、一部は樹脂に吸着され、マンガンの溶離液中に約10%程度混入してくることが判明した。従って、これらの条件では試料中のアルミニウムや鉄は100 $\mu$ g程度では特別な分離操作を加えなくても、マトリックスからのマンガンの分離過程で大部分を除去できることがわかった。

### 5.5 分析結果

タンタル試料3種類、ニオブ試料2種類について本法によりマンガンを定量した結果を表13~15に示す。

タンタル試料のうち、No.1については別な方法によって分析されているが、多くの方法は感度不足ではまりとした値が出せず、フレイムレス原子吸光法による定量値があるが<sup>46)</sup>、本法の結果とほぼ一致している。参考のためにNo.1試料中の主な他元素の含有率についても表13の欄外に記した。

本法によれば簡単な装置や操作で高感度な分析が可能で、1回の分析所要時間は約2時間半であった。

表13~15の場合のブランク値は50 ngマンガン相当(1/5分取している)ので実際は10 ng)であり、安定しているのによりブランク値の低い試薬を用いることにより分取操作なしで5 ppb程度までの定量が可能と考えられる。

用いた塩酸、硝酸及びふっ化水素酸中のマンガンを反応速度法で

3.4の操作により定量した結果、塩酸及び硝酸中には5ng以下はほとんど尙見なく、ブランク値の大部分はふっ化水素酸に由来するものであることが判明した。今回の分析試料ではこの程度のブランク値でもそれほど支障はなかったが、より微量のマンガンの場合には等温蒸留法などによるふっ化水素酸の精製<sup>47)</sup>も必要と考えられる。

なお、イオン交換カラムを通すことにより、樹脂脂の分解生成物などが試料溶液に混入し、定量値に影響を与える可能性も考えられるので、マンガン標準溶液を用いて5.2の操作に従って定量した結果、とくに影響は認められなかった。イオン交換樹脂のコンディショニングが不十分であるとブランク値が大きくなる傾向が見られ、また変動も大きくなりがちなので十分なコンディショニングを行うとともに、使用直前に6M塩酸と水でよく洗浄することが大切である。

表13 タンタル中のマンガンの定量結果

試料	採取量 (g)	Mn 添加量 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 定量値 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 含有率 (ppm)
タンタル* (No.1)	0.700		0.060	0.085
	0.700		0.065	0.092
	0.700	0.250	0.040	0.057
	0.700	0.100	0.060	0.085
	0.700	0.350	0.555	0.078
	1.000		0.085	0.085

$\bar{x} = 0.08$   
 $\sigma = 0.01$

\* 他法による分析結果 (ppm)<sup>38)46)</sup> :

陰イオン交換分離-吸光光度法 ---- 検出できず ; 陽イオン交換分離  
 -吸光光度法 ---- < 1 ; 陰イオン交換分離-原子吸光法 ---- < 0.1 ;  
 フレムル原子吸光法 ---- 0.05

No.1 試料中に含まれる主な他種元素 (ppm)

Mo (< 1) ; W (< 10) ; Cu (< 1) ; Ni (15) ;  
 Fe (20) ; Ti (1) ; Si (23) ; Cr (4) ;  
 F (5) ; Al (10) ; Nb (22)

表14 タンタル中のマンガンの定量結果

試料	採取量 (g)	Mn 添加量 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 定量値 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 含有率 (PPM)	
タンタル (No.2)	0.200		0.295	1.47	} $\bar{x} = 1.3$ $\sigma = 0.07$
	0.200	0.100	0.385	1.42	
	0.100		0.130	1.30	
	0.100	0.100	0.225	1.25	
	0.200		0.270	1.35	
	0.200		0.275	1.37	
タンタル (No.3)	0.700	0.250	0.300	0.071	} $\bar{x} = 0.05$ $\sigma = 0.01$
	0.700		0.060	0.085	
	0.700	0.350	0.405	0.075	
	0.700	0.100	0.160	0.085	
	1.000		0.095	0.095	
	1.000		0.085	0.085	

表15 ニオブ中のマンガンの定量結果

試料	採取量 (g)	Mn 添加量 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 定量値 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 含有率 (ppm)	
ニオブ (No.10)	0.300	0.250	0.500	0.83	} $\bar{x}=0.87$ $\sigma=0.12$
	0.300		0.275	0.91	
	0.300	0.100	0.405	1.0	
	0.300	0.350	0.530	0.88	
	0.500		0.460	0.92	
	0.600		0.545	0.91	
ニオブ (No.11)	0.500		0.025	0.05	} $\bar{x}=0.05$ $\sigma=0.01$
	0.500	0.250	0.280	0.03	
	0.500	0.100	0.120	0.04	
	0.500	0.350	0.380	0.06	
	1.000		0.040	0.04	

## 6 要 約

マラカイトグリーン・過よウ素酸カリウム系反応を利用する極微量マンガンの定量法について基礎的研究を行い、得られた知見をもとに高純度のけい素、硫黄、セレン、タンタル及びニオブ中のマンガンの定量法を開発した。実試料に応用するにあたっては、イオン強度や共存イオンの影響が重要な課題であるが、反応速度法に適したマトリックスや共存イオンの分離法を種々工夫し、ppbレベルのマンガンを簡便に定量することができた。

## 文 献

- 1) S.G. Oradovskii, J. Anal. Chem., 19, 800 (1964);  
Translated from Zh. Anal. Khim., 19, 864 (1964).
- 2) S.P. Srivastava, K.P. Pandya, S.H. Zaidi,  
Analyst, 94, 823 (1969).
- 3) T.P. Hadjiioannou, T.A. Kephelas, Mikrochim. Acta,  
1969, 1215.
- 4) I.F. Dolmanova, V.P. Poddubienko, V.M. Peshkova,  
J. Anal. Chem., 25, 1845 (1970); Translated from

- Zh. Anal. Khim., 25, 2146 (1970).
- 5) I. F. Dolmanova, N. T. Yatsimirskaia, V. P. Poddubienko, V. M. Peshkova, J. Anal. Chem., 26, 1376 (1971);  
Translated from Zh. Anal. Khim., 26, 1540 (1971).
- 6) F. Kiermeier, H. Johannsman, Z. Lebensmitt  
Untersuch., 119, 497 (1963); Anal. Abstr., 11,  
1915 (1964).
- 7) W. V. Single, Nature, 180, 250 (1957).
- 8) A. B. Blank, A. Ya. Voronkova, Industrial Labora-  
tory, 31, 1623 (1965); Translated from Zav. Lab.,  
31, 1299 (1965).
- 9) T. J. Janjic, G. A. Milovanovic, M. B. Celap, Anal. Chem.,  
42, 27 (1970).
- 10) S. H. Yuen, Analyst, 83, 350 (1958).
- 11) A. A. Fernandez, C. Sobel, S. L. Jacobs, Anal. Chem.,  
35, 1721 (1963).
- 12) 塩川孝信, 鈴木進, 日化, 72, 12 (1951).
- 13) I. M. Korenman, A. N. Lebedeva, Trudy Khim. i  
Khim. Tekhnol. (Gorkii), 1962, 357; Anal. Abstr.,  
11, 2146 (1964).
- 14) L. Szebelledy, M. Bartfay, Z. Anal. Chem., 106, 408 (1936).

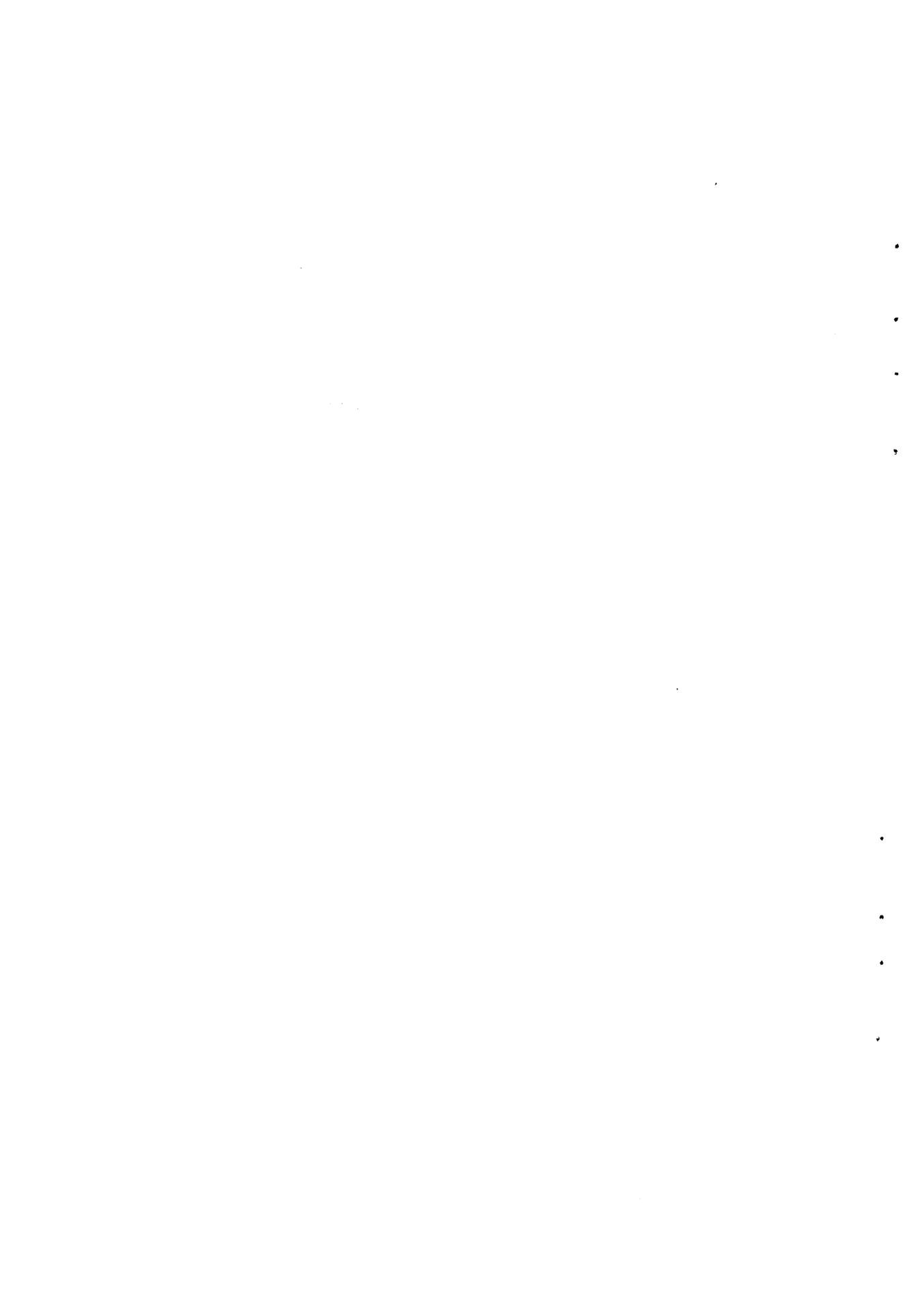
- 15) J.J. Delfino, G.F. Lee, *Envir. Sci. Technol.*, 3, 761 (1969).
- 16) I.P. Alimarin, ed., translated by J. Schmorak, "Analysis of High-Purity Materials", Israel Program for Scientific Translations, P. 45, Jerusalem (1968).
- 17) 同上, p. 107.
- 18) 同上, p. 78.
- 19) N.K. Rudnevskii, O.P. Malkova, *Trudy Khim. i Khim. Tekhnol.*, 336 (1962); *Anal. Abstr.*, 11, 1701 (1964).
- 20) F. Feher, S. Eckhard, K.H. Saver, *Z. Anal. Chem.*, 168, 88 (1959); *Anal. Abstr.*, 7, 466 (1960).
- 21) B.D. Joshi, T.R. Bangia, A.G.I. Dalvi, *Z. Anal. Chem.*, 260, 107 (1972).
- 22) M. Myunko, *Zav. Lab.*, 34, 165 (1968); *Anal. Abstr.*, 16, 2444 (1969).
- 23) O.G. Koch, *Mikrochim. Acta*, 1958, 402.
- 24) 文献 16) p. 487.
- 25) 同上, p. 472.
- 26) 宮本益夫, *分析化学*, 10, 211 (1961).
- 27) 矢島聖使, 龜本雄一郎, 柴是行, 小野田儀弘, *日化*, 82, 343 (1961).

- 28) C. Ballaux, R. Dams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 43,  
1 (1968), 47, 397 (1969).
- 29) 宮本益夫, *分析化学*, 10, 98 (1961).
- 30) 千谷利三, "新版無機化学", 中卷, p. 930, 産業図書 (1967).
- 31) 高木誠司, "新訂定性分析化学", 中卷, p. 420, 南江堂  
(1964).
- 32) F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry,  
A Comprehensive Text", 2nd Ed., p. 526, John Wiley,  
New York (1966).
- 33) 文献 31) p. 147.
- 34) F. P. Treadwell, W. T. Hall, "Analytical Chemistry",  
Vol. 1 (Qualitative), 9th English Ed., p. 218, John Wiley,  
New York (1955).
- 35) JIS H 1688 (1976).
- 36) 小田仲彬, 井戸東満, *金属誌*, 25, 52 (1961).
- 37) R. D. Laib, J. D. Lykins, *Appl. Spectrosc.*, 22, 539 (1968).
- 38) 新金属協会タングステン分析委員会資料, No. 60 (1971), No. 86  
(1972), No. 103 (1972), No. 145 (1973), No. 173 (1973).
- 39) 文献 32) p. 919.
- 40) E. A. Huff, *Anal. Chem.*, 36, 1921 (1964).
- 41) JIS H 1692 (1969), JIS H 1693 (1976).

- 42) D.H. Wilkins, *Talanta*, 2, 355 (1959).
- 43) 多田格三, 奈良英幸, 日本分析化学会第21年会講演要旨集,  
B50 (1972).
- 44) Y. Kakita, H. Goto, *Anal. Chem.*, 34, 618 (1962).
- 45) JIS H 1689 (1968).
- 46) 石橋 清, 佐藤正文, 橋本政晴, *分析化学*, 23, 597 (1974).
- 47) 水池 敦, "トレスアナリシス - 微量成分元素の分離と定量",  
p. 38, 東京化学同人 (1968).



第5章 ヒドロキシナフトールブルー・過酸化水  
素系反応によるマンガンの定量



## 1 緒 言

第4章においてマラカイトグリーン・過酸化水素系反応を利用するマンガンの定量法について述べたが、更に感度の向上と分析時間の短縮を目指して新たにヒドロキシナフトール系の酸化反応を用いる方法を開発した。

金属指示薬として用いられている0,0'-ジヒドロキシアゾ化合物のなかにはエリオクロムブラックT (EBT)のようにアルカリ性溶液で容易に酸化され、マンガンや鉄などの共存により反応が促進されるようなものが知られている<sup>1)</sup>。EBTの過酸化水素による酸化反応を利用するマンガンの定量法がすでに報告されているが<sup>2)</sup>、EBT溶液は極めて不安定であり、しかも未反応EBTを有機溶媒に抽出したのち測定する必要があるなど簡便性に問題があり、定量下限も1 ng程度である。著者は0,0'-ジヒドロキシアゾ化合物のうち、ヒドロキシナフトール系 {1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonic acid, HNB と略} とカルマカイト {1-(1-hydroxy-4-methyl-2-phenylazo)-2-naphthol-4-sulfonic acid} の酸化反応について検討したところ、HNB-過酸化水素系の反応が良いことがわかったので、この反応系を利用するマンガンの定量法を研究した。

## 2 試 薬

HNB 溶液 (0.03%) : D-タイプ HNB 0.030g を水に溶解し, 更に 1M 塩酸 1ml と水で 100ml とした。

過酸化水素溶液 (0.5%) : 特級品 (30%) を水で希釈した。

緩衝液 : 1M 塩酸と 4M アンモニア水を混合して pH 8.0~10.7 のものを調製した。

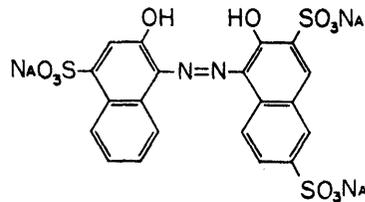
### 3 実験方法

栓付き試験管 (20 ml, 目盛付き) に試験溶液の一定量をとり, 緩衝液 (1M 塩酸と 4M アンモニア水を 1:4.25 の比で混合したもの) 1.3 ml を加えて pH を 10.4 に調節する。更に HNB 溶液 0.5 ml と水を加えて全液量を 10 ml とし, 恒温浴 ( $26 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) 中に 10 分間置く。これから 4 ml を分光光度計のセル室中のセル (光路長 2cm) に移し, 更に 5 分間置く (ピペットやセルはあらかじめ所定温度にしておく)。次に恒温浴中で所定温度にしてある過酸化水素溶液 1 ml をピペットにとり, すばやく前述のセルに入れ, ピペットに付属したシリンジを用いて押し出しと吸引を繰り返して溶液を混合する (約 30 秒間で完全に混合できる)。過酸化水素を加えた時点を反応の開始として 645 nm における吸光度変化をレコーダーで記録する。測定時間は 3~5 分で十分である。反応時間  $t$  に対して  $-\log A_t$  ( $A_t$  は  $t$  時間後における吸光度) をプロットして得られる直線の傾きから速度定数  $k$  を求め, あらかじめマンガン標準溶液を用いて

作成してある検量線からマンガン量を算出する。

#### 4 HNBの酸化反応速度の測定

HNB(ナトリウム塩として市販されている)は下記の構造式で示されるように解離可能な $-SO_3Na$ 、 $-OH$ を有し、その水溶液は弱酸性から中性において赤紫色を、 $pH7\sim13$ では青色を呈する。



それぞれの吸収スペクトルを測定すると図1に示すように極大吸収波長は前者では $530\text{nm}$ 、後者では $645\text{nm}$ 付近であった。5で述べのようにマンガンが触媒として作用する酸化反応はアルカリ側において進行するので、酸化反応に伴うHNBの吸光度変化(退色)を $645\text{nm}$ で測定した。この波長におけるHNBの酸化生成物による吸収は極めて小さく無視できた。また反応初期の濃度変化を精度良く測定するため、HNBの濃度はそのモル吸光係数( $645\text{nm}$ にて約 $15,000$ )の大きさを考慮してすべて $10^{-5}\text{M}$ 前後で実験した。酸化反応の測定例を図2に示す。これにより極微量のマンガンの共存により反応が著しく促進されることがわかる。

この吸光度( $A_t$ )-時間( $t$ )曲線からマンガン濃度を決めるパラメーターとして

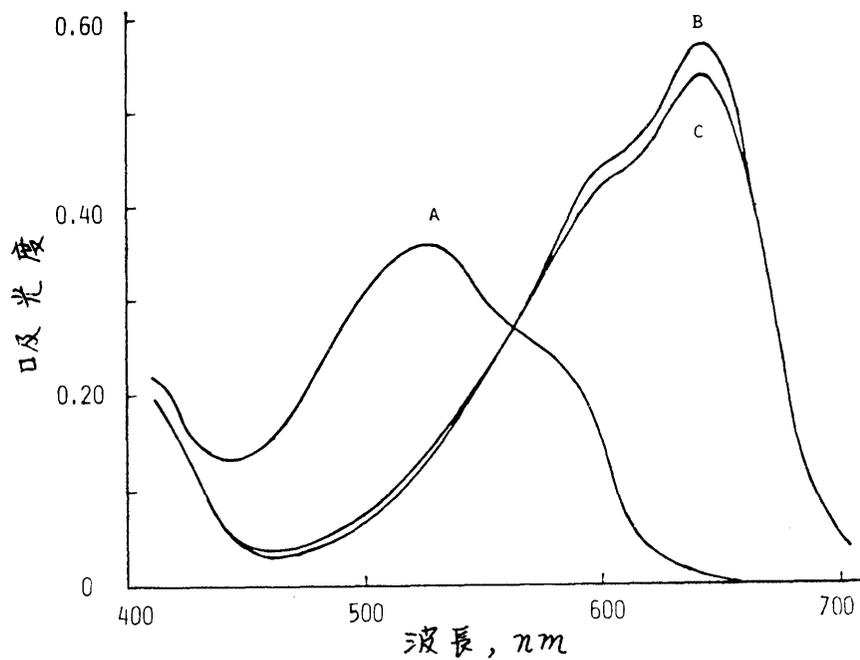


図1 HNBの吸収スペクトル

(A) pH 3.8 (B) pH 10.4 (C) pH 8.3

HNB  $3.87 \times 10^{-5} M$ , 対照液: 水

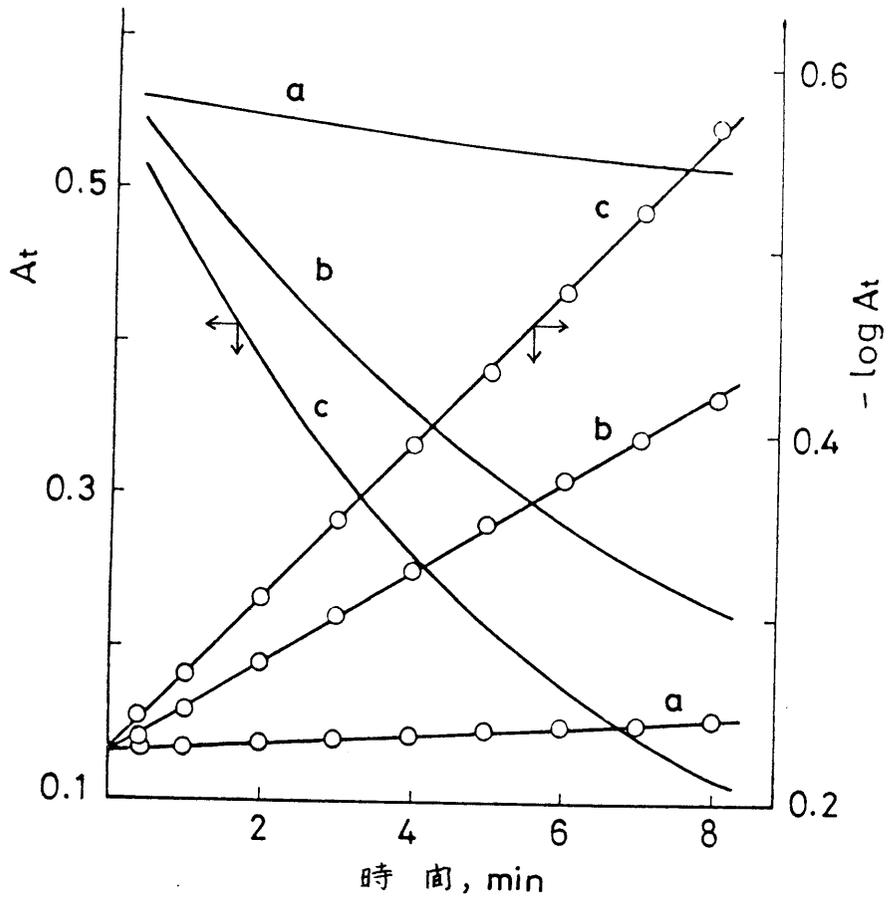


図2 HNBの酸化反応による吸光度変化の測定

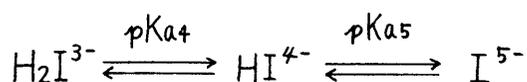
(a) 0 ng Mn (b) 3.0 ng Mn (c) 5.0 ng Mn

HNB  $2.0 \times 10^{-5} M$  ;  $H_2O_2$   $2.7 \times 10^{-2} M$  ; pH 10.4

反応速度 $v$ 又は反応速度定数 $k$ の値を求める必要がある。この $A_t-t$ 曲線上の時間微分としての $v$ を求めることは直線近似が難しく、精度も良くない。また、 $t=0$ に外そうして初速度を算出する方法も実験的に無理であった。そこで、擬一次反応として $t$ と $-\log A_t$ をプロットしたところ、図2に示すように直線関係が得られた。この直線の傾きから速度定数 $k$ を算出することは容易なので、以後の反応速度のデータはすべてこの方法により求めた $k$ を用いて表すことにした。

## 5 反応速度とpHの関係

反応速度定数 $k$ とpHの関係を図3に示す。緩衝液にはアンモニア-塩化アンモニウム系を用いるとともに、塩化アンモニウム濃度を一定(0.025M)とし、アンモニア濃度を変えて種々のpHに調節した。酸化反応速度はマンガンを添加した場合、及び添加しない場合(試薬ブランク)ともに中性からpH9付近までは非常に小さく、更にpHが大きくなるに従って $k$ も大きくなる傾向が見られた。マンガン添加の場合にはpH10.4付近で $k$ は極大値を示した。HNBのスルホン酸基の解離したものを $H_2I^{3-}$ で表すと、アルカリ側での解離平衡は次のように表せる。



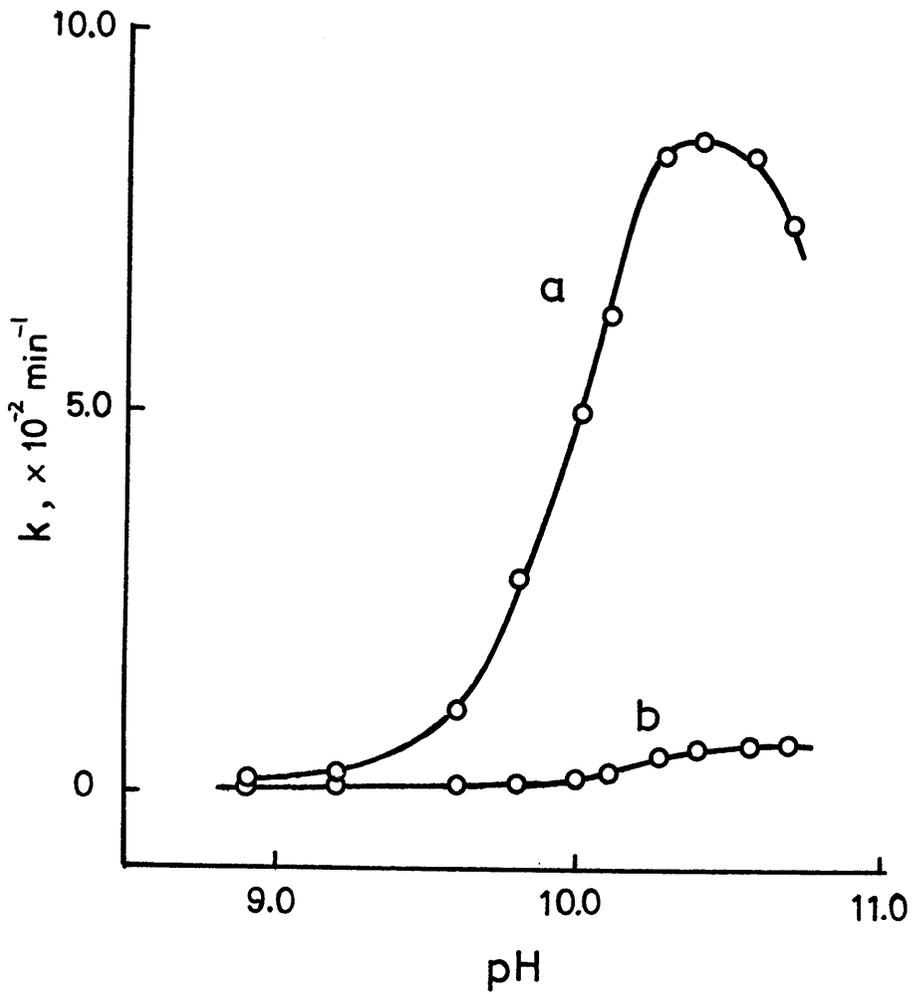


図3 pHと反応速度の関係

HNB:  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$

(a)  $5.0 \text{ ng Mn}$ , (b) フランク ( $0 \text{ ng Mn}$ )

酸解離定数  $pK_{a4}$  及び  $pK_{a5}$  はそれぞれ 6.4 及び 12.9 とされており<sup>3)</sup>、これをもとに pH と解離種の割合との関係を計算すると図4のような結果が得られた。酸化の進行する pH 範囲では HNB は大部分  $HI^{4-}$  の形で存在し、この化学種が反応に参与しているものと推測される。

pH 10.4 でのブランクの測定において、EDTA を  $2 \times 10^{-3} M$  添加すると速度は添加しない場合の約 1/5 と小さくなった。この EDTA の添加によりマンガン、鉄などの触媒作用がほとんど抑制されることから実験の結果わかったので、図3のブランク値は試薬からの不純物などに基づくものが大部分で、非触媒反応速度は極めて小さいものと思われる。

分析条件としては極大値付近の pH で操作した方が感度が良いこと、また、この付近では pH の変動による  $\lambda$  の変動が小さいことなどから pH 10.4 を選んだ。

## 6 過酸化水素濃度の影響

pH 10.4 における  $\lambda$  と過酸化水素濃度の関係を図5に示す。過酸化水素濃度の増加とともにマンガンが共存した場合及びブランクともにわずかながら  $\lambda$  が大きくなる傾向が見られた。しかしながら、過酸化水素濃度を HNB の約 500 倍から 2000 倍まで変化させても  $\lambda$  は 10% 程度大きくなるに過ぎず、過酸化水素濃度の変動による定量誤差、あるいは精度への影響は極めて小さいものと考えられる。

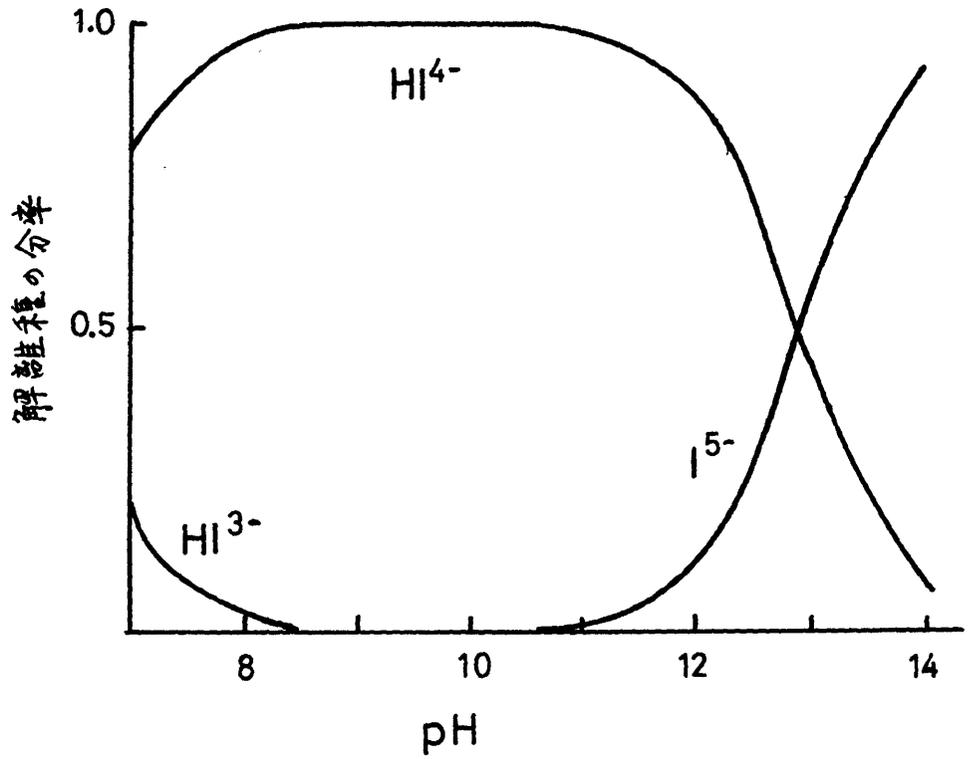


図4 pHとHNBの解離種の関係

$\text{p}K_{a4} = 6.4$  ,  $\text{p}K_{a5} = 12.9$  として計算

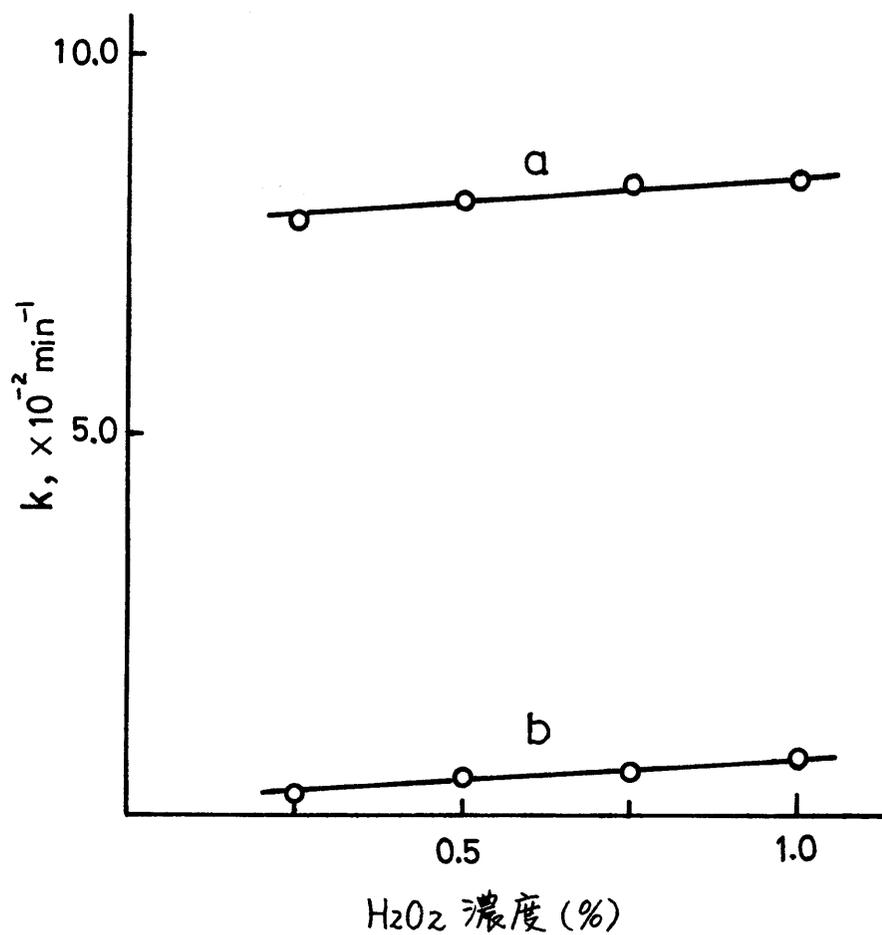


図5 反応速度に及ぼす過酸化水素濃度の影響

(a) 5.0 ng Mn (b) ブランク (0 ng Mn)

HNB :  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  , pH : 10.4

## 7 反応温度の影響

反応速度法においては反応温度も分析結果に影響する重要な因子であり、できるだけ一定温度での実験が要求される。本反応系における長と温度との関係を図6に示す。温度の上昇に伴い反応速度も大きくなるが、25°Cで実験した場合、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の温度差に対して約 $\pm 2\%$ の定量誤差を生じた。従って、反応温度は少なくとも $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に制御するのが望ましい。

## 8 マンガン濃度と長の関係 - 検量線

HNB  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 、過酸化水素  $2.7 \times 10^{-2}\text{M}$ 、pH 10.4、温度  $26^\circ\text{C}$  という反応条件でのマンガン濃度と長の関係を調べた結果を図7に示す。マンガンが5 ng付近まではほぼ直線関係にあるが、更にマンガンが増すと直線からわずかに外れる傾向が見られた。しかしながら、10 ngまでは再現性が良く(相対標準偏差5%以内)、検量線として用いることにより、反応速度の測定から極微量マンガンも十分定量できることがわかった。実験日を変えて繰り返し測定したところ、相対標準偏差は5.0 ng Mnの場合4.5% ( $n=12$ )であり、ブランクの場合13.4%であった。測定可能吸光度差を0.005とすると感度は0.01 ng Mn/mlであった。また、このようにマンガンに対する感度が高い指示反応

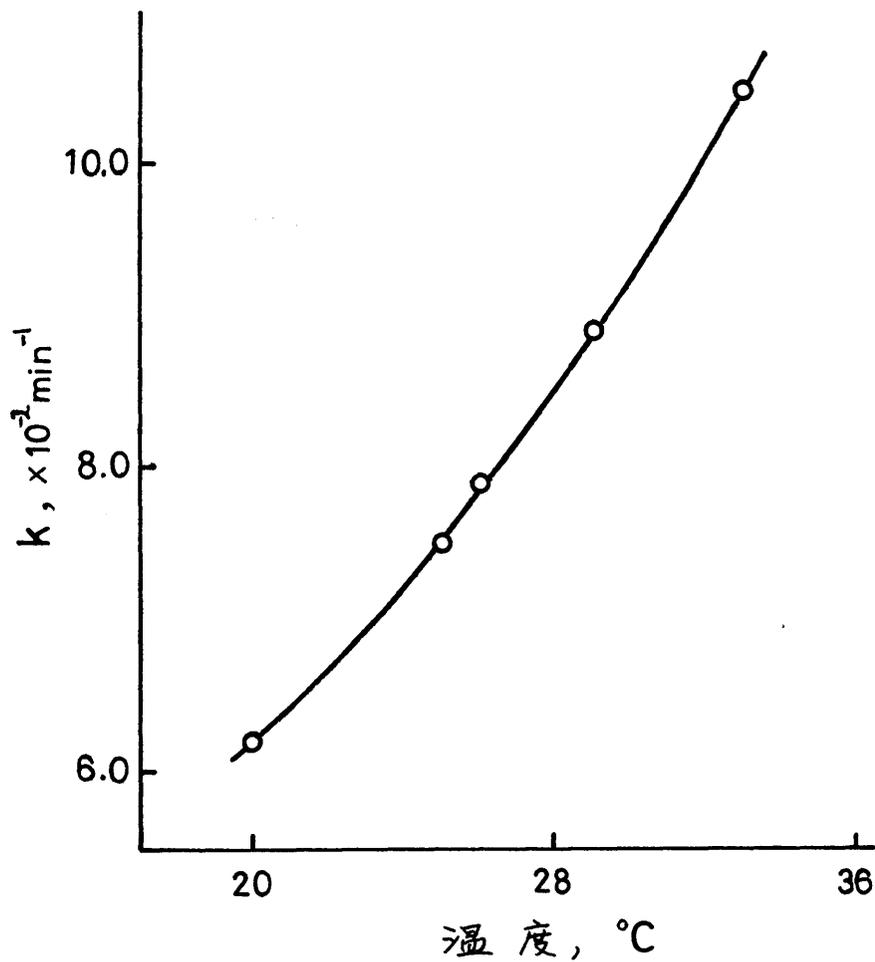


図6 反応速度に及ぼす温度の影響

Mn : 5.0 ng , HNB :  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :  $2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$

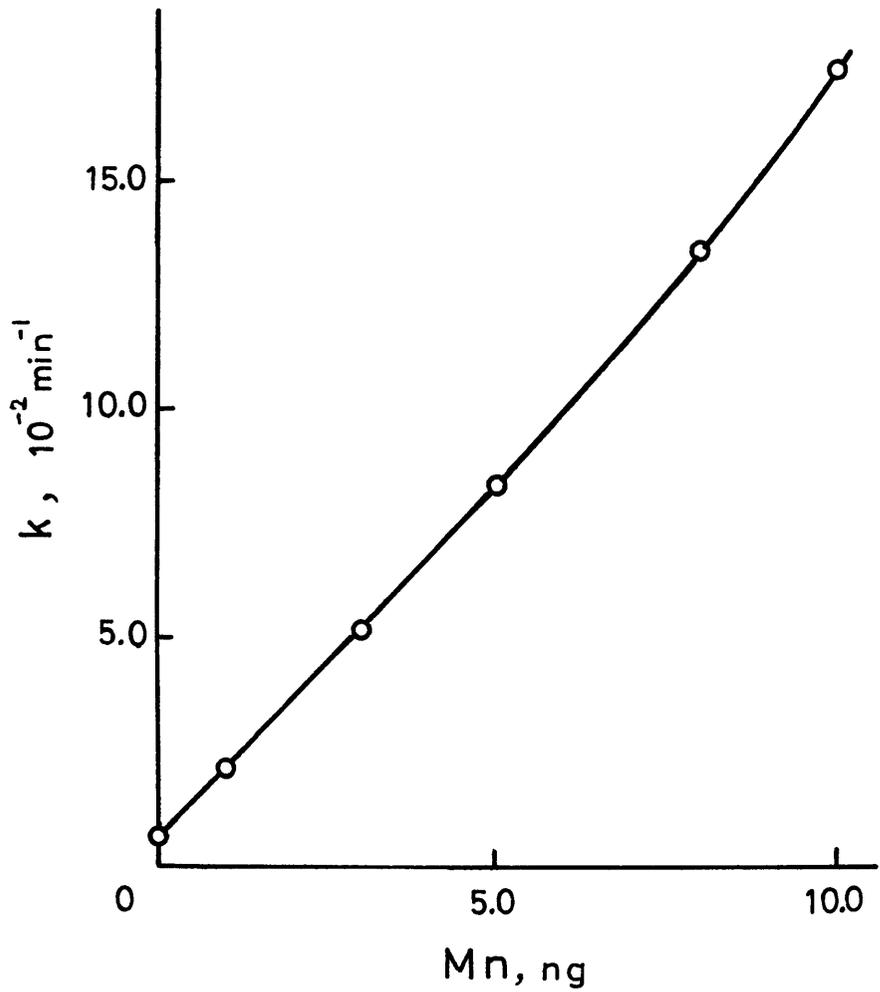


図7 マンガン濃度と $k$ の関係 - 検量線

HNB:  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$

pH: 10.4, 反応温度:  $26^\circ\text{C}$

を用いたため、測定時間は3~5分程度と迅速な方法が得られた。

本法は感度が高いため、ブランク値の低い試薬をとくに選んで使用する必要がある。アンモニア水や塩酸は等温蒸留<sup>4)</sup>などにより簡単に精製することができるほか、純度の良い市販品を容易に入手できるので、本研究においては緩衝液としてアンモニア-塩化アンモニウム系を用いた。なお、市販特級品の塩化アンモニウムを緩衝液として用いた場合のブランク値は図7の検量線で2 ng/ml に相当するほど高いものであった。

## 9 共存イオンの影響

5.0 ngのマンガンを含む溶液に各種イオンを添加し、その影響を調べた結果を表1に示す。検討した中の多くのものはマンガンの1000倍量程度の共存ではほとんど影響しないか無視し得る程度であったが、鉄(III)、鉛(II)、銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)などは200倍量でも影響した。とくに鉄(III)はマンガンと同様に触媒作用を示し、微量でも正の誤差を与えた。その他のイオンによる影響はニッケルやコバルトのようにHNBとの錯生成により、反応にあずかるHNB濃度の減少に基づくものが大部分と推定された。また、塩化カリウムを添加してイオン強度の影響を調べた結果、0.05Mでは無添加に比べて長は約8%大きくなるが、0.2Mまではほぼ一定であった。

表1 共存イオンの影響 (Mn 添加量: 5.0 ng)

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	相対誤差 (%)
Mo(VI)	10	4.6
W(VI)	10	2.3
Cu(II)	1	5.6
	0.5	1.2
Zn(II)	2	-1.1
Cr(II)	5	4.5
Ni(II)	0.5	7.0
	0.25	3.5
Co(II)	1	10
	0.5	2.4
Al(III)	5	11
Fe(III)	0.1	28
Se(IV)	10	0
	30	10
Pb(II)	1	5.0

(次ページに続く)

(表1のつづき)

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	相対誤差 (%)
Ca(II)	5	11
	1	0
Mg(II)	2	-11
	1	-1.0
V(V)	5	0
Ag(I)	10	-7.1
	5	1.0
I <sup>-</sup>	250	2.3
Br <sup>-</sup>	100	-2.1
F <sup>-</sup>	100	15
リン酸塩	1000	6.4
クエン酸塩	200	4.0
酒石酸塩	1000	1.1

## 10 HNBの安定性

HNB水溶液は空気酸化によるものと思われるがやや不安定であった。すでに述べたようにHNBはより酸性の方が酸化されにくいと考えられるので、約0.01Mの塩酸酸性として保存することにした。この溶液は少なくとも調製後1週間は安定に使用することができた。また、0.5%過酸化水素溶液も調製後1週間経てもなら支障なく使用することができた。

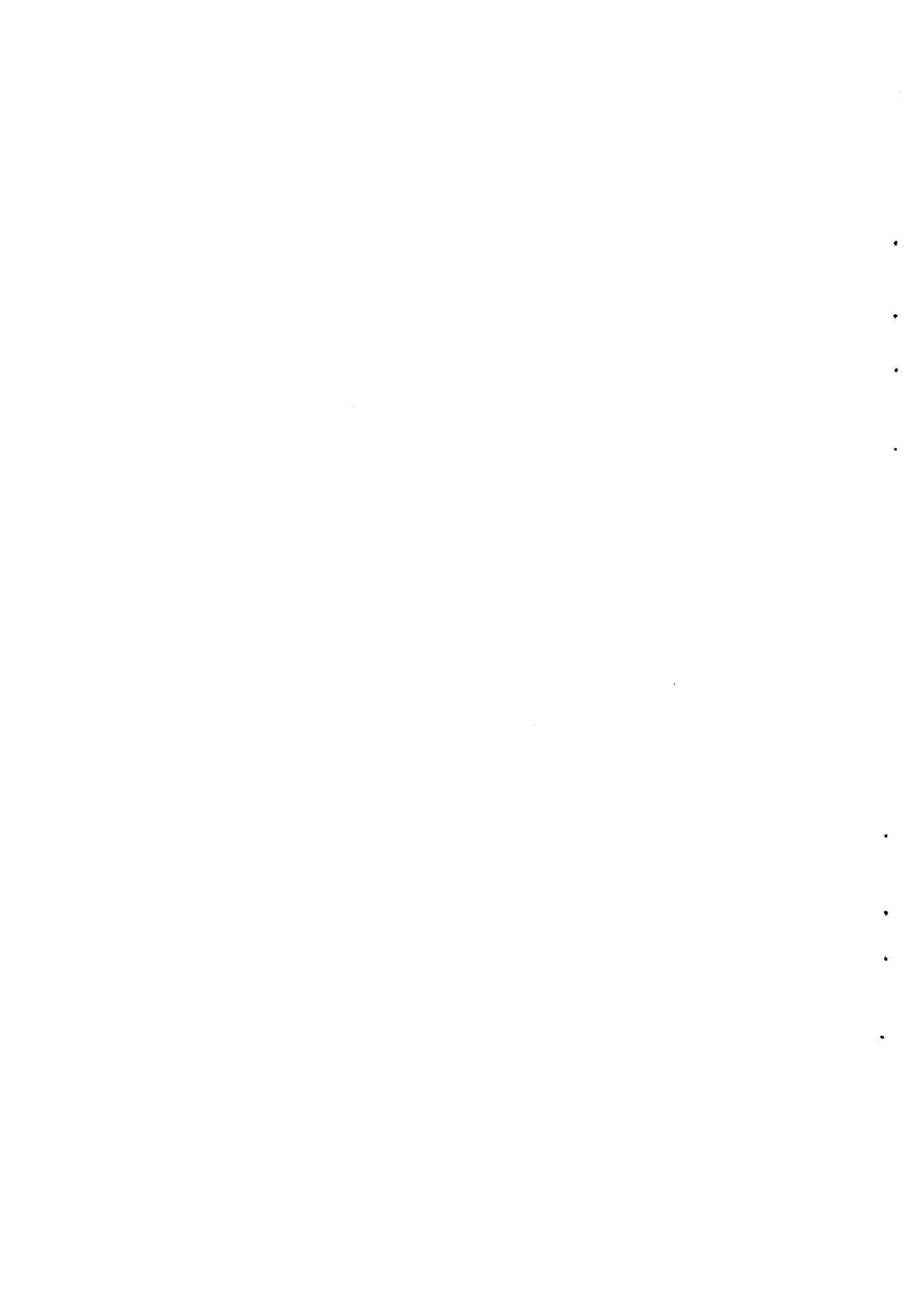
## 11 要 約

HNB-過酸化水素系反応を利用した反応速度法によるマンガンの定量法を開発した。645nmにおけるHNBの吸光度変化を測定し、時間対吸光度の対数のプロットにより得られる直線の傾きから速度定数を求め、これをマンガン濃度決定のパラメーターとした。鉄、ニッケル、コバルトなどの影響が大きいが、他種イオンの多くは1000倍量程度の共存ではほとんど妨害しない。本法の操作は簡単で、しかも0.01mg Mn/mlというこれまでの反応速度法のなかでも最高の感度が得られた。5.0mgのマンガンの場合の相対標準偏差は4.5%で精度も良く、測定時間も3~5分と迅速である。

## 文 献

- 1) 上野景平, "キレート滴定法", p. 97, 南江堂(1972).
- 2) A. B. Blank, A. Ya. Volonkova, *Industrial Laboratory*, 31, 1623 (1965); Translated from *Zav. Lab.*, 31, 1299 (1965).
- 3) A. Itoh, K. Ueno, *Analyst*, 95, 583 (1970).
- 4) 木池 敦, "トレスアナリシス - 微量元素の分離と定量", p. 34, 東京化学同人(1968).

第6章 メチレンブルー・硫化ナトリウム系反  
応によるセレンの定量



## 1 緒 言

微量セレンの定量法として3,3'-ジアミノベンジジンや2,3-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン類を用いる吸光光度法やけい光光度法がよく利用されている<sup>1)~3)</sup>。感度の点ではけい光光度法の方がすぐれているが、操作が複雑なうえ、用いる試薬が不安定なため精度が定量条件に左右されるなどの問題がある。触媒反応を利用するものとして1,4,6,11-テトラアザナフタセン(TAN)-次亜りん酸系反応<sup>4)</sup>、鉄(II)-EDTA-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>系反応<sup>5)</sup>、p-メチルアミノフェノール-ハイドロキノン試薬による臭化銀の還元反応<sup>6)</sup>及びメチレンブルー-硫化ナトリウム系反応<sup>7)~9)</sup>などに基づく方法がある。前二者の場合の感度をもっとも良くて0.005 μg/ml程度とされているが、最初の方法では用いる試薬のうち市販品が入りしかなかったものがあるほか、選択性も十分でなく、二番目の方法では不安定な鉄(II)溶液を使用するため、精度や簡便さにも問題がある。臭化銀の還元反応を用いる方法は感度が0.05 μg/mlと他よりも低い。硫化ナトリウムによるメチレンブルーの還元反応は最初にFeiglら<sup>7)</sup>によりセレンのスポットテストに利用されたが、後藤ら<sup>8)</sup>は目視によりメチレンブルーの退色時間を測定することによりセレンを定量した。Westら<sup>9)</sup>はさらに検討を加え、0.01 μg/mlまで選択性良く定量する方法を開発した。この場合、退色反応が一様でなく、正確な吸光度測定ができないので分光光度計の使用は不適当であ

るとして後藤らと同じく目視により退色時間を測定している。しかし、この方法ではセレンが微量であったり、銅(II)が共存すると反応の終点(完全にメチレンブルーが退色する時間)の判定が難しく、極微量の定量には不適當である。また未知濃度のセレンに対してはいつ退色が完了するか常に観察しつづけることは多大の労苦を伴う。そこで多色光を用いた光度計により終点を測定しようという試みもある<sup>10)</sup>。

著者は分光光度計を用いて硫化ナトリウムによるメチレンブルーの退色過程について詳しく調べた結果、ホルマリン共存のもとでは初期に誘導期を経て反応が進行することを認め、この誘導期を測定することにより $0.005 \mu\text{g/ml}$ 程度までのセレンを精度良く定量できることを明らかにした。本反応系においては銅(II)が著しく影響するが、その抑制についても検討した。

## 2 試 薬

メチレンブルー溶液：メチレンブルー 0.125g を水に溶解して 500 ml とし、ポリエチレンびんに入れ暗所に保存する。

硫化ナトリウム溶液：硫化ナトリウム 2.4g，亜硫酸ナトリウム 2.4g 及び水酸化ナトリウム 4.0g を水に溶解し，100 ml とする。この溶液は調製後 2 日間 は使用できる。

マスクング用混合溶液(A)：EDTA 2.5g，塩化オニ鉄 0.04g

を水に溶解し，これにトリエタノールアミン5 mlを加え，水で100 mlとする。

マスキング用混合溶液(B)：溶液(A)の場合のEDTAの量を5.0 gとし，他は同様にして調製する。

### 3 実験方法

0.9  $\mu\text{g}$ 以下のセレンを含むように試料溶液の一定量を共せん付き試験管(25 ml, 目盛付き)にとり，水で10 mlとする。これにマスキング用混合溶液(B) 6 ml, ホルマリン 6 ml及び硫化ナトリウム溶液 1 mlを加えて良く振り混ぜ，恒温浴(25  $\pm$  0.1 $^{\circ}\text{C}$ )中に10分間置く。次にメチレンブルー溶液 0.5 mlを加えて良く振り混ぜ，直ちに溶液の一部を吸光度セルに移す。メチレンブルーを加えた時を反応の開始点として波長668 nmにおける吸光度の時間的变化を測定する。図1のような作図法で誘導期T(分)を求め，あらかじめ標準溶液を用いてセレン濃度と1/Tとの関係について求めたある検量線からセレン濃度を算出する。

### 4 分光光度法によるメチレンブルーの退色反応の検討

メチレンブルーは硫化ナトリウムにより還元されて青色から無色のロイコ

型に変わる。3の操作に従い、分光光度計を用いてメチレンブルーの668nm(極大吸収波長)における吸光度変化を測定した結果を図1に示す。メチレンブルーの退色反応は見かけ上変化が認められない、いわゆる誘導期を経たのち急速に進み、この誘導期Tの時間はセレン濃度に依存することがわかった。

目視による方法においては反応の終点、すなわち図1では吸光度がゼロになる時間 $T_1$ を測定するのであるが、分光光度測定の結果によれば、セレン濃度が小さくなると反応終点付近で吸光度の減少速度が小さくなり、また、いったん減少した吸光度が増加したりする現象も観察された。また、銅(II)が共存すると図5に示すように終点の決定が難しくなり、その影響を受けやすいなどの問題があり、 $T_1$ を定量分析に用いるのは余り好ましい方法とは言えない。

そこで、図1のように作図して求めた誘導期Tを分析に利用することを検討した。種々のセレン濃度について実験を行い、セレン濃度と $T$ との関係を調べた結果、図2のように良い直線関係が得られた。従って、これを検量線とすることにより、誘導期Tの測定からセレン濃度の決定が可能であることがわかった。

分光光度法によりTを測定し、それをセレンの定量に用いようとする方法の利点はメチレンブルーの退色反応が終点付近で複雑な様相を示すことによる影響を受けずに測定できることであり、個人差の問題も考えなくて良く、レコーダーによる自記記録も可能である。この方法で0.5 $\mu$ gのセ

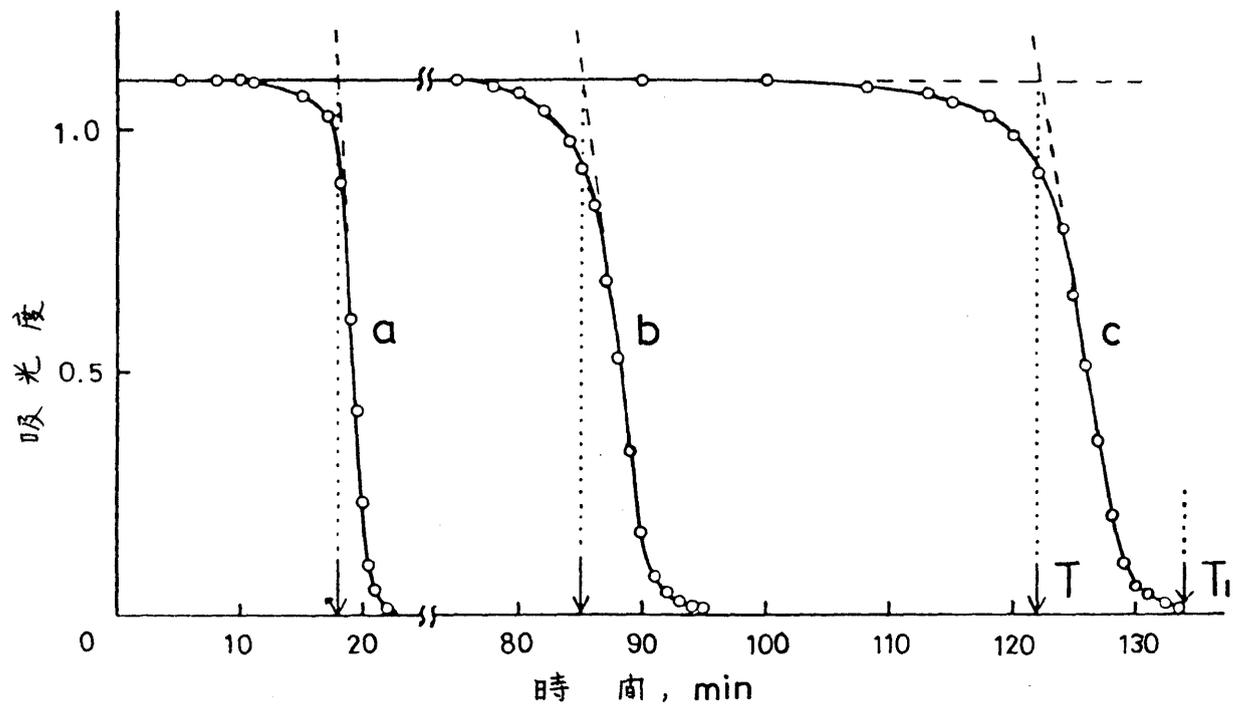


図1 還元反応によるメチレンブルーの吸光度変化

a:  $0.5 \mu\text{g Se}$  , b:  $0.05 \mu\text{g Se}$  , c: ブランク ( $0 \mu\text{g Se}$ )

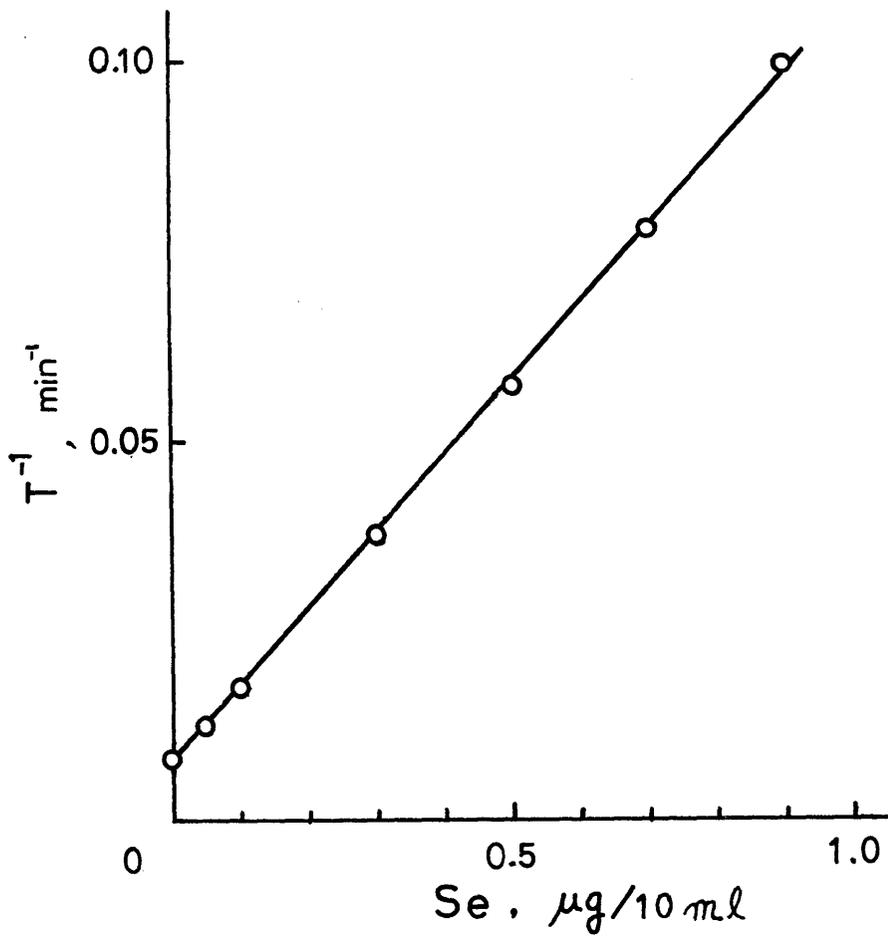


図2 セレンの検量線

メチレンブルー溶液: 0.5 ml

硫化ナトリウム溶液: 1 ml

マスクング用混合溶液(B): 6 ml

ホルマリン: 6 ml

レンを定量した場合の相対標準偏差は4.0% ( $n=10$ )であった。

## 5 反応条件の検討

Westら<sup>9)</sup>はホルムアルデヒドを添加することによりブランクを安定化させ、トリエタールアミン、EDTA及び鉄(III)の添加により選択性を向上させることに成功した。しかし、銅(II)は大きく影響する。

本研究では誘導期 $T$ をセレンの定量に用いるため、 $T$ に及ぼす各試薬濃度の影響について、とくに銅の影響を考慮しながら検討した。

### 5.1 硫化ナトリウム及びメチレンブルー濃度

水酸化ナトリウム及び亜硫酸ナトリウム濃度を一定とした場合の硫化ナトリウム濃度と $T$ との関係を調べた。硫化ナトリウムが0.5 ml以下では反応の進行はほとんど見られなかった。さらに添加量を増すと反応速度は大きくなり、 $T$ は小さくなるが、硫化ナトリウムの添加量が大きいほど銅(II)の影響も大きいので0.1 M溶液1 mlが適当であった。

メチレンブルー溶液(0.025%)の添加量が0.4~0.7 mlの範囲では $T$ に及ぼすメチレンブルー濃度の影響は小さく、吸光度値も考慮して0.5 mlで実験することとした。

## 5.2 ホルマリン濃度

ホルマリン(30%)の添加量とTの関係を図3に示す。ホルマリンを添加しない場合にはセレンの共存の有無にかかわらず反応初期からメチレンブルーは徐々に退色してゆき、誘導期は認められなかった。

ホルマリンの添加量を多くすると反応速度は大きくなるが1ml付近でTは極小値をとり、更に添加量を増すと反応速度は小さくなり、Tは非常に大きくなった。これらのことからホルマリンが誘導期の形成及び反応速度に大きく関係していることがわかる。ホルマリン添加量が少なくてTが小さいほど銅の影響も大きくなる傾向が見られたが、ホルマリン量を増すと測定時間が長くなるので、ここでは6mlを用いることとした。

## 5.3 マスキング用混合溶液

マスキング用混合溶液に含まれる各成分のうち、鉄(III)の効果についてはWestら<sup>9)</sup>により検討され、感度を上げる効果があるとされているが、本研究の場合にもほぼ同様の結果が得られた。

トリエタールアミン及びEDTAはマスキング剤として有用であるが、トリエタールアミンはまたブランクを安定させる効果もあるとされている。他成分の濃度を一定としてトリエタールアミン溶液(トリエタールアミン5ml

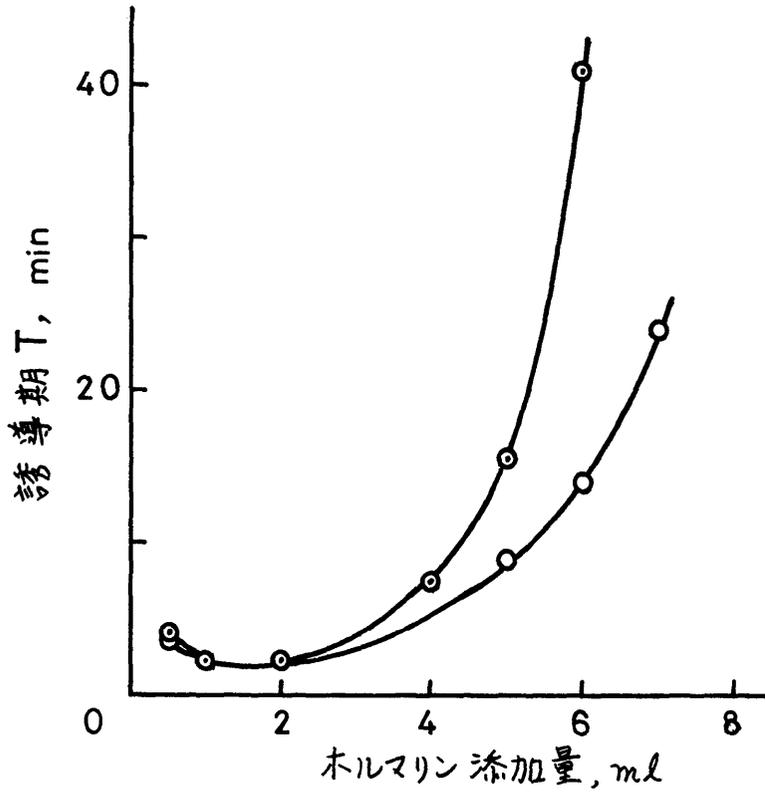


図3 ホルマリン濃度と誘導期の関係

○ 0.2  $\mu\text{g Se}$  , ○ ブランク(0  $\mu\text{g Se}$ )

Xチレンフル-溶液 : 0.5 ml

硫化ナトリウム溶液 : 1 ml

マスキング用混合溶液(A) : 5 ml

を水に溶解して100 mlとしたもの)の添加量を2~10 mlの範囲で変化させても0.2  $\mu\text{g}$ のセレンが共存する場合及びしな場合(すなわちブランク)ともTにはほとんど影響しなかった。また、銅(II)の影響に対してはその抑制効果は認められなかった。

EDTAについては図4に示すように0.2  $\mu\text{g}$ のセレンが共存する場合及びブランクともに添加量の増加につれてTは大きくなった。また、EDTA濃度を増すことにより銅(II)の影響が小さくなることわかった。

この場合でも図5に示すようにXチンブルーの完全に退色する時間を分析に用いる方法では、なお銅(II)の影響は大きく、本法のように誘導期を利用すればこの程度の銅(II)の影響は除くことができる。

## 6 共存イオンの影響

本反応系によるセレンの定量法は選択性が良いとされているが、本研究では誘導期Tを測定するため新たに設定した3の条件で15種類他種イオンの影響を調べた。

0.3  $\mu\text{g}$ のセレンを定量する場合、ニッケル(II)、コバルト(II)、マグネシウム(II)、カルシウム(II)、亜鉛(II)、鉛(II)、バナジウム(V)、クロム(III)、マンガン(II)、鉄(III)はそれぞれ50  $\mu\text{g}$ の共存でも影響せず、銅(II)、モリブデン(VI)、アルミニウム(III)の各30  $\mu\text{g}$ 及びヒ素(III)、タンガステン(VI)の各10  $\mu\text{g}$ 以上の共存は影響した。

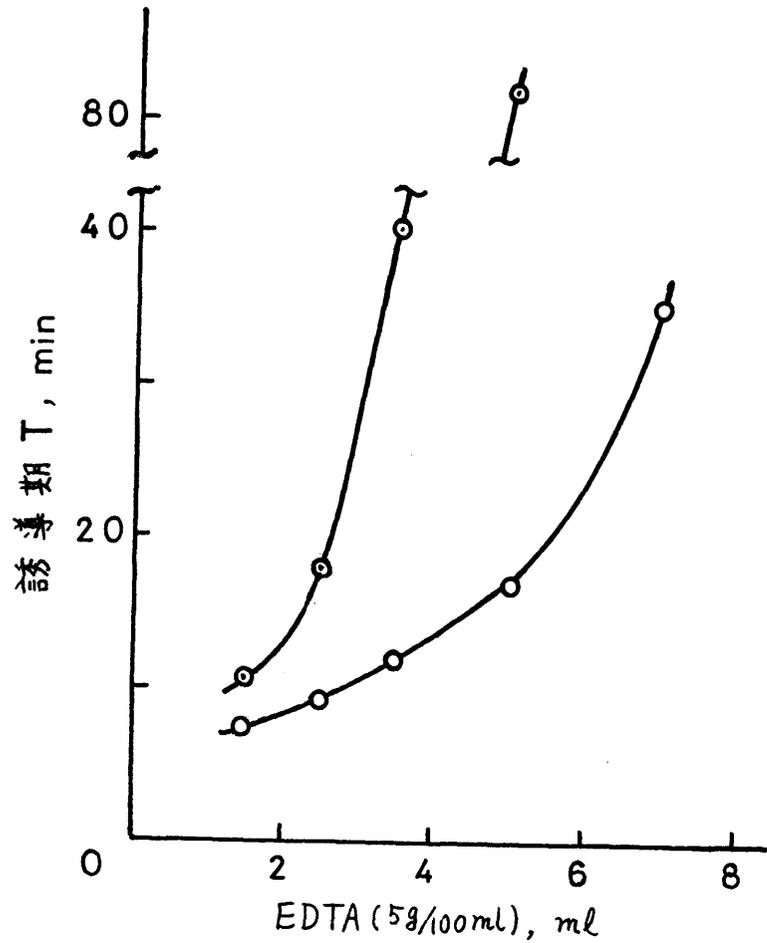


図4 EDTA濃度と誘導期の関係

○ 0.2  $\mu\text{g Se}$  , ○ ブランク(0  $\mu\text{g Se}$ )

メチレンブルー溶液 : 0.5 ml

硫化ナトリウム溶液 : 1 ml

マスクング用混合溶液(A, ただし EDTA を加えないもの):

5 ml

メルマリン : 5 ml

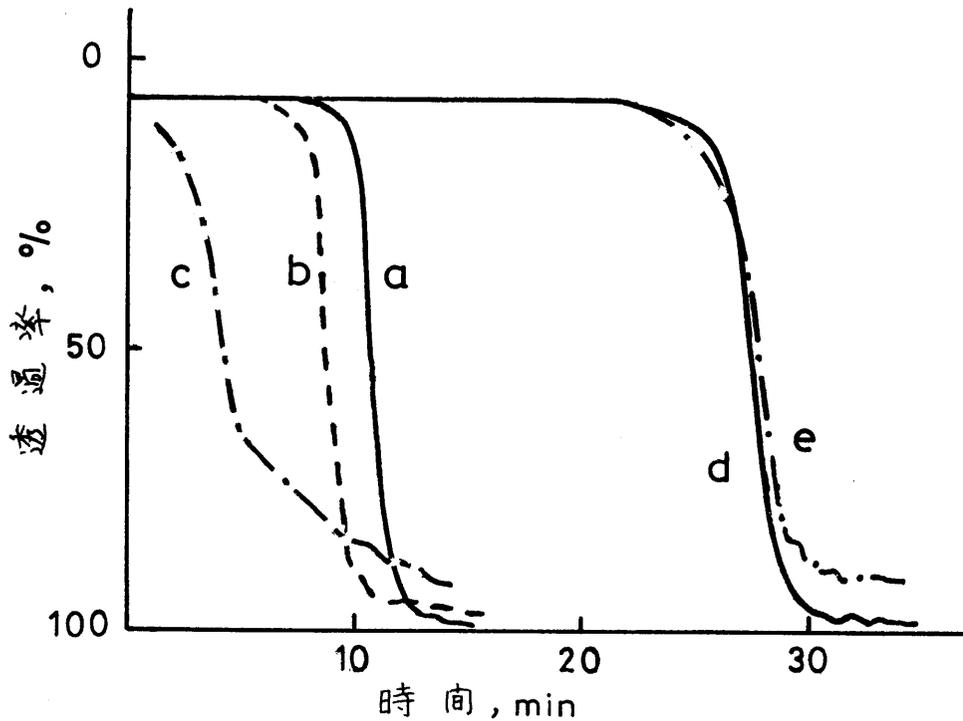


図5 金銅(II)の影響に対するEDTAの効果

① { (a)  $0.3\mu\text{g Se}$ , (b)  $0.3\mu\text{g Se} + 5\mu\text{g Cu}$   
 (c)  $0.3\mu\text{g Se} + 30\mu\text{g Cu}$

② (d)  $0.3\mu\text{g Se}$ , (e)  $0.3\mu\text{g Se} + 30\mu\text{g Cu}$

メチレンブルー-溶液:  $0.5\text{ ml}$ , 硫化ナトリウム溶液:  $1\text{ ml}$

マスクング用混合溶液:  $5\text{ ml}$  (A ……①, B ……②)

ホルマリン:  $6\text{ ml}$

## 7 塩類の影響

実際分析に応用する場合も考えて多量の塩類が共存した場合の影響を調べた。

0.2  $\mu\text{g}$  のセレンを含む溶液に塩化アンモニウムを0.37 M濃度添加すると反応はほとんど進行せず，ブランクの場合も同様であった。

塩化ナトリウムを添加すると反応速度は大きくなり，0.2  $\mu\text{g}$  のセレンを含む溶液に0.34 M及び1.7 M濃度添加すると誘導期Tは塩化ナトリウムを加えない場合のそれぞれ73%及び27%と小さくなることが認められた。

これらのことから，応用に際してはイオン強度のみならず，塩の種類によっても反応が著しく影響されるので十分な考慮が必要である。

## 8 要 約

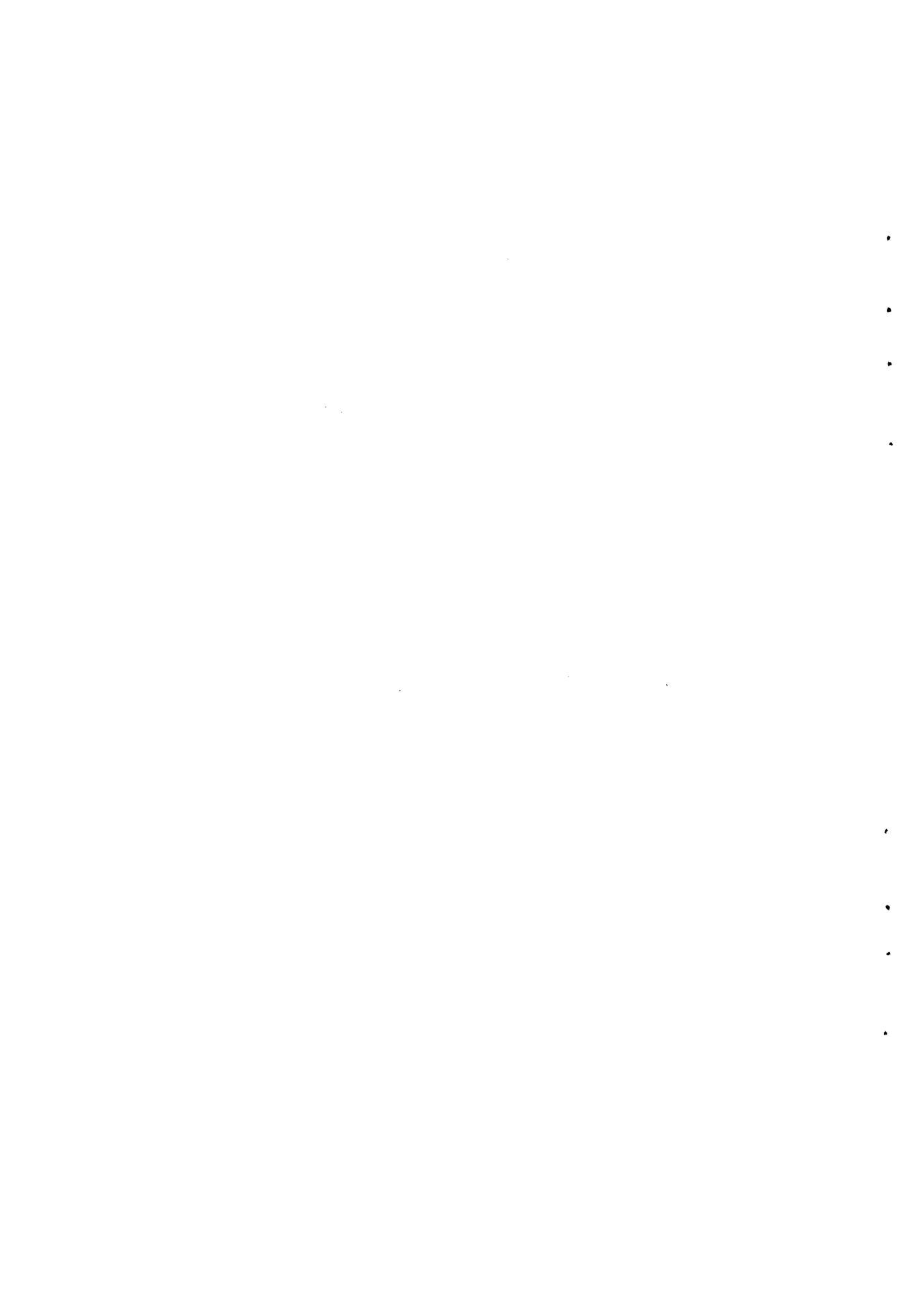
メチレンブルー・硫化ナトリウム系反応における触媒作用を利用する極微量セレンの定量法を研究した。メチレンブルーの完全退色に要する時間を測定し，定量するよりも，ホルマリンの共存により反応初期に現われる誘導期を定量分析に用いる方が，感度，精度，選択性及び簡便さなどの点で有利なことを明らかにした。メチレンブルーの吸光度変化を668 nmで測定し，得られた誘導期の逆数とセレン濃度は直

線関係にあり， $0.05 \mu\text{g}$  程度まで定量できた。 $0.5 \mu\text{g}$  のセレンの場合の相対標準偏差は4.0%であった。本法により選択性も改善され，より応用しやすくなったものと考えられる。

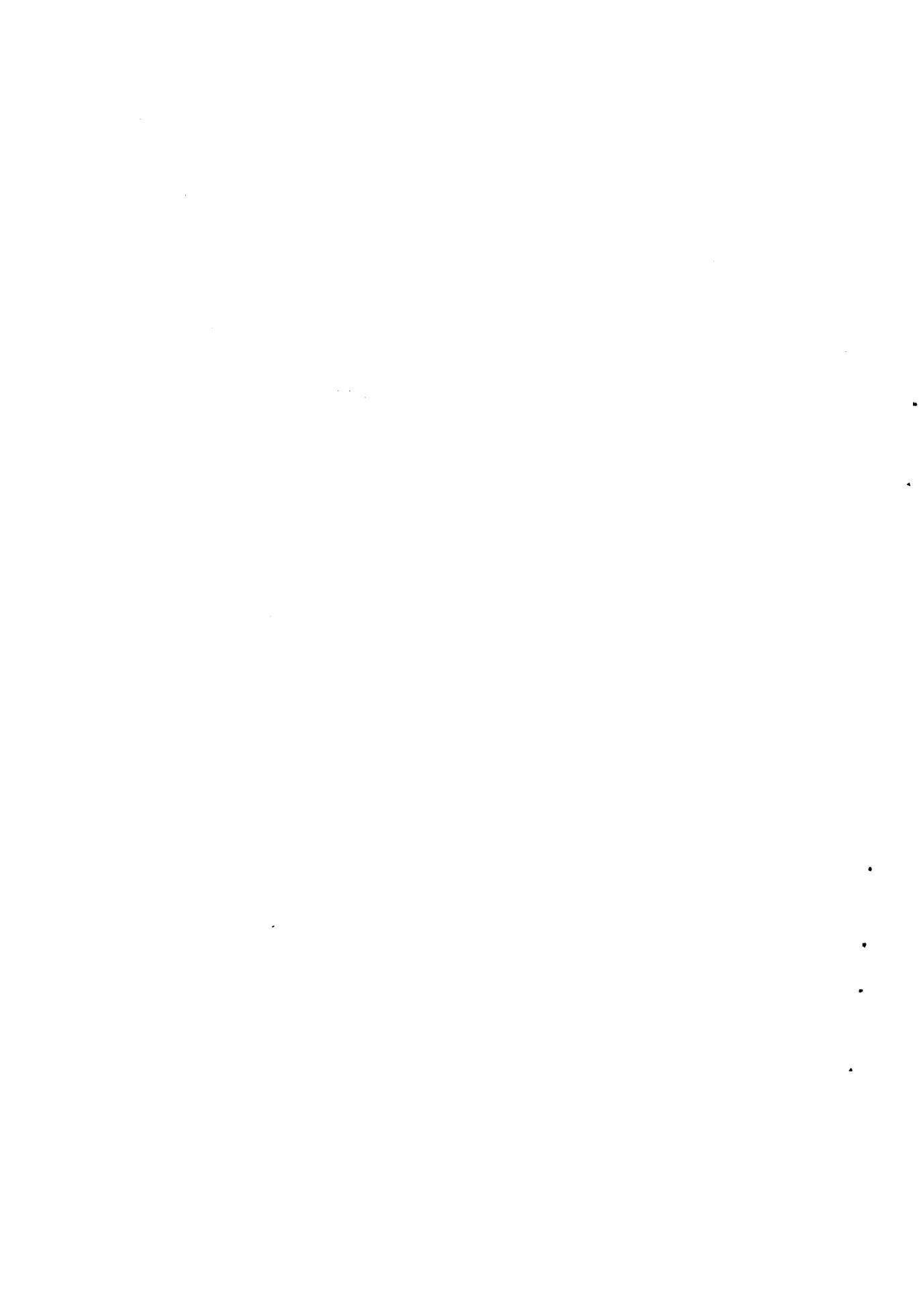
## 文 献

- 1) R.A. Johnson, in D.F. Boltz, ed., "Colorimetric Determination of Nonmetals", Chap. 10, Interscience, New York (1958).
- 2) C.A. Parker, L.G. Harvey, *Analyst*, 87, 558 (1962).
- 3) 平木敬三, 由井 収, 平山 宏, 西川泰治, 重松恒信, *分析化学*, 22, 712 (1973).
- 4) T. Kawashima, M. Tanaka, *Anal. Chim. Acta*, 40, 137 (1968).
- 5) S.P. Klockkovskii, L.P. Neimysheva, *J. Anal. Chem.*, 29, 793 (1974); Translated from *Zh. Anal. Khim.*, 29, 929 (1974).
- 6) L.V. Markova, M.L. Kaplan, *Zh. Anal. Khim.*, 28, 1018 (1973); *Anal. Abstr.*, 26, 2061 (1974).
- 7) F. Feigle, P.W. West., *Anal. Chem.*, 19, 351 (1947).

- 8) 後藤秀弘, 平山正, 日化, 73, 652 (1952).
- 9) P.W. West, T.V. Ramakrishna, Anal. Chem., 40,  
966 (1968).
- 10) B.B. Mesman, H.A. Doppelmayr, Anal. Chem., 43,  
1346 (1971).



第7章 没食子酸・臭素酸カリウム系反応  
によるバナジウム定量



## 1 緒 言

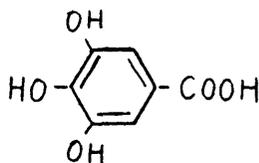
触媒反応の速度を利用する定量分析法の中でもバナジウムに関するものはよう素とともにかなり古くから研究されている。バナジウムの定量に用いられた反応系として p-アネチジン<sup>12)</sup>、アニリン<sup>3)~5)</sup>、2,4-ジアミノフェノール<sup>6)</sup>、ベンジジン<sup>7)8)</sup>、メツリン(1-ヒドロキシ-3-メチル-1-フェニルウリア)<sup>9)</sup>、H酸<sup>10)</sup>などの芳香族アミンの酸化反応、ホルド-B<sup>11)</sup>、ホルド-レッド<sup>12)</sup>、インジゴカーミン<sup>13)</sup>、エリオクロームブルー-P<sup>14)</sup>、ソクロームバイオレットRS<sup>15)</sup>などの染料の酸化反応、よう化物イオン<sup>16)</sup>、チオシアンイオン<sup>17)</sup>や没食子酸<sup>18)</sup>の酸化反応、あるいは4-ヒドラジノベンゼンスルホン酸と1-ナフテルアミンの酸化的カップリング反応<sup>19)</sup>があり、酸化剤としては他の元素の場合と同様に主に過酸化水素、ハドゲン酸塩、ペルオキシ硫酸塩などが用いられている。

これらの方法のうち 0.1 ng/ml 程度までの高感度が得られるものは文献 2)~4), 8), 14), 16) などであるが、感度だけでなく精度、選択性あるいは操作の簡便さなども分析法の重要な要素であり、これらの特長のいくつかを同時に持ち合わせたような方法はなかなか得難く、応用という立場からすればなお多くの基礎研究が必要と思われる。たとえば、芳香族アミン類を用いる方法は Szebelledy<sup>5)20)</sup>の報告以来、バナジウムを定量するための指示反応としてこれまで主に研究されてきたが、多くの場合、感度が不十分な

め活性剤の添加が必要で<sup>11)~6)8)</sup>、そのうえ沸とう水浴に近い温度での反応が要求されたり<sup>1)3)4)7)~10)</sup>、あるいは反応生成物を有機溶媒に抽出後測定されたりしている<sup>1)3)5)</sup>。染料を用いる方法で感度の高いのはエリオクロームブルー-P<sup>14)</sup>を用いる方法だけであるが、その方法の詳細は不明である。よう化物イオンの酸化反応を利用する方法<sup>16)</sup>はブランク値が高く、選択性にも問題がある。Fishmanら<sup>18)</sup>により報告された没食子酸の酸化反応を用いる方法は感度も比較的良いが、酸化剤として用いたペルオキシ硫酸溶液が不安定で、しかも検量線は臭素酸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、応用に際してはこれらの点を十分考慮する必要がある<sup>21)</sup>。

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Bontschev<sup>22)</sup>はハロゲン酸塩の利用が有利なことを述べている。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、著者は臭素酸カリウムを酸化剤とし、没食子酸<sup>\*</sup>-臭素酸カリウム系反応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

\*没食子酸



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、 $0.1 \text{ ng/ml}$  程度までのバナジウムを簡便に、精度良く定量する方法の基礎を確立した。また、得られた知見をもとにイオン交換法によるバナジウムの分離法を開発するなどして天然水や大気粉じんの分析に応用し、良好な結果が得られた。

## 2 基礎的研究

### 2.1 試 薬

没食子酸溶液 (1.0%) : 没食子酸 (和光純薬特級)  $1.0 \text{ g}$  を水に加温溶解して  $100 \text{ ml}$  とした。

臭素酸カリウム溶液 (2.0%) : 臭素酸カリウム  $2.0 \text{ g}$  を水に溶解して  $100 \text{ ml}$  とした。

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

### 2.2 実験方法

種々の検討結果をもとに次のような定量操作を定めた。

共せん付き試験管 ( $25 \text{ ml}$ , 目盛付き) に試験溶液の一定量

をとり(バナジウムとして6~120 ngを含むように)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。恒温浴(30±0.1°C)に10分程度置いて一定温度にした後、これとほぼ同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(反応時間にして約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溶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、没食子酸溶液(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とすれば感度良く定量できる。

### 2.3 没食子酸の酸化反応速度の測定

反応に用いられる試薬及び酸化生成物の可視部吸収スペクトルを測定した結果を図1に示す。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

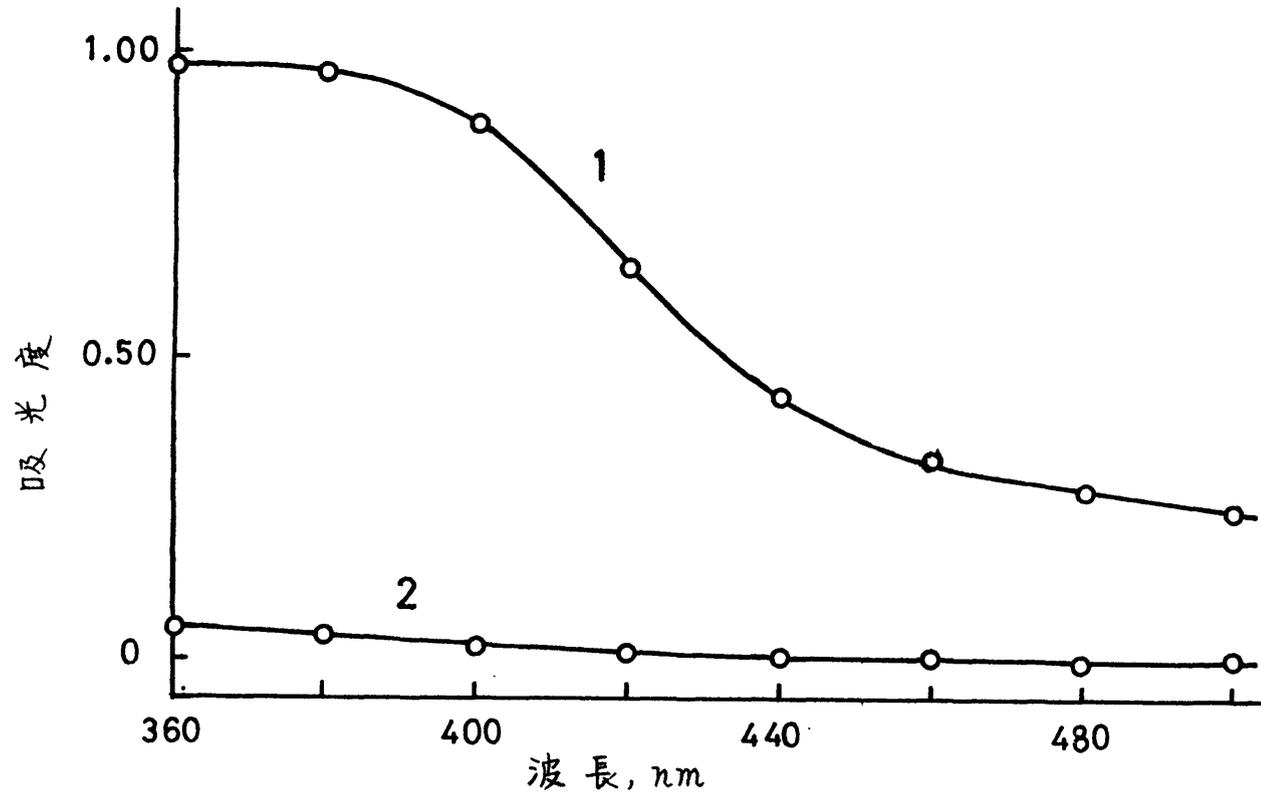


図1 没食子酸の酸化生成物の吸収スペクトル

(1) 没食子酸 ( $8.0 \times 10^{-3} M$ ), 臭素酸カリウム ( $6.0 \times 10^{-3} M$ ) 及びバナジウム (300 ng) の混合溶液の一定時間後のスペクトル (2) 没食子酸 ( $8.0 \times 10^{-3} M$ ) のみの吸収スペクトル

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Fishmanら<sup>18)</sup>の報告よりも小さい。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方が好都合である。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にした。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の吸光度変化が無視できなくなるので、それを無視して、しかも反応に伴う吸光度変化が大きい、420 nm を測定波長とした。測定例を図2に示す。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。反応速度はある時間におけるこの曲線上の接線の傾き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  $A \cdot \text{min}^{-1}$  ( $A$ は吸光度)で表した。図2からわかるようにこうして求めた $v$ はバナジウム濃度に依存するので、この $v$ を用いてバナ

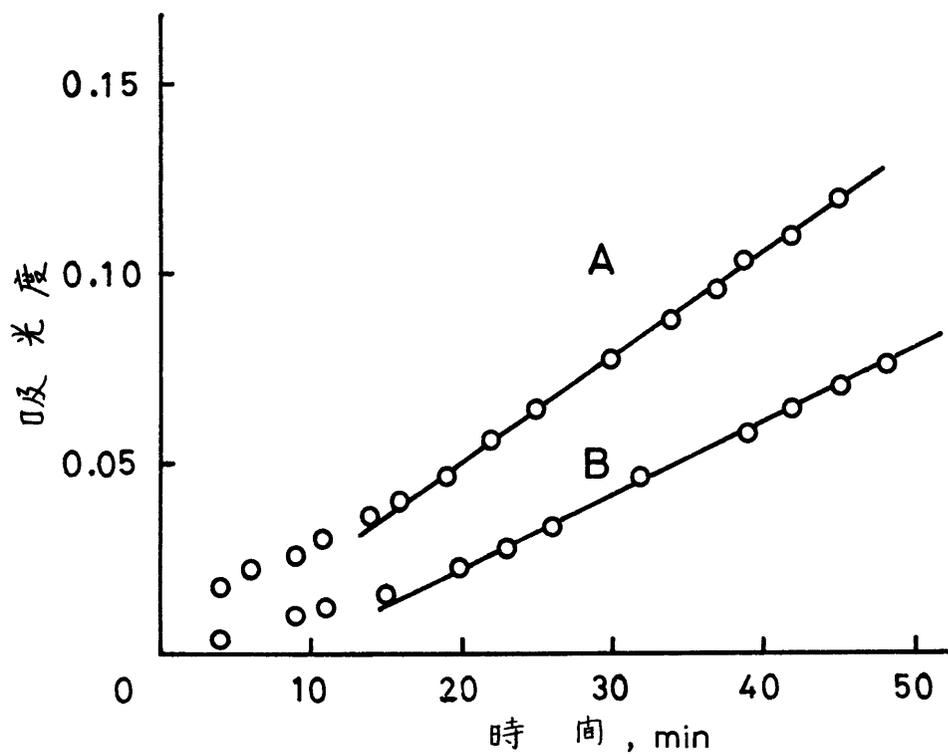


図2 没食子酸の酸化にともなう吸光度変化の測定

(A) 80 ng V , (B) 50 ng V

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 , 温度  $30^{\circ}C$

ジウムを定量する方法について検討した。

## 2.4 pHの影響

反応速度に及ぼすpHの影響を調べた。緩衝液として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範囲で進行する場合が多いが、図3に示す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pH3.5付近で極大値をとることが認められた。従って反応速度から定量を行おうとする場合はpH3.5で最大感度となる。しかし、このpHでは反応速度を求める際の直線近似がやや難しく、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pH3.8を選んだ。バナジウムが存在しない場合(すなわちブランク)には検討したpH領域全般にわたって反応は極めて遅く、ほとんど無視し得る程度であった。

## 2.5 没食子酸及び臭素酸カリウム濃度の影響

図4に示すように、両試薬の場合とも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 $5.3 \times 10^{-3} M$ (1%溶液で2ml相当)及び臭素酸カリウムが $6.0 \times 10^{-3} M$ (2%溶液で

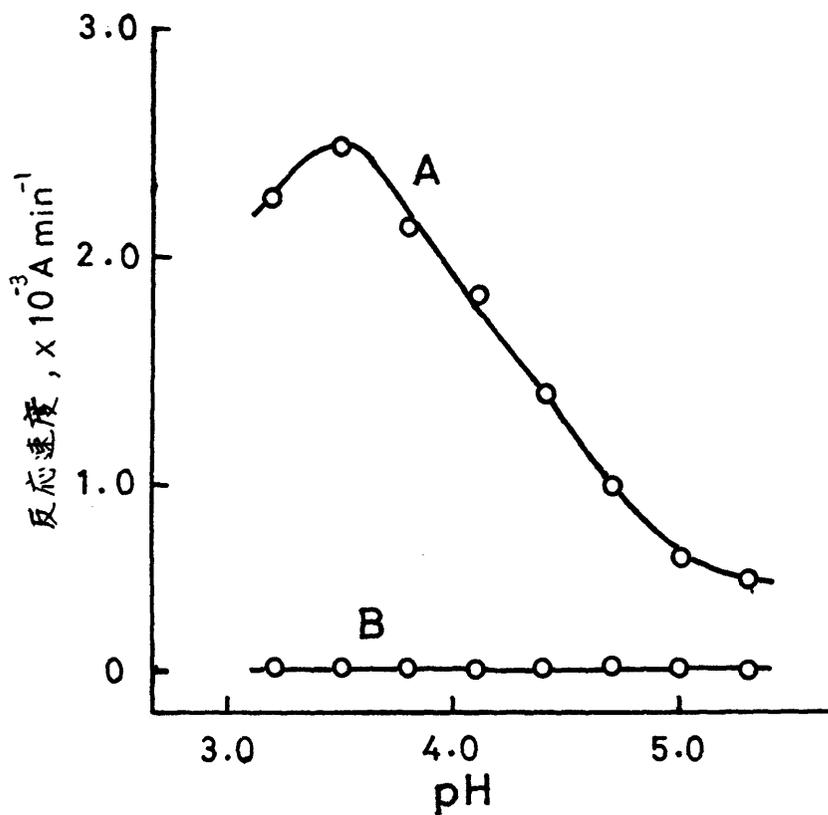


図3 反応速度に及ぼすpHの影響

(A) 50 ng V , (B) フランク (0 ng V)

没食子酸  $5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  , 臭素酸カリウム  $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

温度  $30^\circ \text{ C}$

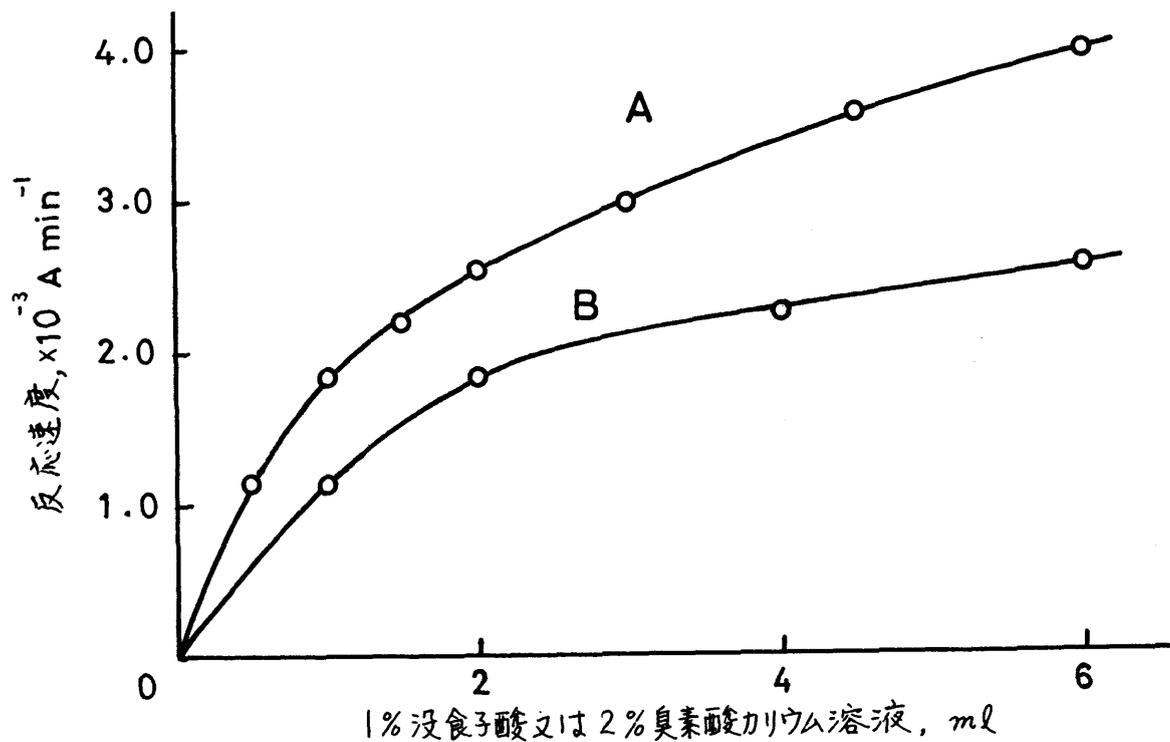


図4 反応速度に及ぼす没食子酸及び臭素酸カリウム濃度の影響

- (A) 臭素酸カリウム... 1%没食子酸溶液 2 ml 添加  
 (B) 没食子酸... 2%臭素酸カリウム溶液 1 ml 添加
- } 50 ngV 共存

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乗及び0.5乗に比例して大きくなることが認められた。また、バナジウムが存在しないと検討した濃度範囲では反応は極めて遅く、ほとんど無視し得た。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、2.7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。

## 2.6 反応温度の影響

反応温度と反応速度の関係を図5に示す。温度の上昇とともに反応速度は大きくなり、分析感度も良くなるといえるが、精度を良くするためにはできるだけ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で実験することとした。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 $\pm$ 約3%に相当する。

## 2.7 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  $6.0 \times 10^{-3} \text{M}$ )及び条件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、

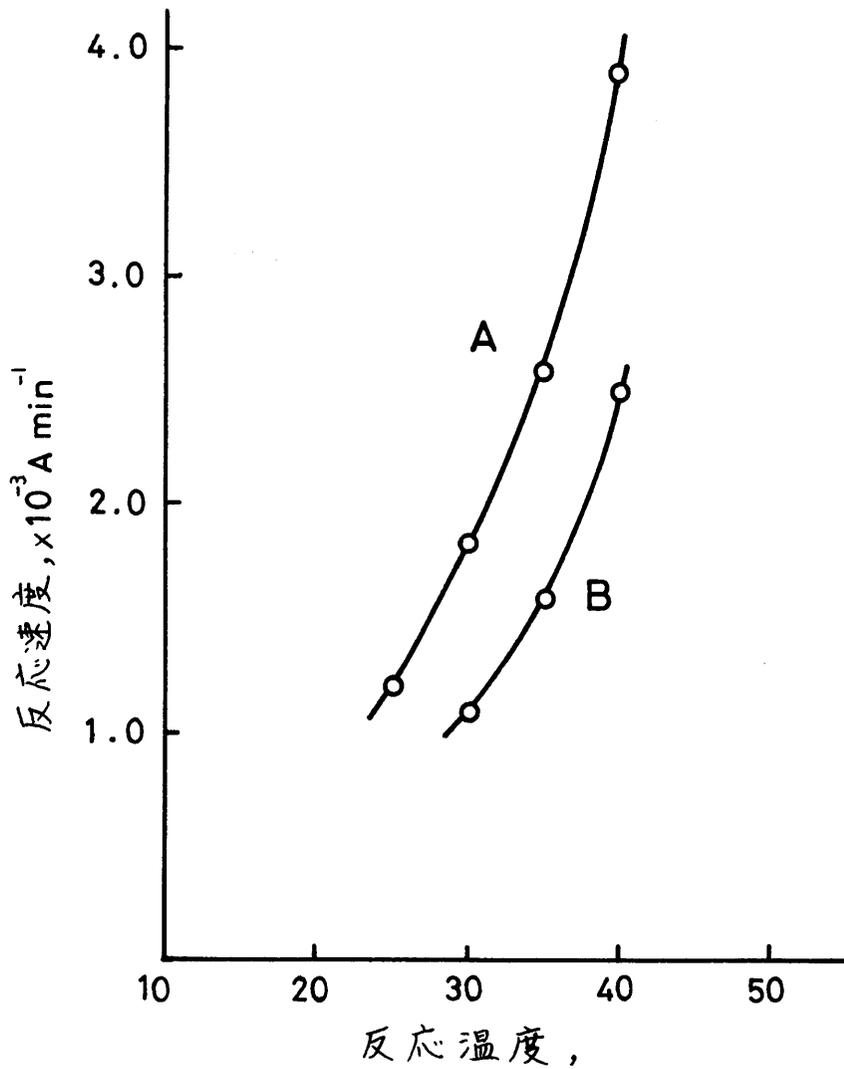


図5 反応温度と速度の関係

(A) 50 ng V, (B) 30 ng V

没食子酸  $5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 臭素酸カリウム  $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

両者とも pH 3.8, 反応温度は 30°C である。

結果は図 6 に示すように 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(相対標準偏差 9.4%), 極微量域の定量に都合が良い。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) での相対標準偏差はそれぞれ 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 ngV/ml であった。

ペルオキシ硫酸塩を酸化剤とする Fishman<sup>18)</sup> の方法では 0.1 ng/ml 程度の感度とされているが著者が追試した結果では 1 ng/ml 程度しか得られず, この理由については不明である。ただ彼らの方法では検量線は 80 ng 以上では直線にならないとされているが, 臭素酸カリウムを酸化剤とする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。また, 彼らの方法で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まったくなく, 再現性良く定量でき, しかも操作は簡単である。

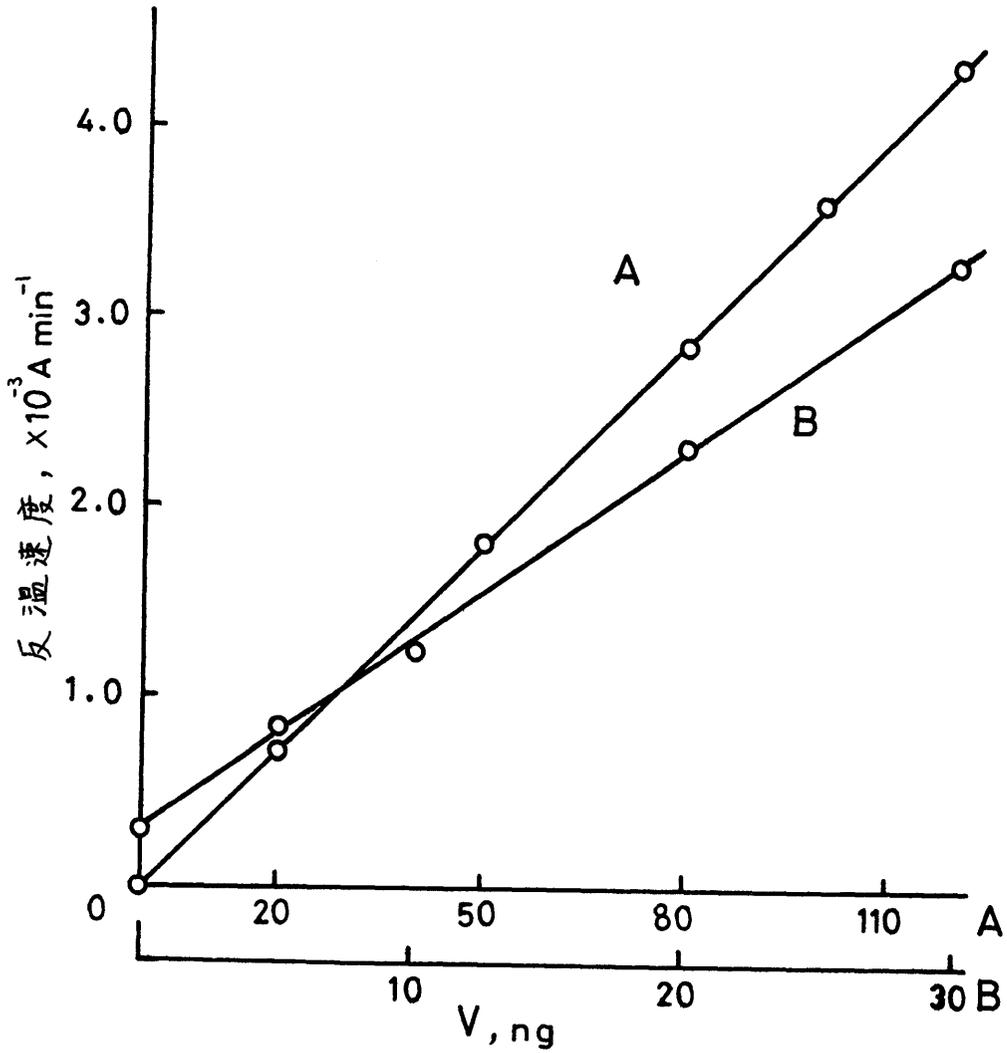


図6 バナジウム量と反応速度の関係 - 検量線

(A) 没食子酸  $5.3 \times 10^{-3} M$ , 臭素酸カリウム  $6.0 \times 10^{-3} M$

(B) 没食子酸  $1.1 \times 10^{-2} M$ , 臭素酸カリウム  $2.7 \times 10^{-2} M$

## 2.8 試薬の安定性

ペルオキシ硫酸溶液は不安定なので、先にあげた Fishmanら<sup>18)</sup>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。

更に没食子酸溶液の濃度は2%と過飽和に近いものを用いているため、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つかめないばかりでなく、溶液も常に新しく調製する必要があった。

そこで本研究で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調製後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わかった。また、試薬の調製法もペルオキシ硫酸塩の場合よりも簡単であり、種々利点が多い。

## 2.9 塩類の影響

実際試料の分析に應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りにくいので高純度の1M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0~0.2 M濃度(1M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。また、検量線も硫酸アンモニウム共存の影響はほとんどなく図6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わかった。

## 2.10 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、表1の結果が得られた。

検討した多くの他種イオンについては1000~2000倍量の共存ではほとんど影響を受けなすが、アルミニウム(III)、鉄(III)、タングステン(VI)、モリブデン(VI)、よう化物イオンなどは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(III)はふっ化物イオンの添加により2000倍量程度までは影響を抑えることができ、タングステン(VI)、モリブデン(VI)、よう化物イオンなどは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と考えられる。

本法における妨害イオンはFishmanら<sup>18)</sup>の場合とはほぼ同じであるが、彼らの場合にはりん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、実際分析に適用しやすくなった

ものと考えられる。

表1 共存イオンの影響(バナジウム:50ng)

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	相対誤差 (%)
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	11
	100*	3.6
	50*	1.8
Fe(III)	1	21
Hg(II)	10	5.4
	5	3.6
Mn(II)	100	1.8

\*  $\text{F}^-$ (500 $\mu\text{g}$ )添加.

(次ページに続く)

(表1の続き)

共存イオン	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	相対誤差 (%)
Ag(II)	10	3.6
	5	1.8
Cu(II)	20	1.7
	10	3.4
Co(II)	15	1.8
W(VI)	5	-1.7
	3	3.4
Mo(VI)	6	6.9
	3	1.8
Se(IV)	100	0
Ni(II)	50	1.7
F <sup>-</sup>	500	0
Br <sup>-</sup>	100	1.7
	50	1.8
I <sup>-</sup>	5	6.9
	3	3.4
Cl <sup>-</sup>	500	0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	500	-1.8

### 3 天然水の分析への応用

各種天然水中のバナジウムを定量することは地球化学、生物化学、環境化学などの研究にとって極めて重要である。天然水中に含まれるバナジウム濃度は平均 $1\mu\text{g/l}$ 程度とされており<sup>23)</sup>、極めて低レベルであるうえ、他の多くの元素が共存している。そのため従来の定量法では選択性や感度を増すためになんらかの分離濃縮法が前処理操作として含まれているものがほとんどである。たとえば、溶媒抽出-原子吸光法<sup>24)</sup>、イオン交換及び共沈分離-吸光光度法<sup>25)</sup>、イオン交換分離-吸光光度法<sup>26)</sup>、イオン交換及び溶媒抽出分離-放射化分析法<sup>27)</sup>などが報告されているが、これらの方法では1~数lという多量の水試料が必要であり、従って前処理に多大の時間と労力を伴う。Fishmanら<sup>18)</sup>は触媒反応を用いる水中のバナジウムの定量法を報告しているが、多種多様な水試料を分析するには感度や選択性が不十分である。著者はこれらの問題を解決するため前節で得た反応速度法を河川水や湖水などのバナジウムの定量に応用することを検討した。前節で得た方法は感度や簡便性にすぐれており、選択性も比較的良いが、水分析への応用にあたっては鉄、銅、チタン、モリブデン及びタングステンが分離してあった方がより確実であると考えられるので、そのために硫酸(又は塩酸)-過酸化水素溶液でのイオン交換分離法を研究した。過酸化水素を含む酸溶液で

のバナジウムや数種の金属イオンのイオン交換分離についてはすでに報告があるが<sup>28)~30)</sup>，ここでは反応速度法の前処理として適当な分離条件を見いだすための検討を行い，分離を完全にするために陽イオン及び陰イオン交換カラムを併用する方法を開発した。

分離後にバナジウムと共存する塩酸や過酸化水素は加熱により簡単に除去できるので定量になら支障を与えず好都合であった。

本法を河川水や湖水の分析に応用し満足すべき結果を得た。本法によればわずか100 ml以下の試水で0.03 ppbまでのバナジウムを定量できる。

### 3.1 イオン交換カラム

強酸性陽イオン交換樹脂：ダイヤイオンSK1 (8% D.V.B., 100 ~ 200 X ツシユ)。

強塩基性陰イオン交換樹脂：ダイヤイオンSA100 (8% D.V.B., 100 ~ 200 X ツシユ)。

イオン交換カラム：(a)分離用カラム 先端を細くしたほけい酸ガラス製カラム (内径1.6 cm, 長さ15 cm) に木にほぐした脱脂綿をつめ，よくコンディショニングされた陽イオン交換樹脂(H形)又は陰イオン交換樹脂(C形)を木とともにスラリー状にして流し入れ，樹脂の高さを3 cmとする。更にその上に木でほぐした

脱脂綿をうすく詰めた。流速はプラスチック製のチューブストッパーにより調節した。使用前には陽イオン交換カラムともに50 mlの1 M塩酸-0.1%過酸化水素溶液，ついで30 mlの水，最後に20 mlの0.05 M塩酸-0.1%過酸化水素溶液を流しておく。

(b) 容量分布係数測定用カラム 内径1 cmのガラスカラムに上記と同様にして陰イオン交換樹脂を6 cmの高さにつめたものを使用した。

### 3.2 実験方法

試水を採取後，直ちにメンブランフィルター(Millipore, タイプHA ポアサイズ $0.45\mu\text{m}$ )で濾過し，塩酸を加えて0.05 M塩酸酸性とし，ポリエチレンびんに貯える。これから100 ml以下の適当量(100 ng以下のバナジウムを含むように)をビーカーにとり，3%過酸化水素溶液を加えてその濃度を0.1%とする。この溶液を陽イオン交換カラムに流し入れ，流出液は陽イオン交換カラムの下部に位置した陰イオン交換カラムにそのまま流し入れる。なお流速はすべて約3 ml/minとする。試料を流し終わったら50 mlの洗液(0.05 M塩酸-0.1%過酸化水素)を同様に流す。次に陰イオン交換カラムに25 mlの溶離液(1 M塩酸-0.1%過酸化水素)を流してバナジウムを溶離し，流出液はガラスビーカー(50 ml)に受ける。

これに1M硫酸3mlを加え、ホットプレート上で硫酸白煙がわすかに生ずるまで加熱する。放冷後、水を用いて内容液を共栓付き試験管(25ml, 目盛付き)に移し、2Mのアモニア水(1M硫酸3mlを中和するに必要な量をあらかじめ求めておく)と緩衝液1.3mlを加えてpHを3.8に調節する。これに没食子酸溶液(1%)3mlと水を加えて液量を18mlとし、恒温槽(30±0.1°C)中に10分置く。これに臭素酸カリウム溶液(2%)2mlを加えて反応を開始させ、以下2.2の操作に従ってバナジウムを定量する。

### 3.3 イオン交換分離

イオン交換樹脂に対する各元素の吸着性を検討するにあたり、次のような定量法を用いた。

バナジウム：N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン抽出吸光度法，モリブデン及びタングステン：亜鉛ジチオール抽出吸光度法，銅：ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛抽出吸光度法，チタン：ジアンチピリルメタン吸光度法。これらの定量にあたっては被験液に硫酸を加えて加熱白煙処理をし、塩酸や過酸化水素を除去した。鉄：塩酸(又は硫酸)及び過酸化水素共存下でチオシアン酸塩吸光度法によった。

まず陰イオン交換樹脂に対するバナジウムの吸着性に及ぼす過酸化水素濃度の影響を調べた。酸濃度が一定であれば図7に示すように過酸化水素濃度が大きいほどバナジウムはより吸着されやすくなることかわかる。しかし、過酸化水素濃度が0.4%ではカラム中に気泡が発生する場合も見られたので0.1%で実験することとした。

つぎに0.1%過酸化水素を含む塩酸あるいは硫酸酸性溶液におけるバナジウム、モリブデン、タングステン及び鉄の陰イオン交換樹脂に対する吸着特性について調べた。カラム法により得られた容量分布係数 $D_v$ を表2に示す。バナジウムは酸濃度が大きくなるほど吸着されにくくなり、1M以上になるとほとんど吸着されない。同じ規定濃度では硫酸酸性の方がむしろかはるがより吸着されやすいといえる。バナジウムの $D_v$ は低い酸濃度においてもそれほど大きくないので、試料溶液や洗液を余り多く流すと漏出の危険がある。0.1M塩酸及び0.05M硫酸の場合のバナジウムの溶離曲線を図8に示す。0.1M塩酸酸性及び0.05M硫酸酸性(いずれも0.1%過酸化水素を含む)の場合にバナジウムを漏出させないように流せる液量はそれぞれ洗液50mlを含めて100ml及び150ml程度であることがわかる。同様の実験により0.05M塩酸-0.1%過酸化水素溶液の場合には150mlまで流せることがわかった。

0.1%過酸化水素を含む0.05M及び0.1Mの塩酸又は硫酸溶液における陰イオン交換樹脂に対するチタン及び銅の $D_v$ はいずれ

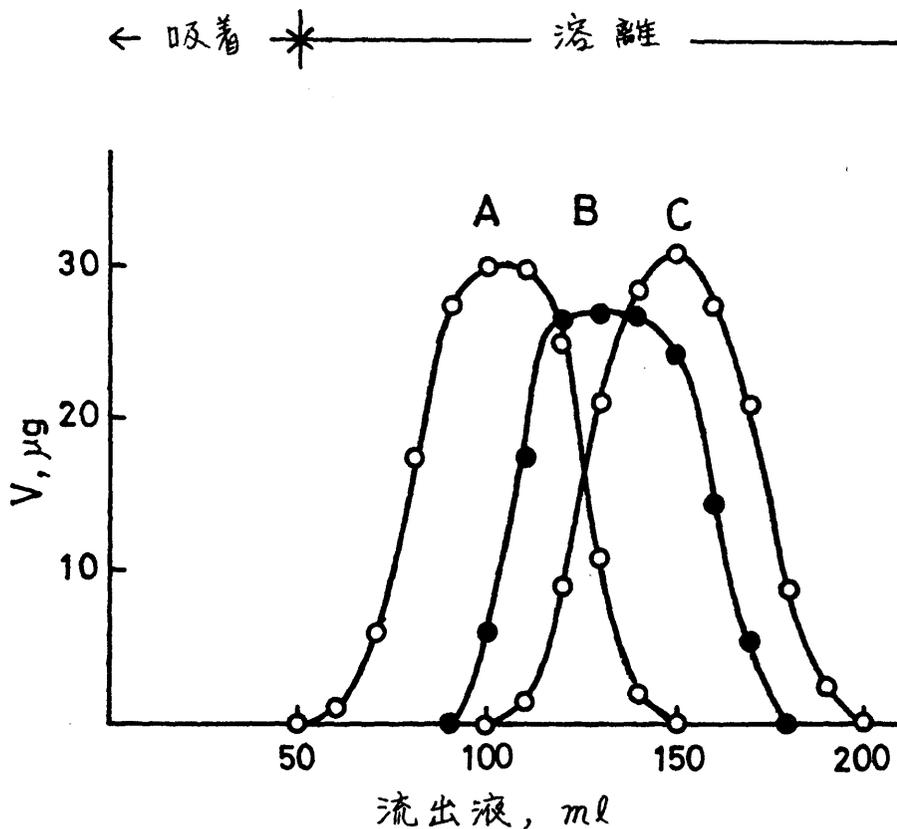


図7 バナジウムの吸着特性と過酸化水素濃度の関係

(A) 0.1M HCl - 0.05% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B) 0.1M HCl - 0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(C) 0.1M HCl - 0.4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

各液性の溶液 (150 μg V を含む) 50 ml をカラム (b) (ダイヤイオン SA100) に流し、更に同液性の溶離液を流した。

も0.5以下であった。

表2 容量分布係数 $D_v$ の測定結果

元素	酸の種類	$D_v$ *1					
		酸濃度 *2					
		0.05M	0.1M	0.2M	0.5M	1M	2M
V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		>51	46		5	2.6
	HCl	>51	31		1.5	<0.5	
W	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			>50		>50	
	HCl	>51	>51		56	>50	
Mo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			>50		>50	
	HCl	>51	>51		>51	>50	
Fe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		8	4		<0.5	
	HCl	<0.5	<0.5		<0.5	<0.5	

\*1 カラム法による。

\*2 いずれも0.1%過酸化水素共存。

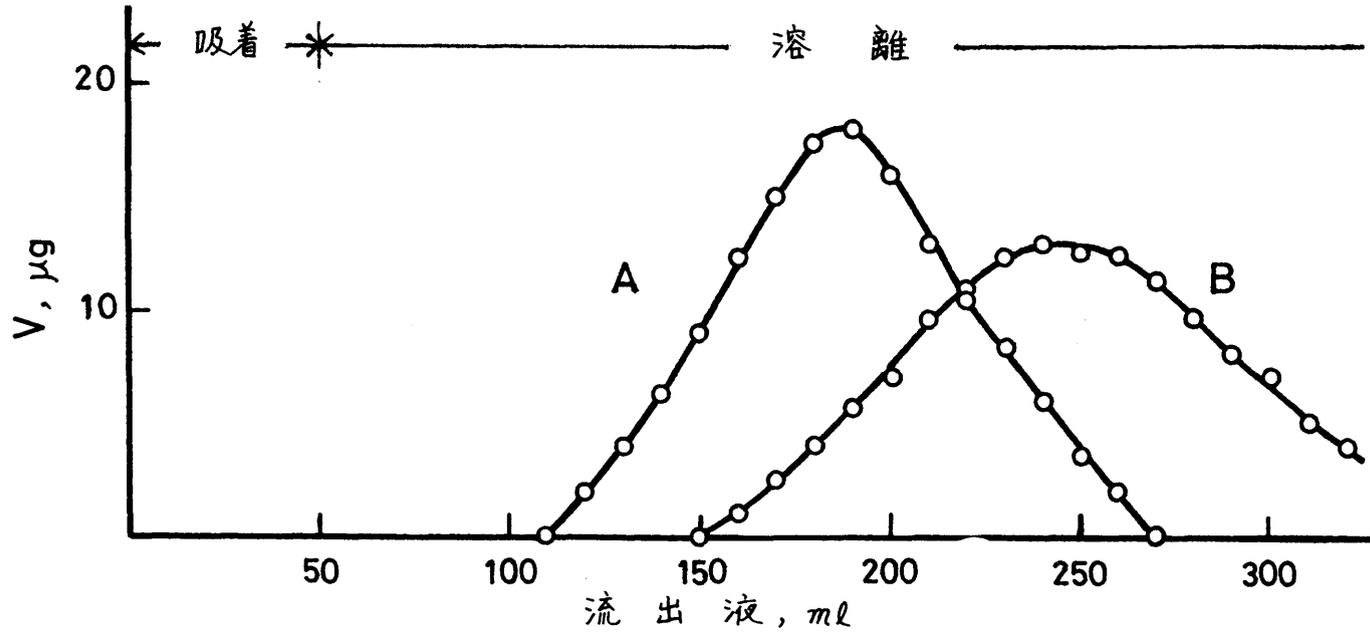


図8 バナジウムの溶離曲線

(A)  $0.1\text{M HCl} - 0.1\% \text{H}_2\text{O}_2$  …… Cl形樹脂, (B)  $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4 - 0.1\% \text{H}_2\text{O}_2$  ……  $\text{SO}_4$ 形樹脂,  
各液性の溶液 ( $150\mu\text{g V}$ を含む)  $50\text{ ml}$ をカラム(a) (ダイヤイオンSA100)に流し, 更に同液性の溶離液を流した。

これらの結果から、陰イオン交換カラムを用いて塩酸(又は硫酸)-過酸化水素溶液でのバナジウムの選択的分離が可能と考えられる。すなわち、0.1M塩酸-0.1%過酸化水素濃度とした試料溶液を陰イオン交換カラムに流し入れるとバナジウム、モリブデン及びタングステンは吸着されるが、鉄、銅、チタンは吸着されずにそのまま流出する。バナジウムの $D_{\text{V}}$ とモリブデン及びタングステンの $D_{\text{M}}$ とは大きな差があるので、1M塩酸-0.1%過酸化水素溶液でバナジウムのみを溶離することができると考えられる。これらの実験結果を図9に示す。バナジウムの溶離液の量は25mlで十分であった。これでバナジウムはモリブデン、タングステン、鉄、銅、チタンなどの有害イオンから分離できたわけであるが、実際に50ngのバナジウムをこれらから分離し、反応速度法で定量したところ、鉄やチタンが300 $\mu\text{g}$ 以上共存する場合には再現性が悪く、正の誤差を与える傾向が見られた。これはおそらく(a)バナジウムの漏出を防ぐために洗液をできるだけ少なくする必要があったこと、(b)酸濃度が低いため鉄やチタンのように加水分解しやすい元素が一部カラム中に残留していたためと考えられる。

予備実験の結果によれば、0.1%過酸化水素を含む0.3M×Fの塩酸溶液ではバナジウム、モリブデン及びタングステンは陽イオン交換樹脂に吸着されないのに対して、鉄、チタン及び銅などはよく吸着されることが確かめられた。そこで、これら鉄、チタン及び銅の分離を確実に行うと同時に他の多くの陽イオンも吸着除去できれば好都合

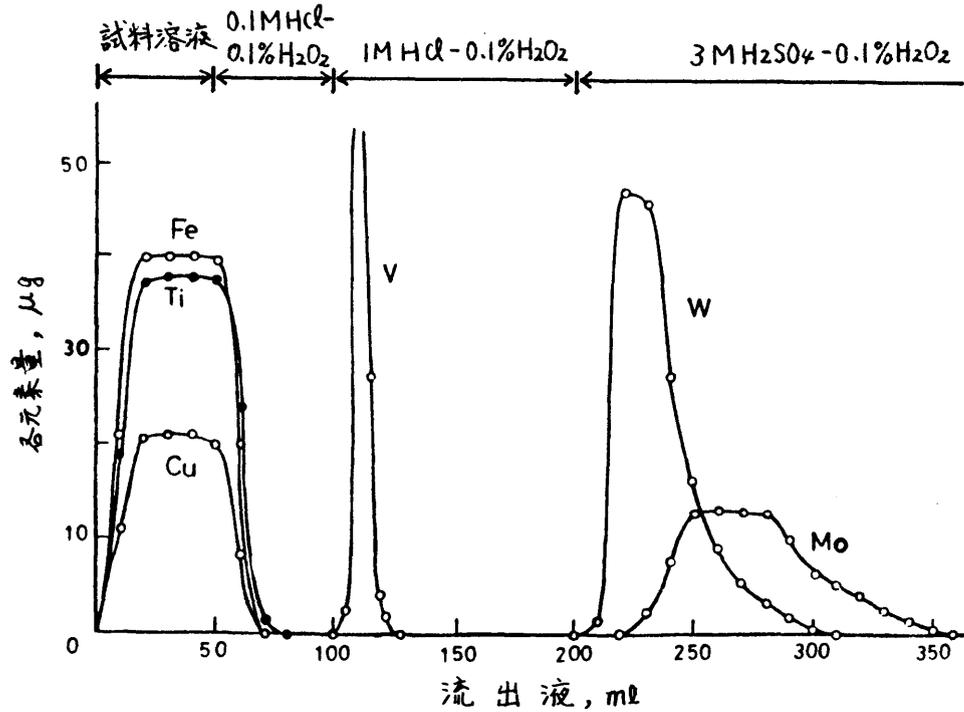


図9 バナジウム, モリブデン, タングステン, 鉄, チタン及び銅の溶離曲線

試料溶液: 0.1M HCl-0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 (50 ml), V 150  $\mu\text{g}$ , Mo 100  $\mu\text{g}$ ,  
 W 150  $\mu\text{g}$ , Fe 200  $\mu\text{g}$ , Ti 200  $\mu\text{g}$ , Cu 100  $\mu\text{g}$  の各元素を単独で含む溶液で実験した。  
 イオン交換カラム (α) (9'ヤイオン SA100), 流量 3 ml/min

であると考えられたので、陽イオン交換カラムと陰イオン交換カラムを組み合わせた分離法を検討した。0.05M塩酸-0.1%過酸化水素濃度とした試料溶液をまず陽イオン交換カラムに流して鉄、チタン、銅などの陽イオンを吸着除去する。バナジウム、モリブデン及びタングステンは吸着されずに流出し、流出液をそのまま陰イオン交換カラムに流し入れてこれらを吸着させ、前述したと同様に溶離液(1M塩酸-0.1%過酸化水素)を流してバナジウムのみを溶離する。実験の結果、鉄、チタン及び銅はバナジウムのフラクションに全く混入が見られず、またバナジウム、モリブデン及びタングステンの溶離曲線は図9と同じであった。これらのことからほぼ完全にバナジウムを分離できることが示された。20 $\mu$ gのバナジウムについて回収率を調べた結果、98 $\pm$ 3%とほぼ満足すべき結果が得られた。

なお、試料溶液は塩酸酸性でも硫酸酸性でも同様な結果が得られるが、酸の種類と濃度によって用いる液量に注意する必要がある。

#### 3.4 反応速度法によるバナジウムの定量

前節で述べた反応速度法を応用するにあたり、ブランク値を低くして、なおかつできるだけ感度を上げるため3.2のように試薬濃度を変えて実験した。

この反応速度法では試料溶液は中性付近が望ましく、また

過酸化水素のような酸化剤の共存は好ましくない。従って、前述のイオン交換分離後のバナジウムを含む溶液中の塩酸や過酸化水素を除去する必要がある。簡単には加熱蒸発させれば良いが、ビーカーの中でそのまま加熱した場合にはバナジウムの酸化物が生成し、一部不溶解のためと思われるが、定量値の再現性が十分でなかった。そのため1M硫酸3mlを添加して加熱除去したところ、再現性及び回収率とも良好な結果が得られた。硫酸を添加したためにアンモニア水で中和する必要があるが、生成する硫酸アンモニウムは1M硫酸の4ml相当でも定量に影響しなかった。

3.2の操作に従って50 ngのバナジウムを定量した結果、鉄(III)、鉄(II)、アルミニウム(III)、銅(II)の各1 mg、チタン(IV)、モリブデン(VI)、タングステン(VI)の各500  $\mu$ gの共存による影響は見られなかった。これらは分離しない場合は定量を大きく妨害する。その他の多くの他元素は分離しなくてもバナジウムの1000倍量程度ではほとんど妨害しないが、陽イオンの大部分はこの分離条件では陽イオン交換カラムに吸着されると考えられるので、より選択性が向上されたものと期待される。このように本定量法の選択性は非常にすぐれているといえる。

0~100 ngのバナジウムを含む合成試料について、3.2の全操作を行い、検量線を作成した結果、分離操作を行わずに標準液のみで作成した検量線とほぼ同じ傾きの直線が得られた。

全操作を通してのブランク値はイオン交換樹脂の十分なコンディショニ

ングやできるだけ純度の良い試薬を用いることにより、ほとんど無視し得る程度に小さく抑えることができた。ただし、試薬溶液やイオン交換カラムを新しく調製した場合は必ずブランクをチェックする必要がある。

### 3.5 分析結果

山梨県甲府市内で採取した河川水及び湖水の分析結果を表3及び表4に示す。

本法の信頼性を確かめる意味で同一試料について、試料量を変え、またバナジウム標準溶液を加えて定量した。その結果、表に見るように精度、回収率ともに良好であった。

本法は感度や選択性にすぐれており、そのためわずかの試水量でも分析でき、操作も簡単である。100 mlの試水で0.03 ppbまでの定量が可能であるが、これは1 lの試水を用いた放射化分析法<sup>27)</sup>によるアメリカ各地の水の分析結果の中のバナジウムの最低値に対しても十分な感度である。

また、本法はChanら<sup>25)</sup>による共沈分離法を応用するならば、海水中のバナジウムの定量にも応用可能である。

採水後、塩酸酸性としてポリエチレンびんに保存した試水については少なくとも1週間以内はバナジウムの損失は認められなかった。

表3 河川水中のバナジウム定量結果

試水量 (ml)	V 添加量 (ng)	V 定量値 (ng)	試料中のV (ng)	試料中のV (ng/ml)	回収率 (%)
100		73	73	0.73	
100		78	78	0.78	
100		80	80	0.80	
50		40	40	0.80	
50		39	39	0.78	
50	20	57	37	0.74	93
50	20	58	38	0.76	98
50	50	87	37	0.74	97
50		39	39	0.78	
50		40	40	0.80	
			$\left\{ \begin{array}{l} \bar{x} = 0.77 \\ \sigma = 0.03 \end{array} \right.$		

採水場所: 荒川, 山梨県甲府市平瀬 (1975年9月3日).

表4 湖水中のバナジウム定量結果

試水量* (ml)	V 添加量 (ng)	V 定量値 (ng)	試料中のV (ng)	試料中のV (ng/ml)	回収率 (%)
50		90	90	1.80	
50		95	95	1.90	
50		93	93	1.86	
50		90	90	1.80	
25		48	48	1.92	
25		47	47	1.88	
25		47	47	1.88	
25	20	68	48	1.92	108
25	20	66	46	1.84	98
25	50	95	45	1.80	97
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{x} = 1.86 \\ \sigma = 0.06 \end{array} \right.$					

\* 表面水

採水場所：千代田湖，山梨県甲府市下帯那（1975年  
9月17日）

#### 4 大気粉じん中のバナジウム分析への応用

大気粉じん中のバナジウムは主に石油や石炭などの燃焼に由来するものといわれ、大気汚染問題に関連してその定量法の研究は重要と思われる。わが国の代表的な諸都市における値<sup>31)</sup>を参考にすると、そのバナジウム濃度はほぼ $2 \sim 4 \text{ ng/m}^3$ 程度であり、多くの場合 $10 \text{ ng/m}^3$ 前後である。米国でも $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu\text{g/m}^3$ 程度<sup>32)</sup>で極めて少ない。また、バナジウム濃度の短時日内の変化を求めたり、発生源の探索を行う場合には捕集試料量も少なくなるため、特に高感度な分析法が要求される。現在、放射化分析法<sup>33)34)</sup>、発光分析法<sup>25)~37)</sup>その他の方法による定量法の研究が行われているが、発光法その他では感度が十分でない。放射化分析法では感度は良いが、特殊設備を要し、一般的でない。

本研究では2節で得た反応速度法を大気粉じんや排ガス中のバナジウムの定量に応用するため、試料の捕集、酸分解、分離法など種々研究した。大気粉じん中のバナジウムは極微量であると同時に多くの他成分と共存しており、反応速度法を応用する場合には共存イオンの影響を考慮する必要がある。そこで、できるだけ多様な試料にも適応できるように分離法との併用を検討し、3節で開発した分離法を有効に利用した。本研究により得られた分析法によれば $3 \text{ ng}$ 程度までのバナジウムを簡便に、しかも選択性良く定量可能で、バナジウム濃度の時間変化も測定できた。

## 4.1 試薬及び装置

イオン交換樹脂及びイオン交換カラムは3節で使用したものと同一である。ただし、陰イオン交換樹脂は $\text{SO}_4$ 形とし、使用前にカラムに流す溶液の最後は0.05M硫酸-0.1%過酸化水素溶液30mlである。

大気粉じんの捕集用フィルターには酸で分解しやすく、重金属の含有量が少ないなどの理由からMFミリポアフィルター-RA(47mmφ, ポアサイズ $1.2\mu\text{m}$ )を用いた。

エアサンプラーは柴田化学器械製多段式ローボリウムエアサンプラーを、大気吸引用には日立ロータリーコンプレッサー-Type 200 WRC-20を、空気流量計は草野科学器械製フロート式フローメーターを使用した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試料捕集

ローボリウムエアサンプラーを用い、毎分20ℓの流速で大気を吸引し、大気粉じんを捕集した。捕集フィルターの下側にバックアップフィルターとしてミリポアマイテックスLC(ポアサイズ $10\mu\text{m}$ )を用いた。捕集中のフィルターによる圧力損失に伴う実流量の変化は水銀液マノメーターによる差圧測定を行い、付属の補正表により流量を一定とした。10 $\mu\text{m}$ 以上の粒子も捕集する場合には多段型セパレーターを取り外した。

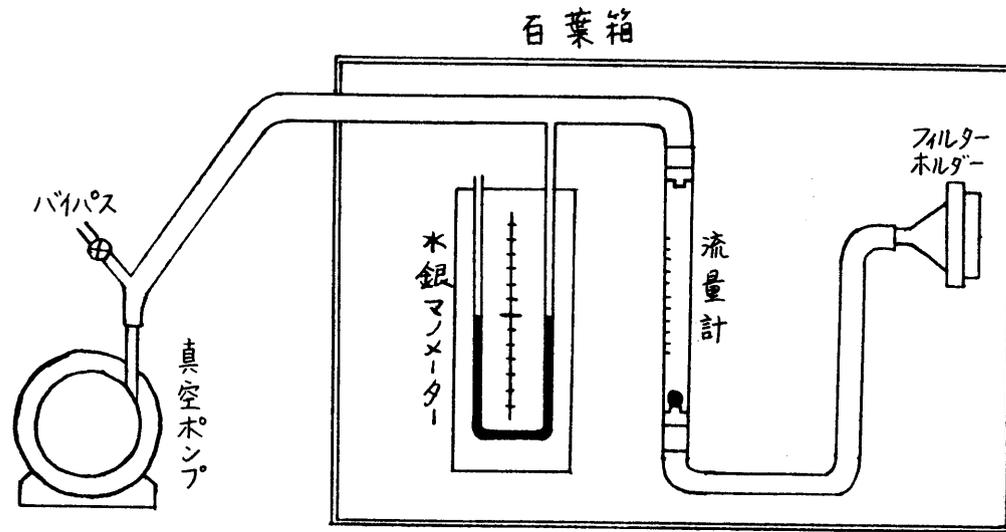


図 10 ローボリュームエアサンプラーの組み立て

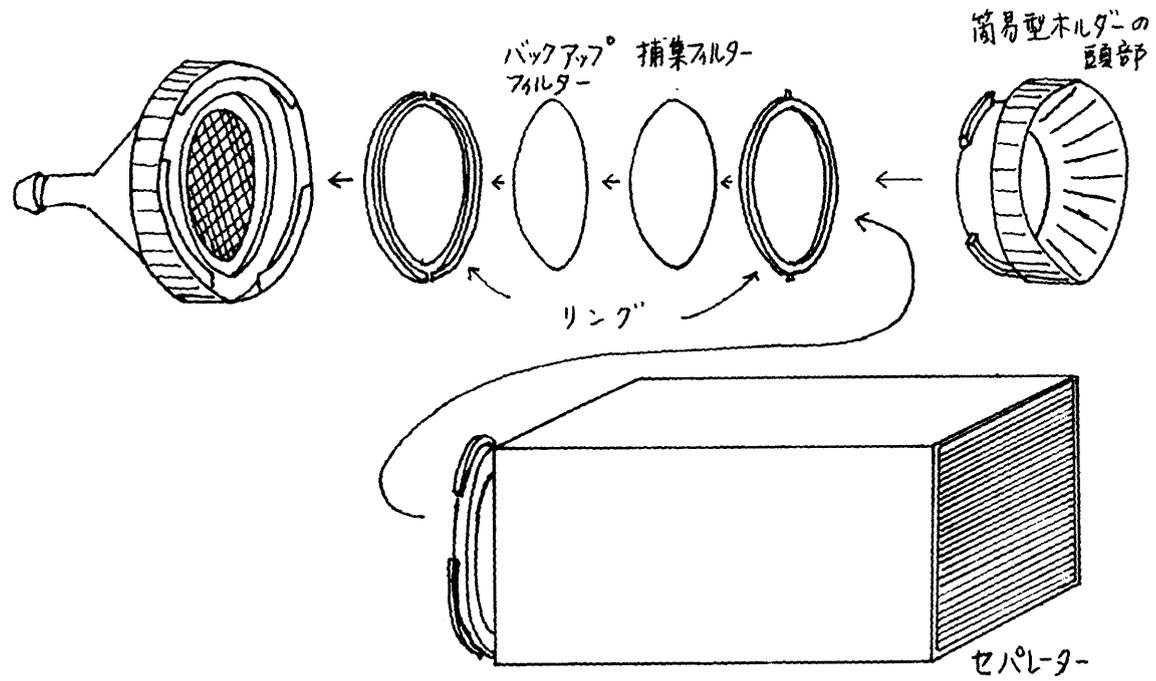


図 11 フィルターホルダー部の組み立て

ローボリウムエアサンプラーの組み立てを図10に、フィルターホルダーの組み立てを図11に示す。

#### 4.2.2 定量操作

(i) 捕集後のフィルターをステンレス製の皿で回し切りにし、トールビーカー(100 ml)に入れる。これに7M硫酸5 ml, 30%過酸化水素水1 mlを加え、時計ざらでふたをし、ホットプレート上で加熱する。30分後に時計ざらをとリ、1M硫酸2.5 mlを加え(試料量が多い場合はあとのイオン交換分離の際の分取割合に応じてこの硫酸量は増加して良い)、再び加熱する。硫酸白煙が生じ、液が十分黒色になったら放冷し、60%過酸化水素水数滴を加え、時計ざらでふたをして再び加熱する。溶液が着色しなくなるまでこの操作を繰り返す、更に60%過酸化水素水の総使用量が1 mlとなるまで滴加し、穏やかに加熱する。あわ立ちがおさまったら時計ざらとビーカー壁を少量の水で洗い、再び硫酸白煙が生ずるまで加熱する。放冷後、溶液を濾紙(No.5B)で濾過してメスフラスコ(50 ml)に移し、0.01M硫酸20 mlと水でビーカー及び濾紙を洗った後、定容とする。

(ii) この溶液からバナジウムが120 ng以下となるように適当量をビーカー(100 ml)に分取し(分取なしの場合は(i)の操作での濾液を直接ビーカーにとり)、これに1M硫酸及び3%過酸化水素溶液を加え、水で約50 mlにうすめ、0.05M硫酸及び0.1%過酸化水素

の濃度とする。これを陽イオン交換カラムに約3 ml/minの流速で流し、流出液は下部に位置した陰イオン交換カラムにそのまま流し入れる。

洗液(0.05 M硫酸-0.1%過酸化水素)40 mlを同様に流した後、陰イオン交換カラムに30 mlの水を流す。次に陰イオン交換カラムに溶離液(1 M塩酸-0.1%過酸化水素)25 mlを流し、流出液はビーカー(50 ml)に受ける。これをホットプレート上で硫酸白煙がわずかに生ずるまで加熱し、放冷する。

(iii) 内容液を少量の水で共栓付き試験管(25 ml, 目盛付き)に移し、2 Mアンモニア水(4.3で述べるように陰イオン交換カラムに吸着された $\text{SO}_4^{2-}$ を溶離して生成する硫酸を中和するに必要な量をあらかじめ求めておく)と緩衝液を加えてpH 3.8に調節する。これに没食子酸溶液(1%)3 mlと水を加えて液量を18 mlとし、恒温浴(30 ± 0.1°C)中に10分置く。これに臭素酸カリウム溶液(2%)2 mlを加えて反応を開始させ、以下2.2の操作に従ってバナジウムを定量する。

本法は感度が高いので試薬ブランクなどについては特に注意が必要で、新しく溶液を調製したとき、イオン交換カラムを取り替えたとき、ロットの異なる試薬を用いたときなどはその都度ブランク値を確かめる必要がある。

#### 4.3 イオン交換分離

2節で得られた反応速度法によりバナジウムを定量する際に100～200倍量の鉄(III)，チタン(IV)，モリブデン(VI)，タングステン(VI)などが共存すると影響を受ける。このため天然水の分析への応用では塩酸-過酸化水素溶液から陽，陰両イオン交換カラムによりバナジウムを選択的に分離した。この分離法は反応速度法の前処理としては非常にすぐれているが，本研究に適用する場合，捕集した粉じんを酸処理後，更にフィルターを硫酸と過酸化水素で分解するのでイオン交換分離も硫酸酸性で行うと着床が良い。その場合， $\alpha$ 形樹脂を用いると硫酸イオンが樹脂に吸着され，1M塩酸でバナジウムを溶離するときに硫酸が生成する。フィルターの分解に用いた硫酸は分解操作中に一部損失するので<sup>39)</sup>，分解後の溶液中に残る硫酸量を一定とするのは難しく，後のpH調節が面倒で，不正確となりやすかった。 $\text{SO}_4$ 形樹脂を用いればこの問題は解決され(樹脂量が一定であれば溶離されて生成する硫酸量も一定となる)，しかも溶離液中の塩酸や過酸化水素を加熱除去する際にわざわざ硫酸を加える必要がなく，pH調節も楽であった。

次に問題となるのは過酸化水素を含む硫酸酸性における各元素の $\text{SO}_4$ 形樹脂に対する吸着性であるが，このことについてはすでに3.3で基礎的検討がなされており，塩酸酸性で $\alpha$ 形樹脂を用いる場合とほぼ同様にバナジウムの分離が可能であることが明らかにされている。従って，これらのデータを基に種々検討し，4.2.2

のような操作を決定した。

#### 4.4 試料処理及びフィルターの分解

フィルター上に捕集した大気粉じん中の重金属成分を化学分析するための処理法として種々の酸抽出法が利用されている。そこでまず大気粉じん標準試料(AS-1)<sup>38)</sup>を用いて反応速度法との関連で酸分解法について検討した。試料の10 mg前後をかり取りしてトルビーカー(100 ml)に移し、酸を加えた後、時計ざらでふたをしホットプレート上で30分間加熱、可溶成分を溶解後時計ざらをとり、更に30分間加熱する。この溶液を濾過して100 mlとした。王水の場合には最後に乾固近くまで加熱し、0.2M硝酸を加えて濾過後に100 mlとした。この溶液から3 mlを分取して4.2.2の(ii)以降の操作に従いバナジウムを定量した。試料の分解には7M硝酸5 ml, 7M硝酸5 ml + 30%過酸化水素水1 ml, 2.5M硝酸15 ml, 6M塩酸5 ml, 王水5 mlなどをそれぞれ用いたが、バナジウムの定量値はいずれの場合も $2.0 \sim 2.1 \times 10^2 \mu\text{g/g}$ の範囲であって特に差は認められなかった。酸の代わりに15 mlの熱水で同様に処理した場合は上記の約30%の定量値であった。以上から、本研究では他の操作も考え合わせ、硝酸と過酸化水素を用いることにした。

用いたフィルター(RA)は酸処理の段階で溶解するが、溶液はわずかに黄緑色を呈し、これを陰イオン交換カラムに通すとその着色層の形から溶解成分の吸着が認められた。このことは樹脂の再生に不便であるほか、バナジウム分離にも影響するのでフィルターの溶解成分を完全に分解することにした。既に著者は難分解性高分子化合物の分解に硫酸と60%過酸化水素水を用いて好結果を得ているので<sup>39)40)</sup>、ここでもそれを採用した。分解操作は4.2.2の(i)のとうりで、フィルター一枚に対して過酸化水素量は1mlで十分であった。用いた試薬及びフィルターに基づくブランク値はバナジウムとして2mg以下であった。

#### 4.5 標準試料(AS-1)の分析

以上の検討結果をもとに4.4.2のような操作を設定し、標準試料(AS-1)を分析した結果を表5に示す。この場合、試料量を多く取ったので分解には4.5M硫酸を用い、分取も3/100とし、フィルターは共存していない。この標準試料は各所で、各種の方法により分析されており<sup>41)</sup>、本法によるバナジウムの定量結果はこれらの値とほぼ一致した。バナジウム標準溶液を添加して行った回収実験も良好な結果が得られた。この試料中には多くの各種元素が含まれているが(例之は、約250倍量のアルミニウム、200倍の鉄、5倍のマンガン、25倍のチタン、12倍の重鉛、100倍のカルシ

ウムやマグネシウムなど), 本法ではこれらの影響を受けずに定量でき, 本法の信頼性が確かめられたといえる。

表5 大気粉じん標準試料(AS-1)の分析結果

試料量	分取比	V 添加量 (ng)	V 定量値 (ng)	試料中のV* ( $\mu\text{g/g}$ ) $\times 10^2$
10.51	3/100		68	2.16
			68	2.16
			63	2.00
			64	2.04
			64	2.04
		20	82	1.98
		30	96	2.10
		30	94	2.04
			$\bar{x}$	= 2.07
			$\sigma$	= 0.06

\* 他所における分析値( $\mu\text{g/g}$ )<sup>(1)</sup>: (1) 機器放射化分析法 200, (2) 機器放射化分析法 290, (3) 機器放射化分析法 270, (4) 放射化分析法 240, (5) 原子吸光分析法 300 (6) 付光 X線分析法 100 .

なお、大気粉じん中の元素は一般に種々の形で含まれ、酸によって完全に溶出されるとは限らないので、AS-1試料について、本定量操作における不溶解残さ(炭素質のものが多い)を白金ろっぽう中で灰化し、過酸化水素を含む硝酸溶液で抽出後定量した結果、バナジウムは定量誤差範囲内程度しか認められなかった。

#### 4.6 応 用

山梨県甲府市内の交通量の多い地点と、それより約1Km離れた山側の静かな山梨大学の屋上の2地点における捕集試料の分析結果を表6に示す。本法は感度が高いため数時間の捕集で十分測定でき、再現性も良好であった。分析値はいずれもわが国諸都市における平均値<sup>31)</sup>の範囲内にあり、ほぼ妥当な値と考えられる。

1日中のバナジウム濃度の時間変化の測定では、4時間ずつ連続捕集し、特に濃度の大きいもの(この場合は1/2分取)を除き、4.2.2における分取操作なしで定量した。結果の数例を図12~15に示す。

なお、これら捕集された粉じんは極めて少量のため、その重量を正確に測定することは困難である。ところが、フィルター上に捕集された粉じんは着色していることが多いので、その度合いによって粉じん量のある程度比較することも可能と考えられたので(もちろん、粉じんの種類や成分などが大きく異なれば無意味である)参考のため写真を図16~19に示す。

表6 大気粉じん中のバナジウム定量結果

採取場所	日付 (天候)	時間	吸引量 ( $m^3$ )	分取	試料中の V (ng)	( $\mu g/m^3$ )
A	8月19日 (晴)	8 (9:45~17:45)	9.6	1/5	20	0.010
	8月17日 (晴)	4 (10:00~14:00)	4.8	—	43	0.009
	8月13日 (晴)	12 (9:00~21:00)	14.3	1/5	37	0.013
					39	0.013
					41	0.014
					41	0.014
						$\bar{x} = 0.014$
B	9月29日 (晴)	5.4 (11:30~16:56)	6.3	1/5	23	0.018
	9月30日 (曇)	5.6 (11:05~16:42)	6.8	1/5	20	0.016
					19	0.015
					$\bar{x} = 0.016$	
					$\sigma = 1 \times 10^{-3}$	
	33	0.024				
	33	0.024				
32	0.023					
34	0.025					
					$\bar{x} = 0.024$	$\sigma = 7 \times 10^{-4}$

A: 山梨大学工学部応用化学科屋上, 1976年; B: 山梨県庁構内南東の交叉点側, 5mの高さで捕集, 1976年.

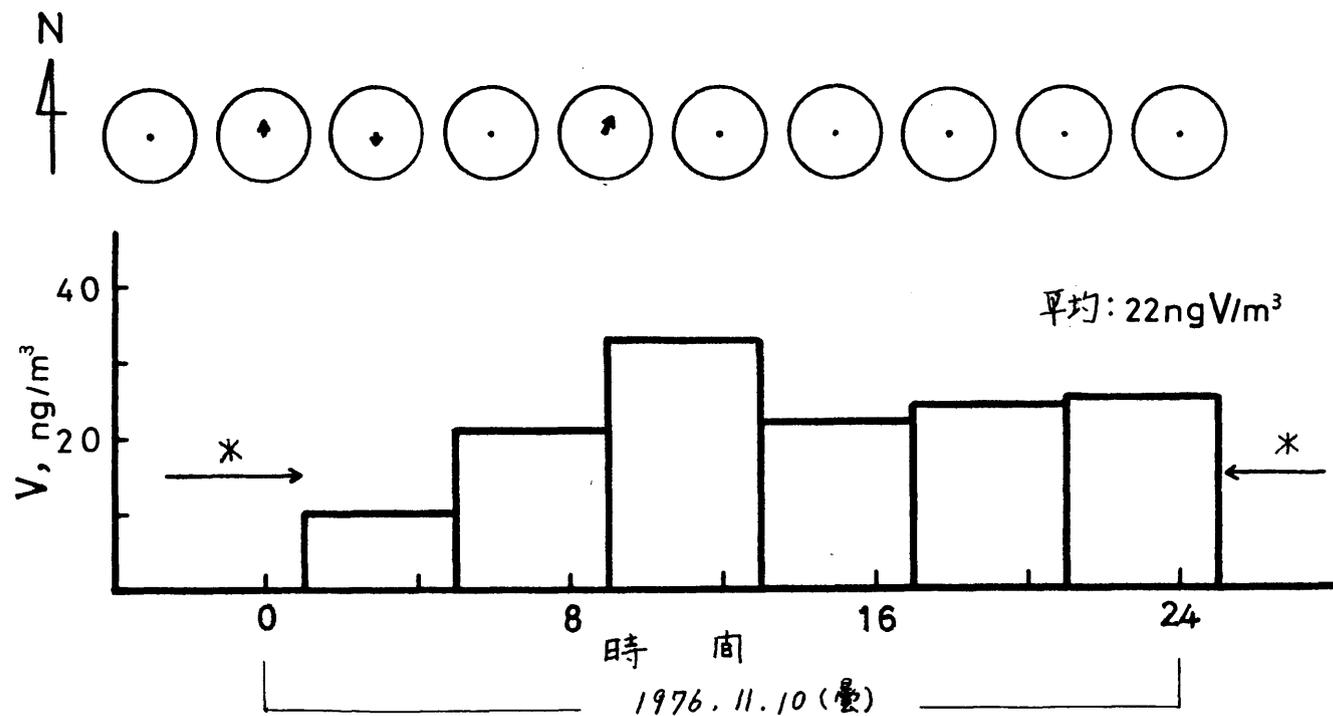


図12 1日におけるバナジウム濃度の時間変化

採取場所：山梨大学工学部応用化学科屋上；矢印の方向と長さはそれぞれ風向と風速を示す（円の半径は2 m/sに相当する）。\* 定量してないことを示す。

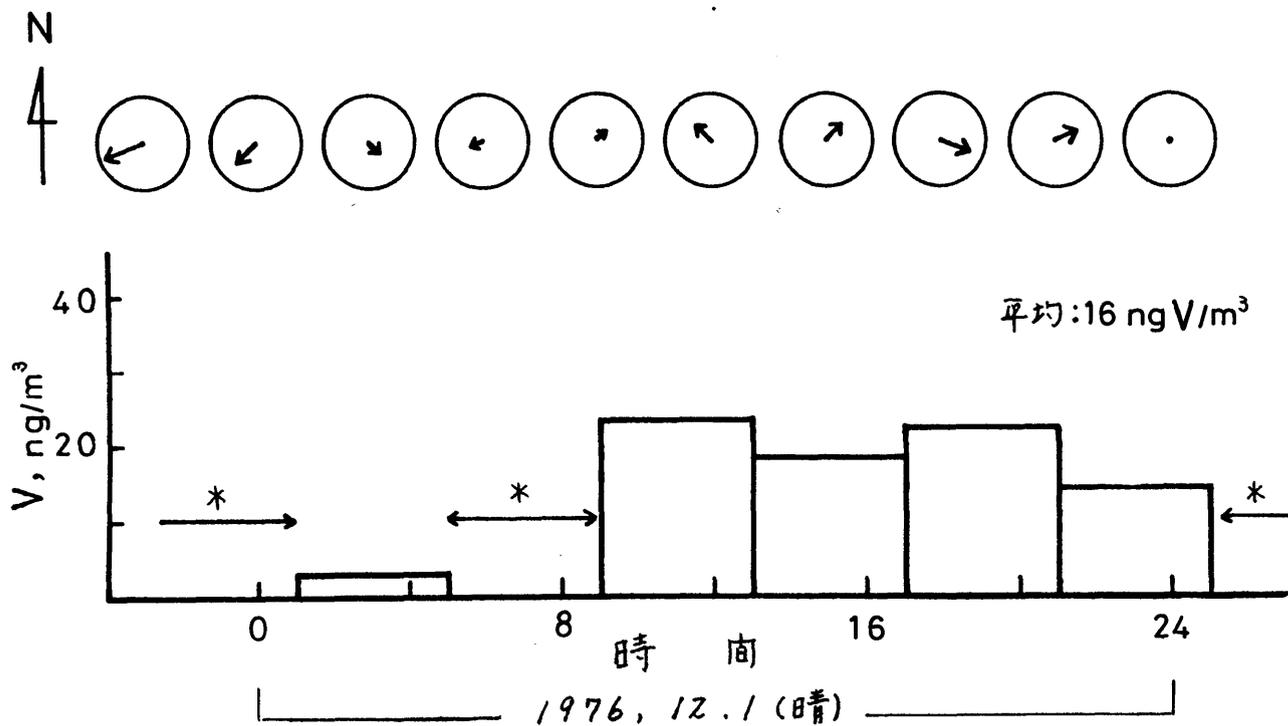


図13 1日におけるバナジウム濃度の時間変化  
記号その他は図12と同じ。

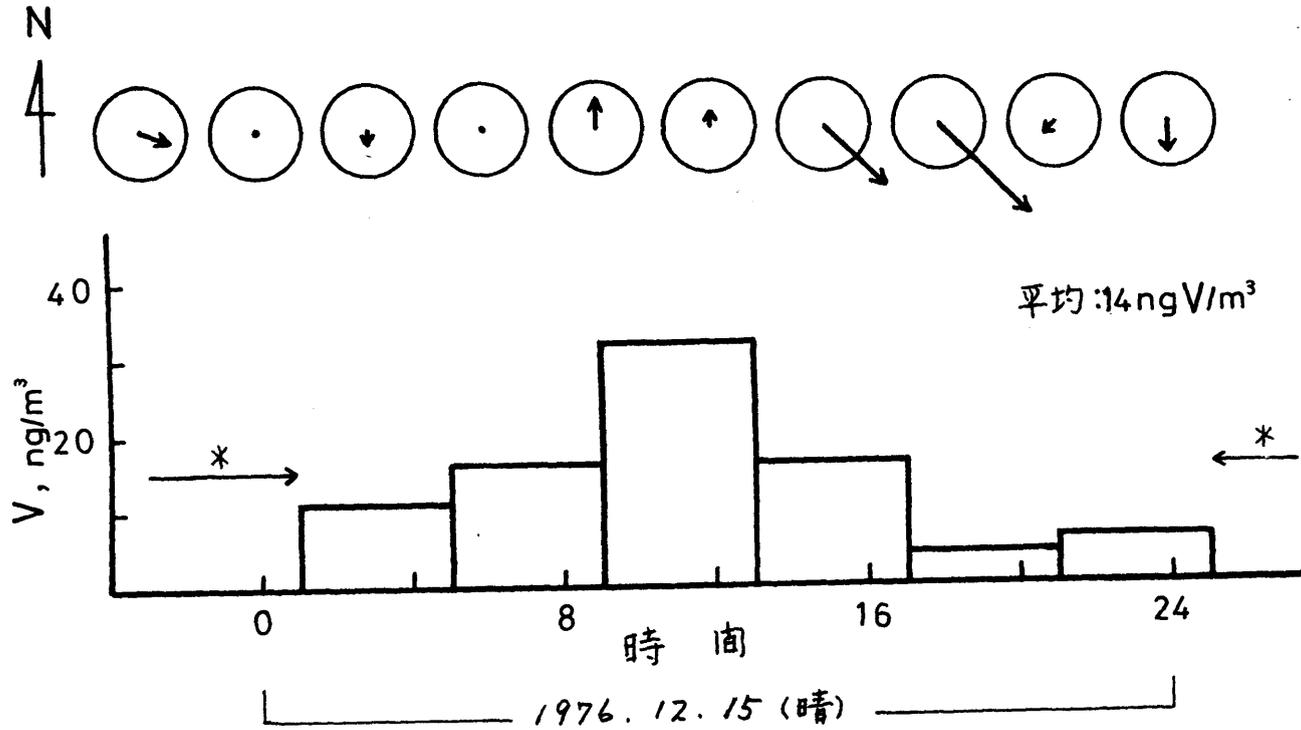


図14 1日におけるバナジウム濃度の時間変化

記号その他は図12と同じ。

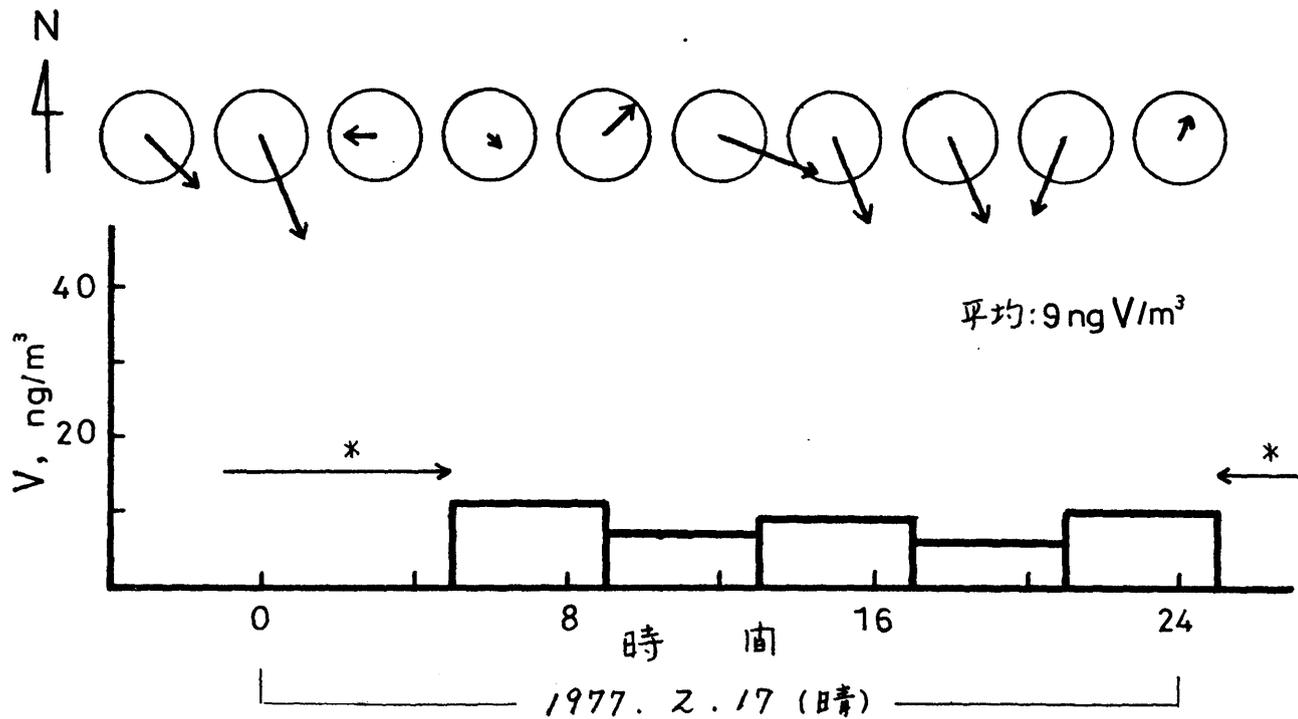


図15 1日におけるバナジウム濃度の時間変化

採取場所: 山梨県庁構内南東交叉点側, 約5m高さで捕集

記号その他は図12と同じ。

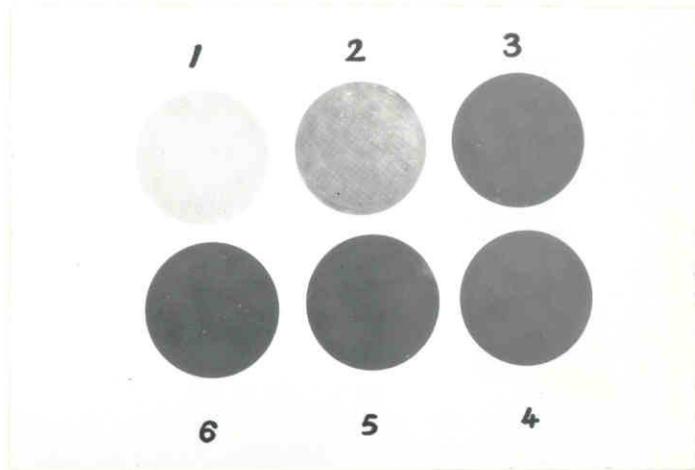


図16 フィルター上に捕集された大気粉じんの比較写真

採取日：1976年11月10日(曇)

採取場所：山梨大学工学部応用化学科屋上

採取時間：

(1) 1:00 ~ 4:50 (2) 5:15 ~ 8:50 (3) 9:20 ~ 12:50

(4) 13:15 ~ 16:50 (5) 17:16 ~ 20:51 (6) 21:51 ~ 1:00

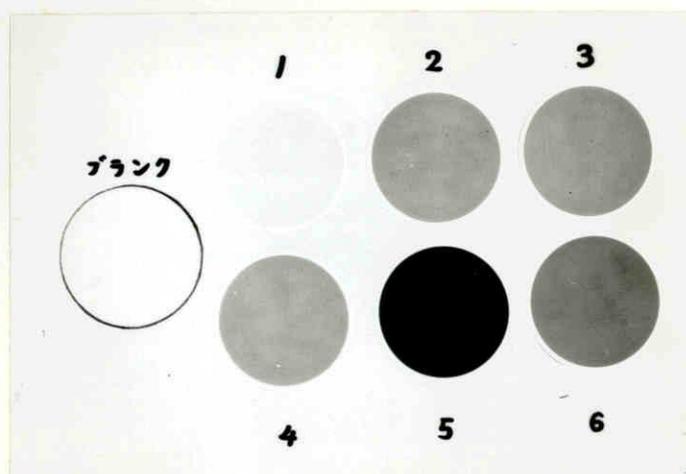


図 17 フィルター上に捕集された大気粉じんの比較写真

採取日：1976年12月1日（晴）

場所：山梨大学工学部応用化学科屋上

採取時間：

(1) 1:00 ~ 4:50 (2) 5:15 ~ 8:50 (3) 9:15 ~ 12:50

(4) 13:15 ~ 16:50 (5) 17:15 ~ 20:50 (6) 21:15 ~ 0:50

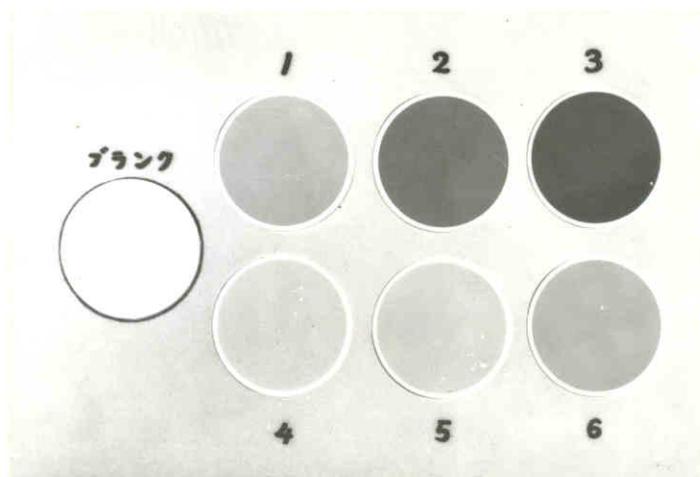


図 18 フィルター上に捕集された大気粉じんの比較写真

採取日：1976年12月15日（晴）

採取場所：山梨大学工学部応用化学科屋上

採取時間：

(1) 1:00～4:50 (2) 5:15～8:50 (3) 9:15～12:50

(4) 13:17～16:50 (5) 17:15～20:50 (6) 21:15～0:50

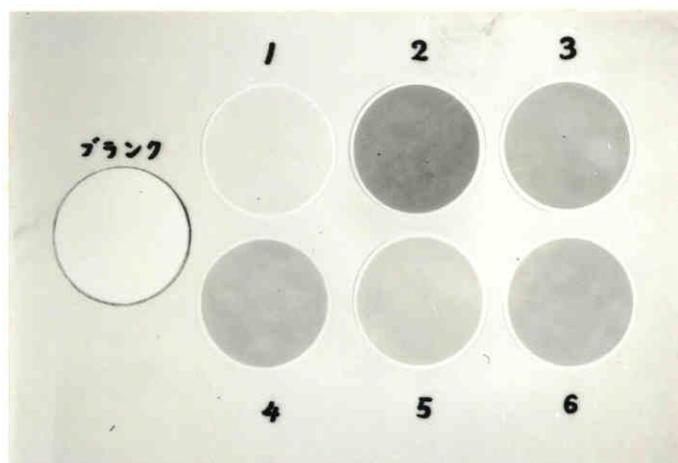


図19 フィルター上に捕集された大気粉じんの比較写真

採取日：1977年2月17日（晴）

採取場所：山梨県庁構内南東の交差点側

採取時間：

(1) 0:40~5:00 (2) 5:01~8:57 (3) 9:00~12:50

(4) 12:51~16:50 (5) 16:52~20:52 (6) 20:53~0:53

風が弱い状況下では午前から午後になるに従いバナジウム濃度は増加し、9~13時のあたりがピークがあるいはそれ以後は横ばいとなる傾向が見られた。12~3月は甲府盆地は晴天の日が多く、北風の風が午後になって強くなる場合が多い。このようなことからバナジウム濃度と風との相関性が認められ、特に図15の場合は前日から5m前後の風があったことなどの理由からバナジウム濃度が低く表れたものと考えられる。又、図12は曇りの日で、無風に近い状態のため大気の流れが少なかったせいか、バナジウム濃度は他よりも高い。

本研究では調査が主目的でなかったので測定数も少なく、十分な結論や情報を得るには至らなかった。しかし、本法は極めて感度が高いのでこのような方面に便利に応用できることがわかった。今後このような調査を長期間にわたり、広範囲に行うならば、更に興味ある知見が得られるものと思われる。

なお、排ガス中のバナジウムの定量に対して吸光光度法や原子吸光法などがあるが<sup>42)</sup>、本法もこの方面に簡便に応用できるものと思われる。

## 5 要 約

没食子酸 - 臭素酸カリウム系反応における触媒作用を利用して0.1 ng/m<sup>3</sup>程度までのバナジウムを簡便に精度良く定量する方法の

基礎を確立した。基礎的研究により得られた種々の知見をもとに、天然水や大気粉じんの分析に本法を応用した。これらの試料の分析にあたってとくに注意すべき点は共存イオンの影響である。できるだけ多種多様な試料にも対応できるようにするため、塩酸(又は硫酸) - 過酸化水素溶液からの陽及び陰イオン交換カラムを組み合わせたバナジウム分離法を開発した。反応速度法との併用により選択性のあぐれた高感度定量法が得られた。本法により実際試料を分析し種々興味ある知見を得るとともに、反応速度法が極微量成分分析に十分利用でき、有用であることを示した。

## 文 献

- 1) P.R. Bontschev, *Mikrochim. Acta*, 1962, 577.
- 2) B.G. Zhelyazkova, A.L. Tsvetanova, K.B. Yatsimirskii, *Zh. Anal. Khim.*, 27, 795 (1972); *Anal. Abstr.*, 25, 1542 (1973).
- 3) M.B. Shustova, V.A. Nazarenko, *Industrial Laboratory*, 26, 1523 (1960); Translated from *Zav. Lab.*, 26, 1339 (1960).
- 4) V.A. Nazarenko, E.A. Biryuk, *Zh. Anal. Khim.*,

- 10, 28 (1955); Anal. Abstr., 2, 2702 (1955).
- 5) A. I. Lazarev, E. M. Tronina, Industrial Laboratory, 31, 328 (1965); Translated from Zav. Lab., 31, 270 (1965).
- 6) A. Suteu, H. Nascu, Revue roum. Chim., 15, 1759 (1970); Anal. Abstr., 21, 1788 (1971).
- 7) 西田 宏, 分析化学, 14, 536 (1965).
- 8) Li-Ching Tien, Wen-Bing Chang, Acta Chim. Sinica, 30, 101 (1964); Anal. Abstr., 12, 3842 (1965).
- 9) S. U. Kreingol'd, A. A. Panteleimonova, R. V. Poponova, J. Anal. Chem., 28, 1937 (1973); Translated from Zh. Anal. Khim., 28, 2179 (1973).
- 10) S. U. Kreingol'd, E. A. Bozhevol'nov, Industrial Laboratory, 31, 974 (1965); Translated from Zav. Lab., 31, 784 (1965).
- 11) C. W. Fuller, J. M. Ottaway, Analyst, 95, 41 (1970).
- 12) D. Costache, S. Sasu, Studia Univ. Babeş-Bolyai Ser. Chem., 18, 63 (1973); Anal. Abstr., 26, 3251 (1974).
- 13) D. Costache, S. Sasu, Revue roum. Chim., 16,

- 1961 (1971); Anal. Abstr., 23, 1403 (1972).
- 14) D. Costache, S. Sasu, Revue roum. Chim., 16, 1211 (1971); Anal. Abstr., 22, 3101 (1972).
- 15) D. Costache, Revue roum. Chim., 16, 849 (1971); Anal. Abstr., 22, 1542 (1972).
- 16) K. B. Yatsimirskii, V. E. Kalinina, J. Anal. Chem., 24, 281 (1969); Translated from Zh. Anal. Khim., 24, 390 (1969).
- 17) W. Jedrzejewski, K. B. Yatsimirskii., Zh. Anal. Khim., 21, 314 (1966); Anal. Abstr., 14, 6782 (1967).
- 18) M. J. Fishman, M. W. Skougstad, Anal. Chem., 36, 1643 (1964).
- 19) M. Tanaka, N. Awata, Anal. Chim. Acta, 39, 485 (1967).
- 20) L. Szabellédy, M. Ajtai, Magyar Gyógyszerésztud. Társaság Értesítője, 14, 560 (1938); C. A., 32, 8986 (1938).
- 21) R. M. Welch, W. H. Allaway, Anal. Chem., 44, 1644 (1972)
- 22) P. R. Bontschev, Talanta, 17, 499 (1972).

- 23) 小山忠四郎, 半田申暢行, 杉村行勇, "湖水・海水の分析",  
p. 259, 講談社 (1972).
- 24) Y. K. Chau, K. Lum-Shue-Chan, *Anal. Chim. Acta*,  
50, 201 (1970).
- 25) K. M. Chan, J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, 34, 337 (1966).
- 26) T. Kiriyama, R. Kuroda, *Anal. Chim. Acta*, 62, 464  
(1972).
- 27) K. D. Linstead, P. Kruger, *Anal. Chem.*, 42, 113 (1970).
- 28) F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, 35, 1279 (1963).
- 29) J. S. Fritz, J. E. Abbinck, *Anal. Chem.*, 34, 1080 (1962).
- 30) F. W. E. Strelow, C. J. C. Bothma, *Anal. Chem.*, 39, 595  
(1967).
- 31) 環境庁大気保全局大気規制課編, "日本の大気汚染状況, 昭  
和51年版", p. 1776, ぎょうせい (1976).
- 32) J. Y. Hwang, *Anal. Chem.*, 44(14), 20A (1972).
- 33) 坂東昭次, 今橋 強, *分析化学*, 18, 1477 (1969).
- 34) W. H. Zoller, G. E. Gordon, *Anal. Chem.*, 42, 257  
(1970).
- 35) 杉前昭好, 長谷川利雄, *分析化学*, 22, 3 (1973).
- 36) 長谷川利雄, 杉前昭好, *分析化学*, 20, 840 (1971).
- 37) 山根靖弘, 宮崎元一, 中沢裕え, *分析化学*, 22, 1135

(1973).

38) 橋本芽一, ぶんせき, 1975, 250.

39) 山根 兵, 鈴木 喬, 向山朝之, 工化, 72, 2231(1969).

40) 深沢 力, 山根 兵, 嶋田誠司, 高分子化学, 29, 435

(1972).

41) 橋本芽一, 大江俊昭, ぶんせき, 1976, 488.

42) JIS K 0083(1976).



第8章 クロモトロフ酸・臭素酸カリウム系  
反応によるバナジウム定量



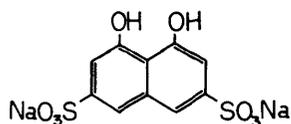
## 1 緒 言

クロモトロ-フ<sup>o</sup>酸 (4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid)<sup>\*</sup> は多くの金属と反応し、呈色するところから吸光光度法における呈色試薬として利用されている<sup>1)~3)</sup>。著者は臭素酸カリウムを酸化剤としてその酸化反応について検討した結果、バナジウム(V)が触媒として作用し、この反応系が反応速度法によるバナジウムの定量に相当であることを見いだすとともに新しいバナジウムの定量法を開発した。本法の感度(0.1ngV/ml)や選択性などは前章で述べた没食子酸-臭素酸カリウム系反応を用いる方法とほぼ同程度であるが、ブランクが極めて小さく、分析所要時間は約 $\frac{1}{3}$ の15分と本法の方がすぐれている。

なお、クロモトロ-フ<sup>o</sup>酸と類似のH酸 (4-amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid) の酸化反応を用いる方法が報告されているが<sup>4)</sup>、本法の $\frac{1}{5}$ 程度の感度しか得られていない。

---

\* クロモトロ-フ<sup>o</sup>酸 (二ナトリウム塩)



## 2 試 薬

クロモトロ-プ酸溶液(1.0%): ド-タイト・クロモトロ-プ酸(2ナトリウム塩)  
0.500gを水に溶解し50 mlとした。

臭素酸カリウム溶液(1.0%): 臭素酸カリウム1.00gを水に溶解し,  
100 mlとした。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液: 10M酢酸と2M酢酸ナトリウム  
溶液を1.6:1.0の比に混合してpH3.8のものを調製した。

## 3 実験方法

臭素酸カリウムによるクロモトロ-プ酸の酸化反応速度は分光光度計に  
より430 nmにおける吸光度変化を測定して求めた。共栓付き試験管  
(20 ml, 目盛付き)に試料溶液の一定量をとリ, 緩衝液1.3 mlと  
クロモトロ-プ酸溶液3 mlを加え, 更に水を加えて19 mlとする。恒  
温浴(30 ± 0.1°C)中に10分間置き, 臭素酸カリウム溶液1 mlを加え  
てよく振り混ぜたのち, 溶液の一部をすばやくセルに移す。臭素酸カリウ  
ムを加えた時点をも反応の開始として430 nmにおける吸光度変化を2~  
3分おきに測定する。反応時間 $t$ に対して吸光度 $A_t$ をプロットして得られ  
る曲線(15分程度まではほぼ直線に近似できる)を時間ゼロに外そう  
して得られる直線の傾きから初速度を求める。あらかじめバナジウム

標準液を用いて作成してある検量線からバナジウム量を算出する。

初速度は便宜上  $A \cdot \text{min}^{-1}$  ( $A$ は吸光度)として表すことにする。

#### 4 酸化生成物の吸収スペクトル及び反応速度の測定

臭素酸カリウムによるクロモトロフ酸の酸化生成物の吸収スペクトルを測定した結果を図1に示す。極大吸収波長は430 nm付近で、この波長ではクロモトロフ酸、臭素酸カリウム及び緩衝液による吸収はほとんどないので、430 nmを測定波長として選んだ。

図2に酸化反応にともなう吸光度変化の測定例を示す。反応速度はバナジウム濃度に大きく依存し、また、反応開始から15分頃までは吸光度-時間曲線はほぼ直線に近似できることがわかった。従って、初速度を求めるのは容易であり、これをバナジウム濃度決定のパラメータとして選んだ。

#### 5 pHの影響

反応速度とpHの関係を図3に示す。実験には酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用い、酢酸ナトリウム濃度を一定として酢酸濃度を種々変えて所定のpHに調節した。

バナジウムが共存した場合の反応速度はpH3.8付近で極大値を示した。バナジウムを添加しない場合、すなわちブランクでは検討したpH範

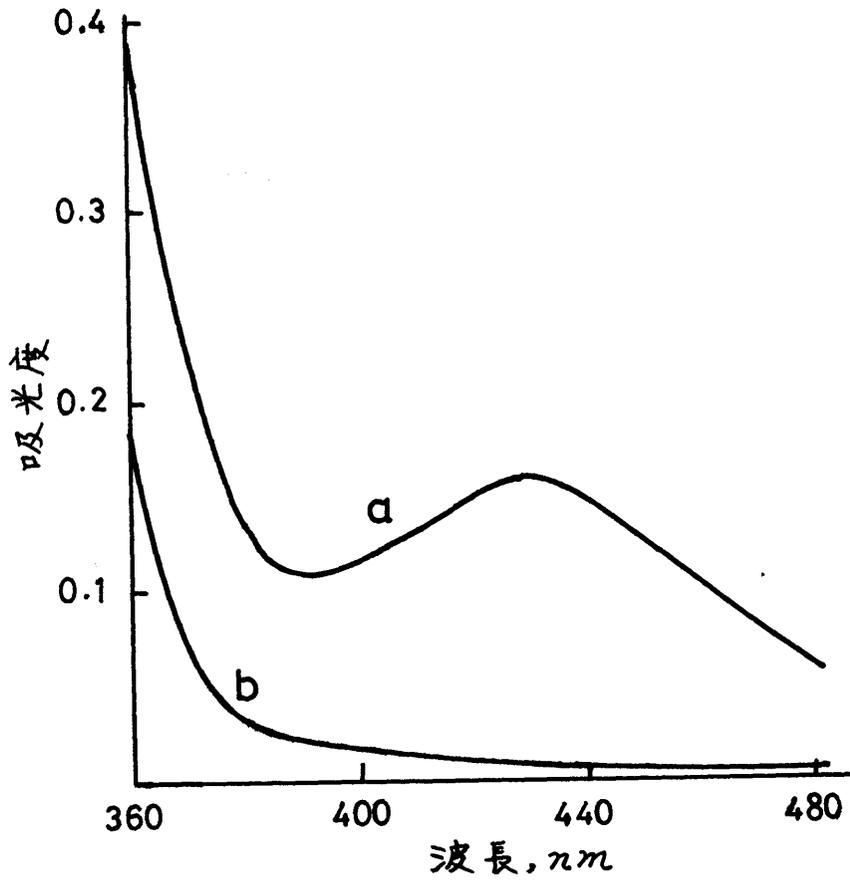


図1 クロモトロップ酸の酸化生成物の吸収スペクトル

(a) クロモトロップ酸 + 臭素酸カリウム

(b) (a) にバナジウムを添加し、酸化後の  
吸収スペクトル

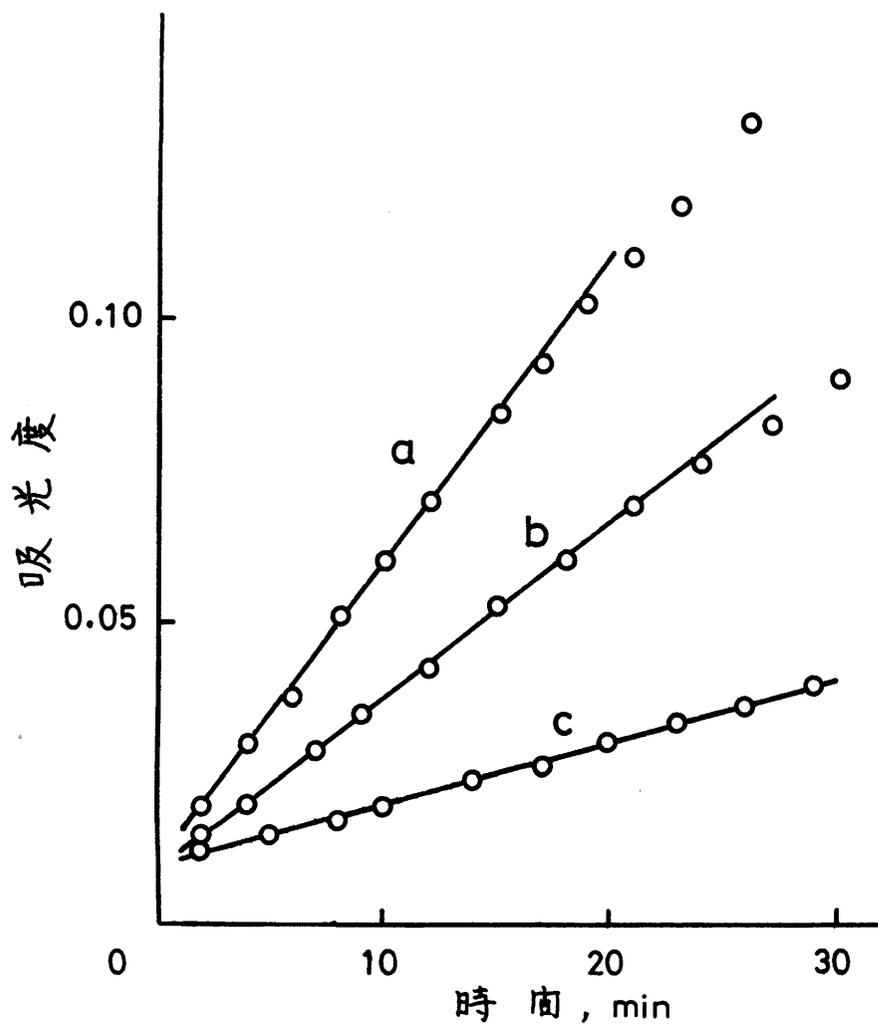


図2 クロモトロ-フ酸の酸化による吸光度変化の測定

(a) 50 ng V , (b) 30 ng V , (c) 10 ng V

クロモトロ-フ酸  $4.13 \times 10^{-3} M$

臭素酸カリウム  $8.98 \times 10^{-3} M$

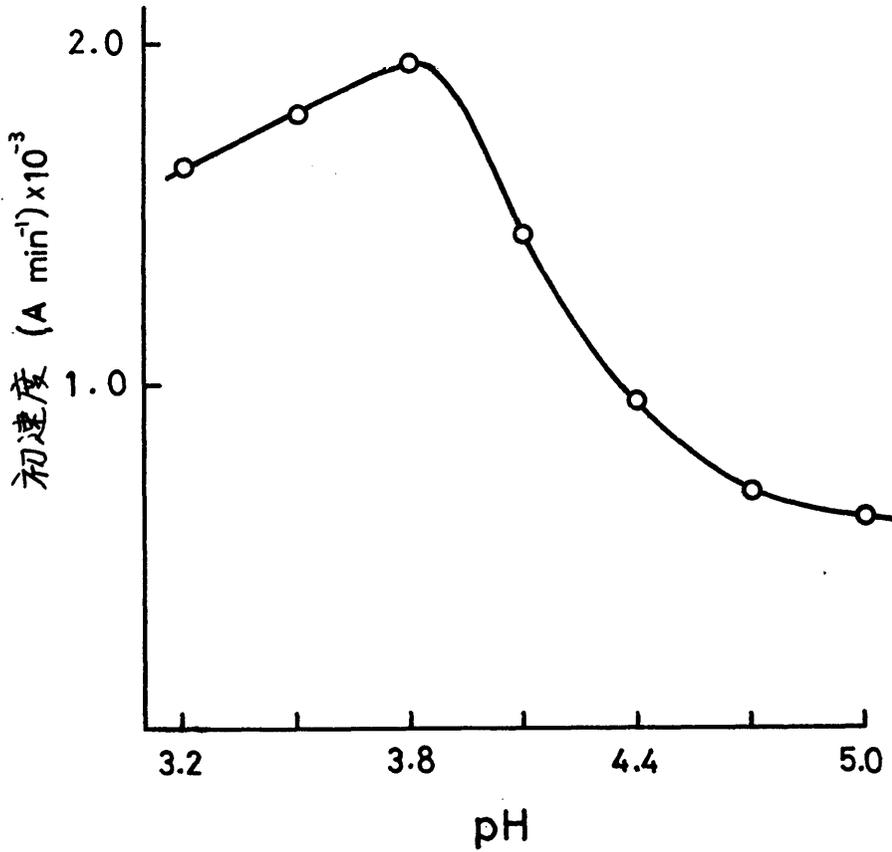


図3 反応速度に及ぼすpHの影響  
クロモトローブ酸  $2.75 \times 10^{-3} \text{M}$   
臭素酸カリウム  $8.98 \times 10^{-3} \text{M}$   
バナジウム  $30 \text{ ng}$

図では反応速度は無視し得る程度に小さかった。以後の実験では感度の良い pH 3.8 を選んだ。

## 6 試薬濃度と反応速度

クロモトロープ酸及び臭素酸カリウム濃度と反応速度の関係を表1に示す。バナジウムが共存した場合の反応速度はこれら試薬濃度の増加とともに大きくなり、クロモトロープ酸については初濃度が  $4.13 \times 10^{-3} \text{M}$  付近までは初速度と初濃度の間には比例関係が認められた。また、バナジウムが共存しない場合には検討した濃度範囲では反応速度は試薬濃度に関係なくほとんど無視し得る程度であった。

このように試薬濃度により反応速度を任意に調節することができるので、8の検量線の作成においてはバナジウム濃度に応じてできるだけ精度良く測定できるような反応速度となるように二つの条件を設定した。

## 7 反応温度の影響

反応温度と初速度の関係を図4に示す。温度が高いほど速度も大きくなるが、 $30^\circ\text{C}$ で実験した場合、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の差は反応速度に約 $\pm 2\sim 3\%$ の変動となり表れる。従って、温度をできるだけ一定に保つことは分析精度を良くするために極めて重要であり、感度及び温度制御のしやすさを考慮して $30^\circ\text{C}$ で実験

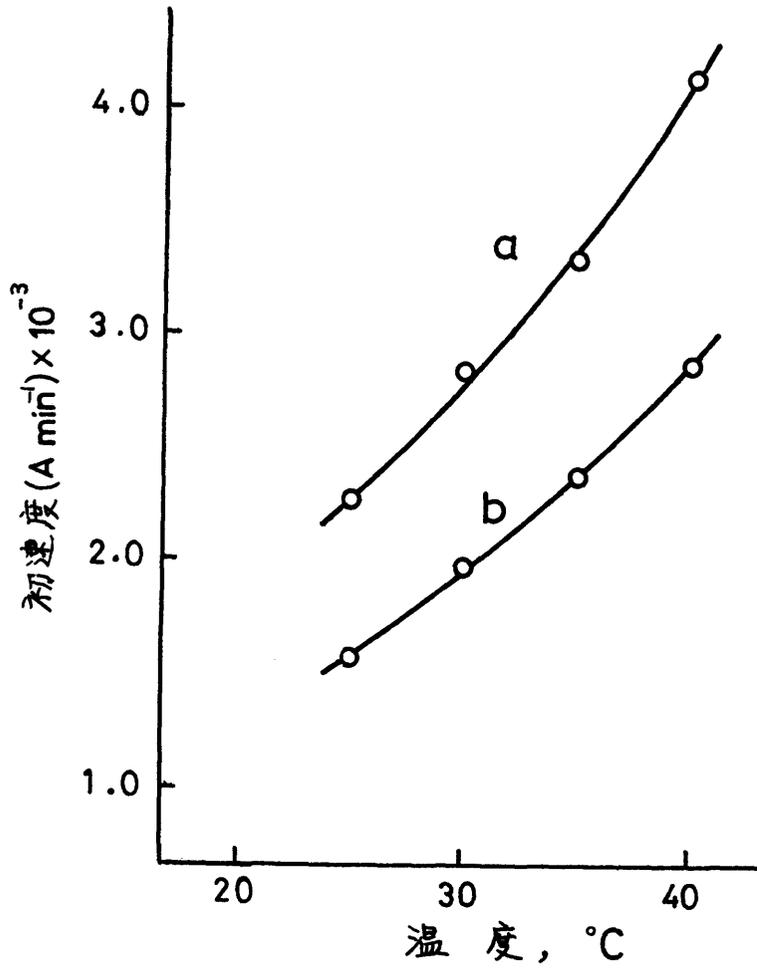


図4 反応速度に及ぼす温度の影響

(a) 30 ng V , (b) 20 ng V

クロモトロ-7°酸  $2.75 \times 10^{-3} \text{ M}$

臭素酸カリウム  $8.98 \times 10^{-3} \text{ M}$

## 8 バナジウム濃度と反応速度の関係 - 検量線

バナジウム濃度と反応速度の関係を図5に示す。0~50 ngのバナジウムでは条件A(クロモトロ-プ酸  $4.13 \times 10^{-3} M$ , 臭素酸カリウム  $8.98 \times 10^{-3} M$ ), 0~350 ngのバナジウムでは条件B(クロモトロ-プ酸  $6.9 \times 10^{-4} M$ , 臭素酸カリウム  $4.5 \times 10^{-3} M$ )とし, いずれの場合とも pH 3.8, 30°Cで実験した。図5のように両条件の場合とも反応速度はバナジウム濃度と比例関係にあり, この関係をもとに反応速度の測定からバナジウムを定量できることが明らかになった。測定可能な吸光度差を0.005とすると, A及びBの場合の感度はそれぞれ  $0.1 \text{ ng V/ml}$  及び  $0.8 \text{ ng V/ml}$ であった。

本法ではブランク値が極めて小さく, しかも安定しており, 測定時間も15分程度で十分であるなどのすぐれた特長がある。

20 ng(A)及び160 ng(B)のバナジウムについて繰り返し測定した場合の相対標準偏差はそれぞれ2.5% ( $n=10$ ) 及び2.0% ( $n=7$ )であった。

クロモトロ-プ酸は精製が難しいためか, 同一濃度で実験しても試料のロットによって感度が20~30%も異なる場合が認められた。従って, 検量線の作成に用いたものと同じロットの試薬を分析に用いる必要がある。

## 9 共存イオンの影響

20 ngのバナジウムを含む溶液に他種イオンを加えてその影響を

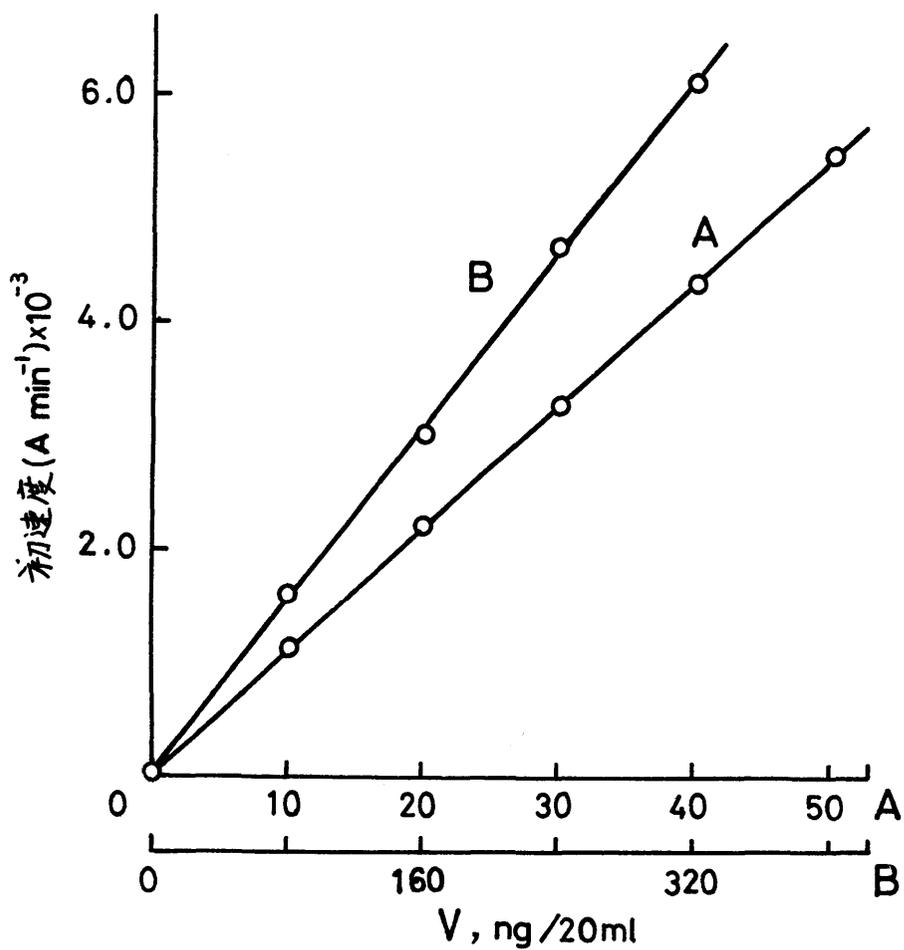


図5 バナジウムの検量線

A { クロモトロ-フ酸  $4.13 \times 10^{-3} M$   
 臭素酸カリウム  $8.98 \times 10^{-3} M$

B { クロモトロ-フ酸  $6.9 \times 10^{-4} M$   
 臭素酸カリウム  $4.5 \times 10^{-3} M$

調べた。結果を表2に示す。

表2 共存イオンの影響 (バナジウム: 20ng)

共存イオン	添加量( $\mu\text{g}$ )	相対誤差(%)
Mn(II)	100	3.5
Zn(II)	100	-1.5
Pb(II)	100	-6.0
	50	-1.5
Cr(III)	100	3.0
Cu(II)	2	24
Co(II)	100	-1.5
Ni(II)	100	1.5
Ca(II)	200	0
Mg(II)	200	-1.5
As(III)	200	0
Se(IV)	200	3.0
Al(III)	100	3.0
Fe(III)	2	17
Ag(I)	50	46
	10	3.0
Hg(II)	60	3.0

(表2のつづき)

共存イオン	添加量( $\mu\text{g}$ )	相対誤差(%)
Mo(VI)	10	4.5
W(VI)	2	-2.4
	1	-2.5
くえん酸	500	-2.5
しゅう酸	500	-8.5
酒石酸	500	-1.5
りん酸塩	500	0
$\text{Br}^-$	100	0
	200	-9.1
$\text{Cl}^-$	500	0
$\text{F}^-$	250	-1.5
$\text{I}^-$	10	-17
	5	-2.5

銅(II), 鉄(III), 銀(I)などは触媒作用をして正の影響を, またタングステン(VI)や陽イオンは負の影響を与えた。その他の多くのイオンは5000倍量の共存でもほとんど影響しなかった。

## 10 塩類の影響

塩類が比較的少量に共存した場合の影響について検討した。これまでに述べてきたと同様に1M硫酸を当量のアンモニア水で中和したものを加えて実験した。硫酸アンモニウムとして0.05M, 0.1M及び0.15Mの場合, 反応速度はこれが共存しない場合のそれぞれ13%, 21%及び36%と大きくなった。

中性塩として塩化カリウムを加えた場合, 0.05Mでは約6%程度反応速度は減少するか, それ以上加えても0.2Mまではほぼ一定であった。このように塩類が多量に共存する場合にはできるだけイオン強度を一定として実験する必要がある。

なお, 上記の両方とも塩が共存しても検量線は良好な直線が得られた。

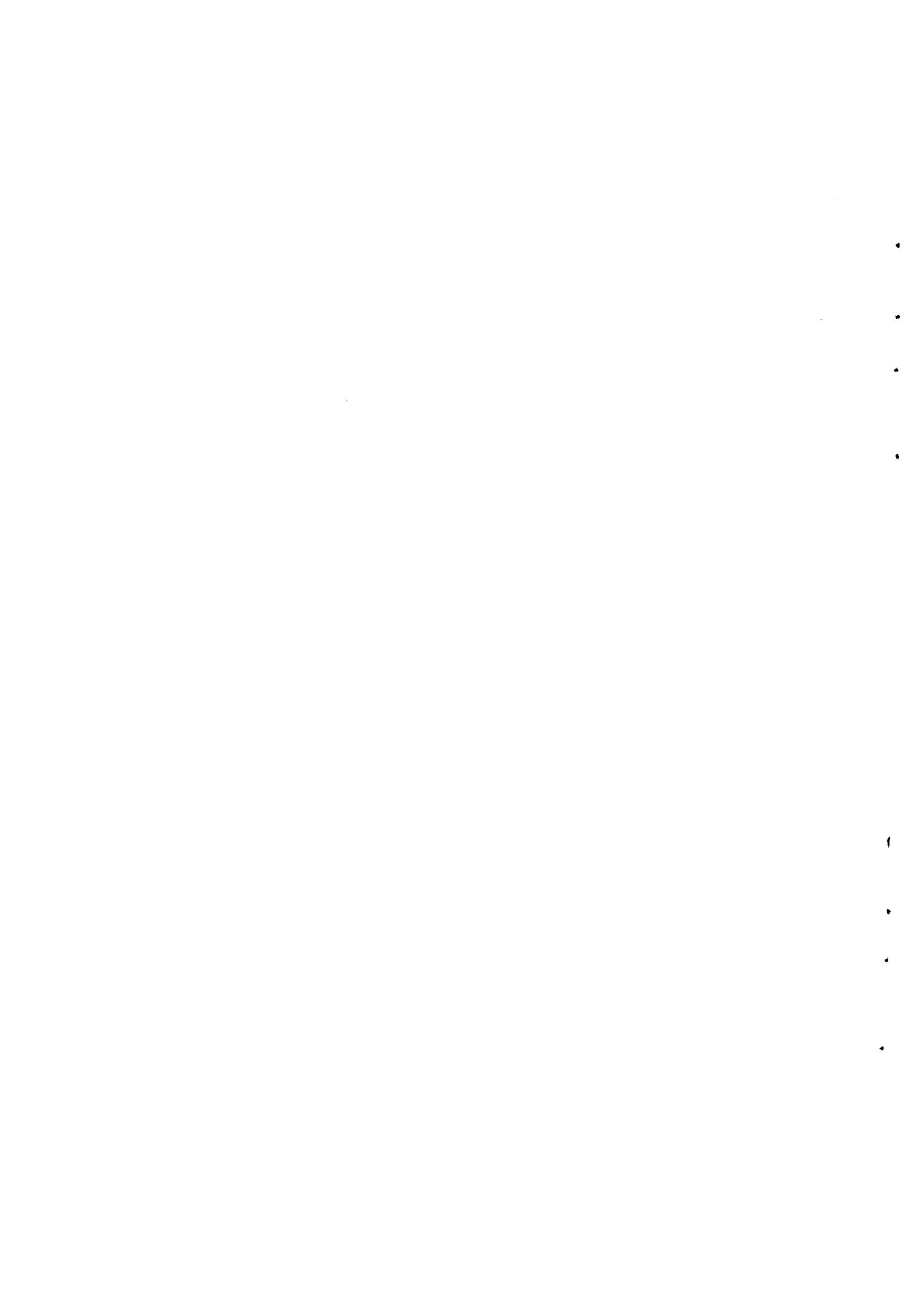
## II 要 約

クロモトローフ酸-臭素酸カリウム系反応を利用する極微量バナジウムの定量法を開発した。クロモトローフ酸の酸化に伴う吸光度変化を430nmにて測定し, 初速度を求め, これをバナジウム濃度決定のためのパラメーターとした。バナジウム濃度と初速度の間には比例関係があり, ブランク値は極めて小さく, 感度は0.1mg V/mlであった。100倍量

以上の鉄(III), 銅(II), タングステン(VI)は大きく影響を及ぼす。測定時間は15分程度でよく, 20 ngの場合の相対標準偏差は2.5% ( $n=10$ )であった。

## 文 献

- 1) L. Sommer, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 33, 23 (1962);  
*C.A.*, 58, 1904 (1963).
- 2) L. Sommer, *Z. Anal. Chem.*, 164, 299 (1958);  
*C.A.*, 53, 6880 (1959).
- 3) A.K. Mukherji, A.K. Dey, *J. Indian Chem. Soc.*,  
35, 113 (1958); *C.A.* 53, 9900 (1959).
- 4) S.U. Kreingold', E.A. Bozhevol'nov, *Industrial Laboratory*, 31, 974 (1965); Translated from *Zav. Lab.*,  
31, 784 (1965).



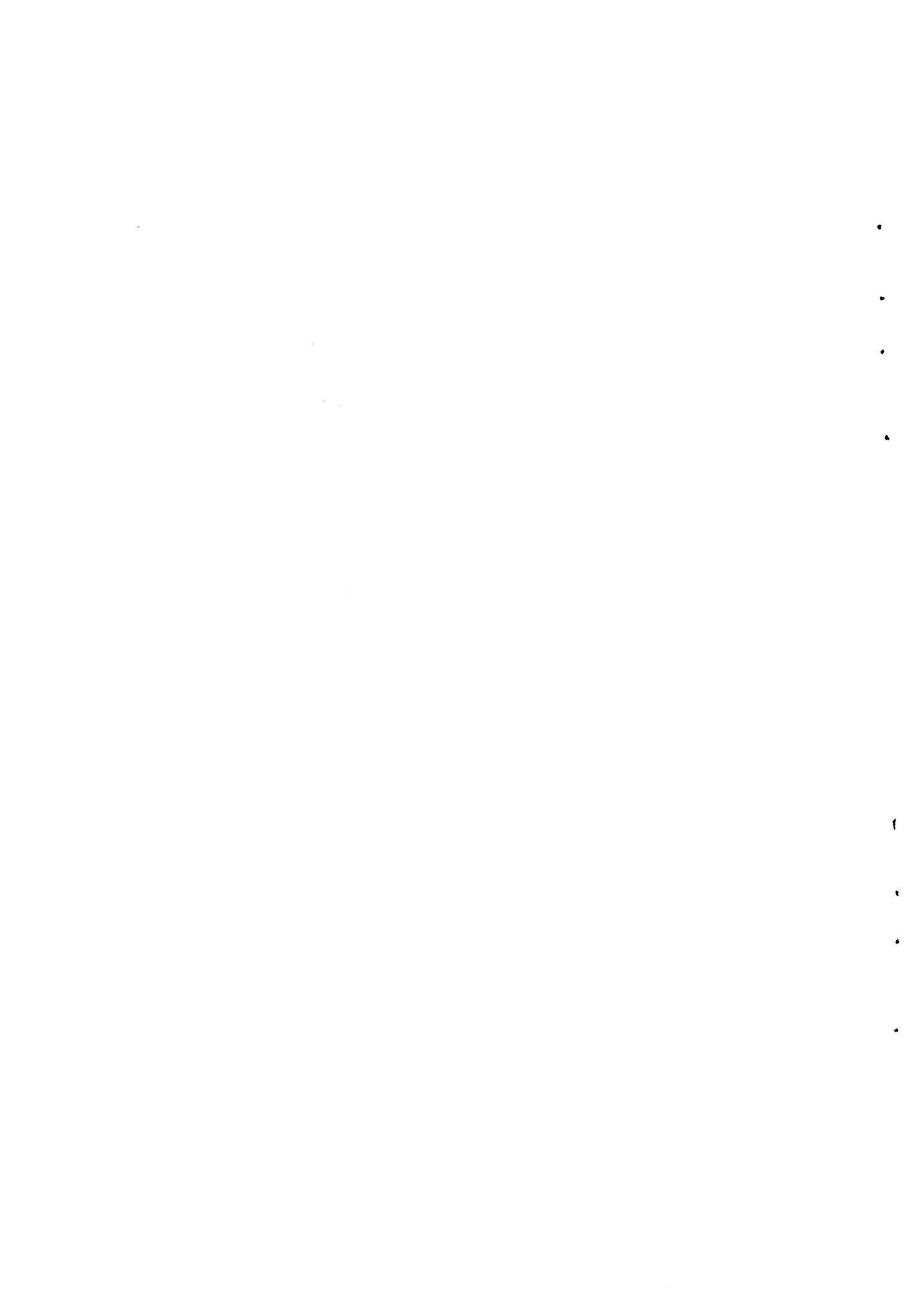
した。

表1 試薬濃度と反応速度

クロモトロ-7°酸 ( $\times 10^{-3}M$ )	臭素酸カリウム ( $\times 10^{-3}M$ )	初速度 ( $\times 10^{-4}A \cdot min^{-1}$ )
0.69	8.98	5.7
1.38	8.98	11.7
2.75	8.98	23.0
4.13	8.98	33.3
5.50	8.98	40.0
2.75	1.20	10.3
2.75	2.09	13.0
2.75	2.99	15.3
2.75	5.98	20.0
2.75	15.0	26.7

バチジウム添加量：30 mg, 温度30°C.

## 第9章 結 論



極微量成分分析においては、分離濃縮法とともに高感度分析法の開発が重要である。吸光光度法は用いる装置(光度計)が安価で、しかも簡便なためあらゆる分野で広く利用されているが、極微量成分分析ではしばしば $\mu\text{g}$ レベル以下の定量が要求されるので、感度が十分でない場合も多い。そこでこの光度計を利用して簡便に、しかも飛躍的に $\text{ng}$ レベルの高感度を得る方法として著者は目的成分の触媒作用に基づく反応速度法に着目した。触媒は反応全体としてその濃度は変化せず、循環再生して極微量でも主反応を大きく進行させることができ、この反応速度は触媒濃度に依存する。このような場合、主反応の速度、すなわち、高濃度の反応物質の濃度変化を測定することにより極微量の触媒(=目的成分)の量を間接的に測定でき、着色物質が関与する反応系を選べば光度計のような簡単な装置を用いても飛躍的な感度上昇が期待できるはずである。しかしながら、従来の多くの方法と異なって反応の進行状態を測定するという動的要素があるうえ、定量的取り扱いをするには影響因子が多いため古くから試みがあったにもかかわらず、今日まで実際分析にはあまり利用されていなかった。とくに多量のマトリックスが共存するような場合での応用は少なく、極微量成分分析の分野で広く一般に評価されるまでに至っていない。

本論文はこのような状況のもとに、各種材料中の不純物として、あるいは地球化学、生化学、環境化学などの分野で関心が持たれることが多く、しかも簡便な高感度定量法がなかなか得られなかった元

素としてモリブデン、マンガ、ン、セレン、バナジウムなどを対象に吸光度測定-反応速度法による定量法の基礎・応用にわたる開発研究を行い、その成果をまとめたもので次の9章から成る。

第1章序論では本研究の意義、目的を明らかにするとともに、従来の研究を概観し、反応速度法の特長や向題点について考察した。

第2章では本研究で用いられた装置や試薬のうち、共通して使用されることの多いもの、標準溶液の調製法などをまとめて述べた。

第3章ではメチレンブルー-硫酸ヒドラジン系反応を利用するモリブデンの定量法に関する研究について述べた。メチレンブルーの還元による吸光度変化を668 nmで測定し、時間対吸光度の対数のプロットから擬一次反応速度定数を求めた。この $k$ とモリブデン濃度は比例関係にあり、これを検量線とした。感度は $0.04 \mu\text{g Mo/ml}$ で吸光度法よりやや良い程度であったが、操作が簡単で、ブランクが極めて小さく、選択性も良好であった。10  $\mu\text{g}$ の場合の相対標準偏差は2.4%であった。本研究によって測定法及び各種因子の影響などの反応速度法の向題点について概略をつかむことができ、後の研究を進めるうえで有用な指針を得た。

第4章ではマラカイトグリーン-過よう素酸カリウム系反応を利用するマンガンの定量法に関する研究について述べた。感度や精度に影響する種々の因子について詳細な検討を行い、いくつかの新しい知見を得ることができ、極微量マンガンを定量するための基礎を確立するとともに

に、応用する場合の指針を得た。たとえば、イオン強度によって触媒反応の速度が大きく影響され、従って感度や精度、ひいては分析所要時間にも関係してくるので、イオン強度を小さくする必要があることを明らかにした。また本反応系では29°C付近以上になると反応速度の温度依存性が極めて小さく、±2°Cの変動でわずか±1%程度の定量誤差しか生じないような温度領域を見いだし、精度の向上に役立てた。マラカイトグリーンの酸化による吸光度変化を615 nmで測定し、時間対吸光度の対数のプロットから擬一次反応速度定数を求め、これをマンガンの濃度決定のパラメーターとした。本法の操作は簡単で、選択性も従来の反応速度法よりもかなりすぐれており、感度は0.1 ng Mn/ml、50 ngの場合の相対標準偏差は3.0%であった。これらの成果をもとに、高純度のけい素、硫黄、セレン、タンタル及びニオブなどの中のマンガンの定量に応用した。この場合、多量のマトリックスからマンガンを分離する必要があり、汚染や損失の少ない分離濃縮法を工夫した。けい素の分析では硝酸とふっ化水素酸で分解後、加熱して四ふっ化けい素としてマトリックスを揮散分離した。硫黄及びセレンは横型電気炉中で乾燥空気流通下に酸化燃焼させマトリックスを分離した。

タンタル及びニオブは硝酸とふっ化水素酸で分解後、これらの酸を含むままマンガンを陽イオン交換分離した。これらの分離法と前述の反応速度法の組み合わせにより1g程度の試料でppbレベルのマンガンを簡便に定量できた。タンタルの場合、本法による分析値と他所の他法

による値はほぼ一致し、反応速度法が簡便で高感度という特長を生かして極微量成分分析に十分利用できることが示された。

第5章はヒドロキシナフトールブルー・過酸化水素系反応を利用するマンガンの定量法に関する研究である。第4章で述べた方法よりも更に感度と分析時間を改善するために種々検討した結果、この反応系がすぐれていることを見いだした。ヒドロキシナフトールブルーの酸化による吸光度変化を645 nmで測定し、時間対吸光度の対数のプロットから擬一次反応速度定数長を求め、これをマンガン濃度決定のパラメーターとした。長とマンガン濃度は5 ng付近までは直線関係にあり、さらに増すとわずかに曲線となるが、10 ngまでは再現性が良いのでこれを検量線とした。マラカイトグリーンを用いる方法に比べて本法の選択性は鉄やマグネシウムに関してやや劣るが、感度は10倍の0.01 mg Mn/mlで、従来の反応速度法と比べても最高である。分析時間は3~5分と迅速であり、5.0 ngの場合の相対標準偏差は4.5%であった。イオン強度(KCl) 0.05~0.2の間では定量値は一定であった。

第6章はメチレンブルー・硫化ナトリウム系反応を利用するセレンの定量法に関する研究である。この反応系を用いる従来の方法ではメチレンブルーの退色に要する時間を測定している。しかし、セレン濃度が小さくなったり、銅が微量でも共存すると終点が不明りようで、誤差が大きくて定量が不可能であった。メチレンブルーの退色過程について詳細に検討した結果、ホルマリンの共存により誘導期が現われることを認め、この誘導期

をセレン濃度決定のパラメーターとして利用する方が感度，精度，選択性及び簡便さなどの点で有利なことを見いだした。還元によるメチレンブルーの吸光度変化を668nmで測定し，得られた誘導期の逆数とセレン濃度は直線関係にあり，0.05 $\mu$ g程度まで定量できた。0.5 $\mu$ gの場合の相対標準偏差は4.0%であった。本研究により選択性も改善されより応用しやすくなったものと考えられる。

オ7章は没食子酸-臭素酸カルウム系反応を利用するバナジウム定量に関する研究である。没食子酸の酸化生成物を420nmで測定して得られた吸光度-時間曲線は15~40分の範囲ではほぼ直線となり，この傾きから得られる反応速度 $v$ はバナジウム濃度に直接比例することが示された。この $v$ に及ぼす種々の因子の影響について検討し，バナジウムを定量するための最適条件を設定した。感度は0.1ng V/mlで，20ngの場合の相対標準偏差は4.0%であった。本法は他の反応速度法より操作が簡単で精度も良い。鉄(III)の影響は大きい，大部分の他種イオンは1000倍量程度の共存でほとんど影響せず，また0~0.2Mの硫酸アンモニウムによる影響も認められなかった。これらの結果をもとに，天然水及び大気粉じん中のバナジウム定量に応用した。これら試料中のバナジウム含有率は一般に極めて低く，高感度で簡便な定量法が望まれているが，反応速度法の応用にあたっては高濃度のマトリックスの問題よりも多種の共存元素の影響が重要である。そこで，できるだけ多種多様なこれら試料に対応できるように，塩酸(又は硫酸)-過酸化水素溶液における小

型の陽イオン及び陰イオン交換カラムを組み合わせたバナジウムのイオン交換分離法を開発した。前述の反応速度法と併用することにより、選択性のすぐれた高感度分析法が得られた。本法によれば天然水中のバナジウムを従来法のわずか $1/10 \sim 1/100$ の試水量(50 ml前後)で0.03 ppbまで簡便に定量することができ、これは河川水や湖水などの分析にはほぼ十分の感度と考えられる。実試料に應用し、0.8 ppb(湖水)及び1.9 ppb(河川水)のバナジウムをそれぞれ3.9%及び3.2%の相対標準偏差で定量できた。大気粉じんの分析においても、定量法の感度が高いために短時間のサンプリングで定量可能で、バナジウムの時間変化の測定まで簡便にできるようになり、種々興味ある結果が得られた。本法により大気粉じん標準試料(AS-1)を分析した結果は放射化分析法によるものとほぼ一致し、本法の信頼性が確かめられた。このように簡単な光度計を利用した反応速度法が極微量成分分析に十分有用であり、種々の特長を持つことが示された。

第8章ではクロモトローフ酸・臭素酸カリウム系反応を利用するバナジウムの定量法に関する研究について述べた。臭素酸カリウムによるクロモトローフ酸の酸化反応にバナジウムが触媒として作用し、この反応系がバナジウムの定量に相当であることを示した。クロモトローフ酸の酸化生成物の吸光度を415 nmで測定し、吸光度-時間曲線から求めた初速度をバナジウム濃度決定のためのパラメータとした。初速度とバナジウム濃度は比例関係にあり、感度は $0.1 \text{ ng V/ml}$ で、20 ngの場合の相対標準

偏差は2.5%であった。本法の感度や選択性などは第7章で述べた方法と同程度であったが、ブランクが極めて小さく、精度もすぐれており、また分析所要時間も約  $\frac{1}{3}$  の15分に改善することができた。

•

•

•

•

•

•

•

•

•

本論文に関する発表報文及び総説

1) 反応速度法による高感度分析(進歩総説)

深沢力, 山根 兵, ふんせき, 1977, 491.

(本論文 第1章)

2) メチレンブルー・硫酸ヒドラジン反応における触媒作用を利用したモリブデンの定量

山根 兵, 北村照夫, 深沢力, 鈴木 喬,  
分析化学, 21, 799 (1972).

(本論文 第3章)

3) 過よウ素酸カリウムによるマラカイトグリーンの変色反応における触媒作用を利用した極微量マンガン定量ならびに高純度のシリコン, 水酸化水素酸, 硝酸などへの応用

深沢力, 山根 兵, 分析化学, 22, 168 (1973).

(本論文 第4章)

4) 燃焼分離-反応速度法による高純度硫黄中の極微量マンガン定量

深沢力, 山根 兵, 山崎岳史, 分析化学, 22,

280 (1973).

(本論文 第4章)

- 5) 燃焼分離-反応速度法による高純度セレン中の極微量マンガンの  
定量

深沢力, 山根 兵, 山崎岳史, 分析化学, 26,

200 (1977).

(本論文 第4章)

- 6) イオン交換分離-反応速度法によるタンタル, ニオブ中の極微量  
マンガンの定量

深沢力, 山根 兵, 分析化学, 24, 120 (1975).

(本論文 第4章)

- 7) ヒドロキシナフトールブルー-過酸化水素系反応における触媒作用を  
利用した極微量マンガンの定量

山根 兵, 深沢力, 分析化学, 26, 300 (1977).

(本論文 第5章)

- 8) メチレンブルー-硫化ナトリウム系反応における触媒作用を利用した  
極微量セレンの定量

深沢力, 山根兵, 鶴田好仁, 宮坂泰利, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 26, 41 (1975).

(本論文 第6章)

9) 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定量

山根兵, 深沢力, 分析化学, 25, 454 (1976).

(本論文 第7章)

10) Determination of trace vanadium in natural waters by a combined ion exchange-catalytic photometric method

T. Fukasawa, T. Yamane, *Anal. chim. Acta*, 88, 147 (1977).

(本論文 第7章)

11) 反応速度法による大気粉じん中のバナジウム定量

深沢力, 山根兵, 分析化学, 26, 692 (1977).

(本論文 第7章)

12) Catalytic determination of trace amounts of vana-

dium by means of the chromotropic acid - bromate reaction

T. Yamane, T. Suzuki, T. Mukoyama, *Anal. Chim. Acta*, 70, 77 (1974).

(本論文 8章)

### その他の発表報文

1) 高濃度過酸化水素水分解法を用いるポリプロピレン中のチタンの吸光光度定量

山根 兵, 鈴木 喬, 向山 朝之, *工化*, 72, 2231 (1968).

2) 60% 過酸化水素水分解・バトフェアントロリン吸光光度法による各種高分子化合物中の微量鉄の定量

深沢 力, 山根 兵, 嶋田 誠司, *高分子化学*, 29, 435 (1972).

3) 亜鉛ジチオールによるタンタル中の極微量モリブデンの吸光光度定量

山根 兵, 飯田 啓紀, 向山 朝之, 深沢 力, *分析化学*,

19, 808 (1970).

4) 高純度トリウム化合物中の微量銅の吸光光度定量

木羽信敏, 妹尾博之, 山根兵, 向山朝之, 工化,

74, 125 (1971).

5) Extraction and spectrophotometric determination of micro amounts of bismuth with zinc dibenzylthiocarbamate

T. Yamane, T. Suzuki, T. Mukoyama, *Anal. chim.*

*Acta*, 62, 137 (1972).

6) Solvent extraction of lead, silver, antimony and thallium with zinc dibenzylthiocarbamate and its application to the separation of bismuth from large amounts of lead

T. Yamane, T. Mukoyama, T. Sasamoto, *Anal.*

*chim. Acta*, 69, 347 (1974).

7) Extraction-spectrophotometric determination of copper in tantalum and niobium metals with

zinc dibenzylthiocarbamate

T. Fukasawa, T. Yamane, Anal. Chim. Acta,  
84, 195 (1976).

8) Polarographic determination of tin in copper,  
aluminum- and zirconium-base alloys

T. Mukoyama, T. Yamane, N. Kiba, M. Tanaka,  
Anal. Chim. Acta, 61, 83 (1972).

9) 熱分解ガスクロマトグラフィーによるポリビニルホルマールの分析

高橋五十六, 山根 兵, 鈴木 喬, 向山朝之,  
工化, 73, 303 (1970).

10) 尿素-リン酸-ジメチルホルムアミドによるポリビニルアルコール繊維  
のリン酸化反応

勝浦嘉久次, 山根 兵, 繊維学会誌, 24, 378  
(1968).

11) X線分析(進歩総説)

深沢力, 岩附正明, 山根 兵ほか, 分析化学,  
22, 28R (1973).

## 正 誤 表

ページ	位 置	誤	正
13	10 行	(ハ) 醗素反応	(ハ) 醗素反応
14	表 2	醗素反応	醗素反応
24	表3の欄外	*	*1
25	表 3	定量範囲又は下限	定量範囲又は下限*1
50	図1の説明	メチルブルーの酸化反応	メチルブルーの還元反応
59	12 行	表 1	表 2
119	表 14 (977ル No.3)	$\bar{x} = 0.05$	$\bar{x} = 0.08$
143	表 1	Cr(II)	Cr(III)
208	2~3 行	形 形	形 成
"	11 行	4.4.2	4.2.2
259	10 行	antimoney	antimony