ノート

4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン [PAR]

によるタンタルの光度定量法

梶山 緑郎, 渡辺 正雄*

タンタルは pH 5.4 のクエン酸ナトリウム-酢酸緩衝液中で PAR と 1:1 のキレートを生じ、とう赤色を呈する。溶液の最大吸収は $545\text{ m}\mu$ 、分子吸光係数は 3.48×10^4 であり、少なくともタンタル濃度 $2\text{ }\mu\text{g/ml}$ まではベールの法則に従う。共存する他の金属イオンについては、ニオブ (V)、コバルト (II)、チタン (IV)、バナジウム (V)、鉄 (III) が正誤差を、セリウム (IV)、ウラン (VI) は負誤差を与える。

1 緒言

4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン [PAR] を呈色試薬とする光度定量法は Pollard ら¹⁾の研究をはじめ、多くの方法が行なわれている^{2)~14)}。タンタルについても Alimarin ら¹⁵⁾がシュウ酸アンモニウム溶液中で光度定量する方法を報告しているが、詳細は知ることができない。著者らは、さきにクエン酸ナトリウム溶液中におけるニオブの定量条件を決定し¹⁶⁾、鋼中に含まれる微量ニオブの定量を行なった¹⁷⁾。その際、製鋼原料として使用されているニオブ中には必ずタンタルを随伴する現状から、その影響について検討し、タンタルも PAR により呈色することを認めた。よって、本報においてタンタルを光度定量することを試み、その基礎的な定量条件の決定を行なった。

2 試薬および装置

2.1 タンタル標準溶液 ($\text{Ta } 10\text{ }\mu\text{g/ml}$)

酸化タンタル (V) 0.1221 g を約 2 g のピロ硫酸カリウムを用いて融解し、シュウ酸アンモニウム溶液 (3%) に浸出して 1 l とする。これを標準原液とし、さらにシュウ酸アンモニウム溶液 (1%) で 10 倍に希釈して標準溶液とする。

2.2 試薬

PAR 溶液 (0.03%) : ドータイト PAR 0.15 g をなるべく少量の水酸化ナトリウム溶液 (5%) に溶解し、水で 500 ml に希釈する。

クエン酸ナトリウム-酢酸緩衝液 (pH 5.4) : クエ

ン酸 3 ナトリウム・2 水塩 15 g 、酢酸ナトリウム・3 水塩 27 g を水に溶解し、これに氷酢酸 4.5 ml を加え、水で 1 l に希釈して pH を 5.4 に調節する。

EDTA 溶液 (0.02M) : EDTA 2 ナトリウム・2 水塩 7.5 g を水 1 l に溶解する。

2.3 装置

光度計 : 島津ボシュロム回折格子形光電比色計スペクトロニック 20, セル $10.6\text{ mm } \phi$ 。

pH メーター : ベックマン社製ガラス電極 pH メーター H-2 型

3 実験

3.1 実験操作および吸収曲線

タンタル標準溶液 10 ml ($\text{Ta } 100\text{ }\mu\text{g}$) を 100 ml のメスフラスコにとり、緩衝液 20 ml 、EDTA 溶液 10 ml および PAR 溶液 15 ml を加え、水で希釈して 100 ml とする。よく振り混ぜたのち放置し、1 時間後の吸光度を、試薬溶液を対照として測定する。

本操作により得られたタンタル-PAR 錯体の吸収曲線は Fig. 1 に示すとおりであり、最大吸収は $545\text{ m}\mu$ にあった。

Fig. 1 Absorption spectra of tantalum-PAR chelate in citrate-acetate medium at pH 5.4

●— Ta-PAR ○— Ta-PAR + Reagent
—×— Reagent

3.2 溶液の pH と緩衝液の選定

タンタル-PAR 錯体の呈色は溶液の pH および液性に

* 日本冶金工業株式会社川崎製造所 : 川崎市大師河原

より異なる。ニオブの場合と同じく¹⁶⁾酢酸塩のみの緩衝液では呈色は弱く、クエン酸、酒石酸の共存により強くなり、特にクエン酸がよい。3・1 の操作に準じ、緩衝液の代わりにクエン酸溶液 (0.1M) 10 ml, 酢酸 (0.2M) 20 ml に水酸化ナトリウム溶液を適宜加えて溶液の pH を 3.5~6.5 に調節し、pH と吸光度との関係を求めた。その結果は Fig. 2 に示すように pH 5.3~5.5 で最高呈色を示した。クエン酸の共存量は 0.1~0.5% の範囲がよく、過量になると、かえって吸光度が減少するので、緩衝液としては 2・2 に示した組成の溶液を 20 ml 使用することとした。

Fig. 2 Effect of pH on the absorbance

—●— Ta-PAR —○— Ta-PAR+Reagent
—×— Reagent

3.3 PAR 溶液の添加量と放置時間

PAR 溶液の添加量と吸光度との関係は Fig. 3 に示

Fig. 3 Optimum amount of PAR soln. (0.03%)

—●— Ta-TAR —○— Ta-PAR+Reagent
—×— Reagent

すように、タンタル 100 μg に対して 10 ml 以上の添加で吸光度は一定となる。また、呈色は徐々に進行し、Fig. 4 に示すように約 1 時間後にはほぼ一定となる。よって、PAR 溶液の添加量は 15 ml, 吸光度の測定は試料溶液調製後、1 時間放置したのち行なうこととした。

Fig. 4 Effect of standing time on the absorbance

3.4 共存イオンの影響

クエン酸と EDTA の存在において、PAR とキレートを生成する金属イオンの影響については、著者らはさきに詳細な検討を行なった¹⁶⁾。本報においては、比色溶液の条件が既報¹⁶⁾ときわめて類似しているため、既報で影響のあった元素についてのみ検討を行なった。すなわち、タンタル 100 μg を含む溶液に、それぞれの金属イオンを添加し、3・1 の操作に従って処理し吸光度を測定した。その結果は Table I に示すように、既報と同じくコバルト (II)、チタン (IV)、バナジウム (V)、鉄 (III) が正誤差を、セリウム (IV)、ウラン (VI) が負誤差を与えた。ニオブは既報に述べたように pH 6.5 で

Table I Effect of diverse ions

Ions	Added (μg)	Added as	Absorbance
Ta ⁵⁺	100	—	0.208
Co ²⁺	100	Co(NO ₃) ₂	0.435
Fe ³⁺	1000	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.233
"	5000	"	0.285
Nb ⁵⁺	50	Nb-oxalate	0.386
"	100	"	0.565
Ti ⁴⁺	200	Ti(SO ₄) ₂	0.265
"	1000	"	0.430
V ⁵⁺	100	NH ₄ VO ₃	0.259
"	1000	"	0.730
Ce ⁴⁺	1000	Ce(SO ₄) ₂	0.150
U ⁶⁺	1000	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.134

最高呈色となるが、本報の条件、pH 5.4 においても、なお相当な呈色を示して妨害となった。

3.5 タンタル量と吸光度との関係

以上の実験結果から決定した定量条件に従ってタンタル量と吸光度との関係を求めた。すなわち、タンタル標準溶液 0~20 ml (Ta 0~200 μg) をそれぞれ 100 ml のメスフラスコにとり、緩衝液 20 ml, EDTA 溶液 10 ml, PAR 溶液 15 ml を加え、水で希釈して 100 ml とし、よく振り混ぜたのち放置し、1 時間後の吸光度を試薬溶液を対照として測定する。その結果は Fig. 5 に示すように、タンタル量と吸光度との関係は満足する直

Fig. 5 Relation between the concentration of tantalum and absorbance of the solution

Fig. 6 Composition of tantalum-PAR chelate
[Ta]+[PAR]= 5×10^{-5} M

線関係を示し、分子吸光係数は 3.48×10^4 であった。

3.6 錯体の組成

本法におけるタンタル-PAR 錯体の組成を、タンタル濃度と試薬濃度との合計を 5×10^{-5} M とし、連続変化法により求めた。その結果は Fig. 6 に示すように、[Ta]/{[Ta]+[PAR]} のモル比が約 0.5 のとき最大となり、組成は 1:1 であることが推定された。

文 献

- 1) F. H. Pollard, P. Hanson, W. J. Geary: *Anal. Chim. Acta*, **20**, 26 (1959).
- 2) A. I. Busev, V. M. Ivanov: *Zh. Analit. Khim.*, **18**, 208 (1963).
- 3) 四条好雄, 武内次夫: 本誌, **13**, 536 (1964).
- 4) 萩原一芳, 中根正典, 大角泰章, 石井英一, 三宅義造: 同上, **10**, 1379 (1961).
- 5) M. Hnilíčková, L. Sommer: *Z. Anal. Chem.*, **193**, 171 (1963).
- 6) L. Sommer, M. Hnilíčková: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 241 (1962).
- 7) A. I. Busev, F. Chang: *Talanta*, **9**, 101 (1962).
- 8) 萩原一芳, 村木勇夫: 本誌, **10**, 1022 (1961).
- 9) P. P. Kish, S. T. Ovlenskii: *Zh. Analit. Khim.*, **17**, 1057 (1962).
- 10) R. Belcher, T. V. Ramakrishna, T. S. West: *Talanta*, **10**, 1013 (1963).
- 11) S. V. Elinson, L. I. Pobedina: *Zh. Analit. Khim.*, **18**, 189 (1963).
- 12) N. Jenkins: *Metallurgia*, **70**, 98 (1964).
- 13) 四条好雄, 武内次夫: 本誌, **14**, 115 (1965).
- 14) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 市橋浩司郎: 同上, **14**, 349 (1965).
- 15) I. P. Alimarin, Hsi-i Han: *Zh. Analit. Khim.*, **18**, 182 (1963); *Anal. Abstr.*, **11**, 539 (1964).
- 16) R. Kajiyama, et al.: Rept. 7472, 19th Committee of Japan Society for Promotion of Science (1964).
- 17) 川畑正夫, 梶山緑郎: 本会第 13 年会講演要旨, p. 21 (1964).

☆

Spectrophotometric determination of tantalum with 4-(2-pyridyl-azo)-resorcin. Rokuro KAJIYAMA and Masao WATANABE (Kawasaki Plant, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Kawasaki-shi)

Studies have been made on fundamental conditions of photometric determination of tantalum by 4-(2-pyridylazo)-resorcin (PAR). Tantalum forms 1:1 chelate with PAR in a buffer solution of Na-citrate and acetic acid to develop orange-red color. The color is the most intense at pH 5.4, and the maximum absorbance is at 545 m μ . The molar extinction coefficient at an hour after the color development is 3.48×10^4 , and Beer's law is obeyed at least to 2 μg Ta/ml. Cobalt(II), titanium(IV), vanadium(V) and iron(III) give positive errors, and cerium(IV) and

uranium(VI) give negative errors. The coloration of niobium complex becomes the highest at pH 6.5, but it is yet negligible in the above condition for tantalum determination and interferes.

(Received June 4, 1965)

ポリビニルアルコールの 薄層クロマトグラフィー

石川 鹿生*, 山下 晃一**

1 緒 言

著者らが現在行っている家畜の消化吸収を追跡するための指標物質としてのポリビニルアルコール (PVA) に関する研究において、微量の PVA の迅速検出法が必要になった。これに関連する研究は、林ら¹⁾の毛管クロマトグラフ法のほか見あたらなかった。そこで著者らは生物試料からの PVA の薄層クロマトグラフィー (TLC) による検出を試み、いちおうその目的を達したので、その方法を以下に報告する。

2 試料と試薬

2.1 試 料

試料 PVA (日本合成化学工業 KK 製品) は未分別のけん化度 99.5 mol% 重合度 500, 1400, 2000 のもの (N 型)、けん化度 86.3 mol% 重合度 500, 1400, 2000 のもの (G 型) およびけん化度 79.6 mol% 重合度 500, 1400, 1700 のもの (K 型) の計 9 種類である。ほかに比較のため他の 3 会社製 (倉敷レイヨン KK, 電気化学工業 KK, 信越化学工業 KK) の試料を用いた。

2.2 発色剤と担体

ヨウ素液: ヨウ素 12.7 g とヨウ化カリウム 25.0 g を純水 1 l に溶かす。

ヨウ素-ホウ酸混液: ヨウ素液と 3.8% ホウ酸水溶液を 1:5 の容積比で混合する。

使用試薬は 1 級品である。

でん粉との識別を必要とする場合のほかは、発色感度がすぐれているヨウ素-ホウ酸混液を用いた。

担体には TLC 用の焼石こう 5% 混合シリカゲル、焼石こう 10% 混合けいそう土および焼石こう 10% 混

合アルミナ (いずれも和光純薬 KK 製品) をそれぞれの使用法に従い水を加えて懸濁液とし、ガラス板上 (20×20 cm および 20×5 cm) に 0.25 mm の薄層とした。10 分間放置後、それぞれ 110~115°C で 1 時間、100~105°C で 30 分間および 150°C で 4 時間乾燥して活性化したものを乾燥器中に貯えて随時使用に供した。

3 実験および結果

3.1 操作法

展開溶媒を深さ 0.5 cm まで注入したのち、数時間放置し飽和させた箱型の展開そう中に、下辺より 1.5 cm のところに試料を塗布した上記の薄層板を浸し、室温 (15~20°C) で 10~12 cm の高さまで上昇展開を行った。

3.2 予備実験

主としてシリカゲル薄層上で Stahl²⁾ の微量円形展開を行ない各種の含水性有機溶媒について検討した結果、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ピリジン、アセトンのいずれかと水の混液により PVA が展開されることを知った。また、本実験に用いる発色剤がでん粉とも呈色反応をし、さらに生物試料に含まれるでん粉類と PVA の識別の必要性が予想されるので、でん粉を展開する水酸化ナトリウムと過塩素酸³⁾を加えた 8 種の溶媒と上記の 3 担体を組み合わせた TLC を試みた。その結果は Table I のとおりである。

テーリングのない明りょうなスポットが得られた組み合わせについて、溶媒の含水率を変えて TLC を行ない、テーリングのないことのほかスポットが展開前端に達しないことをも目安として、これらのなかからシリカゲルとプロパノール-水 (7:7~9) 混液を選択採用した。含水性有機溶媒を用いるときは展開後も原点がわずかに発色し PVA の一部が残留するようである。過塩素酸を展開溶媒とするときはこのような現象は見られない。したがって、でん粉との分離識別にはシリカゲルまたはけいそう土と過塩素酸の組み合わせが適している。前者では N 型 PVA がテーリングを示すが後者ではそのようなことがなく、しかも PVA 各型の R_f 値が相異なる利点がある。

したがって以下の実験は、シリカゲルとプロパノール-水 (1:1) 混液の組み合わせ (SP 法) とけいそう土と 30% 過塩素酸の組み合わせ (KP 法) によった。

3.3 呈色状態

ヨウ素液の噴霧により K 型 PVA とでん粉は、発色剤により湿潤しているときも乾燥状態になったときもかつ

* 三重大学農学部農芸化学科: 津市上浜町

** 現在 ニッカウキスキー株式会社東京工場: 東京都港区麻布北日ヶ窪町