ガレインを用いるジルコニウム (IV), フッ素の吸光光度定量

森 逸 男*

(1970 年 6 月 27 日受理)

ガレインとジルコニウム (IV) の発色はフッ素イオンの接触作用によって促進され、特に塩化セチルピリジニウム (CPC) の共存で水溶性の赤紫色錯体を生成する。なお、CPC の添加でガレイン溶液の吸収は減少し、逆に錯体の吸収は増大する。0~20.0 μg のジルコニウム (IV) 液に $1.0 \times 10^{-2} M$ CPC 液 1.5 ml, $2.0 \times 10^{-2} M$ フッ素液 0.2 ml, $1.0 \times 10^{-3} M$ ガレイン液 1.5 ml, 酢酸-酢酸钠ナトリウム緩衝液 pH 4.6 を 2.0 ml, 水を加えて全量 10.0 ml とする。0.5~3.8 μg のフッ素液に $2.5 \times 10^{-4} M$ ジルコニウム (IV) 液, $1.0 \times 10^{-3} M$ ガレイン液 1.5 ml および緩衝液 2.0 ml を加え, 水を加えて全量 10.0 ml とする。それぞれ試薬ブランクを対照に錯体の吸光度を 600 m μ , 610 m μ で求め, ジルコニウム (IV) およびフッ素量を求める。

1 緒 言

ガレインは Korenman ら¹⁾によりジルコニウム (IV) の定性反応に、Kekedy ら²⁾により pH ≈ 2.5 で 0.4~1.4 μg のジルコニウム (IV) の吸光光度定量に利用されている。最近、ジルコニウム (IV)-キシレノールオレンジ (XO), またはメチルチモールブルー (MTB) 錯体を用いたフッ素, 硫酸イオンなどの吸光光度定量法^{3)~5)}が, また臭化あるいは塩化セチルピリジニウム, セチルトリメチルアンモニウム (CPB, CPC, CTAB, CTAC) のような陽イオン性界面活性剤と XO, MTB, クロムアズロール S (CAS) などを用いたトリウム (IV), セリウム (IV) などの多原子価元素の吸光光度定量法の利点について検討^{6)~16)}されている。著者はガレインとジルコニウム (IV) の呈色反応がフッ素イオンの共存で促進され, さらに陽イオン性界面活性剤である CPC の添加によりガレインとジルコニウム (IV) の呈色は鮮明となることを認めた。本報ではガレインとフッ素を用いるジルコニウム (IV), ガレインとフッ素, CPC を用いるジルコニウム (IV), およびガレインとジルコニウム (IV) を用いるフッ素の吸光光度定量法について検討し, 二, 三の知見を得たので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ジルコニウム (IV) 標準溶液: 半井化学社製試薬特級硝酸ジルコニウムを水に溶解し, MTB を金属指示薬と

* 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合町

して $1.0 \times 10^{-2} M$ EDTA 液によるキレート滴定法で正確に $10.0 \sim 5.0 \times 10^{-4} M$ ジルコニウム (IV) 溶液を調製した。

ガレイン溶液: 東京化成製試薬特級ガレインをメタノールに溶解後, 不溶物を汙別し, $1.0 \times 10^{-3} M$ 溶液として調製した。

フッ化ナトリウム溶液: 橋本化成製 JIS 標準フッ化ナトリウム (99.98%) を用いて $2.0 \times 10^{-2} M$ 溶液を調製した。

CPC 溶液: 半井化学社製試薬 CPC 0.9 g を 50 ml メタノールに溶解後, 水を加えて全量 250 ml の $1.0 \times 10^{-2} M$ CPC 溶液として調製した。

緩衝溶液: Walpole の $2.0 \times 10^{-1} M$ 酢酸および酢酸ナトリウム液で緩衝液 pH 4.6 を調製した。その他の試薬もすべて半井化学社製の試薬特級品を用い, 水も再蒸留水を用いた。

2.2 装 置

分光光度計: 島津 QV 50 型分光光電光度計, 層長 10 mm の石英製セルを用いた。

pH メーター: 東亜電波工業ガラス電極 pH メーター, 日立堀場 M5 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

3 定量操作

3.1 ジルコニウム (IV)

(1) ジルコニウム (IV) 含有液に緩衝溶液 2.0 ml, $2.0 \times 10^{-2} M$ フッ化ナトリウム溶液 0.5 ml を加えて約 30 分間静置する。ついで $1.0 \times 10^{-3} M$ ガレイン液 1.5 ml, 水を加えて全量を 10.0 ml とし, 試薬ブランクを対照にジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の吸光度を 610 m μ で測定してジルコニウム (IV) 濃度を求める。

(2) ジルコニウム (IV) 含有液に 緩衝溶液 1.5~2.0 ml, $1.0 \times 10^{-2} M$ CPC 溶液 1.5 ml, $2.0 \times 10^{-2} M$ フッ化ナトリウム溶液 0.2 ml を加えて約 30 分間静置する. ついで $1.0 \times 10^{-3} M$ ガレイン溶液 1.5 ml を加え, さらに水を加えて全量を 10.0 ml とし, 試薬ブランクを対照にジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の吸光度を $600 m\mu$ で測定してジルコニウム (IV) 濃度を求める.

3.2 フッ素

フッ素含有液に $2.5 \times 10^{-4} M$ ジルコニウム (IV) 溶液, 緩衝溶液 2.0 ml を加えて約 30 分間静置する. ついで $1.0 \times 10^{-3} M$ ガレイン溶液 1.5 ml を加えて, さらに水を加えて全量を 10.0 ml とし, 試薬ブランクを対照に $610 m\mu$ で吸光度を求めてフッ素濃度を求める.

4 実験結果

4.1 吸収スペクトル

陽イオン性界面活性剤の CPC の共存する場合と共存しない場合について, それぞれジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の吸収スペクトルを測定した. その結果, Fig. 1 に見られるように, フッ素イオンの共存下で生成する錯体は, フッ素イオンの共存しない場合よりも吸光度はやや大きく, また呈色も安定であった. CPC の共存下で生成するジルコニウム (IV)-ガレイン錯体は, CPC の共存しない場合に比べて吸光度が大で, その呈色もきわめて安定である.

Fig. 1 Absorption spectra of gallein and gallein-Zr(IV) complex

Gallein: $5.0 \times 10^{-5} M$; Zr(IV): $1.25 \times 10^{-5} M$; F^- : $1.0 \times 10^{-3} M$; pH: 4.6; —×— Gallein- F^- ; ---- Gallein-Zr(IV); —○— Gallein-Zr(IV)- F^- , Reference: Water; —●— Gallein-Zr(IV)- F^- , Reference: Reagent blank

Fig. 2 Absorption spectra of gallein and gallein-Zr(IV) complex in the presence of CPC

Gallein: $2.0 \times 10^{-5} M$; Zr(IV): $1.25 \times 10^{-5} M$; F^- : $1.0 \times 10^{-3} M$; CPC: $1.5 \times 10^{-3} M$; pH: 4.6; —×— Gallein- F^- ; — Gallein-Zr(IV); —○— Gallein-Zr(IV)- F^- , Reference: Water; —●— Gallein-Zr(IV)- F^- , Reference: Reagent blank

4.2 pH と緩衝液量の影響

3.1 (1), (2) の定量操作でジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の pH の変化による吸光度を求めたところ, pH 3.8~4.8 の液性域で, ほぼ一定の吸光度が得られた. なお pH 4.6 の緩衝液量の変化による錯体の吸光

Fig. 3 Effect of pH

Gallein: $5.0 \times 10^{-5} M$; Zr(IV): $1.0 \times 10^{-5} M$; F^- : $1.0 \times 10^{-3} M$; —×— CPC $1.5 \times 10^{-3} M$; —○— CPC none; Reference: Reagent blank

度を求めたところ、CPC の共存しないときには緩衝液量として 2.0 ml 以上、また CPC の共存する場合には 1.0 ml 以上を添加すると、ほぼ一定の吸光度が得られた。

4.3 試薬添加順序の影響

試薬の添加順序を変えて生成するジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の吸光度を求めたところ、あらかじめジルコニウム (IV) とフッ素イオンを反応させたのち、ガレイン溶液を添加すると、錯体の平衡に達する時間が短く、吸光度がほぼ一定した。

4.4 フッ素量の影響

ジルコニウム (IV)-ガレイン錯体についてフッ化ナトリウム溶液の添加量を変えて生成する錯体の吸光度を求めた。その結果、 $2.0 \times 10^{-2}M$ フッ化ナトリウム溶液を $0.2 \sim 0.3\text{ ml}$ 以上添加すると、ほぼ一定の吸光度が得られた。

4.5 呈色の安定性

3.1 および 3.2 の定量操作でジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の安定性を時間と吸光度の関係で求めたところ、Fig. 4 に見られるように、呈色操作後、約 10 分で

Fig. 4 Effect of time

—○— Gallein : $1.0 \times 10^{-4}M$, Zr(IV) : $2.0 \times 10^{-5}M$, F^- : $2.5 \times 10^{-3}M$, CPC : None; —×— Gallein : $5.0 \times 10^{-5}M$, Zr(IV) : $1.5 \times 10^{-5}M$, F^- : $1.0 \times 10^{-3}M$, CPC : $1.5 \times 10^{-3}M$; pH : 4.6; Reference : Reagent blank

吸光度がほぼ一定し、CPC の共存しない場合には約 20 分後に錯体が安定した。なお、ジルコニウム (IV) とフッ素イオンとの接触時間の相違による吸光度の変化を求めた。その結果、ジルコニウム (IV) とフッ素イオンとの溶液を約 30 分間以上放置後、ガレイン溶液を加えて呈色反応を行なうとジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の吸光度が最大で、ほぼ一定した。

4.6 CPC 量の影響

ジルコニウム (IV)-ガレイン錯体について CPC 量を変えて生成する錯体の吸光度を求めた。その結果、 $1.0 \times 10^{-2}M$ CPC 溶液を 1.0 ml 以上添加すると、ほぼ一定の吸光度を示すので、以下ジルコニウム (IV) 量の約 60 倍モル比以上に相当する $1.0 \times 10^{-2}M$ CPC 溶液を約 1.5 ml 用いることとした。

4.7 温度の影響

温度の変化によるジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の吸光度を求めたところ、約 $20 \sim 80^\circ C$ の温度範囲でほとんど温度の変化による吸光度の相違は認められなかった。

4.8 ガレインの濃度の影響

3.1 および 3.2 の定量操作に従って $2.5 \times 10^{-4}M$ ジルコニウム (IV) に $1.0 \times 10^{-3}M$ ガレイン溶液の添加量を変えて、全量 10.0 ml として生成するジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の吸光度を求めた。その結果、Fig. 5 に見られるように、 $2.5 \times 10^{-4}M$ ジルコニウム (IV) に $1.0 \times 10^{-3}M$ ガレイン溶液を 1.5 ml 以上用いると、ほぼ一定の吸光度が得られた。

4.9 ジルコニウム (IV) 量の影響

フッ素イオンの定量におけるジルコニウム (IV) 量の影響を $2.0\text{ }\mu g$ のフッ素イオンに対して求めたところ、 $2.5 \times 10^{-5}M$ ジルコニウム (IV) 溶液を用いてフッ素イオンの共存下に生成するジルコニウム (IV)-ガレイン錯体と、フッ素イオンのみ除いて得た錯体の $610\text{ m}\mu$ における吸光度の差を測定すると、ほぼ一定の吸光度が得られた。

4.10 検量線の作成

4.10.1 ジルコニウム (IV) の定量 3.1 (1), (2) の定量操作に従ってジルコニウム (IV) の検量線を作成したところ、Fig. 6 に見られるように、CPC の共存しない場合には $0 \sim 25\text{ }\mu g$ 、また CPC の共存する場合には

Fig. 5 Effect of concentration of gallein

Gallein : $1.0 \times 10^{-3} M$; F^- : $2.5 \times 10^{-3} M$; pH : 4.6;
 —○— Zr(IV) $2.0 \times 10^{-5} M$, GPC none; —×—
 Zr(IV) $2.5 \times 10^{-5} M$, GPC $1.5 \times 10^{-3} M$; Reference :
 Reagent blank

Fig. 6 Calibration curve for Zr(IV)

Gallein : $1.5 \times 10^{-4} M$; pH : 4.6; —○— F^- $1.0 \times 10^{-3} M$, CPC none; —×— F^- $4.0 \times 10^{-4} M$, CPC
 $1.5 \times 10^{-3} M$; Reference : Reagent blank

0~20 μg ジルコニウム (IV) 濃度範囲で、ほぼ直線性を示した。

4.10.2 フッ素の定量 3.2 の定量操作に従ってフッ素イオンの検量線を作成したところ、Fig. 7 に見られるように、0.5~3.8 μg のフッ素イオン濃度範囲で、ほ

Fig. 7 Calibration curve for F^-

Gallein : $1.5 \times 10^{-4} M$; Zr(IV) : $2.5 \times 10^{-5} M$; pH :
 4.6; Reference : Reagent blank

ぼ直線性を示した。

4.11 共存イオンの影響

3 の定量操作に従ってジルコニウム (IV) およびフッ素の定量における共存イオンの影響を検討し、Table I の結果が得られた。すなわち、アンチモン (III)、スズ (IV)、アルミニウム (III)、ゲルマニウム (IV) などの陽イオンの共存は負の誤差を、またトリウム (IV)、

Fig. 8 Continuous variation method

$[gallein] + [Zr(IV)] = 1.0 \times 10^{-4} M$; F^- : $1.0 \times 10^{-3} M$;
 pH : 4.6; CPC : —△—, —○— none, —×— $1.5 \times 10^{-3} M$;
 Reference : Reagent blank

Table I Effect of foreign ions

Foreign ions	Added as	Added (μg)	Zr(IV)		F ⁻
			Absorbance at 600 m μ †	Absorbance at 610 m μ ††	
None	—	—	0.448	0.183	0.245
Sb(III)	Sulfate	3.0	0.241	0.098	0.248
Th(IV)	Nitrate	5.8	0.439	0.253	0.294
Bi(III)	Nitrate	5.3	0.459	0.210	0.253
Al(III)	Nitrate	0.7	0.381	0.205	0.260
Ge(IV)	Chloride	1.8	0.343	0.257	0.280
Mo(VI)	Acid	2.4	0.690	0.380	0.481
Hg(II)	Nitrate	10.0	0.433	0.200	0.218
Cd(II)	Nitrate	5.6	0.460	0.250	0.270
Pb(II)	Chloride	10.4	0.440	0.270	0.277
Tl(I)	Chloride	5.1	0.405	0.230	0.230
I ⁻	Potassium salt	3.2	0.430	0.200	0.230
C ₂ H ₅ (OH) ₂ (COO ⁻) ₂	Sodium salt	3.7	0.390	0.190	0.166
NO ₂ ⁻	Sodium salt	1.2	0.366	0.195	0.220

† Zr(IV) taken : $1.0 \times 10^{-5} M$, F⁻ : $1.0 \times 10^{-3} M$, Gallein : $1.5 \times 10^{-4} M$, CPC : $1.5 \times 10^{-3} M$, Reference : Reagent blank; †† Zr(IV) taken : $1.5 \times 10^{-5} M$, F⁻ : $4.0 \times 10^{-4} M$, Gallein : $1.5 \times 10^{-4} M$, Reference : Reagent blank; ††† F⁻ taken : $2.2 \mu\text{g}$, Zr(IV) : $2.5 \times 10^{-5} M$, Gallein : $1.5 \times 10^{-4} M$, Reference : Reagent blank

インジウム (III), モリブデン (VI), ビスマス (III) などの陽イオンの共存は正の誤差を, ほとんどの陰イオンの共存はいずれも負の誤差を与える。

4・12 錯体の組成

ジルコニウム (IV)-ガレイン錯体は Kekedy ら²⁾により 2 : 3 モル配位と報告されているので, CPC, F⁻ の共存する場合のジルコニウム (IV)-ガレイン, および CPC の共存しない場合のジルコニウム (IV)-ガレイン錯体の組成比を連続変化法およびモル比法に従って求めた。その結果は Fig. 8 に見られるように, いずれも 2 : 3 モル配位と考えられる結果を示した。なお, 錯体の生成に関与すると思われるフッ素, CPC の結合比は求めている。

5 考 察

フッ素イオンの共存下にガレインを発色剤にジルコニウム (IV) を吸光度定量する場合, Kekedy ら²⁾のガレインのみを用いた定量法よりもジルコニウム (IV) 検量線の生成範囲が広く, 定量感度も高い。特に陽イオン性界面活性剤である CPC をジルコニウム (IV)-ガレイン錯体に添加するとき著しい定量感度の上昇を認め, 微量ジルコニウム (IV) 定量法に利用しうることを認めた。またジルコニウム (IV)-ガレイン錯体を用いたフッ素イオンの接触定量法は従来のトリウム (IV)-アリザリン錯体などを用いた退色定量法にほぼ匹敵すると考えられる。

文 献

- 1) I. M. Korenman, N. V. Kurina, V. G. Ganina : *Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.*, **2**, 15 (1959); *Chem. Abstr.*, **53**, 15869 (1959).
- 2) L. Kekedy, G. Balogh : *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Cluj. Chim.*, **8**, 207 (1963); *Anal. Abstr.*, **12**, 2183 (1965).
- 3) M. L. Cabello-Tomas, T. S. West : *Talanta*, **16**, 781 (1969).
- 4) R. V. Hems, G. F. Kirkbright, T. S. West : *ibid.*, **16**, 789 (1969).
- 5) V. Svoboda, V. Chromý : *ibid.*, **12**, 431, 437 (1965); **13**, 237 (1966).
- 6) 小友 允, 若松義信 : 本誌, **17**, 764 (1968).
- 7) 四条好雄, 武内次夫 : 同上, **17**, 1192 (1968).
- 8) R. M. Dagnall, T. S. West, P. Yaung : *Analyst*, **92**, 27 (1967).
- 9) 四条好雄, 武内次夫 : 本誌, **15**, 473 (1966); **17**, 1519 (1968).
- 10) 堀内芳蔵, 西田 宏 : 同上, **17**, 1486 (1968).
- 11) 小原人司, 石橋信彦, 深町和美 : 同上, **17**, 1400 (1968).
- 12) 石橋信彦, 小原人司, 安部清実 : 同上, **17**, 154 (1968).
- 13) M. Malat : *Z. Anal. Chem.*, **201**, 262 (1964).
- 14) 森 逸男 : 薬誌, **89**, 1488 (1969).
- 15) 森 逸男 : 本誌, **19**, 455 (1970).
- 16) W. J. de Wet, G. B. Behrens : *Analyst*, **40**, 200 (1968).

☆

Spectrophotometric determination of zirconium(IV), and fluorine with gallein. ITSUO MORI (Osaka College of Pharmacy, Kawai-machi, Matsu-bara-shi, Osaka-fu)

The colour development of a water soluble reddish violet complex between gallein and zirconium(IV) was

enhanced by the catalytic action of fluorine, particularly in the coexistence of excessive cethylpyridinium chloride(CPC) which decreased the reagent blank of gallein and increased the absorbance of the complex. Its absorption maximum was at around $600\text{ m}\mu$ against the reagent blank, and the absorbance was constant over the pH range from 3.8~4.8 in the coexistence of $1.0 \times 10^{-3} M$ CPC. The calibration curve was linear for 0 to $20\text{ }\mu\text{g}$ of zirconium(IV), and 0.5 to $3.8\text{ }\mu\text{g}$ of F^- . The recommended analytical procedure is as follow.

To the solution of zirconium(IV) were added each

1.5 ml of $1.0 \times 10^{-2} M$ CPC, $4.0 \times 10^{-3} M$ sodium fluoride solution and $1.5 \times 10^{-3} M$ methanolic gallein solution, and 2.0 ml of sodium acetate-acetic acid buffer of pH 4.6. To the solution of F^- were added each 0.5 ml of $5.0 \times 10^{-4} M$ zirconium(IV), and $1.5 \times 10^{-3} M$ methanolic gallein solution, 2.0 ml of the buffer of pH 4.6. It was then diluted to 10 ml with water and, after 30 minutes, the absorbance was measured at $600\text{ m}\mu$ for zirconium(IV), and $610\text{ m}\mu$ for F^- against the reagent. Many ions interfere with the determination.

(Received June 27, 1970)

原子吸光分析法によるオキシ塩化ビスマス中の 微量鉛の迅速定量法

松 本 勲 , 岡本 正男 , 神田 正雄*

(1970 年 7 月 10 日受理)

オキシ塩化ビスマス中の微量鉛の定量を, ビスマスの分離を行わずにそのまま迅速に分析するため原子吸光分析法の諸条件を検討した。

その結果, 分析線 $2833\text{ \AA}$ において大過剰に共存するビスマスの影響は, 非吸収線 $2802\text{ \AA}$ を用いて正確に補正できることを確認した。

試験溶液の調製法は次のように行なう。

試料 $2\sim 5\text{ g}$ を正確にはかりとり, $6N$ 塩酸 20 ml を用いて加温溶解する。冷後, $0.5N$ 塩酸を加えて正確に 100 ml に希釈して試験溶液とする。

本分析法の所要時間は約 30 分であり, 20 ppm 前後の試料が変動率 1.7% で, 5 ppm 前後の試料が変動率 4.5% で定量できた。

1 緒 言

鉛の微量分析には一般にジチゾン-ベンゼン抽出法が用いられるが, ビスマスを含む化合物の場合は共存するビスマスが妨害となるので, ビスマスを完全に分離しなければならない。

ビスマスの分離法としては, 臭化物揮散法¹⁾, イオン交換法²⁾, キレート抽出法³⁾ などがあるが, いずれも複雑な操作を伴い, 多大な分析時間を要する。大過剰共存下で鉛を分析する方法としてマトリックスの影響の少ない原子吸光分析がその一つとして考えられる。

原子吸光分析による微量鉛の定量について著者らは, マスキング剤としてシアン化カリウムのような有毒な試

薬を用いない分析法⁴⁾の一つとして検討し, 酸化鉄中の微量鉛の定量法⁵⁾について報告したが, 今回は化粧品中のパール効果剤に用いられているオキシ塩化ビスマス中の微量鉛の定量をビスマス共存下で迅速に行なうことを目的として検討し, ほぼ満足すべき結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

標準鉛溶液: 硝酸鉛 (Johnson Matthey 社 No. 565) 0.1599 g を硝酸約 10 ml を含むイオン交換水 1 l に溶解する。使用時に適当にイオン交換水で希釈して用いた。

標準ビスマス溶液: 金属ビスマス (99.9999%, Pb 0.1 ppm 以下) を用い硝酸で溶解し, 蒸発乾固したのち

* 資生堂研究所: 東京都北区神谷町 3 丁目