ピロカテコールバイオレットによるガリウムの 溶媒抽出吸光光度定量

石 戸 励*

(1971 年 12 月 17 日受理)

ピロカテコールバイオレット (PV) は臭化セチルピリジニウム (CPB) の存在のもとで、ガリウムと鋭敏に反応して青色の錯体を生成し、この錯体は *n*-ブタノールによく抽出される。抽出錯体は 600 m μ 付近に吸収極大をもち、水相の pH が 5.4~6.5 の範囲で有機相の吸光度が一定かつ最大となる。また錯体の組成はガリウム : PV : CPB = 1 : 2 : 2 である。最適条件では水相のガリウムの濃度が 0.35 ~ 5.68 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$ の範囲で有機相との間により直線関係が得られる。モル吸光係数は 600 m μ で約 87,000 であり、感度は $8.2 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ときわめて高い。また共存する陽イオンおよび陰イオンの影響についても調べた。

1 緒 言

PV は種々の金属イオンと鋭敏に反応して有色錯体をつくるので、広く光度定量の発色剤として用いられ、ガリウムについてもすでに水溶性錯体について Akhmedli ら¹⁾の報告がある。

またニオブ-PV 錯体に CPB を共存させることによって感度と共存イオンからの選択性の向上が認められることが柴田ら²⁾によって報告されている。

著者は感度の向上を目的として、セチルピリジニウムイオンの存在のもとに PV-金属錯体を有機溶媒に抽出する吸光光度定量を試み、さきにインジウム³⁾について報告した。引き続きガリウムについて種々基礎的条件について検討したので報告する。

2 試薬および装置

ガリウム標準液：三津和化学製金属ガリウム (99.99% 以上) を過塩素酸を加えて溶かし約 $10^{-2}M$ とし、キレート滴定法⁴⁾で標定し、必要に応じてこれを水でうすめて使用した。

CPB 溶液：東京化成製の CPB を *n*-ブタノールに溶かし、4% 溶液とした。

その他の試薬および装置は既報³⁾と同様である。

3 実験および結果

3.1 操 作

50 ml 分液漏斗にガリウム溶液をとり、これに $5.0 \times$

$10^{-4}M$ PV 溶液 1 ml を加える。ヘキサミンと塩酸で pH を 5.8 に調節した緩衝液 10 ml を加え、次に 4% CPB *n*-ブタノール溶液 1 ml を加えて、さらに水を加えて水相を 20 ml にする。これに *n*-ブタノール 9 ml を加えて、3 分間振り混ぜ、約 10 分間静置する。その後 *n*-ブタノール相を遠心分離し、*n*-ブタノールまたは同様に処理した試薬ブランクを対照として吸光度を測定する。

3.2 吸収曲線

3.1 の操作に従って抽出して得られた吸収曲線を Fig. 1 に示した。PV の吸収曲線は 450 m μ 付近に吸収の極大をもち、ガリウムが存在するときは 600 m μ 付近に吸収極大を示す。この吸収極大波長は同じ pH の水溶液で生成するガリウム-PV 錯体のそれよりも約 15 m μ 長波長にシフトしている。

3.3 pH の影響

ガリウム錯体の吸光度と pH の関係について検討した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示した pH の範囲では吸収極大波長の pH による変化はほとんど認められなかった。水相の pH が 5.4~6.5 の範囲で有機相の吸光度が最大かつほぼ一定になることがわかった。

3.4 PV 濃度の影響

PV の濃度を変えて錯体の吸光度を測定し Fig. 3 に示す結果を得た。ガリウム 3.5 μg に対して水相中の

* 青森西高等学校：青森市新城平岡

Fig. 1 Absorption curves

pH : 5.8; CPB (4%) : 1 ml; PV : $2.5 \times 10^{-5} M$;
Ga—I : 0, II, III : $3.5 \mu g$; Reference—I, II :
n-Butanol, III : Reagent blank

Fig. 2 Effect of pH on absorbance of organic phase

Ga : $3.5 \mu g$; PV : $2.5 \times 10^{-5} M$; CPB (4%) : 1 ml;
Reference : Reagent blank

PV が $1.25 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} M$ の範囲で有機相の吸光度がほぼ一定になる。

3.5 CPB 濃度の影響

CPB の濃度を変えて錯体の吸光度を測定し Fig. 4 に示す結果を得た。錯体は 4% CPB n-ブタノール溶液を 0.75~6.0 ml 加えると有機相の吸光度が一定になる。

Fig. 3 Effect of concentration of PV on absorbance of organic phase

Ga : $3.5 \mu g$; pH : 5.8; CPB (4%) : 1 ml; Reference : Reagent blank

Fig. 4 Effect of concentration of CPB on absorbance of organic phase

Ga : $3.5 \mu g$; pH : 5.8; PV : $2.5 \times 10^{-5} M$; Reference : Reagent blank

3.6 抽出溶媒の選択

各種の有機溶媒を用いて錯体の抽出性を調べた結果を Table I に示す。Table I からわかるように、錯体は極性の大きいアルコール類を溶媒として用いたとき最も抽出性がよく、また感度が高い。本実験では最も感度の高い n-ブタノールを抽出溶媒として選んだ。また溶媒の

Table I Effect of solvents

Solvent	Absorbance	Absorption maximum(m μ)
<i>n</i> -Butanol	0.425	600
<i>iso</i> -Amylalcohol	0.408	600~605
Methyl <i>iso</i> -butylketone	0.396	605
Cyclohexanol	0.289	600~605
1,2-Dichloroethane	0.226	600
<i>iso</i> -Amylacetate	0.353	600
Tri- <i>n</i> -butylphosphate	0.342	600

pH: 5.8; Ga: 3.5 μ g; PV: $2.5 \times 10^{-5} M$; CPB(4%): 1 ml;
Reference: Reagent blank; Organic phase: 10 ml; Water phase: 20 ml

種類によって有機相の吸収極大波長に差異がみられるが、これは抽出溶媒と PV-ガリウム-CPB 錯体の間の相互作用によるものと思われる。なお抽出後の水相はほとんど無色であったので 1 回の抽出操作で実験を行なった。

3.7 振り混ぜ時間の影響および呈色の安定度

30 秒以上振り混ぜれば有機相の吸光度がほぼ一定になり、抽出後 10 分から少なくとも 8 時間放置しても吸光度に変化は認められなかった。

3.8 検量線

以上の検討の結果選んだ 3.1 の操作に従って検量線を作成したところ、水相中のガリウムが 0.35~5.68 μ g/20 ml の範囲で有機相の吸光度との間により直線関係が得られることがわかった。この検量線から抽出錯体のモル吸光係数を求めると、波長 600 m μ において約 8.7×10^4 であり、また感度は吸光度 0.001 に対して 0.0008₂ μ g/cm² である。ここで得られた感度は水溶液中で生成する PV-ガリウム錯体を利用する定量法の約 1.2 倍であり、塩化セチルトリメチルアンモニウムの存在下でクロムアズロール S⁹ を用いる定量法の感度には及ばないが非常に高いものといえる。

3.9 抽出種の組成

有機相に抽出される錯体のガリウムと PV の結合比を連続変化法で検討した結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 からガリウム:PV=1:2 の結合比をもつことがわかる。水溶液中で生成するガリウム-PV 錯体の結合比はガリウム:PV=1:2 であるので、水相での結合比と一致している。

次にガリウム-PV 錯体に対する CPB の結合比を既報⁹と同様に小友⁹が用いた方法を適用した。ガリウムおよび PV が存在したときの分配比の対数と CPB 総濃度の対数との間に直線関係が得られるならば、そのこ

Fig. 5 Continuous variation method applied to the absorbance of organic phase

[Ga]+[PV]= $8 \times 10^{-6} M$; pH: 5.8; CPB (4%): 1 ml

う配から CPB の結合比が求められる。pH 5.8 においてガリウム-PV 錯体に対する CPB の結合比について調べた結果を Fig. 6 に示した。この配がほぼ 2 の直線関係が得られたことから、ガリウム 1 原子あたり CPB が 2 個結合しているものと考えられる。既報⁹の PV に対する CPB の結合比とあわせ考えると、ガリウム、PV および CPB の間には 1:2:2 の結合比をもったイオン会合錯体が生成し、有機相に抽出されるものと推定される。

Fig. 6 Relationship between log D and $\log [CPB]_t$ in [Ga-PV]-CPB system at 600 m μ

Ga: 3.5 μ g; pH: 5.8; PV: $2.5 \times 10^{-5} M$; KCl: $1.0 \times 10^{-1} M$

3・10 共存イオンの影響

21 種の陽イオンと 9 種の陰イオンについて共存の影響を調べた。多価陽イオンが影響を与え、アルミニウム、鉄(III) およびインジウムは正誤差を、シリコニウム、トリウム、クロム(III) およびスズ(IV) は負の誤差を示す。陰イオンでは塩素イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンはガリウム 3.5 μg に対しモル比で 2×10^4 倍まで存在しても吸光度に変化がなく、フッ素イオンは 2×10^3 倍、リン酸イオン、シュウ酸イオンは 80 倍、酒石酸イオンは 40 倍まで存在してもほとんど影響を与えない。しかし、EDTA および NTA は大きな負誤差を与える。

4 結 論

ガリウム-PV 錯体は CPB の存在下でよく *n*-ブタノールに抽出され、その抽出種はガリウム : PV : CPB のモル比で 1 : 2 : 2 の結合比をもっている。またこの錯体はモル吸光係数が大きく、ガリウムを感度よく定量することができる。その感度は水溶液のガリウム-PV 錯体の約 1.2 倍である。

本研究にあたり、終始ご指導をいただいた弘前大学理学部外崎巧一教授に深謝します。

(1970 年 10 月 1 日、日本化学会)
(東北支部地方大会において講演)

文 献

- 1) M. K. Akhmedli, E. A. Bashirov, E. L. Gluschenko, L. I. Zykhova : *Zh. Analit. Khim.*, **21**, 1022 (1966).
- 2) 中島良三, 佐々木昭三, 柴田正三 : 日本分析化学会第 18 年会講演要旨集, p. B135 (1969).
- 3) 石戸 励, 外崎巧一 : 本誌, **20**, 689 (1971).
- 4) 上野景平 : “キレート滴定法”, p. 266 (1960), (南江堂).
- 5) 四条好雄, 武内次夫 : 本誌, **20**, 137 (1971).
- 6) 小友 允 : 日化, **89**, 503 (1968).

☆

Solvent extraction and spectrophotometric determination of gallium with Pyrocatechol Violet. Tsutomu ISHITO (Aomori Nishi High

School, Shinjo, Aomori-shi)

A method for the spectrophotometric determination of gallium, based on a solvent extraction of gallium-PV chelate into *n*-butanol in the presence of cethylpyridinium bromide (CPB), is described.

Several organic solvents have been examined for their ability to extract the gallium-PV chelate. The solvents investigated were *n*-butanol, *iso*-amylalcohol, methylisobutylketone, cyclohexanol, 1,2-dichloroethane, *iso*-amylacetate and tri-*n*-butylphosphate. Among the solvents tested, *n*-butanol showed the highest sensitivity and an excellent ability of extraction.

The absorbance maximum of the gallium chelate in the organic phase is at 600 $\text{m}\mu$. When the concentration of PV in the aqueous phase is kept at $1.25 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 10 \times 10^{-5} \text{ M}$ and 1 ml of CPB *n*-butanol solution (4%) is added, the constant absorbance is obtained in the range of pH 5.4~6.5. The color of the chelate was stable for 8 hr.

Under the optimum conditions a good linear relationship between the absorbance of the organic phase and the gallium content in the aqueous phase is obtained in the range of 0.35~5.68 μg gallium per 20 ml. The procedure for the construction of the calibration curve is as follows. Various amounts of the gallium standard solution, 1 ml of $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ PV solution, 10 ml of hexamethylenetetramine buffer solution adjusted to pH 5.8, 1 ml of CPB solution are mixed, and the aqueous phase of the solution is diluted to 20 ml with water. 9 ml of *n*-butanol is added to the solution and the mixture is shaken in a 50 ml separating funnel for 3 min. After it is allowed to stand for 10 min, the absorbance of the organic phase is measured at 600 $\text{m}\mu$ against the reagent blank. The molar absorptivity is 8.7×10^4 at 600 $\text{m}\mu$ and the sensitivity is 0.00082 $\mu\text{g Ga/cm}^2$ for an absorbance of 0.001.

The extracted species in *n*-butanol has a composition of 1 : 2 : 2 in the metal-ligand-amine ratio. The effects of 21 cations and 9 anions on the determination of gallium was examined. Among the diverse ions tested, aluminum, iron(III), indium, zirconium, thorium, chromium, tin(IV), EDTA and NTA interfered with the determination. Gallium can be determined in the presence of chloride, nitrate and sulfate (each mole ratio 1 : 20000), fluoride (1 : 2000), phosphate and oxalate (each 1 : 80) and tartrate (1 : 40).

(Received Dec. 17, 1971)

☆

☆