過ヨウ素酸カリウムによるマラカイトグリーンの酸化反応 における触媒作用を利用した極微量マンガンの定量ならび 到高純度のシリコン、フッ化水素酸、硝酸などへの応用

深 沢 力, 山 根 兵*

(1972 年 8 月 7 日受理)

過ヨウ素酸カリウムによるマラカイトグリーン (MG) の酸化反応におけるマンガンの触媒作用を利用し、反応速度法により 各種高純度物質中の 極微量マンガンを定量するため 種々基礎的な検討を行なった。

反応速度は MG の 615 nm における吸光度変化を測定して求めた。pH 3.8 (酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液), $4.32 \times 10^{-6} M$ MG, $4.25 \times 10^{-4} M$ 過ヨウ素酸カリウム, 温度 $31^\circ C$ では, マンガン初濃度と擬一次反応速度定数 k の間には, 0~100 ng マンガン/20 ml の範囲で一次式の関係にあり, 5 ng/20 ml 程度までの極微量マンガンを定量できた。

アルミニウム (III), 鉄 (III) は負の誤差を, I^- は正の誤差を与えるが, 前二者はフッ素イオンの添加により, 後者は水銀 (II) の添加によりその影響をおさえることができた。

再現性は良好で, 50 ng のマンガンを標準偏差パーセント 3% で定量することができた。

本法を高純度シリコン, フッ化水素酸, 硝酸などの極微量マンガンの定量に応用し, 良好な結果が得られた。

1 緒 言

微量マンガンの定量法としては従来から過硫酸塩酸化法やホルムアルドキシム法などによる吸光度法が多く用いられてきた¹⁾。しかし最近ではより感度のすぐれた微量分析法が種々の分野で要求されてきている。

ある特定元素の触媒作用を利用した反応速度法がそのすぐれた感度において注目されており, マンガンの定量についてもロイコマラカイトグリーンの酸化反応を利用する例が報告されているが²⁾, 再現性や感度の面においてなおじゅうぶん満足すべきものとはいえない。

Fernandez ら³⁾ は過ヨウ素酸ナトリウムとマラカイトグリーンの反応を利用して極微量マンガンの定量を行なった。

しかしこの方法では分析所要時間が5時間以上もかかり, しかも反応に関与する種々の因子の影響についてはほとんど明らかにされていない。Joseph ら⁴⁾ は湖水中のマンガンの定量にこの方法を応用したところ, 過硫酸塩酸化法やホルムアルドキシム法に比べ再現性が非常にわるく, 所要時間が8時間程度と長くて不便であること

などを強く指摘している。

反応速度法はいわゆる動的な分析法であり, 反応機構が複雑な場合が多く, しかも感度が高いために極微量分析法として実際に応用する場合には反応に関与する諸因子の影響を厳密には握しておかなければ満足すべき結果を得ることは困難である。

著者らはマラカイトグリーン (MG)-過ヨウ素酸カリウム系におけるマンガンの触媒反応について, リン酸塩の代わりに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いて詳細に検討した結果, 種々新しい知見を得るとともに 定量時間を大幅に短縮し, しかも 5 ng/20 ml 程度までの極微量マンガンを精度よく定量する方法を確立した。また本報を高純度シリコンやフッ化水素酸, 硝酸などの高純度試薬中の極微量マンガンの定量に応用し, 良好な結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

マンガン標準溶液: 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 9M 硫酸 5.6 ml を加えて, さらに水で 1 l

* 山梨大学工学部応用化学科: 甲府市武田 4 丁目

にうすめて原液とした ($500 \mu\text{g Mn/ml}$). この原液を使用のつどうすめて $0.05 \mu\text{g Mn/ml}$ のものを調製して用いた. これらはいずれもポリエチレンびんに保存した.

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液: $10M$ 酢酸または $1M$ 酢酸と $2M$ 酢酸ナトリウム溶液を適当な割合に混合して $\text{pH } 3.5 \sim 5.6$ のものを調製した.

MG 溶液: 特級マラカイトグリーン (シュウ酸塩) を水に溶解し, $2.16 \times 10^{-4}M$ のものを調製しポリエチレンびんに保存した. 約 3 週間は使用できる.

過ヨウ素酸カリウム溶液: 特級品を水に溶解し, $1.7 \times 10^{-2}M$ のものを調製し, ポリエチレンびんに保存した.

フッ化ナトリウム溶液: 特級フッ化ナトリウムを水に溶解し, $500 \mu\text{g F}^-/\text{ml}$ のものを調製した.

酢酸, 硫酸, 硝酸およびアンモニア水: 和光純薬精密分析用試薬 (S. S. G.) を用いた.

フッ化水素酸: 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.

その他特に断わらないかぎりすべて市販特級品をそのまま用いた.

水はすべてイオン交換樹脂柱を通したものをバイレックスガラス製蒸留装置で 2 回蒸留精製したものをを用いた.

分光光度計: 日立 EPU-2A 型分光光度計, 光路長 1 cm のガラスセルを使用. セル室の温度は恒温セル付属装置により定温に保った.

恒温そう: 早川電機 (株) 循環式冷熱装置 (シャープクーリニクス, $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度制御) を用いた.

pH メーター: 日立-堀場 M-5 型ガラス電極 pH メーター.

3 実験方法

反応速度は MG の 615 nm 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 MG 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, MG 濃度は吸光度で代用した.

実験に用いる試薬および共せん付き試験管 (25 ml , 目盛付き) はあらかじめ恒温そう中におき, 所定温度に保ったものを使用した.

4.1 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取り, これに緩衝液 ($\text{pH } 3.8$, $10M$ 酢酸と $2M$ 酢酸ナトリウムを $1.6 : 1.0$ 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. 恒温そう中に 10 分程度置き, MG 0.4 ml , 過ヨウ素酸カリウム溶液 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. 過ヨウ素酸カリウムを加えたときを反応の開始点とし, 反応時間 t における MG の吸光度 ($a-x$) を波長 615 nm で測定し, t に対

する $-\log(a-x)$ のプロットの直線の傾きから k を求めた. 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式を検量線としてマンガン含有量を算出する.

3.1 シリコン中のマンガンの定量

試料 0.5 g (50 メッシュ程度に粉碎したもの) を白金ざら (50 ml) にとり, これにフッ化水素酸 5 ml (1 ml 程度ずつ加える) と $8M$ 硝酸 3 ml 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 1 ml を加えて砂ざら (海砂を用いた) で加熱して四フッ化ケイ素を追出し, 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 (必要以上に過熱しすぎないように注意する) 砂ざらからおろし放冷する. $6M$ 塩酸 20 ml と 30% 過酸化水素水 1 ml の混合液 2 滴と少量の水で湿らせ, さらに $1M$ 硫酸 1 ml を加えてふたたび砂ざら上で加熱する. 硫酸白煙がほんのわずが生じはじめたら砂ざらからおろし, 冷後緩衝液 2.6 ml , フッ化ナトリウム溶液 1 ml , および $2M$ アンモニア水 (アンモニア水の量はあらかじめ $1M$ 硫酸 1 ml 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, 以下前述の操作法に従って定量する. 検量線は Fig. 4 の (b) を用いた.

3.2 高純度フッ化水素酸および硝酸中のマンガンの定量

試料の一定量を白金ざら (50 ml) にとり, これに $1M$ 硫酸 1 ml を加えて砂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だちにおろして放冷する. これに緩衝液 2.6 ml , フッ化ナトリウム溶液 1 ml および $2M$ アンモニア水を加え, 以下 3.1 と同じ操作で定量する.

4 結果および考察

4.1 MG の退色反応の一次反応速度式への適用

過ヨウ素酸カリウムが大過剰に存在するような条件のもとで MG の退色反応が一次反応であると仮定し, t と $-\log(a-x)$ のプロットを行なった結果を Fig. 1 に示した.

$\text{pH } 3.8$ 付近ではよい直線性を示し, マンガン量が一定のもとでは反応速度式は式 (1) で表わすことができた.

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

しかし pH が 4.9 となると反応速度は初期には大きい、時間とともに小さくなり、一次式として表わせないことが認められた。

また, Fig. 1 (a) に見られるように, 反応開始後見かけ上なんの変化も起こらない, 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 およびマンガン量と密接な関係があることが実験の結果判明した. 4.4 に述べるような反応速度の特異な温度依存性とともに関係深く, その反応機構については現在検討中である。

Fig. 1 Plots of $-\log(a-x)$ vs. time

a : pH 3.8; b : pH 4.9; Malachite Green : $4.32 \times 10^{-6} M$; KIO_4 : $4.25 \times 10^{-4} M$; Mn : 50 ng/20 ml

4.2 pH の影響

Fig. 1 のプロットの傾きから得られる擬一次反応速度定数 k と pH の関係を Fig. 2 に示した. 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うるものとした).

反応速度定数 k は pH が高くなるにしたがって大きくなり, 同一マンガン量に対しては見かけ上分析感度は高くなるといえる. しかし 4.1 で述べたように, pH が高くなるにしたがい pH 4.6 あたりからプロットの直線性および再現性もわるくなってくることを認められた。

マンガンを追加しない場合のブランク値 k_0 は逆に pH

Fig. 2 Effect of pH on reaction rate

a : Mn 50 ng/20 ml; b : Blank; Malachite Green : $4.32 \times 10^{-6} M$; KIO_4 : $4.25 \times 10^{-4} M$

が低いほうが大きくなる傾向にあることが認められた。

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, ブランク値も小さくなるよう考慮して pH 3.8 で以後の検討実験を行なった。

4.3 イオン強度

マンガン量を一定とし, pH 3.8 において緩衝液量を種々変えて k とイオン強度 I との関係を調べた。

Fig. 3 Effect of ionic strength on reaction rate

a : Mn 50 ng/20 ml; b : Blank; Malachite Green : $4.32 \times 10^{-6} M$; KIO_4 : $4.25 \times 10^{-4} M$; pH 3.8

Fig. 3 からわかるように, イオン強度は反応速度に大きな影響を及ぼし, I が増加すると k 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, Fig. 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る. しかしながらブランク値 k_0 の値には大きな変化は認められなかった.

またイオン強度が大になると $-\log(a-x)$ と t のプロットにおいて得られる直線に対する各測定値のばらつきが大きくなっていくことも明らかになった. したがってイオン強度をあまり大きくするとプロットの傾斜から求める k の再現性は当然わるくなっていくとともに k_0 と接近してくるためより長時間の測定が必要となってくるわけである.

Fernandez らの方法におけるイオン強度を概算すると約 0.9~1.0 となり, かれらの方法が長時間を要するとともに再現性に難点があるというのも一つにはこのあたりに原因があるものと考えられる.

4.4 反応温度

Fig. 4 に見られるように, k の温度依存性は 29°C 付近を境として変わり, それより高い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 らは 26°C で実験を行なったが, その場合再現性をよくするためにはできるだけ反応温度を一定にする必要がある. しかし, 31°C で定量操作を行なった場合は $\pm 2^\circ\text{C}$ の変動があっても 50 ng のマンガン量でわずかに $\pm 1\%$ 程度の誤差を与えるにすぎない.

このことは分析操作が容易になると同時に再現性のよい方法とするためには非常に有利な点である.

4.5 過ヨウ素酸カリウム濃度

過ヨウ素酸カリウムの濃度を $2.6 \times 10^{-4} \sim 8.5 \times 10^{-4} M$ の間で変化させ k を測定した結果, この濃度範囲では k は過ヨウ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 日間は使用できる.

4.6 マンガン濃度と k の関係

前述の検討結果をもとに pH 3.8 ($I=0.1$) 温度 31°C で k とマンガン初濃度との関係を調べた結果, Fig. 5 に示すように 100 ng までの間に一次式の関係が得られた.

$$k = 0.25[\text{Mn}] + 1.6 \quad \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 4 Effect of temperature on reaction rate

a : Mn 50 ng/20 ml; b : Mn 80 ng/20 ml; Malachite Green : $4.32 \times 10^{-6} M$; KIO_4 : $4.25 \times 10^{-4} M$; pH : 3.8 ($I=0.1$)

式 (2) の関係をもとにして反応速度の測定から 5 ng/20 ml 程度までの極微量マンガンの定量が可能である.

マンガン 50 ng についての 11 回のくりかえし実験 (1 日おきに日を変えて行なった) では標準偏差パーセント 3% で再現性もよいことがわかった.

また, Fig. 5 の (b) および (c) は硫酸アンモニウムが共存した場合であって 4.3 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, 酸性またはアルカリ性の試料溶液の場合を想定して, 1M 硫酸 1 ml および 2 ml とアンモニア水を当量ずつ加えて所定のイオン強度とした).

しかし定量時間はこの程度の塩類が共存しても 40~50 分でじゅうぶんであり, 感度, 再現性とも (a) の場合と大きな差は認められなかった.

4.7 共存イオンの影響

共存イオンの影響については Fernandez らも検討しているが, 実際面へ応用するにはいまだふじゅうぶんであり, また著者らの場合はリン酸塩の代わりに酢酸塩を用いているのでさらに詳細な検討を行なった.

Table I に示したうち大部分のものはほとんど影響しないが, 鉄(III), アルミニウム(III) および I^- などは大きく影響し, 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), アルミニウム(III) の場合はフ

Fig. 5 Rate of Mn catalyzed reaction as a function of initial Mn concentration

a : Standard calibration curve; b : Addition of 1 ml of 1M sulfuric acid and 1 ml of 2M ammonia water; c : Addition of 2 ml of 1M sulfuric acid and 2 ml of 2M ammonia water; Malachite Green : $4.32 \times 10^{-6} M$; KIO_4 : $4.25 \times 10^{-4} M$; pH : 3.8

ッ素イオン 500 μg の添加でマンガンの 100 倍程度の共存ではほとんど影響しなくなり、 I^- は水銀(II) の添加によりその影響を除くことができた。したがって本法の選択性はかなりよいといえることができる。

4.8 高純度 シリコンおよび 高純度硝酸、フッ化水素酸中の極微量マンガンの定量

マトリックスであるシリコンから極微量マンガン进行分離濃縮するため、フッ化水素酸と硝酸を用いて試料を分解したのち四フッ化ケイ素としてシリコン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はいるため極微量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標準マンガンを添加し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+過酸化水素水) 混液 2 滴を加えて湿らせ、さらに 1M 硫酸 1 ml を加えて加熱して塩酸、過酸化水素を追い出したのち定量する、の二方法についてシリコンが共存しない場合の回収率の検討結果を Table II に示した。

A法では若干低値を与えるとともにばらつきが大きい

Table I Interference study

	Addition (μg)	Mn added (ng)	Mn found (ng)	Difference (ng)
Mg(II)	100	50	51.0	+ 1.0
Ca(II)	100	50	50.5	- 0.5
Cu(II)	{ 50	50	47.3	- 2.7
	{ 20	50	49.1	- 0.9
Co(II)	50	50	51.0	+ 1.0
Zn(II)	100	50	50.0	0
Mo(VI)	{ 100	50	46.4	- 3.6
	{ 50	50	48.6	- 1.4
Hg(II)	100	50	51.0	+ 1.0
Ag(I)	{ 50	50	56.5	+ 6.5
	{ 10	50	51.0	+ 1.0
Al(III)	{ 10	50	38.1	- 11.9
	{ 10†	50	50.0	0
Fe(III)	{ 10	50	40.0	- 10.0
	{ 5†	50	47.5	- 2.5
Pb(II)	100	50	49.0	- 1.0
Se(IV)	100	50	49.1	- 0.9
Cr(III)	10	50	50.5	+ 0.5
Ni(II)	100	50	50.0	0
V(V)	5	50	47.5	- 2.5
W(VI)	50	50	49.5	- 0.5
F ⁻	500	50	49.1	- 0.9
Cl ⁻	500	50	49.1	- 0.9
Br ⁻	{ 500	50	58.3	+ 8.3
	{ 250	50	51.5	+ 1.5
PO ₄ ³⁻	500	50	50.0	0
NO ₃ ⁻	500	50	49.5	- 0.5
I ⁻	{ 5	50	85.8	+ 35.8
	{ 10††	50	51.0	+ 1.0
SiF ₆ ²⁻	500	50	49.5	- 0.5

† F⁻ (500 μg) was added; †† Hg²⁺ (100 μg) was added

Table II Recovery of manganese

Method	Mn added (ng)	Mn found (ng)	Recovery (%)
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	101	101

A : Dissolved in acetate buffer after evaporation to dryness; B : Dissolved in a mixed acid (HCl+H₂O₂) after evaporation to dryness

が、B法により回収率、再現性とも良好な結果が得られた。

次に半導体用シリコンの定量結果を Table III に示した。

マンガン含有量が非常に小さかったので標準添加法を用いた。分解に用いたフッ化水素酸と硝酸はできるだけブランク値の低いものを選んだが、定量値が非常に小さいので、この試料の場合若干の問題があるが、しかし、最小二乗法により求めた検量線と標準添加法の直線はよ

Table III Determination of manganese in high-purity silicon

Sample taken (g)	Mn added (ng)	Mn found† (ng)	Mn in sample††	
			(ng)	(ppb)
0.500	0	9	2	4
0.500	30	37	0	0
0.500	50	59	2	4
0.500	100	108	1	2

† Calibration curve : $k = 0.19[\text{Mn}] + 1.3$, Standard addition method : $k = 0.19[\text{Mn}] + 2.8$; †† Reagent blank ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) is equivalent to 7 ng of manganese.

い平行関係にあり, シリコンが共存した場合でもマンガンの回収率はじゅうぶん良好であることがわかった。

本法によれば 0.5 g の試料採取量で 10 ppb 程度までの極微量マンガンがじゅうぶん定量できる。

また Table IV に市販の高純度フッ化水素酸 3 種類および硝酸中のマンガンの定量結果を示した。

これからわかるように, 本法は感度が非常に高いので試料の採取量がきわめてわずかで極微量マンガンが精度よく定量できた。なお, 試料採取量が少なくすむということは共存イオンの影響も少なくなるわけで, 本法の利点の一つと考えられる。

Table IV Determination of manganese in high-purity hydrofluoric acid and nitric acid by proposed method

		Sample taken (ml)	Mn added (ng)	Mn found (ng)	Mn in sample		
					(ng)	(ng/ml)	
Hydrofluoric acid	Brand A	5		19	19	3.8	$\bar{x} = 3.8$ $\sigma = 0.2$
		5		18	18	3.6	
		5		20	20	4.0	
		5	50	68	18	3.6	
	B	2		43	43	21.5	$\bar{x} = 21.0$
		2		41	41	20.5	
	C	5		5	5	1.0	$\bar{x} = 0.9$ $\sigma = 0.1$
		5		4	4	0.8	
		5	50	54	4	0.8	
		5		5	5	1.0	
Nitric acid	{	5		8	8	1.6	$\bar{x} = 1.6$ $\sigma = 0.2$
		5		10	10	2.0	
		5		7	7	1.4	
		5	30	38	8	1.6	
		5	50	57	7	1.4	

5 結 論

マラカイトグリーン-過ヨウ素酸カリウム系における微量マンガンの触媒反応について種々基礎的な検討を行ない, 反応速度の測定により, 5 ng/20 ml 程度までの極微量マンガンを定量する方法を確立した。本法は妨害イオンも少なく, 操作も比較的簡単で, 1 回の分析所要時間は約 40~50 分である。

50 ng のマンガンをくりかえし定量した場合標準偏差

パーセント 3% で再現性も良好であった。

本法を高純度シリコンや高純度硝酸, フッ化水素酸中の極微量マンガンの定量に応用した。本法は定量感度が高いため試料採取量が少なくすむ, したがって共存イオンの影響も最小限におさえることができ, ppb オーダーのマンガンの定量法として良好な結果を得ることができた。

(1971 年 4 月 3 日, 日本化学)
(会第 24 年会 において 発表)

文 献

- 1) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 608 (1959), (Interscience Publishers, New York).
- 2) S. H. Yuen : *Analyst*, **83**, 350 (1958).
- 3) A. A. Fernandez, C. Sobel, S. L. Jacobs : *Anal. Chem.*, **35**, 1721 (1963).
- 4) J. J. Delfino, G. F. Lee : *Envir. Sci. Technol.*, **3**, 761 (1969).

☆

Determination of trace amounts of manganese based on its catalytic effect on the oxidation of Malachite Green by periodate and its application to high-purity silicon, hydrofluoric acid and nitric acid. Tsutomu FUKASAWA and Takeshi YAMANE (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamanashi University, Takeda, Kofu-shi)

A sensitive and accurate method has been developed for the determination of trace amounts of manganese and applied to high-purity silicon, hydrofluoric acid and nitric acid. The method is based on the catalytic action of manganese on the oxidation of Malachite Green (MG) by periodate. Under the conditions, $4.32 \times 10^{-6} M$ MG, $4.25 \times 10^{-1} M$ potassium periodate, pH 3.8 buffered by acetate, ionic strength 0.1, and 31°C , a linear relationship was obtained between the initial concentration of manganese up to 100 ng and the observed first order rate constant k which was evaluated from the logarithmic plot of the absorbance at 615 nm against the reaction time t .

Using this relationship, manganese as low as 5 ng/20 ml could be determined by measurements of the reaction rate.

Various factors affecting the reaction rate have been studied in detail.

As the pH increased, the reaction rate also increased but the reproducibility was not so satisfactory, and a deviation from the first order reaction was observed above pH 4.9.

The ionic strength extremely affected the reaction rate, namely, the rate constant k decreased with an increase in the ionic strength.

An apparent change in the temperature dependence of the reaction rate was observed at about 29°C ; the dependence on the temperature became only slight above this temperature as compared with that below it.

Making the experiments above 30°C and at low ionic strength is advantageous in order to obtain reproducible results and to reduce the time for the determination.

Iodide causes an accelerating effect on the reaction, while Fe(III) and Al(III) cause a decelerating effect even the amounts a few μg levels. The interference by these ions can be eliminated or minimized by an addition of Hg(II) for I^- and of F^- for Fe(III) and Al(III), respectively. The time required for the analysis of one sample is about 50 min and the standard deviation at a manganese level of 50 ng is 3.0%.

Satisfactory results were obtained by the application of the following proposed method to the determination of trace amounts of manganese in high-purity silicon, hydrofluoric acid and nitric acid.

Silicon: dissolve the sample in a mixture of hydro-

fluoric acid and nitric acid in a platinum dish, followed by an addition of a small amount of sulfuric acid, and expel the acids and silicon tetrafluoride by heating on a sand bath. Add two drops of a mixed solution ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) and 1 ml of 1 M sulfuric acid. Evaporate to slightly white fumes evolution, cool and then add buffer solution and ammonia water to adjust the pH to 3.8. Manganese is then determined by the procedure described above. Hydrofluoric acid and nitric acid: evaporate the sample with 1 ml of 1 M sulfuric acid to slightly white fuming and manganese is determined by the same procedures in the case of silicon.

By this proposed method manganese as small amounts as 5 ng in the sample (0.5 g of silicon, 5 ml of hydrofluoric acid or nitric acid) can be determined.

(Received Aug. 7, 1972)

電位差法によるカルセインの酸解離定数の測定

入谷 信彦, 宮原 武恒*

(1972 年 8 月 7 日受理)

市販カルセインを再結晶または再沈殿して精製したものについて、電位差法により酸解離定数 (pK_a) を測定した。30% メタノール水溶液中での滴定曲線から、カルボキシ基およびフェノール基のそれぞれ 2 個のプロトンがほぼ同時に解離していることがわかった。そこでそれらおよびアミノ基の pK_a を Speakman⁵⁾ の式を利用して算出した。その結果はカルボキシ基、フェノール基およびアミノ基につき、それぞれ 2.1 と 2.9, 4.1 と 5.4 および 10.1 と 12.0 が得られた。この 6 個の pK_a の結果から、カルセインの構造はメチルイミノジ酢酸がフルオレセインの 4, 5 位, 2, 5 位あるいは 2, 7 位に 2 置換した化合物であろうと推定される。

1 緒 言

著者らはさきにクロム(III) の EDTA 滴定法について報告した¹⁾。これには、銅(II) 溶液で過剰の EDTA を逆滴定する際にカルセインを指示薬として用い、けい光光度滴定を行なったが、滴定曲線に明確な終点の屈曲が生じないので、数式を用いて終点を定めた。この計算にあたり、銅(II) カルセイン錯体の組成ならびに安定度定数について二、三の仮定をもうけた。これはカルセインの酸解離定数 (以下 pK_a と略記) についてわずかに Wallach ら²⁾ により若干の pK_a が報告されていたにすぎず、銅(II) カルセインの組成ならびに安定度定

数についてはほとんど不明なためであった。

著者らはこの滴定法の理論的裏づけを求めるために、カルセインの銅(II) 錯体の組成ならびに安定度定数を求める目的で、まず市販カルセインの精製法を検討し、得られた標品について電位差法により pK_a の測定を行なった。カルセインはフルオレセインに 2 個のメチルイミノジ酢酸基が導入されたものであって、pH 0~14 の間では 6 個の pK_a をもつと考えられる。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

カルセイン: 市販ドータイトカルセインを精製の項に述べた方法により精製したものをを用いる。

* 静岡薬科大学: 静岡市小島 2 丁目