ルベアン酸を用いるアルミニウムのオシロポーラログラフイー

福 士 忠 雄*

(1974 年 12 月 17 日受理)

ルベアン酸を用いてアルミニウムのオシロポーラログラフ法による定量法のための基礎的検討を行った。0.2 M 塩化カリウム支持塩を用い、オシロポーラログラフ法でルベアン酸の近接した二つのピーク (E_p : 約 -0.8 V 及び -0.9 V 対 SCE) を確認できた。両波のピーク電流値の高低は pH 及び濃度などの実験条件によって変動する。5 $\times 10^{-4}$ M 以上のルベアン酸濃度では前波が消滅して単一ピークになる。アルミニウムイオンの添加によって錯体形成に起因するピーク (E_p : 約 -0.7 V 対 SCE) が現れる。アルミニウムの検量線は使用するルベアン酸濃度と相関があり、これに基づき定量法に適用することができる。

1 緒 言

近年、有機キレート試薬の電気化学的挙動に関する報告が多い。アルミニウムの間接定量法としては、8-ヒドロキシキノリン 標準溶液の波高の減少の測定¹⁾、及び EDTA-4Na の波高の減少の測定²⁾などの非還元性アルミニウム錯体形成に基づくものや 2-ヒドロキシナフタリン-(1-アゾ-1)-2-ヒドロキシベンゼン-5-スルホン酸ナトリウム塩^{3)~6)}、5-スルホ-2,4,2-トリヒドロアゾベンゼン⁷⁾及び Eriochrome Violet BA⁸⁾などを用いる被還元性アルミニウム錯体形成に基づくものがある。ルベアン酸の存在でアルミニウムイオンの挙動については Jovanović と Rekalic⁹⁾により直流ポーラログラフ法で報告されている。これによると、アルミニウムイオンの添加によってルベアン酸の一部がより正側に移行することを示している。著者の追試験討では直流ポーラログラフ法によるアルミニウムの定量は極めて困難であることを確かめた。これはルベアン酸とアルミニウム-ルベアン酸錯体との還元波の半波電位が近接しているためである。オシロポーラログラフ法による検討の結果、アルミニウムの定量のための基礎的条件を確立できた。

2 装置及び試薬

2.1 装置その他

オシロポーラログラフ：柳本製 PE-20 型(単一掃引方式)

電解セル：通常の水銀池対極セル {電位については飽和カロメル電極(SCE) に対して補正}

滴水水銀電極の特性：0.74 mgs⁻¹

自然滴下速度 5.3 秒 (試料液中)

直流ポーラログラフ：柳本製 PB 105

pH メーター：東亜電波製 HM-5A

測定は室温で行った {ピーク電流に及ぼす平均温度係数は (20~27)°C の範囲で 1% 以下}。

2.2 試薬類

アルミニウム標準溶液：硫酸アルミニウムカリウムを用いて 10⁻² M 水溶液を調製後 EDTA 滴定法¹⁰⁾で標定した。

ルベアン酸溶液：市販品を用いて水とエタノールの等容混合溶液に溶かして 10⁻² M の濃度とした {市販品を再結晶法で精製したルベアン酸 (以下 RA と略記) も用いた}。

0.05% ポリアクリルアミド水溶液 (PAA と略記)：市販の 10% 水溶液を用いて調製した¹¹⁾。

上記の試薬類は必要に応じて適当に希釈し実験に供した。

3 実験及び結果

3.1 実験操作

測定用溶液は 50 ml のメスフラスコを用いて調製した。含有試薬類の濃度を検量線作成の場合について次に示す。

エタノール：10 ml 添加，PAA：0.005%，塩化カリウム溶液：0.2 M，RA 及び Al 濃度：(10⁻³~10⁻⁴) M。測定は溶液の一部をセルに移し入れ窒素ガスで除酸素後，装置付属ブラウン管面上のオシロポーラログラムについて行った。測定条件は次のとおりである。

掃引速度：1 V s⁻¹，掃引時間：1.2 秒 (開始)~2.6 秒 (停止)，掃引開始の電位： -0.3 V，垂直軸目盛：20 次

* 群馬大学教養部化学教室：群馬県前橋市荒牧町 1375

たは 50. ピーク電流 (i_p) 値の測定法は既報¹²⁾に従った.

3・2 RA のオシロポーラログラム

3・2・1 RA ピークの性状 Fig. 1 に 0.2 M 塩化カリウム支持塩中の RA のオシロポーラログラムを示した. 塩化カルシウム, 塩化アンモニウム, 硝酸カリウム及び酢酸+酢酸ナトリウム支持塩を用いても同様のポーラログラムが得られ, このことから直流ポーラログラフ法における NH_3 支持電解質の RA の $E_{1/2}$ 値 (-0.44 V 及び -0.64 V 対 SCE)¹³⁾ と比較して考察した. RA 濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以上になるとピーク電位 (E_p) -0.8 V 付近のピークは消滅してしまい, -0.9 V (E_p) 付近のピークだけとなり, RA ピークは -0.5 V 及び -0.9 V の E_p をもつ二つとなる. この場合には直流ポーラログラフ法における電極反応機構を適用できそうである. Fig. 2 に RA 波の pH の変化の影響を示したが, この場合には近接した E_p を有する二つのピーク (-0.8 V 付近の先行するピークを第 1 波と表示し, -0.9 V 付近のより負側のピークを第 2 波として以下記述する) だけを示した. 第 1 波の変動は限られた pH 範囲において特に著しく, かつ, pH 5.13 以上で i_p が第 2 波より大きくなる場合には一種の接触波的挙動を示しポーラログラムの不規則も観測された.

Fig. 1 Oscillographic polarogram of rubeanic acid in 0.2 M KCl

RA : $3.4 \times 10^{-4} \text{ M}$; pH : 5.1; PAA : 0.0005%

Fig. 3 に pH 一定の条件下で RA 濃度を変えた場合の第 1 波と第 2 波の状態を示したが, この場合にも第 1 波は RA 濃度 10^{-5} M レベルで不規則な i_p 値を水銀滴ごとに示すことが多く, かつ, これに関連して第 2 波の変動は観測できなかった. $i_p \sim \text{RA}$ 濃度の比例性は第 2 波においてだけ成り立つことを確かめた. なお, Fig. 1 に示してある -0.5 V 付近のピークは RA 濃度変化に対する E_p の変動及びピークの変形が著しい特徴があり, 第

Fig. 2 Oscillographic polarograms of rubeanic acid at various pH values

RA : $1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$; PAA : 0.0005%; Supporting electrolyte : 0.2 M KCl

Fig. 3 Effect of rubeanic acid concentration

RA (M) : (1) 3.4×10^{-4} , (2) 2.6×10^{-4} , (3) 1.7×10^{-4} , (4) 3.4×10^{-5} ; pH : 5.1; PAA : 0.0005%

1 波の挙動との関連の検討は電気化学的興味の対象にはなりうるが, ここでは行わなかった.

3・2・2 アルミニウムイオンを添加したときの RA ピークの性状 濃度一定の RA にアルミニウム標準溶液を加えたときのオシロポーラログラムを Fig. 4 に示した. Fig. 4 (a) でアルミニウム添加量に比例して -0.70 V 付近に新しいピークの出現及び RA/Al 濃度比 1/1.5 程度では RA の第 2 波が残存していることが確

Fig. 4 Effect of aluminum ion added on the RA wave

RA: 1.7×10^{-4} M; pH: 3.9; PAA: $5 \times 10^{-4}\%$; Blank: RA only; Al(M)—A: 1.25×10^{-4} , B: 2.5×10^{-4} , C: 5.0×10^{-4} , D: 1.0×10^{-3}

かめられた。Fig. 4 (b) は RA/Al 濃度比が 1/2.5 以上の過剰量のアルミニウムイオンを添加した場合には水素波よりも負側の -1.6 V 付近に別のピークが加わるのを示した。Fig. 4 (a) によって RA ピークのなかで E_p 大略値 -0.5 V 及び -0.8 V (前述の第 1 波相当) の二つのピークはアルミニウムの添加によって消滅もしくは激変し、かなり反応性に富む錯イオン種であることが推定できる。

3.3 Al-RA 錯体のオシロポーラログラム

Fig. 4 (a) で示した -0.70 V 付近の新たなピークは用いた RA 濃度に依存した i_p の飽和性があり、このことから Al-RA 錯体の形成を認めて良いが錯体組成については検討していない。Fig. 4 (b) における水素波よりも負側の -1.6 V 付近のピークは過剰のアルミニウムイオンに起因していることは明らかであり、Table 1 に RA/Al 濃度比と関連づけての検討結果を示した。

Table 1 から -1.6 V 対 SCE 付近のピーク出現は、

Table 1 Effect of Al/RA concentration ratio on the formation of new peak

RA (mM)	Al (mM)	Al/RA ratio	Peak† property	pH
0.17	10	5.9	++	3.9
	5.0	2.9	+	
	2.5	1.5	—	
0.34	10	2.9	++	3.7
	5.0	1.5	—	
	2.5	0.7	—	
0.51	10	2	(—)	3.7
	5.0	1	—	
	2.5	0.5	—	

† Around -1.6 V vs. SCE; ++: Appearance clearly; +: Poorly; (—): Uncertainly; —: Not detectable

RA/Al 濃度比の定性的な目安に利用できる。なお、このピークに関する詳しい検討は行っていないが、測定溶液中の RA 量と同濃度の EDTA-2Na を添加してピークへの影響を試みた結果は i_p 値が多少増大して逆に -0.7 V 付近の Al-RA 錯体のピークの i_p 値が減少する傾向を認めたことを付記する。

3.3.2 pH の影響 Fig. 5 に pH 2.5~5.0 の範囲の Al-RA 錯体ピークについての i_p 変化を示した。pH 4.2 から i_p 値の減少が著しくなる。pH 4.5 ではピークが消失し、アルミニウム-ヒドロキシ錯体の生成を認めることができる。Fig. 5 における $\pm 4\%$ 範囲表示は、pH 3.0 付近の i_p 値を基準にして示した。pH 3~4 の範囲の i_p の変動は比較的少ない。各種アルミニウム濃度についても全く同様の pH~ i_p 関係図が得られた。

Fig. 5 Effect of pH on the peak current

Al: 5.0×10^{-4} M; RA: 3.4×10^{-4} M; PAA: $5 \times 10^{-4}\%$

3.3.3 温度の影響 一連の実験は室温で行われたが、(20~27)°C の範囲の相対温度係数は $\pm 0.8\% \text{ deg}^{-1}$ である。本報では比較的高濃度のアルミニウムを用いており、低い垂直軸感度目盛設定 (20 もしくは 50) をしていることもあり、ブラウン管面上での計測感度 ($0.22 \mu\text{A}/\text{mm}$) と比較して温度による影響を無視できた。

3.3.4 アルミニウム検量線作成 RA の一定量にアルミニウムを添加した場合の i_p 値には飽和性があり、かつ、Al/RA 濃度比はアルミニウムの検量線に関する感度 ($\mu\text{A}/\text{mM} \cdot \text{Al}$) に影響を及ぼす。Fig. 6 にアルミニウム検量線の一部を種々の RA 濃度に対応させて示した。アルミニウムの濃度範囲によって RA 濃度を適当に選定し、感度を重視する場合には比較的高い濃度の RA を用いることが望ましい。

4 総 括

ルベアン酸を用いてアルミニウムイオンのオシロポーラログラフ法による定量法のための基礎的検討を行い次の結果を得た。0.2 M 塩化カリウム支持電解質を用いて

Fig. 6 Calibration curves of aluminum

RA ($\times 10^{-4}$ M): (1) 5.6, (2) 3.4, (3) 1.7, (4) 0.85;
pH: Around 3.5; PAA: 5×10^{-4} %

ルベアン酸単独の場合には 5×10^{-4} M 以下の濃度では pH 3~7 の範囲で水素波に基づくピークを除いて三つのピークが得られ、これらの E_p (V vs. SCE) の大略値はそれぞれ -0.5 V, -0.8 V, 及び -0.9 V である。 5×10^{-4} M 以上の濃度では -0.8 V の E_p 値を有するピークは消滅し二つのピークが得られた。ルベアン酸濃度と i_p 値との比例性は -0.9 V の E_p 値のピークについてのみ成立した。アルミニウム濃度を添加した場合には、大略 -0.7 V 付近に E_p 値を有する新たなピークが現れ、このピークの i_p 値とアルミニウムイオン濃度との間に比例性がみられるが、この関係は用いるルベアン酸濃度とも重要な関係がある。

(1974 年 11 月, 日本分析化学)
(会第 23 年会において講演)

文 献

- 1) T. D. Parks, L. Lykken: *Anal. Chem.*, **20**, 1102 (1948).
- 2) D. Zyderson: *Z. Anal. Chem.* **139**, 401 (1953).
- 3) H. H. Willard, J. A. Dean: *Anal. Chem.*, **22**, 1264 (1950).
- 4) M. Perkins, G. F. Reynolds: *Anal. Chim. Acta*, **19**, 625 (1958).
- 5) G. F. Reynolds: *Z. Anal. Chem.*, **173**, 24 (1960).
- 6) M. Perkins, G. F. Reynolds: *Anal. Chim. Acta*, **18**, 616 625 (1958).
- 7) B. A. Cooney, J. H. Saylor: *ibid.*, **21**, 276 (1959).
- 8) J. J. Mikula, M. Codell: *ibid.*, **9**, 467 (1953).
- 9) M. M. Jovanović, V. J. Rekalić: *J. Electroanal. Chem.*, **43**, 135 (1973).
- 10) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 250 (1972), (南江堂).
- 11) I. M. Kolthoff, Y. Okinaka: *Anal. Chim. Acta*, **18**, 93 (1966).
- 12) 後藤秀弘, 福土忠雄: 本誌, **15**, 114 (1966).
- 13) 品川睦明: “ポーラログラフ分析法”, p. 310 (1969), (共立出版).

☆

A linear-sweep oscillographic polarographic behaviour of aluminum with rubanic acid.

Norio FUKUSHI (Faculty of General Study, Gunma University, 1375, Aramaki-cho, Maebashi-shi, Gunma)

A Yanagimoto Polarovision PE-20 (Randles type, single sweeping type) equipped with a 20-inch cathode ray tube was employed. A usual polarographic cell was used as an electrolytic cell. Mercury pool was used as the anode and the peak potentials (E_p) were corrected against a saturated calomel electrode. Characteristics of the dropping mercury electrode were: $m=3.92$ mg/drop, natural dropping interval: 5.3 s. Measurements were made at room temperature [in the range of (20~30)°C, average temperature coefficient for the peak current of aluminum-rubanic acid complex was less than 1%].

A sample solution in a 50-ml measuring flask contained the following reagents: 10 ml of 1 M KCl solution as the supporting electrolyte, 10 ml of ethanol, 0.5 ml of 0.05% PAA (Acrylamide-polymer) as the maximum suppressor, and (10^{-4} ~ 10^{-3}) mol/l of rubanic acid and aluminum. The peak current (i_p) was measured by the dial indicator reading when the measurement dial on the apparatus was turned to adjust the moving horizontal bright line.

At pH 3.0~4.0, the peak height with a peak potential of about -0.70 V vs. S.C.E. was linearly proportional to the concentration of aluminum, and also depended upon the concentration ratio of aluminum to rubanic acid. Results obtained under various experimental conditions showed that the determination of aluminum by oscillographic polarography with linear-sweep is very promising.

Keywords

Aluminum rubeanate complex
Oscillo-polarography