2,3-ジアミノナフタレンを用いるたい積物中の セレンのけい光定量

玉利 祐三，平木 敬三，西川 泰治*[®]

(1978 年 7 月 3 日受理)

たい積物中の超微量 ($\approx \text{ng}$ 量) セレンを定量するため、超微量セレンの分析に必要な欠くことのできない試薬の精製法、共存する発けい光性有機物及び消光作用を及ぼす無機物の影響を効果的に除去する方法などを検討した。たい積物試料の湿式分解処理後、セレンを 2,3-ジアミノナフタレン (DAN) によりシクロヘキサンに抽出分離し、種々の共存妨害物質から分離するため、抽出有機層中のセレンを濃硝酸により逆抽出し、その硝酸溶液を加熱分解し濃縮後、DAN によりセレンをけい光定量した。本法は、極めて高感度 (検出限界: 0.5 ng Se)、高精度 (変動係数: 0.4%) な分析法であり、しかも、迅速、簡便なのでたい積物のみならず各種の岩石鉱物、生物体試料などにも適用しうることが分かった。

1 緒 言

たい積物中のセレン濃度は、地かくの存在量 (0.05 ppm) に比べ一般に高く、深海沈積物などで $0.17 \text{ ppm}^{1)}$ 、海洋性けつ岩では ($0.9 \sim 10 \text{ ppm}^{2)}$ も存在するものとされている。このようにセレンは比較的高濃度にたい積濃縮されていることが指摘されているが、たい積物中のセレンに関する研究は少ない。たい積物中のセレンの存在量及び分布状態を明らかにすることは、水圏におけるセレンの挙動あるいは環境化学的なセレンの解析などにとって欠くことはできない。なかでも、海洋由来のたい積物におけるセレンの垂直分布など詳細な解析は重要である。このような詳細な分布を知るためには、柱状試料を幾片かの薄片に分割し、鉄、アルミニウム、マンガなどと同時にセレンの定量を行う必要がある。従って、高感度、高精度で、かつ迅速、簡便な分析法の確立が望まれる。

従来、たい積物中のセレンにはオルトジアミン類による吸光度法³⁾あるいはけい光定量法⁴⁾が繁用されてきたが、その多くは高濃度のセレンを含む動植物試料⁵⁾⁶⁾に適用されており、たい積物中のセレンの定量にそのまま適用することは難しい。たい積物中のセレンは先に記したように ppm 以下のものが多く、それを実際に定量する場合には、数十 mg の試料つまり ng 量のセレンの

定量を行うため、試料の分解処理から定量に至るまで様々な難点がある。それにもかかわらず、この難点を克服したセレンの分析法は現在のところ見当たらない。例えば、放射化分析法は感度の点で優れた分析法ではあるが、非破壊分析によりセレンを定量することは他の生成放射能によるしゃへいのため難しい。従って、一般的には照射試料を直接に、強リン酸を媒体として四臭化セレンとして蒸留する方法⁷⁾、試料の湿式分解処理後の硫化物沈殿法⁸⁾などによる分離後更に適当な還元剤により金属態セレンとして放射化学分離されており、極めて複雑な操作とルーチン分析への適用に難点がある。吸光法では、同様な試料の分解処理後、水酸化第二鉄を用いて共沈し、イオン交換法により除鉄後、セレンを 3,3'-ジアミノベンジジンで定量しており³⁾、けい光法では、試料のアルカリ融解処理後、DAN によりけい光定量している⁴⁾。しかし、これらの方法はルーチン分析に使用できるものの、試料中に共存する未分解有機物の影響、試薬の精製など、 ng 量のセレンの分析には極めて重要な問題が残されている。

本法では、DAN を用いるけい光法により以上の問題を解決するため、極微量セレンの分析に必ず条件である試薬の精製及びそれに伴う空試験値の低下とその再現性 (変動幅)、共存有機物の影響を効果的に除去する方法など基礎的条件を検討した結果、迅速・簡便で高感度・高精度なセレンのけい光分析法を確立することができた。

* 近畿大学理工学部化学教室：大阪府東大阪市小若江 3-4-1

2 実験及び結果

2.1 器具及び試薬

分光けい光光度計 (日立製 204 型, 150 W キセノンランプ) 及びガラス電極 pH メーター (日立堀場製 M-5 型) を使用した. 放射能測定には, 井戸型ヨウ化ナトリウム (タリウム) シンチレーター (神戸工業製 PS-300 型) を使用した.

セレン標準溶液: 金属セレン (99.999% 以上) 0.1 g を濃硝酸 2 ml 及び 70% 過塩素酸 0.5 ml に溶解後, 過塩素酸白煙を生ずるまで加熱濃縮する. 6N 塩酸 20 ml を添加し 3 分間煮沸してセレン(VI) をセレン(IV) に還元し, 水を加えて 100 ml とする.

DAN 試薬: Aldrich 製 DAN を以下のように調製した. 再結晶法により精製した DAN¹⁰⁾ 0.2 g を塩酸ヒドロキシルアミン 1 g を含む 0.1N 塩酸 200 ml に溶解し, 50°C で 20 分間加温する. 冷却後, シクロヘキサン 50 ml を加えて 5 分間振り混ぜ, けい光性不純物を抽出除去する. この操作を更に 2 回繰り返すことにより, 不純物 {Fig. 1, (1)} を完全に除く. 水層の DAN 溶液を分離し, -20°C でしゃ光保存する. 実験開始前に凍結 DAN を融解し, 50°C で 20 分間加温する. 水冷後, 同様にシクロヘキサンにより保存中酸化分解された DAN の不純物を抽出除去する. 次いで遠心分離により溶存シクロヘキサンを分離する. 以上の処理により, 試薬空試験液のけい光強度は著しく低下し, 繰り返し実験による試薬空試験液のけい光強度の再現性も優れていることが Table 1 より分かる. 従って, ng オーダーのセレンの高感度定量 (本法での検出限界: 0.5 ng Se) が可能となる (Fig. 1).

0.1 M EDTA-フッ化ナトリウム溶液: エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 37.2 g 及びフッ化ナトリウム 4.2 g を 1 l の水に溶解する.

⁷⁵Se トレーサー溶液: Amersham Radiochemical Center から購入した ⁷⁵Se を 6N 塩酸と煮沸して, セ

Fig. 1 Emission spectra in each purification step of DAN

(1) Impurity in DAN solution before purification of DAN; (2) Piazselenol (Se 10 ng) with purified DAN solution; (3) Reagent blank after purification of DAN; 0.1% DAN solution: 5 ml; 0.1 M EDTA-NaF solution: 0.5 ml; Cyclohexane: 10 ml

レン(IV) とし, 放射能強度を 3×10^4 cpm/ml になるよう希釈した.

その他の試薬はすべて特級品を用いた.

2.2 試料調製と試料の湿式分解処理

たい積物試料を 110°C で 5 時間熱風乾燥する. 乾燥試料はメノウ乳ばちで粉碎, 混合 (10 分間) 後, 100 メッシュ以上の細粉を使用し, 更に四分法により 4 回混合した. このような混合法によるたい積物中の微量元素の均一性は 95% 程度である⁹⁾.

この乾燥たい積物 (0.05~0.2) g を精ひょうし, ふた付きポリプロピレン遠濾管 (口径: 3.7 cm, 高さ: 10 cm) に採り, 46% フッ化水素酸 8 ml 及び濃硝酸 4 ml を加え, ふたをして室温で放置 (1 夜ないしは必要に応じてそれ以上) する. フッ化物を除去するために水浴上で数時間加熱し, 約 0.5 ml まで濃縮する. 内容物を濃硝酸 5 ml でピーカー (50 ml) に洗い出し, 70% 過塩素酸 0.5 ml を加え, 過塩素酸白煙を生ずるまで加熱濃縮 ($\cong 0.5$ ml) する. 共存する有機物を分解するために更に濃硝酸 2 ml 及び過塩素酸 0.5 ml を添加し, 加熱濃縮 ($\cong 0.5$

Table 1 Variation of fluorescence intensity of reagent blank by DAN-cyclohexane extraction

Purification of DAN solution	R. F. I. (cyclohexane 10 ml)†
(A) Solution of frozen DAN	50~90
(B) DAN solution after the extraction of (A) with cyclohexane	42.5
(C) DAN solution (B) centrifuged	33.5 (29.8†)
(D) DAN solution after the extraction of (C) with cyclohexane	31.5
(E) DAN solution (D) centrifuged	34.5
(F) Piazselenol (Se 10 ng) using (E)	90.0
Variation of fluorescence intensity for (C)†	26.5
	27.5
	25.0
	26.0
Average	26.3 $\pm$ 1.0

† 375 nm/520 nm, fluorometer readings set at 90 div. with piazselenol (10 ng Se) reference solution (F); †† 375 nm/520 nm,

|| fluorometer readings set at 80 div. with (F)

ml) し、この操作を (2~3) 回繰り返す。硝酸根を完全に除去するため、試料溶液を過塩素酸白煙が生ずるまで十分に濃縮 ($\cong 0.5$ ml) する。次いでセレン(VI) をセレン(IV) に還元するために 6 N 塩酸 2 ml を、共存するクロム(VI) をクロム(III) にするため 30% 過酸化水素水 1 滴を加え、3 分間煮沸する。水冷後、20% 酢酸溶液 2 ml を加える。なお、この操作におけるセレンの散逸がないことを ^{75}Se トレーサー法により確認した。

2.3 セレンのけい光定量操作¹⁰⁾

0.1 M EDTA-フッ化ナトリウム溶液 0.5 ml 及び 0.1 % 精製 DAN 溶液 5 ml を試料溶液を含むビーカー (50 ml) に採り、6 N 塩酸あるいは 6 N アンモニア水で pH を 1 に調節し、ビーカーに時計ざらをかぶせ、水浴上 50°C で 20 分間加温する。水冷後、生成 4,5-ベンゾピアセレンオールをシクロヘキサン 10 ml と 5 分間振り混ぜることにより抽出する。有機層を遠沈管 (ガラス製 50 ml) に移し、2000 rpm で数分間遠心分離し、脱水する。標準試料 (セレン: 50 ng, あるいはセレン: 10 ng) 及び空試験試料についても同様のけい光定量操作を行い、励起波長 375 nm, けい光波長 520 nm の測定条件下で、標準試料をけい光計の感度 (80~90) 目盛に設定し定量する。各試料中のピアセレンオールのけい光強度及びけい光スペクトルを記録し、発けい光性共存有機物によるピアセレンオールスペクトルへの加成性の有無などを検討することは、ng オーダーのセレン定量時には極めて重要である。

なお、本操作においてセレン 1 ng から 1 μg の濃度範囲でそのけい光強度との間に良好な直線関係が得られ

た。又、試薬空試験の繰り返し実験により、けい光強度は 10 ng のセレンをけい光計の感度 80 目盛に設定したとき、 (26.3 ± 1.0) 目盛という値が得られた (Table 1)。

2.4 たい積物中のセレンの分離に関する基礎的検討

鉱物試料分解溶液中の種々の妨害物質を除去するため、試料溶液からのセレンの分離は重要である。そのため試料溶液中のセレンを DAN と反応させ、ピアセレンオールを形成してシクロヘキサンに抽出分離するが、その際共存物による DAN 試薬の酸化を防ぐため、更に妨害の著しい鉄のマスクング剤として、pH 1 の条件下で EDTA-フッ化ナトリウム溶液の添加が必要であることが分かった。たい積物 0.8 g を上記と同様に分解処理し 50 ml にする。この溶液 2.5 ml (たい積物 40 mg に相当) に ^{75}Se トレーサー溶液 1 ml を添加し、0.1 M EDTA-フッ化ナトリウム溶液 0~10 ml 及び 0.1 % DAN 溶液 10 ml を加え、飽和酢酸ナトリウム溶液で pH 1 に調節後、水浴上 50°C で 20 分間加温する。水冷後、分液漏斗 (100 ml) に移し、シクロヘキサン 10 ml と 5 分間振り混ぜる。Fig. 2(a) に示すように、セレンは 0.1 M EDTA-フッ化ナトリウム溶液 (1~4) ml の範囲で定量的に抽出されたが、4 ml 以上の添加では、試料溶液中に試薬過剰のため白色沈殿物を生じ、又無添加の場合には、DAN 試薬の酸化分解物と思われるかっ色の沈殿が生じた。従って、0.1 M EDTA-フッ化ナトリウム溶液 1 ml を添加したときのピアセレンオール反応生成に及ぼす反応時間の影響を検討した。Fig. 2(b) に示すように (5~20) 分にわたって一定値を示すので、10 分間加温することにした。しかし、けい光定量法では、

Fig. 2 Effect of EDTA-NaF concentration and reaction time on selenium extraction

Sample solution: 2.5 ml (sediment: 40 mg); ^{75}Se tracer solution: 1 ml; 0.1% DAN solution: 10 ml; Cyclohexane: 10 ml; Reaction temp.: 50°C; (a) Reaction time: 20 min; (b) 0.1 M EDTA-NaF solution: 1 ml

Fig. 3 Back extraction of selenium to acid solutions

Cyclohexane: 20 ml (piaselenol: ⁷⁵Se); Acid solution: 5 ml; Shaking time: 5 min

このピアセレンール抽出時に共存有機物と DAN との反応により発けい光性の生成物 (イミダゾール誘導体, キノキサリン誘導体など) を生じ, ng オーダーのセレンのけい光定量に多大な分析誤差が生ずる¹¹⁾。又, 試料のマトリックス成分である鉄, 及びクロムなどの消光物質の影響が十分考えられ, 分析誤差は更に加成される。このような問題点を解決するため, 有機層 (シクロヘキサン) 中のセレンの酸溶液による逆抽出の検討を行った。上記の試料溶液 2.5 ml を 0.1 M EDTA-フッ化ナトリウム溶液 1 ml 添加及び 10 分間加温処理の条件において, ⁷⁵Se トレーサー法により, 抽出シクロヘキサン 20 ml 中のセレンを硝酸あるいは塩酸溶液 5 ml と 5 分間振り混ぜ, 水層に逆抽出濃縮する方法について検討した。Fig. 3 に示すように, 濃硝酸によりセレンは (93.7 ± 0.1)% 逆抽出され, 濃塩酸では 95.3% 逆抽出されることが分かった。

2.5 たい積物中のセレンの定量法

たい積物試料を 2.2 と同様, 硝酸, フッ化水素酸及び過塩素酸による湿式分解処理後, 以下のように試料調製する。ビーカー中の試料溶液に 0.1 M EDTA-フッ化ナトリウム溶液 1 ml 及び 0.1% DAN 溶液 10 ml を添加し, 飽和酢酸ナトリウム溶液で pH 1 に調節する。水浴上 50°C で 10 分間加温後, 水冷し, 分液漏斗に移し, シクロヘキサン 10 ml を加える。5 分間振り混ぜた後, 水層を分離し, 新たにシクロヘキサン 10 ml を添加し, 5 分間振り混ぜる。水層を分離除去した後, シクロヘキサン層を合わせる (20 ml)。共存する鉄など

を分離するために, 有機層を 0.1 N 塩酸溶液 20 ml と 30 秒間振り混ぜ, 有機層洗浄する。水層を分離後, 有機層に濃硝酸 5 ml を加え, 5 分間振り混ぜる。硝酸溶液層をビーカーに採り, 70% 過塩素酸溶液 0.5 ml を添加して, 白煙を生ずるまで加熱濃縮 (≅0.5 ml) する。6 N 塩酸 2 ml を添加し, 3 分間煮沸を行い, この溶液について 2.3 のけい光定量操作によりセレンを定量する。このような一連のセレンの抽出分離操作におけるセレンの回収率を ⁷⁵Se トレーサー法により求めた。結果を Table 2 に示す。従来のカプリン酸-クロロホルム抽出法, オキシシン-クロロホルム抽出法¹²⁾などに比べ,

Table 2 Overall recovery of selenium from sediment as determined with selenium-75 tracer method

Sediment taken (mg)	Selenium-75		
	Added (cpm)	Found (cpm)	Recovery (%) [Average ± std. dev.]
Capric acid-chloroform extraction method	20	5386	4698
	20	5386	4900
	20	5386	4770
	[88.9 ± 1.9]		
	50	39243	34610
	50	39243	35620
Oxine-chloroform extraction method	50	39243	36360
	50	39243	37080
	[91.6 ± 2.7]		
	10	...	3.0 (ng)†
	10	50	44.6
	10	50	49.3
DAN-cyclohexane extraction method	10	50	49.8
	10	50	55.7
	[93.7 ± 2.1]†		
	50	23636	19454
	50	23636	19576
	50	23636	19529
			[82.6 ± 0.3]

† Fluorimetry

本法の DAN-シクロヘキサン抽出法は極めて高再現性(変動係数: 0.4%)を有することが分かる。又、試料溶液中の鉄、アルミニウムなどの分離を目的とするこれらの分析法は、本法に比べ若干高い回収値を示すが、ng オーダーのセレンの定量には適用しにくい。それは、共存有機物による影響を除くことが極めて難しいために試料の湿式分解処理に入念な分解操作を反復して行わなければならないこと、それら分析操作間にセレンの汚染を受けやすいこと、分析に長時間を要すること、更に分離剤にカプリン酸、オキシンなどを溶液に添加するために試薬空試験値が本法に比べて極めて高いこと(10 倍あるいはそれ以上)、又再現性も低く、そのため分析に際しては熟練した技術を必要とすることなど様々な難点を含んでいる。本法では以上の問題点をすべて克服し、たい積物中のセレンの分析法としては最適な分析法を確立したと言える。

本法をたい積物試料に適用した結果を Table 3 に示したが、駿河湾たい積物のようにセレンの分析値に伴う変動係数は 4% であり、この値は試料調製における微量元素の均一度 95% から考えると、分析操作に基づく誤差(本法回収率の変動係数: 0.4%)と言うよりは試料調製に基づく誤差と言える。又、本法を生物試料 Orchard Leaves (NBS-SRM 1571) 及び Bovine Liver (NBS-SRM 1577) に適用した結果を合わせて Table 3 に示した。NBS の公定値あるいは放射化分析による結果¹³⁾と比較すると、セレン濃度は若干低い。これは精度を主に検討するための経過での分析値で、(82.6±0.3)% という回収率によるものである。Table 4 に示すように、DAN による 1 回の抽出率が (94.1±1.3)% であり、その際のセレンの回収率は(93.6±1.3)% であった。この

Table 3 Analytical results for selenium in sediments and biological materials

Sample (mg)	Selenium found (ng)	Selenium content (ng/g)		C. V. (%)
		Average±std. dev.		
Suruga Bay sediment				
	53.9	26.6	494	4
	54.8	25.1	458	
	29.4	13.8	469	
Pacific pelagic sediment				
No. A	100.7	11.9	118	35
No. B	99.4	12.4	125	
No. C	99.7	10.6	106	
NBS-SRM 1571 Orchard Leaves				
	273.4	15.1	55.2	13
	250.4	12.9	51.5	
NBS-SRM 1577 Bovine Liver				
	45.4	41.1	905	9
	20.4	21.2	1039	

† Neutron activation analysis; †† NBS certified value

Table 4 Extraction and back extraction of selenium in DAN-cyclohexane extraction method

Percent extraction of selenium				
⁷⁵ Se added (cpm)	⁷⁵ Se found (cpm)		Extraction (%)	Yield (%)
	Aq. layer	Org. layer		
23647	1094	20782	95.0	92.5
23647	1170	20870	94.7	93.2
23647	1660	20831	92.6	95.1
			Av. 94.1±1.3	93.6±1.3
Percent back extraction of selenium				
	⁷⁵ Se found (cpm)		Back extraction (%)	
	Aq. layer (conc. HNO ₃ 5 ml)	Org. layer (cyclohexane 20 ml)		
	19454	1328	93.61	
	19576	1416	93.25	
	19527	1304	93.74	
	19125	1232	93.95	
			Av. 93.76±0.29	

低回収率は ng オーダーのセレン定量時には、分析上免れない損失と考えられる。又、濃硝酸によるセレンの 1 回の逆抽出率は (93.74±0.14)% であり、これら 3 種の値を乗じた値 (0.941×0.936×0.9374×100=82.48%) と本法での回収率結果(82.6±0.3)% と比較すると、良好な一致がみられ、本法は低回収率ながら高再現性を有すること、更にこのような超微量分析に際してはその分析法の再現性が重要であること {放射化分析での Orchard Leaves 中のセレン濃度 (0.05~0.09) ppm¹³⁾と比較して} が分かる。しかし、本法によるセレンの回収値は DAN 抽出時及び逆抽出時にそれぞれ 2 回ずつの操作を繰り返すことにより向上する。例えば、たい積物 50mg 処理溶液を用いて ⁷⁵Se トレーサー法によるセレンの回収率は 95.7% であった。又、Orchard Leaves 0.1507 g を用いた場合、セレン検出量は 9.7 ng であり、64.4 ng/g (Table 3 のそれぞれ 1 回抽出処理より得られた結果、55.2 ng/g) となった。しかし、このような 2 回抽出処理をすることは、分析操作上先にも記したように推奨される方法ではない。

このように本法は超微量 ng オーダーのセレンが極めて正確に定量できるので、たい積物中のセレンの地球化学的な研究には極めて効果的な方法であると言える。

文 献

- 1) H. W. Lakin : *Geol. Soc. Bull.*, **83**, 181 (1972).
- 2) H. A. Tourtelot : *Geochem. Cosmochim. Acta*, **28**, 1579 (1964).
- 3) Y. K. Chau, J. P. Riley : *Anal. Chim. Acta*, **33**, 36 (1965).
- 4) W. R. T. Hemsted, M. Sina, S. Çekiçer : *Analyst*, **97**, 383 (1972).

- 5) L. M. Cummins, J. L. Martin, G. W. Maag, D. P. Maag: *Anal. Chem.*, **36**, 382 (1964).
- 6) P. Cukor, J. Walzcyk, P. F. Lott: *Anal. Chim. Acta*, **30**, 473 (1964).
- 7) K. Terada, T. Ooba, T. Kiba: *Talanta*, **22**, 41 (1975).
- 8) O. J. Kronborg, E. Steinnes: *Analyst*, **100**, 835 (1975).
- 9) Y. Tamari: *Radioisotopes*, **28**, 3 (1979).
- 10) 平木敬三, 由井 収, 西川泰治, 重松恒信: 分化, **22**, 712 (1973).
- 11) 玉利祐三, 西川泰治, 平木敬三: 日本化学会第36春季年会講演予稿集, p. 501 (1977).
- 12) 平木敬三, 竹本方泰, 西川泰治, 重松恒信: 日本分析化学会第24年会講演要旨集, p. 116 (1975).
- 13) 浜口 博, 沼田祐一, 岩田志郎, 小山睦夫, 笹島和久, 片山幸士, 武内孝之, 志野木正樹, 真室哲雄, 日下 譲, 辻 治雄, 玉利祐三, 佐川直史, 大森佐与子, 永塚澄子, 谷崎良之, 鈴木隆司, 戸村健児, 橋本芳一, 坂東昭次, 今橋 強: 分化, **26**, T23 (1977).

☆

Fluorometric determination of selenium in sediments with 2,3-diaminonaphthalene. Yuzō TAMARI, Keizō HIRAKI and Yasuharu NISHIKAWA (Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka)

A 2,3-diaminonaphthalene (DAN)-cyclohexane extraction method is described for the determination of selenium in sediments. A sediment sample weighing 0.05 to 0.2 g is opened up with a mixture of hydrofluoric acid, nitric acid and perchloric acid, and evaporated to strong fumes of perchloric acid. DAN, EDTA and sodium fluoride are added to the perchloric acid solution and selenium is extracted from the mixed solution (pH 1) with cyclohexane. Selenium in the organic layer is stripped by nitric acid, and subsequently determined fluorometrically with DAN after reduction to selenium (IV) in a boiling hydrochloric acid solution. This method is excellent for the determination of selenium in view of convenience, rapidity, high sensitivity (detection limit: 0.5 ng Se) and good reproducibility. Results are also quoted on the analysis of biological materials such as NBS Orchard Leaves and Bovine Liver for selenium.

(Received July 3, 1978)

Keywords

2,3-Diaminonaphthalene
Fluorometry
Sediment
Selenium
Solvent extraction

ペルオキシホウ酸-ヨウ化物イオンの反応を利用した タングステン(VI)及びバナジウム(V)のヨウ化物イオン電極による接触分析

片岡 正光, 高橋 真彦, 神原 富民*[®]

(1978 年 8 月 25 日受理)

タングステン(VI)及びバナジウム(V)は、ペルオキシホウ酸-ヨウ化物イオンの酸化還元反応を触媒する。反応混液中のヨウ化物イオンの消費速度を、ヨウ化物イオン選択性電極を用いて追跡し、反応速度と触媒量との関係から、触媒金属イオンを定量した。反応混液中のペルオキシホウ酸ナトリウム、ヨウ化カリウム及び硫酸濃度の最適値は、タングステン(VI)の定量においては、それぞれ 12.5 mM, 60 μM 及び 75 mM, バナジウム(V)の定量においては、12.5 mM, 50 μM 及び 30 mM であった。この条件を用いて、タングステン(VI)は 0 から 6.0 μM まで、バナジウム(V)は 0 から 100 μM までが定量可能である。又、妨害イオンについても検討を行った。

* 北海道大学理学部化学科: 北海道札幌市北区北10条西8丁目