shima-shi, Hiroshima; **Department of Chemistry, Okayama College of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama)

The spectrophotometric determination of lead(II) with 5-nitro-2-[3-(4-*p*-sulphophenylazophenyl)-1-triazene]-benzenearsonic acid (Sulfoarsazene), especially how to mask the interference of other elements was described. The interference of Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Hg(II), Zn(II), V(V) and Cr(III) was masked with the addition of proper amounts of potassium cyanide or hydrogen peroxide. As Fe(III) was not masked with any kind of reagent, it was separated by means of the solvent extraction using isopentyl acetate and hydrochloric acid. The following procedure to determine lead(II) in ambient particulates was established. A given amount of sample containing less than 50 µg of lead was gently heated in concentrated hydrochloric acid together with a small amount of hydrogen peroxide on a hot plate. After filtering the insoluble residue off, the filtrate was evaporated to nearly dryness. The residue was dissolved in 20 ml of concentrated hydrochloric acid, and Fe(III) was removed by the solvent extraction using 20 ml of isopentyl

acetate. After excess of hydrochloric acid in the water phase was removed by evaporating, lead(II) was extracted into 20 ml of benzene with sodium diethylthiocarbamate. The benzene phase was transferred in a beaker and it was evaporated to remove benzene. Then, 10 ml of 6 mol/l nitric acid and 2 ml of 30% hydrogen peroxide was added into it, and the solution was evaporated to dryness. The residue was dissolved in 5 ml of 0.05 mol/l nitric acid, and 2 ml of 0.2 mol/l sodium borate solution, 1.4 ml of 0.05% sulfoarsazene solution and 1.6 ml of water was added. The analytical values obtained by the proposed method was in agreement with those obtained by atomic absorption spectroscopy within $\pm 10\%$ of error.

(Received Dec. 9, 1978)

Keywords

Ambient particulates

Lead (II)

Spectrophotometry

Sulfoarsazene

ヨウ素酸カリウムを用いた電流滴定法による ヒドロキシルアミンの微量定量*

佐竹 弘[®], 池田 早苗^{**}

(1978 年 12 月 16 日受理)

ヒドロキシルアミンを迅速かつ精度よく微量分析できる電流滴定法を開発した。

回転白金電極 (+0.6 V vs. SCE) を指示電極, SCE を対極とし, ヨウ素酸カリウム標準液で滴定することにより約 (1~30) mg の塩酸ヒドロキシルアミンと硫酸ヒドロキシルアミンを約 0.2% の相対誤差と変動係数で定量することができた。基礎液は塩酸につき 0.7 M, 臭化カリウムにつき 0.3 M の塩化ナトリウム飽和溶液が適当であった。共存塩として塩化アンモニウム, 炭酸アンモニウム, 硫酸アンモニウム, 炭酸ナトリウム, 硝酸ナトリウム, 硝酸鉛, 硝酸マグネシウム及び硝酸ニッケルはほとんど影響せず, 鉄塩は影響することが分かった。

本法は滴定試薬として JIS 標準試薬のヨウ素酸カリウムを用いるため標準液の調製が容易で, ヒドロキシルアミンを簡単に直接定量できるという特徴がある。

1 緒 言

ヒドロキシルアミンはカプロラクタムの製造¹⁾ など有

* 回転白金電極を指示電極とする電流滴定法に関する分析化学的研究 (第 36 報). 前報は池田早苗, 佐竹弘: 日化, 1979, 552

** 徳島大学工学部応用化学科: 徳島県徳島市南常三島町 2-1

機合成の原料や分析試薬として, 又生物化学の分野でも重要な化学物質として知られ, その分析は重要である。分析法には目視法, 光分析法などが Kolasa²⁾ らの最近の総説に挙げられている。電気分析法には電量滴定法³⁾, クロノポテンシオメトリー⁴⁾, 電位差滴定法^{5) 6)}, ポーログラフィー⁷⁾ 及び電流滴定法^{8) 9)} などがある。多くの分析法は鉄(III) イオン及びヨウ素などと反応させた後,

鉄(II) イオン及びヨウ化物イオンなどの生成物を間接的に定量する方法か、煩雑な方法で、簡単に低濃度まで直接定量できる方法は少ない。特にヨウ素酸カリウムは酸化剤の標準試薬として用いられているが、ヒドロキシルアミンの直接定量に用いられた例は見られず、反応例¹⁰⁾も少ない。又、ヨウ素酸イオンの還元電流を測定する電流滴定法は先に著者らがヒドラジンの定量¹¹⁾に応用した以外に見当たらない。

ここでは回転白金電極 (2000 rpm) を指示電極, SCE を対極として、塩酸、臭化カリウム及び塩化ナトリウムからなる基礎液中でヨウ素酸カリウムの電流-電位曲線を測定した後、加電圧と滴定曲線の形状の関係を調べ、適当な加電圧下で、滴定剤として用いるヨウ素酸イオンの還元電流を測定する電流滴定法によって、ヒドロキシルアミンを定量する方法を検討し、精度よく滴定できる方法を確立したので報告する。

2 試薬、装置及び実験方法

2.1 試 薬

ヨウ素酸カリウム標準液: 和光純薬のヨウ素酸カリウム標準試薬を用いて、 10^{-1} M 及び 10^{-2} M 溶液を調製し、要すれば適当に希釈して用いた。

ヒドロキシルアミン溶液: 和光純薬試薬特級塩酸ヒドロキシルアミンと硫酸ヒドロキシルアミンをそれぞれ再蒸留水に溶解して 4×10^{-2} M 溶液を調製し、JIS 法¹²⁾¹³⁾で標定したものを適当に希釈して使用した。

臭化カリウム溶液: 和光純薬の試薬特級臭化カリウムを再蒸留水に溶解し、4 M 溶液として使用した。

塩酸溶液: 和光純薬の試薬特級塩酸を希釈し、6 M 溶液として使用した。

塩化ナトリウム: 和光純薬の試薬特級塩化ナトリウムを結晶のまま使用した。

塩化ヨウ素溶液: 10^{-2} M ヨウ化カリウム 5 ml を正確に量り取り、10 M 塩酸 30 ml を添加し、 5×10^{-3} M ヨウ素酸カリウム 5 ml を正確に加えて再蒸留水で全量を 50 ml とし、 1.5×10^{-3} M 溶液として使用した。

臭化ヨウ素溶液: 10^{-2} M ヨウ化カリウム 5 ml を正確に量り取り、6 M 硫酸 25 ml と 4 M 臭化カリウム 4 ml を添加し、 5×10^{-3} M ヨウ素酸カリウム 5 ml を正確に加えて全量を再蒸留水で 50 ml とし、 1.5×10^{-3} M 溶液として使用した。

その他の試薬はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

滴定装置としては東亜電波製 HTM-10A 型タイトレーターと PM-18N 型高感度直流電圧電流計を組み合わせ、回転白金電極 (2000 rpm), SCE, 自作の加電圧装置及び渡辺測器製 WX441 型 X-Y レコーダーを接続して用いた。電流-電位曲線は柳本直流ポーラログラフ P8-D 型で測定した。なお、回転白金電極と SCE の接続には塩化ナトリウム-寒天塩橋を使用した。

2.3 実験方法

滴定セル (100 ml ビーカー) に試料溶液の一定量を正確に量り取り、6 M 塩酸 7 ml, 4 M 臭化カリウム 4 ml, 結晶塩化ナトリウム 16 g と水を加えて全量を 50 ml とする。これを (45~50) °C にした後、回転白金電極を指示電極, SCE を対極として +0.6 V に加電圧し、ヨウ素酸カリウム標準液を 20 秒ごとに 0.025 ml 又は 0.05 ml の割合で滴下して電流滴定を行う。滴定曲線は逆 L 字型となり、滴定時間は 10 分前後であった。分析値は次の当量関係から求めた。

$$0.01 \text{ M KIO}_3 \text{ 1 ml} \equiv 1.390 \text{ mg NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$$

なお、分析結果の比較のための計算値は JIS 法¹²⁾¹³⁾の分析値から計算した。

3 実験結果及び考察

3.1 電流-電位曲線

電流滴定に適当な加電圧を求めるため、ヨウ素酸イオンの電流-電位曲線を測定した。基礎液は 2.3 と同様に塩酸、臭化カリウム及び塩化ナトリウムから成る溶液を用い、回転白金電極を指示電極, SCE を対極としてポーラログラフで +0.7 V から -0.1 V まで記録させたところ、Fig. 1 のような結果が得られた。

ヨウ素酸イオンの還元電流は +0.65 V 付近から流れはじめ、(+0.6~0) V で限界電流を与えることが明らかになった。又、塩化ヨウ素と臭化ヨウ素の混合物を同様

Fig. 1 Current-voltage curves

Solution contained 0.7 M HCl, 0.3 M KBr and saturated with NaCl; (1) Without KIO_3 ; (2) With 4×10^{-6} M KIO_3 ; (3) With 1.2×10^{-5} M KIO_3 ; (4) With 4×10^{-6} M $\text{ICl} + 4 \times 10^{-6}$ M IBr ; Indicator electrode: Rotating (2000 rpm) platinum electrode (The electrode was washed with conc. HNO_3 , then with conc. NH_3 aq. and finally with distilled water before the measurement); Voltage scan rate: 2 V/10 min

な基礎液で測定したところ、Fig. 1 の4に示すように +0.5 V 付近から還元電流が流れ始める曲線が測定された。これはヒドロキシルアミンをヨウ素酸カリウムで滴定する場合の終点前の溶液について測定した曲線と同様であった。このことから電流滴定においてはヨウ素酸イオンの還元電流を (+0.65~+0.5) V 付近で測定するのが適当であると考えられる。なお、+0.6 V でヨウ素酸カリウムの濃度と指示電流の関係を検討したところ、再現性と安定性はあまりよくないが (10^{-6} ~ 2×10^{-5}) M ではほぼ比例関係にあることが分かった。

次に 4×10^{-4} M 塩酸ヒドロキシルアミン 50 ml を用い、加電圧を +0.5 V, +0.55 V, +0.6 V 及び +0.65 V にそれぞれ設定して電流滴定を行ったところ、Fig. 2 のような滴定曲線が得られた。

Fig. 2 Effect of applied potential on the titration curves of hydroxylamine hydrochloride

Applied potential vs. SCE; (1) +0.5 V; (2) +0.55 V; (3) +0.6 V; (4) +0.65 V; Sample solution: 50 ml of 4×10^{-4} M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 0.7 M HCl, 0.3 M KBr and saturated with NaCl

すなわち、+0.5 V の場合には残余電流が大きく、滴定値に正の誤差を与えるが、+0.6 V の場合には最も残余電流が小さく、安定した滴定曲線が得られ、終点も計算値とよく一致することが明らかになった。なお、回転白金電極を濃硝酸と濃アンモニア水で前処理した場合と

前処理をしない場合を比較すると、前処理したほうが安定した電流-電位曲線を与えた。しかし、滴定曲線及び分析値には前処理の影響は認められなかったため、滴定の場合には回転白金電極を水洗するのみで使用した。

3.2 塩酸濃度の影響

4×10^{-4} M 塩酸ヒドロキシルアミン 50 ml について、滴定時の塩酸濃度の影響を検討したところ、Fig. 3 に示す結果が得られた。

Fig. 3 Effect of hydrochloric acid concentration on the determination of hydroxylamine hydrochloride

50 ml of 4×10^{-4} M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 0.3 M KBr and saturated with NaCl

すなわち、最終濃度が (0.6~1.0) M の場合には反応速度が大きく、良好な滴定曲線を与え、分析値が計算値と一致した。ヒドロキシルアミンとヨウ素酸カリウムの反応は塩酸濃度が高くなると反応速度が小さくなり、負の誤差を与える傾向が認められた。

上記の傾向を考慮して、最終濃度が 0.7 M になるよう塩酸を添加して滴定することとした。

3.3 臭化カリウム添加量

4×10^{-4} M 塩酸ヒドロキシルアミン 50 ml を用いて、臭化カリウム添加量の影響について検討した。

その結果、臭化カリウムの最終濃度を (0.17~0.5) M にして滴定すると反応が速く、精度よい定量が可能であった。臭化カリウムを添加しない場合、すなわち、塩酸と塩化ナトリウムからなる基礎液では残余電流の大きい不安定な滴定曲線となった。このことより、ヒドロキシルアミンとヨウ素酸カリウムは塩化ヨウ素を生成する塩酸-塩化ナトリウム基礎液よりも、臭化ヨウ素を生成する基礎液中で反応しやすくなるものと考えられる。

以上の結果、最終濃度が 0.3 M になるよう臭化カリウムを添加して滴定することとした。

3.4 塩化ナトリウム添加量

4×10^{-4} M 塩酸ヒドロキシルアミン 50 ml を用いて、

0~20 g の塩化ナトリウムを添加し, その影響を検討したところ, Fig. 4 の結果を得た.

Fig. 4 Effect of sodium chloride on the determination of hydroxylamine hydrochloride

50 ml of 4×10^{-4} M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 0.7 M HCl and 0.3 M KBr

塩化ナトリウムを 14 g 以上 (飽和) 添加すれば正確に定量できることが分かった. 又, 塩化ナトリウムを添加しない場合, すなわち, 塩酸と臭化カリウムからなる基礎液では反応が速く, 安定した滴定曲線を与えるが, ヒドロキシルアミンとヨウ素酸カリウムの反応モル比が一定しなかった. このことから, 入谷ら¹⁴⁾の考察のように, 塩化物イオン濃度が高くなると, 滴定反応で生成する臭化ヨウ素は塩化物イオンが配位した安定なポリハロゲン化物イオンとなり, 臭化ヨウ素の加水分解が抑制され, ヒドロキシルアミンとヨウ素酸カリウムとの反応が定量的に進むものと考えられる.

以上の結果を総合すると, 塩酸につき 0.7 M, 臭化カリウムにつき 0.3 M の溶液に塩化ナトリウムを飽和させた基礎液を用いて滴定した場合, ヒドロキシルアミンとヨウ素酸カリウムがちょうど 2 : 1 のモル比で終点を与えることが分かった. この実験結果と Jaroslav ら¹⁰⁾の反応式から類推すれば次のように反応するのではないかと考えられる.

3.5 滴定温度の影響

ヒドロキシルアミンとヨウ素酸カリウムの反応は常温では残余電流の大きい, 不安定な滴定曲線となり, 分析値が大きくなる傾向が認められたので, (30~55) °C の各温度で滴定したところ, Fig. 5 のような傾向を示した.

すなわち, 温度が高くなるにつれて反応が速くなり,

Fig. 5 Effect of temperature on the determination of hydroxylamine hydrochloride

50 ml of 4×10^{-4} M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 0.7 M HCl , 0.3 M KBr and saturated with NaCl

(40~55) °C の温度範囲で滴定すれば良好な滴定曲線を与え, 正確な分析結果が得られることが分かった.

3.6 定量限界と精度

塩酸ヒドロキシルアミンと硫酸ヒドロキシルアミンについて, 定量可能な濃度範囲と正確度及び精度について検討した.

Table 1 に示すように (4×10^{-4} ~ 10^{-2}) M の塩酸ヒドロキシルアミンと (2×10^{-4} ~ 4×10^{-3}) M の硫酸ヒドロキシルアミンが約 0.2% の相対誤差と 0.2% 以内の変動係数で定量できた. 更に低濃度の場合には滴定温度を上げ, 空試験を行って補正しても比較的大きな分析値を与えた. 又, 滴定速度について検討したところ, Table 1 に示すように 0.05 ml のヨウ素酸カリウム標準液を 20 秒ごと, 又は 60 秒ごとの滴下速度で滴定しても分析値に影響は見られず, 手動滴定 (終点前から 2 分ごとに

Table 1 Determination of hydroxylamine salts

	Concentration (M)		Analytical value (mg)		Relative error (%)	C.V. ^{d)} (%)
	Sample ^{a)}	KIO_3	Calcd. ^{b)}	Found ^{c)}		
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	10^{-2}	10^{-1}	33.04	33.13	+0.3	0.1
	4×10^{-3}	10^{-1}	13.22	13.21	-0.1	0.2
	1.6×10^{-3}	10^{-2}	5.255	5.253	-0.04	0.1
	1.6×10^{-3}	10^{-2}	5.255	5.257 ^{f)}	+0.04	0.1
	8×10^{-4}	10^{-2}	2.630	2.626	-0.2	0.1
	4×10^{-4}	10^{-2}	1.315	1.316 ^{h)}	+0.1	0.1
	4×10^{-4}	10^{-2}	1.314	1.316 ^{g)}	+0.2	0.1
	8×10^{-5}	10^{-3}	0.270	0.272 ^{f)}	+0.7	0.2
	4×10^{-5}	10^{-3}	0.135	0.137 ^{f)}	+1.5	0.2
	8×10^{-6}	10^{-4}	0.027	0.030 ^{g)}	+11	0.2
$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	4×10^{-3}	10^{-1}	28.32	28.36	+0.1	0.1
	2×10^{-3}	10^{-1}	14.16	14.13	-0.2	0.2
	4×10^{-4}	10^{-2}	2.839	2.838	-0.04	0.1
	2×10^{-4}	10^{-2}	1.420	1.420	±0.0	0.2
	4×10^{-5}	10^{-3}	0.283	0.293 ^{f)}	+3.5	0.1
	2×10^{-5}	10^{-3}	0.141	0.147 ^{f)}	+4.3	0.2

a) Titration volume : 50 ml; b) Calculated from JIS method [$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$: JIS K-8201-1961, $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$: JIS K-8993-1961]; c) Average of 5 titrations; d) Coefficient of variation was calculated from 5 determinations; e) A blank test was performed; f) Titration temperature : 53°C; g) Titration rate : 0.05 ml/60 s; h) Titration rate : 0.05 ml/20 s; i) Manual method

0.1 ml 滴下) による分析値も自動滴定とよく一致した。

3・7 共存塩の影響

4×10^{-4} M 塩酸ヒドロキシルアミン 50 ml を用いて、共存の可能性がある塩類について、その影響を検討した。

Table 2 に示すように 100 倍モルの炭酸ナトリウム、50 倍モルの硝酸ナトリウム、硝酸鉛、硝酸マグネシウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム及び 13 倍モルの硝酸ニッケルは影響を与えなかった。硫酸鉄(II) アンモニウムはヨウ素酸カリウムと反応するために影響を与えた。

Table 2 Effect of concomitant compound on the determination of hydroxylamine hydrochloride

Compound	Molar ratio Compound NH ₂ OH·HCl	Relative ^{a)} error (%)	C. V. ^{b)} (%)
NaNO ₃	50	-0.1	0.2
Pb(NO ₃) ₂	50	±0.0	0.2
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	13	-0.1	0.1
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	50	+0.1	0.2
NH ₄ Cl	50	±0.0	0.2
(NH ₄) ₂ CO ₃	50	±0.0	0.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	50	+0.2	0.2
Na ₂ CO ₃	100	+0.1	0.2
FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	0.1	+2.9	0.1

Sample solution: 50 ml of 4×10^{-4} M NH₂OH·HCl, 0.7 M HCl, 0.3 M KBr and saturated with NaCl; a) Average of 4~5 titrations; b) Coefficient of variation was calculated from 4~5 determinations.

4 結 言

回転白金電極 (+0.6V) を指示電極, SCE を対極とする電流滴定により、ヒドロキシルアミンをヨウ素酸カリウム標準液で定量する方法を確立した。

ヒドロキシルアミンの電流滴定の基礎液としては 0.7 M 塩酸と 0.3 M 臭化カリウムから成る溶液に塩化ナトリウムを飽和して用いるのが適当であり、滴定温度 (45~50) °C でヨウ素酸カリウム標準液を 20 秒ごとに 0.05 ml 滴下することにより、塩酸ヒドロキシルアミンと硫酸ヒドロキシルアミンを精度よく定量することができた。滴定時間は 10 分前後であった。

この方法はヨウ素酸カリウム標準試薬を滴定剤とするために、標準液の調製が容易であり、標定操作の必要がなく、従来の間接滴定法と比較して微量のヒドロキシルアミンを精度よく直接滴定できるので、ヒドロキシルアミン溶液の標定法として使用できるものと考えられる。

(1978 年 10 月, 本会第 27 年会において一部発表)

文 献

- 1) 真崎光夫: 現代化学, **1978**, 64.
- 2) T. Kolasa, W. Wardencki: *Talanta*, **21**, 845 (1974).
- 3) T. Takahashi, H. Sakurai: *Talanta*, **9**, 189 (1962).
- 4) D. G. Davis: *Anal. Chem.*, **35**, 764 (1963).
- 5) 永井外代士, 松田十四夫: 日化, **90**, 68 (1969).
- 6) S. Ikeda, J. Motonaka: *Anal. Chim. Acta*, **90**, 257 (1977).
- 7) Y. I. Tur'yan, V. V. Smekalova: *Zavod. Lab.*, **28**, 923 (1962). (*Chem. Abstr.*, **58**, 9634).
- 8) V. A. Khadeev, D. Mukhamedzhanova: *Zavod. Lab.*, **36**, 1443 (1970). (*Chem. Abstr.*, **74**, 71189).
- 9) J. T. Stock: "Amperometric Titration", p. 141 (1965), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 10) V. Jaroslav, S. Petr: *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praz, Anal. Chem.*, **1970**, 101. (*Chem. Abstr.*, **74**, 119806).
- 11) S. Ikeda, H. Satake: *Anal. Lett.*, **A11**, 403 (1978).
- 12) JIS K 8201 (1961).
- 13) JIS K 8993 (1961).
- 14) 入谷信彦, 沢西直美, 滝野吉雄: 分化, **19**, 1271 (1970).

☆

Microdetermination of hydroxylamine by amperometric titration with potassium iodate.

(Studies on analytical methods by amperometric titrations using a rotating platinum electrode. XXXVI.) Hiromu SATAKE and Sanae IKEDA (Faculty of Engineering, Tokushima University, 2-1, Minamijoj-sanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima)

An amperometric titration measuring the reduction current of potassium iodate for the determination of hydroxylamine salts has been studied with a rotating platinum electrode (2000 rpm) at the potential of +0.6 V vs. SCE. It was found that hydroxylamine salts could be titrated at (45~50) °C by adding 0.025 ml or 0.05 ml portions of potassium iodate standard solution at intervals of 20 s in the presence of hydrochloric acid, potassium bromide and sodium chloride. Hydroxylamine hydrochloride was determined with the relative error(r.e.) and the coefficient of variation (c.v.) of about 0.2% at its concentration from 4×10^{-4} M to 10^{-2} M. Hydroxylamine sulfate was determined with the r.e. and the c.v. of about 0.2% at its concentration from 2×10^{-4} M to 4×10^{-3} M. The presence of ammonium and nitrate ions did not interfere with the titration. The recommended procedure is as follows. Weigh accurately about (2~30)mg of hydroxylamine salts in the titration cell. Dissolve it by adding 7 ml of 6 M hydrochloric acid, 4 ml of 4 M potassium bromide, 16 g of sodium chloride, and dilute with water to 50 ml. Titrate the resultant solution with (0.01~0.1)M potassium iodate solution amperometrically. The whole procedure requires less than 20 min.

(Received Dec. 16, 1978)

Keywords
Ammonium salts
Amperometric titration

Hydroxylamine
Potassium iodate
Rotating platinum electrode

還元剤の存在下で陽イオン性ポルフィリンを用いる 超微量銅の選択的吸光光度定量*

石井 一^①, 高 英昌^{**}

(1979 年 2 月 20 日受理)

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(1-メチル-3-ピリジル)ポルフィン [T(3-MPy)P] 及び $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(1-メチル-4-ピリジル)ポルフィン [T(4-MPy)P] と銅(II) との錯形成反応が少量の還元剤の添加により著しく促進され, 弱酸性溶液中室温でもほぼ瞬時に完結することを見いだした. この知見に基づく二つの超微量銅の吸光光度定量法を提案した. T(3-MPy)P 法では銅濃度 140 ppb まで, T(4-MPy)P 法では 190 ppb まで検量線は直線となり, 吸光度 0.001 に対する感度はそれぞれ 0.17, 及び 0.25 ng Cu/cm² であった. T(3-MPy)P 法につき共存成分の影響を調べたが, 通常のイオンは妨害しなかった. T(3-MPy)P 法は感度, 選択性のみならず正確さ, 再現性の点でも優れており, 試薬, セメント, 鋼中の銅の定量に応用した結果, 極めて実用的な方法であることが分かった.

1 緒 言

ポルフィリンを超微量金属定量用発色試薬として用いる場合の一つの問題点は, 若干の例外はあるが, 金属イオンとの錯形成反応が遅いことである. 著者らは水溶液中におけるポルフィリンと金属イオンの錯形成反応促進について種々検討を重ねた結果, 従来ポルフィリンを用いる銅の吸光光度定量においては加熱操作が不可欠であったが^{1)~5)}, 還元剤の添加により錯形成が著しく促進されることを見だし, 一, 二の例については既報¹⁾²⁾で触れた. その後更に検討を続けた結果, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(1-メチル-3-ピリジル)ポルフィン [T(3-MPy)P] 及び $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(1-メチル-4-ピリジル)ポルフィン [T(4-MPy)P] と銅(II) の錯形成促進に対し, ヒドロキシルアミン, アスコルビン酸, 亜硫酸ナトリウムのような還元剤の添加が極めて有効であり, 条件を適

当に選べば, 錯形成が室温でもほぼ瞬時に完結することが分った. 従って, 酸性溶液中でも室温で極めて迅速に, かつ選択的に ppb レベルの銅を定量できることが期待されたのでこれについて検討を行った.

2 試薬及び装置

T(3-MPy)P は既報⁴⁾と同様にして, T(4-MPy)P は Pasternack らの方法⁶⁾に従って合成し, それぞれ 6×10^{-5} M 及び 8×10^{-5} M 水溶液として使用した. その他の試薬は市販の特級品を, 水及び装置は既報⁴⁾に述べたものと同じものを使用した.

3 結果及び考察

3.1 還元剤添加による錯形成反応の促進

Fig. 1 は弱酸性溶液中における銅(II)-T(3-MPy)P 錯体及び銅(II)-T(4-MPy)P 錯体生成に対するヒドロキシルアミンの促進効果を調べた結果である. 比較のためヒドロキシルアミンを添加せずに室温で錯形成させた場合及び 100°C に加熱して錯形成させた場合の結果をも併記した. Fig. 1 から, ヒドロキシルアミン無添加の場合には, 室温では 1 時間経過しても錯形成は完結せ

* ポルフィリンの分析化学的应用に関する研究 (VI). 前報は高 英昌, 川村和史, 石井 一: 日化, 1979, 591

** 東北大学非水溶液化学研究所: 宮城県仙台市片平 2-1-1