ノ ー ト

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド-
セミカルバゾンによるガリウムの蛍
光定量

——アルミニウム地金への適用——

出口正一^①, 栗岡由樹*, 森重清利**

(1988 年 4 月 12 日受理)

1 緒 言

先に著者の一人は、1-ヒドロキシ-2-ナフトアルデヒド-セミカルバゾン (1-HNS と略記) 及び 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド-セミカルバゾン (2-HNS と略記) が、アルミニウム (Al), ガリウム (Ga), スカンジウム (Sc) などの高感度蛍光定量試薬として利用可能であることを示唆した¹⁾。続いて著者らは、2-HNS が 1-HNS に比べて各金属錯体の蛍光強度では若干劣るものの¹⁾、試薬溶液としての安定性が優れ、又、合成も容易であるなど実用面での利点が認められることに着目し、2-HNS による Sc の蛍光定量法について検討を行い、鉱物試料へ適用した²⁾。今回は、2-HNS を Ga の蛍光定量試薬として実試料へ適用することを目的とし、共存イオンの影響、妨害イオンのマスキングなどを含む Ga 定量時の諸条件について詳細な追加検討を行った。本法では試薬濃度及び機器感度の適切な調整などにより、既報¹⁾に比べて定量下限の引き下げが可能となり、0.02~5.0 µg/25 ml の Ga が精度よく定量できることが分かった。更に、本法は Ga の前段抽出分離操作³⁾の併用により、実試料中 0.1 ppm~0.02% の Ga が定量可能となり、軽金属協会規格 (LIS)³⁾の適用困難な極微量の Ga を含む高純度アルミニウムに対しても適用できることが分かった。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ガリウム標準溶液：酸化ガリウム(III) (99.99%)

* 広島大学工学部：広島県東広島市西条町下見

** 近畿大学理工学部：大阪府東大阪市小若江 3-4-1

0.1344 g を 6 M 塩酸 10 ml に溶解した後、水で 100 ml に希釈し、Ga(III) として 1 mg/ml の溶液とした。使用の都度、0.1 M 塩酸で希釈し適当濃度とした。

2-HNS 溶液：既報¹⁾の 2-HNS の一定量を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 100 ml に溶解し、0.01, 0.025 及び 0.05% 溶液を調製した。

キニーネ標準溶液：硫酸キニーネの 0.5, 2.0 及び 10 µg/ml 0.05 M 硫酸溶液を調製し、蛍光光度計の感度調整のための標準溶液とした。

その他の試薬：市販特級品を用いて調製した。

2.2 装 置

分光蛍光光度計 (日立 650-10S 型, 150 W キセノンランプ) と既報²⁾の pH メーター及び振り混ぜ機を用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 標準操作

Ga 5.0 µg 以下を含む試料溶液に対し、Ga の定量範囲に合った最適濃度の 2-HNS 溶液 2 ml (Ga 0~5.0 µg : 0.05% 2-HNS, Ga 0~1.0 µg : 0.025% 2-HNS, Ga 0~0.2 µg : 0.01% 2-HNS) を加え、水で約 15 ml とする。2 w/v% 酢酸アンモニウム溶液 1 ml を加えた後、希塩酸又はアンモニア水で最終溶液の pH が 3.0 ± 0.1 になるよう調節し、水で全容を 25 ml とする。キニーネ標準溶液を対照標準として蛍光強度を 450 nm (励起波長 395 nm) で測定し Ga 量を求める。

3.2 蛍光強度測定波長の選定

Ga 4.0 µg を採り、3.1 の操作に従い測定した Ga 錯体の励起、蛍光スペクトルでは、励起極大は 395 nm、蛍光極大は 450 nm に認められ、一方、試薬から試験液の蛍光強度は小さいことが分かった。従って、蛍光強度の測定波長を 450 nm (励起波長 395 nm) と定めた。

3.3 pH 及び酢酸アンモニウム濃度の影響

Ga 4.0 µg を採り、定量時の蛍光強度に及ぼす pH 及び酢酸アンモニウムの影響について調べたところ、pH 3.0 ± 0.1, 2 w/v% 酢酸アンモニウム溶液 1 ml の添加で最大蛍光強度が得られることが分かった。

3.4 2-HNS 濃度の影響

Ga 4.0 µg を採り、添加する 2-HNS 溶液濃度を 0.02~0.2% と変化させたところ {最終溶液中の DMF 濃度を一定 (8.0 v/v%) に保つため、添加量は 2 ml と

した}, その濃度が 0.05% の場合最大蛍光強度が得られた。これは Ga 4.0 μ g に対しモル比で 76 倍量に相当する。なお、錯体組成比を連続変化法及び傾斜比法で調べたところ, Ga : 2-HNS=1 : 1 と推定され, 既報¹⁾と同じ結果を得た。

3.5 錯体溶液及び 2-HNS 溶液の経時変化

Ga 錯体溶液の蛍光強度は pH 調節後, 直ちに最大値に達し, 1 時間まではほぼ一定値を示し, 24 時間後では約 4% の減少を示した。なお, 使用する 0.05% 2-HNS 溶液は調製後, 室温で暗所に 30 日間放置してもその吸収スペクトルに変化は認められず, 又, 30 日間放置後の 2-HNS 溶液を用いて 3.1 の操作を適用しても, Ga 錯体の蛍光強度に影響を与えないことが分かった。

3.6 検量線

3.1 の操作を適用し, 試薬から試験値を差し引き Ga

の定量範囲を異にする 3 種の検量線 I {Ga 0.3~5.0 μ g/25 ml (10 μ g/ml 硫酸キニーネ 溶液を 対照標準とし 60 目盛りセット, 5.0 μ g の蛍光強度 : 96.5)}, II {Ga 0.05~1.0 μ g/25 ml (2.0 μ g/ml 硫酸キニーネ 溶液を 対照標準とし 70 目盛りセット, 1.0 μ g の蛍光強度 : 93.1)} 及び III {Ga 0.02~0.2 μ g/25 ml, 0.5 μ g/ml 硫酸キニーネ 溶液を 対照標準とし 80 目盛りセット, 0.2 μ g の蛍光強度 : 75.0)} を作成した。各検量線とも良好な直線性を示し, Ga 4.0 μ g (検量線 I 適用), 0.8 μ g (II 適用), 0.16 μ g (III 適用) の定量における相対標準偏差 ($n=5$) はそれぞれ 0.49, 0.75 及び 0.83% であった。なお, 本法の感度を単純に検量線上での定量範囲から他のシッフ塩基のそれと比較すれば, およそ 1,5-ビス(サリチリデン)チオカルボヒドラゾン⁴⁾>2-ヒドロキシ-5-スルホアニリン-*N*-サリチリデン (HSS)⁵⁾>2-HNS (本法) $\approx$ 1-HNS¹⁾>2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド-チオセミカルバゾン⁶⁾ の順となる。又, 既存試薬⁷⁾ と比

Table 1 Effect of diverse ions on determination of gallium

Ion added/ μ g			Added as	Ga found/ μ g		
Tl ⁺	400		TlNO ₃		4.04	
Ca ²⁺	400		CaCl ₂ ·2H ₂ O		3.93	
Mg ²⁺	400		MgCl ₂ ·6H ₂ O		4.17	
Mn ²⁺	400		MnCl ₂ ·4H ₂ O		3.91	
Cd ²⁺	400		CdCl ₂ ·2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O		4.07	
Zn ²⁺	400		ZnSO ₄ ·7H ₂ O		3.99	
Ni ²⁺	400		Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		3.75	
Co ²⁺	120		CoCl ₂ ·6H ₂ O		3.76	
Pb ²⁺	400		Pb(NO ₃) ₂		4.04	
Cu ²⁺	2.0		CuSO ₄ ·5H ₂ O		3.92	
	4.0				3.72	
Sn ²⁺	2.0		SnCl ₂ ·2H ₂ O		3.74	
	4.0				3.57	
Be ²⁺	400		BeSO ₄ in HNO ₃ [†]		4.08	
B ³⁺	400		H ₃ BO ₃		3.98	
Sb ³⁺	400		SbCl ₃ in HCl [†]		3.80	
In ³⁺	400		In+HCl		3.80	
Fe ³⁺	4.0		FeCl ₃ in HCl [†]		3.79	
	12				3.41	
Bi ³⁺	20		Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O		4.03	
Cr ³⁺	200		K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄ ·12H ₂ O		3.78	
As ³⁺	400		As ₂ O ₃ +NaOH		3.88	
Al ³⁺	0.06		Al+HCl		4.21	
	2.0 ^{††}				4.07	
	4.0 ^{††}				4.33	
Sc ³⁺	0.4		Sc ₂ O ₃ +HCl		4.16	
	2.0				5.17	
	2.0 ^{††}				4.25	
Y ³⁺	400		Y ₂ O ₃ +HCl		3.93	
La ³⁺	400		La ₂ O ₃ +HCl		4.09	
Ce ³⁺	400		Ce(NO ₃) ₃ in HNO ₃ [†]		4.05	
Nd ³⁺	400		Nd(NO ₃) ₃ in HNO ₃ [†]		4.01	
Pr ³⁺	400		Pr ₆ O ₁₁ +HCl		3.82	
Sm ³⁺	400		Sm ₂ O ₃ +HCl		4.12	
Eu ³⁺	400		Eu ₂ O ₃ +HCl		3.97	
Gd ³⁺	400		Gd ₂ O ₃ +HCl		4.09	
Tb ³⁺	400		Tb(NO ₃) ₃ in HNO ₃ [†]		4.15	
Dy ³⁺	400		Dy ₂ O ₃ +HCl		3.98	
Ho ³⁺	400		HoCl ₃ in HCl [†]		3.80	
Er ³⁺	400		ErCl ₃ in HCl [†]		3.85	
Tm ³⁺	400		TmCl ₃ in HCl [†]		3.83	
Yb ³⁺	400		Yb ₂ O ₃ +HCl		3.88	
Lu ³⁺	400		LuCl ₃ in HCl [†]		3.95	
Se ⁴⁺	400		SeO ₂ in H ₂ O [†]		4.09	
Ge ⁴⁺	400		GeO ₂ in H ₂ O [†]		3.80	
Zr ⁴⁺	4.0		ZrOCl ₂ ·8H ₂ O		3.79	
	8.0				3.67	
Ti ⁴⁺	4.0		Ti(SO ₄) ₂ in H ₂ SO ₄ [†]		3.89	
	8.0				3.60	
V ⁵⁺	8.0		NH ₄ VO ₃		3.81	
	20				3.50	
As ⁵⁺	400		Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O		3.84	
Cr ⁶⁺	20		K ₂ Cr ₂ O ₇		3.79	
	40				3.35	
Mo ⁶⁺	40		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O		3.94	
	120				3.68	
W ⁶⁺	40		Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O		3.84	
F ⁻	8.0		NaF		3.76	
	20				3.44	
PO ₄ ³⁻	400		KH ₂ PO ₄		3.83	

Ga taken : 4.00 μ g; † Standard solution for atomic absorption analysis; †† 50 μ l of 0.1% sodium fluoride solution was added.

とても感度的にそんな色ないものと認められる。

3.7 共存イオンの影響とマスキング

Ga(III) 4.0 µg を採り、定量時の共存イオンの影響を調べた結果を Table 1 に示す。Al(III) 及び Sc(III) は大きな正誤差を与え、両者の許容量はそれぞれ 0.06 µg 及び 0.4 µg 程度であった。他種イオンについては Ga(III) の 1/2 倍量 {Sn(II)} ないし 100 倍量の共存が可能であった。次に Al(III) 及び Sc(III) のマスキングのため、0.1% フッ化ナトリウム溶液を 2-HNS 溶液の添加前に加え（添加量は検量線 I で 50 µl, II で 20 µl, III で 5 µl とした）、その効果を調べた。Ga(III) 4.0 µg（検量線 I 適用）、0.8 µg（II 適用）及び 0.16 µg（III 適用）の定量時、Al(III) は 2.0 µg, 1.0 µg, 0.4 µg

以下が、又、Sc(III) では 1.0 µg, 0.4 µg 及び 0.04 µg 以下がそれぞれ共存可能となることが分かった。しかし、F⁻ の添加により Ga 錯体の蛍光強度も減少するため、この際適用する検量線は、0.1% フッ化ナトリウム溶液の一定量を正確に添加して作成する必要がある。

3.8 Al 地金及び Al 合金への適用

実試料 0.1~0.2 g を採取し、塩酸 (2+1) に溶解後、Ga をクロロ錯体としてイソプロピルエーテルで抽出分離し、希塩酸溶液として回収する³⁾。この溶液から Ga 5.0 µg 以下を含むよう適量採取し、0.1% フッ化ナトリウム溶液を測定する Ga 量の範囲に応じて検量線と同じ一定量だけ正確に加えた後、3.1 の操作に従い Ga 量を求める。なお、検量線は実試料と同じ前段分離操作を経て得られた試薬から試験液に、既知量の Ga 及び上述のフッ化ナトリウム溶液を加えて作成する。実試料の分析例を Table 2 に示す。分析値は 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールを用いる吸光光度法 (LIS AO5-1 1969)³⁾ によるそれとほぼ一致する結果を示した。又、実試料での Ga の添加回収実験でも Ga の回収率は既報³⁾と同様 98~100% と定量的な結果を示した。以上のことから、2-HNS は実試料に対する Ga の高感度蛍光定量試薬（実試料での定量下限 0.1 µg/g）として適用できると考えられる。一方、2-HNS は実試料感度において HSS⁴⁾ に若干劣るものの、試薬溶液の安定性が優れていること、錯体生成時加熱を必要としないなどの利点が認められる。

文 献

- 1) 森重清利：近畿大学理工学部研究報告，**17**，405 (1982)。
- 2) 出口正一，重松寿夫，森重清利，山口研二，奥村逸男：分析化学，**35**，779 (1986)。
- 3) 軽金属協会分析委員会編：“アルミニウム中の微量成分の分析方法”，p. 116 (1978)，（軽金属協会）。
- 4) N. Scott, D. E. Carter, G. Fernando: *Anal. Chem.*, **59**, 888 (1987)。
- 5) 出口正一，和田和人，森重清利，奥村逸男，山口研二：分析化学，**33**，223 (1984)。
- 6) 加藤春美，坂 憲和，河合 聡，大野武男：分析化学，**20**，1315 (1971)。
- 7) 無機応用比色分析編集委員会編：“無機応用比色分析”，2 巻，p. 460 (1974)，（共立出版）。
- 8) 出口正一，和田和人，森重清利：分析化学，**32**，507 (1983)。

☆

Fluorometric determination of gallium with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-semicarbazone; Application to aluminium metal. Masakazu De-

Table 2 Analytical results of gallium in practical samples

Sample taken/ g	Aliquot (ml/ml)	Ga found/ μg	Ga content, μg/g	
			Present method	PAN method ^{a)}
Al metal (99.99%)				
0.1981	10/10	0.057	0.29	
0.2008	10/10	0.060	0.30	
0.2025	10/10	0.066	0.33	
0.1995	10/10	0.050	0.25	
0.1999	10/10	0.052	0.26	N.D. ^{b)}
Mean 0.29 (R.S.D. 11%) ^{c)}				
Al metal (LIS 4-A)				
0.1000	4.0/10	1.40	35	
0.1000	4.0/10	1.47	37	
0.1000	4.0/10	1.40	35	37
0.2000	0.5/10	0.36	36	
0.2000	0.5/10	0.37	37	
Mean 36 (R.S.D. 2.8%) ^{c)}				
Al alloy (LIS 1-A)				
0.0974	2.0/10	1.58	81	
0.1003	2.0/10	1.63	81	
0.0995	2.0/10	1.64	82	81
0.1000	0.5/10	0.41	82	
0.0987	0.5/10	0.39	79	
Mean 81 (R.S.D. 1.5%) ^{c)}				
Al metal				
0.1003	1.0/10	1.00	100	
0.0997	1.0/10	0.98	98	
0.1006	1.0/10	1.00	99	100
0.1003	0.5/10	0.50	100	
0.1001	0.5/10	0.51	102	
Mean 100 (R.S.D. 1.5%) ^{c)}				

a) spectrophotometry (LIS AO5-1 1969); b) not detected; c) relative standard deviation ($n=5$); Main components (%)—Al (LIS 4-A): Si 0.015, Fe 0.036, Cu 0.0054; Al alloy (LIS 1-A): Si 0.10, Fe 0.37, Cu 0.14, Mn 0.03, Mg 0.014, Cr 0.002, Zn 0.012, Ti 0.005

GUCHI, Yoshiki KURIOKA* and Kiyotoshi MORISHIGE**
 (*Faculty of Engineering, Hiroshima University, Shi-
 tami, Saijo-cho, Higashihiroshima-shi, Hiroshima, 724;
 **Faculty of Science and Technology, Kinki University,
 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka, 577)

A fluorometric method for the determination of trace amounts of Ga with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-semicarbazone (2-HNS) was applied to the analysis of aluminium metal and its alloy. To a sample solution containing less than 5.0 μg of gallium, were added 0.1% sodium fluoride solution (Ga 0~5.0 μg : 50 μl , Ga 0~1.0 μg : 20 μl , Ga 0~0.2 μg : 5 μg μl), 2 ml of 2-HNS solution in DMF (Ga 0~5.0 μg : 0.05%, Ga 0~1.0 μg : 0.025%, Ga 0~0.2 μg : 0.01%) and 1 ml of 2 w/v% ammonium acetate solution. The pH of the solution was adjusted to 3.0 $\pm$ 0.1 with hydrochloric acid or ammonia water, and the solution was diluted to 25 ml with water. The fluorescence intensity was measured at 450 nm (λ_{ex} : 395 nm) against the standard quinine sulfate solution (10, 2 or 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$). Gallium was separated from interfering elements by extracting with isopropylether, and the method was then found to be applicable to the determination of gallium above 0.1 ppm in practical samples.

(Received April 12, 1988)

Keyword phrases

fluorometry; 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-semicarbazone; determination of Ga in aluminum and aluminium alloy.

3-(2-ピリジル)-5, 6-ジフェニル-1, 2, 4- トリアジンとテトラブロモフェノール フタレインエチルエステルによる 歯科 合金中のパラジウム(II)の抽出吸光光 度定量

酒井 忠雄[®], 大野 典子*,
 毛利 寿明, 佐々木英人**

(1988 年 5 月 19 日受理)

1 緒 言

Pd に対する新しい発色試薬が多数開発されているが、

* 朝日大学教養部化学教室 : 501-02 岐阜県本巣郡穂積町穂積 1851

** 鳥取大学工学部工業化学科 : 680 鳥取県鳥取市湖山南 4-1-1

スルホクロロフェノール S を用いる水溶液系¹⁾, 2-チオバルビツール酸²⁾や 2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(ジエチルアミノ)フェノール³⁾を用いる極性溶媒系などを除くと溶媒抽出に基づく吸光光度定量の報告が多い^{4)~6)}。しかし、これらの方法は簡便で選択性に優れているが、モル吸光係数は (2~5) $\times 10^4$ 程度と小さい。Marczenko は (PdBr₃³⁻) とローダミン 6G (R6G⁺) のイオン会合体 (PdBr₃³⁻) (R6G⁺) を浮選分離した後、ジメチルホルムアミドに溶解し $3 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のモル吸光係数を得ているが⁷⁾、再現性の良い結果を得るには熟練を要する。著者らは既報⁸⁾で 3-(2-ピリジル)-5, 6-ジフェニル-1, 2, 4-トリアジン (以下 PDT と略記) を用いる Ru(II) の高感度定量について報告した。Pd(II) についても検討した結果、加温することなく PDT と安定なキレート陽イオンを形成することを見だし、陰イオン系会合試薬による抽出-吸光光度法の基礎的定量条件を検討した結果、 10^5 オーダーのモル吸光係数が得られ、比較的優れた選択性を有することが分かった。操作も簡便で、本法を歯科合金中の Pd(II) の定量に応用したところ、良好な結果が得られたので報告する。

Pd は白金族元素としては耐蝕性に劣るが、Pt より安価で軽く展延性に富んでおり、パラジウムろう、歯科用合金、パラジウム-アスベストや触媒などその用途は多岐にわたっている。

2 試薬及び装置

Pd(II) 標準溶液 : 塩化パラジウム 0.1666 g を 6 M 塩酸 17 ml に溶解し蒸留水で 100 ml に希釈し 1000 ppm 溶液を調製した。これをキレート滴定法で標定し原液とした。

PDT 溶液 : ドータイト PDT 0.155 g をエタノール 100 ml に溶かし、 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 溶液を調製した。

TBPE 溶液 : 東京化成工業製テトラブロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩 0.525 g をエタノール 250 ml に溶かし、 $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ 溶液を調製した。

緩衝溶液 (pH 5.5) : 0.1 M 酢酸と 0.1 M 酢酸ナトリウムを混合して調製した。

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

吸収スペクトル及び吸光度の測定には島津製作所製 UV-260 形自記分光光度計を使用し、セルは光路長 10 mm のパイレックスセルを用いた。

pH 測定には東亜電波工業製 HM-5B 型 pH メーター、振り混ぜ器は KM 式万能シェーカーを用い、有機相に混在している水滴を取り除くため、日立製 05P-21 遠心分離器を使用した。

3 定量操作

Pd(II) 10 μg 以下を含む試料溶液を 50 ml メスフラ