報 文

ヒドロキシナフトールブルーの退色速度に及ぼすタイロンの効果と接触作用を利用するコバルト(II)の定量

渡辺 邦洋^{®*}, 中基 文夫*, 崎山真奈美*, 山口 和映*, 板垣 昌幸*

Effect of tiron on the color-fading rate of Hydroxy Naphthol Blue and its application to the catalytic determination of cobalt(II)

Kunihiro WATANABE, Fumio NAKADAI, Manami SAKIYAMA, Kazue YAMAGUCHI and Masayuki ITAGAKI*

** Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 12 August 1998, Accepted 15 October 1998)

The effect of tiron as an activator on the color-fading of Hydroxy Naphthol Blue (HNB) has been investigated by spectrophotometry. HNB was decomposed by the hydroxy radical formed with hydrogen peroxide in the presence of Co(II). The formation of the hydroxy radical was enhanced remarkably by the addition of tiron in the presence of a trace amount of Co(II). The behavior of a HNB decomposition reaction was applied to the catalytic determination of Co(II). The interesting effect of tiron was examined on the radical reaction in the presence of Co(II). Tiron acts as an activator when in high concentrations on the hydroxy radical-forming reaction. On the other hand, a low concentration of tiron works as an inhibitor in that reaction. In this study, it has been established that tiron suppressed Co-HNB(1 : 2) complex formation, which was an inert complex on the radical formation. The active complex in hydroxy-radical formation was Co-HNB(1 : 1), containing tiron and hydrogen peroxide. The procedure of Co(II) determination was follows. A sample solution of 35 ml containing less than 2 µg of Co(II) had its pH adjusted to 12.8 with a NaOH solution; then, after 5 ml of 0.5 M CAPS as a buffer solution, 5 ml of 6.0×10^{-2} M tiron solution and 1 ml of a 1.2×10^{-3} M HNB solution were added the solution, was diluted with water to 49 ml. After standing for 5 min at 25°C, 1 ml of a 24% hydrogen peroxide solution was added. Then, the pH of sample solution was varried to 10.8 after the addition of hydrogen peroxide. The values (A_1 , A_5) of the absorbance were read at 650 nm after 1 min and 5 min. A calibration curve was obtained by the relationship between $\ln(A_1/A_5)$ and the concentration of Co(II). The detection limit of Co(II) was 0.03 ppb. Cobalt (II) was determined over 0.09 ~ 40 ppb by the present method. Furthermore, a stepwise determination method of Co(II) and Mn(II) with HNB was investigated. As a result, Co(II) in the range of 0.3 ~ 30 ppb was determined by the present method after the determination of Mn(II).

Keywords : Hydroxy Naphthol Blue; tiron; catalytic determination; cobalt(II); stepwise determination.

* 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

1 緒 言

指示反応試薬濃度の変化を測定し定量する接触分析では、指示反応試薬のモル吸光係数は検出限界を決定する大きな要因である。分析に利用される発色試薬のなかで大きなモル吸光係数を持つものにアゾナフタレン誘導体がある。その代表的アゾ化合物の一つが、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3,6-ナフタレンジスルホン酸（ヒドロキシナフトールブルー、HNB）である。このHNBは三座配位子（650 nm, pH 10 でモル吸光係数 $3.1 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ）であり、Mn(II) と錯体を形成し、ラジカル生成を利用する接触分析において、Mn(II) に対する特異的試薬である¹⁾。一方、Mn(II) 以外の金属イオンは Mn(II) のように過酸化水素の共存下でラジカル生成に関与しないが、多くの HNB 金属錯体を生成する。ラジカル生成に関与するか否かは配位子の種類や構造に依存することが多い。従って第三の配位子を添加するなど分析条件の選定しだいで、Mn(II) 同様高感度で接触分析が可能となる金属イオンの存在は期待できる。そこで接触分析可能な金属イオンの探索をした結果、アクチベーターとしてタイロンを使用するとき Co(II) が著しい接触作用を示すことを見いだした。このときアクチベーターとしてのタイロンは低濃度ではインヒビターとして作用し、高濃度でアクチベーターとして挙動する。これらの興味ある現象を明らかにすることは、三座配位子のアゾ化合物を利用する Co(II) の定量法はほとんど知られていないことから、エリオクロムブラック T (EBT) や *N,N'*-2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸²⁾ のようなアゾ化合物を利用する接触分析の開発に多くの知見を与えるものと期待される。そこでタイロンの効果について検討するとともに、HNB による Co(II) 分析法と更に Mn(II) と Co(II) の逐次定量法について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

HNB: 同仁化学製の HNB 三ナトリウム塩を再蒸留水で溶解したものを使用した。

緩衝液: 同仁化学製の *N*-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸 (CAPS) を再蒸留水で溶解し使用した。

タイロン: 同仁化学製の 1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-二スルホン酸二ナトリウム塩一水和物を使用した。

コバルト標準溶液: 和光純薬製の原子吸光用標準液 (1000 ppm) を再蒸留水で希釈して使用した。

その他の試薬は市販の特級試薬を使用した。

2.2 装 置

吸光度の測定には島津製作所製自記分光光度計 UV-2100S を、三次元スペクトル測定には島津ホトダイオードアレイ紫外可視検出器 SPD-M6A を使用した。pH メーターは東亜電波製 HM-20E 型を、恒温槽にはタイテックサーモミンダ Dx-100 (精度 $\pm 0.02 \sim 0.08^\circ\text{C}$) を使用した。又、紫外線照射には低圧紫外線発生装置 (UV-LT10, 10W, 石井商店製) の外側に長さ 10 cm, 内径 2 mm の石英ガラス管 10 本を巻き付け、温度コントロールが可能なようにして使用し、ペリスタポンプで循環させた。

2.3 基本操作

最適定量条件の選定には次のような操作で行った。

$1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ HNB 溶液 1 ml, $5.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ CAPS (緩衝剤) 5 ml, $6.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ タイロン 5 ml を含む溶液の pH を水酸化ナトリウム溶液で 12.8 に調整し (過酸化水素添加後最終 pH は 10.8), 再蒸留水で全量を 47 ml とする。これをマグネチックスターラーでかくはんしながら 25°C とした。その溶液に 25°C の Co(II) 溶液 2 ml と過酸化水素溶液 (24%) 1 ml を添加し、 25°C の恒温槽中で退色反応を開始させた。吸収極大波長 650 nm における 1 分 (過酸化水素添加後) と 5 分後の吸光度 A_1 , A_5 (パッチ法で 1 cm セルを使用) を測定した。なお、Fig. 1~10 の説明では試薬濃度は最終濃度で示した。又、Fig. 1 と 7 はフロー法により測定し、検量線作成法は 3.9 に示した。

2.4 分析原理

鉄などに代表される重金属イオンが過酸化水素の共存下でヒドロキシルラジカルを生成することは Fenton 反応として広く知られている²⁾。HNB と過酸化水素の反応では Co(II) が触媒となり、反応が進行するが HNB を分解するのはそのとき生成するヒドロキシルラジカルである³⁾。又、ヒドロキシルラジカルが生成するためには Co(II) は過酸化水素によって Co(III) に酸化される。これが解離した OOH^- によって還元され、Co(II) は再生される。これらの反応は次のように表される。

従って, ラジカルによって分解され退色する HNB の反応速度式は次のように表される,

$$-d[\text{HNB}]/dt = k[\text{HNB}]^n[\text{H}_2\text{O}_2]^m[\text{Co(II)}]^n \quad (3)$$

ここで H_2O_2 を大過剰とし, 触媒であり再生されるため Co(II) を一定としたとき, HNB のみの擬一次反応とすると, 式(3) は

$$-d[\text{HNB}]/dt = k'[\text{HNB}] \quad (4)$$

ここで $k' = k[\text{H}_2\text{O}_2]^m[\text{Co(II)}]^n$ (一定)

式(4) を積分すると

$$\ln[\text{HNB}]_0/[\text{HNB}]_t = k't \quad (5)$$

ここで $[\text{HNB}]_0$, $[\text{HNB}]_t$ はそれぞれ HNB の初期濃度と t 分後の濃度である。従って, これらの濃度を知ることにより, k' が求まり, これは Co(II) の濃度に比例する(後述する検量線より n は 1 である)。

又, 実際の溶液中では HNB は Co(II) と反応し錯体を生成している。従って式(1), (2) のラジカル生成反応は単純な Co(II) のアコイオンや $\text{Co(II)}-(\text{H}_2\text{O}_2)_n$ ではなく HNB の配位した錯体である。

3 結果及び考察

3.1 吸収スペクトル

HNB の構造式は次のようであり

酸解離定数は K_{a1} , K_{a5} がそれぞれ対数値で 6.44, 12.91 であることから⁴⁾, pH 6 以下で赤紫色, pH 7 から 12 で青色, 12 以上で赤色のように変化する。この分解反応をフロー法で測定した結果を図に示す。Fig. 1 は初め蒸留水を測定し, その後 CAPS を含む pH 12.4 の HNB 溶液に変え, 更に試薬を添加したときのダイオードアレイで測定したスペクトルである。HNB のスペクトルは, 650 nm にピークが見られ, 上述したように青

Fig. 1 Effect of addition of reagents on the spectra of HNB

HNB: 5×10^{-5} M; Tiron: 6.0×10^{-3} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; pH: 10.8; Co(II): 38 ppb; H_2O_2 : 0.48%; Temp.: 25°C; Flow rate: 2.3 ml/min (i.d. 1.0 mm)

色である。これにタイロンを添加すると 450 nm 付近にピークが現れ, 急激に増大する。これは Otto らによると不純物としての Co(II) などに触媒されてタイロンから生成したセミキノンラジカルによるものである⁵⁾。その生成速度は図に示すように Co(II) の添加により加速される。この反応は溶存酸素によるタイロンの酸化反応であるが, 過酸化水素の添加で更に促進される。図において, 過酸化水素の添加によりセミキノンラジカルのピークが減少しているが, これは弱酸である過酸化水素の添加で pH が変化し, 吸収極大波長が短波長にシフトしたためであり, セミキノンラジカルそのものが減少したわけではない。言うまでもなく HNB 以外は 400 nm 以上の可視領域では吸収を示さない。又, 過酸化水素添加後, HNB は時間とともに分解され, 減少していく。この結果から過酸化水素の添加によるラジカルの生成が予想される。Fig. 2 に過酸化水素共存下で紫外線照射し, ラジカル分解した HNB のスペクトルを示す。340 nm 以上で分解物の吸収がないことが分かる。次に述べるように最適 pH は 10.8 であり, このときの HNB の吸収極大波長は 650 nm であることから, 以後の実験ではこの波長を測定波長とした。

3.2 pH の影響

HNB の退色速度に及ぼす pH の影響について調べた (Fig. 3)。分析原理で述べたように Co(III) は OOH^- により Co(II) に還元される必要がある, そのためには CoOOH^{2+} 又はこれに類似した中間体の生成が必要となる。それゆえ, 過酸化水素 ($\text{p}K_a$ 11.8) が解離するため

Fig. 2 Change in HNB spectra by UV irradiation
HNB: 2.5×10^{-5} M; pH: 10.8; H_2O_2 : 0.6%;
Temp.: 25°C; Ref.: H_2O ; UV (10 W Hg lamp) irradiation: ① 0, ② 2, ③ 3, ④ 25 min

Fig. 3 Effect of pH on $\ln(A_1/A_5)$
HNB: 2.4×10^{-5} M; Tiron: 3.0×10^{-3} M; CAPS:
 5.0×10^{-2} M; H_2O_2 : 0.48%; Temp.: 25°C;
Wavelength: 650 nm; ○: blank; ●: Co(II), 12
ppb

に高い pH が必要であり、又更に高い pH ではラジカル生成の活性な錯体が減少する。その結果として pH 10.8 が最適であった。

Fig. 3 に示すように高い pH 領域では空試験値が増大した。マスキング剤として EDTA を添加すると空試験値を低く抑えることができるので、不純物としての金属イオンの存在が予想される。

Fig. 4 Effect of HNB concentration on $\ln(A_1/A_5)$
Tiron: 3.0×10^{-3} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; H_2O_2 :
0.48%; pH: 10.8; Temp.: 25°C; Wavelength: 650
nm; ○: blank; ●: Co(II), 12 ppb

3.3 HNB 濃度の影響

褪色速度は HNB の分解速度と考えられるから、単位時間当たりの分解量は HNB の濃度に比例する。従って測定上濃度変化の大きい高濃度で測定するのが有利である。又、分解速度が擬一次反応と見なすことができれば式(5)が成立し、分析感度に相当する見掛けの速度定数(k)は HNB 濃度に関係になる。しかし、Fig. 4 に示すように kt (t :一定)に相当する値は低濃度の HNB で大きく、濃度が増大すると減少している。これは本反応系が式(5)に従わず、HNB の増大とともに反応を阻害する化学種が生成することを示している。このことは検量線の直線性に関連することであり続報で詳細に述べる⁹⁾。高感度分析には低濃度の HNB を使用する必要があるが、極度の低濃度では吸光度変化が少なく、精度の良い測定が困難になる。本実験では 2.4×10^{-5} M を最適条件とした。

3.4 タイロンの効果

過酸化水素の共存下で Mn-HNB 錯体により生成するラジカルで HNB は分解されるため、これを利用する特異的 Mn(II) の接触分析試薬として HNB は知られている。このラジカル生成に関する特異性は HNB が Mn(II) 以外と反応しないことではなく、むしろ三座配位子として多くの安定な金属キレートを生成する⁶⁾。種々の反応に対する金属イオンの接触能は配位子との安定性つまり生成定数と関係すると考えられる⁷⁾。従って、生成

Fig. 5 Effect of tiron concentration on $\ln(A_1/A_5)$
HNB: 2.4×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; H_2O_2 : 0.48%; pH: 10.8; Temp.: 25°C; Wavelength: 650 nm; ○: blank; ●: Co(II), 12 ppb

Fig. 6 Effect of 1, 10-phen concentration on $\ln(A_1/A_5)$
HNB: 2.4×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; H_2O_2 : 0.48%; pH: 10.8; Temp.: 25°C; Wavelength: 650 nm; ○: blank; ●: Co(II), 12ppb

定数を変化させる混合配位子錯体による接触能発現も期待できる。そこで、接触能発現のためのアクチベーターの探索を行った。その結果、多くのアクチベーターの存在が明らかになったが、特にタイロンと 1,10-フェナントロリン (phen) の効果が著しかった。特にタイロンは通常のアクチベーターに見られる挙動とは異なり、Fig. 5 に示すように低濃度ではマスキング剤つまりインヒビターとして作用し、 1.0×10^{-3} M 以上でアクチベーターの効果を現す。その効果は $(4 \sim 7) \times 10^{-3}$ M の範囲で最大となり、それ以上では減少する。一方、phen は低濃度でもアクチベーターとして作用し (Fig. 6)、高濃度で分解速度が減少するのはタイロンと同じであった。又、アクチベーターとしてタイロンと phen を併用して効果が見られる場合もある⁸⁾。そこでこれらの混合物をアクチベーターとして検討したが、この場合は逆効果であった。低濃度のタイロンがマスキング剤として働き実際空試験値を減少させていることから、試薬中の不純物として微量の Mn(II) 又は Co(II) の存在が推定される。又、Co(II) を HNB 溶液に 1.5 ppm になるように添加し、タイロンが存在する場合とそうでない場合の 650 nm の吸光度変化をフロー法で測定した (Fig. 7)。この吸光度の減少は Co-HNB (1:2) 錯体の生成を示している⁹⁾。タイロンがない場合には急激に HNB 濃度は減少するが、タイロンの共存下ではその変化は緩やかである。この結果はタイロンが最終的に得られる Co-HNB

Fig. 7 Effect of tiron on the forming reaction of Co(II)-HNB complex
HNB: 5.0×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; Co(II): 1.5 ppm; pH: 10.8; Temp.: 25°C; Wavelength: 650 nm; Tiron: ① 6.0×10^{-3} M, ② none

(1:2) 錯体の生成を抑制していることであり、中間体としての Co-HNB (1:1) 錯体の重要性を示唆している。

このような活性化剤の作用機構について Bontchev は 3 種類に分類し、多くの例を挙げて紹介している¹⁰⁾。それらは (a) 触媒と基質との相互作用に効果を表すもの、(b) 触媒の再生に寄与するもの、(c) 触媒作用に間接

Fig. 8 Decomposition of HNB

HNB: 1.25×10^{-3} M; Temp.: room temp.; pH: 10.8; Wavelength: 650nm; ●: Tiron 1.0×10^{-3} M; ○: EDTA 1.0×10^{-3} M; ■: none. Sample solutions were measured after diluting to 1/25 concentration with distilled water.

的に寄与するもの、の3種である。これらの分類によると本法でのタイロンの効果は不活性錯体 Co-HNB (1:2) の生成を抑制した結果として、反応速度の改善が見られたと考えられるから (c) の効果に分類される。

3.5 安定剤としてのタイロンの効果

本反応系でタイロンをマスキング剤とする例として、次のようなものがある。HNB はフローインジェクション分析 (FIA) の検出試薬としても使用可能であり、溶液としても保存することもある。そのとき Mn 等の不純物が含まれると安定性に問題が生じる。そこであらかじめタイロンを添加しておくことにより、HNB 溶液は安定化する。HNB 溶液の不安定性の原因は不純物としての金属イオンの存在であるが、タイロンの効果はこれらの金属と錯形成し、接触作用を抑制する EDTA と同じ効果が得られた。タイロンは EDTA のようにその後の分析に支障をきたすことはなく、十分に安定化剤として機能する。Fig. 8 に長時間保存した場合の安定性に対する効果の様子を示す。測定は保存後 25 倍に希釈して行われた。なお本法で使用される HNB 溶液は水に溶解したものであり、高い pH 溶液でなければ安定である。

3.6 過酸化水素濃度の影響

本反応系で、過酸化水素は不可欠でありヒドロキシル

Fig. 9 Effect of H_2O_2 on $\ln(A_1/A_5)$

HNB: 2.4×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; Tiron: 6.0×10^{-3} M; pH: 10.8; Temp.: 25°C; Wavelength: 650 nm; ○: blank; ●: Co(II), 12 ppb

ラジカルの供給源である。多くの金属と異なり、Co(II) のいかなるエネルギー状態がラジカル生成に適しているかは不明である。しかし、過酸化水素は Co(II) に配位し、その後ラジカルに分解することは容易に予想できる。そのラジカル生成をタイロンが促進し、更に HNB もそれに寄与しているものと考えられる。そのような高次の錯体の生成が容易になる過酸化水素濃度が必要である。

Fig. 9 に濃度を変化させた場合の結果を示す。濃度の増大とともに分解速度は増大するが、 2.0×10^{-1} M 以上では減少する。これは高濃度で望ましい高次錯体の生成が困難になるためと考えられる。

3.7 反応時間の影響

擬一次反応に厳密に従い、空試験値も十分に低い場合はその感度は反応時間とともに直線的に増大し、接触分析の高感度の特長を発揮できる。本反応系で反応時間を増加させた場合、Fig. 10 に示したように k_t の値は直線的には増大せず、上に凸の状態になった。これは HNB 濃度のところでも述べたように式 (4) に従っていない結果である。実験では時間の増大は感度の増大をもたらすが、同時に空試験値も増大し、必ずしも検出限界の改善にはつながらなかった。

Fig. 10 Effect of reaction time on $\ln(A_t/A_x)$
HNB: 2.4×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; Tiron: 3.0×10^{-3} M; H_2O_2 : 0.48%; pH: 10.8; Temp.: 25°C; Wavelength: 650 nm; ▲: blank; ■: Co(II), 7.7 ppb; ●: Co(II), 12 ppb. A_x : absorbance (reaction time: X min)

3・8 温度の影響

反応速度を利用する接触分析法では温度のコントロールは重要である。本法では 25°C として行われたが、更に高温にすると予想に反し、反応速度は減少する。これは高温では接触反応に不活性な 1:2 [Co(III): HNB] 錯体の生成が促進されるためであり、極めてまれな例である。この詳細については続報で述べる予定である⁹⁾。

3・9 検量線

以上の検討結果を基に検量線を作成した。

基本操作では Co(II) 溶液を後のほうで加えたが検量線作成では次のように行った。

Co(II) を含む溶液 35 ml の pH を 12.8 に水酸化ナトリウム溶液で調整し、温度を 25°C にする。これにあらかじめ調製しておいた CAPS 5 ml, タイロン 5 ml,

HNB 1 ml を含む溶液を加え、水で全量を 49 ml とする。25°C で 5 分間放置し、 H_2O_2 を 1 ml 加え、マグネチックスターラーでかくはんしながら反応させる。1 分と 5 分後の吸光度を測定する。試薬濃度は基本操作と同じものを使用した。

又、反応時間を 10 分間としたとき、0 から 40 ppb の範囲で直線となり、検出限界は 30 ppt であった。12 ppb での相対標準偏差は 3.0% であり、これらの結果は FIA や化学発光分析を除き、パッチ法によるものとしては最も高感度なコバルト接触分析法の部類に入る¹¹⁾¹²⁾。検討された 20 種のアゾ化合物分解反応を利用する方法¹³⁾¹⁴⁾と比較すると感度、精度の点で最も優れている。

3・10 共存元素の影響

コバルト 12 ppb に対し、各金属イオンを共存させその影響を調べた。許容範囲を相対誤差 $\pm 10\%$ とするとき、Ti(IV) は 600 倍、Cu(II) は 100 倍、Zn(II) は 80 倍、Ni(II) は 20 倍で正の妨害を示した。Mn(II) は 5 倍まで許容できた。これはタイロンがマスキング剤として作用したためである。一方、Mg(II) は 1000 倍、Cr(III) は 500 倍、Al(III)、V(V)、Cd(II) はそれぞれ 300 倍、Pb(II) は 100 倍、Fe(III) は 20 倍で負の妨害を示した。

3・11 Mn(II), Co(II) の逐次定量法

本法の特長は HNB を用いて、Mn のみでなく Co も定量できる点である。そこで逐次定量のための条件を検討した。Co(II) 定量にはタイロンを使用するため、Co(II) 定量後に Mn を定量する方法ではタイロンの妨害を除去できなかった。Mn の定量後に Co(II) を定量する方法では、置換不活性な Co(III)-(HNB)₂ 錯体の分解が問題であったが、アスコルビン酸の共存下で UV 照射することにより、解決することができた。つまり Mn(II) 定量時に加えた過酸化水素により、UV 照射で生成するヒドロキシルラジカルで過剰の HNB は分解され、アスコルビン酸により Co(III) は還元され、錯体の分解も促進されたものと推定される。又、過酸化水素と

Table 1 Stepwise determination of Co(II) and Mn(II)

Sample No.	I		II		III		IV	
	Co(II)	Mn(II)	Co(II)	Mn(II)	Co(II)	Mn(II)	Co(II)	Mn(II)
ppb	8	8	8	16	20	16	20	20
Recovery, % [†]	106	99	96	103	110	95	130	104

[†] Average of two measurements.

アスコルビン酸の直接の反応は著しいものではなかった。定量操作は次のようである。

Mn(II) の定量法は山根らの方法¹⁾に従うか、Co(II) 定量とはほぼ同様にして (HNB 2.4×10^{-5} M, pH 10.4, 緩衝剤 CAPS 5.0×10^{-2} M, 測定波長 650 nm, 1 分後と 5 分後の吸光度測定, 定量範囲 0.03 ~ 4 ppb, 25°C, 全量 50 ml, それぞれ最終溶液の条件) 測定した。

次に Co(II) 定量のために、Mn(II) 定量後の溶液 35 ml を使用し、UV 照射により HNB の発色を消す (650 nm での吸光度約 0.01)。アスコルビン酸 0.3 g を添加し、更に UV を照射する (吸光度 0.009 以下)。この溶液の pH をあらかじめ 12.8 に調整する。以下の操作は 3・9 の検量線作成に示した方法に従う。定量範囲は 0.3 ~ 30 ppb であり、感度 (検量線の傾き) は 0.6 倍に減少した。この減少は錯体分解の不完全さが原因と思われる。Mn と Co を含む溶液 (8 ~ 20 ppb) を調製し、上述の方法で逐次定量した結果を Table 1 に示した。2 回の測定値の平均をとることにより、ほぼ良好な結果が得られた。

本研究を遂行するに当たり、原田佳代子氏のご協力を得た。記して謝意を表する。

(1997 年 3 月, 日本化学会)
第 72 春季年会で一部発表)

文 献

- 1) 山根 兵, 深沢 力: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **26**, 300 (1977).
- 2) 松浦輝男: “酸素酸化反応”, 合成化学シリーズ, p. 118 (1977), (丸善).
- 3) 鈴木昭彦, 中基文夫, 板垣昌幸, 渡辺邦洋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 891 (1997).
- 4) 丸山和博, 大槻哲夫: “有機ラジカル及び光反応”, p. 60 (1983), (丸善).
- 5) M. Otto, G. Werner: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 225 (1983).
- 6) 今村寿明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **21**, 556 (1972).
- 7) S. Ito, N. Miura: *Chem. Lett.*, **1974**, 217.
- 8) 渡辺邦洋, 背戸文子, 堤 あかね: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 37 (1992).
- 9) 渡辺邦洋, 崎山真奈美, 中基文夫, 板垣昌幸: 分析化学, 印刷中.
- 10) P. R. Bontchev: *Talanta*, **19**, 675 (1972).
- 11) K. Isshiki: *Talanta*, **34**, 277 (1987).
- 12) M. Otto, J. Rentsch, G. Werner: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 267 (1983).
- 13) 渡辺邦洋: 色材, **70**, 724 (1997).
- 14) 渡辺邦洋, 堤 あかね, 小浦延幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 375 (1990).

要 旨

過酸化水素共存下で微量コバルトが存在するとヒドロキシルラジカルが生成し、二座配位子のみでなく三座配位子のアゾ化合物でも分解退色することを見いだした。代表的三座配位子であるヒドロキシナフトールブルー (HNB) の退色反応はタイロンの添加で加速され、コバルトの高感度分析に利用可能であることを明らかにした。特にタイロンの活性化剤としての効果について検討し、タイロンが共存しない場合は Co-HNB 錯体において、1 : 2 錯体の生成が速やかに起こり、この錯体はラジカル生成反応において不活性であるため、HNB の分解反応は見られないと推定された。一方、タイロンが添加されると 1 : 2 錯体の生成は抑制され、タイロンが間接的に触媒作用に関与することが明らかにされた。又、タイロンは低濃度でコバルト、マンガンのマスキング剤としても作用する興味ある結果も見いだされた。分析法はコバルトを含む試料溶液をあらかじめ pH 12.8 に調整し、これに緩衝溶液として CAPS, HNB, タイロンの各溶液を添加する。更に過酸化水素溶液を添加し、反応を開始する。このとき pH は過酸化水素により 10.8 に変化する。反応開始 1 分後と 5 分後の吸光度 (A_1, A_5) を 650 nm で測定し、その比の対数値 $\{\ln(A_1/A_5)\}$ とコバルト濃度の関係から検量線を作成した。更にマンガン定量後にコバルトを定量する逐次定量法も検討された。本法による検量線は 0 ~ 40 ppb の範囲で直線となり、検出限界は 0.03 ppb であった。