(日本化学会誌, 1976, (1), p. 99~103)

o-アミノフェノール酸化生成物のテンサメトリー波 を用いる銅の接触分析

(1975 年 7 月 17 日 受理)

野 村 毅*

o-アミノフェノールは溶存酸素による酸化反応が非常に遅いが弱アルカリ性で微量の銅(II)イオンが共存すると酸化反応が接触的に促進されてキノンを生じ、さらに重合して二量体(3-アミノフェノキサジン-2-オン)を生成する。

一方、*o*-アミノフェノールはそれ自体直流および交流ポーラログラフ波を示さないが、生成した二量体は非常に感度の高い交流波が得られる。この交流波は pH 6~8 で一定波高を示し、二量体濃度との関係は Langmuir の吸着等温線型を示す。また温度依存性、電気毛管曲線の測定結果から、この交流波は二量体の電極表面への吸着に基づくテンサメトリー波であることがわかった。

この接触酸化反応を応用して微量の銅(II)イオンを定量する方法を検討したところ 2×10^{-5} mol/l *o*-アミノフェノールを含むホウ砂-酢酸緩衝溶液中 (pH 8.0) で 30°C, 2 時間放置後に示す波高から 0.15 ~ 3.2 μ g の銅(II)を精度よく定量することができた。水銀(II), マンガン(VII), シアン化物イオンおよび 10 倍量以上の銀(I), セリウム(IV)などの共存が本法の妨害となる。

1 緒 言

本来はおそい化学反応が微量の触媒によっていちじるしく速くなることを応用した接触分析法は近年多くの報告がみられ、無機分析の分野でもかなりの金属イオンがその対象となった¹⁾。

ポーラログラフ分析法においても過酸化水素などの酸化剤の共存によって現われる鉄、チタン、モリブデン、タングステンなどの接触波が知られている²⁾。一方、テンサメトリー波³⁾は電極表面で酸化還元反応をともしない波であり、一般に非常に波高の測定感度が高い。

o-アミノフェノール (以下 *o*-Ap と略記する) は溶存酸素による酸化反応が非常に遅い⁴⁾が弱アルカリ性で微量の銅(II), 銀(I), マンガン(VII)などが共存すると水酸基は急速に酸化されてキノンを生じ、さらに重合して二量体(3-アミノフェノキサジン-2-オン)を生成する。また *o*-Ap はそれ自体ポーラログラフ波を示さないが、生成した二量体は非常に感度の高いテンサメトリー波を生ずる。これらの金属イオンのうち銅(II)イオンは微量に共存しても *o*-Ap の酸化反応が接触的に促進される⁵⁾。そこで本報では *o*-Ap の酸化反応生成物のポーラログラフ的性質を考察し、

この反応を用いる微量の銅(II)イオンの接触分析法について検討した。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

o-Ap: *o*-Ap は東京化成製試薬一級品を 110°C の油浴上で真空昇華させて精製した⁶⁾。*o*-Ap は空気中で徐々に酸化されるので窒素ガスで置換したデシケーター中に保存した。原液は使用のつど精秤し、沸騰した再蒸留水に溶解させて 10^{-3} mol/l 溶液を調製した。

銅(II)標準溶液: 試薬特級硫酸銅を再蒸留水に溶解して 10^{-3} mol/l 溶液を調製した。標定は指示薬として TAN を用い 10^{-3} mol/l EDTA で光度滴定により行なった。

緩衝溶液: 主として 0.2 mol/l ホウ酸, 0.2 mol/l 酢酸溶液に水酸化ナトリウムを加えて所定の pH 緩衝溶液を調製した。

2.2 装 置

ポーラログラフ: 柳本交直ポーラログラフ PA-101 型を使用した。接触反応速度は温度に強く影響されるので波高の測定はすべて $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行なった。滴下水銀電極の特性は 30°C の純水中、開回路において $h=68$ cm, $m=1.46$ mg/sec, $t=4.25$ sec であった。また電気毛管曲線は設定電位における水銀の滴下時間より界面張力を算出した⁷⁾。

赤外吸収スペクトル: 日本分光製赤外分光光度計を用い、すべて臭化カリウム錠剤法を用いて測定した。

* 名古屋工業大学材料開発研究施設, 466 名古屋市昭和区御器所町

1) 河嶋祐治, 米原範伸, 分析化学, 21, 825(1972).

2) A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 5, Marcel Dekker (1971) p. 270.

3) B. Breyer, S. Hacobian, Aust. J. Sci. Res., A5, 500 (1952).

4) 金子正夫, 崔 奎碩, 土田英俊, 篠原 功, 工化, 72, 2634(1969).

5) T. Nomura, G. Nakagawa, Anal. Lett., 8, 161(1975).

6) P. Sims, J. Chem. Soc., 1959, 3648.

7) H. Sawamoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 2096(1970).

Fig. 1 A.C. and D.C. polarograms

- 1: A.C. polarogram of 2×10^{-5} mol/l *o*-aminophenol in 0.04 mol/l sodium borate-acetic acid buffer (immediately after preparation)
- 2: After 6 days at pH 7.0
- 3: After 6 days at pH 9.0
- 4: D.C. polarogram of 5×10^{-3} mol/l *o*-aminophenol in 0.04 mol/l sodium borate acetic acid buffer, pH 7.0 (immediately after preparation)
- 5: After 6 days at pH 7.0
- 6: After 6 days at pH 9.0

3 実験結果および考察

3.1 *o*-Ap およびその酸化生成物のポーラログラムの挙動

o-Ap を含むホウ砂-酢酸緩衝溶液 (pH 7.0 および 9.0) を調製直後から6日後にかけて交流および直流ポーラログラムを測定したところ (図1), *o*-Ap それ自体は交流および直流波ともに示さないが, この溶液を数日間放置すると溶存酸素により酸化されて pH 7.0 では -0.33 V vs. SCE に非常に感度の高い交流第1波および -1.0 V に非可逆で小さな第2波が得られる。しかし交流第1波に対応して得られる直流波は波高感度が非常に小さい。*o*-Ap の酸化重合速度は *p*-アミノフェノールに比較して非常に小さいが, 式(1)の反応にしたがって二量体を生成することが知られており⁴⁾, pH 7.0 における交流第1波はこの酸化二量体 [1] の水銀面への吸着に起因するテンサメトリー波であることが予想される。

一方, pH 9.0 で放置した場合には直流波は pH 7.0 で得られる波とはほとんど差異がないが, 交流波は -0.37 V で得られる第1波が非常に小さくなり, つづいて -0.48 V にも吸着に起因するものと思われる第2波が現れた。

3.1.1 交流波高の pH 依存性: 2×10^{-5} mol/l *o*-Ap 溶液の pH を3から12まで変化させたときの溶液調製後, 1日後, 6日後における交流第1波 ($E_p = -0.3$ V 付近) および pH > 8 で得られる交流第2波 ($E_p = -0.5$ V 付近) の波高と pH の関係を図2に示す。

6日後で交流第1波がほぼ一定波高を示す pH 範囲はほぼ 6~

Fig. 2 Effect of pH on the A.C. wave height of the oxidation product of *o*-aminophenol

2×10^{-5} mol/l *o*-Aminophenol, 0.04 mol/l sodium borate acetic acid buffer.

Standing time ;

- 1: 0 (first wave), 2: 1 day (first wave), 3: 6 days (first wave), 4: 1 day (second wave), 5: 6 days (second wave)

Fig. 3 Effect of standing time on the first A.C. wave height

2×10^{-5} mol/l *o*-Aminophenol, 0.04 mol/l sodium borate-acetic acid buffer.

pH value ;

- 1: < 8.25, 2: 8.39, 3: 8.85, 4: 9.18, 5: 9.66, 6: 10.17

8 にあり, *o*-Ap の酸解離定数値 ($pK_1: 4.86 \pm 0.04$, $pK_2: 9.99 \pm 0.02$)⁸⁾ から主として中性分子が溶存する pH 領域で式(1)の酸化反応が進行することが予想できる。また pH < 4 では溶存酸素によってほとんど酸化されない。pH > 7 で交流第1波と放置時間との関係をプロットしたところ (図3), pH < 8.3 ではほぼ4日後に一定波高に達し, その後はほとんど変化しないが, pH > 8.5 ではピークをもった波高変化を示し, pH が大きくなるにしたがって波高の減少がはなはだしい。このことは式(1)で生成した二量体がさらに酸化されてベンゾキノ誘導体を生成するため, 第1波に近接して交流波がもう1個生じたものと思われる。

8) D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2244.

Fig. 4 Dependence of the A.C. and D.C. wave height on the concentration of the oxidation product of *o*-Aminophenol

0.04 mol/l Sodium borate-acetic acid buffer, pH 7.0.
1: First A.C. wave height, 2: Second D.C. wave height, 3: First D.C. wave height.

3.1.2 交流および直流波高と濃度の関係: *o*-Ap 酸化生成物の交流第1波に対応する直流波は拡散律速の還元波とは異なった挙動を示す。そこで *o*-Ap を6日間放置したときの交流および直流波高の濃度依存性を求めた (図4)。

直流第1波は濃度によって波高がほとんど変化せず、水銀溶液界面での二重層容量の変化にともなって生ずる直流波⁹⁾であろう。また直流第2波は非可逆な形は示すが濃度の増加にしたがってほぼ直線的に増加する。交流第1波高と濃度の関係は Langmuir の吸着等温線型が得られ、 10^{-4} mol/l では吸着が飽和に達する。

3.1.3 交流第1波高の温度依存性: pH 7.0 または 9.0 の緩衝溶液中で *o*-Ap 酸化生成物の濃度をかえて 5~50°C の間で交流波高の温度依存性を求めたところ、波高は温度によってほとんど変化しないかまたは負の温度依存性を示した。これはテンサメトリー波が示す温度依存性である⁹⁾。

3.1.4 電気毛管曲線: pH 7.0 緩衝溶液中で *o*-Ap 酸化生成物濃度を変えて電気毛管曲線を測定した結果、主として毛管零電位の正側で吸着に起因する容量のいちじるしい低下がみられ、およそ 10^{-4} mol/l 以上の濃度では電気毛管曲線がほぼ一定となった。そこで *o*-Ap 酸化生成物が水銀表面で安定な単分子層吸着を形成すると仮定して Gibb's の吸着式にしたがって電極表面で吸着物質1分子がしめる面積を算出したところ $79.3 \text{ \AA}^2$ であった。この値はキノリンが水銀面と平行な分子配列で吸着した場合 $60 \text{ \AA}^2$ であること¹⁰⁾から妥当な値と考えられる。以上の検討から pH 7.0 において示す交流第1波は *o*-Ap 酸化生成物の吸着に起因するテンサメトリー波である。

3.2 赤外吸収スペクトル

pH 7.0 および 9.0 で生成する酸化物および精製 *o*-Ap の赤外

Fig. 5 IR spectra

1: Sublimated *o*-aminophenol
2: Oxidation product of *o*-aminophenol at pH 7.0 and pH 9.0

吸収スペクトルを臭化カリウム錠剤法で測定した (図5)。pH 7.0 および 9.0 で生成する酸化物のスペクトルにはとくに差異がみられず、1,2,4,5-置換芳香核の δ_{CH} 850 cm^{-1} 、キノンの $\nu_{\text{C=O}}$ 1660 cm^{-1} などの吸収が得られ、3-アミノフェノキサジン-2オン[1]の赤外吸収スペクトルとよく一致した¹¹⁾。一方、精製 *o*-Ap のスペクトルからはキノンの $\nu_{\text{C=O}}$ は認められず、別にフェノール性水酸基の ν_{OH} 3430 cm^{-1} が現われた¹²⁾。しかし精製 *o*-Ap および pH 7.0, 9.0 における生成物のスペクトルに $\nu_{\text{O-O-C}}$ 1205 cm^{-1} と接近して多くの吸収が現われたため pH 9.0 で得られる交流第2波は[1]がさらに酸化された結果生ずるキノンを含む単体の吸着に起因する波であろうという予想は赤外吸収スペクトルからは

Fig. 6 Effect of diverse cations on the oxidation reaction of *o*-aminophenol

10^{-5} mol/l Metal ion in 2×10^{-5} mol/l *o*-aminophenol of 0.04 mol/l sodium borate-acetic acid buffer at pH 8.0 and 30°C.

1: Cu(II), 2: Ag(I), 3: Mn(VI), 4: Ce(IV), 5: V(V), 6: V(IV), 7: Blank, Cr(VI), Mn(II), Fe(III) Mo(VI) and As(V), 8: Hg(II).

9) B. Breyer, H. H. Bauer, "Alternating Current Polarography and Tensammetry", Interscience(1963)p. 273.
10) E. Blomgren, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, 63, 1475 (1959).

11) H. G. Matthies, *Chem. Ber.*, 90, 1814(1959).
12) H. Musse, K. H. Bantel, *ibid.*, 102, 686(1969).

明確にできなかった。

3.3 *o*-Ap の酸化におよぼす各種金属イオンの影響

o-Ap は pH 6~8 では式(1)にしたがって溶存酸素により徐々に酸化されるが、溶液中にある種の遷移金属、酸化剤などが共存すると急激に酸化反応が進行する。

2×10^{-5} mol/l *o*-Ap を含むホウ砂-酢酸緩衝溶液 (pH 8.0) 中に 10^{-5} mol/l 金属イオンを加えたときに得られるテンサメトリー波高を 30°C で 24 時間にわたって測定した結果を図 6 に示す。

銅(II)、銀(I)、マンガン(VII)が共存すると *o*-Ap は急速に酸化され、セリウム(IV)もかなり影響したが、クロム(VI)、マンガン(II)、鉄(III)、モリブデン(VI)、ヒ素(V)、バナジウム(V)、(IV)などは 6 時間経過後の波高には影響がなかった。

3.3.1 銅(II)イオンによる接触酸化反応機構：*o*-Ap 溶液中に銅(II)が微量に共存すると酸化反応は急速に進行し非常に大きなテンサメトリー波が得られる。銅(II)は *o*-Ap とかなり強い錯体を生成するが¹³⁾、*o*-Ap の酸化反応に銅(II)が接触的に働いていることが明らかになったので、銅(II)による接触酸化反応機構として式(2)~(4)を想定した。

式(2)~(4)の反応は銅(II)濃度、溶存酸素濃度、放置時間、温度などによって影響され、それらが増加するにしたがって反応速度は増加するが、溶存酸素濃度は液温によってほぼ決まるのでテンサメトリー波高は放置時間、液温および銅(II)濃度によって

Fig. 7 Dependence of the tensametric wave height on the concentration of chloride ion

10^{-6} mol/l $\text{Cu}(\text{II})$, 2×10^{-5} mol/l *o*-aminophenol in 0.04 mol/l sodium borate-acetic acid buffer pH 8.0, Temp. 30°C.

Chloride ion concentration (mol/l);

1: 0, 2: 10^{-3} , 3: 0.5, 4: 0.02, 5: 0.1

13) R. G. Charles, H. Freiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1385 (1952).

Fig. 8 Calibration curves

2×10^{-5} mol/l *o*-Aminophenol, 0.02 mol/l sodium chloride in 0.04 mol/l sodium borate-acetic acid buffer pH 8.0, Temp. 30°C.

Standing time;

1: 1 hr, 2: 2 hrs, 3: 3 hrs, 4: 5 hrs

決まる。

溶液調製後の放置温度を 10°C にした場合酸化反応はきわめておそい。また 50°C では酸化がきわめて速く、交流波が二つにわかれて定量条件として不適当であったので銅(II)の定量には $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温で行なった。

3.3.2 テンサメトリー波高におよぼす塩化物イオンの影響：*o*-Ap および銅(II)を含む溶液に種々の濃度の塩化物イオンを加え、放置時間を変えて測定したときの波高を図 7 に示す。

銅(II)イオンの定量を妨害する銀イオンを除くため塩化物イオ

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Ion added (mol ratio ion/copper)	Copper found ($\mu\text{g}/50 \text{ ml}$)	Recovery (%)
Ag(I)	10	1.63	101.7
Co(II)	1000	1.59	99.7
Mn(II)	200	1.69	105.7
Hg(II)	5	1.54	96.2
Fe(III)	40	1.56	97.8
As(V)	5000	1.64	102.5
V(V)	80	1.57	98.1
V(IV)	5000	1.63	101.7
Ce(IV)	10	1.64	102.5
Cr(VI)	200	1.68	105.0
Mo(VI)	5000	1.62	101.3
Zn(II)	10000	1.58	98.8
NO_2^-	200	1.66	103.9
NO_3^-	10000	1.62	101.3
I^-	200	1.58	98.6
SCN^-	200	1.69	105.8
ClO_4^-	10000	1.58	98.6
SO_3^{2-}	5000	1.67	104.4
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	100	1.61	100.6
SO_4^{2-}	10000	1.62	101.3
CO_3^{2-}	5000	1.57	98.1
NH_4^+	300	1.64	102.5

(Copper ion taken $1.6 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$)

ンを加えたところ接触反応を促進する効果が現われた。このことは式(3)の二量化反応で生成した銅(I)イオンが塩化物イオンの共存によって安定化され式(2)~(4)の接触反応が順調に進行したためと考えられる。この結果から銅(II)イオン定量のさいには 0.02 mol/l 塩化物イオンを共存させた。

3.3.3 銅(II)イオンの定量法: 2×10^{-5} mol/l *o*-Ap および 0.02 mol/l 塩化ナトリウムを含むホウ砂-酢酸緩衝溶液 (pH 8.0) 中における銅(II)イオンの検量線を図8に示す。

図8の結果から放置時間2時間後の測定結果が銅の定量に適していることがわかった。また銅(II)イオン濃度が 5×10^{-8} mol/l 以下の場合でも反応温度、*o*-Ap 濃度などを変えれば定量することができるが精度が悪くなる。

以上の結果から銅(II)イオンの定量をつぎのように行なった。50 ml メスフラスコに銅(II)イオンを 0.15~3.2 μ g となるようにとり 0.2 mol/l ホウ砂, 0.2 mol/l 酢酸緩衝溶液 10 ml および 0.2 mol/l 塩化ナトリウム 5 ml を加えて pH をほぼ 8.0 とし、

10^{-3} mol/l *o*-Ap 溶液 1 ml を加えて標線までうすめる。これを $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中に2時間放置したのち、スパン電圧 1 V で $-0.2 \sim -0.6$ V の間の交流ポーログラムをとり検量線から銅イオン濃度を求める。

3.3.4 共存イオンの影響: 銅(II)イオン 1.5 μ g/50 ml を含む溶液中に各種イオンを共存させ、3.3.3 の方法にしたがって銅濃度を求め、共存する各種イオンの影響を検討した結果を表1に示す。

塩化物イオンの共存により 10 倍量の銀イオンが妨害とならない。また酸化性を示す鉄(III), クロム(VI), セリウム(IV), パナジウム(V), モリブデン(VI), 亜硝酸イオンおよび還元性の亜硫酸, チオ硫酸イオンも影響が少ない。しかし水銀(II)は接触反応をいちじるしく阻害し、シアニ化物イオンは安定な銅錯体を生成するため妨害する。

(1974 年 11 月, 日本分析化学会第 23 年会講演)

Catalytic Analysis of Copper by Using a Tensammetric Wave of the Oxidation Product of *o*-Aminophenol

Tsuyoshi NOMURA

The Materials Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology; Showa-ku, Nagoya-shi 466 Japan

A tensammetric wave of the oxidative dimerization product of *o*-aminophenol was used for the catalytic analysis of an extremely small amounts of copper(II) ion.

o-Aminophenol is oxidized slowly by dissolved oxygen and forms 3-aminophenoxazin-2-ones in pH range from 6 to 8. In A.C. polarography, *o*-aminophenol is inactive but its oxidation product gives a very sensitive tensammetric wave, as shown in Fig. 1. From the results of the measurements of electrocapillary curves, temperature coefficients of A.C. wave height and the relation between A.C. wave height and the concentration of the oxidation product (Langmuir type relation), it was concluded that the first A.C. wave has a tensammetric nature.

As shown in Fig. 6, Cu(II), Ag(I), Mn(VII) and Ce(IV) ions enhance markedly the rate of the oxidation of *o*-aminophenol. Among these cations, a very small amounts of copper(II) ion catalyzes the oxidative dimerization reaction of *o*-aminophenol with dissolved oxygen according to the equation (2)~(4).

Chloride ion greatly improves the tensammetric wave height, because copper(I) ion formed by the oxidation reaction of *o*-aminophenol is stabilized by chloride ion and the cyclic reaction proceeds smoothly.

The optimum conditions on the determination of copper(II) ion from 0.15 to 3.2 μ g in 50 ml final solution is as follows: *o*-aminophenol, 2×10^{-5} mol/l; sodium chloride, 0.02 mol/l; buffer system, 0.04 mol/l sodium borate-acetic acid buffer; standing time, 2 hours; pH 8.0 and temperature, 30°C .

The interference of various ions was studied. Of these, CN^- , Mn(VII) and a large amounts of Ce(IV), Ag(I) and Hg(II) ions interfere with this method.