セミメチルキシレノールブルーによるガリウムの吸光光度定量

(1982 年 5 月 26 日 受理)

上田 稯一*・北谷外志雄

セミメチルキシレノールブルー (SMXB) は、酸性溶液中でガリウムと反応して、赤紫色の水溶性錯体を生成するので、これを利用する微量ガリウムの吸光光度定量法を検討した。SMXB-ガリウムの呈色溶液の極大吸収波長は 561 nm 付近にあり、pH 1.3~1.7 において一定最大の吸収を示す。モル吸光係数および吸光度 0.001 に対する感度は、それぞれ、 3.12×10^4 および $2.2 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^3$ であり、ガリウム濃度 0.2~2.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲において Beer の法則にしたがう。連続変化法およびモル比法により求めたガリウムと SMXB との組成比は 1:1 であった。共存イオンについては、アルミニウム、スズ(IV)、ビスマス(III)、スカンジウム、ジルコニウム、トリウム、バナジウム(V)、鉄(III)が妨害するが、アルミニウム、スズ(IV)、スカンジウム、ジルコニウム、トリウムはフッ化物イオンでマスクでき、鉄(III)の影響は L-アスコルビン酸で除去できる。また、ビスマス(III)、バナジウム(V)については、ガリウムの抽出分離を行ない、これらの妨害を除去した。

1 緒 言

セミメチルキシレノールブルー (以下 SMXB と略記する) は、メチルキシレノールブルー (以下 MXB と略記する) を合成するさいの副生成物の一つとして得られる化合物である。著者らは本試薬を用いる各種微量金属イオンの光度定量法を検討しており、これまで、トリウム¹⁾、鉄(III)²⁾、アルミニウム³⁾、ジルコニウム⁴⁾の定量について報告した。今回、SMXB がガリウムとも反応することを認めたので、これを利用するガリウム定量のための基礎的諸条件を検討したところ、定量感度が比較的良好である上、測定値の再現性がよく、さらに共存イオンの影響が少ないなどの好結果を得たので報告する。なお、本法の分析感度は、これまでガリウムと水溶性錯体を生成する発色試薬として報告されている 4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール⁵⁾、クロムアズロール S⁶⁾~⁷⁾ などを用いる方法にはおよばないが、SMXB と類似の化合物である MXB⁸⁾、キシレノールオレンジ⁹⁾、メチルチモールブルー¹⁰⁾を用いる方法には優る。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ガリウム標準溶液: 半井化学薬品社製、硝酸ガリウム (純度 99.9%) を少量の塩酸に溶かし、水で希釈してガリウム量約 1 mg/cm³ の溶液を調製した。濃度はキシレノールオレンジを指示薬とする EDTA-トリウム逆滴定法によって正確に決定した。この溶液を適当な濃度に希釈して使用した。

SMXB 溶液: 既報^{1)~3)}と同様にして得た SMXB を水に溶かして 0.1% 溶液を調製した。

緩衝溶液: 1 mol·dm⁻³ 酢酸ナトリウム溶液と 1 mol·dm⁻³ 塩酸を混合し、所要の pH に調節した。

その他の試薬はすべて市販の特級品を使用した。

2.2 装 置

吸光度の測定には日立-Perkin Elmer 139 型分光光度計 (光路長 10 mm のガラスセル) を、また、pH の測定には日立-堀場製 M-5 型 pH メーターを使用した。

3 定 量 操 作

50 μg までのガリウムを含む試料溶液を 50 cm³ 三角フラスコにとり、1 mol·dm⁻³ 酢酸ナトリウム-1 mol·dm⁻³ 塩酸緩衝液 10 cm³ および 0.1% SMXB 溶液 2 cm³ を加え、蒸留水で全量を約 20 cm³ とする。ついで、沸騰水中で 5 分間加熱し、錯体を完全に発色させたのち、流水中で室温まで冷却する。溶液を 25 cm³ メスフラスコに移し、蒸留水で定容としたのち (最終 pH 1.6)、試薬ブランクを対照液として波長 561 nm で吸光度を測定する。

4 実 験 結 果

4.1 吸 収 曲 線

ガリウム 20 μg をとり、定量操作にしたがって発色させ、波

金沢大学教育学部化学教室, 920 金沢市丸の内

- 1) 上田稯一, 日化, 1977, 350.
- 2) J. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 773(1978).
- 3) 上田稯一, 日化, 1979, 1115.
- 4) 萩原一芳, 中根正典, 大角泰章, 石井英一, 三宅義造, 分析化学, 10, 1379(1961).
- 5) 堀内芳蔵, 西田 宏, 分析化学, 16, 1146(1967).
- 6) 四條好雄, 武内次夫, 分析化学, 20, 137(1971).
- 7) L. I. Ganago, N. N. Ischenko, *Zh. Anal. Khim.*, 35, 1718(1980); *Anal. Abstr.*, 40, 5B68(1981).
- 8) 上田稯一, 日化, 1972, 1422.
- 9) M. Otomo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 624(1965).
- 10) 外崎巧一, 境 恭子, 分析化学, 14, 495(1965).

Fig. 1 Absorption curves

Ga: $20 \mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$, 0.1% SMXB: 2 cm^3 ,
Reference: Reagent blank
pH:

I: 1.6, II: 0.9

Fig. 2 Effect of pH

Ga: $20 \mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$, 0.1% SMXB: 2 cm^3 ,
Reference: Reagent blank

長 500~630 nm の範囲で吸光度を測定した。pH 0.9 および 1.6 で得られた吸収曲線を図 1 に示す。図から明らかなように、試薬ブランクを対照とした場合の錯体の吸収極大波長は、いずれの pH においても 561 nm 付近に存在する。したがって、本法では 561 nm を測定波長とした。

4.2 pH の影響

ガリウム錯体の吸光度におよぼす pH の影響を調べた結果、図 2 に示すように pH 1.3~1.7 の範囲でほぼ一定最大の吸光度が得られた。なお、酢酸ナトリウム-塩酸緩衝液にかえて、グリシン-塩化ナトリウム-塩酸緩衝液を用いても、ほぼ同様の結果が得られた。

4.3 試薬添加量の影響

錯体の生成に必要な試薬濃度を検討した結果、ガリウム $20 \mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$ に対し、0.1% SMXB 溶液 1 cm^3 の添加で吸光度は最大値に到達し、これ以上では少なくとも 5 cm^3 までほぼ一定の吸

光度を示す。したがって、本実験では 2 cm^3 添加することにした。

4.4 呈色の安定性

ガリウムと SMXB との錯体形成は室温では遅いため、加熱による反応促進を試みた。湯浴を用い、種々の温度で加熱時間を検討した結果、沸騰水中で加熱すれば、もっとも短時間で一定最大の吸光度が得られることがわかった。したがって、本法では沸騰水中で 5 分間加熱し、錯体を完全に発色させることにした。一方、加熱終了後の錯体は安定で、少なくとも 3 時間は一定の吸光度を示す。

4.5 緩衝溶液の添加量の影響

$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 酢酸ナトリウム- $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸緩衝液 $5 \sim 15 \text{ cm}^3$ の範囲内の添加では、錯体の吸光度はほぼ一定である。したがって、緩衝能力を考慮して 10 cm^3 添加し、溶液の pH を 1.6 に合わせることにした。

4.6 検量線

以上の検討結果に基づき、3 の定量操作にしたがって検量線を作成した。その結果、ガリウム量 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲で原点を通る直線となった。この場合、吸光度 0.001 に対する感度は $2.2 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、モル吸光係数は 3.12×10^4 であり、分析感度は良好である。また、ガリウム量 $20 \mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$ における 10 回のくり返し精度は、相対標準偏差にして 0.88% であった。

4.7 錯体の組成

ガリウム-SMXB 錯体の組成比を連続変化法およびモル比法で検討した。ただし、連続変化法ではガリウムと SMXB の濃度の合計を $5.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、また、モル比法ではガリウム濃度を $1.78 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ として SMXB の物質質量を変化さ

Fig. 3 Continuous variation method

$[\text{Ga}] + [\text{SMXB}] = 5.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH: 1.6
Wavelength (nm):

I: 561, II: 580, III: 520

Fig. 4 Mole ratio method

[Ga] = $1.78 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH : 1.6

Wavelength (nm) :

I ; 561, II ; 580, III ; 520

せ、吸光度を測定した。結果は図 3, 4 に示すように、連続変化法では 0.5 付近で極大の吸光度を示し、モル比法では吸光度の直線部がモル比 1 付近で交わることから、ガリウム-SM XB 錯体の組成比は 1 : 1 であると推定される。

4.8 共存イオンの影響

3 の定量操作にしたがって、ガリウム定量のさいの他イオンの影響を調べた。結果は表 1 に示すように、検討した 44 種のイオンのうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、タリウム、鉛、亜鉛、イットリウム、タングステン(V)、コバルトなど 21 種の金属イオンは 1mg、また、リン酸、酒石酸、クエン酸イオンなど 4 種の陰イオンは 10mg 共存しても妨害しない。また、インジウム、クロム(III)、ロジウム、イリジウムは 500 μg 、ヒ素(V)は 100 μg 、アンチモン(III)、銅、モリブデン(VI)、パラジウムは 20 μg 、さらにフッ化物イオンおよびシュウ酸イオンは、それぞれ 1.5 mg および 20 μg 共存しても相対誤差 5% 以内で定量できる。

一方、アルミニウム、スズ(IV)、ビスマス(III)、スカンジウム、ジルコニウム、トリウム、バナジウム(V)、鉄(III)の妨害は顕著であるが、0.5% フッ化ナトリウム溶液 0.5 cm^3 の添加により、アルミニウム、スカンジウム、トリウムは 500 μg 、スズ(IV)、ジルコニウムは 20 μg 、4% L-アスコルビン酸溶液 3 cm^3 の添加により、鉄(III)は 1mg の共存が可能となる。また、ビスマス(III)、バナジウム(V)についてはエーテル抽出法¹¹⁾¹²⁾の併用を試み、10mg のビスマス(III)またはバナジウム(V)と共存するガリウムを、あらかじめ抽出分離することにより、これらの妨害を除去した。なお、この抽出分離を多量のアルミニウムまたは銅が共存する場合にも用い、10mg のアルミニウムあるいは銅と共存する 20 μg のガリウムを、精度よく定量することができた。

11) G. H. Morrison, H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York (1957) p. 208.

12) 西川泰治, 日化, 79, 238(1958).

Table 1 Effect of diverse ions (Ga added : 20 μg)

Diverse ion	Amount added (mg)	Gallium found (μg)
Li ⁺	1	20.6
K ⁺	1	20.6
Be ²⁺	1	20.8
Mg ²⁺	1	20.0
Ca ²⁺	1	20.0
Sr ²⁺	1	20.0
Ba ²⁺	1	20.0
Al ³⁺	0.02	21.8
// a)	0.5	20.9
// c)	10	20.9
In ³⁺	0.5	20.7
Tl ⁺	1	20.9
Sn ⁴⁺	0.02	24.1
// a)	0.02	20.9
Pb ²⁺	1	20.9
As(V)	0.1	20.9
Sb ³⁺	0.02	20.2
Bi ³⁺	0.02	24.8
// c)	10	19.2
Cu ²⁺	0.02	20.4
// c)	10	20.9
Zn ²⁺	1	20.0
Cd ²⁺	1	20.0
Hg ²⁺	1	20.1
Sc ³⁺	0.02	36.9
// a)	0.5	20.7
Y ³⁺	1	20.4
La ³⁺	1	20.3
Ce ³⁺	1	20.1
Zr ⁴⁺	0.02	51.8
// a)	0.02	20.6
Th ⁴⁺	0.02	24.8
// a)	0.5	20.9
V(V)	0.02	22.2
// c)	10	20.5
Cr ³⁺	0.5	19.6
Mo(VI)	0.02	20.4
W(VI)	1	20.5
UO ₂ ²⁺	1	20.0
Mn ²⁺	1	20.2
Fe ³⁺	0.02	39.9
// b)	1	20.2
Co ²⁺	1	20.0
Ni ²⁺	1	19.3
Rh ³⁺	0.5	20.7
Pd ²⁺	0.02	20.6
Ir ⁴⁺	0.5	19.1
Pt(IV)	1	20.0
F ⁻	1.5	19.1
PO ₄ ³⁻	10	20.1
SO ₄ ²⁻	10	20.4
Oxalate	0.02	20.0
Tartrate	10	19.7
Citrate	10	20.3

a) 0.5 cm^3 of 0.5% sodium fluoride solution was added.

b) 3 cm^3 of 4% L-ascorbic acid solution was added.

c) Gallium was separated by ether extraction.

Spectrophotometric Determination of Gallium with Semimethylxylenol Blue

Joichi UEDA* and Toshio KITADANI

*Department of Chemistry, Faculty of Education, Kanazawa
University; Marunouchi, Kanazawa-shi 920 Japan*

Semimethylxylenol Blue (SMXB) forms a reddish-violet 1:1 complex with gallium at optimum pH from 1.3 to 1.7 and its aqueous solution has an absorption maximum at about 561 nm. This coloration is applied to the spectrophotometric determination of gallium. The recommended procedure is as follows.

To a sample solution containing up to 50 μg of gallium in a 50 cm^3 Erlenmeyer's flask, 10 cm^3 of buffer solution of sodium acetate-hydrochloric acid and 2 cm^3 of 0.1% SMXB solution are added. Then, the volume is made to about 20 cm^3 with water. After being kept for five minutes in a boiling water bath, the solution is cooled with running water, transferred to a 25 cm^3 volumetric flask, and diluted to the mark with water (the final pH: 1.6). The absorbance is measured at 561 nm against the reagent blank as a reference.

Beer's law is followed over the range of 0.2~2.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ of gallium and the sensitivity of the determination is $2.2 \times 10^{-3} \mu\text{g Ga}/\text{cm}^2$ for 0.001 of absorbance. Of 44 diverse ions examined, aluminium, tin(IV), bismuth(III), scandium, zirconium, thorium, vanadium(V) and iron(III) interfere with the determination. But aluminium, tin(IV), scandium, zirconium and thorium can be masked by the addition of sodium fluoride. The effect of iron(III) is eliminated by L-ascorbic acid and the interference from bismuth(III) and vanadium(V) can be removed by the separation of gallium from these ions by ether extraction.

~~~~~