

## 総合論文\*

## 反応速度差法による無機化学種の酸化状態別分析

山田 真吉\*\*

Differential kinetic methods for the determination of  
inorganic species in different oxidation states

Shinkichi YAMADA \*\*

\*\* Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamastu-shi, Shizuoka 432-8561

(Received 30 April 1998, Accepted 14 July 1998)

From a mechanistic consideration of the reactivity of a metal ion and its complex, we have proposed equations to predict the rate constants for complex formation and ligand-substitution reactions, as well as the catalytic effect of a third ligand on a ligand-substitution reaction. Using these equations and the parameters involved in these equations, we have designed differential kinetic methods for determining inorganic species in different oxidation states. These include (1) the simultaneous determination of antimony(III) and antimony(V) based on the difference in rates for complexation with 3-hydroxy-7-methoxyflavone, (2) the selective determination of antimony(V) in the presence of antimony(III) based on the difference in rates for the ligand substitution of the 3-hydroxy-7-methoxyflavone complex with citrate, (3) the selective determination of tin(IV) in the presence of tin(II) based on the difference in rates for the complexation with morin, and (4) the selective determination of thiosulfate and sulfite in the presence of sulfate based on the difference in rates for the catalytic effect on the ligand substitution of mercury(II)-PAR complex with CyDTA.

**Keywords** : differential kinetic method of analysis; determination of antimony; determination of tin; determination of oxy-anions of sulfur.

## 1 緒 言

反応系が平衡状態に至る過渡現象の差に着目した速度差分析法には各種の反応が用いられている<sup>1)~4)</sup>が、金属錯体を金属指示薬で置換する反応は比較的多用される反応の一つである。これは、化学的性質が異なる配位子を適切に組み合わせることにより反応速度を容易に変えられること、反応溶液の pH を変化させるだけでも反応速度を変えられること、金属指示薬にアゾ色素あるいは蛍

光性有機試薬を選ぶと高感度定量が可能になることなどの理由による。配位子置換反応系を用いて提案された速度差分析法はこれまでかなりの数に上るが、反応系の選択、反応条件の最適化等については経験によるものが多い。配位子置換反応の全速度定数が律速段階前の平衡定数と律速段階の速度定数の積で表現される場合が多いことを考慮すると、錯形成反応の熱力学と金属錯体の反応性を統一的な考えの下に記述することが配位子置換反応系を用いる速度差分析法の開発には不可欠となる。このような観点から、著者らは金属錯体の熱力学及び速度論的性質を支配している要因を金属イオン及び配位子の

\* 中部支部創立 40 周年記念

\*\* 静岡大学工学部: 432-8561 静岡県浜松市城北 3-5-1

性質との関連で理解, 記述<sup>5)~11)</sup>, この考え方を経験に基づいて設計されてきた速度差分析法の解釈に応用する<sup>12)~14)</sup>とともに, 新しい速度差分析法の開発に応用する試みを続けてきている<sup>15)~21)</sup>. 本論文では著者らが開発した速度差分析法のうち, 酸化数の異なる元素の定量に関する方法について, 印刷物として公表されていない最近の成果も交えながら報告する.

## 2 速度差分析法による定量の原理

M と N という酸化数だけが異なる二つの金属イオンが金属指示薬 (以下, 試薬と略称) R と同じ条件で反応して錯体 MR 及び NR を生成する場合を例にして, 速度差分析法による定量の代表的な手法を示す.

それぞれの錯体の生成速度定数を  $k_M$  及び  $k_N$  とすると, この反応は



と表される (化学種の電荷は省略する). 両金属イオンの全濃度 (それぞれ  $C_M$ ,  $C_N$  で表す) に対して大過剰の試薬 (その全濃度を  $C_R$  で表す) が加えられる条件での MR の生成速度式は

$$d[MR]/dt = k_M[M]C_R \quad (3)$$

で与えられる. この式を積分して, 反応開始  $t$  秒後での試薬と未反応の M の濃度を求めると

$$[M] = C_M \exp(-k_M C_R t) \quad (4)$$

を得る. いま, M と N とを含む溶液に R を加えたとして, この場合に観察される系全体の経時変化は

$$[M] + [N] = C_M \exp(-k_M C_R t) + C_N \exp(-k_N C_R t) \quad (5)$$

で表される.  $k_M > k_N$  で式 (1) の反応だけが完結した後では  $\exp(-k_M C_R t) = 0$  と近似できるので, このような場合には式 (5) は

$$[N] = C_N \exp(-k_N C_R t) \quad (6)$$

と書き換えられる. R に対する N の反応性が更に低くなると  $\exp(-k_N C_R t) = 1 - k_N C_R t$  と近似できる反応時間帯

が存在し得るので, このような場合には式 (6) は

$$[N] = C_N - C_N k_N C_R t \quad (7)$$

と書き換えられる. 従って, 式 (6) の近似が成り立つ条件では  $\log([M] + [N]) \sim t$  のプロットの直線部分, 式 (7) の近似が成り立つ条件では  $([M] + [N]) \sim t$  のプロットの直線部分を用いれば, M 共存下で N が選択定量できる. R に対する N の反応性が極端に低くなると  $\exp(-k_N C_R t) = 1$  と近似できる反応時間帯が存在し得る. このような場合には, 式 (4) で表される M の経時変化だけが観測されるので, N 共存下で M が選択定量できる.

ここで, 式 (1) 及び (2) の反応を吸光度法で追跡する場合を考える. R, MR 及び NR のモル吸光係数をそれぞれ  $\epsilon_R$ ,  $\epsilon_{MR}$  及び  $\epsilon_{NR}$  で表すと (M と N の吸収は無視できるものとする), 反応開始  $t$  秒後の吸光度  $A_t$  は

$$A_t = \epsilon_R C_R + \epsilon_{MR} C_M [1 - \exp(-k_M C_R t)] + \epsilon_{NR} C_N [1 - \exp(-k_N C_R t)] \quad (8)$$

で与えられる. この式に式 (6) 及び (7) の近似をあてはめると, それぞれ

$$A_t = \epsilon_R C_R + \epsilon_{MR} C_M + \epsilon_{NR} C_N [1 - \exp(-k_N C_R t)] \quad (9)$$

$$A_t = \epsilon_R C_R + \epsilon_{MR} C_M + \epsilon_{NR} C_N k_N C_R t \quad (10)$$

を得る. 反応開始時及び反応完結後の吸光度を  $A_0$  及び  $A_\infty$  で表すと

$$A_0 = \epsilon_R C_R \quad (11)$$

$$A_\infty = \epsilon_R C_R + \epsilon_{MR} C_M + \epsilon_{NR} C_N \quad (12)$$

となるので, 式 (9) と (12) 及び式 (10) と (11) より

$$A_\infty - A_t = \epsilon_{NR} C_N \exp(-k_N C_R t) \quad (13)$$

$$A_t - A_0 = \epsilon_{MR} C_M + \epsilon_{NR} C_N k_N C_R t \quad (14)$$

を得る. 式 (13) より,  $\log(A_\infty - A_t) \sim t$  のプロットの直線部分の切片から M 共存下での N が選択定量できる (logarithmic extrapolation method). 一方, 式 (14) より,  $(A_t - A_0) \sim t$  のプロットの直線部分の切片から N 共存下での M が, 傾きから M 共存下での N が選択定量できる (linear extrapolation method). 又, 式 (9) で

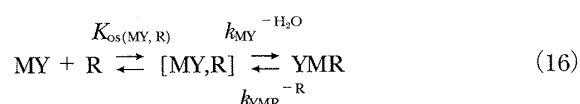
特定の反応時間 ( $t_1$  及び  $t_2$ ) での吸光度差  $\Delta A = A_{t_1} - A_{t_2}$  は

$$\Delta A = \epsilon_{NR} C_N \{ \exp(-k_N C_R t_2) - \exp(-k_N C_R t_1) \} \quad (15)$$

で表されるので、式(15)を用いても M 共存下での N が選択定量できる。いずれにせよ、速度差分析法により特定の化学種を選択定量あるいは複数の化学種を同時定量するためには、それぞれの化学種間に式(4)、(6)あるいは(7)のいずれかの近似が成立するような条件を設定することが不可欠となる。このほかの手法については成書<sup>22)~25)</sup>を参照されたい。

### 3 速度差をもたらす反応系の設計<sup>12)~14)</sup>

金属錯体 MY と金属指示薬 R とから混合配位子錯体 YMR を生成する反応



において (電荷及び配位水分子を省略する), YMR から R が解離する速度定数  $k_{\text{YMR}}^{-\text{R}}$  は、水分子を基準配位子とすると

$$\log(k_{\text{YMR}}^{-\text{R}}/k_{\text{M}}^{-\text{H}_2\text{O}}) = \gamma E(\text{Y}) - \alpha E(\text{R}) - \beta H(\text{R}) \quad (17)$$

で表される<sup>26)</sup>。この式を用い、錯形成反応及び配位子置換反応の発色速度定数  $k_f$  と退色速度定数  $k_r$  がどのようにに記述されるのかを考察する。なお、式(16)の  $K_{\text{os}(\text{MY}, \text{R})}$  は外圏錯体  $[\text{MY}, \text{R}]$  の生成定数、 $k_{\text{MY}}^{-\text{H}_2\text{O}}$  は MY の配位水分子交換速度定数、 $E$  及び  $H$  は括弧内に示した配位子の電子供与定数及び塩基性定数であり、 $\alpha$ 、 $\beta$  及び  $\gamma$  は金属イオン M に固有の定数である (これらの定数の定義及びその評価法については引用文献<sup>12)~14)</sup>を参照されたい)。

#### 3.1 錯形成反応

錯形成反応は式(16)で  $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$  の場合の右方向への反応に相当するので、錯形成に伴う発色反応の速度定数  $k_f$  は

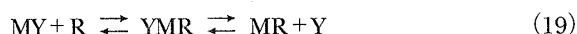
$$\log k_f = \log K_{\text{os}(\text{M}, \text{R})} + \log k_{\text{M}}^{-\text{H}_2\text{O}} \quad (18)$$

で与えられる。Table 1 の  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  に見られるように、

酸化数により  $k_{\text{M}}^{-\text{H}_2\text{O}}$  がかなり異なる金属イオンが比較的多いので、錯形成反応は酸化数の異なる金属イオンの速度差分析に利用できる。

#### 3.2 配位子置換反応

この反応は式(16)で生成した YMR が反応中間体となり、この中間体から Y が解離して発色錯体 MR を生成する機構



で進行し、発色反応では YMR の M-Y 結合の切断が、退色反応では YMR の M-R 結合の切断が律速となる場合が一般的である。ここで、MY に R が配位する平衡定数及び MR に Y が配位する平衡定数を  $K_{\text{YMR}}^{\text{R}}$  及び  $K_{\text{YMR}}^{\text{Y}}$  で表し、YMR から Y が解離する速度定数及び YMR から R が解離する速度定数を  $k_{\text{YMR}}^{-\text{Y}}$  及び  $k_{\text{YMR}}^{-\text{R}}$  で表すと、発色反応の全速度定数  $k_f$  と退色反応の全速度定数  $k_r$  は、それぞれ

$$k_f = K_{\text{YMR}}^{\text{R}} k_{\text{YMR}}^{-\text{Y}} \quad (20)$$

$$k_r = K_{\text{YMR}}^{\text{Y}} k_{\text{YMR}}^{-\text{R}} \quad (21)$$

で与えられる。式(20)の  $K_{\text{YMR}}^{\text{R}}$  は式(16)より

$$K_{\text{YMR}}^{\text{R}} = K_{\text{os}(\text{MY}, \text{R})} k_{\text{MY}}^{-\text{H}_2\text{O}} / k_{\text{YMR}}^{-\text{R}} \quad (22)$$

となる。式(22)の外圏錯体の生成定数  $K_{\text{os}(\text{MY}, \text{R})}$  を無視して式(20)を式(22)と(17)とを用いて書き換えると

$$\log k_f = \alpha \{ E(\text{R}) - E(\text{Y}) \} + \beta \{ H(\text{R}) - H(\text{Y}) \} + \gamma E(\text{R}) + \log k_{\text{M}}^{-\text{H}_2\text{O}} \quad (23)$$

となる。式(21)についても同様な取り扱いより

$$\log k_r = \alpha \{ E(\text{Y}) - E(\text{R}) \} + \beta \{ H(\text{Y}) - H(\text{R}) \} + \gamma E(\text{Y}) + \log k_{\text{M}}^{-\text{H}_2\text{O}} \quad (24)$$

を得る。式(23)及び(24)は、R 及び Y を固定して配位に固有のパラメーター  $E$  と  $H$  を一定にしても、 $k_f$  及び  $k_r$  は金属イオンに固有のパラメーター  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  及び  $k_{\text{M}}^{-\text{H}_2\text{O}}$  を含み、3.1 で述べたように  $k_{\text{M}}^{-\text{H}_2\text{O}}$  は金属イオンの酸化数によりかなり異なる場合が比較的多いので、配位子置換反応も酸化数の異なる金属イオンの速度差分析に利用できる。

ところで、式(19)の左方向への反応に、触媒として働く第3の配位子Aが共存すると



という中間体YMARの生成を含む接触反応経路が生じ、その分だけ反応は速くなる。この接触反応経路に対する全速度定数 $k_r^A$ は、MRにAが配位する平衡定数及びMARにYが配位する平衡定数を $K_{\text{MAR}}^A$ 及び $K_{\text{YMAR}}^Y$ で表し、YMARからRとAが解離する速度定数を $k_{\text{YMAR}}^{-R}$ で表すと、

$$k_r^A = K_{\text{MAR}}^A K_{\text{YMAR}}^Y k_{\text{YMAR}}^{-R} \quad (26)$$

となるので、上と同様な取り扱いから

$$\log k_r^A = \log k_r + \alpha E(A) + \beta H(A) + \gamma E(A) \quad (27)$$

を得る。すなわち、式(24)で記述される $\log k_r$ に比べて $\log k_r^A$ は $\alpha E(A) + \beta H(A) + \gamma E(A)$ だけ、言い替えば $\log K_{\text{MA}} + \gamma E(A)$ だけ大きくなる。従って、 $k_r^A$ の値にA間で両者を区別できる程度の差があれば、配位子置換反応に及ぼすAの接触効果は酸化数の異なる元素を含むAの速度差分析に利用できる。

以上述べたように、錯形成反応を用いる場合は式(18)で、配位子置換反応を用いる場合は式(23)あるいは(24)で、配位子置換反応への接触効果を用いる場合は式(27)で速度差を考察することになる。この考察に必要な金属イオンのパラメーターをTable 1に、配位子のパラメーターをTable 2に示す。なお、Table 1の $\sigma$ は

$$\sigma = \alpha / (\alpha + \beta) \quad (28)$$

で定義されるパラメーターであり、これは金属イオンの軟らかさの尺度となる<sup>5)</sup>。金属イオンのパラメーターについては $\gamma$ 値、次いで $\log k_M^{-\text{H}_2\text{O}}$ 値の情報が不足しているが、両方の値が得られている金属イオンについては

$$\gamma = -3.6\alpha + 3.8 \quad (29)$$

で近似できる相関が見られるので、式(29)を用いればTable 1に示した金属イオンについては $\gamma$ の概略値が推定できる。多座配位子に対するパラメーターも不足して

Table 1 Parameters for metal ion

$M^{n+}$	$\alpha$	$\beta$	$\sigma$	$\gamma$	$\log k_M^{-\text{H}_2\text{O}}$
Hg <sup>2+</sup>	5.83	-0.07	1.01		~ 9
Pd <sup>2+</sup>	5.33	-0.12	1.02		2.7
CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	4.21	0.11	0.97		
Cu <sup>+</sup>	3.92	0.18	0.96		
Ag <sup>+</sup>	3.60	-0.09	1.03		
Cd <sup>2+</sup>	1.66	0.07	0.96		~ 8.5
Cu <sup>2+</sup>	1.64	0.21	0.89		9.6
Fe <sup>3+</sup>	1.62	0.47	0.78	1.2	2.2
In <sup>3+</sup>	1.57	0.15	0.93		4.6
Zr <sup>4+</sup>	1.45	1.10	0.57	0.70	
Ni <sup>2+</sup>	1.41	0.09	0.94	0.48	4.6
Co <sup>2+</sup>	1.39	0.12	0.92	0.47	6.4
VO <sup>2+</sup>	1.37	0.57	0.71	1.3	2.9 <sup>a)</sup> 9.0 <sup>b)</sup>
Sn <sup>2+</sup>	1.35	0.50	0.73		
Cr <sup>3+</sup>	1.29	0.68	0.65	2.2	-5.6
Zn <sup>2+</sup>	1.25	0.13	0.91	0.30	7.5
Tl <sup>+</sup>	1.24	0.03	0.98		~ 4
Pb <sup>2+</sup>	1.21	0.22	0.85		~ 9
Hf <sup>4+</sup>	1.19	0.93	0.56	0.74	
Fe <sup>2+</sup>	1.13	0.21	0.84		6.6
Mn <sup>2+</sup>	1.04	0.23	0.82		7.5
Ga <sup>3+</sup>	1.01	0.73	0.58	1.1	2.6
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.95	0.58	0.62		
Bi <sup>3+</sup>	0.89	0.13	0.87		
Ce <sup>3+</sup>	0.79	0.48	0.62		~ 8
U <sup>4+</sup>	0.67	1.01	0.40		2 ~ 3

a) for H<sub>2</sub>O in an axial position. b) for H<sub>2</sub>O in an equatorial position

Table 2 Parameters for ligand

$L^{n-}$	$H(L)$	$E(L)$
H <sub>2</sub> O	0.00	0.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.32	0.29
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.71	0.59
ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	5.0	0.79
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	6.50	0.96
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	6.96	1.20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	11.72	1.46
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.4	1.58
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.89	1.73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	6.33	1.78
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.32	2.52
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8.96	2.57
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	3.77	2.18
F <sup>-</sup>	4.93	-0.27
Cl <sup>-</sup>	-5.3	1.24
Br <sup>-</sup>	-7.3	1.51
I <sup>-</sup>	-8.3	2.06
SCN <sup>-</sup>	0.42	1.83
NH <sub>3</sub>	10.98	1.84

Table 3 Fluorescent characteristics of antimony complexes with 3-hydroxy-7-methoxyflavone

	$C_{H_2SO_4}/M$	$\lambda_{ex}/nm$	$\lambda_{em}/nm$	F.I. <sup>a)</sup>	
				Complex	Reagent
Sb(III)	3	400	457	23.0	34.5
Sb(V)	0.03	402	450	100.0	0.5

$C_{Sb} = 4 \times 10^{-7} M$ ,  $C_L = 1 \times 10^{-4} M$ . a) Relative to the Sb(V) complex

いるが、ポリアミン及びアミノポリカルボン酸については  $E(L)$  値の推定法が提案されている<sup>8)</sup>.

#### 4 アンチモンの定量

##### 4.1 錯形成速度差を用いる方法<sup>17)27)</sup>

著者らの研究室で微量金属イオンの蛍光定量用試薬として開発した幾つかの3-ヒドロキシフラボン誘導体<sup>28)</sup>について、アンチモンとの蛍光反応を検討した結果、両アンチモンと酸性で反応して強い蛍光を発する錯体を生成する3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボンを試薬に選んだ。酸については、硫酸、塩酸及び過塩素酸について検討した結果、硫酸酸性の条件が最も再現性が良く、生成する錯体の蛍光も強かったので硫酸を用いることとした。なお、試薬の水への溶解度を考慮して、反応溶液には最終濃度が50%v/vとなるようにメタノールを添加した。又、すべての測定は循環恒温水槽及び恒温セルホルダーを用い25℃で行った。

**4.1.1 錯形成平衡** 最適試薬濃度 ( $1 \times 10^{-4} M$ ) で、最大蛍光を発する錯体を生成する条件と錯体の励起極大波長 ( $\lambda_{ex}$ ) 及び蛍光極大波長 ( $\lambda_{em}$ ) を Table 3 に示す。両アンチモン錯体の  $\lambda_{ex}$  及び  $\lambda_{em}$  にはほとんど差が見られなかったが、最適硫酸濃度には顕著な差が見られた。Sb(III) 錯体の蛍光は硫酸濃度の増大とともに強くなり、3~4 M で最大かつ一定となった。これに対して、Sb(V) 錯体の蛍光は硫酸濃度が低いほど強くなり、0.01 M 程度で最大かつ一定となった。それぞれの最適硫酸濃度で生成する錯体の蛍光強度 (F.I.) は Sb(V) のほうが約4倍大きい。これらの結果は、Sb(III) の選択定量には高濃度硫酸酸性が、Sb(V) の選択定量には低濃度硫酸酸性が、両アンチモンの同時定量には Sb(III) の選択定量にかなり近い硫酸酸性が望ましい条件となることを示している。

**4.1.2 錯形成速度** Sb(III) についてはストップフロー法、Sb(V) についてはサンプル混合装置 (デッドタイム約4秒) を用いる二液混合法で求めた両錯体の生成反応に対する擬一次の条件速度定数  $\{k_f(\text{obs})\}$  への硫

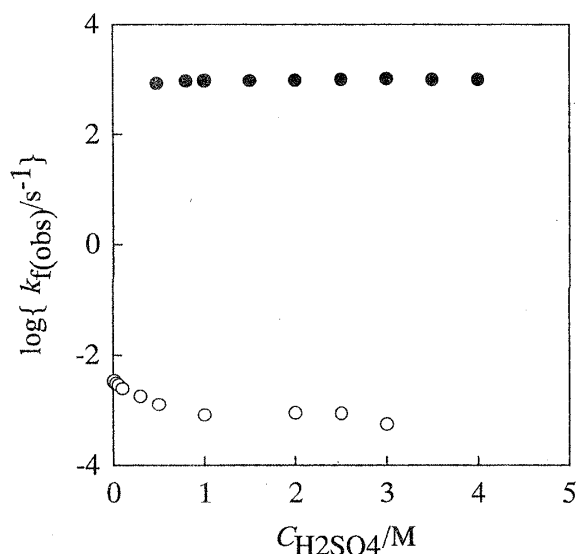


Fig. 1 Effect of sulfuric acid concentration on the rate constant for the formation of antimony(III) and antimony(V) complexes with 3-hydroxy-7-methoxyflavone

Sb(III) (●), Sb(V) (○):  $4 \times 10^{-6} M$ ; Reagent:  $1 \times 10^{-4} M$ ; Methanol: 50%v/v

酸濃度依存性を Fig. 1 に示す。Sb(III) の反応は硫酸濃度には依存しない、かなり速い反応であった (反応半減期  $t_{1/2}$  は約1ミリ秒)。一方、Sb(V) の反応は硫酸1~3 M では硫酸濃度には依存しないが ( $t_{1/2}$  は約20分)、これより硫酸濃度が低下するにつれて反応はわずかに速くなり、0.01 M 程度で再び硫酸濃度依存性を示さなくなった ( $t_{1/2}$  は約5分)。すなわち、Fig. 1 の硫酸酸性では両アンチモンの反応性には5~6けたの差があり、これは式(7)の近似を成り立たせるに十分な差である。この差には両アンチモンの  $k_M^{-H_2O}$  の差 (式(18)参照) が大きく寄与していると予想される。

**4.1.3 バッチ法による定量<sup>17)</sup>** 両アンチモンを式(7)に基づき分別定量するためには、それぞれの反応が独立に進行することが前提となる。Fig. 2 に、反応曲線の一例を示す。Sb(III) 及び Sb(V) の  $k_f(\text{obs})$  をそれぞれ

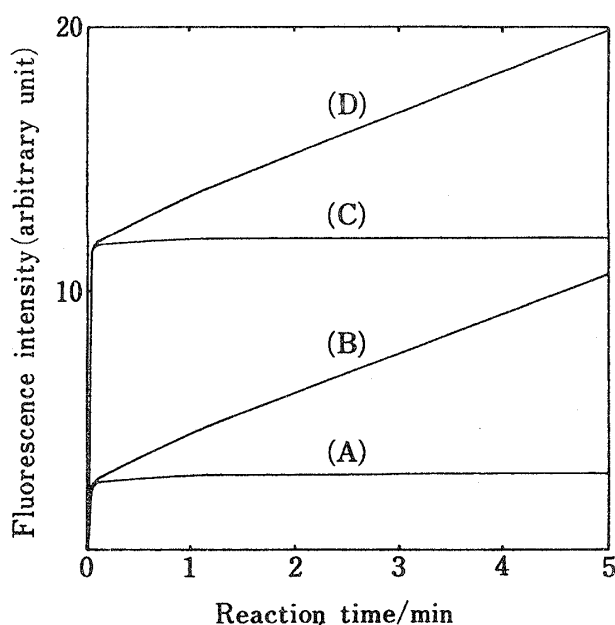


Fig. 2 Reaction curves for the formation of antimony(III) and antimony(V) complexes with 3-hydroxy-7-methoxyflavone<sup>17)</sup>

Reagent:  $1 \times 10^{-4}$  M;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 M; Methanol: 50% v/v; Sb: absence (A);  $4 \times 10^{-7}$  M Sb(V) (B);  $4 \times 10^{-7}$  M Sb(III) (C);  $4 \times 10^{-7}$  M Sb(III) and  $4 \times 10^{-7}$  M Sb(V) (D)

$k_{\text{Sb(III)}}$  及び  $k_{\text{Sb(V)}}$  で表すと, Fig. 2 の時間帯では  $\exp(-k_{\text{Sb(III)}}t) = 0$ ,  $\exp(-k_{\text{Sb(V)}}t) = 1 - k_{\text{Sb(V)}}t$  と近似できる. すなわち, 式(8)の  $A$  を蛍光強度 ( $F$ ) で読み替えると, Fig. 2 の (B) 及び (C) はそれぞれ

$$F_t = f_R C_R + f_{\text{Sb(V)}} C_{\text{Sb(V)}} k_{\text{Sb(V)}} t \quad (30)$$

$$F_t = f_R C_R + f_{\text{Sb(III)}} C_{\text{Sb(III)}} \quad (31)$$

で表される. なお,  $f_R$ ,  $f_{\text{Sb(III)}}$  及び  $f_{\text{Sb(V)}}$  は試薬, Sb(III) 錯体及び Sb(V) 錯体 1 M 当たりの蛍光強度を示す. ここで, 両アンチモンが共存する場合の反応曲線 (D) が Sb(V) 単独の場合の反応曲線 (B) と平行移動の関係にあり, (D) の反応時間ゼロへの直線補外値が Sb(III) 錯体の蛍光強度 (C) に一致することは, Fig. 2 の (D) が

$$F_t = f_R C_R + f_{\text{Sb(III)}} C_{\text{Sb(III)}} + f_{\text{Sb(V)}} C_{\text{Sb(V)}} k_{\text{Sb(V)}} t \quad (32)$$

で表されることを示している. すなわち, 本反応系で錯形成以外の反応が進行するとしても, それらは Fig. 2 の反応時間内では無視できる.

(1) **Sb(III) の選択定量** 硫酸 3 M で Sb(III) 溶液と試薬溶液 (最終濃度:  $1 \times 10^{-4}$  M) とをサンプル混合器で体積比 1:1 で混合し, 457 nm での蛍光強度 (励起波長: 400 nm) を約 2 分間測定し, 蛍光強度の一定値から Sb(III) を定量した. この方法により, 検出限界  $7 \times 10^{-9}$  M で  $1 \times 10^{-6}$  M までの Sb(III) が定量でき,  $4 \times 10^{-7}$  M の Sb(III) の定量において 125 倍モルまでの Sb(V) の共存が許容できた. なお, 本法による Sb(III) の定量に及ぼす異種イオンの影響を検討したところ, Cr(VI) の共存許容量が極めて低いことが分かったので, 本反応系を微量 Cr(VI) の蛍光定量に応用した. その結果, 検出限界  $4 \times 10^{-9}$  M で  $3.2 \times 10^{-6}$  M までの Cr(VI) が定量でき,  $2 \times 10^{-7}$  M の Cr(VI) の定量において 1400 倍モルまでの Cr(III) の共存が許容できた<sup>29)</sup>.

(2) **Sb(V) の選択定量** 硫酸 0.03 M で Sb(V) 溶液と試薬溶液 (最終濃度:  $1 \times 10^{-4}$  M) とを体積比 1:1 で混合し, 450 nm での蛍光強度 (励起波長: 402 nm) を約 10 分間測定し, 反応開始 5 分後と 1 分後の蛍光強度差から Sb(V) を定量した. この方法により, 検出限界  $1.5 \times 10^{-8}$  M で  $1 \times 10^{-6}$  M までの Sb(V) が定量でき,  $4 \times 10^{-7}$  M の Sb(V) の定量において 150 倍モルまでの Sb(III) の共存が許容できた.

(3) **両アンチモンの同時定量** 硫酸 1 M で両アンチモンを含む溶液と試薬溶液 (最終濃度:  $1 \times 10^{-4}$  M) とを体積比 1:1 で混合し, 454 nm での蛍光強度 (励起波長: 401 nm) を約 10 分間測定した. この結果を用い, 4.1.3.1 及び 4.1.3.2 で述べた方法で作成したそれぞれの検量線から, 両アンチモンを定量した. 両アンチモンの和が  $1 \times 10^{-6}$  M となる溶液と同量の各アンチモンを  $0 \sim 1 \times 10^{-6}$  M 含む溶液 12 種類について検討したところ, 平均回収率 106% で両アンチモンが同時定量できた.

4.1.4 **FIA による定量**<sup>27)</sup> 4.1.3 に示したバッチ法による結果を基に, 蛍光検出 FIA によるアンチモンの分別定量を検討した.

(1) **Sb(III) の選択定量** Sb(III) の選択定量条件としては, 4.1.1 で述べたように高濃度硫酸酸性が, 反応の遅い Sb(V) による影響を抑制するためには流路を短くし流量を大きくするのが望ましい条件となる. これらを踏まえて種々検討した結果, 反応コイルは用いず,  $2 \times 10^{-4}$  M の試薬を含む 1.5 M 硫酸と 1.5 M 硫酸キャリアー溶液とを 1.8 ml/min で流し, キャリヤー側の流路に Sb(III) を含む 1.5 M 硫酸 200  $\mu$ l を注入することとした. Sb(III) の定量には, 12  $\mu$ l のフローセルで測定した 460 nm での蛍光ピーク (励起波長: 398 nm) を用いた.

この方法により、検出限界  $3 \times 10^{-8}$  M で  $5 \times 10^{-6}$  M までの Sb(III) が定量でき、 $5 \times 10^{-7}$  M の Sb(III) の定量において 5 倍モルまでの Sb(V) の共存が許容できた (20~30 サンプル/h)。

(2) **Sb(V) の選択定量** Sb(V) の選択定量条件としては、4・1・1 で述べたように低濃度硫酸酸性が、Sb(V) 錯体の生成反応がかなり遅いことを考慮すると十分な反応時間をとるのが望ましい条件となる。又、反応の速い Sb(III) による影響を除くためには、反応開始一定時間後の蛍光強度差を用いる必要がある。これらを踏まえて種々検討した結果、Sb(V) の定量にはストップフロー FIA を用いることとした。すなわち、 $2 \times 10^{-4}$  M の試薬を含む 0.03 M 硫酸と 0.03 M 硫酸キャリアー溶液とを 1.8 ml/min で流し、キャリアー側の流路に Sb(V) を含む 0.03 M 硫酸 200  $\mu$ l を注入した。反応溶液がフローセルに到達した時点で流路を停止させ、451 nm での蛍光ピーク (励起波長: 402 nm) の経時変化を測定し Sb(V) を定量した。流路停止時と 3 分後の蛍光強度差と流路停止 30 秒後と 5 分後の蛍光強度差とを組み合わせ検量線を作成したところ、検出限界  $4.5 \times 10^{-9}$  M で  $1 \times 10^{-6}$  M までの Sb(V) が定量でき、 $2 \times 10^{-7}$  M の Sb(V) の定量において 5 倍モルまでの Sb(III) の共存が許容できた (10 サンプル/h)。

(3) **両アンチモンの同時定量** 両アンチモンの同時定量には、流量 2.0 ml/min で、長短二流路を用いて反応時間差を設ける方法を用いた。すなわち、流路中に切り替えバルブを接続し、反応コイルを経由しない短流路で得られる蛍光ピークから反応の速い Sb(III) を定量した後、20 m の反応コイルを経由する長流路で得られるピークに対して Sb(III) の寄与を補正して反応の遅い Sb(V) を定量した。なお、硫酸濃度は 4・1・1 で述べた理由から 1 M とした。又、測定波長には Sb(V) 錯体の励起及び蛍光極大波長である 402 及び 451 nm を用いた。この方法に従い作成したそれぞれの検量線を用い、両アンチモンの和が  $8 \times 10^{-6}$  M となる溶液 3 種類について検討したところ、いずれについても 5% 以内の誤差で両アンチモンが同時定量できた (20~30 サンプル/h)。

#### 4・2 配位子置換速度差を用いる方法<sup>30)</sup>

両アンチモンの 3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボン錯体を置換試薬で配位子置換する反応を検討した。Sb(III) 及び Sb(V) 錯体の蛍光強度は 459 nm (励起波長: 398 nm) 及び 450 nm (励起波長: 400 nm) で測定し、反応溶液の酸性度は硫酸で調節した。置換剤としてシュウ酸、酒石酸、クエン酸、イミノ二酢酸 (IDA)、

ニトリロ三酢酸 (NTA)、エチレンジアミン-*N,N*-二酢酸 (EDDA)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、グリコールエーテルジアミン四酢酸 (GEDTA)、1,2-シクロヘキサンジアミン-*N,N,N,N*-四酢酸 (CyDTA) 及びジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) を用いた。反応溶液には最終濃度が 50% v/v となるようにメタノールを添加し、すべての測定は 25°C で行った。

4・2・1 **配位子置換反応** Sb(V) 錯体の反応を硫酸 0.01~1 M で追跡したところ、アミノポリカルボン酸を用いた場合には飽和溶解度付近の濃度でも反応は全く進行しなかった。0.01 M のポリカルボン酸を用いた場合には、硫酸 1 M のシュウ酸系以外では、反応は置換剤の種類と硫酸濃度には依存せず半減期 45 分程度でほぼ定量的に進行した。50% v/v メタノールへの溶解度の大きい酒石酸とクエン酸について更に検討した結果、(1) Sb(III) 錯体の反応はいずれの条件でも反応開始直後に完結する、(2) Sb(V) 錯体の反応はいずれの硫酸濃度でもクエン酸系のほうが遅い、(3) Sb(V) 錯体の反応の  $F_0/F_\infty$  はクエン酸系と酒石酸系とは大差ないことが分かったので、Sb(V) の定量のための置換剤としてクエン酸を選んだ。この配位子置換反応の全速度定数は式(24)で記述される (Y がクエン酸、R が 3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボンに相当する)。4・1・2 で予想したと同様に、この速度差には両アンチモンの  $k_M^{-H_2O}$  の差 {式(24)参照} が大きく寄与していると予想される。

4・2・2 **Sb(V) の選択定量** 硫酸 0.1 M で Sb(V) と試薬 (最終濃度:  $1 \times 10^{-4}$  M) とを含む溶液とクエン酸 (最終濃度: 0.1 M) 溶液とを体積比 1:1 で混合し、450 nm での蛍光強度 (励起波長: 400 nm) で約 45 分間測定し、反応開始 5 分後と 30 分後の蛍光強度差から Sb(V) を定量した。この方法により、検出限界  $8 \times 10^{-9}$  M で  $1 \times 10^{-6}$  M までの Sb(V) が定量でき、 $4 \times 10^{-7}$  M の Sb(V) の定量において 50 倍モルまでの Sb(III) の共存が許容できた。

## 5 スズの定量<sup>20)</sup>

錯形成速度の差が酸化数の異なる金属イオンの分別定量に有効であることをアンチモンについて示すことができたので、この差を用いるスズの分別定量を検討した。試薬としては Sn(II) 及び Sn(IV) のいずれとも酸性で反応して強い蛍光を発する錯体を生成するモリンを選んだ。酸については塩酸及びリン酸中では蛍光性錯体の生成はほとんど認められなかったが、硫酸及び過塩素酸中では比較的強い蛍光を発する錯体の生成が認められたので、これらの酸中での反応を検討した。なお、スズの速

Table 4 Fluorescent characteristics of tin complexes with morin

	$C_{H_2SO_4}/M$	$\lambda_{ex}/nm$	$\lambda_{em}/nm$	F.I. <sup>a)</sup>	
				Complex	Reagent
Sn(II)	1.5	435	500	100.0	1.4
Sn(IV)	1.5	435	500	94.0	1.4

$C_{Sn} = 1 \times 10^{-5} M$ ,  $C_i = 8 \times 10^{-4} M$ . a) Relative to the Sn(II) complex

度差分析に直接に関係する両スズ錯体の生成速度差は過塩素酸中より硫酸中のほうが大きかったので、ここでは硫酸中での結果だけを示す。又、アンチモンの場合と同様に、反応溶液には最終濃度が 50% v/v となるようにメタノールを添加し、すべての測定は 25°C で行った。

### 5.1 錯形成反応

最適試薬濃度 ( $8 \times 10^{-4} M$ ) で、最大蛍光を発する錯体を生成する条件と錯体の  $\lambda_{ex}$  及び  $\lambda_{em}$  を Table 4 に示す。 $\lambda_{ex}$ ,  $\lambda_{em}$ , 最適硫酸濃度及びそれぞれの最適条件で生成する錯体の蛍光強度いずれについても両スズ錯体間ではほとんど差が見られなかった。サンプル混合装置を用いる二液混合法で求めた両スズ錯体の生成反応に対する擬一次の条件速度定数  $\{k_{f(obs)}\}$  への硫酸濃度依存性を Fig. 3 に示す。硫酸 1 M 以上では 50 倍以上の速度差があり、反応開始 5 秒以降では式 (6) の近似が成り立つことが分かる。この差には、アンチモンの場合と同様に、両スズの  $k_M^{-H_2O}$  の差 {式 (18) 参照} が大きく寄与していると予想される。なお、上述の Sn(II) の反応は Sn(II) の空気酸化を防ぐため還元剤 (チオグリコール酸) を添加して行ったので、Fig. 2 に示したような検討をスズの場合には行うことができなかった。しかし、Sn(IV) を部分還元した両スズ混合系での反応曲線の速度解析と  $E_s$  の値は、速度論的にも熱力学的にも両スズの反応が独立に並行して進行していることを示唆している。

### 5.2 Sn(IV) の選択定量

硫酸 1.5 M で Sn(IV) 溶液と試薬溶液 (最終濃度:  $8 \times 10^{-4} M$ ) とを体積比 1:1 で混合し、500 nm での蛍光強度 (励起波長: 435 nm) を約 2 分間測定し、反応開始 20 秒後と 1 分後の蛍光強度差から Sn(IV) を定量した。この方法により、検出限界  $2 \times 10^{-7} M$  で  $1 \times 10^{-5} M$  までの Sn(IV) が定量できた。なお、5.1 で述べた理由で、本法を用いる Sn(IV) の定量に対する Sn(II) の共存許容量は直接には評価できなかった。しかし、本法を利用したチオグリコール酸による Sn(IV) の還元反応機構

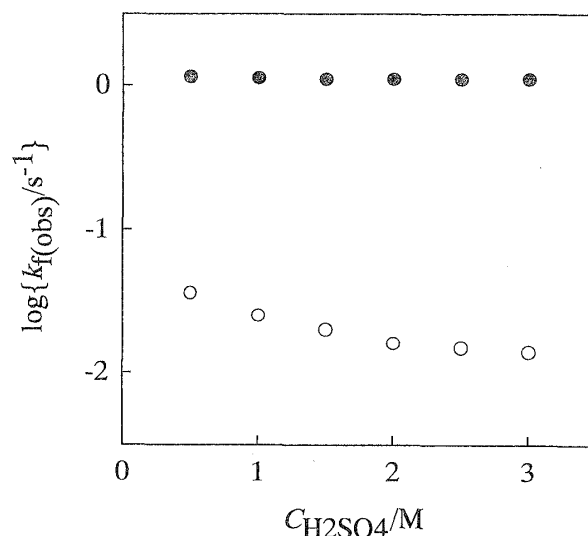


Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on the rate constant for the formation of tin(II) and tin(IV) complexes with morin

Sn(II) (●), Sn(IV) (○):  $1 \times 10^{-5} M$ ; Reagent:  $8 \times 10^{-4} M$ ; Methanol: 50%v/v

の検討結果<sup>31)</sup>は、2 M 過塩素酸中での  $10^{-6} M$  オーダーの Sn(IV) の定量に対して 7 倍モルまでの Sn(II) の共存が許容できることを示している。

## 6 硫黄の定量<sup>21)</sup>

3.2 で述べたように、式 (19) の左方向への反応に触媒として働く第 3 の配位子 A は、式 (27) で表される加速効果を示す。M が  $Hg^{2+}$  の場合には、Table 1 の  $Hg^{2+}$  の  $\sigma$  値と式 (29) とから  $Hg^{2+}$  の  $\gamma$  はゼロに近い値と推定されるので、式 (27) は

$$\log\{k_r^A/k_r\} = \alpha E(A) + \beta H(A) = \log K_{HgA} \quad (33)$$

と近似できる。更に、Table 1 の  $Hg^{2+}$  の  $\alpha$  及び  $\beta$  値から、かなりの A について  $\alpha E(A) > \beta H(A)$  が成り立つと考え、式 (33) は更に

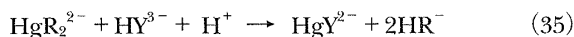


$$\log(k_r^A/k_r) = \alpha E(A) = \log K_{\text{figA}} \quad (34)$$

と近似できる。すなわち、 $\text{Hg}^{2+}$  は  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  のような軟らかい配位子と安定な錯体を生成するので、このような配位子が A として共存すると式(33)の  $\log(k_r^A/k_r)$  が大きくなり、A の高感度定量が可能になる。一方、 $\text{Hg}^{2+}$  は  $\text{SO}_4^{2-}$  のような硬い配位子とは安定な錯体を生成しないので、このような配位子が多量に共存しても  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  のような軟らかい配位子の選択定量が可能になる。このような可能性を検討した結果を以下に示す。

### 6.1 配位子置換反応

式(19)の R 及び Y に 4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール (PAR) ( $\text{H}_2\text{R}$ ) 及び CyDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) を選ぶ



で表される  $\text{pH}=8.9$  での反応に対する  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  及び  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の効果を検討した。なお、反応はホウ酸塩緩衝液で  $\text{pH}$  を調節した  $\text{Hg(II)}$ -PAR 溶液と CyDTA 溶液とを体積比 1:1 で混合し、500 nm での吸光度の経時変化を自動記録して追跡した。又、反応溶液のイオン強度は過塩素酸ナトリウムで 1 に調節し、すべての測定は循環恒温水槽及び恒温セルホルダーを用い  $25^\circ\text{C}$  で行った。

$C_{\text{Hg}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{R}} = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$  及び  $C_{\text{Y}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  で

$$-d[\text{HgR}_2^{2-}]/dt = \{k_{r(\text{obs})} + k_{r(\text{obs})}^A[\text{A}]\}[\text{HgR}_2^{2-}] \quad (36)$$

で定義される速度式の  $k_{r(\text{obs})}$  と  $k_{r(\text{obs})}^A$  とを求めた。 $\log k_{r(\text{obs})}^A$  と  $E(A)$  とのプロットを Fig. 4 に示す ( $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  までの  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  は加速効果を示さなかった)。この直線の切片 ( $-2.6$ ) は  $\log k_{r(\text{obs})}^{\text{H}_2\text{O}}$  すなわち  $\log k_{r(\text{obs})}$  に相当するが、実測値 ( $-2.2$ ) と比較的良好一致している。ところが、傾き ( $2.9$ ) は式(34)の  $\alpha$  値 ( $5.8$ ; Table 1 参照) よりかなり小さい。この違いは現時点では説明できないが、予想どおり  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_3^{2-}$  との間には大きな加速効果の差が認められた。

### 6.2 亜硫酸塩の接触分析

$C_{\text{Hg}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{R}} = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Y}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  及び  $\text{pH}=8.4$  で 500 nm での吸光度を約 1 分間測定し、反応開始 4 秒後と 20 秒後の吸光度差から  $\text{SO}_3^{2-}$  を定量した。この方法で、検出限界  $3 \times 10^{-8} \text{ M}$  で  $1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$

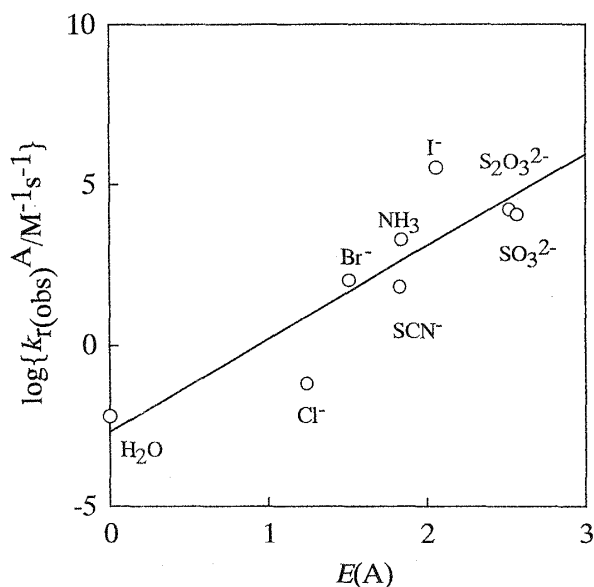


Fig. 4 Plot of  $\log k_{r(\text{obs})}^A$  against  $E(A)$

までの  $\text{SO}_3^{2-}$  が定量でき、 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  の  $\text{SO}_3^{2-}$  の定量において 10000 倍モルまでの  $\text{SO}_4^{2-}$  の共存が許容できた。

$\text{SO}_3^{2-}$  と同程度の加速効果を示した  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  についても  $\text{SO}_3^{2-}$  と同様に検討した結果、検出限界  $2 \times 10^{-8} \text{ M}$  で  $7 \times 10^{-7} \text{ M}$  までの  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  が定量でき、 $4 \times 10^{-7} \text{ M}$  の  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の定量において 25000 倍モルまでの  $\text{SO}_4^{2-}$  の共存が許容できた。

## 7 結 言

金属錯体の関与する反応系での速度差を用いる分析法を設計するためには、律速段階前の平衡定数と律速段階の速度定数の大きさを支配している要因を理解する必要があるとの観点から、この問題に対する錯形成反応の機構論的考察からの考え方を示した。定量的に反応性の差を予測し、適切に反応系を選択し、反応条件を最適化するためには、まだ解決しなければならない点が幾つか残されているが、ここで紹介した二、三の応用例が示すように、このような考え方は金属錯体が関与する反応に基づく速度差分析法を設計開発する際の指針になるものと考えている。

## 文 献

- 1) 中野恵文, 河野拓治: ぶんせき (Bunseki), 1987, 317.
- 2) 田端正明, 中野恵文, 河野拓治: ぶんせき (Bunseki), 1988, 347.
- 3) 阿部重喜, 遠藤昌敏: ぶんせき (Bunseki), 1992, 623.

- 4) 山田眞吉: *ぶんせき (Bunseki)*, **1995**, 285.
- 5) S. Yamada, M. Tanaka: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 587 (1975)
- 6) S. Yamada, M. Tanaka: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 178.
- 7) S. Yamada, K. Ohsumi, M. Tanaka: *Inorg. Chem.*, **17**, 2790 (1978).
- 8) S. Yamada, T. Kido, M. Tanaka: *Inorg. Chem.*, **23**, 2990 (1984).
- 9) S. Yamada, A. Iwanaga, S. Funahashi, M. Tanaka: *Inorg. Chem.*, **23**, 3528 (1984).
- 10) S. Yamada, M. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2234 (1985).
- 11) S. Yamada, I. Yamauchi, A. Murata: *Anal. Sci.*, **11**, 903 (1995).
- 12) S. Yamada, A. Murata and M. Tanaka: *Mikrochim. Acta [Wien]*, **1988 III**, 291.
- 13) 山田眞吉: *ぶんせき (Bunseki)*, **1989**, 885.
- 14) 山田眞吉, 河島拓治, 中野恵文: “最新の分離・精製・検出法”, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 中村 洋監修, p. 476 (1997), (エヌ・ティー・エス).
- 15) S. Yamada, H. Anma, A. Murata: *Anal. Sci.*, **4**, 49 (1988).
- 16) S. Yamada, N. Taki, T. Katoh, A. Murata: *Anal. Sci.*, **6**, 567 (1990).
- 17) 山田眞吉, 前島勝己, 村田 旭: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **40**, 455 (1991).
- 18) 山田眞吉, 高井直人, 中村 基, 中村 茂: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **40**, 543 (1991).
- 19) 山田眞吉, 大戸教義, 中村 基, 中村 茂: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **41**, 257 (1992).
- 20) 山田眞吉, 阿知波信夫, 中村 基, 中村 茂: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **45**, 265 (1996).
- 21) S. Yamada, F. Umika, M. Nakamura, S. Nakamura: *Talanta*, **43**, 1715 (1996).
- 22) K. B. Yatsimirskii: “*Kinetic Methods of Analysis*”, (1966), (Pergamonn, Oxford).
- 23) H. B. Mark, Jr., G. A. Rechnitz: “*Kinetics in Analytical Chemistry*”, (1968), (Interscience, New York).
- 24) M. Kopanica, V. Stara: “*Kinetic Methods in Chemical Analysis*” in “*Comprehensive Analytical Chemistry*”, vol. 18, Edited by G. Svehla, (1983), (Elsevier, Amsterdam).
- 25) H. A. Mottola: “*Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*”, (1988), (John-Wiley, New York).
- 26) M. Tanaka: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 965 (1973); **36**, 151 (1974).
- 27) 清木 晋, 山田眞吉, 中村 基: *日本分析化学会第45年会講演要旨集*, p. 55 (1996).
- 28) S. Yamada, K. Shibata, A. Murata: *Anal. Sci.*, **9**, 467 (1993).
- 29) 山田眞吉, 森 寿美, 中村 基, 中村 茂: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **44**, 67 (1995).
- 30) 山田眞吉, 坂口哲也, 會澤宣一, 中村 基: 未発表.
- 31) 藤原宣文, 山田眞吉, 中村 基, 會澤宣一: *日本分析化学会第46年会講演要旨集*, p. 78 (1997).

## 要 旨

金属イオン及びその錯体の反応性に関する機構論的考察から、錯形成反応及び配位子置換反応の速度定数と配位子置換反応に及ぼす第三番目の配位子の接触効果を記述する式を提案した。これらの式とそこに含まれるパラメーターを用い、酸化数の異なる無機化学種の定量のための幾つかの速度差分析を開発し、(1) 3-ヒドロキシ7-メトキシフラボンとの錯形成速度の差を用いる Sb(III) 及び Sb(V) の同時定量法、(2) 3-ヒドロキシ7-メトキシフラボン錯体のクエン酸による配位子置換速度の差を用いる Sb(III) 共存下での Sb(V) の選択定量法、(3) モリンとの錯形成速度の差を用いる Sn(II) 共存下での Sn(IV) の選択定量法、(4) CyDTA による Hg(II)-PAR 錯体の配位子置換反応に及ぼす接触効果を用いる硫酸塩共存下でのチオ硫酸塩及び亜硫酸塩の選択定量法についての結果を示した。