

## ノ ー ト

## アンチモン(III)-3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボン錯体の酸化反応を利用するクロム(III)共存下での微量クロム(VI)の蛍光定量

山田真吉<sup>®\*</sup>, 森 寿美\*, 中村 基\*, 中村 茂\*

(1994年7月25日受付)

(1994年9月6日審査終了)

### 1 緒 言

先に, アンチモン(III)及びアンチモン(V)と3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボンとの錯形成反応の速度と平衡とを蛍光光度法で研究し, 両アンチモン錯体の生成速度と蛍光性に対する硫酸濃度依存性の差を考慮することにより, 直線補外法によるアンチモン(III)及び濃度測定法によるアンチモン(V)の選択定量法並びに両アンチモンの同時定量法について報告した<sup>1)</sup>. これらの方法によるアンチモンの定量に及ぼす異種イオンの影響を検討したところ, アンチモン(III)の定量に対するクロム(VI)の共存許容量が極めて低いのは, アンチモン(III)錯体がクロム(VI)により酸化されアンチモン(V)錯体を生成するためであることを見いだした. そこで, この反応系を微量クロム(VI)の蛍光定量法に応用するための諸条件を検討したところ, 多量のクロム(III)共存下でのサブppbレベルのクロム(VI)の定量条件が設定できたので報告する.

### 2 実 験

#### 2・1 試 薬

アンチモン(III), アンチモン(V)及び3-ヒドロキシ-7-メトキシフラボン(以後フラボンと略称)溶液は既報の操作<sup>1)</sup>に従い調製した. その他の試薬は特級品を, メタノールは活性炭を加えて蒸留したものをを用いた.

#### 2・2 装 置

蛍光スペクトル, 蛍光強度及びその経時変化の測定に

は日立 F-3010 型分光蛍光光度計を用いた. 反応溶液の温度は, 循環恒温水槽及び恒温セルホルダーにより  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  に保った.

### 3 結果と考察

#### 3・1 錯体の蛍光特性

アンチモン  $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ , フラボン  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , メタノール 50% v/v, 硫酸 0.01~4 M を含む溶液について各アンチモン錯体の蛍光スペクトルを測定し, 硫酸 3 M でのアンチモン(III)錯体, 硫酸 0.01 M でのアンチモン(V)錯体の励起極大波長及び蛍光極大波長, それぞれ 394 及び 459 nm, 403 及び 451 nm, を各錯体の蛍光強度測定波長とした.

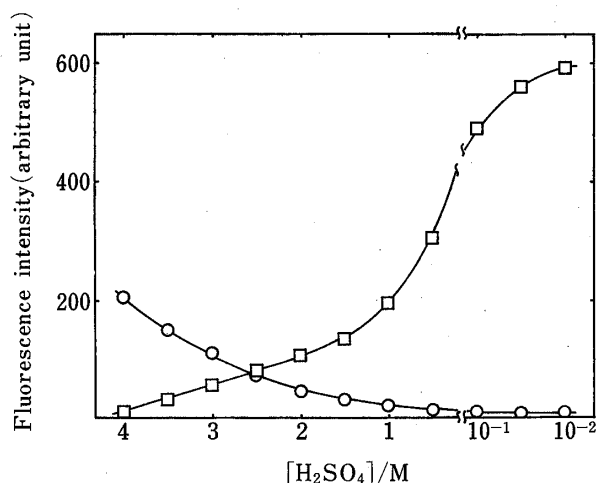
#### 3・2 硫酸濃度の影響

各アンチモン錯体の蛍光性に及ぼす硫酸濃度の影響を上記の波長で検討した結果を Fig. 1 に示す. この図から, クロム(VI)によるアンチモン(III)錯体の酸化反応は高濃度の硫酸媒体中では蛍光強度の低下を, 低濃度の硫酸媒体中では蛍光強度の増大をもたらすと同時に, 反応に伴う蛍光強度変化は低濃度硫酸媒体中のほうが大きいことが分かる. 従って, アンチモン(V)錯体の生成に伴う 451 nm での蛍光強度の増大を硫酸 0.01 M で測定することにより, 以下の検討を行うこととした.

#### 3・3 酸化反応時間

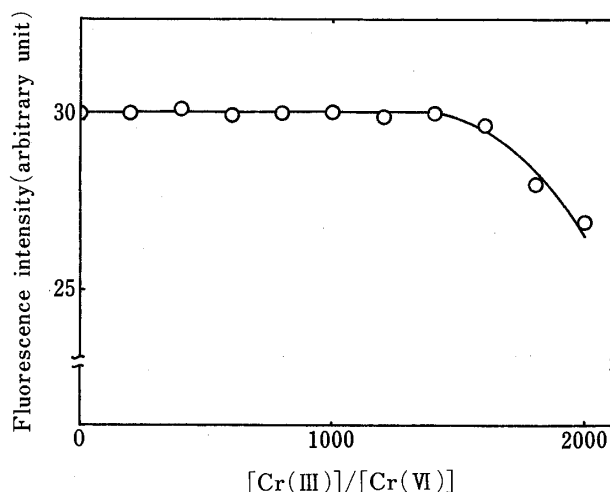
アンチモン(III)とフラボンとの錯形成は極めて速い反応である<sup>1)</sup>ので, アンチモン(III)  $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ , フラボン  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , メタノール 50% v/v, 硫酸 0.01 M の条件でまずアンチモン(III)錯体を生成させ, この溶液

\* 静岡大学工学部: 432 静岡県浜松市城北 3-5-1



**Fig. 1** Effect of acid concentration on the fluorescence intensities of 3-hydroxy-7-methoxyflavone complexes with antimony(III) and antimony(V)

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



**Fig. 2** Effect of chromium(III) on the formation of the antimony(V) complex by the oxidation of the antimony(III) complex with chromium(VI)

Sb(III):  $4 \times 10^{-6}$  M; Flavone:  $1 \times 10^{-4}$  M; Cr(VI):  $2 \times 10^{-7}$  M; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0.01 M; Methanol: 50%v/v

に  $2 \times 10^{-7}$  M のクロム(VI) を添加し、クロム(VI) によるアンチモン(III) 錯体のアンチモン(V) 錯体への酸化反応の経時変化を測定した。この反応は比較的遅く、25°C で反応が完結するには約 2.5 時間を要したが、反応完結後の蛍光強度は 24 時間まで安定していたので、反応時間は 3 時間とした。

### 3.4 クロム(III) の影響

この酸化還元反応で生成するクロム(III) の影響を検討したところ、Fig. 2 に示すように、 $2 \times 10^{-7}$  M のクロム(VI) に対して 1400 倍モルまでのクロム(III) の共存は影響を与えなかった。一般に、多量のクロム(III) の共存は、Cr(VI)/Cr(III) 系の電位すなわち Cr(VI) の酸化力を低下させるが、この効果が 1400 倍モルを超えると無視できなくなるためと考えられる。

### 3.5 検量線

以上の検討結果に基づき、3.3 に示した条件で検量線を作成したところ、 $3.2 \times 10^{-6}$  M までのクロム(VI) に対して良好な直線関係を与える検量線を得た。検出限界を、空試験値の標準偏差の 3 倍で定義すると、0.2 ppb であった。

### 3.6 異種金属イオンの影響

両アンチモン錯体の蛍光性に及ぼす異種イオンの影響は既に報告したが<sup>1)</sup>、ここではクロム(VI) と同様に溶

液中で複数の酸化状態を取り得る元素の中で最高酸化数にあるものの幾つかについて、 $2 \times 10^{-7}$  M のクロム(VI) の定量に及ぼす影響を検討した。なお、 $2 \times 10^{-7}$  M のクロム(VI) の定量に対して 10 倍モルまでの EDTA の共存は影響を与えなかったため、 $2 \times 10^{-6}$  M の EDTA を共存させた。又、±5% 以上の誤差を与える場合を妨害とした。その結果、以下の金属イオンについてかっこ内に示したモル比までの共存が許容された: Cu(II) 及び As(V) [1600], Fe(III) [400], Se(IV) [200], Ge(IV) [160], Ti(IV) [80], W(VI) [18], Tl(III) [16], V(V) 及び Mo(VI) [10], Ce(IV) 及び Sn(IV) [6], Hg(II) 及び Mn(VII) [0.2]。

又、Hg(II) 及び Mn(VII) についても Cr(VI) の定量の場合と同じ条件で検量線を作成したところ、それぞれ、 $4 \times 10^{-6}$  M 及び  $2 \times 10^{-6}$  M までの濃度に対して良好な直線関係が得られた。

クロム(VI) の吸光光度定量法では、一般になんらかの形でクロム(VI) のクロム(III) への還元反応が用いられているため比較的少量のクロム(III) の共存が許容されるが、さほど高い感度は期待できない場合が多い<sup>2)-4)</sup>。一方、クロム(VI) の高感度吸光光度定量法として有機色素と過酸化水素との指示反応に対する接触効果を用いる分析法が多数検討されているが、クロム(III) とクロム(VI) の効果に大差ない場合が多く、選

択性に難がある<sup>5)</sup>。又、AAS 及び ICP-AES では、水酸化物としてクロム(III)を鉄(III)により共沈分離する必要がある<sup>6)</sup>。これらの点を考慮すれば、多量のクロム(III)共存下で高温炭素炉 AAS に匹敵する感度<sup>7)</sup>でクロム(VI)が選択定量できることが本法の大きな利点であろう。

(1992年6月, 第53回分析化学  
討論会において一部発表)

### 文 献

- 1) 山田真吉, 前島勝己, 村田 旭: 分析化学, **40**, 455 (1991).
- 2) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色

分析”, (1973), (共立出版).

- 3) F. D. Snell: “*Photometric and Fluorometric Methods of Analysis —Metals Part I—*”, (1978), (John Wiley & Sons, New York).
- 4) H. Onishi: “*Photometric Determination of Traces of Metals*”, in “*Chemical Analysis*”, 3, Part II a, Edited by P. J. Elving, J. D. Winefordner (1986), (John Wiley & Sons, New York).
- 5) M. Kopanica, V. Stará: “*Kinetic Methods in Chemical Analysis*” in “*Comprehensive Analytical Chemistry*”, 18, Edited by G. Svehla, (1983), (Elsevier, Amsterdam).
- 6) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 7) 日本化学会編: “*実験化学ガイドブック*”, p. 332 (1984), (丸善).



**Fluorometric determination of trace chromium(VI) in the presence of chromium(III) based on the oxidation of antimony(III)-3-hydroxy-7-methoxyflavone.** Shinkichi YAMADA, Hisami MORI, Motoshi NAKAMURA and Shigeru NAKAMURA (Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432)

The Oxidation reaction of antimony(III)-3-hydroxy-7-methoxyflavone complex with chromium(VI) was studied fluorometrically in 50% v/v aqueous methanolic media. The reaction gave rise to an increase in the fluorescence intensity at 451 nm (excited at 403 nm) due to the formation of the corresponding antimony(V) complex and the reaction was completed within 2.5 h of the addition of chromium(VI) at 25°C. Under the condition that the concentrations of antimony(III), 3-hydroxy-7-methoxyflavone and sulfuric acid are  $4 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  and 0.01 M, respectively, and the reaction time 3 h, chromium(VI) could be determined up to  $3.2 \times 10^{-6}$  M with a detection limit of  $4 \times 10^{-9}$  M. In the determination of  $2 \times 10^{-7}$  M of chromium(VI), the presence of a 1400-fold amount (by molarity) of chromium(III) could be tolerated.

(Received July 25, 1994)

(Accepted September 6, 1994)

### Keyword phrases

oxidation of antimony(III)-3-hydroxy-7-methoxyflavone; fluorometric determination of chromium(VI); tolerance level of chromium(III).