

モリンとの錯形成速度の差を用いるガリウム及びインジウムの定量におけるアルミニウムの共存許容量

山田真吉[®], 大戸教義, 中村 基, 中村 茂*

(1991年12月26日受理)

反応速度の差を用いるガリウム及びインジウムの定量におけるアルミニウムの共存許容量を検討する目的で、アルミニウム、ガリウム及びインジウムとモリンとの錯形成反応の平衡と速度を蛍光光度法により研究した。モリン錯体の生成速度及び蛍光強度に各金属の間で十分な差がある条件として、pH 2.3, モリン濃度 1×10^{-4} M を選んだ。これらの条件では、各錯体の生成反応曲線は十分に分離し、アルミニウム共存下でのガリウムあるいはインジウムが直線補外法により選択的に定量できた。すなわち、 1×10^{-9} M までのガリウムが検出限界 9×10^{-9} M で、 5×10^{-6} M までのインジウムが検出限界 2×10^{-8} M で定量でき、 5×10^{-7} M のガリウム及びインジウムの定量に対するアルミニウムの共存許容量はそれぞれ 400 及び 500 倍モルであった。

1 緒 言

アルミニウム、ガリウムあるいはインジウムの分光光度定量には各種有機試薬を発色剤として用いる吸光あるいは蛍光反応が一般的に利用されているが、マスキング剤を併用しない場合の均一溶液内発色反応では、等モルあるいはそれ以下の同族他元素の共存は正の妨害を与える場合が多い^{1)~3)}。従って、これらの元素のいずれかを選択定量する際には、共存する同族他元素を前分離する必要がある。この目的のためにはエーテル抽出法がしばしば用いられ、塩酸酸性ではアルミニウムからガリウムとインジウムが⁴⁾、ヨウ化水素酸酸性ではガリウムからインジウムが⁵⁾分離される。しかしながら、共存する同族他元素から目的元素だけを定量的に分離するためには、複数回の抽出操作を必要とする場合がある。従って、前分離を併用するにしても、抽出回数を最小限に抑えるためには、同族他元素の共存許容量の多い定量法の開発が望まれる。このための有力な手法の一つに反応速度法がある。この方法では、適当な金属指示薬との発色反応が平衡状態に至る過程に着目するので、平衡状態の差異だけに着目した場合には達し得なかった共存許容量の向上が図れる場合がある^{6)~10)}。

水溶液内での錯形成反応速度は、配位子に立体障害や

分子内水素結合などの反応を遅くする特別の要因を考慮する必要がない場合には、金属イオンに配位している水分子の交換反応速度定数から推定できる¹¹⁾。アルミニウム族元素にこの推定を行うと、アルミニウム、ガリウム、インジウムの速度比は $1 : 10^3 : 2 \times 10^6$ となり、三者の間に大きな差のあることが予想される。この点に着目し、蛍光性有機試薬であるモリンによるこれら 3 種のアルミニウム族元素の発色反応の平衡と速度に及ぼす諸条件を検討したところ、多量のアルミニウム共存下でのガリウム及びインジウムの高感度な選択定量の条件が設定できたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

アルミニウム溶液は塩化アルミニウムと過塩素酸とから調製した過塩素酸アルミニウムを水に、ガリウム及びインジウム溶液は精ひょうした金属（純度はそれぞれ 99.99%, 99.98%）を過塩素酸に溶解して、0.1 M の過塩素酸を含む 1×10^{-2} M 溶液を調製し、必要に応じてこれらを希釈して用いた。アルミニウムはキシレノールオレンジを指示薬とする亜鉛による逆滴定で標定した。モリンはアルミニウム、バリウム定量用試薬（和光純薬工業）をメタノール溶液として用いた。メタノールは活性炭を加えて蒸留したものを、その他の試薬は特級品をそのまま用いた。

* 静岡大学工学部: 432 静岡県浜松市城北 3-5-1

2.2 装置

蛍光スペクトル及び蛍光強度の測定には日立 F-3010 型分光蛍光光度計を用いた。蛍光強度の経時変化は、循環恒温水槽及び恒温セルホルダーにより反応溶液温度を $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保ち、アルミニウムの場合にはピペットによる二液混合法で、ガリウムの場合には大塚電子 MX-7 型サンプル混合装置を上記の分光蛍光光度計に接続して、インジウムの場合には大塚電子 RA-401 型ストップフロー分光光度計を用いて測定した。pH の測定には東亜電波 IM-20E 型 pH メーターを用いた。錯形成速度の解析及び定量条件設定のための反応曲線のシミュレーションには日本電気 PC9801RA 型パーソナルコンピューターを使用した。

2.3 実験操作

2.3.1 蛍光強度の測定 アルミニウム、ガリウムあるいはインジウムに、モリン、pH 調節剤（過塩素酸）、メタノール（最終濃度 50% v/v）をこの順序で加え、水で全容を 25 ml とした。所定の時間放置した後、425 nm で励起し 495 nm での蛍光強度を測定した。

2.3.2 錯形成速度の測定 アルミニウム、ガリウムあるいはインジウムに pH 調節剤、メタノール（最終濃度 50% v/v）をこの順序で加え水で全容を 25 ml とした金属溶液と、モリンに上記の金属溶液と同量の pH 調節剤及びメタノールを加えた試薬溶液とを体積比 1:1 で混合し、2.3.1 に示した波長での蛍光強度の経時変化を自動記録した。

2.4 反応速度の解析

錯形成速度を測定した条件では、アルミニウム、ガリウムあるいはインジウム (1×10^{-6} M) に比べ、モリン (1×10^{-4} M) が大過剰存在し、反応溶液の pH が一定に保たれているので、この反応を擬一次として取り扱うことができる。モリン及び水素イオン濃度を定数として含む条件速度定数 (k) は以下の解析から評価した。

アルミニウム及びガリウムの場合：擬一次のプロットから条件速度定数を求めた後、実測の反応曲線と計算から求めた反応曲線の誤差二乗和が最小となるように自作のプログラムでこの速度定数の値を精密化した。

インジウムの場合：ストップフロー分光光度計付属のデータ処理プログラムを用いた。

種々の pH でこのようにして条件速度定数を求め、錯形成速度に及ぼす pH の影響を検討した。

3 結果と考察

3.1 錯形成平衡

3.1.1 蛍光スペクトル 最大蛍光を發する錯体を生成する条件での各モリン錯体の蛍光スペクトルを測定したところ、いずれの錯体についても励起極大波長 (λ_{ex}) は 425 nm、蛍光極大波長 (λ_{em}) は 495 nm であった。従って、以後の測定にはこれらの波長を用いた。

3.1.2 pH の影響 アルミニウム-モリン錯体の錯形成平衡に及ぼす pH の影響を検討した結果を Fig. 1 に示す。ガリウム及びインジウムについても同様の測

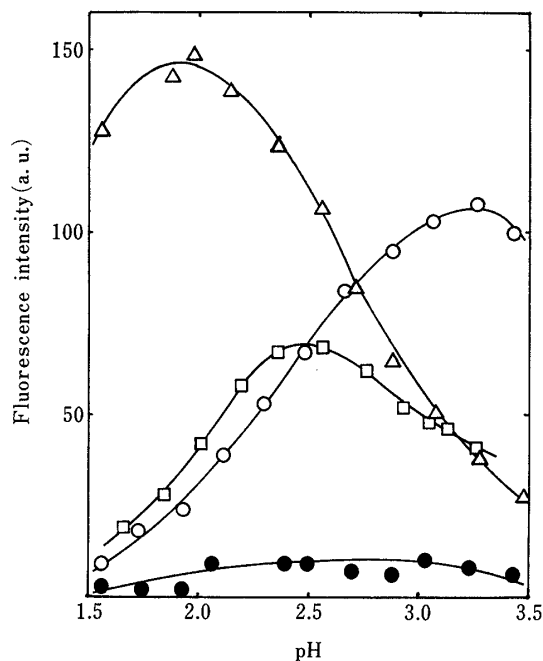


Fig. 1 Effect of pH on the fluorescence intensities of morin and its complexes with aluminium, gallium and indium

Al(○), Ga(△), In(□): 1×10^{-6} M; Morin(●); 1×10^{-4} M; Methanol: 50% v/v

Table 1 Fluorescent characteristics of the morin complexes ($\lambda_{ex}=425$ nm, $\lambda_{em}=495$ nm)

| | Optimum condition | | |
|----|---------------------|-----|-----|
| | [Morin]/M | pH | FI† |
| Al | $>4 \times 10^{-5}$ | 3.2 | 1.6 |
| Ga | $>2 \times 10^{-5}$ | 2.0 | 2.1 |
| In | $>3 \times 10^{-5}$ | 2.5 | 1.0 |

Al, Ga, In: 1×10^{-6} M; Methanol: 50% v/v.

† Fluorescence intensity relative to the In complex

定を行い, 錯形成反応に伴い最大の蛍光を発する錯体を生成する pH を決定した. その結果を Table 1 に示す.

3・1・3 モリン濃度の影響 アルミニウム, ガリウム及びインジウムについて, それぞれの最適 pH で生成する各モリン錯体の蛍光強度に及ぼすモリン濃度の影響を検討した. いずれの錯体についても, Table 1 に示した量のモリンを加えれば, その蛍光強度は最大かつ一定となったが, 共存する異種イオンによる試薬の消費を考慮して, 1×10^{-4} M のモリンを用いることとした.

3・1・4 錯形成平衡の比較 各モリン錯体の励起及び蛍光極大波長には差が見られなかったが, 最大蛍光を発する錯体を生成する pH とそのモリン濃度には金属イオンによる差異が見られた. すなわち, 最大蛍光を発する錯体を生成する pH はガリウム, インジウム, アルミニウムの順に高くなるとともに, 錯体の蛍光強度が最大かつ一定になるのに必要な試薬量も同じ順序で増加した. これらの結果は, 錯体の生成定数の大きさの順がガリウム錯体 > インジウム錯体 > アルミニウム錯体であることを示唆している.

3・2 錯形成速度

3・2・1 アルミニウムとモリンとの反応 アルミニウムとモリンとの錯形成速度を金属濃度 1×10^{-6} M, 試

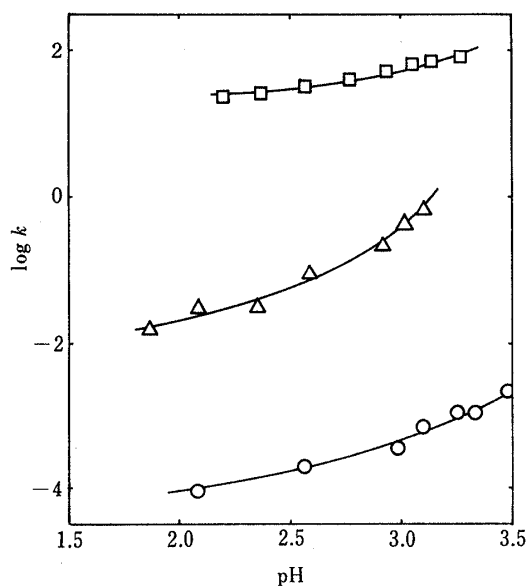


Fig. 2 Effect of pH on the rate constants for the formation of the morin complexes with aluminium, gallium and indium

Al(○), Ga(△), In(□): 1×10^{-6} M; Morin: 1×10^{-4} M; Methanol: 50% v/v

薬濃度 1×10^{-4} M, pH 2~3.5 で測定した, その結果を Fig. 2 に示す. この反応は pH の上昇に伴い速くなるものの, 反応半減期は pH 2 では約 3 時間, pH 3.5 でも約 8 分と, かなり遅い反応であった.

3・2・2 錯形成速度の比較 アルミニウムの場合と同様の測定をガリウム及びインジウムについても行い, Fig. 2 に示す結果を得た. いずれの場合も錯形成反応は pH の上昇とともに速くなった. これは, pH の上昇に伴い生成するヒドロキソ金属イオンの配位水分子交換反応が対応するアクア金属イオンのそれよりも速い¹²⁾ことによるものと考えられる. 最も加水分解を受けやすいガリウム¹³⁾にこの傾向が顕著に現れていることもこの考察を支持している. pH 2.5 での速度比を求めると, アルミニウム:ガリウム:インジウム = 1:10^{2.5}:10^{5.3} となり, 先に予想した速度比に近い値が得られた. この速度差は, 相当量過剰のアルミニウム共存下でのガリウムあるいはインジウムの選択定量を可能にする大きさである.

3・3 ガリウムの定量におけるアルミニウムの共存許容量

3・3・1 定量条件及び定量方法 Fig. 1 の結果は本反応系を用いるアルミニウム共存下でのガリウムの定量の感度に, Fig. 2 の結果はその選択性に関係する. 両者を同時に考慮して定量の最適条件を決定するために, 反応曲線をシミュレートするプログラムを作成し, ガリウムとアルミニウムの反応曲線が最も良好に分離する pH を検討した. そのようにして選択した pH 2.3 では, 両金属が共存する溶液について観測されるモリン錯体の生成反応の経時変化は, 反応開始 1 分程度で完結し一定の蛍光強度を与えるガリウムの反応曲線と, 蛍光強度が反応時間とともに直線的に増大するアルミニウムの反応曲線の和で与えられた. 従って, ガリウムの定量におけるアルミニウムの共存許容量は直線補外法¹⁴⁾¹⁵⁾で検討することとした.

3・3・2 検量線 3・3・1 で述べた検討結果を基に, 次の操作によって検量線を作成した. 操作: 2×10^{-5} M までのガリウム, メタノール 50% v/v を含む pH 2.3 の金属溶液とモリン 2×10^{-4} M, メタノール 50% v/v を含む pH 2.3 の試薬溶液とをサンプル混合器により体積比 1:1 で混合し, 425 nm で励起した 495 nm での蛍光強度を 2 分間測定し, 得られた反応曲線を反応時間ゼロへ直線補外する. 1×10^{-5} M までのガリウムについて良好な直線関係を与える検量線を得た.

±5% 以上の誤差を与える場合を妨害と定義すると,

5×10^{-7} M のガリウムの定量におけるアルミニウムの共存許容量は 2×10^{-4} M すなわち 400 倍モルであった。又、このガリウム濃度で、5 回の繰り返し定量を行った場合の相対標準偏差は 0.6% であった。検出限界をから試験値の標準偏差の 3 倍で定義すると 9×10^{-9} M すなわち 0.6 ng/ml となり、高温炭素炉 AAS の 0.1 ng/ml¹⁶⁾ よりは若干劣るものの、ICP 発光分析の 7 ng/ml¹⁶⁾ よりはるかに高感度であった。

3・4 インジウムの定量におけるアルミニウムの共存許容量

3・3・1 で述べたと同様な検討を行い、最適 pH として 2.3 を選んだ。この条件ではインジウムの錯形成は反応開始 100 ms 程度で完結するので、3・3・2 と同様の操作により蛍光強度の経時変化を 30 秒ほど測定し、得られた反応曲線を反応時間ゼロへ直線補外した。この操作により、 5×10^{-6} M までのインジウムについて良好な直線関係を与える検量線を得た。3・3・2 に示した判定基準に従うと、 5×10^{-7} M のインジウムの定量におけるアルミニウムの共存許容量は 2.5×10^{-4} M すなわち 500 倍モル、5 回の繰り返し定量に対する相対標準偏差は 0.5%、検出限界は 2 ng/ml であった。

3・2・2 で求めた条件速度定数の差から判断すると、ストップフロー法で反応を追跡すれば、更に多量のアルミニウムの共存が許容できるはずであるが、本装置は蛍光強度の相対変化の測定（速度定数の評価）には良好な再現性を与えるものの、蛍光強度の絶対値の測定の再現性は必ずしも良好ではなかったため、ストップフロー

法による検討は行わなかった。

3・5 異種イオンの共存許容量

インジウムに比べてより高感度定量が可能であったガリウムについて、その 2×10^{-7} M の定量における異種イオンの共存許容量を検討した。その結果を Table 2 に示す。±5% 以上の誤差を与える場合を妨害とした。比較的共存許容量の低い金属イオンの多くはガリウムより速いか同程度の反応時間でモリンと錯形成し、生成した錯体が蛍光を示すもの {例えば、In(III) や Sc(III)} は正の、蛍光を示さないもの {例えば、Cu(II) や Mn(II)} は負の妨害を与えた。

(1990 年 10 月、日本分析化学会)
第 39 年會において一部発表

文 献

- 1) 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).
- 2) F. D. Snell: “*Photometric and Fluorometric Methods of Analysis—Metals Part I—*”, (1978), (John Wiley, New York).
- 3) H. Onishi: “*Photometric Determination of Traces of Metals*”, in “*Chemical Analysis*”, Vol. 3, Part IIa, Edited by P. J. Elving, J. D. Winefordner, (1986), (John Wiley, New York).
- 4) G. H. Farrah, M. L. Moss: “*Treatise on Analytical Chemistry*”, Vol. 4, Edited by I. M. Kolthoff, P. J. Elving, (1966), (John Wiley, New York).
- 5) H. Onishi: “*Treatise on Analytical Chemistry*”, Vol. 2, Edited by I. M. Kolthoff, P. J. Elving, (1962), (John Wiley, New York).
- 6) K. B. Yatsimirskii: “*Kinetic Methods of Analysis*”, (1966), (Pergamon, Oxford).
- 7) M. Kopanica, V. Stará: “*Kinetic Methods in Chemical Analysis*” in “*Comprehensive Analytical Chemistry*”, Vol. 18, Edited by G. Svehla, (1983), (Elsevier, Amsterdam).
- 8) D. P. Bendito: *Analyst* (London), **109**, 891 (1984).
- 9) H. A. Mottola: “*Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*”, (1988), (John Wiley, New York).
- 10) 田端正明, 中野恵文, 河野拓治: *ぶんせき*, **1988**, 347.
- 11) 例えば, 大滝仁志, 田中元治, 舟橋重信: “溶液反応の化学”, (1977), (東京大学出版会).
- 12) S. Yamada, M. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2234 (1985).
- 13) C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer: “*The Hydrolysis of Cations*”, (1976), (John Wiley, New York).
- 14) 山田真吉: *ぶんせき*, **1989**, 885.
- 15) 山田真吉, 前島勝己, 村田 旭: *分析化学*, **40**, 455 (1991).
- 16) 日本化学会編: “*実験化学ガイドブック*”, p. 332 (1984), (丸善).

Table 2 Effect of diverse ions on the determination of 2×10^{-7} M gallium

| Tolerance ratio [ion]/[Ga] | Ions |
|-------------------------------|--|
| 5000 [†] | chloride, fluoride, nitrate |
| 1000 ^{††} | nitrite, sulfate, Li(I), Tl(I), Ba(II), Be(II), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Zn(II), Ce(IV), Cr(VI) |
| 500 | acetate, sulfite |
| 100 | Co(II), Cr(III), As(III), Au(III), Tl(III), Se(IV), As(V), V(V) |
| 10 | Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Se(VI) |
| 5 | phosphate |
| <1 | EDTA, oxalate, tartrate, In(III), Sc(III) |

† Maximum ratio examined for anion; †† Maximum ratio examined for cation



Tolerance level for aluminium in the kinetic determination of gallium and indium based on the difference in their complexation rates with morin. Shinkichi YAMADA, Noriyoshi OHTO, Motoshi NAKAMURA and Shigeru NAKAMURA (Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432)

The kinetics and thermodynamics of the complexation reactions of aluminium, gallium and indium with morin have been studied fluorometrically to find the tolerance level for aluminium in the kinetic determination of gallium and indium. Under the selected conditions in which the pH of the reaction solution and the concentration of morin are 2.3 and 1×10^{-4} M, respectively, the differences in formation rates and fluorescent intensities for the respective complexes allow kinetic separation of gallium and indium from aluminium. The more reactive gallium or indium was selectively determined by a linear extrapolation method in the presence of aluminium; gallium and indium could be determined up to 1×10^{-5} M with a detection limit of 9×10^{-9} M and up to 5×10^{-6} M with a detection limit of 2×10^{-8} M, respectively. In the determination of 5×10^{-7} M of gallium and indium, the presence of a 400- and 500-fold amount (by molarity) of aluminium could be tolerated, respectively.

(Received December 26, 1991)

Keyword phrases

kinetic determination of gallium and indium; tolerance level for aluminium; fluorescent complex with morin.
