

配位子置換反応速度の差を用いるタンタル共存下での ニオブの定量

山田真吉[®], 高井直人, 中村 基, 中村 茂*

(1991年6月5日受理)

反応速度の差を用いるタンタル共存下でのニオブの定量法を開発する目的で、ニオブ及びタンタル-ペルオキシ錯体とモリンとの配位子置換反応の平衡と速度を蛍光光度法で研究した。生成するニオブ及びタンタル-モリン錯体の蛍光強度及びその生成速度に十分な差がある条件として、過酸化水素 $3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, pH 3 を選んだ。この条件では、ニオブ-モリン錯体の蛍光はタンタル錯体のそれに比べて約 30 倍強いとともに、その生成速度は約 900 倍大きい。これらの差異に基づき、タンタル共存下でのニオブの選択定量を直線補外法で検討したところ、検出限界 $6 \times 10^{-8} \text{ M}$ で $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ までの定量が可能であり、 $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ のニオブの定量におけるタンタルの共存許容量は $5.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ であった。

1 緒 言

ニオブはタンタルと同じく水溶液中では五価の酸化状態で存在するが、そのアクアイオンは非常に加水分解を受けやすく強酸性でも水和五酸化物として沈殿するので、これらの元素を水溶液中で安定化させるために補助錯化剤が用いられる¹⁾。従って、ニオブの吸光光度定量法では、ニオブにあらかじめ配位している補助錯化剤を発色試薬で置換する反応を利用することになる。これまでに、各種有機試薬を用いる吸光あるいは蛍光光度法が多数報告されているが、タンタルによる著しい妨害を受ける場合が多い^{2)~4)}。しかしながら、これらの配位子置換反応が平衡状態に至る過程に着目すると、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選択性の向上が図れる^{5)~9)}。ニオブとタンタルのような熱力学的性質が類似している同族元素の選択定量法の設計には、このような反応速度法がとりわけ有効である。

著者らは、先に、4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール (PAR) によるニオブ及びタンタルの発色反応速度に及ぼす補助錯化剤及び反応溶液の pH の影響を検討し、pH 5 で $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ のクエン酸を補助錯化剤に用いることにより、ニオブ共存下でのタンタルの定量法¹⁰⁾を開発したが、反応の速いニオブの選択定量法を設計するには至らなかった。この原因の一つには、生成するニオブ-PAR 錯体とタンタル-PAR 錯体のモル吸光係数¹¹⁾に

大きな差のないことが挙げられる。ニオブ-モリン錯体の蛍光¹²⁾が対応するタンタル錯体のそれに比べてかなり強いことに着目し、モリンによる発色反応の平衡と速度に及ぼす補助錯化剤及び反応溶液の pH の影響を検討したところ、タンタル共存下でのニオブの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

ニオブ及びタンタル溶液は既報¹⁰⁾の操作に従い硫酸水素ナトリウムで融解し、所定の濃度 (過酸化水素の場合は最終濃度 $1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$) の補助錯化剤溶液に溶解して $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液を調製し、必要に応じてこれを希釈して用いた。モリンはアルミニウム、ベリリウム定量用試薬 (和光純薬工業) をメタノール溶液として、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用いた。

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、大塚電子 MX-7 型サンプル混合装置と上記の分光蛍光光度計とを組み合わせて測定した。pH の測定には東亜電波 IM-20E 型 pH メーターを用いた。

* 静岡大学工学部: 432 静岡県浜松市城北 3-5-1

2.3 実験操作

2.3.1 蛍光強度の測定 ニオブあるいはタンタルに適量の補助錯化剤、モリン、pH 調節剤 (過塩素酸、モノクロロ酢酸塩あるいは酢酸塩緩衝液)、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、ニオブについては 430 nm で励起し 500 nm での蛍光強度を、タンタルについては 425 nm で励起し 495 nm での蛍光強度を測定した。

2.3.2 配位子置換反応速度の測定 ニオブあるいはタンタルに適量の補助錯化剤、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濃度の補助錯化剤、pH 調節剤及びメタノールを加えた試薬溶液を調製した。この金属溶液と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、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。

2.3.3 検量線 3.4.1 で述べる定量条件に従い検量線を作成した。操作: 2×10^{-5} M までのニオブ、過酸化水素 6.4×10^{-2} M, メタノール 50% v/v を含む pH 3 (モノクロロ酢酸塩緩衝液) の金属溶液とモリン 8×10^{-4} M, メタノール 50% v/v を含む pH 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、430 nm で励起した 500 nm での蛍光強度を 2 分間ほど測定し、得られた反応曲線を反応時間ゼロへ直線補外する。 1×10^{-5} M までのニオブについて良好な直線関係を与える検量線を得た。

2.4 反応速度の解析

配位子置換反応速度を測定した条件では、ニオブあるいはタンタル (4×10^{-6} M) に比べ、モリン (4×10^{-4} M) 及び補助錯化剤 (過酸化水素の場合は $3.2 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-2}$ M) が大過剰に存在し、反応溶液の pH が緩衝されているので、反応を擬一次として扱うことができる。反応開始 t 秒後及び反応完結時の溶液の蛍光強度 F_t 及び F_∞ の測定から $\ln(F_t - F_\infty) \sim t$ のプロットを行うと、その傾きよりモリン、補助錯化剤及び水素イオン濃度を定数として含む条件速度定数 (ニオブ及びタンタルに対する条件速度定数をそれぞれ k_{Nb} 及び k_{Ta} で表す) が得られる。これらの条件速度定数への補助錯化剤及び水素イオン濃度の依存性から、配位子置換反応速度に及ぼすこれら実験変数の効果を検討した。

3 結果と考察

3.1 補助錯化剤の効果

モリンとの配位子置換反応速度に及ぼす補助錯化剤の効果を酒石酸 (2×10^{-2} M), クエン酸 (2×10^{-2} M), ニトリロ三酢酸 (2.5×10^{-4} M) 及びエチレンジアミン四酢酸 (2×10^{-4} M) について pH 1~4 で検討したが、いずれの反応系においてもニオブとタンタルの条件速度定数には 10 倍以内の差しか認められなかった。補助錯化剤として過酸化水素を用いた場合には、両者の反応速度に大きな差が見られたので、この反応系を詳細に検討した。

3.2 ニオブ-ペルオキソ錯体とモリンとの配位子置換平衡

3.2.1 蛍光スペクトル 過酸化水素を 3.2×10^{-2} M 含む溶液中で生成するニオブ-モリン錯体の励起極大波長は 430 nm, 蛍光極大波長は 500 nm にあり、両波長とも pH 1~3.5 の範囲では pH には依存しなかった。励起及び蛍光極大波長に若干の差が見られたものの、過酸化水素 3.2×10^{-3} 及び 3.2×10^{-4} M についても同様な結果が得られた。

3.2.2 pH の影響 ニオブの配位子置換平衡に及ぼす pH の影響を種々の過酸化水素濃度で検討した。結果の一例を Fig. 1 に示す。過酸化水素を 3.2×10^{-3} 及び 3.2×10^{-4} M 含む溶液についても、錯体の蛍光強度には同様の pH 依存性が見られるとともに、過酸化

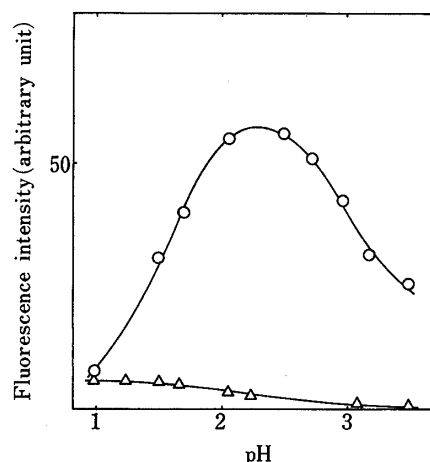


Fig. 1 Effect of pH on the fluorescence intensity of niobium and tantalum complexes with morin
Nb(○), Ta(△): 4.0×10^{-6} M; Morin: 4.0×10^{-4} M; H_2O_2 : 3.2×10^{-2} M; Methanol: 50% v/v

Table 1 Fluorescent characteristics of morin complexes

| $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{M}$ | $\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ | $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ | Optimum pH | FI [†] |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|-----------------|
| Niobium | | | | |
| 3.2×10^{-4} | 425 | 505 | 2.8 | 100 |
| 3.2×10^{-3} | 425 | 505 | 2.8 | 93 |
| 3.2×10^{-2} | 430 | 500 | 2.3 | 41 |
| Tantalum | | | | |
| 3.2×10^{-4} | 425 | 500 | 2.2 | 3 |
| 3.2×10^{-3} | 425 | 500 | 1.6 | 3 |
| 3.2×10^{-2} | 425 | 495 | 1.4 | 4 |

Nb, Ta: 4×10^{-6} M; Morin: 4×10^{-4} M; Methanol: 50% v/v. † Fluorescence intensity (relative to the Nb complex formed at $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.2 \times 10^{-4}$ M)

水素濃度が増すにつれて錯体の蛍光強度は低下した。配位子置換反応に伴い最大の蛍光を発する錯体を生成する pH を Table 1 に示す。

3・2・3 モリン濃度の影響 上記 3 種の濃度の過酸化水素を含む溶液について、それぞれの最適 pH で生成するニオブ-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。いずれの過酸化水素濃度でも、 $(2\sim 4) \times 10^{-4}$ M のモリンを加えれば、生成する錯体の蛍光強度は最大かつ一定となった。そこで、タンタル共存下でのニオブの配位子置換反応を検討する場合のタンタルによる試薬の消費を考慮して、以後の測定には 4×10^{-4} M のモリンを用いることとした。

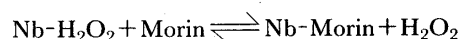
3・2・4 配位子置換平衡の比較 タンタル-ペルオキシ錯体とモリンとの配位子置換平衡について得られた結果をニオブの場合とともに Table 1 にまとめた。いずれの過酸化水素濃度においても、生成する両モリン錯体の励起及び蛍光極大波長には大差が見られなかった。最大の蛍光を発する錯体を生成する pH は、タンタルよりニオブのほうが 0.5~1 pH 単位ほど高く、過酸化水素濃度が増すにつれて両金属とも酸性側へシフトした。顕著な相違が錯体の蛍光強度に見られ、いずれの過酸化水素濃度においても、ニオブ-モリン錯体がタンタル-モリン錯体よりも 10~30 倍ほど強い蛍光を発した。

3・3 配位子置換反応速度

3・3・1 ニオブ-ペルオキシ錯体とモリンとの反応

Table 1 に示した 3 種の過酸化水素濃度について、ニオブ-ペルオキシ錯体とモリンとの配位子置換反応の条件速度定数 (k_{Nb}) を種々の pH で求めたところ、pH 2 以下ではいずれの過酸化水素濃度でも k_{Nb} はほぼ同じ

値であったが、pH 2 以上では過酸化水素濃度が高いほど反応は速く進行した (例えば、pH 3 での反応半減期は過酸化水素 3.2×10^{-2} M では約 1 秒、 3.2×10^{-3} M では約 2 秒、 3.2×10^{-4} M では約 3 秒)。又、過酸化水素濃度が一定の場合には pH が高いほど反応は速く進行した (例えば、過酸化水素 3.2×10^{-2} M での反応半減期は pH 3 では約 1 秒、2.5 では約 4 秒、2 では約 8 秒)。pH 2 以上で過酸化水素濃度が高いほど条件速度定数が大きくなるのは、過酸化水素及び pH が高くなるにつれて



で表される配位子置換平衡が左方向に偏るため k_{Nb} へのモリン錯体の解離反応 (この速度は過酸化水素濃度に比例する) の寄与が大きくなるためであろう。モリン錯体の蛍光強度が過酸化水素を 3.2×10^{-2} M 含む溶液では pH 2.3 以上で低下する (Fig. 1 参照) とともに、過酸化水素濃度の増加とともに低下する (Table 1 参照) ことも上記の考察と一致している。

3・3・2 タンタル-ペルオキシ錯体とモリンとの反応

ニオブの場合と同様な検討を行った。タンタル-ペルオキシ錯体とモリンとの配位子置換反応の条件速度定数 (k_{Ta}) の値は、pH 1~3.5 では過酸化水素濃度には依存しなかった。又、この反応は pH 約 2 で最も遅く (反応半減期は約 30 分)、これより pH が高くても低くてもわずかに速くなる傾向が見られた。

3・3・3 配位子置換反応速度の比較

ニオブ及びタンタルについて、3 種類の過酸化水素濃度で求めた条件速度定数 k_{Nb} と k_{Ta} との比を pH に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。過酸化水素濃度が一定の場合には pH が高くなるほど、pH 2 以上では過酸化水素濃度が高くなるほど、両者の速度差は大きくなった。

3・4 ニオブの定量

3・4・1 定量条件及び定量方法

Table 1 の結果は本反応系を用いるタンタル共存下でのニオブの定量法の感度に、Fig. 2 の結果は選択性に関係する。感度を重視すれば定量の最適条件は過酸化水素 3.2×10^{-4} M, pH 2.8 となるが、感度を大きくは損なわずに選択性を向上させるための条件として、過酸化水素 3.2×10^{-2} M, pH 3 を選んだ。この条件では、ニオブとタンタルの反応速度に約 900 倍の差があり、生成するモリン錯体の蛍光強度にも十分な差がある (Fig. 1 参照)。

このような条件下で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、反応開始数

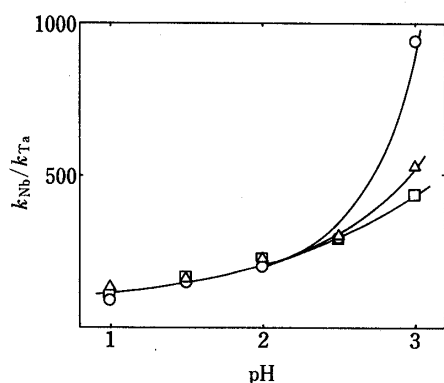


Fig. 2 Effect of pH on $k_{\text{Nb}}/k_{\text{Ta}}$

Nb, Ta: 4.0×10^{-6} M; Morin: 4.0×10^{-4} M; H_2O_2 : 3.2×10^{-2} M (○), 3.2×10^{-3} M (△), 3.2×10^{-4} M (□); Methanol: 50% v/v

Table 2 Effect of diverse ions on the determination of 2×10^{-6} M of niobium(V)

| Tolerance ratio [ion]/[Nb(V)] | Diverse ion |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1000 [†] | acetate, chloride, nitrate, nitrite, perchlorate, sulfite, K(I), Li(I), Na(I), Ge(IV), As(V) |
| 100 | phosphate, tartrate, Tl(I), Co(II), Hg(II), Au(III), Se(IV), V(V), Se(VI) |
| 10 | Be(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), As(III), La(III), Tl(III) |
| 1 | Ni(II), Pt(II), Al(III), Bi(III), Cr(III), Y(III), Ce(IV), Hf(IV), Zr(IV), Cr(VI) |
| <1 | EDTA, oxalate, Cu(II), Pd(II), Zn(II), Ce(III), Fe(III), Ga(III), In(III), Lu(III), Sc(III), Sm(III), Sn(IV), Ti(IV), Mo(VI), W(VI) |

[†] Maximum ratio examined

秒後で完結し一定の蛍光強度を与えるニオブの反応曲線と、蛍光強度の経時変化が直線で近似できるほどにしか進行しないタンタルの反応曲線の和で与えられる。従って、タンタル共存下でのニオブの定量には直線補外法¹³⁾を用いることとした。

3.4.2 タンタルの影響 4×10^{-6} M のニオブの定量に及ぼすタンタルの影響を検討したところ、 5.6×10^{-5} M までの共存が許容された。

又、このニオブ濃度で、5回の繰り返し定量を行った場合の相対標準偏差は0.8%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 6×10^{-8} M すなわち 6 ng/ml となり、ICP-AES の 10 ng/ml¹⁴⁾ に匹敵する感度であった。

3.4.3 共存イオンの影響 2×10^{-6} M のニオブの定量に及ぼす共存イオンの影響を代表的なイオンについて検討した。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。シュウ酸と EDTA を除くほとんどの陰イオンは 1000 倍もしくは 100 倍モル共存しても妨害しないが、かなり多くの陽イオンが妨害する。これらの多くは、ニオブよりも速いかあるいは同程度の反応時間でモリンと蛍光性錯体を生成するため正の妨害を与える。従って、本法を実試料中のニオブの定量に応用するに当たっては、陰イオン交換クロマトグラフィーあるいは溶媒抽出法³⁾⁴⁾によりこれらの元素を前分離する必要がある。しかし、ニオブ及びタンタルを主成分としニオブに対して 0.1~0.2 倍モル程度の鉄及びマンガンしか副成分として含まないコロンブ石¹⁾のような特殊な試料中のニオブの定量には本法の応用が期待できる。

(1990年10月, 日本分析化学会)
(第39年会において一部発表)

文 献

- 1) W. R. Schoellar: "The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium", (1937), (Chapman and Hall, London).
- 2) E. Lasnner, R. Puschel: "Chelates and Chelating Agents in the Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum" in "Chelates in Analytical Chemistry", Vol. 2, Edited by H. A. Flaschka, A. J. Barnard, Jr., (1969), (Marcel Dekker, New York).
- 3) F. D. Snell: "Photometric and Fluorometric Methods of Analysis—Metals Part I—", (1978), (John Wiley, New York).
- 4) H. Onishi: "Photometric Determination of Traces of Metals" in "Chemical Analysis", Vol. 3, part IIb, Edited by P. J. Elving, J. D. Winefordner, (1989), (John Wiley, New York).
- 5) K. B. Yatsimirskii: "Kinetic Methods of Analysis", (1966), (Pergamon, Oxford).
- 6) M. Kopanica, V. Stará: "Kinetic Methods in Chemical Analysis" in "Comprehensive Analytical Chemistry", Vol. 18, Edited by G. Svehla, (1983), (Elsevier, Amsterdam).
- 7) D. P. Bendito: *Analyst* (London), **109**, 891 (1984).
- 8) H. A. Mottola: "Kinetic Aspects of Analytical Chemistry", (1988), (John Wiley, New York).
- 9) 田端正明, 中野恵文, 河島拓治: *ぶんせき*, **1988**, 347.
- 10) S. Yamada, H. Anma, A. Murata: *Anal. Sci.*, **4**,

- 49 (1988).
 11) S. Yamada, N. Taki, T. Katoh, A. Murata: *Anal. Sci.*, **6**, 567 (1990).
 12) 長田哲也, 西森修次, 木村 仁, 伊東啄史, 村田 旭: 分析化学, **38**, 473 (1989).
 13) 山田真吉: ぶんせき, **1989**, 885.
 14) 日本化学会編: “実験化学ガイドブック”, p. 332 (1984), (丸善).



Kinetic determination of niobium in the presence of tantalum based on the difference in the rate of ligand substitution. Shinkichi YAMADA, Naoto TAKAI, Motoshi NAKAMURA and Shigeru NAKAMURA (Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432)

The kinetics and thermodynamics of ligand substitution reactions of niobium and tantalum complexes involving hydrogen peroxide as an auxiliary complexing agent with morin have been studied fluorometrically. Under selected conditions in which the concentration of hydrogen peroxide and the pH of the reaction solution were 3.2×10^{-2} M and 3, respectively, the fluorescence intensity of the niobium-morin complex was about 30-times higher than that of the corresponding tantalum complex and the rate of substitution involving niobium was about 900-times faster than that involving tantalum. These differences allow a kinetic separation of niobium from tantalum; the more reactive niobium was selectively determined up to 1×10^{-5} M with a detection limit of 6×10^{-8} M by a linear extrapolation method. In the determination of 4×10^{-6} M of niobium, the presence of a 16-fold amount (by molarity) of tantalum could be tolerated.

(Received June 5, 1991)

Keyword phrases

kinetic determination of niobium in the presence of tantalum; ligand substitution reactions of niobium- and tantalum-peroxo complexes with morin; fluorometry.