

メチレンブルーの亜鉛による還元反応における触媒作用を利用した微量チタンの吸光光度定量法

著者	米原 範伸, 迫田 淳一, 富安 卓滋, 坂元 隼雄, 鎌田 政明
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	21
ページ	75-79
別言語のタイトル	Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Titanium based on its Catalytic Effect on the Reduction of Methylene Blue by Zinc
URL	http://hdl.handle.net/10232/00012469

メチレンブルーの亜鉛による還元反応における触媒作用を利用した 微量チタンの吸光光度定量法

米原範伸*・迫田淳一*・富安卓滋*・坂元隼雄*・鎌田政明*

(1988年9月1日受理)

Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Titanium based on its Catalytic Effect on the Reduction of Methylene Blue by Zinc

Norinobu YONEHARA, Junichi SAKODA, Takashi TOMIYASU,
Hayao SAKAMOTO and Masaakira KAMADA

Abstract

A kinetic method is presented for the determination of micro amounts of titanium based on its catalytic effect on reduction of methylene blue by metallic zinc in acidic solution. The reaction is followed by measuring the decrease in absorbance of methylene blue at 660 nm.

To 5.5 ml of sample solution in a glass stoppered tube, 3.5 ml of 9.0 M sulfuric acid and 1.0 ml of 1.0×10^{-3} M methylene blue are added. This solution is kept at 30°C in a water bath. The reaction is initiated by adding 0.70 g of metallic zinc (sandy). Zinc settles in the bottom of the tube, in which hydrogen gas is evolved. The decolorization of methylene blue may proceed on the surface of zinc, but as the solution is stirred by the gas bubbles, the color of the solution is uniform during the reaction. Exactly 30 min after the addition of zinc, the absorbance of the solution is measured at 660 nm in 1 cm glass cells against a distilled water reference. Titanium can be determined in the range 0.1–1.6 mg l⁻¹. The relative standard deviations are 11, 5.8 and 3.0 % for 0.20, 0.60 and 1.00 mg l⁻¹ titanium, respectively (n=7).

1. 緒 言

接触分析法は比較的簡単な装置によって、簡易迅速に高感度分析が可能な点、大きな特徴を有しており、近年これらの利点が次第に認識されるようになってきたが、これまでもかなり多数の元素が接触分析法の対象となっている¹⁾。なかでもバナジウム、マンガン、鉄、コバルト及び銅などの一連の遷移金属元素については、それぞれ種々の反応を利用した多数の方法が報告されているが²⁾、チタンの接触分析法については二、三の報告があるに過ぎない³⁻⁵⁾。

メチレンブルーは酸性溶液中で金属亜鉛によって還元され退色する。この反応に微量のチタンが共存すると、その触媒作用により退色が促進される。この反応は微量チタンの検出法の一つとして利用されているが⁶⁾、Litvinenkoはこの還元反応速度に対するチタンの影響を検討し、

* 鹿児島大学理学部化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan.

$2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($1 - 10 \text{ mg l}^{-1}$) のチタンの定量が可能であることを示唆している⁷⁾。著者らはこの反応を微量チタンの定量法として利用できるよう、さらに検討し良好な結果を得た。この方法によって $0.1 - 1.6 \text{ mg l}^{-1}$ のチタンを定量できる。

2. 実 験

2.1 試薬と器具

試薬はすべて市販の特級品を、水は再蒸留水を使用した。

チタン標準溶液：二酸化チタン 0.834 g を白金つぼでピロ硫酸カリウム 15 g と融解し、冷却後、融成物を硫酸 (1+9) に溶かし、硫酸 (1+9) で正しく 500 ml にして、 $1.00 \text{ g l}^{-1} \text{ Ti}$ 溶液を調製した。所用濃度の溶液は、この溶液を適宜水で希釈して用いた。なお、 10 mg l^{-1} 以下の溶液は毎日希釈調製することが必要である。

メチレンブルー溶液 ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$)：メチレンブルー ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl} \cdot \text{N}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.935 g を水に溶かし 250 ml にした。この溶液を適宜希釈して、所定濃度の溶液とした。

硫酸溶液 (9.0 M)

金属亜鉛：和光純薬工業製砂状亜鉛を使用した。

分光光度計：日立101型分光光度計を使用した。

恒温槽：タイヨーCL-15型循環恒温水槽を用いて一定温度に保った。

2.2 定量操作

試料溶液 5.5 ml を共栓付試験管にとり、これに 9.0 M 硫酸 3.5 ml 及び $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ メチレンブルー溶液 1.0 ml を加えた後、 30°C の恒温槽に浸す。一定温度になってから、金属亜鉛 0.70 g を加え反応を開始させる。亜鉛は試験管の底に沈降し水素ガスを発生する。メチレンブルーの退色は溶液が亜鉛に接触する面で起こるが水素の気泡によって溶液は攪拌されるので、退色は溶液全体で均一に進行する。30分間反応させた後、亜鉛が混入しないように注意して、溶液を 1.0 cm セルに移す。水素の気泡により溶液はしばらくの間、白濁しているが、1, 2分後透明な溶液となる。波長 660 nm で水を対照液として未反応のメチレンブルーの吸光度を測定する。セルに移した溶液は透明になった後、数分後から再び青色を回復し、吸光度は次第に高くなるので、吸光度の測定は溶液が透明になった後、5分以内に行うのが望ましい。

3. 結果及び考察

3.1 反応速度曲線

空試験溶液及びチタン溶液について、2.2の定量操作において種々の反応時間での吸光度を測定した。得られた結果をFig. 1に示す。反応時間の増大とともにメチレンブルーは還元されて退色し、吸光度は低下する。チタンが共存すると、その触媒作用により速やかに退色する。両者の吸光度差 ($\Delta(\text{Abs})$) は反応時間の経過とともに大きくなり、定量感度は高くなるが、図に示した反応条件下では30-40分で最大となった。

3.2 反応条件の検討

反応温度の影響を $25 - 40^\circ\text{C}$ の範囲について検討した。温度の上昇とともに空試験溶液及びチタン溶液ともに反応速度は増大する。反応時間が20-40分の範囲では、温度を変えても $\Delta(\text{Abs})$ はほとんど変化しない。温度が低いとやや再現性がおとり、温度を高くすると空試験の吸光度が低くなるので定量範囲がせまくなる。この結果と年間を通じての温度調節の容易さを考慮すると 30°C が適当である。

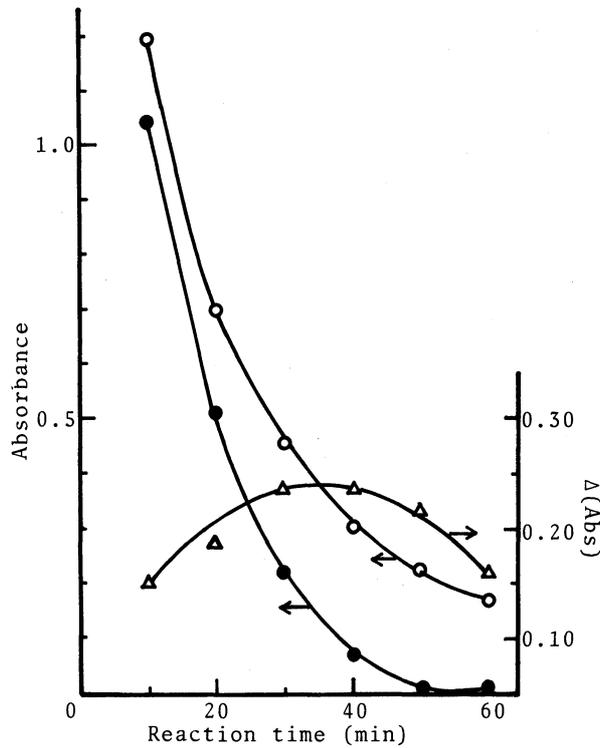


Fig. 1. Absorbance vs time curves for the methylene blue-zinc reaction.
(○) Blank ; (●) 10.0 mg l^{-1} titanium. Conditions : $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ methylene blue ;
3.15 M sulfuric acid ; 0.70 g metallic zinc added ; 30°C .

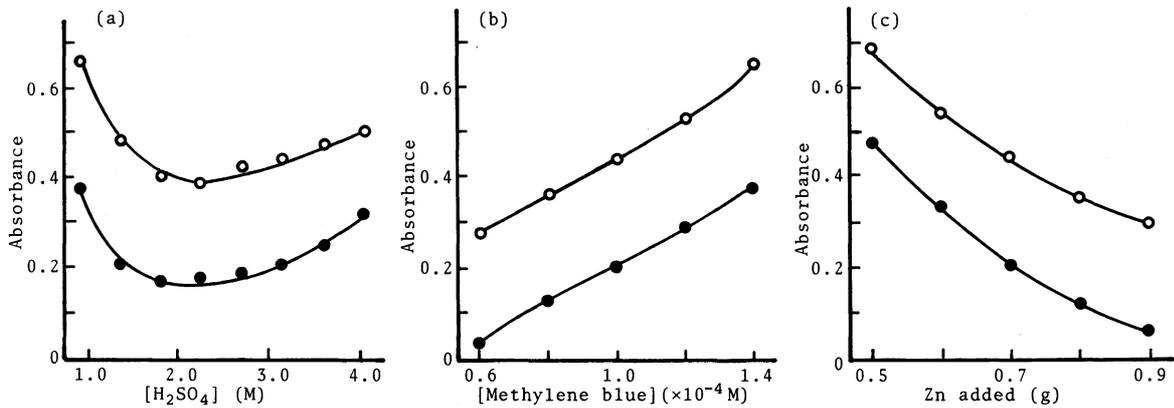


Fig. 2. Effect of (a) sulfuric acid concentration, (b) methylene blue concentration and
(c) amount of metallic zinc. All symbols and conditions (except the condition indicated
on abscissa) as in Fig. 1. Reaction time 30 min in all cases.

Fig. 2には各試薬濃度の影響を示した。亜鉛の添加量を大きくすると、定量感度 ($\Delta(\text{Abs})$) はやや大きくなるが、硫酸及びメチレンブルーについては、その濃度を変化させても定量感度にはほとんど変化がない。硫酸濃度が1M以下の場合、測定値のばらつきが大きい。再現性及び

定量操作における試薬の使用量を考慮すると、硫酸濃度は3M程度が適当である。メチレンブルーについては、濃度が高い方が定量範囲が広く好ましいが、高すぎると再現性が低下するので $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ とした。亜鉛の添加量を増すと反応速度は大きくなり、また同一量添加しても亜鉛の粒子が小さいと、溶液との接触面積が大きくなるので、退色は速やかに進行する。粒子が小さすぎると反応中試験管の中を、亜鉛が不規則に浮き沈みし、反応溶液をセルに移す際亜鉛がセル中に混入するのを防ぐことができないので、吸光度の測定が不可能となる。亜鉛は反応中試験管の底に沈降する程度の大きさで、できるだけ小さい粒子のものが望ましい。市販の砂状亜鉛の中から適当なものを選んで使用したが、定量感度と定量範囲の点から、0.7 g添加した。粒子の大きさによって添加量を変えれば同様な検量線がえられる。Fig. 2には反応時間30分での結果を示したが、20分及び40分の反応時間でも類似した結果となった。しかし、(a)~(c)いずれの場合においても、20分では定量範囲は広いが、感度及び再現性におとりに、40分では定量範囲がせまくなる。以上の点から反応時間は30分が適当であった。

3.3 検量線と再現性

以上、反応条件を検討した結果、定量操作を2.2のように定めた。種々の濃度のチタン標準溶液を用いて測定した結果をFig. 3に示す。この定量操作によって $0.1\text{--}1.6 \text{ mg l}^{-1}$ のチタンの定量ができる。0.20, 0.60及び 1.00 mg l^{-1} での7回くり返し実験における相対標準偏差はそれぞれ11%, 5.8%及び3.0%であった。

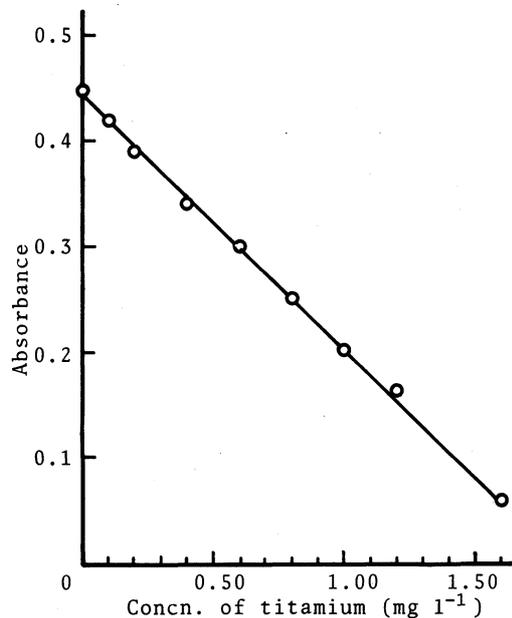


Fig. 3. Calibration graph by recommended procedure. Reaction time 30 min. Other conditions as in Fig. 1.

3. 4 共存イオンの影響

本法に対する共存イオンの影響を調べるため、 0.60 mg l^{-1} のチタンに種々のイオンを共存させ、2. 2の定量操作によって測定した。

K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- は 1 g l^{-1} , Ca^{2+} は 200 mg l^{-1} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , ClO_4^- は 100 mg l^{-1} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^- は 10 mg l^{-1} , Cr^{3+} は 1 mg l^{-1} 共存しても妨害しない。V(V), Nb(V), Cr(VI), Mo(VI)は 1 mg l^{-1} でW(VI)は 0.1 mg l^{-1} で正の妨害を示し、 0.60 mg l^{-1} のチタン溶液におけるチタンの定量値はそれぞれ1.41, 0.73, 0.72, 1.29及び0.68 mg l^{-1} となった。 Fe^{3+} は 1 mg l^{-1} で負の妨害を示し、 0.60 mg l^{-1} チタンに対する測定値は 0.40 mg l^{-1} となった。

文 献

- [1] 河寫拓治, 米原範伸: 分化, **21**, 825 (1972).
- [2] 米原範伸, 河寫拓治: ぶんせき, **1983**, 418 (1983).
- [3] A. K. Babko, V. A. Litvinenko: *Zh. Anal. Khim.*, **21**, 302 (1966); *J. Anal. Chem., USSR*, **21**, 267 (1966).
- [4] V. A. Litvinenko: 同上, **23**, 1807 (1968); 同上, **23**, 1586 (1968).
- [5] S. U. Kreingol'd, V. N. Antonov, A. N. Vasnev, L. G. Kamentseva, E. V. Loginova: 同上, **33**, 928 (1978); 同上, **33**, 717 (1978).
- [6] Feigl: "Spot Test in Inorganic Analysis" 5th Ed. p.199 (1958). (Maruzen Asian Edition).
- [7] V. A. Litvinenko: *Vestn. Kiev. Politekh. Inst. Ser. Khim. Mashinostr. Tekhnol.*, **1969**, No.6, 54; *Chem. Abstr.*, **74** (VII) 140559s (1971).