

# 過剰のクロム(VI)によるトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)錯体の酸化反応速度を利用した微量アンチモン(III)の間接吸光光度定量法

米原範伸\*・西本泰幸・鎌田政明\*

(1984年9月5日受理)

Indirect Kinetic Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Antimony(III) by Means of the Oxidation Reaction of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) by Excess Chromium(VI)

Norinobu YONEHARA\*, Yasuyuki NISHIMOTO and Masaakira KAMADA\*

(Received Sep. 5, 1984)

## Abstract

An indirect kinetic method for the determination of antimony(III) has been developed. Antimony(III) is oxidized to antimony(V) by chromium(VI) and the excess of chromium(VI) is then determined kinetically. In sulfuric acid, chromium(VI) oxidizes tris(1,10-phenanthroline)iron(II), ferroin, to the iron(III) complex. The rate of the reaction increases with an increase in the concentration of chromium(VI). The reaction can be followed by measuring the decrease in absorbance of ferroin at 510 nm. The slope of the first-order plot is used as a parameter for the antimony(III) determination; the larger the concentration of antimony(III), the smaller the slope. Antimony(III) can be determined in the range  $0.2-10 \mu\text{g ml}^{-1}$ . The relative standard deviation is 7.3% at  $4.0 \mu\text{g ml}^{-1}$  antimony(III).

## 1. 緒 言

アンチモンは海水、河川水及び温泉水中に微量に含まれているが、近年、火山活動や地熱開発による環境への影響を考察する上で、ヒ素と共に注目されている元素である。微量アンチモンの定量法としては、吸光光度法<sup>1)</sup>及び原子吸光法<sup>2)</sup>等が広く用いられている。著者らは先にクロム(VI)によるトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)錯体(フェロイン)の酸化反応に対する促進作用を利用した微量アンチモン(III)の吸光光度定量法を報告した<sup>3)</sup>。濃赤色のフェロインは硫酸酸性でクロム(VI)によって鉄(III)錯体(フェリイン)にゆっくりと酸化され、無色になる。この反応はクロム(VI)濃度について1次反応であり、反応速度はクロム(VI)の濃度変化に比例して変化する<sup>4)</sup>。一方、アンチモン(III)はクロム(VI)によってアンチモン(V)に定量的にしかも速やかに酸化される。従ってアンチモン(III)を過剰のクロム(VI)と反応させた後、未反応のクロム(VI)を

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

フェロインと反応させ、この反応の速度を測定することによっても、微量アンチモン(Ⅲ)を間接的に定量することができる。

## 2. 実 験

### 2.1 試薬と器具

試薬はすべて市販の特級品を、水は蒸留水を使用した。

アンチモン(Ⅲ)標準溶液：金属アンチモン100mgを濃硫酸25mlに強熱して溶かし、冷却後2.6M硫酸で1lにして、 $100\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液を調製した。次にこの溶液中の酸濃度を炭酸ナトリウムを用い、中和滴定によって求めた。この溶液20mlをとり、ちょうど必要量の炭酸ナトリウムを加えて酸を中和した後、水で100mlに希釈して $20\mu\text{g}/\text{ml}$ アンチモン(Ⅲ)溶液を調製し、適宜希釈して用いた。

フェロイン溶液：1,10-フェナントロリン一水和物0.404g及び硫酸鉄(Ⅱ)七水和物0.189gを水に溶かした後、水で100mlに希釈して、 $6.8 \times 10^{-3}\text{M}$ 溶液を調製し、これを適宜希釈して用いた。

ニクロム(VI)酸カリウム溶液：ニクロム(VI)酸カリウム0.147gを水に溶かして、100mlとし、 $2.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 溶液を調製した。この溶液を適宜希釈して使用した。

分光光度計：日立製200-20型ダブルビーム分光光度計に恒温セルホルダー及び日立200型記録計を設置して使用した。

恒温槽：タイヨー・サーモユニットC-550及びクールニックス・ディップCTD-1を用い、恒温水を恒温セルホルダーに循環させて、セル中の溶液を一定温度に保った。

かくはん装置：エムエス機器製アクロバットスターラーを分光光度計のセル室内に設置し、セル中の溶液をかくはんした。

マイクロピペット：ギルソン製ピペットマンP-200を使用した。

### 2.2 測定方法

所定濃度のアンチモン(Ⅲ)溶液1.50mlを1.00cmセルにとり、所定濃度の硫酸及びニクロム(VI)酸カリウム溶液0.10mlを加えた後、これを一定温度に保った分光光度計のセルホルダーに入れ、セル室内に設置したマグネチックスターラーによって、セル中の溶液をかくはんする。次に記録計の紙送りをスタートさせ、ペン先があらかじめ時間0秒と定めたラインに達した時、所定濃度のフェロイン溶液0.20mlをマイクロピペットを用いて直接セル中へ注入し、反応を開始させる。波長510nmで水を対照液として、フェロインの吸光度変化を追跡記録させる。この操作によって反応開始2秒後からの吸光度変化が追跡できる<sup>3)</sup>。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 フェロイン-クロム(VI)反応におけるアンチモン(Ⅲ)の影響

空試験溶液及びアンチモン(Ⅲ)溶液においてクロム(VI)によるフェロインの酸化反応を行わせ、2.2の操作によってフェロインの吸光度の時間変化を追跡記録した。フェロインの吸光度は反応の進行につれて次第に減少する。アンチモン(Ⅲ)が共存すると、クロム(VI)はアンチモン(Ⅲ)と定量的に反応し、クロム(Ⅲ)になる。従って、フェロインと反応するクロム(VI)の初濃度が減少することになり、フェロインの酸化反応の速度は小さくなる。

Fig. 1はフェロインの酸化反応の速度曲線から、反応開始後10秒ごとの吸光度値を読みとり、その対数値を反応時間に対してプロット(1次反応プロット)したものである。空試験及びアンチモン(Ⅲ)溶液ともに反応開始後60秒までは直線になる。アンチモン(Ⅲ)濃度が増大するにつれて、

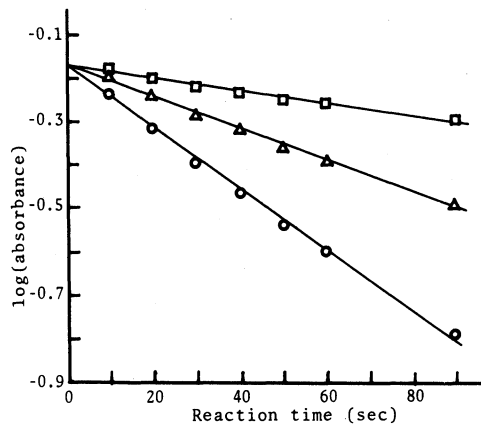


Fig. 1. First-order plots for the ferrioxal-dichromate reaction. Antimony(III) added: (○) Blank; (△) 8.0 μg; (□) 16.0 μg ( $6.5 \times 10^{-5}$  M ferrioxal;  $2.9 \times 10^{-5}$  M potassium dichromate; 1.9 M sulfuric acid; 25°C).

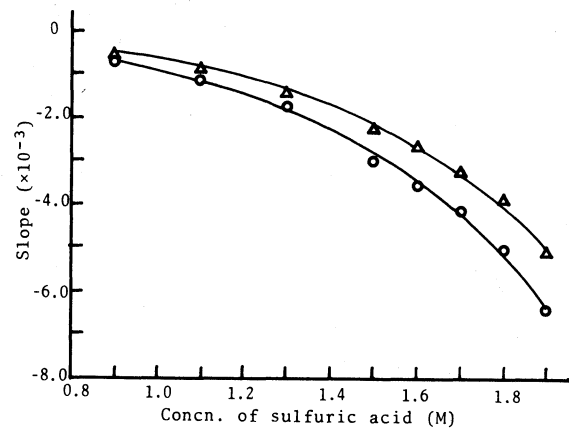


Fig. 2. Effect of sulfuric acid concentration. (○) Blank; (△) 2.0 μg antimony(III) per 2.1 ml ( $4.5 \times 10^{-5}$  M ferrioxal;  $1.9 \times 10^{-5}$  M potassium dichromate; 25°C).

反応速度は小さくなり、直線の傾斜(みかけの速度定数)も小さくなる。従って、この直線の傾斜値をアンチモン(III)定量のパラメーターとして用いた。

### 3.2 反応条件の検討

アンチモン(III)の定量に最適な反応条件を求めるため、反応温度及び各試薬濃度の影響を検討した。

空試験溶液及びアンチモン(III)溶液を用い、Fig. 1に示した反応条件のもとで反応温度を20~35°Cの範囲で変化させて測定し、1次反応プロットの傾斜値を求めた。温度の上昇とともにフェロインの酸化反応速度は大きくなる。空試験の傾斜値とアンチモン(III)溶液のそれとの差は、温度が高くなるにつれてわずかに大きくなり、アンチモン(III)の定量感度は高くなるが、35°Cでは測定値の再現性が低下した。定量感度及び再現性を考慮して、反応温度は25°Cとした。

Fig. 2にはこの反応に対する硫酸濃度の影響を示した。硫酸濃度0.9Mでは反応速度はかなり小さく、空試験及びアンチモン(III)溶液間に速度の差がほとんど見られない。硫酸濃度が高くなるにつれて、反応速度は大きくなり、それとともに空試験及びアンチモン(III)溶液間の傾斜値の差も大きくなり、定量感度が増大する。しかし硫酸濃度を1.9Mより高くするためには、試薬としてかなり高濃度の硫酸を加える必要があり、定量操作として好ましくない。よって、硫酸濃度は1.9Mとした。

フェロイン濃度の影響を検討するため、Fig. 2に示した反応条件のもとでフェロイン濃度を  $3 \times 10^{-5}$  ~  $8 \times 10^{-5}$  Mの範囲で変えて測定し、1次反応プロットの傾斜値を求めた。この傾斜値はフェロイン濃度についてのみかけの速度定数に相当するので、空試験及びアンチモン(III)溶液いずれにおいても、フェロイン濃度が変化しても傾斜はほぼ一定値を示す。しかし、フェロイン濃度  $5 \times 10^{-5}$  M以下では反応速度及び反応開始時における吸光度が小さく、時間の経過にともなう吸光度変化が小さいので、えられた傾斜値のばらつきが大きい。定量法の条件としては  $5 \times 10^{-5}$  M以上が適当であり、本法では  $6.5 \times 10^{-5}$  Mとした。

クロム(VI)によるフェロインの酸化反応速度はクロム(VI)濃度について1次であり<sup>4)</sup>, 二クロム(VI)酸イオンの初濃度を種々変えて実験を行い, えられた傾斜値を二クロム(VI)酸イオン濃度に対してプロットすると直線となる。アンチモン(III)溶液ではアンチモン(III)が一定量の二クロム(VI)酸イオンと反応し, その濃度が減少するので, 直線は空試験のそれに対して平行に移動する。二クロム(VI)酸イオン濃度を大きくすると定量範囲は広がるが,  $4 \times 10^{-5} \text{M}$ 以上では反応が速すぎて, 再現性が低下する。定量条件としては $2.9 \times 10^{-5} \text{M}$ が適当であった。

### 3.3 定量操作と検量線

以上, 反応条件を検討した結果, 定量操作を次のように定めた。試料溶液1.50mlを1.00cmセルにとり, 13.3M硫酸0.30ml及び $6.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 二クロム(VI)酸カリウム溶液0.10mlを加えた後, これを25°Cに保った分光光度計の恒温セルホルダーに入れる。2.2で述べた方法と同様にして,  $6.8 \times 10^{-4} \text{M}$ フェロイン溶液0.20mlを加えて反応を開始させる。種々の濃度のアンチモン(III)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試料溶液1.50mlを用いて0.4~20 $\mu\text{g}$ のアンチモンの定量ができる。8.0 $\mu\text{g}$ アンチモン(III)での21回くり返し実験における相対標準偏差は7.3%であった。

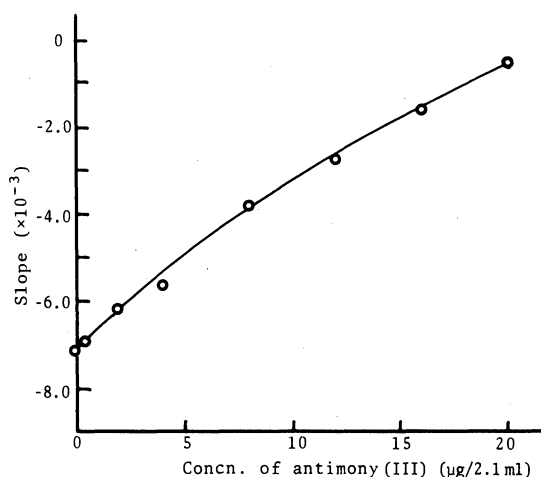


Fig. 3. Calibration curve.  
 $6.5 \times 10^{-5} \text{M}$  ferroin;  $2.9 \times 10^{-5} \text{M}$  potassium dichromate; 1.9M sulfuric acid; 25°C.

### 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, 8.0 $\mu\text{g}$ のアンチモン(III)に種々のイオンを共存させ, 3.3の定量操作によって測定した。

K(I), Na(I),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ は2mg, Mg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Sn(IV), As(V), W(VI),  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ は0.2mg共存しても妨害しない。Ca(II)は0.2mg, Pb(II)は0.02mg共存すると硫酸塩の沈殿を生じ, 吸光度測定に妨害となったが, それぞれもう1けた低い濃度の共存では影響しない。比較的微量で妨害するイオンをTable 1に示した。As(III), Mn(II)及びCe(III)は二クロム(VI)酸イオンと反応するため, 正の誤差を示す。V(IV)及び $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ はフェロインの酸化反応に対して促進作用を示すので, 負の誤差を生じる。

Table 1. Effect of interfering ions on the determination of 8.0 $\mu$ g of antimony(III) by the recommended procedure

Ion added	Amount added ( $\mu$ g)	Sb(III) found ( $\mu$ g)	Ion added	Amount added ( $\mu$ g)	Sb(III) found ( $\mu$ g)
Ag(I)	200	8.8	Ti(IV)	200	11.3
Cr(III)	200	7.1	Mo(VI)	200	5.5
Fe(III)	200	4.4	As(III)	2	15.3
Fe(II)	20	24.6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	200	8.8
Hg(II)	20	4.2	Cl <sup>-</sup>	200	9.7
Ce(IV)	20	8.8	Br <sup>-</sup>	20	10.1
Ce(III)	2	10.1	I <sup>-</sup>	2	10.7
Mn(II)	2	10.3	S <sup>2-</sup>	2	13.9
V(IV)	20	3.6	Oxalate	20	5.9
V(V)	2	6.7			

### 文 献

- 1) 工業排水試験方法, JIS K-0102-1981, P. 182.
- 2) M. Yamamoto, K. Urata, K. Murashige and Y. Yamamoto, *Spectrochim. Acta*, **36B**(1981) 671.
- 3) N. Yonehara, Y. Nishimoto and M. Kamada, *Anal Chim. Acta*, **143**, 277(1982).
- 4) V.V.S.E. Dutt and H.A. Mottola, *Anal. Chem.*, **46**, 1090(1974).