

定常状態流れ分析システムの反応速度論への応用 過ヨウ素酸-マラカイトグリーン系におけるマンガンの触媒作用

成澤芳男*、張 崇良、水澤公宏

立教大学理学部化学科：〒171 東京都豊島区西池袋3-34-1

Application of Steady-State Flow Analysis to Reaction Kinetics Catalytic Effect of Manganese on the Reaction of Periodate-Malachite Green System

Yoshio Narusawa*, Chong-liang Zhang and Kimihiro Mizusawa

Department of Chemistry, Rikkyo (St. Paul's) University, 3-34-1, Nishi-Ikebukuro,
Toshima-ku, Tokyo 171

Abstract

It is very difficult to study the kinetics with continuous-flow method (conventional flow-injection analysis method). Steady-state flow analysis method can afford information on reaction kinetics parameters, because the sample injection, storage and detection can be performed independently by this method. SSFA was applied to the oxidation reaction of malachite green with periodate under the manganese catalysis, and the pseudo-first-order reaction rates were obtained. Evidence of the induction period was detected from the pseudo-first-order plots of this reaction. Reaction mechanisms were also discussed.

1. 序論

FIA を始めとする流れ分析法で反応を含む系と含まない系の差から溶液内反応を論じた例としては Painton と Mottola¹⁾ や Ríos ら²⁾ の研究が知られているが、その後発展していない。原因は交差項の解釈が難しいためである。すなわち、流れ系で分散しながら反応すると、均一系の反応と異なり、反応を含まない系の測定値を差し引くだけでは反応のみの測定値が求められない。特に Ríos ら²⁾ の循環系では試料ゾーンの混合による重なりの問題があり、大変複雑である。従って、これまで反応速度を測定するという研究は報告例がない。張らは定常状態流れ分析法^{3),4)}を開発し、誘導期間を含む遅い反応に基づく微量分析法⁵⁾に応用した。本法が遅い反応系の反応速度測定に適しているのは、試料の注入、貯蔵、検出をそれぞれ独立に行うことができるからである。過ヨウ素酸イオンによるマラカイトグリーンの酸化褪色反応はマンガン(II)の存在で触媒されること^{6),7)}は分かっていた。そしてこの系が微量マンガンの定量^{8),9)}に応用された。しかしその機構¹⁰⁾については明らかにされていない。マンガン(II)-(IV)の触媒作用¹¹⁾を利用した微量マンガンの定量についての報告もある。われわれは流れ系を用いる反応速度測定に成功した¹²⁾のでここに報告する。

* Correspondence should be addressed.

2. 実験

2.1. 試薬および溶液調製

メチルオレンジ(MO)はマニホルドの再現性を調べる目的であったので、溶液の濃度は適当に調製した。測定波長はアルカリ性色の吸収極大波長470nmに設定した。過ヨウ素酸カリウムとマラカイトグリーン(MG)の溶液は、それぞれ濃度 $1.45 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ と $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のものを調製し、そのまま反応速度測定に用いた。また式(9)から平衡定数はpH依存性があると考えられるので、Mn(II)溶液はpH=4.30の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液により希釈して濃度10, 15, 20, 25ppb溶液を調製した。マラカイトグリーンの測定波長は615nmに設定した。

2.2. 装置

SSFA マニホルドは既報³⁾のものを改良して用いた。概略図を図1に示す。測定温度は25°Cと35°Cであり、恒温槽により温度調節した。

2.3. 操作法

(a) 再現性

化学反応を伴わない系としてメチルオレンジを用い、定常状態流れ分析システムのフロー系(図1参照)に流し、シグナルの再現性を検討した。得られた実験データは図2に示す。図2の左側のシグナルは図1のCから六方バルブ V_1 、コイル C_1 を通して試料を流し、四方バルブを実線から点線の状態に切り替えて検出器に流し数分間吸光度を測定したときのシグナルで、定常状態シグナルが得られていることが分かる。右側の6本のシグナルはコイル C_1 と C_2 に交互に試料を注入・貯蔵し、 V_1 と V_2 を同時に切り替えながら1分間隔でキャリアーにて押し出して測定したシグナルである。定常状態シグナルは通常のFIAフローシステムではベースラインになかなか落ちないで裾の部分が広がってしまうが、このフローシステムでは急速にベースラインに落ちていることが分かる。また分散に影響されないので、すべてのピークがほぼ一定であり大変再現性のよいことが分かる。

(b) 反応速度測定法

実験操作は測定温度25°Cにおいてそれぞれの反応溶液をフロー系にペリスタポンプより1分30秒間流し込み、反応コイル中に貯蔵し、反応時間2, 3, 5, 10, 20分間このポンプを止め、その後バルブを回転してキャリアーである水によって反応溶液を押し出し分光光度計で吸光度を測定するという仕組みになっている。この実験データをみても分かるようにマラカイトグリーンの酸化褪色反応を測定していることより吸光度としてのピークが減少するという予想通りの結果が得られた。測定結果の一部、Mn(II)10ppbの場合を図3に示す。横軸の時間は表示された反応時間(分)に注入の時間(1分30秒)が加わってシグナルが観測されている。このような測定を他の濃度15, 20, 25ppbについても行った。また反応温度35°Cにおいても同様の測定を行った。これらのデータについて、それぞれのピーク値(A)と反応時間0分におけるピーク値(A_0)との比をとった。結果を表1に示す。

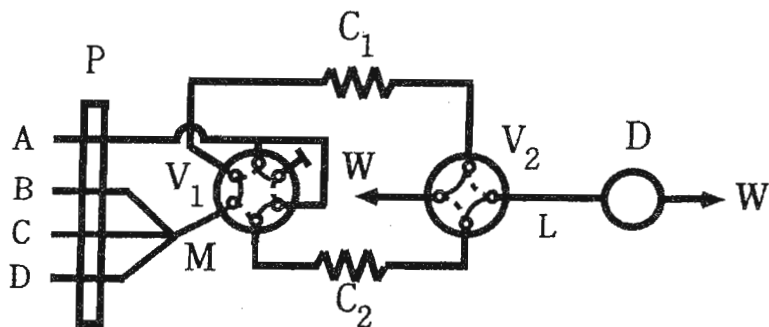


図1. 2-チャンネル定常状態流れ分析システム

P; ペリスタポンプ C_1, C_2 ; 反応コイル(1m) D; 検出器 (MO のとき $\lambda=470\text{nm}$, MG のとき $\lambda=615\text{nm}$) V_1, V_2 ; 六方および四方バルブ L; 四方バルブから検出器までのコイル長 (6.5cm) M; 混合点 W; 廃液

再現性測定: 流路A キャリヤー (H_2O) $Q=6.0 \text{ ml min}^{-1}$

流路C (MO) $Q=2.0 \text{ ml min}^{-1}$

反応速度測定: 流路A キャリヤー (H_2O) $Q=6.0 \text{ ml min}^{-1}$

流路B KIO_4 流路C MG 流路D Mn(II)

$Q=2.0 \text{ ml min}^{-1}$

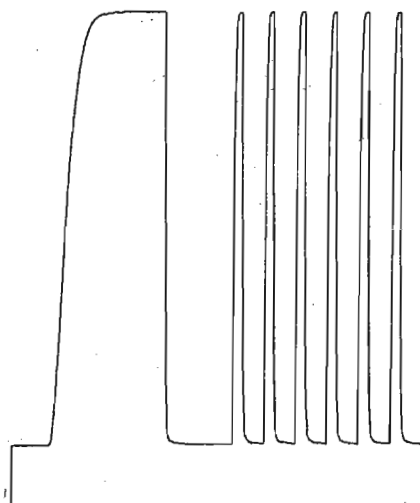


図2. メチルオレンジによる分析システムの再現性のテスト

縦軸: Absorbance (arbitrary unit)

横軸: Time (min) (6本のシグナル間隔各1min)

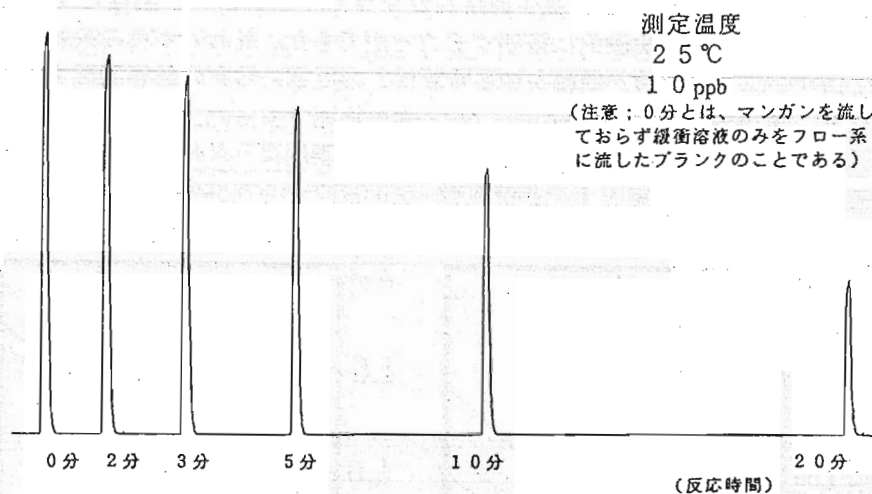


図3. マラカイトグリーンの吸光度の時間変化

縦軸：Absorbance 横軸：Time (min) (横軸0分以外は1分30秒を加えたものが実尺度)
 $[KIO_4] = 1.45 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$, $[MG] = 1.50 \times 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$, $[Mn(II)] = 10 \text{ppb}$: 測定温
 度 25°C.

表1 4種類のMn(II)濃度に対する各時間毎のシグナル強度比 A/A_0

25°C					
[Mn(II)]	2 min	3 min	5 min	10 min	20 min
10 ppb	0.975	0.923	0.842	0.683	0.397
15 ppb	0.953	0.902	0.813	0.661	0.367
20 ppb	0.938	0.888	0.795	0.626	0.323
25 ppb	0.903	0.820	0.755	0.491	0.258
35°C					
[Mn(II)]	2 min	3 min	5 min	10 min	20 min
10 ppb	0.966	0.864	0.740	0.487	0.206
15 ppb	0.939	0.858	0.736	0.473	0.196
20 ppb	0.874	0.818	0.686	0.462	0.178
25 ppb	0.848	0.759	0.620	0.385	0.145

3. 結果と考察

3.1. 結果

表1で求めた値の逆数の自然対数を取って、その値を縦軸に、反応時間を横軸に取って図にプロットした。結果を図4に示す。図4から分かるようにほぼ直線関係になっている

ことからマラカイトグリーンの減少速度式がマラカイトグリーン濃度の1次に比例する擬1次反応であることを実験的に証明することができた。なおいずれの直線も縦軸の負のところに切片があり、直線が横軸を切る時間はこの反応に特有の誘導期間を示していると考えられる。誘導期間は数10秒から1分30秒の範囲であった。ここで25°Cおよび35°Cで得られた各々4つの直線の傾きをそれぞれ最小2乗法より計算して k_{app} の値を求めた。結果を表2に示す。各直線の1次相関係数 r は0.9977から0.9999であった。

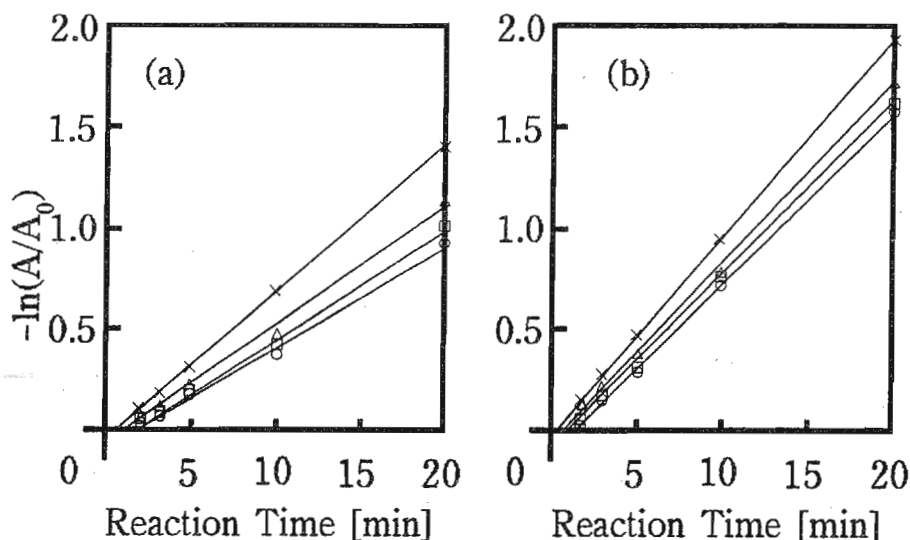


図4. Mn(II)触媒下のマラカイトグリーンの IO_4^- 酸化による擬1次プロット
 反応温度: (a) 25°C; (b) 35°C.
 Mn(II)濃度(ppb) ○:10, □:15, △:20, ×:25

表2 各Mn(II)濃度(ppb)における擬1次速度定数 $k_{app}(\text{min}^{-1})$
 (測定温度25°C, 35°C)

Temp	[Mn(II)]			
	10	15	20	25
25	0.0495	0.0523	0.0589	0.0696
35	0.0851	0.0871	0.0888	0.0976

3.2. 反応速度論

ここで取り扱う反応は以下の通りマラカイトグリーンの過ヨウ素酸による酸化褪色反応でありMn(II)が触媒となる反応である。すなわちマラカイトグリーンの減少量がMn(II)の量に依存することを利用して微量Mnの定量をする方法である。Nakanoら¹¹⁾はMn(II)の触媒反応を利用する例として、3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾンとN,N-ジメチルアニリンとの空気酸化によるカップリング反応による微量Mnの定量法を報告し

た。酸素がMn(II)をMn(IV)に酸化する反応である。本系の反応は過ヨウ素酸イオンがMn(II)を酸化するのでMn(III)とMn(IV)のいずれも可能性がある。

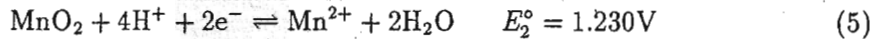
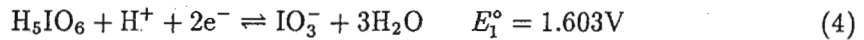


Mn 触媒

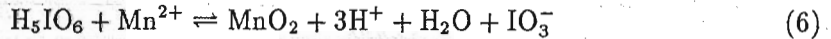
この反応系においてMn(II)がMn(IV)に変化していることをMn(II)濃度を通常の反応測定の条件より数100倍高くして反応させ、黒褐色のMnO₂の生成を観測するというBatch法により確認することができたので、Mn(II)、Mn(IV)が関与している接触反応であると考へた。マラカイトグリーンの酸化電位が分からないので、式(3)が進行すると仮定すれば、以下の議論が展開できる。



すなわち、過ヨウ素酸イオンがヨウ素酸イオンに還元されMn(II)がMn(IV)に酸化されると考へ、標準電極電位を用いて考へた。



式(4)と式(5)の差より、標準起電力 E° と標準自由エネルギー変化 ΔG° は以下のように与えられる。



$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0.373V$$

$$\Delta G^\circ < 0$$

この標準自由エネルギー変化より上記の反応式(6)が自発的に右に進行することがわかる。次に、ネルンスト式を用いて平衡定数 K を求める。

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_5IO_6][H^+]}{[IO_3^-]} \quad (7)$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[MnO_2][H^+]^4}{[Mn^{2+}]} \quad (8)$$

式(7)と式(8)の差より式(9)が成り立つ。

$$E = E_1 - E_2 = (E_1^\circ - E_2^\circ) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_5IO_6][Mn^{2+}]}{[MnO_2][H^+]^3[IO_3^-]} \quad (9)$$

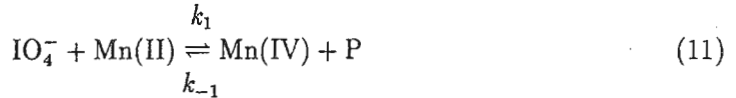
平衡が成立しているので上記の起電力はゼロである。よって25°Cにおける平衡定数は次のように得られる。

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K \quad (10)$$

$$K = 4.1 \times 10^{12}$$

この値から反応式(6)の平衡は定量的に右に傾いているといえる。

次に、マラカイトグリーンの減少速度式について以下のような考察を行った。すなわち、速度定数を以下のように定義する。



そして、Mn(IV)が中間体であると考えられるからMn(IV)に関して定常状態法を適用して、式(13)が得られる。

$$\frac{d[\text{Mn(IV)}]}{dt} = k_1[\text{IO}_4^-][\text{Mn(II)}] - k_{-1}[\text{Mn(IV)}][\text{P}] - k_2[\text{MG}][\text{Mn(IV)}] = 0$$

$$[\text{Mn(IV)}] = \frac{k_1[\text{IO}_4^-][\text{Mn(II)}]}{k_{-1}[\text{P}] + k_2[\text{MG}]} \quad (13)$$

式(12)のマラカイトグリーンとMn(IV)の反応が律速段階であると仮定すると、マラカイトグリーンの減少速度式に関して式(14)が成り立つ。

$$-\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_2[\text{MG}][\text{Mn(IV)}] \quad (14)$$

式(14)の右辺はMn(IV)に関して定常状態近似法が成り立つ限りでは[Mn(IV)]は定数であるから、見かけの速度定数を k_{app} とすると、次の速度式が得られる。

$$-\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{MG}] \quad (15)$$

ここで k_{app} は式(16)で与えられる。

$$k_{\text{app}} = \frac{k_1 k_2 [\text{IO}_4^-][\text{Mn(II)}]}{k_{-1}[\text{P}] + k_2[\text{MG}]} \quad (16)$$

よって、マラカイトグリーンの減少速度式はマラカイトグリーン濃度の1次に依存する擬一次反応であると考えられる。図4のプロットおよび表2の解析結果から、式(16)が妥当であろうと考えられる。また k_{app} がMn(II)濃度に比例していないが、本系を用いる微量Mnの定量範囲を超えており、頭打ちになっているためと思われる。

本研究によって得られた結果を以下のようにまとめることができる。

1) 式(13)と式(14)から、マラカイトグリーンの減少速度式について考察する。

$$-\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_2[\text{MG}] \times \frac{k_1[\text{IO}_4^-][\text{Mn(II)}]}{k_{-1}[\text{P}] + k_2[\text{MG}]} \quad (17)$$

反応の初期段階では生成物Pの量は少なく $k_2[\text{MG}]$ に対して $k_{-1}[\text{P}]$ を無視できるから、式(17)は次のように簡単になる。

$$-\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_1[\text{IO}_4^-][\text{Mn(II)}] \quad (18)$$

すなわち $[\text{IO}_4^-]$ は大過剰であり、 $[\text{Mn(II)}]$ は定数であるから、速度式はマラカイトグリーンのゼロ次である。図3の横軸を反応時間で書き直すと、2分、3分、5分のシグナル強度Aは時間とともに直線的に減少する。10分では直線からずれる。このことは初期段階では反応速度がマラカイトグリーンに関してゼロ次であると考えられる。過ヨウ素酸によるマラカイトグリーンの酸化褪色反応におけるマンガンの触媒作用に関しては反応の初期において吸光度が時間とともに直線的に減少することはすでにFukasawaら¹⁰⁾により指摘されているが、反応機構についてはこれまで報告されていない。

2) 反応の中盤はマラカイトグリーンに関して1次の反応と考えられるので、式(16)の見かけの速度定数 k_{app} を求めることができた(図4参照)。図4から分かるように、反応の初期と中盤を含めてマラカイトグリーンに関して1次反応として解析した。

3) 反応の終盤は定常状態近似の条件が崩れるために解釈が複雑になると考えられる。実際に測定も行っていない。

ここでSSFA法とStopped-flow法やBatch法による各種反応測定法との比較を行った。

Stopped-flow 法	SSFA 法	Batch 法
10^{-3}	1.0	10^3
反応の半減期 (s)		

相互に境界は明確ではないが、おおよその目安を与えていると考えられる。従来のFIAは分散の影響で速度論に応用できなかった。SSFA法はBatch法やStopped-flow法では求めにくい範囲(minオーダーの半減期)の速度定数を求めるのに適していると思われる。

謝辞

超純水を提供して頂いた野村マイクロサイエンス株式会社に感謝いたします。

参考文献

- 1) C. C. Painton and H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1713.
- 2) A. Ríos, M. D. Luque de Castro and M. Valcárcel, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 1803.
- 3) C.-l. Zhang, Y. Narusawa and S. Kitahama, *Chem. Lett.*, **1993**, 877.
- 4) 張崇良, 成澤芳男, 北浜静夫, *J. Flow Injection Anal.*, **10** (1993) 79.
- 5) C.-l. Zhang and Y. Narusawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67** (1994) 2994.

- 6) T. Fukasawa and T. Yamane, *Bunseki Kagaku*, **22** (1973) 168.
- 7) 河島拓治, 中野恵文, *ぶんせき*, **5** (1987) 317.
- 8) S. Kawakubo, Ts. Fukasawa, M. Iwatsuki and T. Fukasawa, *J. Flow Injection Anal.*, **5** (1988) 14.
- 9) C.-l. Zhang, S. Kawakubo and T. Fukasawa, *Anal. Chim. Acta*, **217** (1989) 23.
- 10) T. Fukasawa, S. Kawakubo and M. Mochizuki, *Bunseki Kagaku*, **32** (1983) 669.
- 11) S. Nakano, A. Ohta and T. Kawashima, *Microchim. Acta* [Wien], **1985 II** 273.
- 12) 成澤芳男, 水澤公宏, 第22回フローインジェクション分析講演会講演要旨集 (1995)
p. 23.

(1995年3月25日 受理)