

ポテンシオメトリーにおける配位子の効果とフローインジェクション分析法への応用

河島拓治, 手嶋紀雄*, 勝又英之

筑波大学化学系, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

Effect of Ligand on Potentiometry and Its Application to Flow-injection Analysis

Takuji KAWASHIMA, Norio TESHIMA* and Hideyuki KATSUMATA

*Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Tsukuba,
Tsukuba 305-8571, Japan*

The redox potential of a system involving metal ions has been modified by the complexation of metal ions with a suitable ligand. This phenomenon has a potential capacity for the development of novel redox systems, which are applicable to quantitative analyses. Some potentiometric titrations of metal ions in the presence of suitable ligand are presented. Development of new types of spectrophotometric determinations of metal ions and complexing agents is also possible by using novel redox systems based on the ligand effect. Applications to estimation of complexing capacity in natural water and to catalytic method for copper(II) are also discussed. Furthermore, a new potentiometric flow titration has been presented based on the relationship of the flow rates between titrant and sample solutions.

1. はじめに

通常は進まない反応であっても、何らかの方法で進ませることができれば、新しい反応系の開発ができ、ひいてはこれらの新しい反応を利用する新規な分析法の開発につながることになる。例えば、金属イオンの酸化還元反応が計算上では定量的に進行しない場合であっても、その酸化還元系に適当な配位子を添加すると系の電位が変化して進行するようになり、これまでは不可能であったポテンシオメトリー（電位差滴定）が可能になる¹⁾。

*現在の所属機関：愛知工業大学応用化学科 〒470-0392 豊田市八草町八千草 1247

*Present address: Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, Toyota 470-0392, Japan

これまで、チオシアン酸塩の存在下²⁾、リン酸とチオシアン酸塩の共存下^{3,4)}、またはチオシアン酸塩とシュウ酸塩の存在下⁵⁾で鉄(II)による銅(II)の電位差滴定法が開発されている。また、強リン酸中において鉄(II)によるウラン(IV)の電位差滴定法も開発されているが、これは、リン酸の共存により Fe(III)/Fe(II)系の条件電位が低下し鉄(II)の還元力が増大することを利用したものである⁶⁾。Tanaka と Ishida⁷⁾は、鉄(II)によるバナジウム(V)の還元反応に及ぼす EDTA の作用を平衡論的に考察し、過剰の鉄(II)の存在下でバナジウム(V)の EDTA 滴定法を開発している。その他 1,10-フェナントロリン (phen) の共存下で鉄(III)によるコバルト(II)の滴定法が報告されているが^{8,9)}、これらの報告例の以降に系統的な研究はなされていない。そこで我々は、適当な配位子が共存する新たな酸化還元反応の系を設計し、金属イオンのポテンシオメトリーを拡張してきた。さらに、新規反応系をフローインジェクション分析 (FIA) 法において利用することにより、FIA の特長を活かした新しい原理に基づく分析法を開発することができた。ここでは新しいポテンシオメトリーの開発例¹⁰⁻¹⁴⁾と FIA 法による単一金属イオンの定量法¹⁵⁻¹⁷⁾、二成分金属イオン同時定量法¹⁸⁻²¹⁾、錯形成剤の定量法²²⁾、金属錯化容量の測定²³⁾や接触分析法²⁴⁾への展開、ならびに流速変化に基づく新しいフロー滴定法²⁵⁾についてミニ総説の形で紹介させていただく。

2. 酸化還元反応における配位子の作用の平衡論的考察

一般に、式(1)のような酸化還元反応において、



M_{Ox}/M_{Red} および N_{Ox}/N_{Red} 系の標準酸化還元電位の値から式(2)の平衡定数を計算することができ、定量的に反応するか否かを見積ることができる。

$$\log K_{M-N} = \log \frac{[M_{Red}]^n [N_{Ox}]^m}{[M_{Ox}]^n [N_{Red}]^m} = (E_M^\circ - E_N^\circ) \times \frac{nm}{0.059} \quad (2)$$

その際、定量的に進行しないと予測される場合であっても適当な配位子を共存させれば、系の電位の変化により反応を進ませることが可能と予想される。今、式(1)の反応系に配位子 L が存在し両金属イオン M, N はいずれの酸化状態でもこの配位子と錯体を形成すると仮定すると、条件平衡定数 K'_{M-N} は式(3)のように表される。

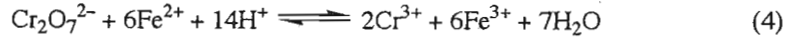
$$\log K'_{M-N} = \log K_{M-N} + \log \frac{\alpha_{M_{Red}(L)} \alpha_{M_{Red}(L)}}{\alpha_{M_{Ox}(L)} \alpha_{M_{Red}(L)}} \quad (3)$$

式(3)より、右辺第 2 項が正となるような配位子、すなわち M_{Ox} よりも M_{Red} とまたは N_{Red} よりも N_{Ox} とより安定な錯体を形成する配位子を共存させれば条件平衡定数は大きくなり、式(1)の平衡は右に移行する。したがって、配位子が共存しない場合には反応が進行しない系であっても、このような配位子を共存させることにより定量的に進行させることが可能となる。

3. ポテンシオメトリー

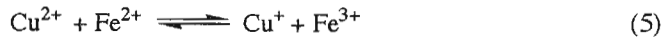
3.1 鉄(II)によるクロム(VI)または銅(II)の電位差滴定に及ぼす配位子の作用¹⁰⁾

鉄(II)によるクロム(VI)の還元反応



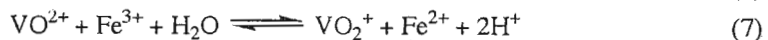
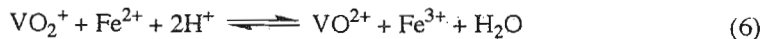
の条件平衡定数は、pH 0 の強酸性下では $10^{51.9}$ と大きくこの反応は定量的に進行する。しかしながら pH の上昇と共に Cr(VI)/Cr(III)系の条件電位が低下することにより、条件平衡定数は小さくなり、pH 2 ではもはや鉄(II)によるクロム(VI)の電位差滴定は行えない。そこで、鉄(II)よりも鉄(III)とより安定な錯体を形成するフッ化物、リン酸およびニリン酸を配位子として選び、本滴定に及ぼす影響を検討した。その結果、フッ化物とリン酸の場合にはほとんど効果がみられなかったのに対し、ニリン酸の場合には pH 2 においても当量点付近において大きな電位の飛躍が現れ、本反応が定量的に進行することが明らかとなった。

鉄(II)による銅(II)の還元反応



の平衡定数は、Cu(II)/Cu(I)系($E^\circ_{\text{Cu}} = 0.15$ V)およびFe(III)/Fe(II)系($E^\circ_{\text{Fe}} = 0.77$ V)の電位の値から $10^{-10.5}$ となり、このままでは反応は進行しない。しかし、配位子として鉄の条件電位を大きく低下させたニリン酸を添加し、さらに銅(II)よりも銅(I)とより安定な錯体を形成する配位子を添加して Cu(II)/Cu(I)系の条件電位を上昇させることができれば、定量的に右方に進行させることが可能となる。銅(I)と特異的に錯形成するネオクプロインを選び検討を行ったところ、鉄(II)による銅(II)の還元反応がニリン酸とネオクプロインの共存下で定量的に進行し、新しい電位差滴定の系を設計することができた。

3.2 鉄(III)/鉄(II)系及びバナジウム(V)/バナジウム(IV)系の条件標準電位に及ぼす各種配位子の作用^{11,12)}



式(5)に示す反応の平衡定数は、pH 2 の条件では $10^{-0.17}$ となり、定量的に進行しない。また、V(V)/V(IV)系の条件電位は pH の上昇と共に低下するため、条件平衡定数は pH の上昇と共にさらに小さくなる。したがって鉄(II)によるバナジウム(V)の電位差滴定を行うことはできない。一方、式(6)に示す反応の平衡定数は pH 0 の条件では $10^{-3.9}$ となり平衡は左に傾いている。この平衡は溶液の pH の上昇に伴い有利となることが予想されるが、pH 5 の条件においても当量点付近に電位の飛躍は確認されず鉄(III)によるバナジウム(IV)の電位差滴定は不可能であった。そこで、Fe(III)/Fe(II)系およびV(V)/V(IV)系の条件標準電

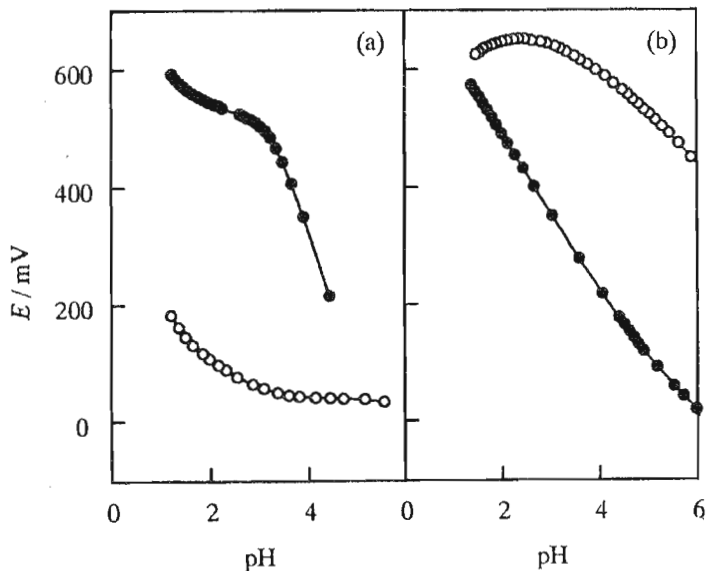


Fig. 1 Effect of pH on the potentials of the equimolar mixtures of iron(III) and iron(II) (O) and vanadium(V) and vanadium(IV) (●) (both $1 \times 10^{-3} \text{M}$). (a): $C_{\text{EDTA}}, 1 \times 10^{-2} \text{M}$; $C_{\text{Zn}}, 2 \times 10^{-2} \text{M}$. (b): $C_{\text{phen}}, 1 \times 10^{-2} \text{M}$.

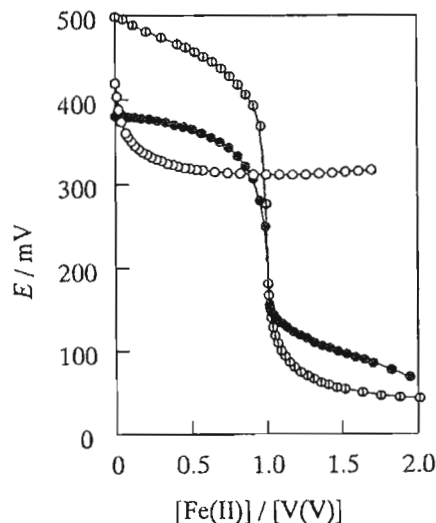


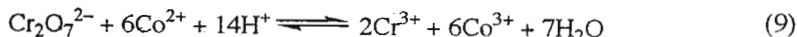
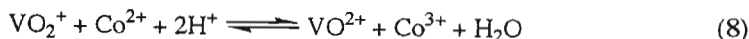
Fig. 2 Effect of zinc(II)-EDTA ligand buffer on the titration curves of vanadium(IV) with iron(II) at pH 3.4. (O), none; (●), $C_{\text{EDTA}} = 1 \times 10^{-2} \text{M}$; (⊙), $C_{\text{EDTA}} = 1 \times 10^{-2} \text{M}$ and $C_{\text{Zn(II)}} = 2 \times 10^{-2} \text{M}$.

位に及ぼす配位子の効果について検討した。その結果、鉄(II)よりも鉄(III)とより安定な錯体を生成する配位子であるクエン酸、ニリン酸または EDTA を共存させれば、Fe(III)/Fe(II)系の電位は V(V)/V(IV)系の電位よりも十分低く、鉄(II)によるバナジウム(V)の電位差滴定が可能であると予想される。Fig. 1(a)に示すように EDTA 共存下では、pH 1-3.5 付近において両系の電位差が十分である。逆に鉄(II)とより安定な配位子として phen を共存させると、Fig. 1(b)のように Fe(III)/Fe(II)系の電位は大きく上昇し、pH 4-6 付近において鉄(III)によるバナジウム(IV)の電位差滴定が可能であることが明らかとなった。

以上の式量電位の検討より滴定可能と予想された pH において、鉄(II)によるバナジウム(V)の電位差滴定および鉄(III)によるバナジウム(IV)の電位差滴定を行った。Fig. 2 に EDTA 共存下における滴定曲線の一例を示す。ここでは、EDTA のバナジウム(V)との錯形成がこの反応系に対し不利に作用するが(式(5))、過剰の亜鉛存在下の配位子緩衝溶液とすることでより大きな電位の飛躍を得ることができた。

3.3 クロム(VI)またはバナジウム(V)によるコバルト(II)の電位差滴定に及ぼす 1,10-フェナントロリン及び 2,2'-ピピリジンの作用¹²⁾

先に述べたように、Cr(VI)/Cr(III)および V(V)/V(IV)系の条件標準電位は溶液の酸性度の増加と共に上昇し、クロム(VI)やバナジウム(V)の酸化力は増大する。しかしながら、式(8)および(9)に示す反応



の平衡定数は pH = 0 の強酸性条件下においても大きく左方に傾いており、コバルト(II)の酸化反応は定量的に進行しない。これは Cr(VI)/Cr(III)系 ($E^\circ = 1.33$ V), V(V)/V(IV)系 ($E^\circ = 1.00$ V) および Co(III)/Co(II)系 ($E^\circ = 1.89$ V) の標準酸化還元電位から明らかである。ここでは Co(III)/Co(II)系の電位の低下を期待し, phen および 2,2'-ビピリジン(bpy)の効果について検討したところ, phen または bpy の共存下でクロム(VI)またはバナジウム(V)によるコバルト(II)の酸化反応が定量的に進行し, コバルト(II)の電位差滴定が可能となった。Fig. 3 にクロム(VI)によるコバルト(II)の滴定の例を示す。

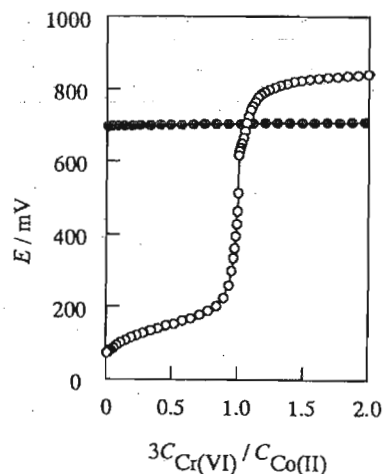
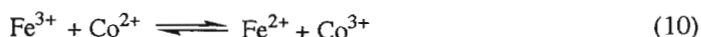


Fig. 3 Effect of phen on the titration curves of cobalt(II) with chromium(VI) at pH 1.

Concentration of phen (M): (●), 0; (○), 2.5×10^{-2} .

3.5 その他のポテンシオメトリ^{13,14)}

Vydra と Pribil は⁸⁹⁾, phen 共存下で鉄(III)によるコバルト(II)の酸化反応



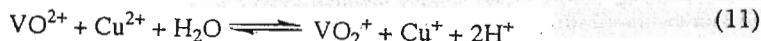
が定量的に進行することを示した。我々は、式(9)と(10)との反応系を組み合わせることにより、コバルト(II)によるクロム(VI)と鉄(III)の逐次電位差滴定を可能にした¹³⁾。すなわち、pH 1 の条件下で phen を共存させたクロム(VI)と鉄(III)混合溶液に、コバルト(II)標準溶液を滴下すると、まず式(9)に示す反応が進行し、クロム(VI)濃度による第1終点が得られる。引き続きコバルト(II)標準溶液を滴下すると、鉄(III)濃度に基づく第2終点が得られる。本法は、高炭素フェロクロム中のクロムと鉄の定量に応用された。

一方 Ce(IV)/Ce(III)系の標準酸化還元電位は 1.61 V と高く、またセリウム(IV)が還元を受けた場合の生成物はセリウム(III)であり副生成物がないなど、セリウム(IV)は酸化滴定剤として優れた特長を持つ。しかしながら、このセリウム滴定をコバルト(II)の酸化滴定に応用することは不可能である。ところが、Co(III)/Co(II)系の電位を phen の共存下で低下させることを利用すれば、セリウム(IV)によるコバルト(II)の酸化滴定が可能であった¹⁴⁾。

4. フローインジェクション分析への応用

4.1 鉄(II)¹⁵⁾, バナジウム(IV)¹⁶⁾, クロム(VI)¹⁷⁾の FIA 法

式(5)に示す鉄(II)による銅(II)の還元反応は、ニリン酸とネオクプロインの共存下で定量的に進行し、454 nm に吸収極大を有する銅(I)-ネオクプロイン錯体を生成する。したがってこの錯体の 454 nm における吸光度から鉄(II)の FIA 法が可能である¹⁵⁾。一方、バナジウム(IV)による銅(II)の還元反応



はネオクプロインのみの共存下で定量的に進行するので、銅(I)-ネオクプロイン錯体の吸光度を測定することによりバナジウム(IV)の定量も可能である¹⁶⁾。

さらに、式(4)と(5)に示す反応系を利用すれば FIA によるクロム(VI)の定量を行うことができる¹⁷⁾。本法は、水(キャリアー)、鉄(II)溶液、ニリン酸溶液、銅(II)/ネオクプロイン/酢酸塩緩衝液の4流路から成る。これらが順次合流することにより、ニリン酸とネオクプロインの共存下で式(5)に示す反応が進行し、銅(I)-ネオクプロイン錯体の吸光度をモニターする。クロム(VI)溶液をキャリアーに注入すると、ニリン酸共存下で式(4)が進行し、クロム(VI)濃度に比例して鉄(II)が消費される。その結果、下流で生成する銅(I)-ネオクプロイン錯体の量が減少し、クロム(VI)濃度に依存した負のシグナルが得られる。 4×10^{-7} - 2×10^{-5} M の濃度範囲のクロム(VI)を1時間に60検体の分析速度で定量可能である。

4.2 二成分同時定量¹⁸⁻²¹⁾

4.1 で述べた2つの方法を組み合わせると、鉄(II)とバナジウム(IV)の同時定量を行うことができる¹⁸⁾。式(5)と(11)の反応速度差を利用するものであるが、以下に原理を示す。式(5)に示す反応はネオクプロインのみの共存下では、反応の完結に1時間を要するが、ニリン酸を同時に共存させると速やかに進行し、一方式(11)に示す反応は、ネオクプロインのみの共存下で速やかに進行する。すなわち、ネオクプロインのみの共存下でバナジウム(IV)のみを、ネオクプロインとニリン酸の共存下で鉄(II)とバナジウム(IV)の合量を求め、これらの差から鉄(II)濃度を求めるものである。

3.2 で述べたように、Fe(III)/Fe(II)系の電位は phen の共存下で上昇し、鉄(III)の酸化力が增大する。一方、ニリン酸を共存させると鉄系の電位は低下し、還元力が增大する。これら2種の配位子の効果を用いた FIA 法に適用し、酸化還元対 V(V)/V(IV)の同時定量法を開発した^{19,20)}。本法のフローシステムを Fig. 4(a)に、テフロン管内の反応過程を Fig. 4(b)に示

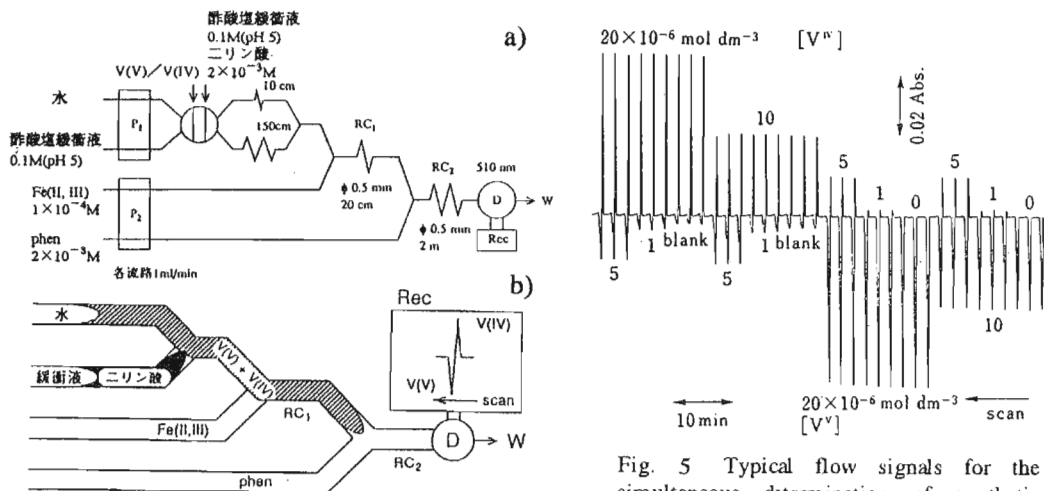


Fig. 4 Flow diagram of FIA for the simultaneous determination of vanadium(IV) and vanadium(V) a) and the successive merging profile of the sample solution (V(IV) + V(V)) with the iron(II,III), phen and diphosphate solutions b).

Fig. 5 Typical flow signals for the simultaneous determination of synthetic mixtures of vanadium(IV) and vanadium(V).

す。試料を注入しないときは、鉄(II, III)溶液と phen の流れが合流し鉄(II)-phen 錯体を生成するため、フローセルでは常に一定の吸光度が与えられる。ここで試料としての V(V)と V(IV)の混合溶液 (400 μ l) と試薬としてのニリン酸 (0.1M 酢酸塩緩衝液を含む) 溶液 (100 μ l) をそれぞれ 10 cm と 150cm のコイルを通過するように別々の流れに注入する。Fig. 4(b) に示すように混合試料帯の前方はニリン酸とは合流せず phen と合流するため、反応コイル RC₂ において試料中のバナジウム(IV)が鉄(III)により酸化され、鉄(II)-phen 錯体を生成する。その結果バナジウム(IV)の濃度に比例した正の第 1 ピークが生じる。一方、混合試料帯の後方は遅延コイル (150 cm) を通過したニリン酸と合流することから RC₁ において試料中のバナジウム(V)が鉄(II)により還元される。この場合バナジウム(V)の濃度に比例して鉄(II)が消費されるので、RC₂ において生成する鉄(II)-phen 錯体の吸光度が減少し、負の第 2 ピークを生じさせることができる。例として、共存比の異なる V(V)と V(IV)の混合試料について得られたフローパターンを Fig. 5 に示す。一つの試料帯からバナジウム(IV)に相当する正ピーク、バナジウム(V)に相当する負ピークを精度よく生じさせることができる。

またこの測定原理を応用して、鉄(III)/クロム(VI)または鉄(III)/バナジウム(V)の同時定量も可能である²¹⁾。すなわち、phen 共存下で式(7)の反応を行わせ生成する鉄(II)-phen 錯体の吸光度の増加から鉄(III)の定量 (正ピーク) を、一方式(4)または(8)の反応をニリン酸共存下で進ませることにより、鉄(II)-phen 錯体の吸光度の減少からクロム(VI)またはバナジウム(V)の定量 (負ピーク) を行うことができる。鉄(III)/クロム(VI)の同時定量のフローシグナルを Fig. 6 に示す。

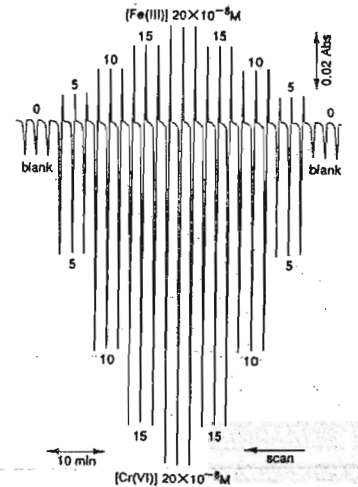


Fig. 6 Typical flow signals for the simultaneous determination of iron(III) and chromium(VI).

4.3 FIA 法²²⁾およびリバース FIA (r-FIA) 法²³⁾による錯形成剤の分析

鉄(II)による銅(II)の還元反応 (式(5)) はネオクプロイン共存下で定量的に進行するが、4.2 で述べたようにこの反応の完結には約 1 時間を要する。しかしながら、鉄(III)と安定な錯体を形成する EDTA などのアミノポリカルボン酸類およびニリン酸などの錯形成剤を添加すると反応が加速されることを見いだした²²⁾。ここで鉄(II)濃度よりも添加する錯形成剤濃度が低い条件では、錯形成剤と当量の銅(I)-ネオクプロイン錯体が生成するので、この錯体の吸光度から各種錯形成剤の定量が可能となる。本反応系に対し加速作用を示した EDTA, DTPA, CyDTA, EDTA-OH, NTA, クエン酸、ニリン酸の 10⁻⁶ M オーダーの定量が可能であった (1 時間に約 120 試料)。さらに、pH, 反応時間変化および金属イオンの添加などにより EDTA, NTA, ニリン酸の分別条件を見いだし、これら三成分の分別定量も可能にした。

一方、フロー系に試料水を連続的に流しておき、この流れの中に試薬を注入する r-FIA

法によっても各種錯形成剤の定量が可能である²³⁾。Fig. 7に示すようなフローシステムを用い、EDTA、NTA、クエン酸、ニリン酸の r-FIA 法を検討した。共存イオンの影響を調べたところ、アルミニウム(III)や亜鉛(II)などの多くの金属イオンが著しい負の影響を及ぼした。これは、加速作用を示す錯形成剤が亜鉛(II)などの金属イオンと錯形成することから、加速作用が失われるものである。

4.4 金属錯化容量の測定²³⁾

上述のように EDTA またはニリン酸などの錯形成剤が金属イオンと錯形成する場合にはその加速作用が失われた。この負の影響は金属イオンと錯形成剤の錯化に伴う現象であることから、上記の r-FIA 法による錯形成剤の分析法を、天然水の金属錯化容量 (complexing capacity, CC) の新規な測定法に応用することを試みた。フローシステムを Fig. 8 に示す。仮想配位子として EDTA、ニリン酸、金属イオンとしてアルミニウム(III)、銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)、鉛(II)を取り上げ各金属錯化容量の測定を試みた (以下アルミニウム(III)錯化容量は AICC と略記する)。Fig. 8 において金属イオンを注入しない状態では、EDTA またはニリン酸の加速作用により銅(I)-ネオクプロイン錯体 ($\lambda_{\max} = 454 \text{ nm}$) が生成し、フローセル内では常に一定の吸光度が与えられる。この流れの中に、錯形成剤に対し過剰量の各種金属イオンを注入すると EDTA またはニリン酸は RC₁ において金属イオンと錯形成し、加速作用を失いその結果 RC₂ において生成する銅(I)-ネオクプロインの吸光度が減少する。この減少量は試料溶液中の錯形成剤の量に比例する。実験的には吸光度の減少量、すなわち負のピークとして観測される。この量を本法における金属錯化容量と定義した。検討の結果、EDTA を仮想配位子として用いた場合、AICC は観測されず他の CC 値 (CuCC, ZnCC, CdCC, PbCC) が EDTA の濃度の増加にともない上昇し、反対にニリン酸を送液した場合、AICC のみがニリン酸濃度にともない上昇するという興味深い結果が得られた。これらの結果から、天然水中の錯形成剤のタイプを予測することが可能と思われる。すなわち CuCC, ZnCC, CdCC, PbCC 値はアミノポリカルボン酸タイプの錯形成剤の存在を示唆し、AICC 値は縮合リン酸タイ

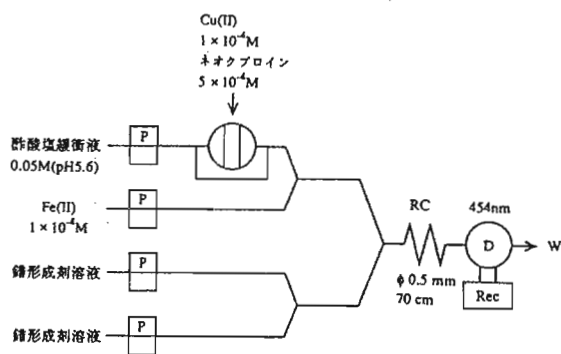


Fig. 7 Flow diagram of r-FIA for the determination of complexing agents.

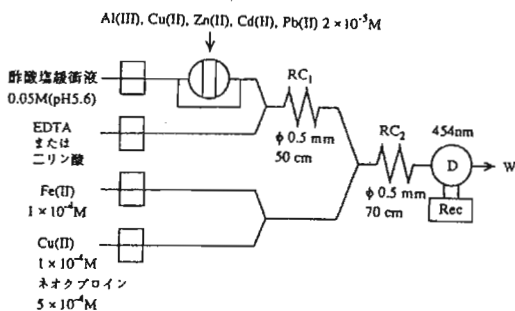
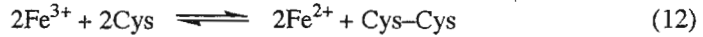


Fig. 8 Flow diagram of r-FIA for the estimation of complexing capacity.

プの錯形成剤の存在を意味する。

4.5 銅(II)の接触分析²⁴⁾

鉄(III)によるシステインの酸化反応



は、phen を共存させると定量的に進行し鉄(II)-phen 錯体を生成する。この錯体の吸光度からシステインの定量が可能である。さらにこの酸化反応は、微量の銅(II)の共存により加速されることを予想し、銅(II)の新しい接触分析法を開発した。すなわち、この接触作用により生成する鉄(II)-phen 錯体の吸光度から銅(II)の接触定量を行うものである。フローシステムを Fig. 9 に示す。本法により ng ml^{-1} レベルの銅(II)の分析が可能である。本法を水道水中の銅(II)

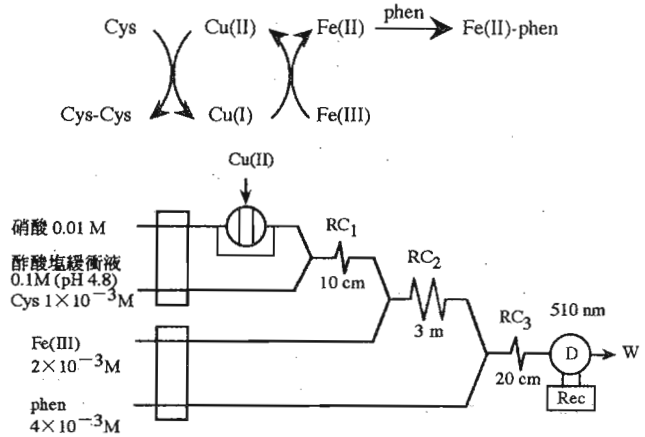


Fig. 9 Flow diagram of FIA for the determination of copper(II).

の定量に応用し、良好な回収率を得た。また、日本分析化学会頒布の河川水標準試料中の銅の定量を行ったところ、検量線法および標準添加法ともに保証値と一致する結果を得た。

4.6 流速変化に基づくフロー滴定法²⁵⁾

通常の滴定分析は、試料溶液と濃度既知の試薬溶液との体積関係を用いて試料濃度を算出するが、試料溶液と試薬溶液(滴定剤)の流速関係を用いて試料濃度を算出する方法を考案した(式(13))。

$$C_S (\text{M}) = \frac{R_T (\text{ml min}^{-1}) \times C_T (\text{M})}{R_S (\text{ml min}^{-1})} \quad (13)$$

ここで、 C_S は試料濃度、 C_T は滴定剤の濃度、 R_S は試料溶液の流速、 R_T は滴定剤溶液の流速である。例えば、セリウム(IV)による鉄(II)の電位差滴定を行う場合、Fig. 10 に示すようなフローシステムを用いる。すなわち、鉄(II)溶液(S)の流速を一定に保ち、電位をモニターする。ここでセリウム(IV)溶液(T)の流速を増加させていき、その都度の平衡電位を測定する。セリウム溶液の流速に対し、平衡電位をプロットすると滴定曲線が得られる

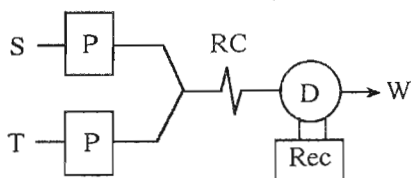


Fig. 10 Flow diagram of the flow titration of iron(II) with cerium(IV) and of chromium(VI) with iron(II). S, sample solution; R, titrant solution; P, pump; RC, reaction coil (2 m); D, pH/mV meter equipped with an ORP electrode; Rec, recorder; W, waste.

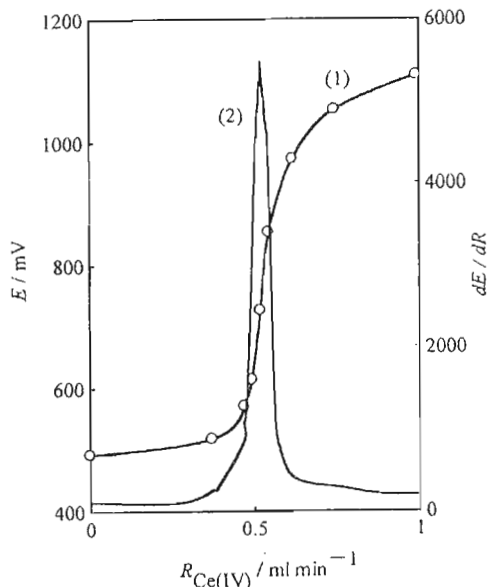


Fig. 11 Titration curves of iron(II) with cerium(VI). (1), titration curve; (2), differential curve.

(Fig. 11). この反応系他、鉄(II)とクロム(VI)との酸化還元反応を用いても良好な滴定曲線が得られたが、さらに新しい反応系に対しても適用可能と思われる。今後、流速を一定の割合で増加させていく送液ポンプをコンピュータ制御することにより、自動化を図ることもできよう。

5. おわりに

以上紹介したように、金属イオンの酸化還元反応において通常は進行しない反応であっても、酸化還元対のどちらか一方とより安定に錯形成する配位子を共存させることにより、反応を進行させることが可能となる。その結果新しい反応系を開発することができ、これまでできなかった金属イオンのポテンシオメトリーや FIA 法の適用により金属イオンの二成分同時定量を可能にした。また、配位子と錯形成してその作用を抑さえるアルミニウム(III)、亜鉛(II)、カドミウム(II)、鉛(II)を反応系に組み込むことにより金属錯化容量の測定ができるなど、実用分析への応用も実現しつつある。さらに高感度な方法として知られる接触分析法、流速変化に基づくフロー滴定法への応用等いずれも新規な方法であり、今後多様な展開が期待される。

謝辞

本研究に協力いただいた板橋英之氏(現群馬大学工学部)、佐藤敬一氏(現新潟大学理学部)をはじめ院生諸氏に謝意を表す。

文献

- 1) E. P. Serjeant, "Potentiometry and Potentiometric Titrations", in "A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications", Vol. 69, Wiley, New York, 1984.
- 2) R. Belcher and T. S. West, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 364 (1951).
- 3) N. K. Murthy and Y. P. Rao, *Anal. Chim. Acta*, **73**, 413 (1974).
- 4) N. K. Murthy and Y. P. Rao, *Ind. J. Chem.*, **14A**, 721 (1976).
- 5) Y. P. Rao, G. V. Prasad and N. K. Murthy, *Analyst*, **112**, 1777 (1987).
- 6) G. G. Rao and S. R. Sagi, *Talanta*, **9**, 715 (1962).
- 7) M. Tanaka and A. Ishida, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 515 (1966).
- 8) F. Vydra and R. Pribil, *Talanta*, **3**, 103 (1959).
- 9) F. Vydra and R. Pribil, *Talanta*, **5**, 44 (1960).
- 10) H. Itabashi, K. Umetsu, K. Satoh and T. Kawashima, *Anal. Sci.*, **6**, 721 (1990).
- 11) K. Umetsu, H. Itabashi, K. Satoh and T. Kawashima, *Anal. Sci.*, **7**, 115 (1991).
- 12) N. Teshima and T. Kawashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1975 (1996).
- 13) H. Katsumata, N. Teshima and T. Kawashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2151 (1997).
- 14) H. Katsumata, N. Teshima and T. Kawashima, *Anal. Sci.*, **13**, 825 (1997).
- 15) H. Itabashi, K. Umetsu, K. Satoh and T. Kawashima, *Anal. Sci.*, **7**, 163 (1991).
- 16) H. Itabashi, K. Umetsu, K. Satoh and T. Kawashima, *Anal. Lett.*, **24**, 1219 (1991).
- 17) H. Itabashi, N. Teshima and T. Kawashima, *Anal. Sci.*, **11**, 693 (1995).
- 18) H. Itabashi, N. Teshima and T. Kawashima, *J. Flow Injection Anal.*, **10**, 215 (1993).
- 19) N. Teshima, H. Itabashi and T. Kawashima, *Chem. Lett.*, **1992**, 2227.
- 20) N. Teshima, H. Itabashi and T. Kawashima, *Anal. Sci.*, **10**, 207 (1994).
- 21) N. Teshima, K. Ayukawa and T. Kawashima, *Talanta*, **43**, 1755 (1996).
- 22) H. Itabashi, K. Umetsu, N. Teshima, K. Satoh and T. Kawashima, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 213 (1992).
- 23) N. Teshima, H. Itabashi and T. Kawashima, *Talanta*, **40**, 101 (1993).
- 24) N. Teshima and T. Kawashima, The Proceedings of The Eighth International Conference on Flow Injection Analysis, p. 15 (1997).
- 25) H. Katsumata, N. Teshima M. Kurihara and T. Kawashima, *Talanta*, in press.

(Received November 28, 1998)



河 寛 拓 治

手 嶋 紀 雄

勝 又 英 之