

1-フェニル-3-メチル-4-カプリルピラゾロン-5によるバナジウム(V)の溶媒抽出-吸光光度定量

河 村 文 一
赤 間 美 文

1. 緒 言

1-フェニル-3-メチルピラゾロン-5の4-アシル誘導体である1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイルピラゾロン-5 (PMBP) は、キレート試薬として Jensen¹⁾ によって合成されたものである。その後、この試薬を使って多くの元素の抽出が行われている。²⁾³⁾⁴⁾

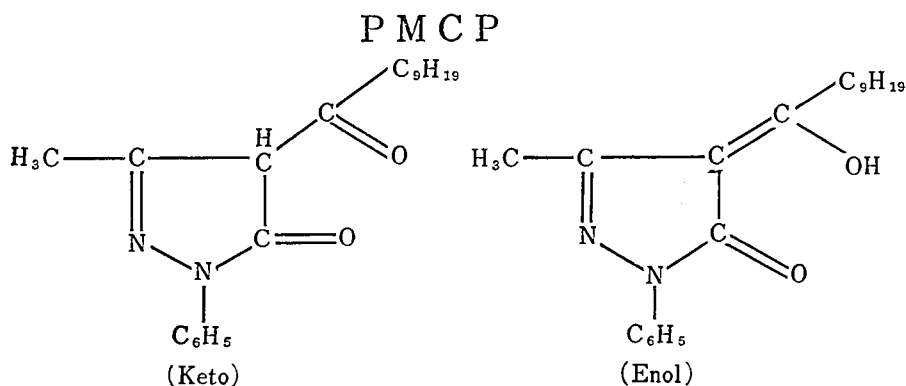
PMBP は、抽出能力が大きく、ジチゾンやジエチルジチオカルバミン酸塩に比較して安定であり有効な抽出試薬である。

著者らは、PMBP の類似体である1-フェニル-3-メチル-4-カプリルピラゾロン-5を合成⁵⁾ しストロンチウムの抽出分離を行なった。また、Mirza らは⁶⁾⁷⁾ この試薬を用いてバリウム、ストロンチウムの抽出について研究を行なっている。

PMBP, PMCP, および他の4-アシル誘導体はいずれも、今後、抽出剤としての利用が期待される。

しかし、またこれらの試薬は鉄(III)、バナジウム(V)と反応して470nm付近に最大吸収を示す赤色錯体をつくる。この呈色を利用して鉄(III)、バナジウム(V)の吸光分析に応用できるものと思われる。

バナジウムの吸光光度法としては、ジフェニルアミンスルホン酸法、N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン法^{8)~10)}、過酸化水素法などが広く利用されているが、PMCP-V錯体を応用した例はみあたらない。そこで PMCP を使用したバナジウム(V)分析の基礎的条件を検討した。



2 実 験

2.1 試 薬

バナジウム標準溶液：特級メタバナジン酸アンモニウムを2N 硫酸に加熱して溶かし、

水で希釈して 0.1mg/ml 溶液を調製した。この溶液を適当に希釈して使用した。

PMCP 溶液 (0.1%) : 0.1g の PMCP を 100ml の n-ブチルアルコールに溶かして使用した。

その他の試薬類 : すべて特級品を使用し、水は蒸留水を用いた。

2.2 装置

光電分光光度計 : 島津 QV-50 型 1 cm ガラスセル pH メーター : 東亜電波製 HM-5 A 型
ガラス電極 pH メーター

ふりまぜ器 : イワキ製 KM 型

2.3 定量操作

0~50 μ g のバナジウム(V)を含む溶液を 50ml 分液ロートにとり、これを pH 3.0 に調製した後、0.1% PMCP 溶液 5ml 加えて 5 分間振とうする。n-ブチルアルコール相を遠心分離して脱水した後、試薬ブランクを対称にして 470nm における吸光度を測定する。

3 結果

3-1 試薬およびバナジウム(V)-PMCP 錯体の吸収曲線

PMCP および pH 1, 2, 3 において抽出されたバナジウム -PMCP 錯体の吸収曲線を測定した。PMCP については、n-ブチルアルコールを対照とし、バナジウム -PMCP 錯体については 0.1% PMCP 溶液を対照として測定を行った。結果を図 1 に示す。

錯体は 470nm に吸収極大を示した。この吸収極大波長は pH 1~5 の範囲でほとんど変わらない。

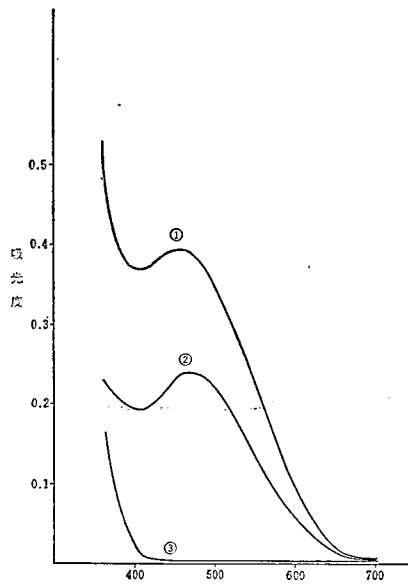


図1 波長 nm

吸収曲線

- ① バナジウム(V)-PMCP pH: 3 対照: PMCP
- ② バナジウム(V)-PMCP pH: 1
- ③ PMCP 対照: n-ブチルアルコール

3-2 pH の影響

2-3 の操作に従って、1M 塩酸溶液および 1M 酢酸ナトリウム溶液で pH を調節して吸光度におよぼす影響を調べた。その結果 pH2~4.5 で吸光度は最大で一定となった。これを図 2 に示す。

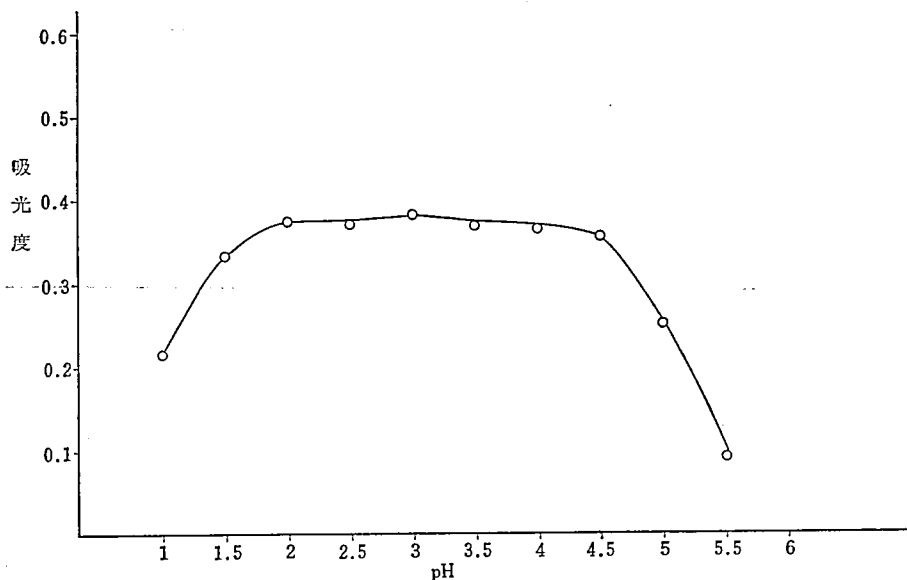


図 2 pH の影響

3-3 呈色の安定性

バナジウム(V)-PMCP 錯体の安定性について検討したところ安定性は悪く、時間がたつにつれて次第に吸光度は減少してきた、しかしながら、一定時間に測定を行えばこの影響を防ぐことができる。吸光度の測定は抽出を終えた 5 分後に行った。図 3 に吸光度の経時変化を示す。

3-4 振とう時間

2-3 の操作に従って振とう時間を 5~30 分間と変化させその影響について検討したところ 5 分間以上で最大一定値を示した。しかしこの場合の吸光度の測定時間は振とう時間も含めて 35 分後に行った。以後振とう時間は 5 分間とした。結果を図 4 に示す。

3-5 検量線

バナジウム(V)を 0~50 μ g の範囲内で段階的にとり、2-3 の操作に従ってバナジウム量と吸光度の関係を求めたところ原点を通る良好な直線性を示した。図 5 に示す。

3-6 共存イオンの影響

種々のイオンがバナジウム(V)と共存する場合の影響を検討した結果を表 1 に示す。

アルミニウム(III)、クロム(III)、スズ(IV)、トリウム(IV)は PMCP と錯体を形成するためバナジウム-PMCP 錯体の形成が妨害されるものと考えられる。しかし過剰の PMCP を加えることによってこれらの影響を防ぐことができると思われる。鉄の影響は逆に正の

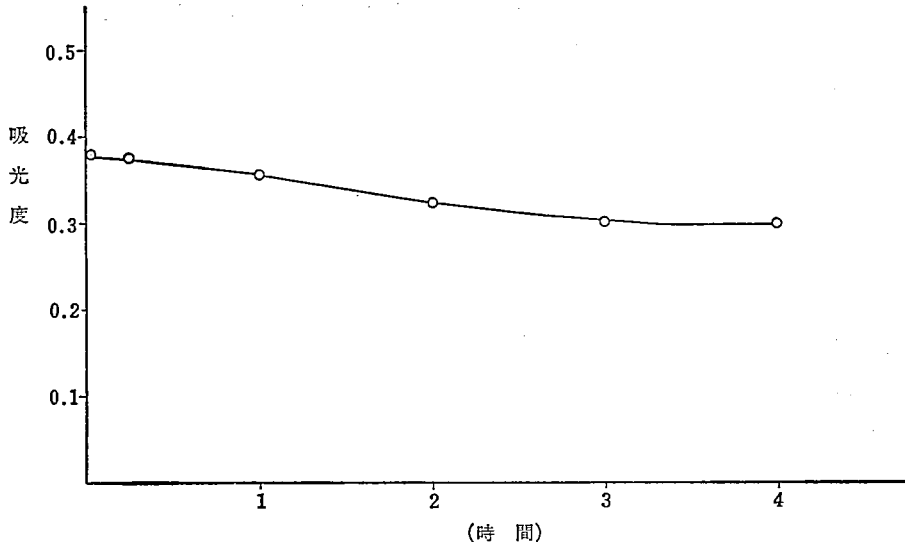


図3 吸光度の経時変化

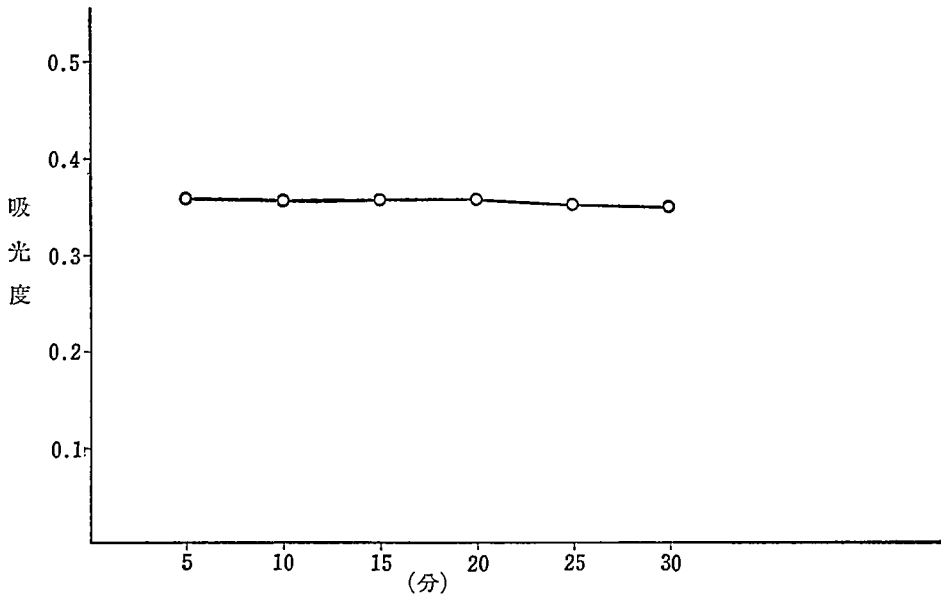


図4 振とう時間の影響

表-1 共存イオンの影響

イオン	共存量(μg)	バナジウムの検出量(μg)
Al ³⁺	1000	23
Ca ²⁺	"	50
Cd ²⁺	"	53
Co ²⁺	"	50
Cr ³⁺	"	27
Cu ²⁺	"	59
Fe ³⁺	"	138
K ⁺	"	50
Mg ²⁺	"	50
Mn ²⁺	"	50
Na ⁺	"	50
Ni ²⁺	"	50
Pb ²⁺	"	50
Sn ⁴⁺	"	41
Sr ²⁺	"	50
Th ⁴⁺	"	2
Zn ²⁺	"	50

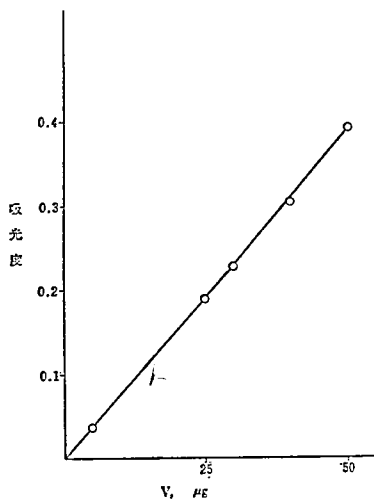


図5 検量線

バナジウム：50 μg

誤差を与えている、これは鉄-PMCP錯体が470nm付近に強い吸収を示すためである。

4 結 語

PMCP を利用したバナジウム(V)の吸光分析について基礎的条件を検討したところ、実際の試料にも十分応用できるものと思われる。

しかし共存しやすい鉄の影響は非常に大きいので完全に分離した後測定する必要がある。また、呈色の安定性については今後、検討の余地が十分あると思われる。

本研究にあたって、一貫して携わった森田邦久君に深謝いたします。

参考文献

- 1) B. Skytte Jensen, Acta Chem. Scand., 13, 1668 (1959)
- 2) B. Skytte Jensen, Acta Chem. Scand., 13, 1890 (1959)
- 3) Yu. A. Zolotv, V. G. Lambrev, Zh Anal Khim., 20, 659 (1965)
- 4) Yu. A. Zolotv, M. K. Chmutova, P. N. Palei, Zh Anal Khim., 21, 1217 (1966)
- 5) M. Y. Mivza, Anal Chim. Acta., 40, 229 (1968)
- 6) M. Y. Mivza and A. Aziz, Int. J. appl. Radiat. Isotopes., 20, 135 (1969)
- 7) M. Y. Mivza, Anal. Chim. Acta., 40, 235 (1968)
- 8) D. E. Ryan. Analyst, 85, 569 (1960)
- 9) U. Priyadarshini, S. G. Tandon. Anal. Chem., 33, 435 (1961)
- 10) 富岡秀夫:分析化学, 12, 271 (1963)