

- p. 10 (1972).
- 4) Pharmacia Fine Chemicals AB: "Sephadex®-gel filtration in theory and practice", p. 11 (1971).
 - 5) H. Otsuka, M. Shin, Y. Kinomura, K. Inoue: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 196 (1970).
 - 6) A. C. W. Swart, H. C. Hember: *Biochem. Biophys. Acta*, **222**, 692 (1970).
 - 7) B. J. Radola: *J. Chromatogr.*, **38**, 61 (1968).

☆

Application of sintered thin-layer chromatography to thin-layer gel filtration. (Sintered thin-layer chromatography. XVI.) Tamotsu OKUMURA (Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., 5-12-4, Sagisu, Fukushima-ku, Osaka-shi, Osaka)

Thin-layer gel filtration of compounds with lower molecular weight (~ 5000) has been impossible because of the difficulties involved in the preparation of thin-layers of dextran gels by the swelling method.

The author has now succeeded in preparation of these dextran thin-layers by the acetone slurry method reported previously in the preparation of sintered thin-layer plates. Dextran gels, their lipophilic-hydrophilic derivative or ion exchangers were mixed with polyethylene microparticles in a ratio of 3:1. The mixture was suspended in acetone, spread on glass plates, and heated in an electric oven at (135~

140)°C for ten minutes to yield the sintered dextran gel thin-layers.

By using these dextran gel layers, thin-layer gel filtration of organic compounds having different molecular weight such as blue dextran (MW 2000000), vitamin B₁₂ (MW 1355.42), ACTH peptide (MW 2578.93), mannitol (MW 182.17) and benzalkonium chloride (MW 280~430) was carried out successfully.

Thermal stabilities of the dextran gels under the welding condition were examined by inspection of their color changes, measurement of their bed volumes, and application of scanning electron micrography and thermal analysis.

Dextran gels such as Sephadex G-200, 150, 100, 75, 50, 25, 15, 10, and CM- and SP-Sephadex except Sephadex LH-20, QAE- and DEAE-Sephadex were found to be stable under the welding condition employed.

(Received Sept. 8, 1976)

Keywords

Sintered thin-layer chromatography

Thermal stability of dextran gels

Thin-layer gel filtration

亜硝酸塩からの鉄-NTA ニトロシル錯体の生成*

内山 俊一**, 野崎 健***, 武藤 義一**

(1976 年 8 月 27 日受理)

鉄(II)-NTA 錯体と亜硝酸の反応で生成する鉄(III)-NTA 錯体を -0.5 V vs. SCE で定電位クーロメトリーにより定量し, この反応機構を検討するとともに亜硝酸の定量を行った. 亜硝酸の定電位間接クーロメトリーの還元電子数は $n=1$ でありその定量時間は (15~30) 分, 電流効率の変動係数は 2% 未満であった.

又, この反応で生成する錯体は一酸化窒素が鉄(II)-NTA 錯体水溶液に吸収されて生ずる鉄(II)-NTA ニトロシル錯体と同一であることを吸収スペクトルにより確認した. 更にこの錯体を定量すれば鉄(II)-NTA 錯体水溶液を吸収液とする窒素酸化物の定量が可能であり, 又一酸化窒素と二酸化窒素の分離定量の可能性が期待されることを明らかにした.

1 緒 言

窒素酸化物のガス濃度はボイラーなどの発生源では

* 鉄-NTA 錯体を用いる窒素酸化物の定量 (第1報)

** 東京大学生産技術研究所: 東京都港区六本木7-22-1

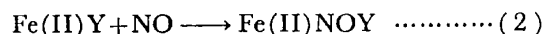
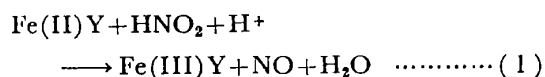
*** 電子技術総合研究所: 東京都田無市向台町 5-4-1

(数十~数百)ppm 以上, 処理後の煙道ガス中では数 ppm, 更に環境基準は 0.02 ppm であり, それぞれの濃度レベルについて適切な分析法が必要とされている.

二酸化窒素の分析法としてはザルツマン法¹⁾が広く用いられているがザルツマン係数及び一酸化窒素を二酸化窒素に酸化してから定量する点などに問題点がある. 非分

散型赤外線光度法及び紫外線吸光度法に比べて高感度であるケミルミネッセンス法²⁾は環境分析に広く用いられるようになったが、一酸化窒素のみが検出対象であるので二酸化窒素の検出にはコンバーターが必要である。

窒素酸化物と鉄(II)あるいは鉄(II)錯体との反応によるニトロシル錯体の生成反応についてはよく知られているが、これらのうちでエチレンジアミン四酢酸(EDTA)などのアミノポリカルボン酸類と鉄(II)とのキレート化合物は特に一酸化窒素との錯形成が容易であり、ボイラー排気ガス中の微量一酸化窒素の排ガス処理用吸収液として知られている³⁾。ここで一酸化窒素は鉄(II)-キレート錯体と反応して直接鉄(II)-キレートニトロシル錯体を生成する。一方、二酸化窒素は吸収液中で亜硝酸を生成するが、亜硝酸は式(1)、(2)に示すように過剰の鉄(II)-キレートニトロシル錯体と反応して一酸化窒素を生じ、結果として鉄(II)-キレートニトロシル錯体を生成するものと考えられる⁴⁾。



そこで本研究では鉄(II)-EDTA錯体と同程度の一酸化窒素との錯形成能を有する鉄(II)ニトリロ三酢酸(NTA)の水溶液を窒素酸化物の吸収液とする定量法の原理を明らかにした。すなわち、一酸化窒素ガスを直接吸収した錯体と亜硝酸の還元により生成した錯体が同一であることを吸収スペクトル法により確認し、更に亜硝酸の鉄(II)-NTA錯体による還元反応を定電位間接クーロメトリーを用いて検討した。その結果一酸化窒素の吸収は迅速であるが、二酸化窒素が吸収液と反応して生成すると予想される亜硝酸については高pH領域では反応が進行しないので一酸化窒素と二酸化窒素の分離定量が可能であると予想された。なお、生成した鉄(II)-キレートニトロシル錯体の定量法としてクーロメトリー、ポーログラフイー、吸光光度法などがあるがそのうちクーロメトリーによる鉄(II)-NTA及びEDTAニトロシル錯体の定量については続報で詳述する⁵⁾。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

吸収液：0.02 M 鉄(II)-NTA 錯体水溶液、1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に硫酸第一鉄アンモニウムとNTAを1:1及び1:2の比で溶解した後pHを確認した。

対極液：1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 3.1)

試料溶液：0.1 M 亜硝酸ナトリウム水溶液、亜硝酸ナ

トリウム 7.0 g を純水に溶解して 1 l とし、ヨウ素法で標定した ($f=1.002$)。

水銀：試薬特級品を吸収液交換と同時に交換した。使用試薬はすべて特級品をそのまま用い、蒸留水をイオン交換法で精製した純水に溶かした。

2.2 装置

三電極法の電解セル：P. A. R. 社製 Model 377 型 (後述)

ポテンショスタット：P. A. R. 社製 Model 173 型

デジタルクーロメーター：P. A. R. 社製 Model 179 型

リニアースキャンニングユニット：北斗電工製 LS-2D

X-Y レコーダー： $i-Q$ (電流-電気量) 曲線を記録するのに用いた。

2 ペンレコーダー： $i-t$ (電流-時間) 曲線、 $Q-t$ (電気量-時間) 曲線を記録するのに用いた。

マイクロピペット：エッペンドルフ社製、100 μ l

二波長分光光度計：日立 356 型

定電位電解装置のダイアグラムを Fig. 1 に示す。

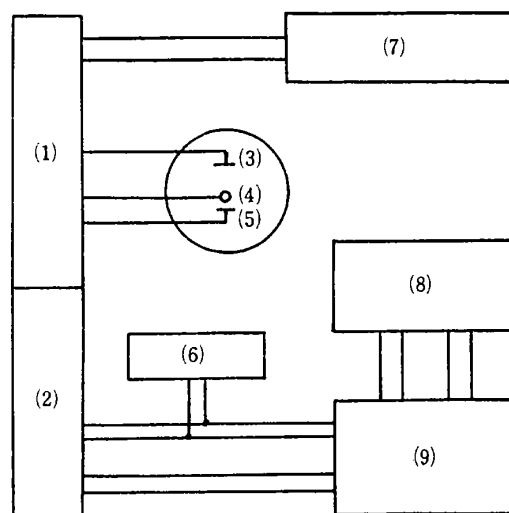


Fig. 1 Block diagram of the apparatus

- (1) Potentiostat; (2) Coulometer; (3) Counter electrode (Platinum); (4) Reference electrode (SCE); (5) Working electrode (mercury); (6) Digital multi-meter; (7) Linear scanning unit; (8) 2-Pen recorder; (9) X-Y recorder

電解セル

電解液量は 10 ml とし、陰極には見掛けの電極面積 12.5 cm² の水銀池電極、対極には白金網、参照極には SCE を用いた。対極室は陽イオン交換膜 (旭硝子セレミオン CMV) をシリコン接着剤で接着して分離した。セル内は窒素を 30 ml/分で流して酸素による妨害を除去した。更にシンクロナスマーター (1500 rpm) により水銀面に液ほうが生じないようにかくはんした。セルの断面図を Fig. 2 に示す。

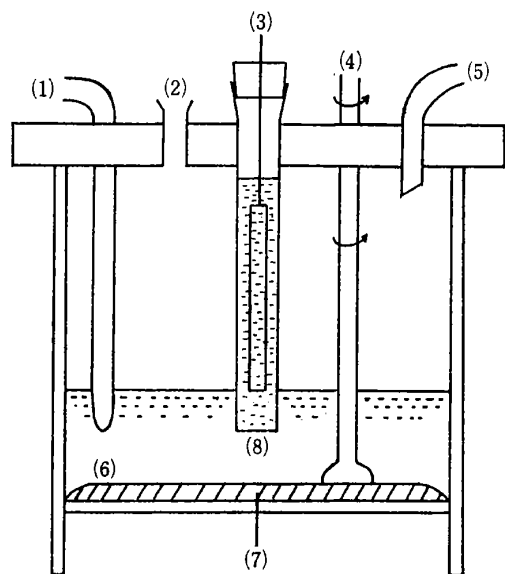


Fig. 2 Schematic of the electrolytic cell

- (1) Reference electrode; (2) Sample inlet; (3) Counter electrode (Pt); (4) Stirrer; (5) N₂ gas inlet; (6) Working electrode (Hg); (7) Lead wire; (8) Cation exchange membrane

3 実験方法

酸性水溶液中で亜硝酸ナトリウムは亜硝酸となって鉄(II)キレート錯体と反応することが知られており⁴⁾, 本実験では亜硝酸ナトリウムを用いて前述の反応(1), (2)を検討した. まず各 pH に調節した 0.02 M 鉄-NTA 錯体水溶液を -0.5 V vs. SCE であらかじめ完全に 2 価鉄にしておく. これに 0.1 M 亜硝酸ナトリウム 0.1 ml をマイクロピペットで電解セルに添加して生成する鉄(III)-NTA 錯体を定量した. 添加量の合計が 1 ml 以内であれば繰り返し定量が可能であった.

分光光度法による鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の吸収スペクトルの測定は 2 種の異なった方法で生成させた鉄(II)-NTA ニトロシル錯体について行った.

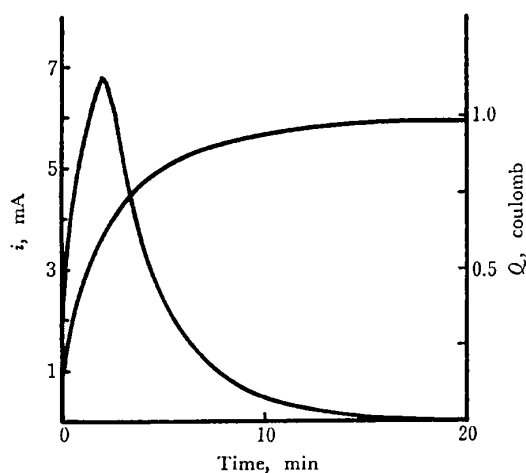
亜硝酸の反応からの生成は pH 6 の緩衝液 10 ml に硫酸第一鉄アンモニウムと NTA を 1:1 に溶解して 0.02 M とした液に 0.1 M の亜硝酸ナトリウム 20 μ l を添加して行った. 一酸化窒素からの生成は pH 6 の緩衝液 10 ml に NTA を溶解して 0.02 M とした液に硫酸第一鉄アンモニウムを添加して行った. 参照セル溶液は pH 6 の緩衝液に NTA と硫酸第一鉄アンモニウムを 1:1 に溶解して 0.02 M とした液を用いた.

なお, 鉄(II)-NTA ニトロシル錯体を生成させるのに一酸化窒素を用いるよりも亜硝酸を用いるほうが簡便でかつ実験の再現性も良好であった.

4 結果と考察

4.1 定電位クーロメトリーによる亜硝酸の定量

亜硝酸定量時の電流-時間 (i - t) 曲線, 電気量-時間 (Q - t) 曲線を Fig. 3 に示す. 電極反応に先立って化学反応が進行するいわゆる先行反応モデルであるので電流は最初増加してゆきピーク値を経た後減少する. 電気量は時間とともに最終値すなわち定量値に近づき, その値は 10^{-5} mol に相当し約 1 クーロンである. なおこの電流-時間曲線を解析すると先行化学反応速度定数が容易に求められる⁶⁾. 各 pH における亜硝酸の定量値を Table 1 に示す. 鉄と NTA の比が 1:1 及び 1:2 の場合いずれも顕著な差は認められなかった. pH 3.3 を除いて変動係数は 2% 未満であった. この亜硝酸の定量結果から亜硝酸が鉄(II)-NTA 錯体と 1:1 に反応し, 等モルの鉄(II)-NTA ニトロシル錯体を生成することを確認できた. なお, 亜硝酸ナトリウムとして (0.7~7) mg を定量した結果は Table 1 に示した変動係数よりも良好であり, 本法で亜硝酸の定量が精度よく行えることが明らかとなった. 次に定電位クーロメトリーによる

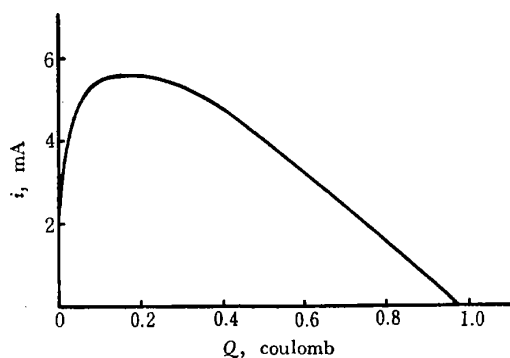
Fig. 3 Example of the i - t curve and the Q - t curve (pH 4.6)

Sample taken: 0.1 M HNO₂, 0.1 ml

Table 1 Determination of nitrous acid

pH	HNO ₂ [†] added (coulomb)	HNO ₂ ^{††} found (coulomb)	Current efficiency (%)	Coefficient of variation (%)
3.3	0.967	0.9716	100.45	3.96
3.6	0.937	0.9680	100.03	0.30
4.0	0.967	0.9672	100.93	0.90
4.6	0.967	0.9749	100.79	0.74
5.2	0.967	0.9756	100.87	1.57
5.8	0.967	0.9768	100.99	1.12

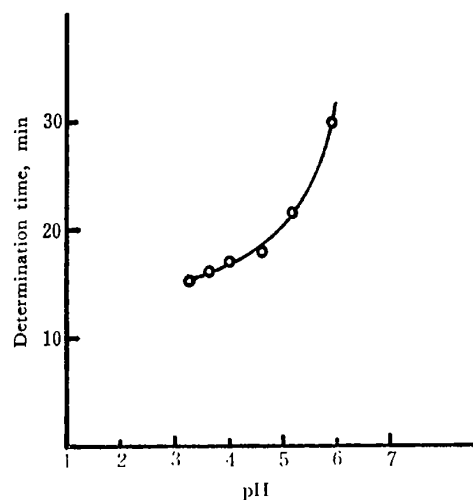
[†] Standardized by titration method; ^{††} Mean value ($n=4\sim10$)

Fig. 4 Example of the i - Q plot (pH 5.2)Sample taken 0.1 M HNO_2 : 0.1 ml

定量条件を検討するために測定した i - Q 曲線の 1 例を Fig. 4 に示す. i - Q 曲線は Hanamura⁷⁾ によって定電位クーロメトリーの迅速定量法として開発された方法であるが, 先行反応がある場合は i - t 曲線と同様にピークを経て減少し, 途中からはほぼ完全な直線となる. そして電流が零になったときの電気量が定量値である. i - Q 曲線による反応速度解析の利点は残余電流の影響が非常に少なく又定量値が直接求められる点にあり, i - t 曲線と同様な速度解析が可能⁸⁾, 後述の定量時間と密接な関係がある.

4.2 一酸化窒素と二酸化窒素の分離定量の可能性

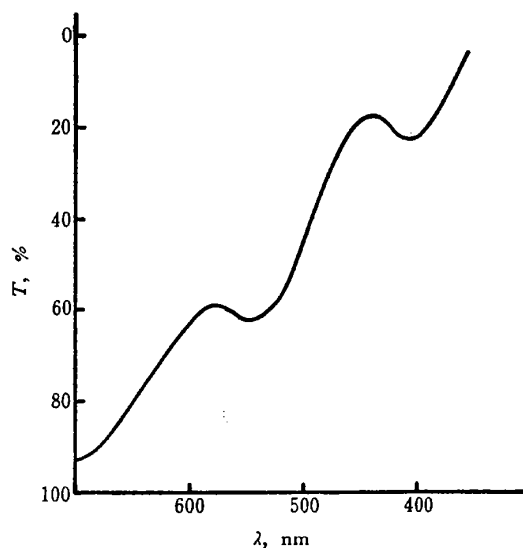
反応 (1) はプロトン化反応であるのでその速度は pH 依存性があり, pH が高くなると速度が小さくなることが予想される. そこで亜硝酸の定量時間と pH の関係をプロットしたのが Fig. 5 である. 定量時間は厳密には i - Q 曲線の傾きから導かれる⁸⁾. Fig. 5 から分かるように pH が中性に近づくと 定量時間は急に増大し pH 7

Fig. 5 Effect of pH on determination time of HNO_2

付近では非常に反応速度が小さくなることが分かる. このことから一酸化窒素と二酸化窒素の分離定量の可能性が期待できる. つまり二酸化窒素は溶液中で亜硝酸と硝酸を生ずるが, 亜硝酸は pH が高いと前述のように鉄(II)-NTA 錯体と反応せず, 又硝酸も反応しないことから高 pH の鉄(II)-NTA 錯体水溶液に二酸化窒素を吸収しても定量されない. ところが一酸化窒素は高 pH でも錯形成するので一酸化窒素と二酸化窒素の混合ガスを高 pH の鉄(II)-NTA 錯体水溶液に吸収させると一酸化窒素のみが定量されることになり, このことから一酸化窒素の絶対定量及び一酸化窒素と二酸化窒素の分離定量の可能性が予想され本法の大きな特長といえる.

4.3 鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の吸収スペクトル

亜硝酸から生成させた鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の吸収スペクトルを Fig. 6 に示す. 吸収極大は 580nm と 440nm の二つに現れ分子吸光係数はそれぞれ $1.1 \times 10^3 / \text{cm M}$, $3.85 \times 10^3 / \text{cm M}$ である. 鉄(III)-NTA 錯体の吸収は 440nm の吸収を妨害するので吸光光度法による鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の定量は 580nm を用いるべきであると思われる.

Fig. 6 Absorption spectra of Fe(II)NO-NTA

なお, 一酸化窒素を直接鉄(II)-NTA 錯体水溶液に吸収させて生成する錯体も全く同一の吸収スペクトルを示し亜硝酸経由の鉄(II)-NTA ニトロシル錯体と同一であることを確認した.

5 結 言

鉄(II)-NTA 錯体と亜硝酸の反応で生成する鉄(III)-NTA 錯体を -0.5 V vs. SCE で定電位クーロメトリ

ーにより定量し, 両者が 1:1 で反応して等モルの鉄(II)-NTA ニトロシル錯体が生成することを明らかにするとともに一酸化窒素と二酸化窒素の分離定量の可能性も検討した. 亜硝酸の定電位間接クーロメトリの還元電子数 n は 1 でありその定量時間は (15~30) 分, 電流効率の変動係数は 2% 未満であった.

又, 鉄(II)-NTA 錯体と亜硝酸の反応で生成する錯体は一酸化窒素が直接鉄(II)-NTA 錯体水溶液に吸収されて生成する鉄(II)-NTA ニトロシル錯体と同一であることを吸収スペクトルにより確認した.

(1975 年 10 月, 日本化学会)
(第 34 秋季年会において講演)

文 献

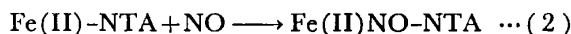
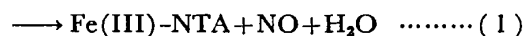
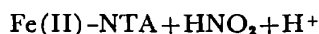
- 1) B. E. Saltzman: *Anal. Chem.*, **26**, 1949 (1954).
- 2) A. Fontijn, A. J. Sabadell, R. J. Ronco: *Anal. Chem.*, **42**, 575 (1970).
- 3) 高島正温, 垂井晴夫: 特開昭 49-126567.
福場甲三, 岩崎 博, 川合洋一: 特開昭 50-18348.
- 4) 金子浩子, 野崎 健, 小沢丈夫: 第 25 回錯塩化学討論会講演要旨集, p. 127 (1975).
- 5) 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 本誌, **26**, 224 (1977).
- 6) 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 電気化学協会第 43 回大会講演要旨集, p. 68 (1976).
- 7) S. Hanamura: *Talanta*, **2**, 278 (1959); **9**, 901 (1962).
- 8) 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 第 22 回ポーログラフィーおよび電気分析化学討論会講演要旨集, p. 55 (1976).

☆

Formation of Fe(II)NO-NTA complex from HNO₂ and Fe(II)-NTA complex. [A basic study on the determination of nitrogen oxides with Fe(II)-NTA complex absorbent. I.] Shunichi UCHIYAMA*, Ken Nozaki** and Giichi MUTO* (*Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi,

Minato-ku, Tokyo; **Electrotechnical Laboratory, 5-4-1, Mukodaicho, Tanashi-shi, Tokyo)

An analytical method for NO and NO₂ in chimney gas was proposed by using Fe(II)-chelate complex solution as an absorbent. Nitrogen monoxide is absorbed directly and forms a Fe(II)NO-chelate complex. On the other hand, the NO₂ forms a small amount of HNO₂, which reacts with the Fe(II)-chelate complex, to form a Fe(II)NO-chelate complex. In this study, the reaction of HNO₂ and Fe(II)-NTA complex was investigated by controlled potential coulometry and absorption spectroscopy. The Fe(II)NO-NTA complex from the reactions (1) and (2) was identified by spectroscopy to be the same compound as that obtained from the reaction between NO and the Fe(II)-NTA complex solution.



The Fe(III)-NTA complex produced by Eq. (1) was determined by controlled potential coulometry at -0.5 V vs. SCE . The coulometrical result was in good agreement with the stoichiometry of Eq. (1) and it was confirmed that HNO₂ can be determined with good accuracy. The current efficiency of the determination of HNO₂ was (100~101)% and analysis time was (15~30)min. The reaction rate of Eq. (1) depends on pH, HNO₂ being almost unreactive at about pH 7. From these results the separate determination of NO and NO₂ are possible.

(Received Aug. 27, 1976)

Keywords

Controlled potential coulometry

Fe(II)-NTA complex

Fe(II)NO-NTA complex

Nitrogen oxides

NO gas absorbent

Separative determination