

鉄-NTA ニトロシル錯体のクーロメトリー*

内山 俊一**, 野崎 健***, 武藤 義一**

(1976年8月27日受理)

鉄(II)-NTA 錯体と亜硝酸との反応より生成する鉄(II)-NTA ニトロシル錯体を -0.9 V vs. SCE で定電位クーロメトリーにより定量し, その電気化学的挙動を調べるとともに窒素酸化物の定量限界の基礎的検討を行った. 鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の定電位クーロメトリーの結果は pH によって還元電子数 $n=3$ (pH 4 以下)~4 (pH 5 以上) と変化し変動係数は 4% 未満であり, 定量時間は (20~30) 分であった. 又, 鉄(II)-EDTA ニトロシル錯体についても NTA 錯体と同様に定電位クーロメトリーを行ったが, pH 3~5.5 で変化せず $n=3$ であった. 定電位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限界は $(10^{-4}\sim 10^{-5})\text{ M}$ であり, 鉄(II)-NTA 錯体水溶液を吸収液とする窒素酸化物の定量限界は数 ppm と予想された.

1 緒 言

前報¹⁾で亜硝酸と鉄(II)-NTA 錯体の反応で生成する鉄(II)-NTA ニトロシル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ることを明らかにした. そこで本報では鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の定電位クーロメトリーを行い電気化学的挙動並びに定量限界を検討した.

鉄(II) 錯体として前報ではニトリロ三酢酸 (NTA) キレート化合物を用いたが, これは鉄(II)-NTA 錯体も鉄(II)-EDTA 錯体と同様に優れた排ガス処理用吸収液として機能することが知られているためであり²⁾, これらの配位子による差異を明らかにする目的で鉄(II)-NTA 及び EDTA ニトロシル錯体の定電位クーロメトリーを行い比較検討した.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

前報で用いた試薬の外に 0.02 M 鉄(II)-EDTA 錯体水溶液を用いた. これは 1 M の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に硫酸第一鉄アンモニウムと EDTA を 1:1 の比で溶解して調製した.

2.2 装 置

前報で用いた装置の外にポーログラフ (柳本 P8, 三電極法) を用いた.

* 鉄-NTA 錯体を用いる窒素酸化物の定量 (第2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

3 実験方法

鉄(II)-NTA 及び EDTA ニトロシル錯体の定電位クーロメトリーは以下に述べるポテンシャルステップ法及び直接法の二つの手法で行なった.

(1) ポテンシャルステップ法: まず前報のように -0.5 V vs. SCE で 0.02 M 鉄(II)-NTA (EDTA) 錯体水溶液に 0.1 M 亜硝酸ナトリウム 0.1 ml を添加して生成する鉄(III)-NTA (EDTA) 錯体を定量する. 次に -0.9 V vs. SCE における残余電流にクーロメーターを補正した後, 電位を -0.9 V vs. SCE にステップさせて鉄(II)-NTA (EDTA) ニトロシル錯体の電氣量を測定し, 還元電子数を求めた.

(2) 直接法: -0.9 V vs. SCE で前電解した電解液 {0.02 M 鉄(II)-NTA (EDTA) 錯体水溶液} に 0.1 M 亜硝酸ナトリウム 0.1 ml を添加して電氣量を測定し, 見掛けの還元電子数を求めた.

4 結果と考察

4.1 鉄(II)-NTA 及び EDTA ニトロシル錯体の定電位クーロメトリー

鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の各 pH における電位-電流曲線を Fig. 1 に示す. これから鉄(II)-NTA ニトロシル錯体は $(-0.6\sim -0.7)\text{ V vs. SCE}$ 付近から電解され始めることが分かる. 水銀池電極であるのでポーログラムのようなきれいな拡散律速波は生じないが, おおよその傾向は現れている. そこで鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の定量設定電位は -0.9 V vs. SCE とした.

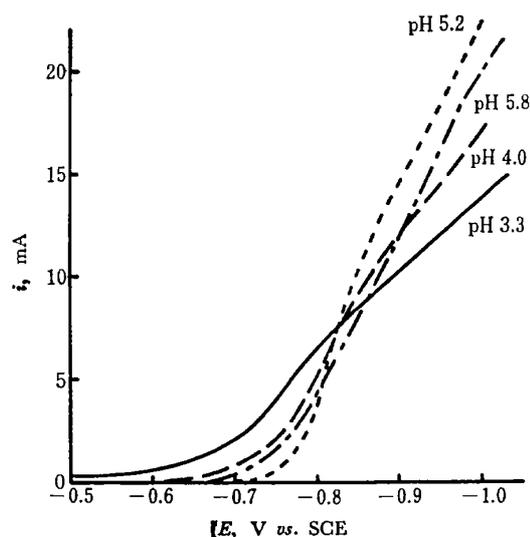


Fig. 1 i - E curves of Fe(II)NO-NTA (10^{-5} M)
Electrode area: 12.5 cm^2

又, 各 pH で電流値にかなりの差があるが, これは主に還元電子数の違いによるものと思われこれについては後述する。

鉄-EDTA 錯体と亜硝酸を共存させた系の pH 3 でのポーラログラムを Fig. 2 に示す。最初の波は鉄(III)-EDTA 錯体の還元波であり, 第 2 波が鉄(II)-EDTA ニトロシル錯体の還元波である。EDTA 錯体と NTA 錯体の電極還元挙動がほぼ等しいことが判明したので定量設定電位は -0.9 V vs. SCE とした。

鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の各 pH における定量値を Table 1 に示す。ポテンシャルステップ法による定量値は pH が大きくなると増大する傾向があり, 各 pH での定量値の変動係数は 4% 以内であった。直接法

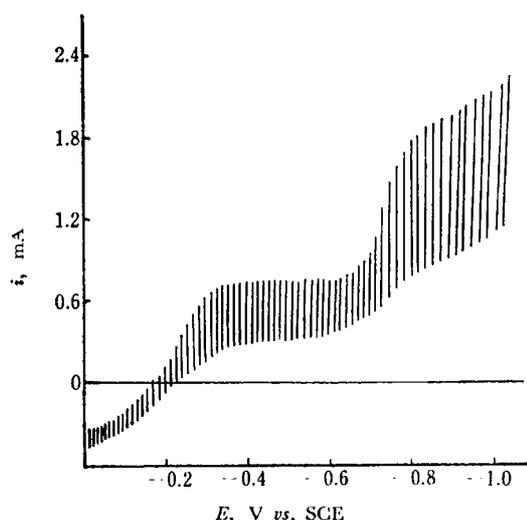


Fig. 2 Polarogram of Fe(II)-EDTA and Fe(II)NO-EDTA

Table 1 Results of Fe(II)NO-NTA complex by the potential step method and direct method

pH	Potential step method		Direct method	
	found† (coulomb)	coefficient of variation (%)	found† (coulomb)	coefficient of variation (%)
3.3	3.002	2.36	3.953	1.40
3.6	3.101	0.67	4.184	1.25
4.0	3.193	2.91	4.265	0.71
4.6	3.393	2.28	4.443	0.72
5.2	4.109	3.70	5.052	1.08
5.8	3.980	1.45	4.934	0.69

† Mean value ($n=410$) (sample taken 0.1 M HNO_2 , 0.1 ml)

による定量値も同様な pH 依存性を示し, 各 pH でポテンシャルステップ法による値より亜硝酸の定量値すなわち約 1 クーロンだけ大きくなっており変動係数は 2% 以内であった。このことから二つの異なった定量操作における反応機構は大きな差がないと考えられる。又, 直接法に比べてポテンシャルステップ法のほうが各 pH で変動係数が 2~3 倍大きくなっているが, これはポテンシャルステップ法では -0.5 V vs. SCE から -0.9 V vs. SCE に電位ステップさせるときの残余電流の補正が難しいためであると考えられる。

鉄(II)-EDTA ニトロシル錯体の各 pH での定量値を Table 2 に示す。これは NTA 錯体と異なり定量値は pH 変化に対して一定である。又, ポテンシャルステップ法と直接法の定量値の差は約 1 クーロンであり, NTA 錯体と同様に両手法間における反応機構に本質的な差はないものと考えられる。

Table 2 Results of Fe(II)NO-EDTA complex by the potential step method and direct method

pH	Potential step method		Direct method	
	found† (coulomb)	coefficient of variation (%)	found† (coulomb)	coefficient of variation (%)
3.0	3.001	1.17	4.032	1.35
3.6	3.010	1.23	4.020	0.88
4.0	2.960	1.00	4.050	0.97
4.6	2.960	1.85	4.050	1.05
5.1	2.970	2.30	4.150	1.55
5.5	2.982	3.10	4.100	1.25

† Mean value ($n=410$) (sample taken 0.1 M HNO_2 , 0.1 ml)

4.2 還元電子数と pH の関係

鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の定量値を還元電子数 n に換算し, pH でプロットしたのが Fig. 3 である。実線はポテンシャルステップ法であり n は約 3~4 に変化

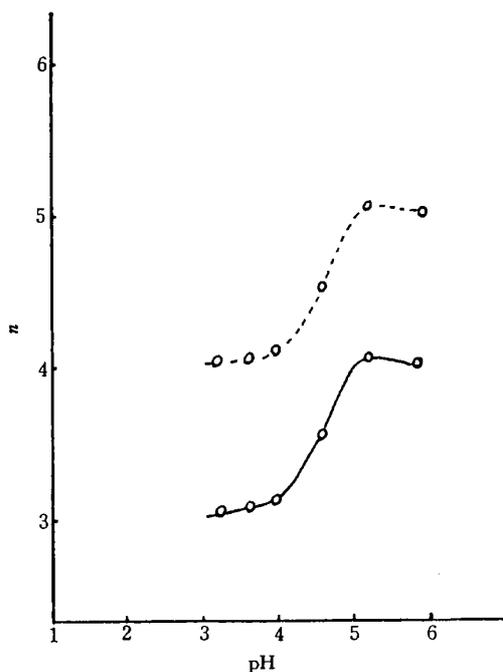
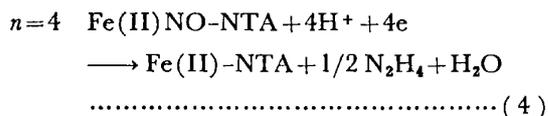
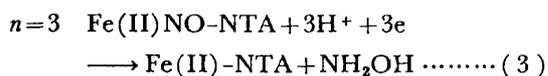


Fig. 3 Effect of pH on n {(Fe(II)NO-NTA)}
Potential step method (-0.5 V, -0.9 V); Direct method (-0.9 V)

している。破線は直接法であり n は約 4~5 に変化している。つまり前述の理由でポテンシャルステップ法による還元電子数を n とすれば直接法では $n+1$ に相当している。なお $n=3$, $n=4$ で予想される反応式は次の式(3), (4)である。



この二つの反応のみが単独に生ずるものと仮定すれば $n=3$ ではヒドロキシルアミン, $n=4$ ではヒドラジンが生成しているものと予想されるが生成物の検出は行わなかった。

鉄(II)-EDTA ニトロシル錯体の還元電子数-pH 図を Fig. 4 に示す。NTA 錯体と異なり, pH によって n は変化せずポテンシャルステップ法では 3, 直接法では 4 であった。この NTA 錯体と EDTA 錯体の差はキレート構造の違いに起因するものと考えられ, NTA, EDTA 以外のアミノポリカルボン酸類も含めて更に検討中である³⁾。なお定電位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限界は (10^{-4} ~ 10^{-5}) M でありポーラログラフィーでは約 10^{-5} M であった。

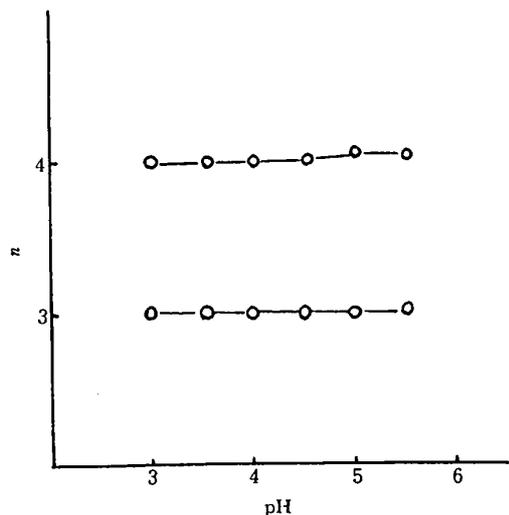


Fig. 4 Effect of pH on n {Fe(II)NO-EDTA}
Potential step method (-0.5 V, -0.9 V); Direct method (-0.9 V)

4.3 本法によるガス中窒素酸化物の定量限界及び問題点

本法における窒素酸化物の定量限界を決める主な因子には熱力学的な吸収平衡及び吸収液と吸収ガス量の比の二つが考えられる。熱力学的な平衡定数は鉄(II)-EDTA 錯体について次のように実験的に明らかにされており²⁾、20°C のときの平衡定数は

$$K = \frac{[\text{Fe(II)NO-EDTA}]}{[\text{Fe(II)-EDTA}]P_{\text{NO}}} = 3.7 \times 10^5 / \text{atm}$$

であり鉄(II)-EDTA ニトロシル錯体の濃度 [Fe(II)-NO-EDTA] と鉄(II)-EDTA 錯体の濃度 [Fe(II)-EDTA] の比を仮に 10^{-3} とすると一酸化窒素の圧力 $P_{\text{NO}} = 2.7 \times 10^{-9}$ となり ppb レベルまで一酸化窒素の定量が可能であることになる。しかし実際には吸収液量と吸収ガス量の比をあまり大きくできないので定量限界はこの比で決まり, 吸収液量と吸収ガス量の比を仮に 100 とし, 又吸収効率を 100% としても定量限界は数 ppm である。具体的には 3 ppm のガスを定量するには吸収液量 100 ml, ガス捕集速度 1 l/分とすると最低 7 分余りかかることになる。

ザルツマン法による窒素酸化物の定量では亜硝酸と硝酸の生成比が実験条件により大きく変化しやすいので定量に支障をきたすことが問題となっている。本法でも二酸化窒素を定量するのに同様な問題を生ずると思われるが, この点については今後検討する予定である。

鉄(II)-キレートニトロシル錯体を電気化学的に定量するに当たっては酸素により吸収液中の鉄(II)-キレート錯体が酸化されて鉄(III)-キレート錯体が生成するた

め誤差を与えやすい。分光光度法によれば鉄(II)-NTA ニトロシル錯体は、前報の Fig. 6 に示した吸収スペクトルを示し 580nm の吸収では鉄(III)-NTA 錯体はほとんど妨害しないので、酸素による妨害が少ないことが予想される。そこで分光光度法による定量についても今後検討する予定である。

5 結 言

鉄(II)-NTA 錯体と亜硝酸との反応で生成した鉄(II)-NTA ニトロシル錯体を -0.9 V vs. SCE で定電位クーロメトリーにより定量し、その電気化学的挙動を調べるとともに窒素酸化物の定量限界の基礎的検討を行った。鉄(II)-NTA ニトロシル錯体の定電位クーロメトリーの結果は pH によって還元電子数 $n=3$ (pH 4 以下) ~ 4 (pH 5 以上) と変化し変動係数は 4% 未満であり、定量時間は (20 \sim 30) 分であった。又、鉄(II)-EDTA ニトロシル錯体についても NTA 錯体と同様に定電位クーロメトリーを行ったが pH 3 \sim 5.5 で変化せず $n=3$ であった。鉄(II)-NTA 及び EDTA 錯体の定電位クーロメトリーによる定量限界は $(10^{-4}\sim 10^{-5})\text{ M}$ でありポーラログラフィーでは約 10^{-6} M であった。鉄(II)-NTA 錯体水溶液を吸収液とする窒素酸化物の定量限界は数 ppm と予想された。

終わりに、本研究を行うに当たりポーラログラフィー及び吸収スペクトルのデータ及び有益な御助言をいただいた電子技術総合研究所の金子浩子主任研究官に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 本誌, **26**, 219 (1977).

- 2) 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.
- 3) 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 日本化学会第 34 回秋季年会講演要旨集, p. 317 (1975).

☆

Coulometry of the Fe(II)NO-NTA complex.

[A basic study on the determination of nitrogen oxides with Fe(II)-NTA complex. II.] 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)

In order to analyze nitrogen oxides by using the Fe(II)-chelate complex solution as an absorbent, the concentrations of Fe(II)NO-NTA and Fe(II)NO-EDTA complexes were determined by controlled potential coulometry at -0.9 V vs. SCE . The electrochemical behavior of these complexes and the limit of detection of nitrogen oxides were investigated. The coulometrical results of Fe(II)NO-NTA complex showed dependency on pH. The number of electrons involved in the reduction, n , varied from 3 (pH below 4) to 4 (pH over 5) with a coefficient of variation of less than 4%. The determination time was (20 \sim 30)min. In the case of the Fe(II)NO-EDTA complex, n was 3 in a pH range of 3 to 5.5. The limits of detection of Fe(II)NO-NTA and Fe(II)NO-EDTA complexes by controlled potential coulometry and polarography were $(10^{-4}\sim 10^{-5})\text{ M}$. The limit of detection of nitrogen oxides in chimney gas is estimated to be several ppm with these absorbents.

(Received Aug. 27, 1976)

Keywords

Controlled potential coulometry
Fe(II)NO-EDTA complex
Fe(II)NO-NTA complex
Nitrogen oxides