

graphite, molybdenum and tantalum tubes. From these results, the smaller interference by the chloride in the tantalum tube than in the graphite tube was estimated to be due to the reducing action of the hydrogen in the atmosphere.

(Received May 1, 1981)

Keyword phrases

determination of lead by flameless atomic absorption spectrometry; comparison of graphite, molybdenum and tantalum tube for chloride interference with lead determination; determination of gas liberated by heating tube by mass spectrometry.

C₁₈-結合型ガラスビーズによる前濃縮を利用するバソフェナントロリンによるこん跡量の鉄の吸光光度定量

田口 茂[Ⓔ]，吉倉 千里，後藤 克己*

(1981年8月10日受理)

ガラスビーズの表面にオクタデシル基を導入した吸着剤 (C₁₈-結合型ガラスビーズ) を用いて、水中の ppb レベルの鉄をバソフェナントロリン錯体として吸着させ、少量のエタノールとジメチルスルホキシドの混合溶媒で溶出し、吸光光度定量する方法を検討した。この方法では、少なくとも 100 倍の濃縮が可能であり、(0.6~5)μg の鉄を精度よく定量できる。

カドミウム、ニッケル、コバルト、銅などは多量に共存すると妨害するが、その他のイオンの多くは妨害しない。

河川水中の鉄の定量に応用し、既知量の鉄を加えたときの回収率はほぼ定量的であった。

又、C₁₈-結合型ガラスビーズとアンバーライト XAD-2 及び XAD-7 を用いて錯体の吸着・溶出挙動を比較したところ、ガラスビーズのときに最も速やかに溶出し、従って高い濃縮率を得ることができた。

1 緒 言

近年、合成吸着剤を用いる水中の無電荷成分の吸着・捕集による濃縮法が着目されている¹⁾²⁾。この種の吸着剤の中で比較的良好に用いられているのはアンバーライト XAD シリーズであり、天然水中の有機物や有機態金属を直接捕集したり、金属イオンをキレート化合物として捕集するなど、その用途は広い。単に目的成分を濃縮するだけでなく、鉄(II)を 1,10-フェナントロリン錯体として³⁾、あるいは銅を DTCS 錯体として⁴⁾吸着させ、アルコールを含む溶離液で錯体を溶出させ、吸光度を測定し、そのまま微量の鉄や銅の吸光光度定量に応用した例もある。

このように無電荷成分を吸着し濃縮する方法の有用性はかなり大きいと思われるが、溶媒抽出やキレート樹脂

を用いる濃縮法ほどには多くの研究がなされていない。その理由として次のようなことが考えられる。つまり、この方法を利用するに当たって最も重要なことは、吸着剤と溶離液の選択である。しかしながら、現在使用されている吸着剤の種類はごく限られており、又、溶離液の組成に関する検討が不十分なことが多い。このために期待どおりの高い濃縮率が得られていないと思われる。一般に、濃縮率を向上させるために吸着容量の大きい吸着剤を選ぶ傾向があるが、このような吸着剤を用いた場合、吸着物質の溶出が速やかに行われなことが多く、高度の濃縮が困難となる。

著者らは種々の吸着剤を用いて微量成分を前濃縮し、定量することを検討している^{5)~9)}。

成功した例として、ガラスビーズの表面にオクタデシル基を導入した吸着剤 (C₁₈-結合型ガラスビーズ、以下 C₁₈-ガラスビーズと略記) を用いる ppb レベルのコバ

* 富山大学理学部化学科：富山県富山市五福 3190

ルト⁶⁾やリン⁶⁾⁷⁾の吸光光度定量を挙げることができる。コバルトを 2-(2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノール錯体として, 又, リンをモリブデンブルーの形で各々吸着させ, 少量のエタノール又はジメチルホルムアミドで溶出し, 吸光光度定量することができた。リンの定量に際しては C₁₈-ガラスビーズの代わりにポリプロピレン繊維を吸着剤として用いることもでき⁸⁾, ガラスビーズの場合と同様に良好な結果を得ている。又, C₁₈-結合型シリカゲルを用いて, 海水中の数種類の重金属をオキシン錯体として吸着し, 溶出後, 誘導結合型プラズマ発光光度法で, 同時定量することにも成功している⁹⁾。

今回, C₁₈-ガラスビーズを用いて, こん跡量の鉄を 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (通称パソフェナントロリン, 以下 Dpp と略記) 錯体として吸着させ, 溶出後, 吸光光度定量することを検討し, この濃縮法の応用拡大を計った。Dpp は鉄に対する選択性が比較的好く, 感度が高く, 試薬自身による吸収がほとんどない試薬であり, 鉄(II)の吸光光度定量用試薬としてよく知られている^{10)~14)}。1,10-フェナントロリンも鉄(II)の定量によく使われる試薬であるが, 本法における錯体の吸着原理はイオン対抽出に基づくと考えられるので, よりかさ高い分子である Dpp を用いるほうが吸着性がよいと判断した。又, 鉄(II)-Dpp 錯体をアルコール系の有機溶媒で抽出し, 吸光光度定量する方法が知られているが¹⁰⁾¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾, 溶媒が水に溶けるために高度の濃縮は困難である。本法では ppb レベルの鉄を Dpp 錯体として 100 倍濃縮し, 吸光光度定量することができた。なお, 定量条件の検討は基本的な操作である全鉄の定量法に沿って進めた。

2 実 験

2.1 試 薬

吸着剤: C₁₈-ガラスビーズの調製法は既に報告した⁷⁾, 今回は文献¹⁵⁾を参考により簡単な方法に改良した。つまり, (100~120)メッシュのガラスビーズを 6 mol/l の塩酸で洗浄し, 水洗後, よく乾燥し, シリカゲルを入れたデシケータ中に保存する。一方, トリクロオクタデシルシランをトルエン (水分 0.3% 以下) に溶かし, 10% (v/v) 溶液を調製しておく。乾燥したガラスビーズが十分浸るようトリクロオクタデシルシランのトルエン溶液を加え, よくかき混ぜ, 半日放置する。その後, 吸引濾過し, ビーズをエタノールで洗い, エタノール中に保存する。

溶離液: エタノールとジメチルスルホキシド (DMSO) を 3:1 の割合で混合して調製した。

4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン溶液 (0.03% エタノール-水混合溶媒): 文献¹⁰⁾に従い, ドータイト製

パソフェナントロリン 0.03 g を 50 ml のエタノールに溶かし, 水で 100 ml とした。

酢酸ナトリウム溶液 (10% w/v): 和光純薬製特級酢酸ナトリウムを 2 回再結晶したものを水に溶かして調製した。

塩化ヒドロキシルアンモニウム (10% w/v): 和光純薬製特級塩化ヒドロキシルアンモニウムを 2 回再結晶したものを水に溶かして調製した。

鉄(III)標準溶液: 和光純薬製特級硫酸鉄(III)アンモニウム約 8.6 g を精ひょうして, 0.5 mol/l の塩酸 25 ml に溶かし, 水で 1 l とした。これは約 1000 ppm の溶液であるが, 適宜, 塩酸を含む水で希釈して, 10 ppm, 1 ppm の溶液を調製した。

チオ尿素溶液 (10% w/v): 和光純薬製特級品を水に溶かして調製した。

トリクロオクタデシルシラン: 東京化成製のものそのまま用いた。

その他: 塩酸, エタノールは和光純薬製精密分析用を, 又 DMSO, トルエンは同特級品を用いた。なお, 水は 2 回蒸留水を用いた。

2.2 装 置

分光光度計: 東芝ベックマン社製 SPECTA-40 型を用いた。

pH メーター: 東亜電波社製 HM5B 型を用いた。

送液ポンプ: 大洋科学製 150N 型チュービングポンプを用いた。

カラム: 内径 8 mm, 長さ 60 mm のガラスカラムに高さ, 50 mm までビーズを詰めた。あらかじめ水を通してカラム内のエタノールを除いておく。

セル: 吸光度の測定には光路長 1 cm のガラスセルを用いた。

2.3 定量操作

5 μg 以下の鉄を含む 150 ml 以下の試料水に濃塩酸を 2 ml 加え, 30 分間煮沸し, 放冷する。次いで塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 2 ml とチオ尿素溶液 1 ml を加え, 30 分間放置する。Dpp 溶液を 8 ml 加え, 酢酸ナトリウム溶液で pH を約 3 に調節する。水で液量を約 200 ml とし, 30 分間たったら, 速やかに (本法では約 10 ml/min) ポンプを用いてカラムに通す。次に溶離液をゆっくり (約 1 ml/min) 通し, 赤色部分の前後を含め 1.5 ml を分取する。エタノールで 2 ml とし, 波長 534 nm で試薬空試験液を対照として吸光度を測定する。

3 定量条件の検討

試料の前処理及び呈色の条件等についてはこれまでの文献を参考とした。ただし, 本法では濃縮の過程が加わっているため, 幾つかの項目については再検討した。

3.1 吸収曲線

本法における吸光度の測定は、溶離液であるエタノールと DMSO の混合溶媒中で行っているが、この条件での錯体の吸収曲線は既に報告のある¹²⁾、水-エタノール混合溶媒中でのものとよく類似しており、波長 534 nm に吸収極大があった。

3.2 溶離液

このような方法で高い濃縮率を得るためには吸着した成分をできるだけ少量の溶離液で溶出し、分取する必要がある。一般にアルコール類を溶離液として用いることが多い。本法において 5 μ g の鉄を Dpp 錯体として溶出させるために、エタノールやメタノールを用いたところ、完全に溶出し、分取するためには約 2 ml を要した。そこで、更にアセトンや *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、DMSO などを用いて溶出挙動を調べた。簡便のため、内径 6 mm の目盛り付き試験管に溶出液を分取して、着色部分の広がりやを測り、比較した。

その結果、アセトンではテイリングがみられ、2.2 ml 程度に広がった。DMF や DMSO は、比重が水とほぼ同じか、それ以上なので、カラムに流入したときに吸着剤上部の水相と混合してしまう。このために、溶出液の着色部の先端がわかりにくく(つまり、リーディングする)又、着色部分の広がりも再現性に乏しかった。吸着剤上部に水相のない状態で DMF 及び DMSO を通したところ、それぞれ 2.5 ml 及び 1.1 ml 程度の広がりやで溶出した。DMSO の溶出力が大きいので軽い溶媒と混合して用いることを試みた。混合溶媒系でも DMSO の割合が多いとき、先に述べた理由でリーディングするので好ましくない。DMSO : 軽い溶媒 = 1 : 3 で混合したものは、カラムに入っても水相と混じることがなく、層をなしたまま通るのでリーディングは現れない。溶媒としてエタノール、メタノールを用いたときは、それぞれ 1.3 ml 及び 1.5 ml 程度の広がりやであった。アセトンでは少しテイリングがみられ 1.7 ml 程度であった。本法ではエタノールとの混合溶媒を用い、溶出液の着色部分の前後を含め 1.5 ml を分取することにした。ただし、そのままでは溶出液に白濁が生ずることがあるので、吸光度の測定の際にはエタノールを加え 2 ml とした。

3.3 pH の影響

これまでの報告によると、1-ペンタノールで抽出する方法では pH 4.00~4.05¹³⁾、又、水-エタノール混合溶媒中で呈色させるときには pH 1.5 以上¹²⁾ でそれぞれ一定の吸光度が得られると述べられている。本法では吸

着・濃縮の過程が加わっているため、pH の影響を再検討した。その結果が Fig. 1 である。これは前処理した試料水に Dpp を加え、酢酸ナトリウムで種々の pH に調節した後、2.3 の操作に従って吸光度を測定した結果である。pH 2~4 の範囲で最大一定の吸光度が得られる。なお、高 pH 側では溶液の白濁が観察されたが、これは電荷を失った Dpp が析出するためと考えられる。本法では pH 3 で呈色させ、そのままカラムに吸着させることにした。

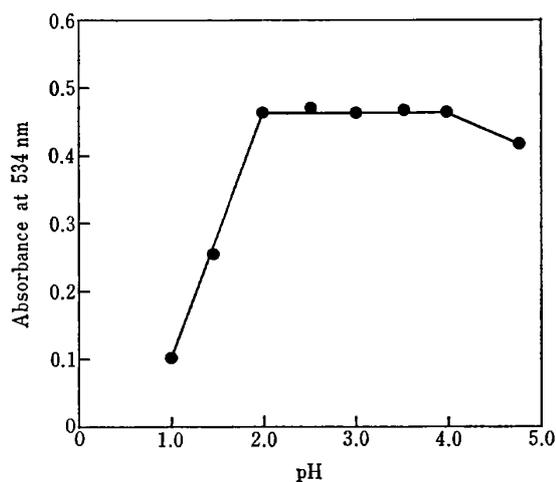


Fig. 1 Effect of pH on the determination of iron
Fe taken : 2.88 μ g

3.4 Dpp の添加量

Dpp は強酸性ではわずかに溶けるが、中性、アルカリ性の水にはほとんど溶けない。そこで文献¹⁰⁾に従い、エタノールと水の混合溶媒に溶かして用いた。Dpp をかなり大過剰に加えても鉄の定量には影響がなかった。そこで、Dpp が析出しない最大限の量、つまり、0.03 % 溶液を 8 ml 加えることにした。これは 5 μ g の鉄に対して必要当量の約 37 倍に相当する。

3.5 カラムに通す前の放置時間

pH を調節してカラムに通しはじめるまでの放置時間の影響を調べた。その結果、pH 調節後 5 分から 1 時間後にカラムに通した場合には一定の吸光度が得られたが、それ以上の放置では徐々に吸光度は小さくなる。例えば 3 μ g の鉄の定量の際に 2 時間放置すると、速やかにカラムに通しはじめた場合に比べて 80 % 程度の吸光度しか得られない。この原因は鉄(II)-Dpp 錯体が器壁に吸着するためと推定される。本法では pH 調節後約 30 分たってから、10 ml/min の流速でカラムに通すことにした。

3.6 塩化ヒドロキシルアンモニウムの添加量

鉄(III)を鉄(II)に還元するために塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えるが, かなり大過剰に加えても鉄の定量には影響しなかった. 本法ではこれまでの文献¹²⁾を参考に 10% 溶液を 2 ml 加えることにした.

4 定量結果

4.1 定量精度

(0.6~5)μg の鉄(III)を含む試料水 150 ml について 2.3 の操作を繰り返し行い, 得られた吸光度の平均値と変動係数を Table 1 に示す. 広い濃度範囲でベールの法則に従うことが分かる. 又, ppb レベルの鉄を比較的精度よく定量することができる.

Table 1 Determination of various amounts of iron

Fe taken (μg)	Fe concentration (μg/l)	Number of determinations	Mean of absorbance	c. v.† (%)
0.60	4.0	10	0.087	5.7
1.00	6.7	10	0.155	2.9
2.00	13.3	10	0.314	1.9
3.00	20.0	10	0.485	1.3
4.00	26.7	10	0.642	1.9
5.00	33.3	3	0.800	—

† Coefficient of variation; Sample volume: 150 ml

4.2 共存イオンの影響

Dpp による鉄の定量は比較的妨害が少ないことが知られているが, これまでの文献^{10)~12)}を参考として, 妨害が危ぐされるイオン及び天然水中に高濃度で存在するイオンについて, その影響を調べた結果が Table 2 である. Cu²⁺ は多量に共存すると妨害するが, 文献¹⁰⁾に従い, 10% チオ尿素溶液 1 ml を加えることによって大

Table 2 Effect of diverse ions

Ions	Added (μg)	Fe found (μg)	Error (%)
Cu ²⁺	30	3.10	+ 3.2
	120	3.17	+ 5.8
	180	3.37	+12.5
	300†	3.02	+ 0.7
Co ²⁺	15	3.07	+ 2.2
	30	3.16	+ 5.2
	90	3.35	+11.6
Ni ²⁺	15	3.00	0
	30	3.19	+ 6.2
	90	3.25	+ 8.3
Cd ²⁺	20	3.00	0
	50	3.20	+ 6.7
	100	3.26	+ 8.7
Mn ²⁺	500	2.96	- 1.3
Pb ²⁺	100	3.02	+ 0.7
	500	2.98	- 0.7
Ca ²⁺	10 mg	3.05	+ 1.7
	20 mg	3.08	+ 2.7
Mg ²⁺	20 mg	3.01	+ 0.3

Fe taken: 3.00 μg; † In the presence of thiourea

過剰でも妨害しなくなる. 3.0 μg の鉄の定量に際して, Co²⁺, Ni²⁺ は 10 倍, Cd²⁺ は 20 倍以上の共存で正の妨害が著しくなる. Mn²⁺ や, Pb²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sn²⁺ などはかなり多量に共存しても妨害しない.

4.3 天然水中の鉄の定量

本法を富山県内を流れる神通川の鉄の定量に応用した. あらかじめ孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで河過した試料水に, 既定量の鉄を加えて回収実験を行った結果が Table 3 である. 添加した鉄がほぼ定量的に回収されていることが分かる.

Table 3 Analysis of river water samples and recovery tests

Sample River water	Fe added (μg)	Fe found (μg)	Fe recovery	
			(μg)	(%)
A	none	2.30	—	—
	0.50	2.80	0.50	100
	1.00	3.26	0.96	96
	2.00	4.27	1.97	99
	3.00	5.39	3.09	103
B	none	2.09	—	—
	0.60	2.67	0.58	97
	1.20	3.31	1.22	102

Sample volume: 100 ml

5 C₁₈-ガラスビーズとアンバーライト XAD-2 及び XAD-7 との比較

アンバーライト XAD-2 は非極性の, 又, XAD-7 は中間的極性の吸着剤としてしばしば用いられる¹⁾. これらの吸着剤を (100~120) メッシュに粉碎し, 2.2 で述べたと同じ方法でカラムに詰め, 5 μg の鉄を Dpp 錯体として吸着させ, 溶離液を通し, 錯体を完全に分取するのに必要な液量を求めた. その結果, これらの吸着剤も C₁₈-ガラスビーズと同様によく錯体を吸着することが分かった. しかし, 溶出に要する液量は, C₁₈-ガラスビーズでは 1.5 ml であるのに対して, XAD-2 では 2.5 ml を要し, 更に XAD-7 では全く溶出してこなかった. 溶離液としてメタノールやエタノール, DMSO などを各々単独で用いた場合, このような溶出挙動の差は一層顕著に現れた.

これまでの報告⁵⁾⁶⁾でも述べたように, C₁₈-ガラスビーズでは吸着・溶出がビーズのごく表面で迅速に行われるために, 少ない溶離液で溶出が可能であると考えられる. これに対して, 多孔性の XAD-2 や XAD-7 では吸着が樹脂内部にまで及ぶので溶出が遅くなると考えられる. 又, XAD-7 ではこのような構造上の問題に加えて,

カルボニル基による化学的な寄与もあると推測される。

6 吸着機構

先の報告でも述べたように⁵⁾、ガラスビーズ表面のオクタデシル基が有機溶媒と同様の機能を発揮して、鉄(II)-Dpp 錯体を抽出し、吸着しているものと推測される。予備実験において、Dppの代わりに1,10-フェナントロリン(以下 phen と略記)を用いたところ、そのままでは吸着しなかった。しかし、大きな陰イオンであるドデシルベンゼンスルホン酸イオンを加えたところ吸着させることができた。これは鉄(II)-phen 錯陽イオンがドデシルベンゼンスルホン酸イオンとイオン対を形成して、抽出・吸着するためと推定した。鉄(II)-Dpp 錯体も同様の機構で吸着されると考えられるが、この場合には特別な陰イオンの添加の必要はなかった。イオン対抽出では電荷が同じなら、大きいイオンほど抽出されやすいことが知られており、鉄(II)-Dpp 錯体と鉄(II)-phen 錯体を比べると同じ2個の正電荷を有しているが、鉄(II)-Dpp 錯体のほうがはるかに大きいので、特別な陰イオンを加えなくても、試料の前処理で加えられている塩酸の塩化物イオンなどの陰イオンとイオン対を形成して吸着されるものと考えられる。

7 C₁₈-ガラスビーズの再生

新しく合成あるいは再生した C₁₈-ガラスビーズを用いた場合、5 µg の鉄の Dpp 錯体をおよそ 2 cm 以内の長さのカラムで吸着できる。(10~20)回ほど使用すると吸着帯が広がってくる傾向がみられる。このときにはビーズを交換する。交換したビーズは約 5% のクロロホルムを含むエタノール中に二、三日浸しておくとも再び吸着能が回復し、再使用が可能である。この再生の機構の詳細は不明である。

8 結 語

このように水中の ppb レベルの鉄を Dpp 錯体として、C₁₈-ガラスビーズに吸着させ、エタノール、DMSO 混合溶媒で溶出することによって 100 倍濃縮し、吸光度定量することができた。

又、本文 2.1 で示したように C₁₈-ガラスビーズの製法は大変簡単であり、容易に製造できる。近年、種々の有機シラン化合物が市販されるようになったので、C₁₈-以外の官能基を持つガラスビーズの製造も可能であり、この種の吸着剤の更に広範な利用を期待できる。

文 献

1) 杉村行勇：ぶんせき，1981，148.

- 2) 山元俊憲，黒岩幸雄：ぶんせき，1981，19.
- 3) R. B. Willis, D. Sangster : *Anal. Chem.*, **48**, 59 (1976).
- 4) Y. Sakai : *Talanta*, **27**, 1073 (1980).
- 5) S. Taguchi, K. Goto : *Talanta*, **27**, 819 (1980).
- 6) S. Taguchi, K. Goto, H. Watanabe : *Talanta*, **28**, 613 (1981).
- 7) 田口 茂，後藤克己，渡辺寛人：水処理技術，**22**, 769 (1981).
- 8) 田口 茂，天野聖子，後藤克己：環境技術，**10**, 628 (1981).
- 9) H. Watanabe, K. Goto, S. Taguchi, J. W. McLaren, S. S. Bermann, D. S. Russell : *Anal. Chem.*, **53**, 738 (1981).
- 10) E. M. Penner, W. R. Inman : *Talanta*, **9**, 1027 (1962).
- 11) R. D. Perry, C. L. SanClemente : *Analyst* (London), **102**, 114 (1977).
- 12) 中島史登，酒井 馨：分化，**10**, 89 (1961).
- 13) 高木伸司，熊井一馬：分化，**16**, 959 (1967).
- 14) A. L. Wilson : *Analyst* (London), **89**, 389 (1964).
- 15) R. K. Gilpin, J. A. Korpi, C. A. Janicki : *Anal. Chem.*, **46**, 1314 (1974).

☆

C₁₈-Bonded glass beads for the preconcentration and spectrophotometric determination of traces of iron with bathophenanthroline. Shigeru TAGUCHI, Chisato YOSHIKURA and Katsumi GOTO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Toyama University, Gofuku 3190 Toyama-shi, Toyama.)

C₁₈-Bonded glass beads are applied to the preconcentration and spectrophotometric determination of traces of iron as the bathophenanthroline complex. Iron(II) is treated with bathophenanthroline at pH 3.0 and the solution is passed through the column packed with the glass beads. Next, a mixture of ethanol and dimethylsulfoxide is passed through the column to elute the adsorbed complex. 1.5 ml of the colored fraction in the eluate is collected and is made up to 2 ml with ethanol. And the absorbance is measured at 534 nm. Iron involved from 0.6 to 5 µg in 150 ml of sample solutions is determined with satisfactory precision. Large amounts of Zn(II), Cr(III), Mg(II), Ca(II), Pb(II) and Mn(II) do not interfere with the determination. More than ten-fold of Cd(II), Ni(II), Co(II) and Cu(II) somewhat interfere for determining 3 µg of iron. Addition of thiourea is effective to eliminate the interference from large amounts of copper. Other popular adsorbents such as Amberlite XAD-2 and XAD-7 are tested for the same purpose. In the case of XAD-7, the adsorbed complex is not eluted at all. When XAD-2 is used, more than 2 ml of the eluent is needed for complete elution of the complex.

(Received Aug. 10, 1981)

Keyword phrases

C₁₈-bonded glass beads; preconcentration of traces of Fe; spectrophotometric determination of Fe; bathophenanthroline for determining Fe.