

# 反応速度差を利用する鉄(II)及び鉄(III)の同時簡易吸光分析

阿部 重喜<sup>®</sup>, 遠藤 昌敏\*

(1988年4月16日受理)

水溶液中に共存する Fe(II) 及び Fe(III) の簡便な分別吸光度定量法を検討した。Fe(III) の発色試薬として知られるタイロンは酢酸塩緩衝液中で Fe(II) の酸化に対して促進作用を示したが、酸化速度は pH の低下と共に小さくなり、反応速度データのプログラム解析操作を必要としない簡易定量が可能になった。タイロンを含む酢酸塩緩衝液 (pH 4.0) に試料溶液を添加した後、素早く混合して 680 nm (等吸収点) の吸光度 ( $A_0$ ) を測定する。発色溶液を一昼夜放置した後、再び吸光度 ( $A_0$ ) を測定する。 $A_0$  及び  $A_0$  はそれぞれ Fe(III) 及び Fe(II, III) 濃度に相当し、あらかじめ作成した Fe(III)-タイロン錯体の検量線から Fe(II) 及び Fe(III) 濃度を算出した。680 nm における Fe(III) 錯体のモル吸光係数は  $2.01 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であり、検量線の直線性は 1~30 ppm の範囲で成立した。計算機プログラム法 (pH 5.6) に比べて分析感度は低下したが、試料溶液の pH に左右されない同時定量が可能であった。本法を深層地下水試料へ適用し、ppm 量の鉄を含む試料水の保存条件による Fe(II, III) 化学種の濃度変化を考察した。

## 1 緒言

Fe(II) 及び Fe(III) の同時定量としてポーログラフ<sup>1)</sup>やボルタンメトリ<sup>2)</sup>などの電気化学的測定法、イオンクロマトグラフ分析法<sup>3)</sup>、吸光度あるいは化学発光検出の FIA 法<sup>4)~7)</sup>などこれまでに数多くの方法が提案されている。河川水、地下水などの環境水中に溶存する Fe(II) 及び Fe(III) 化学種は試料採取後に溶存状態が変化しやすく、その迅速な酸化状態別定量には予備分離操作などを必要としない簡便な分析法の確立が望まれる。著者ら<sup>8)</sup>は、先にタイロン試薬 (1,2-ジヒドロキソベンゼン-3,5-ジスルホン酸ナトリウム) による Fe(III) の吸光分析法において Fe(III) の錯形成と同時に Fe(II) の酸化が速やかに進行する条件を見いだした。この反応系では生成した Fe(III) 錯体の吸光度変化を速度論的に解析することによって、測定試料の温度制御を必要としない Fe(II) 及び Fe(III) の同時定量が可能になった。この方法は一次反応のデータ解析に遅れ時間を考慮しなければならないなど繁雑であり、実験操作を含めた分析法の簡易化が当面の課題であった。

本研究では Fe(II) の酸化反応速度に及ぼす pH など

の影響因子を詳細に検討した。その結果、従来の測定条件よりも低い pH 領域 (pH 4 付近) では Fe(II) の酸化が著しく抑制され、多数の測定点によるデータ解析を必要としない簡易測定が可能になった。又、等吸収点を利用する方法によって、試料溶液の pH 変化に影響を受けにくい簡便な日常分析法を確立できたので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬

Fe(II) 標準溶液 (1000 ppm) : 硫酸鉄(II) アンモニウム六水和物 (モル塩) を精ひょうした後、濃硫酸 5 ml 及び水に溶解して全容を 500 ml とした。

Fe(III) 標準溶液 (500 ppm) : 硫酸鉄(III) アンモニウム二十四水和物を精ひょうした後、濃硫酸 5 ml 及び水に溶解して 500 ml とした。

タイロン溶液 (5%) : 市販試薬 (ドータイト) を水に溶解した後、暗所に保存した。

酢酸塩緩衝溶液 (0.2 及び 1.0 M) : Walpole の方法によって酢酸あるいは塩酸と酢酸ナトリウムから調製した。

試薬はすべて特級品を用い、水は脱イオン水を蒸留して使用した。

### 2.2 装置

吸光度の測定に日立製ダブルビーム分光光度計 228 型 (光路長: 1 及び 10 cm ガラスセル) 及び日立製分光光

\* 山形大学工学部応用化学科 : 992 山形県米沢市城南 4-3-16

度計 139 型, pH の測定に東亜電波製 pH メーター HM-26S 型を用いた. 溶存酸素の測定は堀場製水質チェッカー U7 型によって行った. なお, 試料溶液の迅速注入には Brand 製分注器 (可変式) を使用した.

### 2.3 定量操作

1 M 酢酸塩緩衝溶液 (pH 4.0) 20 ml, 5% タイロン溶液 5 ml 及び脱イオン水 (25-x) ml を含む 50 ml のメスフラスコに試料溶液 x ml ( $x=2\sim 25$  ml) を加えて混合した後, 直ちに 680 nm (等吸収点) の吸光度 ( $A_0$ ) を測定する. 発色溶液を一昼夜放置した後, 再び吸光度 ( $A_0$ ) を測定する.  $A_0$  及び  $A_0$  はそれぞれ Fe(III) 及び Fe(II, III) に相当し, あらかじめ作成した Fe(III)-タイロン錯体の検量線から Fe(II) 及び Fe(III) 濃度を算出する. なお,  $A_0$  を測定した後に加温処理 (3.5 参照) することによって  $A_0$  の測定時間を著しく短縮することができた.

## 3 結果及び考察

### 3.1 pH の影響

Fe(II) の酸化速度に及ぼす pH の影響について検討した. Fe(II) はタイロンと呈色錯体を形成しないが, pH 5 以上では Fe(II) の酸化が速やかに進行した. タイロンの存在下における Fe(II) の酸化速度は一次反応に従い, 反応は 20 分程度で完結した. Fe(II) の酸化速度は pH の低下と共に小さくなり, pH 3.5~4.3 の条件下では反応の完結までに 12 時間以上を要した (Fig. 1 参照). 一方, Fe(III)-タイロン錯体の極大吸収

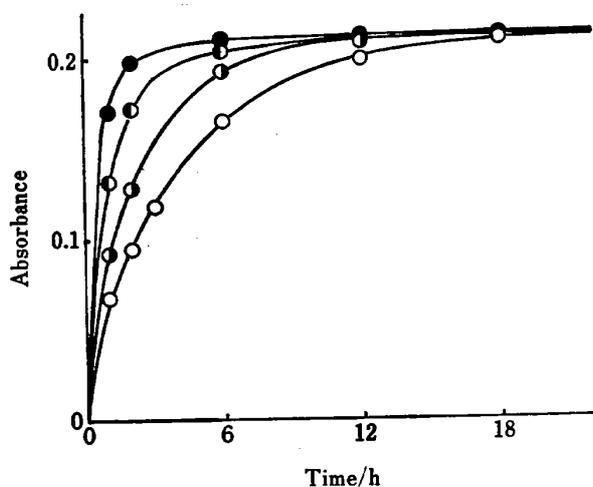


Fig. 1 Effect of pH on the oxidation of Fe(II)  
Absorbance at 680 nm (isosbestic point);  
Fe(II) : 6 ppm; ○ pH 3.50, ● pH 3.81,  
● pH 4.04, ● pH 4.31

ピークは pH の低下と共に長波長側へシフトしたが, pH 2.0~4.5 の pH 範囲では 680 nm に等吸収点が出現した. 測定波長を等吸収点 (680 nm) に設定することによって試料溶液の pH に左右されない吸光光度定量が可能になった. 680 nm における Fe(III) 錯体のモル吸光係数は  $2.01 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であり, 1~30 ppm の Fe(III) に対して検量線の直線性が成立した. 2.3 の簡易定量操作は分析感度の点でプログラム解析法よりも劣っていたが, タイロン試薬のから試験吸光度はほぼ零であり, 長光路セル (10 cm) の併用によって 0.1 ppm までの Fe(II, III) を定量できた.

pH 調節の緩衝溶液として酢酸塩緩衝溶液が最適であったが, コハク酸塩及びフタル酸塩緩衝溶液中においても Fe(II) の酸化反応は一次式に従って進行した. しかし, クエン酸塩緩衝溶液中では Fe(III) 錯体の発色強度が著しく低下した.

### 3.2 共存イオンの影響

タイロンは Ti(IV) 及び Fe(III) に対する特異的な発色試薬として知られている. Fe(III) 錯体の組成及び極大吸収波長は pH によって変化したが, 等吸収点 (680 nm) を測定波長に設定することによって, pH の影響は排除できた. 簡易定量操作 (2.3) によって 10 ppm の Fe(III) を定量した場合, 同量の Ti(IV) の共存による影響は 2% であった. 可視部に吸収を示さない Al(III) 錯体は 2 倍量 (モル比) の存在下で全く妨害が認められなかった. 又, 10 倍量の Co(II) は 3% の正の妨害を示したが, 同量の Co(II) は影響しなかった.

Cu(II) は Fe(III)-タイロン錯体の吸光度に影響を及ぼさなかったが, Fe(II, III) 溶液中に混在する ppm 量の Cu(II) は Fe(II) の酸化を促進した. 例えば pH 2.7 の酸性溶液中において Fe(II) の酸化反応は 20 分程度で完結した. 従って簡易分析法では  $A_0$  の測定に正の誤差を与えたが, 反応開始直後の吸光度を反復測定することによって, Cu(II) の存在を確認できた. Cu(II) を含む試料には 3.6 で述べるプログラム解析法の適用が望ましかった. なお, Fe(II) の酸化に対する Mn(II), Co(II) 及び Ni(II) の酸化促進作用は認められなかった.

15 ppm の Fe(II)-Fe(III) 系に対して共存する 10 ppm のフッ化物イオンは負の妨害 (4~5%) を示したが, 1 ppm ではその影響が 1% まで低下した. 又, 高濃度のリン酸イオンは負の妨害を示したが, 100 ppm 以下の濃度範囲では全く影響が認められなかった.

### 3.3 Fe(II) 酸化に対するタイロンの促進効果

タイロンの共存下における Fe(II) の酸化は一次反応で進行し、溶液の pH 及び溶存酸素のほかにはタイロン濃度が支配的な役割を果たした。例えば、pH 5.6 における Fe(II) の酸化速度はタイロン濃度の増加と共に増大し、1.0% タイロン溶液中では Fe(II) の酸化が数分以内に完結した。タイロン溶液は空気酸化を受けやすく、高い pH 領域ではセミキノンを經由してキノンを生成することが知られている<sup>9)</sup>。又、光酸化の影響を防止するためにタイロン溶液を暗所に保存する方法が推奨されている<sup>10)</sup>。太陽光下で放置した黄色のタイロン溶液を用いて Fe(II) 溶液の酸化反応を pH 3.8 で検討した結果を Fig. 2 に示した。Fe(II) の酸化は極めて迅速に進行し、10 分程度で反応が完結した。一方、暗所に保存したタイロン試薬の場合には、Fe(II) の定量的な酸化に 6 時間以上を要した。窒素及び酸素で通気処理した脱イオン水を用いて溶存酸素の影響を検討した結果 (Fig. 2 参照) に比べてタイロンの存在状態が Fe(II) の酸化速度に大きく影響することが明らかになった。Fe(III) の発色試薬として知られるスルホサリチル酸あるいは 2, 4-ジヒドロキシ安息香酸などは Fe(II) の酸化に対して促進作用を示さなかったが、これらの試薬はキノイド構造を形成し難い化合物である。Co(II) の接

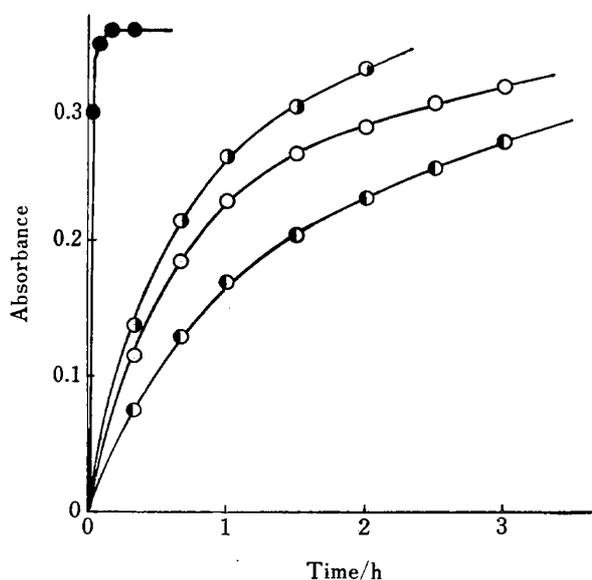


Fig. 2 Effect of tiron and dissolved oxygen on the oxidation of Fe(II)

Absorbance at 680 nm (isobestic point); Fe(II) : 10 ppm; pH : 3.8; Tiron solution stored under daylight (●); Fresh Tiron solution was added under different dissolved oxygen concentration; ● 27.0 ppm O<sub>2</sub>, ○ 9.4 ppm O<sub>2</sub>, ● 1.0 ppm O<sub>2</sub>

触分析におけるタイロンの顕著な活性化剤効果<sup>11)</sup>及びタイロンラジカルの生成<sup>12)</sup>などが報告されており、本定量法においてもタイロンとその酸化型化学種の間には存在する可逆的な酸化還元平衡が Fe(II) の空気酸化を促進する機構を推論した。

### 3.4 発色試薬の検討

Fe(II, III) 系における プロトカテキュ酸 (3, 4-ジヒドロキシ安息香酸) の作用については先に報告<sup>8)</sup> したとおりである。カテコール誘導体に属する D, L-ノルアドレナリン { $\alpha$ -(アミノメチル)-3,4-ジヒドロキシベンジルアルコール} は空気酸化を受けやすく、容易にキノン型へ変化することが知られているが、Fe(II) の酸化に対して同様な促進作用を示した。Fe(III) 錯体の吸収スペクトルはタイロンの場合と類似しており、580 nm におけるモル吸光係数は  $3.54 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。Fe(III) の定量試薬として知られる 2, 3-ピリジンジオール<sup>13)</sup> は水に比較的難溶性であったが、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸 (Na 塩) と同様に Fe(II) の酸化を促進した。これらの発色試薬はいずれも Fe(III) 錯体のモル吸光係数が  $10^3$  のオーダーであり、呈色錯体の安定性、試薬から試験値の大きさなどを考慮するとタイロン試薬に比べて利点は認められなかった。一方、トリフェニルメタン系色素のクロマズロール S は多くの金属イオンと呈色錯体を形成したが、Fe(II) の酸化に対して促進効果を示し、高感度分析法としての可能性が期待された。

### 3.5 分析所要時間の短縮 (簡易定量法)

定量操作の簡易化 (2.3) によって吸光度の実測データから Fe(II) 及び Fe(III) 濃度を直接に算出することが可能になった。合成試料の分析結果を Table 1 に示した。本法の難点は最終吸光度の測定までに一昼夜を要することである。そこで Fe(II) の酸化速度に及ぼす温度効果を利用して測定時間の短縮を試みた。タイロン試薬と混合した試料溶液の吸光度 ( $A_0$ ) を室温条件下

Table 1 Analytical results for authentic samples

Fe added, ppm		Fe found, ppm <sup>a)</sup>	
Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
5.00	15.00	5.55	14.92
10.00	10.00	10.13	10.01
10.00	5.00	9.60	5.23
15.00	5.00	14.88	5.60

a) mean value of three determinations

で測定した後, 50°C の恒温槽中で 30 分間加熱処理した。その結果, Fe(II) の酸化及び Fe(III) 錯体の生成は定量的に進行し, 加温に伴う呈色錯体の分解などは全く認められなかった。

### 3.6 試料注入操作の迅速化 (プログラム解析法)

Fe(II) の酸化反応は一次式に従うことから既報<sup>9)</sup>では吸光度変化の測定データにプログラム解析法を適用し, 零時間における吸光度及び最終吸光度を算出した。検量操作に反応速度定数を用いない本法は, 10 分程度の測定時間内に温度変化が起これなければ測定系の温度制御を必要としないのが特徴である。しかし, 既報<sup>9)</sup>では試料溶液の添加に自然落下法 (ホールピペットの使用) を採用したため, 混合完了までの遅れ時間を考慮したデータの取り扱いが必要であった。この難点は可変式分注器 (ディスペンサー) による強制注入によって解決され, 遅れ時間を零として取り扱うことが可能になった。本法による Fe の定量範囲は 0.5~12 ppm であり, 3 ppm の Fe(II) 及び Fe(III) を含む試料溶液へ適用した場合の繰り返し精度 ( $n=8$ ) は 1.66 (Fe<sup>3+</sup>) 及び 4.12% (Fe<sup>2+</sup>) であった。

### 3.7 地下水中の Fe(II) 及び Fe(III) の分別定量

深層地下水中の鉄分は一般に炭酸水素イオンと結合した 2 価の状態が存在するといわれており<sup>14)</sup>, 揚水に伴う減圧によって遊離炭酸の放出, Fe(III) への酸化, 水酸化物の生成などが進行する。そこで地下水の採水後における Fe(II) 化学種の空気酸化及び試料水の保存に及ぼす pH の影響を検討した。

比較的高濃度の Fe(II, III) を含む地下水試料 (pH 6.5, 採水深さ 100 m) に硫酸を添加しない状態でその濃度変化を追跡した。Fig. 3 から明らかなように, 放置時間の経過と共に Fe(II) の酸化が速やかに進行し, 1 日後における Fe(II) の酸化率は約 36% まで達した。又, 全鉄濃度の減少傾向が観測され, 加水分解などの影響が見られた。同一試料を pH 3.3 (硫酸酸性) で保存した場合には 48 時間以内に Fe(II) の酸化が認められなかったが, 試料水を 3 日間以上ポリエチレン容器に保存することは困難であった。地下水試料を pH 1.4 で保存した結果を Fig. 3 にあわせて示した。採水の 2 時間後に測定した分析値は pH 3.3 の条件下で保存した試料に比べて Fe(III) 及び全鉄濃度がそれぞれわずかに高い値を示しており, Fe(III) の増加量は全鉄濃度の増加量に対応していた。鉍酸を添加した天然水ではコロイド状物質の溶解が進行し, 溶存 Fe(III) の濃度が

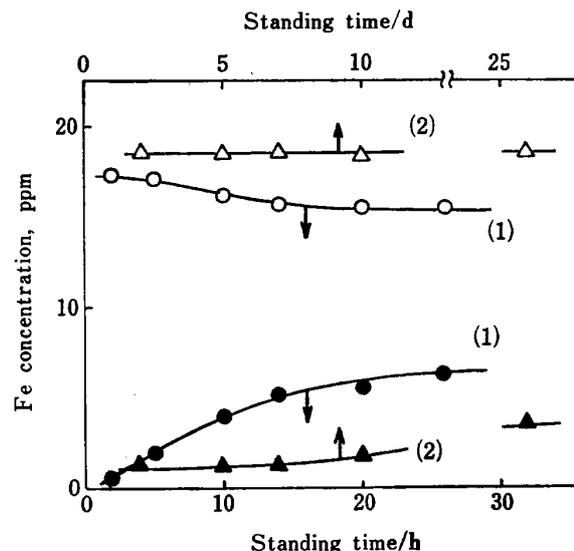


Fig. 3 Storage characteristics of Fe(II, III) in groundwater

(1) sample solution not acidified (pH 6.5); Fe(II, III) (○), Fe(III) (●). (2) sample solution acidified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to pH 1.4 immediately after collection; Fe(II, III) (△), Fe(III) (▲)

時間と共に増加すると報告されている<sup>9)</sup>。試料水 (pH 1.4) は採水後に予備ろ過処理を行っていないことから懸濁粒子の溶解が推論された。又, 10 日後の測定では Fe(III) の生成が顕著に観測され, 長期間の試料保存は不適當であった。地下水中の鉄含量は地層構造に特徴的な濃度分布を示していたが, 米沢市で採取した地下水 (帯水層深さ: 50~260 m) 中に含まれる ppm 量の Fe(II) 及び Fe(III) を分別定量した結果を Table 2 に示した。地下水中に存在する粒子状物質を含めた鉄の状態分析に関しては現在検討中である。

Table 2 Determination of Fe(II) and Fe(III) in groundwater

Sampling site <sup>a)</sup>	Proposed method, ppm			Other method, ppm	
	Fe(II)	Fe(III)	Total Fe	Spec. b)	AAS
1	6.15	0.52	6.67	6.11	6.45
2	2.03	0.37	2.40	2.16	2.37
3	5.92	0.25	6.17	6.00	5.85
4	1.44	0.33	1.77	1.88	1.87
5	16.2	0.8	17.0	—	16.6
6	11.9	1.6	13.5	—	13.2
7	18.7	4.8	23.5	22.1	20.2

a) sampling well depth: 50~260 m; b) spectrophotometry, measured as Fe(II)-1,10-phenanthroline complex

(1987年10月, 日本分析化学会)  
(第36年会において一部発表)

## 文 献

- 1) E. M. Beyer, A. M. Bond, R. J. W. McLoughlin: *Anal. Chem.*, **47**, 479 (1975).
- 2) W. M. Moore: *Anal. Chim. Acta*, **105**, 99 (1979).
- 3) C. O. Moses, A. T. Herlihy, J. S. Herman, A. L. Mills: *Talanta*, **35**, 15 (1988).
- 4) T. P. Lynch, N. J. Kernoghan, J. N. Wilson: *Analyst* (London), **109**, 839 (1984).
- 5) A. T. Faizullah, A. Townshend: *Anal. Chim. Acta*, **167**, 225 (1985).
- 6) A. T. Senior, J. D. Glennon: *Anal. Chim. Acta*, **196**, 333 (1987).
- 7) E. G. Sarantonis, A. Townshend: *Anal. Chim. Acta*, **184**, 311 (1986).
- 8) S. Abe, T. Saito, M. Suda: *Anal. Chim. Acta*, **181**, 203 (1986).
- 9) 岡 好良, 中沢典昌, 原田 光: 日化, **86**, 1158 (1965).
- 10) N. Simonzadeh, B. Jaselskis: *Talanta*, **31**, 715 (1984).
- 11) 河島拓治, 南 隆郎, 阿多誠文, 鎌田政明, 中野恵文: *J. Flow Inject. Anal.*, **2**, 40 (1985).
- 12) M. Otto, J. Rentsch, G. Werner: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 267 (1983).
- 13) M. Katyal, D. P. Goel, R. P. Singh: *Talanta*, **15**, 711 (1968).
- 14) 小島貞男, 相沢金吾: “新水質の常識”, p. 60 (1977), (日本水道新聞社).

☆

**Spectrophotometric determination of iron(II) and iron(III) based on differences in reaction rates of complex formation.** Shigeki ABE and

Masatoshi ENDO (Department of Applied Chemistry, Yamagata University, 4, Jōnan, Yonezawa-shi, Yamagata 992)

A simple spectrophotometric method that requires no computational kinetic data-fitting process is developed. For differential determination of Fe(II) and Fe(III) in aqueous samples, we utilize the fact that the aerial oxidation of Fe(II), which proceeds first order in acetate buffer media, is suppressed by decreasing the pH; it requires about one day for complete Fe(II) oxidation at pH 4. In the present method, Fe(III) is measured spectrophotometrically as Fe(III)-Tiron complex. The recommended procedure is as follows: a mixture of 20 ml of 1 M acetate buffer(pH 4) and 5 ml of 5% Tiron is diluted to (50-x) ml with water. The reaction is started by addition of x ml of sample solution (x=2~25 ml). The absorbance of Fe(III)-Tiron complex at 680 nm (isosbestic point) is measured immediately and after standing one day. The absorbance values at the beginning( $A_0$ ) and at equilibrium( $A_\infty$ ) correspond to Fe(III) and Fe(II+III) concentrations, respectively. The molar absorptivity of Fe(III)-Tiron complex is  $2.01 \times 10^3$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> and it obeys Beer's law at 1~30 ppm of Fe. No precise pH preadjustment is required for the sample solutions. The method is applied to Fe-rich groundwaters. The problem of sample deterioration during storage is discussed; the behavior of Fe(II,III) in acidified solutions with sulfuric acid is shown.

(Received April 16, 1988)

**Keyword phrases**

a simple method for kinetic determination of Fe(II) and Fe(III); spectrophotometry with Tiron; Fe speciation in groundwater.