

鉄(II) 及び鉄(III) の同時定量のための反応速度差/吸光 分析試薬としてのカテコール誘導体

遠藤 昌敏[®], 阿部 重喜^{*}

(1993年5月17日受理)

錯形成時における反応速度差を利用した鉄(II) 及び鉄(III) の分別吸光分析試薬としてのカテコール誘導体について検討した。鉄(II) の酸化に対し促進作用を示すキレート試薬の共通点として、鉄(III) に対して選択的に呈色錯体を形成すること、配位原子は芳香環に直接結合し、キノイド構造の形成が可能であることが明らかになった。鉄(II) に対するカテコール誘導体の酸化促進効果を電気化学的に検討し、電子吸引性基を有する試薬は還元体型として存在する割合が多く、鉄(II) に対する酸化促進効果が著しいことを明らかにした。アゾ色素の3,4-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム(DABS) 及びヒドラゾン化合物の3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドグアニルヒドラゾン(DBGH) などの*o*-ジヒドロキシ芳香族化合物も鉄(III) と瞬時に呈色錯体を形成し、同時に鉄(II) の酸化を促進する複合機能を示した。鉄(III) 錯体のモル吸光係数は 2.59×10^4 (DABS系), $4.17 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (DBGH系) であり、鉄(II) 及び鉄(III) の高感度な分別定量試薬として利用できた。

1 緒 言

近年、酸化状態の異なる化学種の分別定量に関する必要性が高まっている。鉄(II) 及び鉄(III) の同時定量法としては、ポーラログラフィー¹⁾、ボルタンメトリー²⁾、イオンクロマトグラフィー³⁾⁴⁾、フローインジェクション分析^{5)~8)}など、数多くの報告がある。著者らは、先に呈色錯体の形成時における反応速度差を利用する鉄(II) 及び鉄(III) の分別吸光分析法として、カテコール誘導体のタイロン(1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸ナトリウム)を用いる方法を報告した⁹⁾。タイロンは鉄(III) と瞬時に呈色錯体を形成するが、同時に鉄(II) の酸化を著しく促進する現象を見だし、生成する鉄(III) 錯体の吸光度変化を速度論的に解析する分別定量法を確立した。又、試料溶液の厳密なpH 調節及び測定データの解析処理を必要としない簡易分別定量法(等吸収点測定法)¹⁰⁾、トリフェニルメタン系色素のピロカテコールバイオレット(PV)を用いる高感度定量法¹¹⁾、岩石試料中の鉄(II, III) の状態分析法¹²⁾について報告した。これらの一連の研究において、芳香族化合物の*o*-ジヒドロキシ置換体は、鉄(III)-鉄(II)系に対して錯形成及び酸化促進の複合機能を示

すことが明らかになった。

本研究では、カテコール誘導体の複合機能試薬としての役割を明らかにするため、作用機構を電気化学的な観点から考察し、鉄(II) の酸化に及ぼす支配的な影響因子を検討した。又、アゾ系色素(3,4-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム, DABS) 及びヒドラゾン系試薬(3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドグアニルヒドラゾン, DBGH) による高感度分析の可能性について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

鉄(II) 標準溶液(1000 ppm): 硫酸鉄(II)アンモニウム六水和物を硫酸(0.18 mol dm^{-3})に溶解した。

鉄(III) 標準溶液(1000 ppm): 硫酸鉄(III)アンモニウム二十四水和物を硫酸(0.18 mol dm^{-3})に溶解した。

酢酸塩緩衝溶液(0.2 mol dm^{-3}): 酢酸, 酢酸ナトリウムより調製して用いた。

カテコール, 3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸, 4-メチルカテコール, 3-メトキシカテコール, ピロガロール及びタイロン溶液(0.1 mol dm^{-3}): 各試薬を水に溶解して調製した。

2,3-ジヒドロキシ安息香酸, 3,4-ジヒドロキシ安息香

* 山形大学工学部物質工学科: 992 山形県米沢市城南
4-3-16

酸, カフェイン酸, 4-ニトロカテコール及び 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド溶液 (0.1 mol dm^{-3}): 各試薬をエタノール溶液 (50%) に溶解して調製した。

DL-3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)アラニン及び DL-ノルアドレナリン溶液 (0.1 mol dm^{-3}): 両試薬をそれぞれ 0.5 及び 0.2 mol dm^{-3} 硫酸に溶解して調製した。

DABS 溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$): DABS を水に溶解し, 暗所に保存した。DABS は若松らの方法¹³⁾に従い, スルファニル酸ナトリウムをジアゾ化した後, カテコールとのカップリングにより合成した。

DBGH 溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$): DBGH を水に溶解し, 暗所に保存した。DBGH は Kavlentis の方法¹⁴⁾に従い, 等モルの 3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒドと硫酸アミノグアニジンの縮合により合成した。

溶液の調製には脱イオン水を使用した。

2.2 装置

吸光度の測定には日立 228 型ダブルビーム分光光度計及び日立 139 型分光光度計を用いた。恒温条件 (アドバンテック東洋 MTV-3 型恒温槽) で測定した速度論的データは, 日本電気 PC-9801 パーソナルコンピュータを使用して解析した。サイクリックボルタモグラムは Princeton Applied Research 174A 型ポーラログラフィックアナライザー及び KPS-7908 型ポテンシャルスキャナーによって測定した。ESR スペクトルの測定には日本電子 JEOL-JES-FE3X 型 X バンド ESR スペクトロメーターを用いた。pH は東亜電波 HM-26S 型 pH メーターを用いて測定した。

2.3 実験操作

2.3.1 初速度定数の測定 0.2 mol dm^{-3} 酢酸塩緩衝溶液及び 0.1 mol dm^{-3} カテコール誘導体溶液 5 ml に水を加えて 48 ml とした後, 25°C の恒温槽に約 20 分静置した。 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 鉄(II) 溶液 2 ml を添加し, 極大波長における吸光度の経時変化の測定を行い, 初速度定数 (k_0) を求めた (pH 5.2~5.3, 25°C)。

2.3.2 電気化学的測定

サイクリックボルタンメトリー: カテコール誘導体溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) を恒温条件 (25°C) において窒素通気した後, グラッシーカーボン (作用電極), 銀-塩化銀 (参照電極) 及び白金線電極 (対極) を用いて測定した。

酸化還元電位測定: カテコール誘導体溶液 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) に窒素通気した後, pH 変化に対応する電位を銀-塩化銀電極及び白金電極を用いて測定した。

2.3.3 ESR 測定 カテコール誘導体溶液 (0.1 mol dm^{-3}) に等量の緩衝溶液 (pH 10) を添加し, 常温における 1 分後の ESR シグナルを測定した。

2.3.4 DABS 及び DBGH を用いた鉄(II) 及び鉄(III) の分別定量

DABS 法: 酢酸塩緩衝溶液 (pH 6.0) 20 ml, $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ DABS 溶液 4 ml に水を加え 45 ml とした後, 磁気かき混ぜ機でかき混ぜながら鉄を含む試料溶液 5 ml を添加した。試料添加時を反応開始時として 465 nm における吸光度の経時変化をから試験液を対照として 30 秒間隔で測定し, データ解析を行った¹¹⁾。試料の添加直後における吸光度 (A_0) 及び平衡時の吸光度 (A_c) より, それぞれ鉄(III) 及び全鉄の濃度を決定した。

DBGH 法: 緩衝溶液 (pH 5.6) 及び $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ DBGH 溶液をそれぞれ 5 及び 10 ml とし, DABS 法と同様な測定操作 (測定波長 345 nm) を行った。

3 結果及び考察

3.1 o-ジヒドロキシ芳香族化合物による鉄(II) の酸化促進

3.1.1 鉄(III) キレート生成試薬による酸化促進効果

先にカテコール類及びその誘導体のピロカテコールバイオレットなどは鉄(II) の酸化を促進するが, サリチル酸及びその誘導体は酸化促進効果を示さないことを報告した¹⁰⁾¹¹⁾。鉄(II) 及び鉄(III) の反応速度分析法を設計するためには, 鉄(II) の酸化を促進する最適な呈色試薬の開発が重要である。本報では鉄(III) の呈色試薬として知られる一連の有機化合物について, 鉄(II) の酸化に対する促進効果を検討した。その結果, 鉄(II) 及び鉄(III) と呈色錯体を形成するベンゾイルトリフルオロアセトン, テノイルトリフルオロアセトン及びフロイルトリフルオロアセトンなどの β -ジケトン類, ニトロソフェノール及びニトロソ R などは鉄(II) の酸化促進に関与しないことが明らかになった。一方, オキシシン類及びクロモトローブ酸では鉄(II) 酸化に促進効果が確認された。これらの実験結果から, 鉄(II) の酸化に促進作用を示すキレート試薬の共通点として, (1) 鉄(III) に対して選択的に呈色錯体を形成する。(2) 配位原子は芳香環に直接結合し, キノイド構造の形成が可能であることが必要であった。これらの特性は試薬自身の酸化還元特性, すなわち電子授受の難易さに関係すると推論した。

3.1.2 カテコール類の電気化学的特性

カテコー

Table 1 Kinetic and electrochemical characteristics of substituted catechols

Reagent	$k_0/10^{-3}s^{-1}$	E_p/V (vs. Ag-AgCl)
Catechol (CA)	1.56 ^{b)}	0.59
CA 4-acetic acid	1.00	0.51
CA 3-carboxylic acid ^{a)}	2.11	0.56
4-Methyl-CA	2.14 ^{b)}	0.49
4-(2-NH ₂ -2-COOH)-ethyl-CA (DOPA)	2.83 ^{b)}	0.53
4-(1-OH-2-NH ₂)-ethyl-CA (Noradrenaline)	3.06 ^{b)}	0.62
3-Methoxy-CA	3.50	0.51
CA 4-carboxylic acid ^{a)}	4.06 ^{b)}	0.55
3-Hydroxy-CA	4.39	0.53
CA 3,5-disulfonic acid (Na salt, Tiron)	6.42 ^{b)}	0.73
4-(2-COOH)-ethenyl-CA ^{a)}	6.56	0.50
4-Nitro-CA ^{a)}	10.75 ^{b)}	0.64
CA 4-aldehyde ^{a)}	36.94	0.65

a) measured in an aqueous solution containing 5% ethanol; b) ref. 12

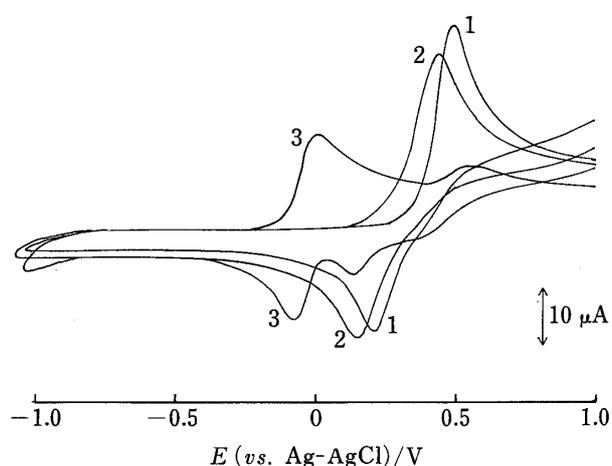


Fig. 1 Cyclic voltammogram of 4-methylcatechol
1: pH 3.0; 2: pH 5.8; 3: pH 10.1; Scan rate: 100 mV s⁻¹

ル類による鉄(II)の酸化促進効果を解明するため、一連の類縁化合物について同一の条件下で鉄(II)酸化の初速度定数 (k_0) を測定した (Table 1). 電子吸引性基を導入した 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドは鉄(II)の酸化に対して最大の促進効果を示し、従来までに報告した 4-ニトロカテコール¹²⁾に比較して k_0 の値は約 3 倍に達した. 試薬の酸化型構造と酸化還元電位の関係を明らかにするため、サイクリックボルタモグラム

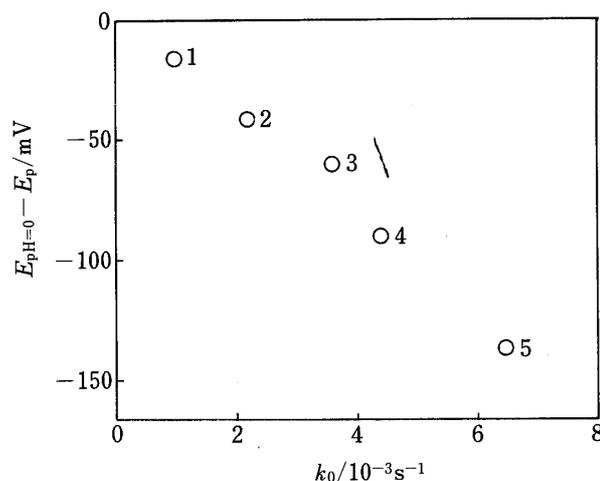


Fig. 2 Relationship between ($E_{pH=0} - E_p$) and k_0
1: CA-4-acetic acid; 2: 4-methyl-CA; 3: 3-methoxy-CA; 4: 3-hydroxy-CA; 5: Tiron

(支持電解質 0.1 M K₂SO₄, 試薬濃度 1×10^{-3} mol dm⁻³) を測定した. 4-メチルカテコールのサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に例示した. 低い pH 域ではヒドロキノン-セミキノン系の酸化還元が進行し、高電位側にピークが観測された. 低電位側のピーク強度は pH の上昇に従って増大し、セミキノン-キノン系の酸化還元が支配的であった. ヒドロキノン-セミキノン系試薬では、酸化液 (pH 3) のピーク電位 (E_p) と鉄(II)の酸化速度 (k_0) の間に相関性は認められなかった (Table 1). 5 種の水溶性カテコール類 (0.01 mol dm⁻³, pH 1) の応答電位-pH 曲線における電位こう配は約 59 mV であり、ネルンスト式の値に合致した. 外挿法により pH=0 における酸化還元電位 ($E_{pH=0}$) を算出し、($E_{pH=0} - E_p$) と k_0 の関係をプロットしたところ良好な直線関係が成立した (Fig. 2). 低 pH 領域のカテコールでは、一般に *o*-ヒドロキノン (HQ)-*o*-セミキノン (SQ) 平衡が成立する.

$$E = E^\circ + 0.059 \log\left(\frac{[SQ][H^+]}{[HQ]}\right) \quad (1)$$

E° に関する文献データは見当たらず、($E - E^\circ$) の算出は困難であるが、サイクリックボルタメトリーによって実測した E_p を代入すると近似的に、

$$E_{pH=0} - E_p \approx 0.059 \log\left(\frac{[SQ]}{[HQ]}\right) \quad (2)$$

の関係式が得られ、($E_{pH=0} - E_p$) の値は HQ と SQ の存在比に対応する. このことは溶液調製時に還元体型 (HQ) で存在する割合が多い試薬ほど、鉄(II)の酸化に対して促進効果が顕著であることを示している. 以上

の結果は、測定溶液中において溶存酸素や光によって酸化されたカテコール類が、鉄(II)の空気酸化を促進するというこれまでの反応機構¹⁵⁾を支持した。一部がキノン型まで酸化した試薬を用いた場合には、鉄(II)の酸化が更に速やかに進行した。5%のアルコールを含む溶液中で測定したカテコール誘導体に関しては、電位こう配がネルンストの式に従わず、 $(E_{\text{pH}=0} - E_p)$ と k_0 の間に明確な相関は認められなかった。

3・1・3 鉄(II)の酸化速度に及ぼす影響因子の比較

鉄(II)の酸化速度に及ぼす影響因子としてpH、溶存酸素量、温度、発色試薬濃度、光などが挙げられる。又、フェノール類の標準酸化還元電位は電子供与性基の導入、あるいはpHの増大によって低下することが知られている。鉄(II)の酸化速度は溶存酸素量及び温度の

上昇に伴い増大するが、発色試薬の濃度にも大きく依存した。鉄(II)あるいはタイロン濃度の一定条件下で測定した k_0 を比較したところ、発色試薬濃度が支配的に作用することが明らかになった(Fig. 3)。タイロンのセミキノンラジカルが、反応系に関与することは既報¹¹⁾で推論した。そこでカテコール誘導体のESRシグナルをpH 10で測定した。その結果、鉄(II)の酸化促進効果が小さなカテコール類(カテコール及びメチルカテコール、メトキシカテコールなど)では、ラジカルの生成が確認され、試薬は酸化されやすいことを示していた。一方、促進効果の大きな3,4-ジヒドロキシ安息香酸、タイロンなどは、通常の条件ではラジカルの生成が確認できないが、白色光の照射によってラジカルのスペクトルが出現し、光による酸化促進と関連した興味ある現象が観測された。

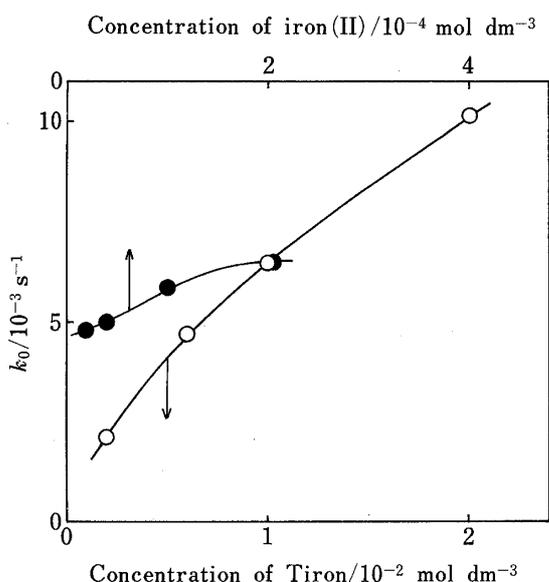


Fig. 3 Effect of Tiron and the iron(II) concentration on the rate of iron(II) oxidation
pH 5.3; Temperature 25°C

3・2 鉄(II)及び鉄(III)の分別定量法の高感度化

3・2・1 鉄(II, III)-DABS系 アゾ系色素のDABS

は電子吸引性基のスルホン酸基を有し、PVと同様高感度試薬としての可能性が期待された。鉄(III)-DABS錯体の呈色強度及び鉄(II)の酸化速度に対するpHの影響を検討した。鉄(II)の酸化速度はpHが高くなるほど増大したが、測定感度を考慮した最適なpHは6であった。DABS濃度の増加に従って鉄(II)の酸化速度が増大し、室温における鉄(II)の酸化反応は15分程度で完結した。鉄(III)錯体の極大吸収波長(465 nm)におけるモル吸光係数(ϵ)は $2.59 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、タイロン法に比較して約5倍の分析感度が得られた。塩化セチルトリメチルアンモニウム(CTMAC)を添加した鉄(III)-DABS系では、 ϵ が $6.48 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (540 nm)まで増大し、既報の鉄(III)-PV-CTMAC三元系に比べて高い感度を示した。試薬のから試験値はやや変動したが、サブppmレベルの鉄(II)及び鉄(III)を3%以内の分析誤差で分

Table 2 Determination of iron(II) and iron(III) in deep groundwater

Sample No.	Iron (II)/ $\mu\text{g ml}^{-1}$		Iron (III)/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	
	DBGH method	Tiron method ^{a)}	DBGH method	Tiron method ^{a)}
1	10.9	10.9	0.4(0.4) ^{b)}	0.4(0.4)
2	8.8	8.6	0.3(0.0)	0.1(0.1)
3	7.9	7.8	1.4(0.3)	1.3(0.4)
4	1.2	—	0.0(0.0)	—

Average of three determinations; a) ref. 10; b) values in parentheses are iron(III) associated with suspended particles.

別定量できた。Al(III), Ti(IV), Cu(II) などの共存は正の妨害を示した。アルミニウムの発色試薬として知られるアゾ系色素のスチルバゾも鉄(III) と呈色反応 (pH 5.6, $\epsilon = 4.03 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) を示し, 同時に鉄(II) の酸化を促進したが, 分析試薬としての有用性は特に認められなかった。

3・2・2 鉄(II, III)-DBGH 系 鉄(III) の高感度試薬として知られるヒドラゾン系試薬の DBGH は鉄(II) に対して予期したとおりの酸化促進効果を示し, 最適な試薬濃度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 5.6) であった。連続変化法によって求めた鉄(III)-DBGH 錯体の組成比は 1 : 3, モル吸光係数は $4.17 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (345 nm) であり, 発色は長時間安定であった。

米沢市内 (4 地点) の深層地下水を PV 法¹¹⁾と同様にサンプリングした後, 鉄(II) 及び鉄(III) 濃度を本法により定量した結果を Table 2 に示した。タイロン法による分析値とよく一致した値が得られ, 分析感度の点でタイロン法より有利であった。大部分の鉄は二価の状態で溶存し, 懸濁鉄は三価であることを確認できた。

本研究を行うに当たり, 御助言をいただいた本学尾形健明助教授, 菅原陸郎教授及び志田惇一助教授に深謝致します。

(1990 年 10 月, 日本分析化学会第 39 年会及び
1992 年 9 月, 同第 41 年会において一部発表)

文 献

- 1) M. E. Beyer, A. M. Bond, R. J. W. McLaughlin: *Anal. Chem.*, **47**, 479 (1975).
- 2) J. Wang, S. Mannino: *Analyst* (London), **114**, 643 (1989).
- 3) C. O. Moses, A. T. Herlihy, J. S. Herman, A. L. Mills: *Talanta*, **35**, 15 (1988).
- 4) Y. Kanai: *Analyst* (London), **115**, 809 (1990).
- 5) T. Yamane, E. Goto: *Anal. Sci.*, **5**, 783 (1989).
- 6) T. P. Lynch, N. J. Kernoghan, J. N. Wilson: *Analyst* (London), **109**, 843 (1984).
- 7) A. T. Faizullah, A. Townshend: *Anal. Chim. Acta*, **167**, 225 (1985).
- 8) E. B. Milosovljwvi, L. Soluji, J. H. Nerson, J. L. Hendrix: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **330**, 614 (1988).
- 9) S. Abe, T. Saito, M. Suda: *Anal. Chim. Acta*, **181**, 203 (1986).
- 10) 阿部重喜, 遠藤昌敏: 分析化学, **37**, 466(1988).
- 11) S. Abe, M. Endo: *Anal. Chim. Acta*, **226**, 137 (1989).
- 12) M. Endo, I. Sasaki, S. Abe: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **343**, 366 (1992).
- 13) Y. Wakamatsu, M. Otomo: *Anal. Chim. Acta*, **79**, 322 (1975).
- 14) E. Kavlentis: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1986 I**, 27 (1986).
- 15) S. Abe, M. Endo: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 1181 (1991).
- 16) G. E. Penketh: *J. Appl. Chem.*, **7**, 512 (1957).



Catechol derivatives used for the simultaneous determination of iron(II) and iron(III) by differential kinetic spectrophotometry. Masatoshi ENDO and Shigeki ABE (Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata 992)

The effect of a substituent on the rate of iron(II) oxidation has been investigated for a series of catechol derivatives, and their use as kinetic-spectrophotometric reagents was evaluated. In addition to catechols, some spectrophotometric reagents for iron(III) showed a marked acceleration effect on the oxidation of iron(II). The characteristic features of these were found to be: (1) the ligand atoms bind directly to the aromatic ring, (2) reagents are capable of forming the quinoidal structure in the redox process. The acceleration effect of catechols for the oxidation of iron(II) increases upon the introduction of electron-withdrawing groups in the aromatic moiety. Electrochemical studies have also revealed that the reduced form of *o*-dihydroxy aromatic compounds plays an important role in the acceleration of iron(II) oxidation. Azo and hydrazone derivatives containing the *o*-dihydroxy group are designed as sensitive kinetic-spectrophotometric reagents for the determination of the iron(II) and iron(III) oxidation states.

(Received May 17, 1993)

Keyword phrases

differential-kinetic spectrophotometry; determination of iron(II) and iron(III); *o*-dihydroxyaromatic derivatives; redox properties of substituted catechols.