

報 文

パソフェナントロリン固定化ポリ塩化ビニル膜を用いた 微量鉄イオンのスポット比色定量

齋藤 貴^{®*}, 村田 修宏^{*}

(1994年12月16日受付)

(1995年2月11日審査終了)

パソフェナントロリン(4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)及び *o*-ニトロフェニルオクチルエーテル(*o*-NPOE)を含有したポリ塩化ビニル(PVC)膜を用いた微量鉄イオンのスポット濃縮/比色定量法について検討した。鉄イオンを含む試料水溶液 10 cm^3 に $6.5 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ L(+)-アスコルビン酸, 0.13 mol dm^{-3} 塩化カリウム及び酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5.0)を 1.0 cm^3 ずつ加えた。次に1.0 wt% パソフェナントロリン及び65.0 wt% *o*-NPOEから成るPVC膜上に置いた直径0.39 cmの孔を持つテフロン製濃縮プレート中にこの試料を $16\text{ }\mu\text{l}$ 滴下し, 55°C で蒸発乾固した。その後, 赤色に発色した膜のスポット部を直接吸光光度計により波長538 nmで吸光度を測定し, 検量線より全鉄イオン濃度を定量した。本測定法により水溶液中の $8.15 \times 10^{-4} \sim 2.04 \times 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$ の全鉄イオンを精度よく簡易に定量できることが分かった。

1 緒 言

試料水中の鉄や銅イオンを始めとする主要金属元素に近年, 従来の液-液抽出法から固相を抽出媒体とした簡易定量法が開発されている。例えば, 田口らは水溶液中で目的成分を金属錯塩に変えた後, メンブランフィルター(MF)上に吸引濾過捕集し, そのMFごと溶媒に溶解させ目的成分を吸光光度法や原子吸光光度法により定量している¹⁾²⁾。又, 目的成分の金属錯塩溶液を疎水性膜上に数百 μl 滴下し, 70°C の乾燥器中で蒸発乾固し, 膜上に形成された錯体リングの蛍光強度の測定及び目視により定量する方法が報告されている³⁾⁴⁾。上記の両測定法は, 固相を金属錯塩の吸着媒体としているが, あらかじめ固相自身に金属イオンの選択性を持たせた比色分析法も試みられている。これには, キレート試薬を含有した膜を金属イオンを含む水溶液に入れ, 溶液と接触させて膜中でキレート錯体を形成させ, 金属イオンを捕そくする。その後, 発色した膜の発色強度を吸光光度計により測定し, 金属イオンを定量する方法がある^{5)~10)}。この方法は, 目的成分を固相に選択的に捕集し濃縮することで, 高感度定量が可能となる。

本研究では, 固相媒体に高感度比色試薬を含有した

PVC膜を用いて鉄イオンの定量法を検討した。上記の膜上に, 孔をあけたテフロンプレートを置き, その孔に金属イオンを含む溶液を滴下して, 一定温度で蒸発乾固した。その後, 金属キレートが形成されたスポット部の発色強度から, 金属イオンを定量する方法を開発した。本法は, 試料中の金属イオンが膜上の小さなスポットとして濃縮されるため高感度定量が可能であり, 膜自体に選択性を持つことから共存成分の影響を受けにくく, 又使用する試料量が少量で十分であり, 特殊な測定機器が必要ないことから, 低コストで簡易に測定が行えるという利点を有する。

2 スポットの発色モデル

試料水中で還元された配位子6を持つ鉄(II)イオンは, 膜表面でパソフェナントロリン(L)と1対3のモル比で錯イオン $[\text{Fe} \cdot \text{L}_3]^{2+}$ を形成し, 更に陰イオン(Cl^-)とイオン対を生じて, 鉄(II)イオン, パソフェナントロリン及び Cl^- , それぞれ1:3:2のモル比から成る中性錯体 $[\text{Fe} \cdot \text{L}_3 \cdot 2\text{Cl}]$ を形成し膜中に濃縮される¹⁰⁾。



このときのスポット部は赤色を発し, その発色強度は鉄(II)イオン濃度に依存する。そこで吸光光度計によ

* 神奈川県立工業化学工学部: 243-02 神奈川県厚木市下荻野 1030

り吸収極大波長 538 nm でスポットの吸光度を測定することで、未知試料中の鉄(II)イオン濃度を定量することができる。

3 実験

3.1 試薬及び装置

バンフェナントロリン及び *o*-NPOE はドータイト試薬(同仁化学研究所製), PVC は $n=1100$ (和光純薬工業製)を使用した。酢酸, 酢酸ナトリウム, 塩化カリウム及びテトラヒドロフラン (THF) は, 特級試薬(和光純薬工業製), L(+)-アスコルビン酸, 硝酸鉄九水和物は特級試薬(関東化学製)を用いた。

スポットの吸光度測定には, 日立製作所 U-1100 型紫外・可視分光光度計(吸光度の最小読み取り限度 0.001)を使用した。

3.2 感応膜の作製

バンフェナントロリン 0.0363 g, PVC 1.2842 g 及び *o*-NPOE 2.4336 g を精ひょうする。組成は, 各々 1.0, 34.0 及び 65.0 wt% となる。この混合物に THF 30 cm³ を少量ずつ加えて溶解した後, 内径 14.7 cm の平底ガラスシャーレにキャストし, ふたを閉めて数時間放置した。THF が揮散するとごくわずかに黄色を帯びた透明な柔軟性のある膜が形成される。この膜を 0.5×0.5 cm の大きさに裁断し, 実験に使用した。膜の厚さは, 1.5×10^{-2} cm であった。

3.3 測定法

スポット濃縮法に用いた濃縮プレートの構造を Fig. 1 に示す。厚さ 0.2 cm のテフロン (PTFE) 製プレート (1.0×5.0 cm) を 2 枚用意し, 一方のプレートに直径 0.39 cm の孔をあけた。孔の容積は, 2.04×10^{-2} cm³ であった。この 2 枚のプレートに 0.5×0.5 cm に裁断した膜を挟み, 二つのプレートをクリップで固定した。

鉄イオンを含む試料溶液 10 cm³ に, 6.5×10^{-3} mol dm⁻³ の L(+)-アスコルビン酸水溶液, 0.13 mol dm⁻³ の塩化カリウム水溶液, pH 5.0 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液をそれぞれ 1.0 cm³ ずつ加えてかき混ぜた。この溶液をマイクロシリンジを用いて 16 μl 採取し, 濃縮ボードの孔に滴下し, 55°C の乾燥機内で蒸発乾固してスポット濃縮を行った。その後, 発色した PVC 膜を水洗いし, 1.3×4.3 cm のガラス板に載せて吸光度計のセルホルダー部に入れ, 波長 538 nm でスポットの吸光度を測定した。又, これと平行して純水 10 cm³ について上記と同様の操作を行い, 膜の空試験液の吸光度の測

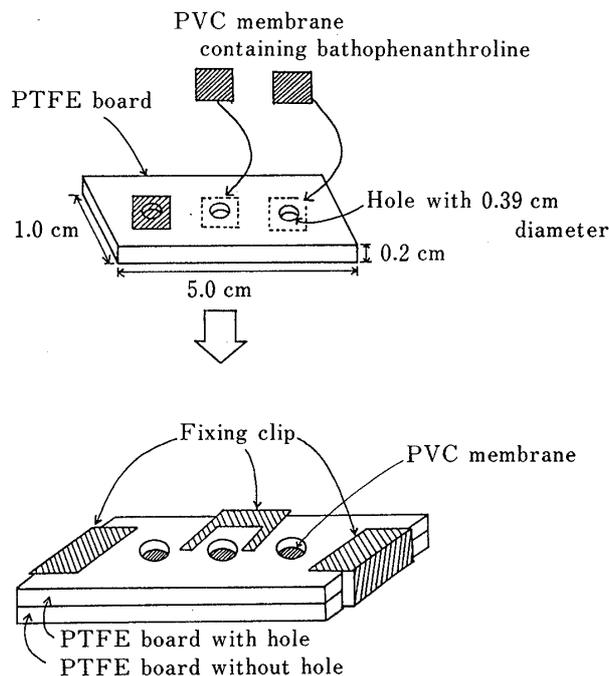


Fig. 1 Structure of concentrating board

定を行った。そして, 試料側のスポットの吸光度から空試験液側の吸光度を減算して, 検量線より全鉄イオンを算出した。

4 結果及び考察

4.1 膜の吸収スペクトル及び乾燥温度によるスポットの発色強度への影響

発色した膜のスポット部の吸収スペクトルを計測した。波長 400~800 nm の範囲で赤色の $[\text{Fe} \cdot \text{L}_3 \cdot 2\text{Cl}]$ 錯体の吸収波長を調査した結果, 538 nm で吸収極大波長を持つことが分かった。一方, 錯体が形成されていない膜は 450 nm 以上には吸収は見られなかった。従って本研究では, 膜のスポットの測定波長は 538 nm に設定した。

又, スポット濃縮時における乾燥温度の影響について検討した。 1.0×10^{-5} mol dm⁻³ の鉄試料を用いて蒸発乾固温度を 40~60°C の範囲で発色実験を行った。その結果, 温度の上昇とともに蒸発に要する時間は減少したが, 60°C 以上では膜のスポットが均一に発色せず, 正確に吸光度を測定できなかった。この要因は試料溶液の蒸発が早く膜上の液面が不均一になり, 濃縮プレートの孔の周囲に試料溶液が偏り発色が均一にならないものと推測される。一方, 60°C より低い温度では蒸発乾固に要する時間は長くなるが, 得られた膜のスポットの吸光

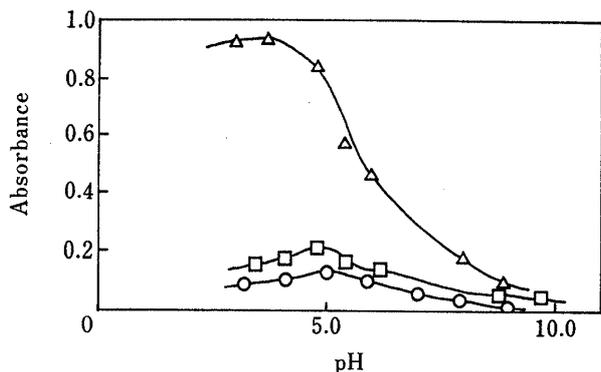


Fig. 2 Effect of pH

Fe^{2+} ion concentration: \bigcirc , $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$;
 \square , $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; \triangle , $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

度は一定であった。そのため、本法では短時間 (30 分) で濃縮でき、スポットの発色が均一であった 55°C を濃縮温度とした。

4.2 pH によるスポットの発色強度への影響

スポット上での鉄錯体の形成における pH の影響を検討した。緩衝液は、pH 3~6 で酢酸-酢酸ナトリウム系、pH 7 は酢酸アンモニウム、pH 8~11 は、ホウ酸-塩化ナトリウム-四ホウ酸ナトリウム系を使用した。pH とスポットの吸光度の関係を Fig. 2 に示す。

1.0×10^{-5} , 1.0×10^{-4} 及び $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の鉄試料溶液について検討したところ、pH 3~5 の弱酸性領域でスポットの吸光度は高くほぼ一定となり、pH の上昇とともに低下した。この弱酸性時に鉄錯体の形成能が高くなる傾向は、液-液抽出系の場合と類似している¹²⁾。又、強酸性下においては、膜中のパソフェナントロリンの水溶液中への剥離、一方、アルカリ性下では鉄(II)水酸化物の形成による膜への抽出の妨害が生じた。本法では、最も高いスポットの吸光度が得られた pH 5.0 に設定した。

4.3 対イオン種の影響

膜界面で形成された $[\text{Fe} \cdot \text{L}_3]^{2+}$ とイオン対を生じる対イオンの種類に対するスポットの吸光度の関係を Fig. 3 に示した。 $1.26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の鉄イオン及び 0.13 mol dm^{-3} の各種の対イオンについて、スポットの発色実験を行い吸光度の比較を行った。その結果、 Cl^- を対イオンとしたとき、最も高い吸光度が得られ、次いで I^- が良好であった。そこで、 Cl^- 及び I^- の 2 種の対イオン種を用いて、鉄イオン試料 ($1.26 \times 10^{-4} \text{ mol}$

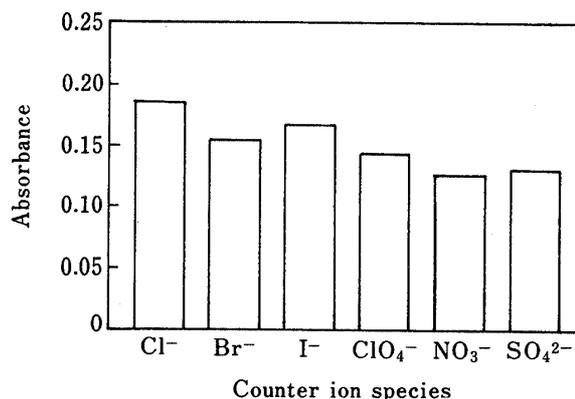


Fig. 3 Effect of counter ion species

Fe^{2+} ion concentration: $1.26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; Counter ion concentration: 0.13 mol dm^{-3}

dm^{-3}) の繰り返しの測定によるスポットの吸光度の再現性について比較した。その結果、同一条件で 7 回の繰り返しによる測定において、相対標準偏差は、 Cl^- で 4.7%、 I^- では 6.7% となり、 Cl^- がより高い再現性を示した。

4.4 鉄イオン濃度とスポットの発色強度の関係

本法のスポット比色定量法による鉄イオン濃度と吸光度の関係を調べた。その結果、スポットの吸光度は鉄イオン濃度の上昇とともに増加し、 $2.04 \times 10^{-6} \sim 8.15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で両者の間に比例関係が成り立った。膜の吸光度を A 、全鉄イオン濃度を $[\text{Fe}^{2+}]$ (mol dm^{-3}) とすると、 $A = 1.46 \times 10^3 \cdot [\text{Fe}^{2+}]$ (相関係数 0.9971) が得られ、スポット上で定量的に鉄錯体が形成されていることが認められた。

本法の鉄イオンの検出限界濃度は、膜の空試験値の相対標準偏差の 2 倍を検出限界濃度と定義すると、 $1.20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ となり、ppm オーダーの鉄イオンが簡易に定量可能であることが分かった。このスポット濃縮法によれば、スポット部の体積が $1.06 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ であるので試料 $16 \mu\text{l}$ 中に含まれる鉄イオンが膜にすべて捕そくされると仮定すると、簡易に約 15 倍の体積濃縮率が得られることになる。又、定量値の再現性は、 3.3×10^{-5} 及び $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の鉄イオン試料を同一条件で 10 回繰り返し測定したところ、スポットの吸光度はそれぞれ $0.049 \pm 2.0 \times 10^{-3}$ 及び $0.16 \pm 4.4 \times 10^{-3}$ 、相対標準偏差 3.9 及び 2.8% となり良好であった。

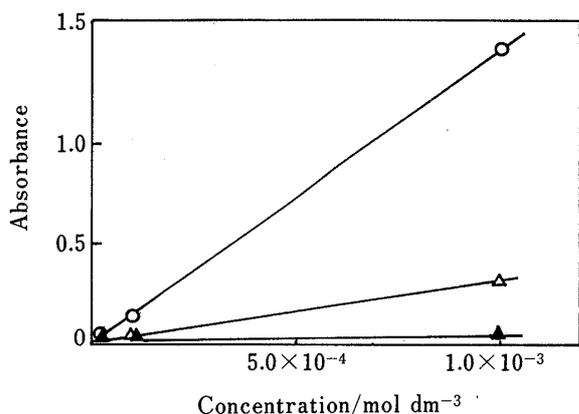


Fig. 4 Absorbance of spot portion for Fe^{2+} and Cu^{+} samples with and without bathocuproinedisulfonic acid disodium salt

○: Fe^{2+} ; △: Cu^{+} ; ▲: Cu^{+} with addition of bathocuproinedisulfonic acid disodium salt

4.5 妨害イオン種によるスポットの発色強度への影響とマスキング

バソフェナントロリンは鉄(II)イオンと選択的に錯形成することが知られているが、銅イオンを始めとし、他の幾つかの金属イオンとも錯体を生じる。そこで、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 濃度の銅、亜鉛、コバルト、カドミウム、ニッケル、鉛、マグネシウム及びカルシウムイオンの8種類の金属イオンについてスポットの発色実験を行った。

銅(I)イオンにおいてはわずかにスポットが茶色に発色し、鉄(II)イオンに対して約+30%の妨害を示した。一方、他の7種類の金属においては空試験値と変わらず妨害は認められなかった。従って、高濃度の銅イオンが共存するとスポットの発色強度に正の妨害を与えるので、あらかじめ銅イオンをマスキングする必要がある。そこで、試料水溶液中に $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のバソクプロインスルホン酸二ナトリウム水溶液 0.5 ml を添加してスポットの発色実験を行った。マスキング剤の添加の有無における鉄イオン及び銅イオンと吸光度の関係を図 4 に示す。試料中に共存する銅イオンの影響は、バソクプロインスルホン酸二ナトリウムを添加することで、スポット上での銅-バソフェナントロリン錯体の形成を抑制することが可能であることが分かった。

4.6 膜法と JIS 法による鉄イオン濃度の定量値の相関

本法のスポット濃縮法と JIS K 0102 に定められた工

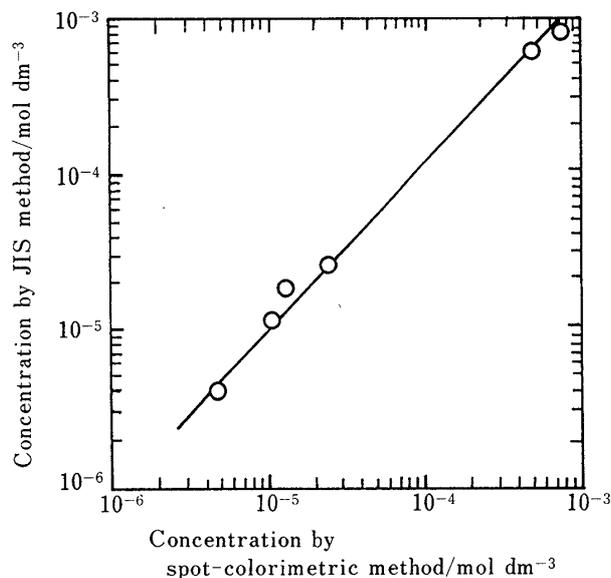


Fig. 5 Correlation of the determined values for Fe^{2+} ion by JIS method and spot-colorimetric method

場排水試験方法¹¹⁾による鉄イオンの定量値との比較検討を行った。純水に任意に硝酸鉄を加えた $8.15 \times 10^{-4} \sim 2.04 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の鉄イオン試料に対して、それぞれの測定法で定量したときの定量値の相関を図 5 に示す。両者の測定法による鉄イオンの定量値は、傾き 1.08 (相関係数, $r=0.9951$) の良好な結果が得られ、定量値はよく一致していることが確認された。以上のことより、スポット比色定量法は微量の試料で簡易に測定可能で、定量値の精度も高いことが明らかとなった。

文 献

- 1) 田口 茂, 柴田 恵, 波多宣子, 笠原一世, 後藤克己: 日本分析化学会第 38 年会講演要旨集, p. 369 (1989).
- 2) 田口 茂, 糸岡栄幸, 後藤克己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 453 (1984).
- 3) 金子恵美子, 四ツ柳隆夫: 日本分析化学会第 42 年会講演要旨集, p. 176 (1993).
- 4) 宮川貴行, 金子恵美子, 四ツ柳隆夫: 日本分析化学会第 42 年会講演要旨集, p. 177 (1993).
- 5) E. Kaneko, H. Tanno, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1988 III**, 333.
- 6) E. Kaneko, H. Tanno, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1991 I**, 37.
- 7) 斎藤 貴: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 227 (1991).
- 8) T. Saito: *Talanta*, **41**, 811 (1994).
- 9) T. Saito: *J. AOAC Int.*, **77**, 1031 (1994).
- 10) T. Saito: *Anal. Chim. Acta*, **268**, 351 (1992).

- 11) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 12) 日本分析化学会編: “改訂 3 版分析化学便覧”, p. 99 (1981), (丸善).



Spot-colorimetric determination of trace iron ion using polyvinyl chloride membrane containing bathophenanthroline. Takashi SAITO and Nobuhiro MURATA (Department of Chemical Technology, Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimoogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-02)

A new method for colorimetric determination of trace iron ion has been studied using polyvinyl chloride(PVC) membrane containing 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (bathophenanthroline) and *o*-nitrophenyloctylether(*o*-NPOE). A sheet of PVC membrane consisting of 1.0 wt% bathophenanthroline and 65.0 wt% *o*-NPOE was sandwiched between a PTFE board (1×5 cm) with a hole (0.39 cm diameter) and another without hole. A 10 cm³ of aqueous sample containing iron ion was placed in a glass beaker, and 1.0 cm³ of L(+)-ascorbic acid, potassium chloride and acetic acid-sodium acetate buffer solution (pH 5.0) were added. After 16 μl of the sample solution was taken by microsyringe and dropped into the hole on the PTFE board, the PTFE board was put in an oven for a definite time at 55°C. The absorbance of the colored spot portion was measured at 538 nm using a spectrophotometer, and the iron ion concentration in the sample solution was determined using a calibration curve. The determination range for iron ion was 2.04×10⁻⁶ to 8.15×10⁻⁴ mol dm⁻³. The reproducibilities of the absorbance values for samples containing 3.3×10⁻⁵ and 1.0×10⁻⁴ mol dm⁻³ of iron ion were 0.049±1.95×10⁻³ and 0.16±4.4×10⁻³ for a 3.9 and 2.8% relative standard deviation (*n*=10), respectively.

(Received December 16, 1994)

(Accepted February 11, 1995)

Keyword phrases

spot-colorimetry; simple and rapid determination of iron ion; polyvinyl chloride membrane; bathophenanthroline.