

報 文

 **$L^*a^*b^*$ 表色系を用いる微量コバルト(II), ニッケル(II)
及び鉄(II, III) の固相濃縮/色彩化学計測**横田 文彦^{①, **}, 遠藤 昌敏^{*}, 阿部 重喜^{*}Solid-phase preconcentration/tristimulus colorimetry of
trace cobalt(II), nickel(II) and iron(II,III) by
using the $L^*a^*b^*$ chromaticity diagram systemFumihiko YOKOTA, Masatoshi ENDO and Shigeki ABE^{*}^{*}Department of Materials Science and Engineering (Applied Chemistry Section), Yamagata University,
4-3-16, Jhonan, Yonezawa-shi, Yamagata 992-8510

(Received 19 July 1999, Accepted 1 October 1999)

A simple solid-phase colorimetry of trace cobalt(II), nickel(II) and iron(II,III) was developed based on the $L^*a^*b^*$ chromaticity diagram system. Metal complexes with 2-nitroso-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino) phenol (Nitroso-PSAP) were preconcentrated in fine particles of anion-exchanger and collected on a membrane filter for subsequent measurements. A calibration curve for each metal ion was constructed by plotting the measured net values of $+a^*$ (red), $-a^*$ (green), $+b^*$ (yellow) or $-b^*$ (blue). The detection limits of cobalt(II), nickel(II) and iron(II) and iron(III), calculated from linearized calibration curves, were 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 μg , respectively. The proposed method can be applied to the simultaneous determination of cobalt(II) and nickel(II). The calibration plane of iron(II) and iron(III) has also made it possible to determine both species simultaneously.

Keywords : solid-phase preconcentration of cobalt(II), nickel(II) and iron(II,III); tristimulus colorimetry; $L^*a^*b^*$ chromaticity diagram; calibration plane; simultaneous determination of iron(II) and iron(III).

1 緒 言

環境試料中の微量金属イオンを有色錯体としてメンブランフィルター上に固相濃縮する方法は、分析化学の分野で広く用いられている^{1)~5)}。メンブランフィルターへ

の有色錯体の捕集は無電荷キレート捕集法 {水銀(II)-STTA}⁶⁾, イオン対の捕集法 {コバルト(III)-5-Br-PSAA/テトラフェニルホウ酸系}⁷⁾, イオン交換樹脂懸濁液によるイオン交換捕集法⁸⁾などが報告されている。固相における有色錯体の測定方法として、目視による濃度の判定法⁹⁾, 固相吸光光度測定法⁸⁾, 再溶解後の液相吸光光度測定法¹⁰⁾¹¹⁾あるいは原子吸光法¹²⁾などがある。

2-ニトロソ-5-(*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノ)フェノール (Nitroso-PSAP) を用いる分析法としては、

^{*} 山形大学工学部物質工学科: 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16

^{**} 現在所属 東北東ソー化学株式会社: 998-0064 山形県酒田市大浜 1-4-16

吸光光度法による鉄(II)の定量¹³⁾, コバルト(II)の定量¹⁴⁾など多数報告されている。また, 鉄(II)-Nitroso-PSAP 錯体をイオン交換樹脂を用いて分離した後, 光音響分光法により定量する方法¹⁵⁾も報告されている。

先に著者らは, 有色錯体を色彩計により測定する色彩化学計測法を提示し, 金属イオン定量法に応用した⁶⁾⁷⁾¹⁶⁾。色彩計を用いる色彩化学計測法は, 従来法と比較して簡便であり高感度な測定が可能であるなどの利点を有している。また, 原子吸光光度計や誘導結合プラズマ発光分析装置などの機器分析装置と比較すると, 本体, ランニングコストとも著しく安価であり, 適切な濃縮操作との組み合わせにより高感度化が可能である。 $L^*a^*b^*$ 表色系^{17)~21)}を採用した色彩計測は, 測色値と測定対象物質の濃度に相関性があり, 空試験値差し引きによる色差の算出が容易であった。

本研究では, コバルト(II), ニッケル(II), 鉄(II)及び鉄(III)のNitroso-PSAP 錯体を, イオン交換樹脂懸濁液の存在下でメンブランフィルター上に捕集・濃縮した後, 色彩計により定量する方法を検討した。固相を測定する本法は, 試薬自身の橙黄色による影響を汙過操作により簡易に除去でき, μg 量の金属イオンの高感度定量が可能となった。空試験値を差し引いた正味の測定値を a^*b^* 平面にプロットすると, それぞれが異なる色方向に相関を持つ四つの検量線が得られた。

色相の差異を利用して, 二成分の同時比色定量法にも適用できた。本法は $L^*a^*b^*$ 表色系の a^*b^* 平面上に検量面を展開することにより, 二成分の同時分析を行うものである。その結果, コバルト(II)-ニッケル(II)系及び鉄(II)-鉄(III)系の同時比色定量法を確立した。

2 実 験

2.1 装 置

色度測定には, 日本電色工業製 ND-1001DP 型測色色差計及びミノルタ製 CR-300 型色彩色差計を用いた。

pH の測定は, 堀場製 N-8F 型及び横河電機製 pH51 型 pH メーターを用いた。

メンブランフィルターによる金属錯体の汙過には, 吸引汙過装置 (東洋濾紙製 KG-25 型) を用いて行った。

2.2 試薬及びメンブランフィルター

コバルト(II)標準溶液: 原子吸光用コバルト(II)標準溶液 (関東化学製) を適宜希釈して用いた。

ニッケル(II)標準溶液: 原子吸光用ニッケル(II)標準溶液 (関東化学製) を適宜希釈して用いた。

鉄(II)標準溶液: 硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物

(和光純薬特級) を水に溶解し, 0.1 M 塩酸酸性溶液とし, 使用時に適宜希釈して用いた。

鉄(III)標準溶液: 硫酸アンモニウム鉄(III)十二水和物 (和光純薬特級) を水に溶解し, 0.05 M 硫酸酸性溶液とし, 使用時に適宜希釈して用いた。

Nitroso-PSAP 溶液: 同仁化学研究所製 Nitroso-PSAP を水に溶解して 1×10^{-3} M に調製した。

陰イオン交換樹脂懸濁液: 陰イオン交換樹脂 (三菱化学製 Diaion PA-316) は OH 型にコンディショニングした後, 乳鉢ですりつぶしてスラリー状にし, 適量の水を加えて調製した懸濁液をガラスフィルター (G3) で汙過した汙液を用いた (粒子径: 0.1~50 μm , 平均 3.4 μm)。電導度滴定により求めた懸濁液中の樹脂の交換容量は 16.0 $\mu\text{equiv./cm}^3$ であった。

その他の試薬は市販の特級品, 又は原子吸光用標準溶液を用いた。水はイオン交換水を用いた。

メンブランフィルターはセルロース混合エステル製を使用した。

2.3 定量操作

2.3.1 コバルト(II)及びニッケル(II)の捕集操作

100 cm^3 ビーカーにコバルト(II) 3 μg 以下, ニッケル(II) 3 μg 以下を含む単一, 又は混合試料溶液を 50 cm^3 採り, 0.1 M 臭素酸カリウム 1.0 cm^3 , 2 M フッ化カリウム 10 cm^3 , 1×10^{-3} M Nitroso-PSAP を 1.0 cm^3 加えた後, 2 M 酢酸アンモニウムにより pH を 6.7 に調節し, 1 分間かくはんした。更に, 陰イオン交換樹脂懸濁液 0.5 cm^3 を加え, 3 分間かくはんして直ちに孔径 0.65 μm のメンブランフィルターを用いた吸引汙過を行った。鉄及びアルミニウムが大量に存在する場合には, フッ化カリウム添加後に孔径 0.65 μm のメンブランフィルターにて事前汙過して, 共存する鉄及びアルミニウムをあらかじめ除去した。

2.3.2 鉄(II)及び鉄(III)の捕集操作

100 cm^3 ビーカーに鉄(II) 5 μg 以下, 鉄(III) 5 μg 以下を含む単一, 又は混合試料溶液を 50 cm^3 採り, 酢酸アンモニウム-塩酸溶液にて pH を 5.6 に調節した。 1×10^{-3} M Nitroso-PSAP を 1.0 cm^3 加えた後, 1 分間かくはんし, 陰イオン交換樹脂懸濁液 0.5 cm^3 加え, 3 分間かくはんして直ちに孔径 0.65 μm メンブランフィルターを用いた吸引汙過を行った。

2.3.3 色彩色差計による測定

本研究で用いた汙過装置により, メンブランフィルター上で得られる金属-Nitroso-PSAP の有色錯体の薄層は, 直径 17 mm の円形である。有色錯体保持フィルターをイオン交換水で

湿らせた濾紙上に載せ, 余剰の水分を取り除いた. ND-1001DP 型色差計による測定では, 10 mm ϕ 用の対物レンズ及び試料台を使用した. 錯体側が光源を向くようにフィルターを配置した後, 錯体部分が 10 mm ϕ の測定部分に完全に露出することを確認し, 黒色カバーで外部光を遮断して測定した. CR-300 型色彩色差計による測定では, 白色プラスチック製の測定台に錯体側を上にしてフィルターを配置し, 8 mm ϕ の測定部を薄層部にて測定した. いずれの場合も有色錯体保持フィルターが乾燥しないよう迅速に作業を行い, a^* 値, b^* 値を測定した.

3 結果と考察

3.1 色彩計による定量分析の検討

3.1.1 表色系の選定 物体色を表す表色系には多くの方法が提案されている^{17)~20)}. 本研究では, 得られる数値が測定対象物質濃度と相関を持ち, 空試験値との差(色差)を求めることが可能な²¹⁾ $L^*a^*b^*$ 表色系を採用した. XYZ 表色系²⁰⁾の定義では, 次のような三次元直交座標を用いる色空間である.

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \{(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}\}$$

$$b^* = 200 \{(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}\}$$

X, Y, Z は対象とする物体の三刺激値, X_n, Y_n, Z_n は完全拡散反射面の三刺激値であり, $Y_n = 100$ と規格化する. 但し, 上式の適用範囲は $X/X_n > 0.008856$, $Y/Y_n > 0.008856$, $Z/Z_n > 0.008856$ である¹⁷⁾¹⁸⁾.

3.1.2 測定データの取り扱い $L^*a^*b^*$ 表色系で測定した場合に得られるデータは L^*, a^*, b^* の三つであり, L^* は明度, a^*, b^* は色度を示している. a^*b^* 平面において $+a^*$ は赤, $-a^*$ は緑, $+b^*$ は黄, $-b^*$ は青の色方向に対応している. 本研究は, 空試験値との色差を用いた定量法なので, net value による検討を基本とする. したがって, 各色方向は空試験値との差をそれぞれ $+\Delta a^*$, $-\Delta a^*$, $+\Delta b^*$ 及び $-\Delta b^*$ として表し, グラフ等で一括表記が必要な場合には "net value" とする.

3.2 単一金属イオンの定量条件の検討

3.2.1 pH の影響 コバルト(II), ニッケル(II), 鉄(II) 及び鉄(III) を nitroso-PSAP 錯体として捕集する際の pH の影響を Fig. 1 に示した. 各金属錯体のメンブランフィルター上の有色錯体を測定し, コバルト(II) は $+\Delta a^*$ 値, ニッケル(II) は $+\Delta b^*$ 値, 鉄(II) 及び鉄

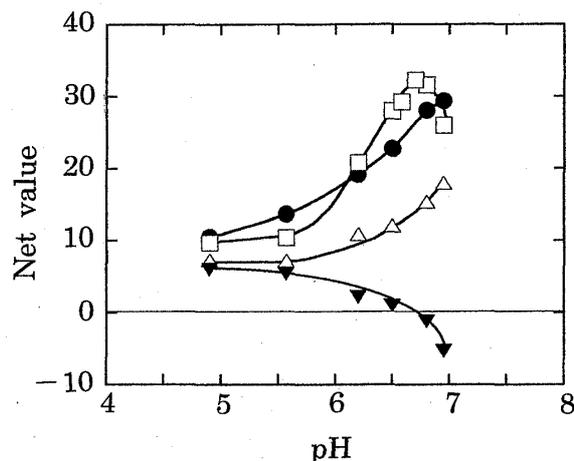


Fig. 1 Effect of pH on Δa^* and Δb^* for Nitroso-PSAP complexes

●: Co(II), 1; □: Ni(II), 1; △: Fe(II), 1; ▼: Fe(III), 1 μg

(III) はそれぞれ $-\Delta a^*$ 値及び $-\Delta b^*$ 値で表示した. なお, 金属水酸化物の発生を防ぐ観点から, 塩基性領域での検討は排除した. コバルト(II) 及び鉄(II) の錯体は pH の上昇に伴い, 各色相の net value が増加した. 一方, 鉄(III) 錯体は pH の上昇に伴い net value の減少が観測された. ニッケル(II) 錯体は pH 6.7 に極大値が存在した. 二成分の同時定量を目的とする場合には, コバルト(II)/ニッケル(II) 系あるいは鉄(II)/鉄(III) 系の捕集条件を一致させることが望ましい. 前者ではニッケル(II) の最適 pH である 6.7 を捕集条件と設定した. 後者は鉄(III) の net value が比較的高く, 鉄(II) 錯体の発色範囲¹³⁾にある 5.6 を捕集 pH とした.

3.2.2 メンブランフィルターの孔径 メンブランフィルターとしてセルロース混合エステル型の製品を使用した. 無電荷錯体の捕集⁶⁾においては最適孔径が 0.45 μm であったが, イオン交換樹脂の懸濁液を用いる本研究の場合には, メンブランフィルターの孔径が 0.45 μm より小さくなると濾過時に目詰まりを起こし, 濾過が不能となった. 最適なフィルターの孔径は最大の net value が得られる 0.65 μm を採用した.

3.2.3 フィルターに捕集した金属錯体の安定性

鉄(III) を捕集した場合には徐々に鉄(II) への還元が観測され, 有色錯体の色相はグリーンシフトを起こした. 色相の経時変化を観察した結果, メンブランフィルターへの捕集終了後から 5 分以上経過すると, a^* 値は 1 以上低下して有意な差を示すが, 3 分以内に測定すれば影響は無視できた. コバルト(II), ニッケル(II) 及び鉄

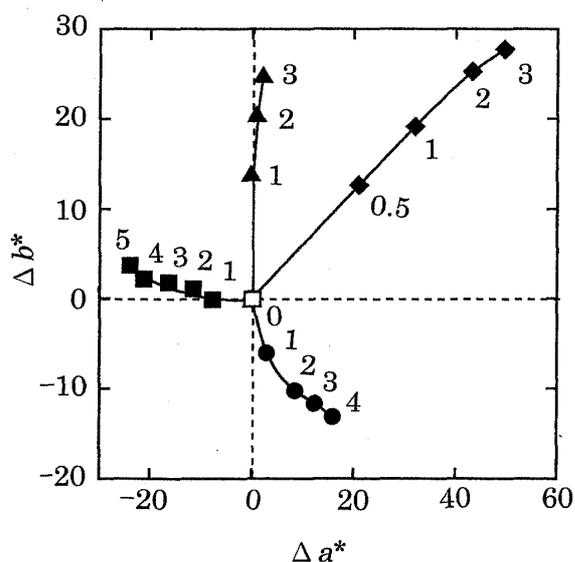


Fig. 2 Relationship between Δa^* - Δb^* and metal contents (μg)

◆: Co(II); ▲: Ni(II); ■: Fe(II); ●: Fe(III)

(II) 錯体は比較的安定であったが、測定は外部からの汚染を防ぐため同様な条件で行った。

3・2・4 検量線と定量精度 a^*b^* 平面上に展開した各金属イオン錯体の検量線を Fig. 2 に示した。いずれの金属イオンも平面上に曲線として表され、相関する色方向値との検量線は上に凸な曲線となった。単一金属イオン系において、検量線は直線のほうが取り扱いが容易であるため、直線化の変換を行った⁶⁾。その結果、いずれの検量線も簡単な指数変換により直線とみなすことができ、次の一般式で表された。

$$z^* = B[\exp(z^*/A) - 1]$$

z^* は相関のある色方向 ($+\Delta a^*$, $+\Delta b^*$, $-\Delta a^*$ 及び $-\Delta b^*$)、 $z^{*'}$ は得られた変換値と定義する。また、 A は金属錯体/色彩計の固有定数であり、 B は傾きを表す任意の値である。コバルト(II)、ニッケル(II)、鉄(II) 及び鉄(III) の検出限界 (空試験値のばらつきの 3 倍) はそれぞれ 0.1, 0.2, 0.3 及び 0.4 μg であった。定量の再現性は良好であり、3 μg の鉄(II) に対する測定値 ($-a^*$ 値) の相対標準偏差は 9.4% ($n=7$) であった。また、1 μg のコバルト(II) 及びニッケル(II) を含む二成分系における測定値 ($+a^*$, $+b^*$) の相対標準偏差は、それぞれ 0.85% ($n=5$) 及び 0.84% ($n=5$) であった。

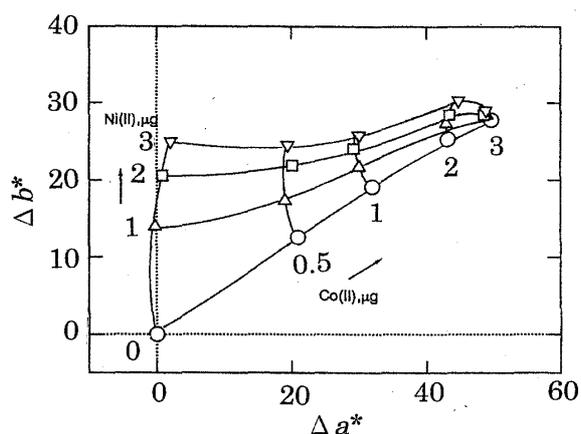


Fig. 3 Calibration plane for cobalt(II)-nickel(II)-Nitroso-PSAP complex

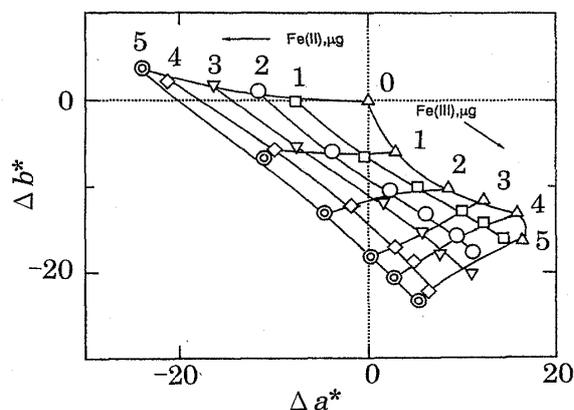


Fig. 4 Calibration plane for iron(II)-iron(III)-Nitroso-PSAP complex

3・3 二種金属イオンの同時定量条件の検討

呈色の異なる二つの化学種は、混色系の色彩計測を利用することで同時定量が可能となる。二成分の同時定量においては対象物質の存在比を変えて測色した値 (net value) を Δa^* , Δb^* 座標にプロットして検量面とする。

3・3・1 コバルト(II)-ニッケル(II) の検量面 コバルト(II)-ニッケル(II) の二成分系における検量面を Fig. 3 に示した。ニッケル(II) は $+\Delta b^*$ 方向に展開し、コバルト(II) は $+\Delta a^*$ ~ $+\Delta b^*$ 領域の右上部に展開する。検量面のプロットは金属イオンが 3 μg 以上で収束するため、定量の上限は 3 μg であった。検量面は原点における角度が鋭角である場合に「収束」と推定された。実際の混合試料の定量に際しては、得られたデータ (net value) を検量面にプロットし、案分法によりコバルト(II) とニッケル(II) の存在量を算出した。

3.3.2 鉄(II)-鉄(III) の検量面 鉄(II)-鉄(III) の二成分系における検量面を Fig. 4 に示した. 単独の鉄(II) は $-\Delta a^*$ 方向に展開するが, 鉄(III) は $+\Delta a^* \sim -\Delta b^*$ 領域の右下部に展開する. コバルト(II)-ニッケル(II) 系と異なり, 金属イオンの量が増加に伴う収束は見られなかった. 5 μg の鉄(II) 及び鉄(III) に対する広い範囲の検量面が期待できる. 検量面は原点の角度が鈍角であると「発散」として推定された. 実際の混合試料の定量においては, 検量面にプロットした正味値から案分法により鉄(II) と鉄(III) の存在量を算出した.

3.3.3 共存イオンの影響 コバルト(II)-ニッケル(II) 二成分系における共存イオンの影響を Table 1 に示した. マスキング剤としてフッ化物イオンを用いた. 10 倍量の鉄はコバルト(II), ニッケル(II) の定量を妨害しなかったが, 100 倍量ではコバルト(II), ニッケル(II) の定量に負の影響を示した. 1000 倍量の鉄及びアルミニウムはあらかじめ汙過により除去した. その結

果, コバルトはほぼ良好な測定値を示したが, ニッケル(II) では負の影響が観測された. コバルトの定量では, 大量のマンガン(II), 亜鉛(II), 鉛(II) 等の共存下で良好な結果が得られた. 銅は少量が存在してもニッケル(II) の定量に正の誤差を示すが, この結果を利用する銅(II) の定量も可能である. 鉄(II)-鉄(III) 系に対するコバルト(II), ニッケル(II), 銅(II) の妨害を検討した. 環境試料中に含まれるこれらの金属イオンの存在量は鉄に比べてかなり低く²²⁾, 全鉄イオンの百分の一の程度では妨害が見られず, 鉄の良好な回収率が得られた.

3.3.4 添加回収実験 本法の応用として, 水道水の添加回収実験を行い, 鉄(II) 及び鉄(III) の同時定量を試みた結果を Table 2 に示す. 水道水中には鉄(III) のみが存在したが, 添加した鉄(II), 鉄(III) 共に良好な回収率が得られ, μg 量の鉄(II) 及び鉄(III) を同時定量できた.

色彩化学計測法は, 単一及び二成分の同時定量を適用できる高感度な固相分析法として今後の発展が期待できた.

研究を進めるに当たり, 有益なご助言をいただきました山形大学志田惇一教授に感謝致します.

(1996年5月, 第57回分析化学
討論会及び1999年5月, 第60
回分析化学討論会にて一部発表)

文 献

- 1) 日本分析化学会北海道支部・東北支部共編: “分析化学反応の基礎—演習と実験—”, 改訂版, (1994), (培風館).
- 2) 田口 茂, 後藤克己: *ぶんせき (Bunseki)*, **1989**, 524.
- 3) 大関邦夫, 糠塚いそし: *ぶんせき (Bunseki)*, **1992**, 264.
- 4) 秋葉健一: *ぶんせき (Bunseki)*, **1994**, 381.
- 5) 後藤克己, 波多宣子: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*,

Table 1 Influence of coexist ions

| | Ion added/ μg | Co(II) found/ μg | Ni(II) found/ μg |
|---------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Fe(II) | 10 | 1.0 | 1.0 |
| | 100 | 0.8 | 0.8 |
| | 1000* | 0.8 | 0.4 |
| Fe(III) | 10 | 1.0 | 1.0 |
| | 100 | 0.8 | 0.8 |
| | 1000* | 0.9 | 0.5 |
| Al(III) | 1000* | 0.9 | 0 |
| Ca(II) | 100 | 1.0 | 1.4 |
| Pb(II) | 1000 | 1.0 | 1.0 |
| Zn(II) | 1000 | 1.0 | 0.7 |
| Mn(II) | 1000 | 0.7 | 0 |
| Cu(II) | 1 | 1.1 | 1.7 |
| | 5 | 1.0 | 3.5 |

* Prefiltration

Table 2 Analytical result of iron(II) and iron(III) in tap water samples*

| Added/ μg | | Found/ μg | | Recovery, % | |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|-------------|-----------|
| Iron(II) | Iron(III) | Iron(II) | Iron(III) | Iron(II) | Iron(III) |
| 0 | 0 | 0 | 0.50 | — | — |
| 0 | 1.0 | 0 | 1.53 | — | 106.2 |
| 1.0 | 0 | 1.01 | 0.45 | 101.3 | 90.2 |
| 1.0 | 1.0 | 0.95 | 1.56 | 95.0 | 112.0 |
| | | | | Av. 98.2 | 102.8 |

* Tap water of Sakata-shi ($n = 5$), Sample volume: 10 cm^3

- 44, 169 (1995).
- 6) 横田文彦, 阿部重喜: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 689 (1997).
 - 7) 横田文彦, 遠藤昌敏, 阿部重喜: 第59回分析化学討論会講演要旨集, p. 90 (1998).
 - 8) K. Ohzeki, M. Minorikawa, F. Yokota, I. Nukatsuka, R. Ishida: *Analyst* (London), **115**, 23 (1990).
 - 9) J. Shida, H. Takahashi: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 675 (1991).
 - 10) 田口 茂, 糸岡栄幸, 後藤克己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 453 (1984).
 - 11) 志田惇一, 堀内千恵, 辻川喜保: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 569 (1993).
 - 12) 伊藤純一, 小俣雅嗣, 近藤嘉宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 859 (1996).
 - 13) 齊藤幹彦, 堀口大吉, 喜納兼勇: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 635 (1981).
 - 14) 吉田 烈, 上野景平: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 77 (1985).
 - 15) J. Shida, I. Masuda: *Anal. Sci.*, **14**, 333 (1998).
 - 16) F. Yokota, S. Abe: *Anal. Commun.*, **34**, 111 (1997).
 - 17) 大田 登: “色彩工学”, (1993), (東京電機大学出版局).
 - 18) JIS Z 8729, $L^*a^*b^*$ 表色系及び $L^*u^*v^*$ 表色系による物体色の表示方法 (1980).
 - 19) 川上元郎: “新版 色の常識”, (1987), (日本規格協会).
 - 20) JIS Z 8701, XYZ 表色系及び $X_{10}Y_{10}Z_{10}$ 表色系による色の表示方法 (1982).
 - 21) JIS Z 8730, 色差表示方法 (1980).
 - 22) 山形 登: “微量元素—環境科学特論—”, (1977), (産業図書).

要 旨

試料水中の微量コバルト(II), ニッケル(II) 及び鉄(II, III) の固相濃縮及び色彩化学計測法を確立した。標題金属イオンの2-ニトロソ-5-(*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノ)フェノール (Nitroso-PSAP) 錯体は, 陰イオン交換樹脂の懸濁液中で捕集した後に分離し, フィルター上の固相の有色金属錯体を $L^*a^*b^*$ 表色系によって評価した。単一金属イオンの検量線は赤色度 (+ a^* 値), 緑色度 (- a^* 値), 黄色度 (+ b^* 値), 青色度 (- b^* 値) を用いて作製した。上に凸な検量曲線データは, 直線化処理が可能であった。また, a^*b^* 平面上に検量面を有するコバルト(II)-ニッケル(II) 系, 鉄(II)-鉄(III) 系の同時定量法を考案した。試料水中に存在する μg 量のコバルト(II), ニッケル(II) 及び鉄(II, III) を迅速かつ簡便に比色定量できた。