

ノ ー ト

1,10-フェナントロリンとテトラブロモフェノール
フタレインエチルエステルを用いる鉄(II)のキト
サン共沈濃縮-吸光光度定量敷 雅 春¹, 山本 幸市^{®1}

1 緒 言

一般的な鉄の吸光光度分析法では、微量の鉄の定量としては感度不足である。したがって、濃縮操作を併用する必要性が生じる。Tsurubouら¹⁾は、鉄(II)と3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazineとで生成される金属錯陽イオンとテトラブロモフェノールフタレインエチルエステル(TBPE)染料陰イオンとのイオン会合体を1,2-ジクロロエタンに溶媒抽出し、0~250 ppbの鉄の抽出-吸光光度定量法を報告している。しかし、溶媒抽出法では有害な有機溶媒を使用するために、環境上問題である²⁾。この点から、濃縮操作として、様々な固相抽出法が開発されてきた。例えば、Fe(III)と2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン(DHAB)のアニオン性錯体 $[\text{Fe}(\text{DHAB})_2]^-$ と、クリスタルバイオレット(CV⁺)とのイオン対 $\text{CV}^+ \cdot [\text{Fe}(\text{DHAB})_2]^-$ のポリ塩化ビニルへの吸着³⁾、Fe(II)とバソフェナントロリンジスルホン酸ナトリウム(BPS)の錯体と、ゼフィラミン(Zeph⁺)とのイオン会合体 $\text{Fe}(\text{II})\text{-BPS-Zeph}^+$ のニトロセルロース製メンブランフィルターへの捕集⁴⁾⁵⁾、鉄とジベンジルジチオカルバミン酸との反応により生成した沈殿のニトロセルロース製メンブランフィルターへの捕集⁶⁾、鉄(II)-1,10-フェナントロリン錯体のポリウレタンフォームへの吸着⁷⁾又は温度感応性高分子ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)への抽出⁸⁾などが報告されている。また、バイオポリマーであるキトサンを微量の測定物質の濃縮媒体として利用した例として、キトサンの酢酸溶液をアルカリ性にする事によるキトサン沈殿プロセスに基づく抽出分離と原子吸光法により、ルテニウム⁹⁾、インジウム¹⁰⁾を定量した報告がある。著者らもまた、このキトサン共沈現象を利用して、イオン性界面活性剤を定量する方法を開発した¹¹⁾¹²⁾。本研究では、この共沈現象を鉄(II)の定量に利用することを検討した。

中性のキレート試薬である1,10-フェナントロリンを金

属陽イオンと錯形成させると、適当な疎水性陰イオンとイオン会合体を形成させることができる。例えばKohら¹³⁾は、銀(I)と1,10-フェナントロリンとで生成される金属錯陽イオンとTBPE染料陰イオンとのイオン会合体を1,2-ジクロロエタンに溶媒抽出する微量銀の抽出-吸光光度定量法を報告している。本研究では、鉄(II)を1,10-フェナントロリンと反応させて陽イオン性錯体を生成し、TBPE染料陰イオンとのイオン会合体をキトサン沈殿物に取り込み、キトサン沈殿物を酢酸溶液に溶解させ、イオン会合体の対イオンのTBPE染料の光吸収を利用して、間接的に微量の鉄(II)を吸光光度法により定量する環境にやさしい方法を新規に開発したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

鉄(II)標準溶液(100 ppm): 硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物(和光純薬製)0.0702 gに濃塩酸0.1 mlとアスコルビン酸0.1 gを加え、水で100 mlにした。これを適宜希釈して用いた。

1,10-フェナントロリン(phen)溶液(0.15 w/v%): phen一水和物(メルク製)0.033 gを0.5 mlの0.115 M希塩酸に溶かして水で20 mlにした。これを適宜希釈して用いた。

アスコルビン酸溶液(10 w/v%): 2 gのL-アスコルビン酸(和光純薬製)を水に溶かして20 mlとした。これを適宜希釈して用いた。

キトサン溶液(4.5 w/v%): キトサン(ヤエガキ醜酵技研より提供、脱アセチル化度90.0%以上、分子量70600)1.35 gを0.5 M酢酸溶液30 mlに溶解させ、4.5 w/v%キトサン溶液を調製した。

テトラブロモフェノールフタレインエチルエステル(TBPE)溶液(1.5×10^{-3} M): TBPE(東京化成製)0.0525 gをエタノール50 mlに溶解させた。溶解性が悪い場合は、熱時溶解させた。これを適宜エタノールで希釈して用いた。

¹ 米子工業高等専門学校物質工学科: 683-8502 鳥取県米子市彦名町4448

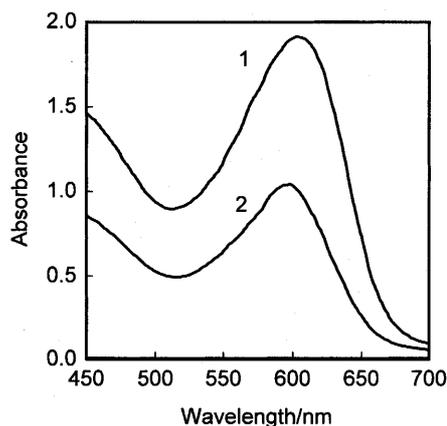


Fig. 1 Absorption spectra of ion associate of iron(II)-phen complex with TBPE and reagent blank in chitosan precipitate dissolved with acetic acid

1: Ion associate of iron(II)-phen complex with TBPE;
2: Reagent blank; iron(II): 60 ppb; Sample volume:
80 ml; Reference: distilled water

緩衝溶液: 2 M のリン酸水素二ナトリウム溶液と 2 M のリン酸二水素カリウム溶液を混合し, pH メーターを用いて, pH 6.5 のリン酸塩緩衝溶液を調製した。

酢酸溶液 (0.5 M): 氷酢酸 (和光純薬製) 5.73 ml を 200 ml メスフラスコに取り, 蒸留水を標線まで加えた。これを適宜希釈して用いた。

キトサン沈殿溶解液: 0.25 M 酢酸溶液を用いた。

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 溶液 (0.1 M): EDTA (関東化学製) 0.74 g を水に溶かして 20 ml とした。妨害金属イオンのマスキング剤として用いた。

酢酸ナトリウム: キトサン沈殿物を 0.25 M 酢酸溶液で溶解させた溶液が濁るため, 溶解液を透明にさせるために酢酸ナトリウム三水和物 (和光純薬製) を添加した。

2.2 装置

吸収スペクトル及び吸光度の測定には日本分光製 V-560 型分光光度計を用い, セルは光路長 10 mm の石英セルを使用した。pH の測定には日立-堀場 F-8DP pH メーターを用いた。遠心分離にはクボタ製モデル 5010 型遠心分離機を使用した。

2.3 鉄(II) の定量のための実験操作

試料溶液中の鉄が水酸化物を生成していると考えられる場合には, 以下の前処理操作を行う。鉄(II) を含む試料溶液 80 ml に, HCl(1+1) 溶液 3 ml を加え, 煮沸して溶液量を 50 ml とする。その後, アンモニア水で試料溶液を中和させ, 試料溶液の pH を約 6~7 に調整する。

ビーカーに, 鉄(II) を含む試料溶液 73 ml (又は, 試料溶液 72.5 ml に 0.1 M EDTA 溶液 0.5 ml を添加したもの),

0.15% phen 溶液 1 ml, 5% アスコルビン酸溶液 1 ml, 2 M リン酸塩緩衝溶液 (pH 6.5) 2 ml を加え, 混合する。30 分間放置後, 1.5×10^{-3} M TBPE 溶液 2 ml, 4.5 w/v% キトサン溶液 1 ml を添加し, 試料溶液の全量は 80 ml とする。混合後, 試料溶液を遠沈管に入れ, 5 分間放置する。その後, 4000 rpm で 5 分間遠心分離する。上澄み液を捨て, キトサン沈殿物を 0.25 M 酢酸溶液 3 ml に溶解後, 0.1 g の酢酸ナトリウムを添加し, 606 nm での吸光度を測定する。ただし, 前処理試料溶液 10 ml 及び 50 ml を取り, 鉄(II) を定量する場合, 蒸留水を加えて, 所定量の鉄(II) を含む試料溶液量にする。また, 前処理試料溶液 50 ml の場合, 2 M リン酸塩緩衝溶液 (pH 6.5) は 4 ml 必要である。

本法による微量鉄(II) の吸光度法による定量原理は次に示すとおりである。鉄(II)-phen キレート錯陽イオンと TBPE 染料陰イオンとのイオン会合体をキトサン沈殿物に取り込み, キトサン沈殿物を酢酸溶液に溶解させる。イオン会合体の対イオンである TBPE 染料陰イオンの吸収極大波長の 606 nm での吸光度測定により, 最終試料溶液における鉄(II) 濃度として, 60 ppb (ただし, 前処理試料溶液 50 ml の場合は, 50 ppb) までの鉄(II) を定量する。

3 結果及び考察

3.1 吸収曲線

phen は鉄(II) と 1:3 の組成比を持つ赤色のキレート錯体 ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) を生成し, 吸収極大波長は 510 nm 付近に存在する。その波長におけるモル吸光係数の値は $1.1 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である¹⁴⁾。JIS 法の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ キレート錯陽イオンの光吸収を利用する吸光度法¹⁵⁾における鉄の定量範囲は 20~500 μg (濃度として, 0.2~5 ppm) であり, 微量の鉄の定量は困難である。一方, TBPE はアルコール又は水に溶けて青紫色を呈し, 吸収極大波長は 605 nm に存在し, エタノール溶液のその波長におけるモル吸光係数の値は約 $9 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である¹⁶⁾。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ キレート錯陽イオンの対陰イオンとして, 大きなモル吸光係数を持つ TBPE 染料陰イオンを用い, 疎水性の大きなイオン会合体生成とキトサン共沈縮に基づく吸光度法は, 微量鉄の定量法として有用であると思われる。

キトサン沈殿物を酢酸溶液に溶解後, 酢酸ナトリウムを添加した溶液中におけるイオン会合体の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \cdot (\text{TBPE}^-)_2$ 及び試薬空試験の吸収曲線を Fig. 1 に示す。イオン会合体の吸収スペクトルは波長 606 nm に極大を持つ。一方, 試薬空試験の吸収スペクトルは波長 595 nm に極大を持つ。TBPE 染料は, phen の存在により, キトサン沈殿物へ取り込まれやすくなる。その結果, 試薬空試験溶液においても, TBPE 染料自身の光吸収に基づく吸収が

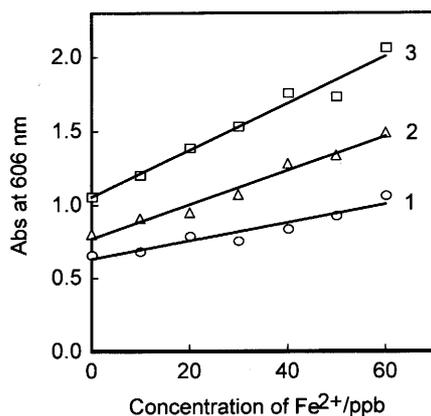


Fig. 2 Effect of concentration of TBPE solution added

1.875 × 10⁻³% phen; 6.25 × 10⁻²% ascorbic acid; 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6.5); Standing time: 30 min; Amount of TBPE solution: 2 ml; 0.05625 w/v% chitosan; 1: 1.00 × 10⁻³ M TBPE; 2: 1.25 × 10⁻³ M TBPE; 3: 1.50 × 10⁻³ M TBPE; Reference: distilled water

見られる。本法では、サンプル溶液と試薬空試験溶液の吸光度差が最大となる、606 nm の波長で測定することにした。

3・2 最適条件の検討

2・3の実験操作に準じて、鉄(II)の定量のための最適条件を検討した。

鉄イオンの水酸化物の生成を抑制するための前処理として、塩酸溶液を添加し、その後、アンモニア溶液中で中和した。HCl(1+1)溶液の添加量を0~5 mlの範囲で変化させて、その添加量の影響について検討した。HCl(1+1)溶液の添加量の増加とともに、サンプル溶液と試薬空試験溶液の吸光度の増加が見られ、両者の吸光度差も増加した。HCl(1+1)溶液の添加量3~4.5 mlで、サンプル溶液と試薬空試験溶液の吸光度差がほぼ一定となった。また、HCl(1+1)溶液の添加量4 ml以上で、試薬空試験溶液の吸光度が大きくなった。以上のことから、最適なHCl(1+1)溶液添加量として、3 mlを採用した。

pH 6.5~7.5の2 Mリン酸塩緩衝溶液とpH 9~11の2 Mアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液を用いて、キトサン沈殿が生成する中性からアルカリ性領域におけるpHの影響について検討した。pHの上昇とともにサンプル溶液及び試薬空試験溶液とも606 nmにおける吸光度は低下した。以上のことから、緩衝溶液としてpH 6.5の2 Mリン酸塩緩衝溶液を用いることにした。

0.1 w/v% phen溶液の添加量を1~5 mlの範囲で変化させてその添加量の影響について検討した。0.1 w/v% phen溶液の添加量が1.5 mlで、サンプル溶液と試薬空試

験溶液の吸光度差が最大になった。このことから、最適なphen溶液添加量として1.5 mlを採用した。以後の実験では0.15 w/v% phen溶液を1 ml添加することにした。

10%アスコルビン酸溶液の添加量を0.25~1.0 mlの範囲で変化させてその添加量の影響について検討した。アスコルビン酸は、サンプル溶液中に存在する鉄(III)を鉄(II)に還元させるために必要である。アスコルビン酸を添加しない場合、phenと鉄(II)とのキレート錯体である[Fe(phen)₃]²⁺の生成が不十分となり、測定値が低くなった。検討したアスコルビン酸溶液の添加量の範囲では、添加量の影響が見られなかった。したがって、10%アスコルビン酸溶液の添加量として0.25 mlで十分であると思われるが、10%アスコルビン酸溶液添加量として0.5 mlを採用した。以後の実験では5%アスコルビン酸溶液を1 ml添加した。

pH 6.5の0.5 Mリン酸塩緩衝溶液の添加量を6~10 mlの範囲で変化させ、その添加量の影響について検討した。緩衝溶液の添加量が7~9 mlで、サンプル溶液と試薬空試験溶液の吸光度差がほぼ一定となった。このことから、最適な緩衝溶液添加量として8 mlを採用した。以後の実験ではpH 6.5の2 Mリン酸塩緩衝溶液を2 ml添加した。

TBPE溶液の添加量を2 mlと一定にして、TBPE溶液の濃度を(1.0~1.5) × 10⁻³ Mの範囲で変化させ、TBPE溶液濃度の影響を検討した。結果をFig. 2に示す。TBPE溶液の濃度の増加とともに試薬空試験値は大きくなるが、測定感度の向上が見られた。このことから、添加する最適なTBPE溶液濃度として1.5 × 10⁻³ Mを採用した。

0.75 w/v%キトサン溶液量を4~8 mlの範囲で変化させ、その添加量の影響について検討した。キトサン溶液の添加量5.5~6.5 mlでサンプル溶液と試薬空試験溶液の吸光度差がほぼ一定となった。このことから、最適なキトサン溶液添加量として6 mlを採用した。以後の実験では4.5 w/v%キトサン溶液を1 ml添加した。

3・3 共存物質の影響

60 ppbの鉄(II)に等倍量の銅(II)、コバルト(II)、亜鉛(II)を共存させた場合、鉄(II)の定量における他の金属イオンの共存は正の妨害が生じ、その影響がかなり大きいことが分かった。これは、これらの金属がphenと金属錯陽イオンを生成するためと考えられる。そこで、各金属イオンに対するEDTAのマスクング効果を検討した。結果をTable 1に示す。ここで、表中の“relative absorbance at 606 nm, %”は、他金属イオン共存時に60 ppbの鉄(II)が示す吸光度を、単独時の吸光度に対する相対値として百分率で示したものであり、この値が100%に近いほど測定誤差が小さいことを意味する。マスクングを行わなかったときにはこの相対値が164~205%であったのに対し、

Table 1 Effect of EDTA as masking reagent of other metal ions for determination of iron(II)^{a)}

Metal ion	Added as	Concentration/ppb	Relative absorbance at 606 nm, % ^{b)}	
			Without EDTA	With EDTA ^{c)}
Cu ²⁺	CuSO ₄ ·5H ₂ O	60	164%	93%
Co ²⁺	CoSO ₄ ·7H ₂ O	60	205%	102%
Zn ²⁺	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	60	196%	97%

a) 60 ppb Fe(II). b) $[(\text{Abs}(\text{Fe}(\text{II}) + \text{co-existing metal ion})) / \text{Abs}(\text{Fe}(\text{II}))] \times 100$ (%), where $\text{Abs}(\text{Fe}(\text{II}) + \text{co-existing metal ion})$ is the absorbance of the sample solution containing Fe(II) and co-existing metal ion, and $\text{Abs}(\text{Fe}(\text{II}))$ is the absorbance of the sample solution containing Fe(II), respectively. c) 0.5 ml of 0.1 M EDTA solution was added to the sample solution containing Fe(II) and co-existing metal ion.

Table 2 Data for calibration curves

Calibration curve	Pretreatment using HCl and NH ₃	EDTA	Sample taken/ml	Regression line ($Y = aX + b$) ^{a)}		Coefficient of correlation	Apparent molar absorptivity/dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
				a	b		
1	without	absence		0.016	1.054	0.986	3.4×10^4
2	without	presence		0.016	0.990	0.996	3.4×10^4
3	with	presence	10	0.017	0.874	0.990	3.6×10^4
4	with	presence	50	0.040	1.253	0.992	8.4×10^4

a) The calibration curve for each metal ion was presented as a regression line $\{Y = aX + b$; Y : absorbance at 606 nm, X : concentration (ppb) $\}$.

EDTA 溶液を添加した場合は 93~102% となった。試料溶液に 0.1 M EDTA 溶液を 0.5 ml 添加することで、鉄(II)の定量に及ぼすこれらの金属イオンの妨害をほぼ抑制することができた。

phen とのキレート反応により金属錯陽イオンを生成する銅(II)、コバルト(II)、亜鉛(II) について検量線を作成した。各金属イオンの検量線は 60 ppb までの濃度範囲で直線性を示した。銅(II)、コバルト(II)、亜鉛(II) の検量線の回帰式 $\{Y = aX + b$; Y : 606 nm での吸光度, X : 濃度 (ppb) $\}$ 及び相関係数 (r) は、それぞれ、 $Y = 0.015X + 1.087$ ($r = 0.978$), $Y = 0.024X + 1.067$ ($r = 0.997$), $Y = 0.020X + 1.066$ ($r = 0.998$) であった。このことは、本法がこれらの金属イオンの定量に応用できることを示している。

3.4 検量線

2.3 の実験操作にしたがって、前処理操作、EDTA 溶液の添加、測定に用いる前処理操作後の試料溶液量に応じた鉄(II)の定量のための検量線を作成した。結果を Table 2 に示す。検量線は 60 ppb までの鉄(II)の濃度範囲で直線性を示した。ただし、前処理後の試料 50 ml を用いて鉄(II)を定量する場合、キトサンを沈殿させるためには通常の 2 倍量の緩衝溶液量が必要であった。鉄(II)の測定感度の向上が見られ、前処理をしない場合の約 2.5 倍の測定感度が得られたが、その理由は明らかではない。この場

合、検量線は 50 ppb までの鉄(II)の濃度範囲で直線性を示した。

対象となる試料溶液中の鉄の存在形態、共存する金属の種類及び鉄の濃度により、鉄の定量において用いる検量線の種類が異なる。試料溶液中の鉄が水酸化物を生成していると考えられる場合には、前処理操作を行う。試料溶液中に銅(II)、コバルト(II)、亜鉛(II) が共存する場合は EDTA 試薬によるマスキングにより、これらの金属による鉄の定量への妨害をできる限り抑制する。試料溶液中の鉄濃度により、鉄の定量操作において用いられる試料溶液量が異なる。上述のとおり、HCl 溶液による前処理操作により、検量線の測定感度が向上するため、少量の前処理試料溶液量で高感度測定が可能である。一方、試料溶液中の鉄濃度が高い場合は、少量の前処理試料溶液量で通常の測定が可能であり、一度の前処理で多数回の測定が可能となる利点を有する。Table 2 の calibration curve 1~4 は、それぞれ、1: 前処理操作とマスキングをしない場合、2: 前処理操作をしないで、マスキングをする場合、3: 前処理操作とマスキングをし、試料溶液中の鉄濃度が高い場合、4: 前処理操作とマスキングをし、試料溶液中の鉄濃度が低い場合のそれぞれについての検量線の回帰式、相関係数、モル吸光係数を示している。検量線の相関係数は 0.986~0.996 であり、良好な直線が得られた。本法の代表的な鉄(II)の定量のための検量線 1 及び検量線 2 を用いて、60 ppb の鉄(II)についての繰り返し実験 ($n = 3$)

Table 3 Determination of iron(II) in water samples

Sample ^{a)}	JIS method ^{b)}		Proposed method		
	Iron(II) found ^{c)} / $\mu\text{g dm}^{-3}$	Sample taken/ ml	Iron(II) found ^{c)} / $\mu\text{g dm}^{-3}$	Iron(II) added/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Recovery of iron(II) added, %
1	240	10	174	10	82
2	200	10	178		
3	N.D.	10 ^{d)}	68	20	114

a) Tap water samples in my laboratory were used. Tap water samples 1, 2, and 3 were taken on June 9 th, 15 th, and 25 th, 2004, respectively. All samples were pretreated. b) Spectrophotometric method with 1,10-phenanthroline. c) Values described are average of three determinations. N.D.: not detected. d) 10 ml of the sample solution and 40 ml of the blank solution with pretreatment were used as the experimental sample.

を行ったところ, 相対標準偏差 (RSD) はそれぞれ, 3.9% と 1.4% であった. 検出限界を試薬空試験値の標準偏差の 3 倍に相当する量とすると, 検量線 1~3 で約 8 ppb, 検量線 4 で約 2.5 ppb であった. また, 定量下限値を検出限界の 2 倍とすると, 定量下限値は検量線 1~3 で約 16 ppb, 検量線 4 で約 5 ppb であった.

3.5 実際試料への応用

実際試料中の鉄濃度を測定した. 試料溶液として本校の実験室内の水道水を用いた. JIS 法としては 1,10-フェナントロリンを用いる吸光光度法¹⁵⁾を採用し, 本法の結果と比較した. 試料溶液は汙過することなく, そのまま用いた. すべての試料溶液は前処理を行った. 試料溶液 1 と試料溶液 2 については, 前処理試料 10 ml を用いる検量線 (Table 2 の calibration curve 3) より定量した. また, 試料溶液 3 の JIS 法による測定においては, 水酸化アルミニウム共沈法による前濃縮を行うことなく操作したため, 定量下限値以下で検出できなかった. 一方, 本法による測定においては, 前処理実際試料 10 ml に前処理空試験試料 40 ml を加え, 前処理試料 50 ml を用いる検量線 (Table 2 の calibration curve 4) より定量した. 結果を Table 3 に示す. 両者の測定結果には若干の差は見られるものの, 試料中の鉄分の概略値を求めることが可能であると思われる. また, 試料溶液に既知量の鉄(II) を添加し, その鉄(II) の添加回収率を求めた結果, 82~114% であった.

文 献

- 1) S. Tsurubou, T. Sakai: *Analyst*, **109**, 1397 (1984).
- 2) 西村雅吉, 新野晶子, 乗木新一郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **28**, 208 (1979).
- 3) 金子恵美子, 丹野浩子, 四ツ柳隆夫: 日本分析化学会第 35 年会講演要旨集, p. 658 (1986).
- 4) 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).
- 5) 田口 茂, 夏 敏, 柴田 恵, 波多宣子, 笠原一世, 後藤克己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 97 (1994).
- 6) 佐藤公俊, 後藤 尚: 日本分析化学会第 46 年会講演要旨集, p. 241 (1997).
- 7) 善木道雄, 伊藤裕昭, 姫野新典, 横山 崇: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 201 (2003).
- 8) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise, C. Matsubara: *Anal. Sci.*, **13**, 1 (1997).
- 9) H. Minamisawa, H. Kuroki, N. Arai, T. Okutani: *Anal. Chim. Acta*, **398**, 289 (1999).
- 10) H. Minamisawa, K. Murashima, M. Minamisawa, N. Arai, T. Okutani: *Anal. Sci.*, **19**, 401 (2003).
- 11) K. Yamamoto, K. Adachi: *Anal. Sci.*, **19**, 1133 (2003).
- 12) 山本幸市, 中島進吾, 前田浩幸, 敷 雅春, 津田太樹, 福井 豊: 日本分析化学会第 52 年会講演要旨集, p. 145 (2003).
- 13) T. Koh, T. Sugimoto: *Anal. Chim. Acta*, **333**, 167 (1996).
- 14) K. L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura: "Handbook of Organic Analytical Teagents", p. 309 (1982), (CRC Press, Boca Raton).
- 15) JIS K 0102, 工業排水試験方法 (1998).
- 16) 酒井忠雄: ドーゼンニュース, No. 30, 1 (1984).

Spectrophotometric Determination of Iron(II) by Using Chitosan Coprecipitation with 1,10-phenanthroline and Tetrabromophenolphthalein Ethyl Ester

Masaharu SHIKI¹ and Koichi YAMAMOTO¹

¹Department of Materials Science, Yonago National College of Technology, 4448, Hikona-cho, Yonago-shi, Tottori 683-8502

(Received 30 March 2006, Accepted 29 June 2006)

A spectrophotometric method utilizing chitosan coprecipitation for the determination of trace iron(II) was examined with 1,10-phenanthroline (phen) and tetrabromophenolphthalein ethyl ester (TBPE). Iron(II) reacted with phen to a stable chelating complex, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ associated with TBPE^- buffered at about pH 6.5 to form the ion associate $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \cdot (\text{TBPE}^-)_2$. A chitosan solution dissolved with acetic acid was added to this solution and chitosan precipitated from the solution immediately. The ion associate $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \cdot (\text{TBPE}^-)_2$ was adsorbed onto the chitosan precipitate. After centrifugation, the supernatant solution was discarded. The chitosan precipitate was dissolved with acetic acid and sodium acetate, and iron(II) could be determined by measuring the absorbance of the solution at 606 nm, that is, the maximum absorption wavelength of TBPE without any pretreatment. The detection limit ($S/N = 3$) was about 8 ppb. The relative standard deviations ($n = 3$) for 60 ppb iron(II) was 3.9%. This method is simple for the determination of iron(II) at less than 60 ppb, and there is no use of toxic organic solvents.

Keywords : spectrophotometry; Fe(II)-1,10-phenanthroline; tetrabromophenolphthalein ethyl ester; ion associate; chitosan coprecipitation.