報 文

2,2'-ビピリジンを用いるインジウムの蛍光定量

岩田 純一*, 板垣 昌幸*, 渡辺 邦洋®*

Fluorometric determination of indium using 2,2'-bipyridine

Junichi IWATA, Masayuki ITAGAKI and Kunihiro WATANABE*

*Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 14 May 2002, Accepted 31 July 2002)

The indium-2,2'-bipyridine complex excited by UV ray fluoresces in an aqueous solution. The fluorescence intensity of the complex has been weak. However, the fluorescence intensity of 2,2'-bipyridine as a detection reagent was remarkably lower compared with that of the In-bpy complex. Assuming the fluorescence intensity of the reagent blank to be lower than that of the analyte, the reagent is useful for determining the complex by enhancing the sensitivity of the fluorometer. Therefore, the conditions for determining indium has been examined in detail by fluorometry in an aqueous solution. As a result, indium could be determined over the range from 15 to 500 ng ml⁻¹ by measuring the fluorescence intensity of a complex obtained at pH 6.0, bipyridine 6.4×10^{-5} M, and a standing time of 15 min. The excitation and fluorescence wavelength for measuring the complex were 303 nm and 330 nm, respectively. 3D-spectra were measured in order to examine the component ratio of the complex obtained under various conditions. The 1 : 2 complex (metal : ligand) was not confirmed by the 3D-spectra and continuous variation method. Indium reacted instantly with 2,2'-bipyridine to form an unstable 1 : 1 complex in an aqueous solution. Therefore, the determination of indium was studied based on a flow injection analysis (FIA), rather than a batch method. The detection limit of indium was improved to 2.6 ng ml⁻¹ by FIA at sample solution flow rate of 0.8 ml/min; that of bipyridine was 1.4 ml/min. Further, 120 samples were determined per one hour by FIA. The sample volume used by FIA was 80 µl. The fluorescence quantum yield of the In-bipyridine complex was 0.17 (that of bipyridine, 0.018). Ga, Al, Zn, Cd and Tl interfered with the determination of indium, owing to their fluorescence of the complexes formed with 2,2'-bipyridine.

Keywords : 2,2'-bipyridine; indium; fluorometry; flow injection analysis; 3D-spectrum.

1 緒 言

金属イオンの蛍光分析においては測定装置の感度の増幅により、微弱な蛍光の検出も可能となり、分析に利用される金属錯体が発蛍光性であれば超微量成分の検出も容易である。しかし、この場合、感度の増幅は空試験値の増幅も同時に行うため利用する試薬は無蛍光性であるか、極めて微弱であることが求められる。多くの蛍光試薬はそれ自身が強い蛍光を示すが、生成金属キレートは蛍光及び励起波

長を試薬自身に比較し長波長にシフトする。これを利用し、試薬空試験値を抑制し分析を行っている。このように測定波長のシフトが十分である場合、試薬空試験値は小さく、試薬自身が無蛍光性であるのと同じ効果をもたらす¹⁾。しかし、このような条件を満たす試薬は極めて少ないのが現状である。

一方、有機化合物は平面を維持し安定な共鳴構造を有するものが強い蛍光を発するとされている²⁾。したがって、試薬自身は平面構造を有さず、金属と反応し生成した金属キレートが安定な平面構造を有するものであれば空試験値は小さく、高感度分析試薬になるものと期待される。この

* 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

ような条件を満たす試薬に 2,2'-ビピリジン (bpy) がある³⁾。bpy はピリジンが単結合で結ばれたもので、ピリジン環は独立に回転し、長時間安定な平面構造を維持することはない⁴⁾。更にドナー原子である 2 個の窒素と金属が結合し環を生成することにより安定な共鳴構造に変化する。結果として空試験値は小さく、蛍光強度の大きい金属キレートが生成するものと期待できる。実際アルミニウム、ガリウムにおいて bpy を利用する蛍光定量法が検討され報告されている⁵⁾。しかし、同族元素であるインジウムについての研究例は見られない。これは、重原子効果により原子量の大きな原子は蛍光強度を減少させるために、蛍光分析に利点が見いだせなかったためと考えられる⁶⁾。しかし、本研究では低い蛍光量子収率の化合物であっても、検出試薬の蛍光強度が小さければ高い蛍光量子収率を示す金属キレートに見劣りしない分析法が確立できることを期待し、検討を行った。その結果、bpy 自身の蛍光量子収率が低い⁷⁾ため 2.6 ng ml⁻¹ の検出限界を実現でき、簡便であり安価なインジウム分析法を確立することができたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

bpy 溶液：和光純薬製の特級試薬を二次蒸留水で溶解し、適当な濃度に希釈して使用した。

酢酸ナトリウム溶液：和光純薬製の酢酸ナトリウム（特級試薬）10.3 g を二次蒸留水に溶解し、250 ml (0.5 M) にして使用した。

インジウム標準溶液：和光純薬製原子吸光分析用インジウム標準溶液 (1000 µg ml⁻¹) を二次蒸留水で適宜希釈して使用した。

ガリウム、アルミニウム、亜鉛、カドミウム標準溶液はインジウムと同様に原子吸光分析用標準溶液を希釈して使用した。その他の試薬：すべての試薬は、特級のものを使用した。

2.2 装 置

蛍光強度の測定には、日立製作所製 F-4500 形分光蛍光光度計（長寿命 Xe ランプ）を使用した。バッチ法では 10 × 10 × 45 (mm) のセルを使用し、フロー法は 18 µl セルを有するフロー法測定用付属装置を取り付け使用した。吸光度の測定には島津製作所製 UV1600-PC を使用した。

2.3 基本操作

バッチ法では 1 µg ml⁻¹ までの In³⁺ を含む水溶液に 5.0 × 10⁻³ M 硝酸 3 ml を加え、更に 6.4 × 10⁻⁴ M (10 µg ml⁻¹) bpy 水溶液を 5 ml、0.5 M 酢酸ナトリウム水溶液を 10 ml 添加した。pH を 6.0 に調整した後に全量を二次蒸

Fig. 1 Excitation (A) and emission (B) spectra of indium bpy complex (a) and bpy (b)

In: 600 ng ml⁻¹; bpy: 6.4 × 10⁻⁵ M; Buffer: 0.1 M CH₃COONa; pH 6.0; E_x: 303 nm; E_m: 330 nm; Reaction temp.: 20 ± 1 °C; Standing time: 15 ± 1 min; Scan speed: 240 nm/min; Photomultiplier voltage: 400 V

留水で 50 ml にした。これを 20 °C で 15 分間放置し、蛍光強度の測定を行った。フロー法ではキャリアーを水とし、インジェクターで 80 µl の In³⁺ を注入するか、キャリアーの代わりに In³⁺ 溶液を使用し、bpy 溶液と合流させ、蛍光強度を測定した。また、バッチ法での吸光度測定には二次蒸留水を対照として測定した。

3 結果及び考察

3.1 In-bpy 錯体の励起・蛍光スペクトル

bpy が蛍光性であることが知られてから bpy の蛍光スペクトルは多くの研究者によって報告されてきたが、それらの大部分は有機溶媒中のものである^{4)7)~9)}。有機溶媒中の bpy は高濃度に存在するとき、二量化又はそれ以上の多量体を生成し、更に単量体とは異なった蛍光スペクトルを示す。しかし、それらの研究は金属定量を目的にしたものではなく、更に水溶液中のスペクトルについて論じているものは少ない¹⁰⁾。本研究で利用する pH 6.0 で生成させた In-bpy 錯体の励起・蛍光スペクトルと空試験値に相当する bpy の励起・蛍光スペクトルを Fig. 1 に示した。いずれも水溶液中のものであるが、bpy 濃度は 6.4 × 10⁻⁵ M (10 µg ml⁻¹) であり、bpy の二量化は生じていないものと考えられる¹¹⁾。In-bpy 錯体の励起スペクトルは 250 と 303 nm に極大値を示し、これは bpy 自身のものと一致している。また、励起と蛍光スペクトルは通常鏡像関係にあるが¹²⁾、In-bpy 錯体の蛍光スペクトルは 320 nm 付近に

Fig. 2 Effect of concentration of bpy on R.F.I.

●: complex; ■: blank; ▲: net; In: 600 ng ml^{-1} ; Buffer: $0.1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$; pH 6.0; E_x : 303 nm; E_m : 330 nm; Reaction temp.: $20 \pm 1^\circ\text{C}$; Standing time: $15 \pm 1 \text{ min}$

ショルダーが見られるものの鏡像関係とは大きく異なっている。したがって、励起スペクトルに見られる 250 nm のピークは第二励起状態に基づくものであり、熱エネルギーを放出し、第一励起状態に遷移した後蛍光を発し、基底状態に戻るものと考えられる。いずれにしても In-bpy 錯体の蛍光強度と試薬空試験値のそれとは大きく異なっている。

3.2 試薬濃度の影響

bpy の濃度 1.3×10^{-5} ($2 \mu\text{g ml}^{-1}$) $\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($16 \mu\text{g ml}^{-1}$) の範囲において、 $6.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($10 \mu\text{g ml}^{-1}$) で蛍光強度は最大を示した (Fig. 2)。錯体の蛍光強度が試薬濃度の低いところで減少しているのは、錯体が十分に形成されていないためであり、試薬濃度の高いところで減少しているのは、試薬の増加により蛍光の再吸収が行われているためと考えられる。また、1:2 錯体が生成したために蛍光量子収率が減少した可能性も考えられる。そこで、 $6.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($10 \mu\text{g ml}^{-1}$) (A) と $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($16 \mu\text{g ml}^{-1}$) (B) における吸光度を測定した。結果は、(A) が 0.081, (B) は 0.123 であった。これらの値より透過光の強さ I を算出し比較したところ、(A) から (B) にかけて 10% 程度光が吸収されていることが分かった。また、蛍光強度においても (A) から (B) にかけて 10% 程度蛍光強度が減少している。このことより、錯体の蛍光強度が試薬濃度の高いところで減少するのは、過剰試薬による励起光の吸収が原因であると考えられる。なお、303 nm での 600 ng ml^{-1} の In-bpy 錯体の吸収は小さく、測定蛍光波

Fig. 3 Effect of pH on R.F.I.

●: complex; ■: blank; In: 600 ng ml^{-1} ; bpy: $6.4 \times 10^{-5} \text{ M}$; Buffer: $0.1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$; E_x : 303 nm; E_m : 330 nm; Reaction temp.: $20 \pm 1^\circ\text{C}$; Standing time: $15 \pm 1 \text{ min}$

長 330 nm における吸収は更に小さいことから、生成錯体によるものではなく、錯体の組成変化も考えづらい。

3.3 pH の影響

In-bpy 錯体が生成する最適 pH をバッチ法で調べた結果を Fig. 3 に示した。15 分間放置した錯体の蛍光強度は pH 6.0 で最大を示した。bpy の酸解離定数¹³⁾が $pK_{a1} = -0.2$, $pK_{a2} = 4.4$ であることから、pH 4.5 付近でも錯体が 99% 以上生成されると予想したが、実際の蛍光強度は低いものとなった。また、pH 4.5 において反応温度を 20°C から 50°C に変えて更に放置時間を長くし、蛍光強度の測定を行ったが、 20°C 時での測定より増大することはいなかった。この結果は測定温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、放置時間 $15 \pm 1 \text{ min}$ の測定条件でも pH 4.5 で反応は十分に平衡に達していることを示唆している。後述するように、過剰試薬の影響により見掛けの蛍光強度は必ずしも錯体濃度に比例しない。一方、吸光度による pH の影響を調べた結果を Fig. 4 に示した。未反応試薬の吸収が大きく、pH によりスペクトルが大きく変化することが分かる。pH 6.0 と比較し、pH 4.0 の試薬の吸収スペクトルがレッドシフトしているのは、プロトンが bpy に付加することによってイオン化し、励起状態が安定化したからである。

290~320 nm に錯体の吸収が見られ、ネット値の大きさは Fig. 3 の結果とも一致している。pH 6.0 以上で吸光度が減少するのはインジウムイオンの水和物の pK_a が 6.9¹⁴⁾ であることから加水分解が生じ、錯形成が困難になったためであると考えられる。以上の結果から、測定時の

Fig. 4 Effect of pH on absorption spectra of bpy (a) and In-bpy complex (b)

(1): pH 4.0; (2): pH 6.0; (3): pH 6.5; In: 1 ng ml^{-1} ; bpy: $6.4 \times 10^{-5} \text{ M}$; Buffer: $0.1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$; Reaction temp.: $20 \pm 1^\circ\text{C}$; Standing time: $15 \pm 1 \text{ min}$; Reference: water

pH は 6.0 とした。

3・4 In-bpy 錯体の三次元蛍光スペクトル

三次元蛍光スペクトルは定性的判定に有利であり、微小なスペクトル変化を検出するためにしばしば利用されている¹⁵⁾。本反応系で得られた In-bpy 錯体の組成が生成 pH、また試薬濃度により変化するのかどうかは興味あるところである。そこで、Fig. 5 に pH 6.0 における空試験溶液及び In-bpy 錯体の三次元蛍光スペクトルを示した。Fig. 1

に示した二次元のスペクトルと同様に、励起波長: 303 nm, 蛍光波長: 330 nm で最大強度の蛍光を発している。また、Fig. 5 から空試験溶液に対し、錯体のスペクトルのピークの波長は若干の長波長へのシフトが確認された。ここで、付記しておきたいことは、一般に見られる溶媒から生じるレイリー散乱光が見られないことである。これは等高線の間隔、つまり蛍光強度差を大きくとったためであり、小さいレイリー散乱光は消去されたためである。また、pH 4.0 と 6.0 のスペクトルを比較しても、pH 4.0 のスペクトルにはレイリー散乱光が見られたものの、スペクトルの形に明確な差異は見られなかった。なお、pH 4.0 において生じるレイリー散乱光は、緩衝剤として使用した酢酸ナトリウムから生じたものである。

3・5 錯体の組成比

三次元蛍光スペクトルから pH による組成変化を示す結果は得られなかったが、Makashev らの報告によると、In-bpy 錯体は 1:1 と 1:2 が生成し、それぞれの生成定数も示されている¹⁶⁾。また、Fig. 4 で見られるように、pH 4.0 と 6.0 のネット値として得られた錯体の吸収スペクトルが異なっている。しかし、pH により錯体組成の異なる化学種が生成することはまれであり、この場合 1:1 か 1:2 のいずれかが生成しているものと思われる。そこで、再度錯体組成について連続変化法により検討した。Fig. 6 に示すように、得られた結果は 1:1 であり、pH によって錯体の組成比が変わることはないことが確認された。したがって、Fig. 4 に見られる pH 4.0 と 6.0 におけるネット値の差異は、過剰試薬によるものと考えられる。

Fig. 5 3-D Fluorescence spectra of complex (a) and reagent blank (b)

In: 600 ng ml^{-1} ; bpy: $6.4 \times 10^{-5} \text{ M}$; Buffer: $0.1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$; pH 6.0; Reaction temp.: $20 \pm 1^\circ\text{C}$; Standing time: $15 \pm 1 \text{ min}$; Scan speed: 1200 nm/min

Fig. 6 Determination of the mole ratio in In-bpy complex by continuous variation method

●: pH 6.0; ▲: pH 4.0; [bpy] + [In] = 1.74×10^{-5} M; Buffer: 0.1 M CH_3COONa ; E_x : 303 nm; E_m : 330 nm; Reaction temp.: $20 \pm 1^\circ\text{C}$; Standing time: 15 ± 1 min

Fig. 7 Flow system for determination of In

R: reagent solution (bpy + 0.1 M CH_3COONa); C: distilled water; S: sample (indium solution); P: chemical pump; I: injector; RC: reaction coil (0.8 m); D: detector; R: recorder; W: waste

3.6 In-bpy 錯体の蛍光強度の経時変化

Ga^{3+} と bpy の錯生成速度は大きく, Ga^{3+} 溶液と bpy の混合後即座に生成し, その後分解していく. その分解速度を抑制するためには低温にする必要があり, それにより高感度分析が可能であった¹⁷⁾. 本法でも Ga^{3+} 同様の温度の影響が見られるかどうか調べた. 方法は Fig. 7 に示したフローシステムを使用した. フローシステムに用いたテフロンチューブは内径 0.25 mm のものを使用した. 最初はインジェクターを使用せず, bpy 溶液 $\{5.1 \times 10^{-4}$ M ($8 \mu\text{g ml}^{-1}$) $\}$ と In 溶液 $\{8.7 \times 10^{-5}$ M ($10 \mu\text{g ml}^{-1}$) $\}$ をそれぞれ 1.4 と 0.8 ml/min で流し, 合流させ, 反応コイル 0.8 m で反応させて蛍光強度を測定した. 温度の影響を見る前に, 生成錯体の安定性について検討した結果を Fig. 8 に示した. 最大蛍光強度に達した後に流れを止め, 錯体の変化を調べたところ, pH 4.0, 6.0 共に Ga-bpy 錯体と同

Fig. 8 Stability of In-bpy complex on standing time

(a): pH 4.0; (b): pH 6.0; In: $10 \mu\text{g ml}^{-1}$; bpy: 8.7×10^{-5} M; Buffer: 0.1 M CH_3COONa ; E_x : 303 nm; E_m : 330 nm; Reaction temp.: $20 \pm 1^\circ\text{C}$

様な結果が得られた. このことから In^{3+} と bpy が混合すると短時間で錯形成が行われ, その後錯体の一部は解離し, 一定時間の経過後に平衡に達する. また, pH 6.0 においては時間が経過していくにつれて蛍光強度が減少していくのに対し, pH 4.0 は時間が経過しても蛍光強度の減少はそれほど見られなかった. そのため, 400 秒過ぎには pH 4.0 のほうが蛍光強度が大きくなった. この pH の影響は生成錯体が水酸化物イオンの攻撃により分解されやすいことを示しており, pH 4.0 では OH^- の存在量が少なく, 安定であると考えられる. また 3.3 の Fig. 3 で述べたように, 見掛け上 pH 6 付近では錯体の生成量が多く, pH 4.0 では少なかった. Fig. 8 に見られるように, フロー法においても反応初期では pH 6.0 では pH 4.0 より錯体の蛍光強度は高くなっている. しかし 15 ± 1 分間の放置後測定した結果は 15 ± 1 分間放置したバッチ法での結果 (Fig. 3) と異なっている. これは, フロー法で使用したセルが小さく, 過剰試薬の影響を受けないためであると考えられる. なお, 前述したように, 過剰試薬の吸収スペクトルは Fig. 4 に示すように pH により大きく変化し, pH 4.0 は pH 6.0 よりその影響は大きい.

3.7 温度の影響

Fig. 9 に $-5 \pm 1^\circ\text{C}$ から $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の範囲で錯体と空試験溶液の蛍光強度を測定した結果を示した. ここでの測定法は, デュワー瓶を用いてバッチ法で測定を行った. これは, 温度が 5°C 以下では室温との差が大きすぎてセルの表面に水滴が付着してしまうためである. 一般に温度が低下すると分子の振動や衝突が抑制されるために, 蛍光強度は増大する. しかし, Fig. 9 に示すように, Ga-bpy 錯体の場合は分子運動の抑制効果は大きかったが, インジウム

Fig. 9 Effect of reaction temperature on R.F.I.

●: Ga-bpy complex; ■: In-bpy complex; ▲: reagent blank; Ga: 600 ng ml⁻¹; In: 600 ng ml⁻¹; bpy: 6.4 × 10⁻⁵ M; HNO₃: 3.0 × 10⁻⁴ M; Buffer: 0.1 M CH₃COONa; pH 5.0; E_x: 303 nm; E_m: 330 nm; Reaction temp.: 20 ± 1°C; Standing time: 15 ± 1 min

はこれに比較し小さかった。Fig. 9は、15 ± 1分経過後の結果であり、解離速度への効果は含まれていない。簡便にフロー法での温度コントロールが行えるのであれば、低温での測定も大きな利点が期待できる。しかし、測定時の温度は低温よりも温度制御が簡便な 20 ± 1°C とした。

3・8 検量線

バッチ法により得られた最適条件からインジウム濃度が 0 ~ 1 μg ml⁻¹ の範囲で検量線を作成したところ、相関係数 0.9986 の直線関係が得られ、検出限界は 5.0 ng ml⁻¹、定量下限は 15 ng ml⁻¹ となった。これは、現在の高感度分析法の一つである ICP-AES の検出限界 45 ng ml⁻¹¹⁸⁾ に比べ優れており、また代表的な蛍光法であるモーリンを用いたときの検出限界 5.5 ng ml⁻¹¹⁹⁾、8-メルカプトキノリン (検出限界 5.4 ng ml⁻¹)²⁰⁾、SNAR (検出限界 10 ng ml⁻¹)²¹⁾ に比べても同等かそれ以上であると言える。

3・9 モル吸光係数、蛍光量子収率

Fig. 8より蛍光強度最大時に錯体が 100% 生成したと仮定すると、平衡時に 63% が解離していることになる。このことを考慮すると、1:1 錯体のモル吸光係数は λ = 303 nm で ε = 29300 (l cm⁻¹ mol⁻¹) となった。また、標準物質として 2-アミノピリジン (λ_{ex} = 285 nm, λ_{em} = 367 nm, ε = 6100, φ = 0.60)²²⁾ を用いて In-bpy 錯体の 20 ± 1°C における蛍光量子収率 (φ) を測定した結果、φ = 0.17 となった。bpy 自身の蛍光量子収率が 0.018²³⁾ であることを考えると、bpy が有効な蛍光定量試薬であるということがこ

Fig. 10 Typical flow signals for calibration curve

(a): 100; (b): 200; (c): 300; (d): 400; (e): 500 ng ml⁻¹; bpy: 5.1 × 10⁻⁴ M; Buffer: 0.1 M CH₃COONa; pH 6.0; E_x: 303 nm; E_m: 330 nm; Reaction temp.: 20 ± 1°C

れらの値からも判断できる。

3・10 フロー法による検討

pH 6.0 において生成する In-bpy 錯体は不安定で生成後すぐ分解することを知った。また、生成する速度は十分速いことも知った。そこで、分解前の錯体を利用するために FIA による定量条件について検討した。Fig. 7に示したフローシステムを使用して pH 6.0, bpy 溶液 {5.1 × 10⁻⁴ M (8 μg ml⁻¹)}, 反応コイル 0.8 m, 流量を各 0.75 ml/min で In-bpy 錯体のピーク高さを測定したところ、Fig. 10に示したように、インジウム濃度が 0 ~ 500 ng ml⁻¹ の範囲で良好な直線関係が得られ、検出限界 2.6 ng ml⁻¹、定量下限は 7.8 ng ml⁻¹ であり、バッチ法よりも優れた検出限界を得ることができた。なお、1 時間当たりの試料処理数は 120 であった。

3・11 共存元素の影響

In³⁺ と同じ III B 族元素である Ga³⁺, Al³⁺, Tl⁺, bpy と、発蛍光性の錯体を形成する II B 族元素の Zn²⁺, Cd²⁺ をそれぞれ 3.5 × 10⁻⁶ M (400 ng ml⁻¹) のインジウムイオンと共存させて In-bpy 錯体の蛍光強度を Fig. 7のフローシステムを用いて測定した。Ga³⁺ 共存下での In-bpy 錯体の蛍光強度は 40 ng ml⁻¹ で 5.6%, Cd²⁺ も同様に 40 ng ml⁻¹ で 12.0% 蛍光強度が増大した。Al³⁺ 共存下では 4 ng ml⁻¹ で 9.2%, Zn²⁺ も同様に 4 ng ml⁻¹ で 8.4% 蛍光強度が増大し、Tl⁺ では 400 ng ml⁻¹ で 14% 増大した。このように、bpy は多くの金属と反応し蛍光を発することから、本法は選択性に優れているとは言いがたい。しかし、高感度分析法としての利点を生かし、クロマトグラフィーのような分

離法を併用した定量法に利用されるのであれば, 十分に有効な検出法になるものと期待される。

(2002年3月, 日本化学会第
81春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 西川泰治, 平木敬三: “蛍光・りん光分析法”, 日本分析化学会編, 機器分析実技シリーズ, p. 100 (1987), (共立出版).
- 2) 吉田善一, 小田良平: 有機合成協会誌, **9**, 230 (1951).
- 3) K. Szabó, S. Kunsagi-Mate, N. Marek: *J. Molecular structure (Theochem)*, **333**, 275 (1995).
- 4) A. Agresti, M. Bacci, E. Castellucci, P. R. Salvi: *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 324 (1982).
- 5) 渡辺邦洋, 安部悟史, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 387 (1997).
- 6) 渡辺光夫: “ケイ光分析—基礎と応用”, p. 21 (1977), (廣川書店).
- 7) J. Kotlicka, Z. R. Grabowski: *J. Photochemistry*, **11**, 413 (1979).
- 8) E. Castellucci, L. Angeloni, G. Marconi, E. Venuti, I. Baraldi: *J. Phys. Chem.*, **94**, 1740 (1990).
- 9) G. Marconi, L. Angeloni, E. Castellucci, M. C. Migliorini: *Mid. Biol. Environn.*, **23(I)**, 58 (1995).
- 10) M. S. Henry, M. Z. Hoffman: *J. Phys. Chem.*, **83**, 618 (1979).
- 11) S. Dhanya, P. K. Bhattacharyya: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **63**, 179 (1992).
- 12) K. Szabó, N. Marek: *J. Luminescence*, **59**, 277 (1994).
- 13) A. A. Schilt: “Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds” Volume 32, p. 6 (1969), (Pergamon Press, New York).
- 14) G. Charlot 著, 曾根興三, 田中元治訳: “定性分析化学 II”, p. 341 (1974), (共立出版).
- 15) 下山 進, 野田裕子, 勝原伸也: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 93 (1998).
- 16) F. Ya Kul'ba, Yu. A. Mukashev, N. I. Fedyaev: *Zh. Neorg. Khim.*, **16**, 235 (1971).
- 17) 渡辺邦洋, 安部悟史, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 605 (1998).
- 18) 日本分析化学会編: “分析化学データブック”, 改訂4版, p. 107 (1994), (丸善).
- 19) C. Y. Wang, W. D. Fu, J. D. Zhao, Y. L. He, Z. H. Wang: *Lihua Jianyan Huaxue Fence*, **33**, 411 (1997).
- 20) K. Watanabe, A. Fujiwara, K. Kawagaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1460 (1977).
- 21) A. T. Pilipenko, A. I. Zhebentyaev: *Ukr. Khim. Zh.*, **43**, 1314 (1977).
- 22) R. Rusakowicz, A. C. Testa: *J. Phys. Chem.*, **72**, 2681 (1968).
- 23) A. Harriman: *J. Photochem.*, **8**, 206 (1978).

要 旨

蛍光分析法は強い蛍光を発する化学種が超微量成分分析に適していると考えられている。これに反し, 本研究は, 利用する蛍光定量試薬自身の発蛍光性が低いものほど適しているとの観点から, 低い発蛍光性を示す2,2'-ビピリジン (bpy) を用いるインジウムの蛍光定量法を検討した。インジウムは重原子効果により, アルミニウムやガリウムに比較すると発蛍光性は低く, 蛍光分析は不利と考えられたが, pH 6.0, bpy 濃度 6.4×10^{-5} M で測定波長は, 励起波長: 303 nm, 蛍光波長: 330 nm で検量線を作成した結果, 検出限界 5.0 ng ml^{-1} , 定量下限 15 ng ml^{-1} の結果を得た。分析に利用した錯体の組成は 1:1 であり, インジウムと bpy の混合直後に錯体を生成し, その後分解することが分かった。それゆえ, フローインジェクション法 (FIA) を適用し分解前の錯体を利用することにより, 検出限界は 2.6 ng ml^{-1} に改善することができた。In-bpy 錯体の蛍光量子収率は 0.17 であった。FIA による 1 時間当たりの処理数は 120 であった。