ノ ー ト

アゾ化合物の接触酸化反応を利用する飲料水中の鉄の フローインジェクション分析

渡辺 邦洋^{®1}, 渡辺 卓¹, 板垣 昌幸¹

Flow-injection analysis of iron in tap water using its catalytic effect on the oxidation of an azo compound

Kunihiro WATANABE¹, Takashi WATANABE¹ and Masayuki ITAGAKI¹

¹ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,
2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 20 November 2002, Accepted 11 April 2003)

1-Amino-8-hydroxy-7-(*o*-hydroxy-*p*-methylphenylazo)-3,6-naphthalenedisulfonic acid (*p*-CH₃) reacts with KIO₄ in an acid solution to form a colorless azoxy compound. The reaction was enhanced with iron(III). Therefore, a flow-injection analysis (FIA) of iron was investigated by measuring the decrease in the absorbance of *p*-CH₃. The flow system used had three channels. Each carrier (distilled water), KIO₄ solution as a oxidizing agent and reagent(*p*-CH₃) solution was pumped at 1.0 cm³/min. A sample solution was injected manually into the carrier stream. Then, a *p*-CH₃ solution containing sample was mixed with a KIO₄ solution. Under the optimum conditions (temperature, 50°C; *p*-CH₃, 1.2 × 10⁻⁴ M; KIO₄, 1.0 × 10⁻⁵ M; HCl, 0.3 M; reaction coil length, 9 m, i.d. 1 mm; injection volume of sample, 1.0 cm³), Fe(III) could be determined in the concentration range of 1.4 to 16 ppb (ng cm⁻³) by monitoring at 556 nm. The detection limit of Fe(III) was 0.48 ppb (S/N = 5). Also, 15 samples could be analyzed per hour. Mn(II), Cr(VI) and V(V) at more than 0.8-fold, 5-fold and 50-fold concentrations of Fe(III) (8 ppb) showed positive interferences, respectively. However, these metal ions did not interfere with the determination of iron in tap water. As a result, the proposed method was applied to the determination of iron in tap water without any masking agents. The results of a trace iron determination in tap water showed a good agreement with the values obtained by ICP-AES.

Keywords : catalytic analysis; Fe(III); tap water; 1-amino-8-hydroxy-7-(*o*-hydroxy-*p*-methylphenylazo)-3,6-naphthalenedisulfonic acid.

1 緒 言

現在、飲料水中の微量の鉄を定量する方法としては誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES), 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS), そしてフレームレス原子吸光法などがある。この中でも ICP-MS は最も高感度な分析法として知られているが、鉄に関して言えば、⁵⁷Fe は ⁴⁰Ca¹⁶O¹H の影響を受けるため正確な測定が難しいとされている¹⁾。また、これらは非常に高価な機器であるが、鉄の分析では

ppb レベルまでの検出が限界となっている。一方、吸光法²⁾や蛍光法³⁾のように比較的安価な装置を使用する定量法も報告されている。しかし、感度の面で劣っており、予備濃縮などを併用しなければ高感度な鉄の定量は期待できない。このように鉄の高感度定量が難しいとされる中、鉄は水の味に大きな影響を与え、用途によっては水の中に含まれる鉄含有量が重要なものとなってくる。そのため、より高感度かつ実用的な定量法の開発が期待されている。そこで、安価な装置で高感度定量を行える方法として接触分析法に注目した。鉄の接触分析法では代表的なものとして *N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン-*N,N*-ジメチルアニリン

¹ 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

法⁴⁾, マラカイトグリーンロイコ塩基-過酸化水素法⁵⁾などが報告されている。このような接触分析法は高感度定量が可能であるが, 選択性, 再現性に劣るという欠点を併せ持ち、必ずしもはん用された方法ではない。そこで, 本研究ではより実用的な分析法を確立するために, 温度及び反応時間の厳密なコントロールが容易に行えるフローインジェクション分析 (FIA) を利用した接触分析法の検討を行った。接触分析法を FIA で行う場合, ガスの発生が見られる反応系は利用が困難である。アゾ化合物を指示反応とする鉄イオンの接触分析法の報告は見られるが⁶⁾, 酸化剤として過酸化水素を使用するため酸素ガスの生成が認められ, FIA への適用はよい結果が得られなかった。そこで, 既報で述べたガスの発生が見られない反応系, すなわち, 過ヨウ素酸を酸化剤とする方法を検討した⁷⁾。指示反応試薬は既報での検討結果より得られた結論から高感度な指示反応試薬になると期待される 1-アミノ-8-ヒドロキシ-7-(*o*-ヒドロキシ-*p*-メチルフェニルアゾ)-3,6-ナフタレンジスルホン酸 (*p*-CH₃) を使用した。本法を水道水中の鉄の定量へ応用した。

2 実 験

2.1 試 薬

p-CH₃: 常法に従い合成したものを精製し, 再蒸留水に溶解して使用した⁸⁾⁹⁾。

鉄標準溶液: 和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液 (1000 ppm) を再蒸留水で希釈して使用した。

塩酸: 和光純薬製の有害金属測定用塩酸を再蒸留水で希釈したものを使用した。

過ヨウ素酸カリウム: 和光純薬製特級試薬を再蒸留水に溶解して使用した。

その他の試薬は市販の特級試薬を使用した。

2.2 装 置

吸光度の測定には島津製紫外可視分光光度計 UV-1600 型, 相馬光学製可視分光検出器 S-3250 型を使用した。pH メーターは東亜電波製 HM-20E 型を使用した。恒温槽にはタイテックサーモミダ DX-10 型を使用した。送液ポンプには日本精密科学製ダブルプランジャー型ミニケミカルポンプ SP-D-3201U 型を使用した。ICP-AES には島津シーケンシャル型プラズマ発光分析装置 ICP-7500 を使用した。

2.3 基本原理

利用される退色反応は式 (1) のように表される。

Fig. 1 Flow system

P: Pump; R.C.: Reaction coil (inside diameter: 1 mm, length: 9 m); D: Detector; R: Recorder; W: Waste water; T: Thermostat; I: Injector

ここで, アゾ化合物を A, 酸化剤を O, Fe(III) を M とすると式 (1) における反応速度式は次のように表される。

$$-d[A]/dt = k[A]^a[O]^b[M]^c \quad (2)$$

式 (2) においてアゾ化合物及び酸化剤濃度は多量に存在し一定と仮定すると, 式 (3) が得られる。

$$\begin{aligned} -d[A] &= k' dt \\ k' &= k[A]^a[O]^b[M]^c \end{aligned} \quad (3)$$

ここで, $-d[A]$ はアゾ化合物濃度の変化量を意味し, 吸光度の減少量に相当する。これを知ることによって k' が求められ, これは Fe(III) の濃度に比例する。

2.4 基本操作

Fig. 1 に示すフローシステムを使用し, 鉄イオン定量条件の詳細な検討を行った。それぞれの流量は 1.0 ml/min で行い, インジェクターから注入する試料溶液は 1000 μ l である。測定は 556 nm で行った。退色速度は吸光度の減少速度により評価した。測定時のベースラインの吸光度を知るために, 酸化剤の代わりに水を流したときをベースとした。また, 本研究で使用した塩酸中にも不純物としての鉄が ppb レベルで存在するため, サンプルはすべて同じ塩酸濃度に調整して使用した。

3 結果及び考察

3.1 酸化剤の検討

鉄が触媒として働く酸化剤の影響について検討を行った。結果を Table 1 に示す。重クロム酸カリウムと過ヨウ素酸カリウムを使用したときに退色効果が現れた。しか

Table 1 Effect of oxidizing agents on the discoloration of *p*-CH₃ based on the catalytic effect of Fe(III)

Discoloration of <i>p</i> -CH ₃	Oxidizing agents				
	KIO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	KBrO ₃	KClO ₄	O ₂ ^{a)}
ln A ₁ /A ₁₀ (blank)	0.037	0.096	0	0	0
ln A ₁ /A ₁₀ {Fe(III): 30 ppb}	0.088	0.099	0	0	0
net value	0.051	0.003	0	0	0

pH: 1.0; Temp.: 30°C; HCl: 0.1M; Oxidizing agents: 2.0×10^{-6} M; *p*-CH₃: 3.0×10^{-5} M; Wavelength: 556 nm; a) Dissolved oxygen: 8 ppm

し, 重クロム酸カリウムにおいてはネット値 (測定はバッチ法で行い吸光度比の対数の差) が 0.003 と鉄の接触効果が確認できなかった. 一方, 過ヨウ素酸カリウムでは鉄の接触効果が確認できた. よって以後過ヨウ素酸カリウムを酸化剤として使用した. また, 本反応系は以下のようにアゾ化合物が酸化されアゾキシ化合物が生成するものと推定される.

3・2 *p*-CH₃ の UV スペクトル経時変化

過ヨウ素酸カリウム 10^{-5} M 共存下で *p*-CH₃ の UV スペクトル測定結果を Fig. 2 に示す. 図から分かるように, 608 nm の *p*-CH₃ のピークは時間とともに減少する. 一方, 420 nm 付近にアゾキシ化合物の生成によると思われる新たなピークが現れ, およそ 10 分間, そのピークは上昇していく. しかし, 20 分以上経過すると, 420 nm のピークは減少しはじめ, 60, 210 分と更に減少するが, 逆に *p*-CH₃ のピーク高さが増大するという結果となった. この理由として長時間の酸化反応で, 多量の酸化剤が消費され, 濃度が著しく低下するため, 逆反応が起こった結果であると考えられる. そこで, 過ヨウ素酸カリウムを 10 倍 (10^{-4} M) にして同様の実験を行った (Fig. 3). その結果, 前者と同様に 20 分あたりから 420 nm のピークは減少していくものの逆反応は確認できなかった. このことはアゾ

Fig. 2 U.V. spectra variation of *p*-CH₃ in the presence of 10^{-5} M KIO₄

pH: 10; Temp.: 30°C; Buffer: 8×10^{-3} M NaHCO₃-Na₂CO₃; *p*-CH₃: 3.0×10^{-5} M; ① 0 min, ② 1 min, ③ 10 min, ④ 20 min, ⑤ 60 min, ⑥ 210 min

Fig. 3 U.V. spectra variation of *p*-CH₃ in the presence of 10^{-4} M KIO₄

pH: 10; Temp.: 30°C; Buffer: 8×10^{-3} M NaHCO₃-Na₂CO₃; *p*-CH₃: 3.0×10^{-5} M; ① 0 min, ② 1 min, ③ 10 min, ④ 20 min, ⑤ 60 min, ⑥ 210 min

キシ化合物の生成が平衡反応であることを示している.

3・3 FIA を利用した鉄の定量方法の検討

高感度な分析が期待できるアゾ化合物として *p*-CH₃, 酸

Fig. 4 Effect of concentration on the discoloration of $p\text{-CH}_3$

Temp.: 50°C ; HCl: 0.5 M; KIO_4 : $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; R.C. length: 9 m (i.d. 1 mm); Wavelength: 556 nm; Flow rate: 1.0 ml/min; Injection volume: 1000 μl ; $\blacklozenge$ blank; $\bullet$ Fe: 16 ppb

Fig. 5 Effect of KIO_4 concentration on the discoloration of $p\text{-CH}_3$

Temp.: 50°C ; HCl: 0.5 M; $p\text{-CH}_3$: $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; R.C. length: 9 m (i.d. 1 mm); Wavelength: 556 nm; Flow rate: 1.0 ml/min; Injection volume: 1000 μl ; $\blacklozenge$ blank; $\bullet$ Fe: 16 ppb

化剤として KIO_4 を使用し、鉄の定量条件の詳細を調べた。

3.3.1 $p\text{-CH}_3$ 濃度の影響 $p\text{-CH}_3$ 濃度の影響について検討した結果を Fig. 4 に示す。濃度が高くなるにつれて吸光度減少値（空試験値の吸光度 A_0 と時間 t における吸光度 A_t との差）は大きくなり、一定濃度を超えるとその値はほぼ一定となった。これは、Fe(III) が 16 ppb 存在するとき、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ まで式 (3) に従い、 $-d[A]$ すなわち k' と $[A]$ は直線関係を示す ($dt = \text{一定}$)。しかし、それ以上では酸化剤の消費量が多くなり過ヨウ素酸カリウム濃度が相対的に低下し、式 (3) の仮定が成り立たず直線からずれるためである。また、試薬が高濃度になると吸光度が大きくなるため、適度な濃度として $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ を最適値として選択した。

3.3.2 過ヨウ素酸カリウム濃度の影響 過ヨウ素酸カリウム濃度の影響を検討した。結果を Fig. 5 に示す。濃度の増大に伴い退色速度は大きくなるが、空試験値も高くなった。 $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以上における吸光度減少値の増大は減少する結果が得られた。これは 3.3.1 で述べたことと同じ理由で説明される。空試験値、吸光度減少値を考慮して $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ を最適値とした。

3.3.3 酸濃度の影響 本反応系における鉄の接触効果は酸性領域で促進されることが分かった。これは前報で述べた Mn(II) の最適 pH が 9.5 付近であるのとは大いに異なる。Fe(III) は Mn(II) と異なって弱アルカリ性溶液では加水分解し過ヨウ素酸との反応が抑制される。更に酸性溶液中では酸化剤の酸化力が增大することが原因と考えられる。Mn(II) の触媒能は pH 9 以下で著しく減少するが

更に pH が減少し、pH 2 以下になると再び増大する。そこで、酸について、塩酸、硫酸、硝酸を使用し、鉄の触媒能について検討を行った。その結果、硝酸についてはそれ自体に酸化力があるため硝酸酸性溶液中では酸化剤を添加しない状態でもアゾ化合物が退色してしまった。一方、硫酸と塩酸に関しては鉄の接触効果が確認できたが、塩酸のほうが大きかった。これは塩化物イオンよりも硫酸イオンのほうが鉄との安定度定数が大きいためであると考えられる¹⁰⁾¹¹⁾。よって酸には塩酸を使用し、その濃度の影響について検討した。結果を Fig. 6 に示す。塩酸濃度 0.3~0.5 M の範囲で吸光度減少値が最大となった。一般に重クロム酸カリウムや過マンガン酸カリウム等の酸化剤は酸性溶液のほうが酸化力は強い¹²⁾。これは反応に水の生成が関与するためであり、過ヨウ素酸カリウムについても同様なことが考えられ、酸性が強くなるほど酸化力が増すため 0.3 M までは酸化反応が促進している。しかし、それ以上の濃度になると反応が抑制された。これは、pH が下がるとプロトンがアゾ基の窒素原子に付加し、酸化反応を妨害するものと考えられる。

3.3.4 温度の影響 温度の影響について検討した結果を Fig. 7 に示す。空試験値、Fe(III): 4 ppb 存在時共に温度の上昇に従い、指数関数的に退色速度は増大した。本研究では、空試験値、ネット値、そして温度制御のしやすさ等を考慮して 50°C を最適値とした。また、アレニウスプロットを作成し、活性化エネルギーを算出したところ、空試験値では 111 kJ/mol であったのに対し、Fe(III): 4 ppb 存在時では 87 kJ/mol と鉄が触媒として働いていることが確認できた。

Fig. 6 Effect of HCl concentration on the discoloration of $p\text{-CH}_3$

Temp.: 50°C ; KIO_4 : $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $p\text{-CH}_3$: $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; R.C. length: 9 m (i.d. 1 mm); Wavelength: 556 nm; Flow rate: 1.0 ml/min; Injection volume: 1000 μl ; $\blacklozenge$ blank; $\bullet$ Fe: 16 ppb

Fig. 7 Effect of temperature on the discoloration of $p\text{-CH}_3$

HCl: 0.3 M; KIO_4 : $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $p\text{-CH}_3$: $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; R.C. length: 9 m (i.d. 1 mm); Wavelength: 556 nm; Flow rate: 1.0 ml/min; Injection volume: 1000 μl ; $\blacklozenge$ blank; $\bullet$ Fe: 4 ppb

3.3.5 その他の条件 迅速な定量を考慮し, ポンプ流量は 1 ml/min に設定し, 反応コイルには長さ 9 m, 内径 1 mm のテフロンチューブを使用した。また, 試料注入量に関しては長い反応コイル (9 m) を使用していることから, 分散の影響を受けない程度の量として 1000 μl を使用した。

3.3.6 検量線 以上に検討した最適条件を基に検量線を作成した。結果を Fig. 8 に示す。0~16 ppb の範囲で相関係数 0.995 の良好な直線関係が得られ, 検出限界は

Fig. 8 Calibration curve for the determination of iron

Temp.: 50°C ; HCl: 0.3 M; KIO_4 : $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $p\text{-CH}_3$: $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; R.C. length: 9 m (i.d. 1 mm); Wavelength: 556 nm; Flow rate: 1.0 ml/min; Injection volume: 1000 μl

Table 2 Effect of foreign ions on the determination of iron

Tolerant ratio	Foreign ions
10000	Cl^- , Na(I), K(I), Ca(II)
5000	NH_4^+
1000	Zn(II), Cd(II), Li(I), F^- , Se(IV), Pb(II), Ni(II), Mg(II), Pt(IV)
500	Cu(II), Al(III)
100	As(III)
50	V(V)
5	Cr(VI)
0.8	Mn(II)

Tolerant ratio: foreign ion concentration vs. iron(III) (8 ppb); Temp.: 50°C ; HCl: 0.3M; KIO_4 : $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $p\text{-CH}_3$: $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; R.C. length: 9 m (i.d. 1 mm); Wavelength: 556 nm; Flow rate: 1.0 ml/min; Injection volume: 1000 μl

0.48 ppb であり, 定量下限は 1.4 ppb であった。また, Fe(III) 16 ppb における相対標準偏差は $n = 10$ のとき 2.5% と再現性にも優れていた。1 時間当たりの試料処理数は 15 サンプルと迅速な定量が可能となった。

3.3.7 共存元素の影響 本法に影響を及ぼす共存元素の影響について検討した。結果を Table 2 に示す。 $\pm 5\%$ の誤差まで許容と考えた。As(III) は Fe(III): 8 ppb に対して, 100 倍量で負の妨害を示した。Mn(II), Cr(VI), V(V) の妨害は大きく, Fe(III): 8 ppb に対して許容できるのはそれぞれ 0.8, 5, 50 倍量までであった。しかし, 飲料水中の存在量と考えた場合, これらは妨害しないものと考えられ, 本法は特別なマスキング剤を使用することなしに実試料の分析へ応用できると考えられる。但し, Mn(II) の妨害のおそれがある場合には試料溶液を倍に希釈

Table 3 Determination of iron in tap water

Sample No.	Present method ^{a)}	ICP-AES ^{b)}
1	7.7 ± 0.2 ppb	8.7 ± 0.3 ppb
2	2.3 ± 0.1 ppb	1.7 ± 0.2 ppb
3	3.5 ± 0.1 ppb	2.9 ± 0.3 ppb
4	1.9 ± 0.1 ppb	1.7 ± 0.2 ppb
5	24 ± 1 ppb ^{c)}	25 ± 1 ppb

a) $n = 5$; b) $n = 6$; c) The sample was diluted 10 times with redistilled water; Sampling area: No.1, Chiba (Noda), No.2, Tokyo (Setagaya), No.3, Saitama (Okegawa), No.4, Kanagawa (Kawasaki), No.5, Ibaraki (Toride)

し、Fe(III) 濃度が半分になることを確認する必要がある。

3・4 実試料への応用

3・4・1 標準試料中の Fe の定量 本法を日本分析化学会から発売されている河川水標準物質 JAC0031（無添加）と JAC0032（添加）中の Fe の定量へ応用した。その結果、JAC0031（認証値 Fe: 6.9 ± 0.5 ppb）中には 6.8 ± 0.2 ppb の Fe が検出された。一方、JAC0032（認証値 Fe: 57 ± 2 ppb）中には、10 倍に希釈して測定したところ 55 ± 2 ppb の Fe が検出された。両標準物質とも認証値と比較的よい一致を示した。

3・4・2 飲料水中の Fe の定量 本法を 5 か所の地域の水道水中の Fe の定量へ適用した。その結果、ICP-AES によって得られた結果と比較的よい一致を示した（Table

3）。なお、本法は酸化剤を用いており、Fe(II) は Fe(III) に酸化されるため、水の中に含まれる Fe(II) , Fe(III) の総量が検出される。

文 献

- 1) 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀 杉, 藪谷智規, 木金千泉, 猿渡英之, 原口紘丞: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 109 (1998).
- 2) 分析化学辞典編集委員会: “分析化学辞典”, p. 1223 (1971), (共立出版).
- 3) F. Salinas, F. Garcia-Sanchez, C. Genestar: *Anal. Lett.*, **15** (A9), 747 (1982).
- 4) S. Nakano, M. Odzu, M. Tanaka, T. Kawashima: *Mikrochim. Acta*, **1983 I**, 403.
- 5) A. P. Gumenyuk, S. P. Mushtakova: *Zh. Anal. Khim.*, **39**, 1278 (1984).
- 6) 中台文夫: “アゾ化合物の分解反応を利用した金属の高感度接触分析に関する研究”, 東京理科大学博士学位論文 (2000).
- 7) 渡辺邦洋, 渡辺 卓, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 553 (2002).
- 8) 堀口 博: “総説合成染料”, p. 110 (1968), (三共出版).
- 9) G. S. Nettleton, L. R. Johnson, T. E. Sehlinger: *Stain Tech.*, **61**, 329 (1986).
- 10) B. N. Mattoo: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **19**, 156 (1959).
- 11) M. Moller: *J. Phys. Chem.*, **41**, 1123 (1937).
- 12) 太秦康光: “新版分析化学”, p. 237 (1963), (産業図書).