- 第3集 (化学の領域増刊), p. 89 (1962), (南江堂).
- 2) R. Stevens: *Anal. Chem.*, **33**, 1126 (1961).
 - 3) K. J. Bombaugh, W. C. Bull: *ibid.*, **34**, 1237 (1962).
 - 4) 塩見紘一, 坂田 衛: 日本化学会第 18 年会講演要旨集, p. 395 (1965).
 - 5) R. E. Kirk, D. F. Othmer, ed.: "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 7, p. 258.
 - 6) W. L. Jones, R. Kieselbach: *Anal. Chem.*, **30**, 1590 (1958).

☆

Behavior of formaldehyde on various polyethyleneglycol columns in gas chromatography.
Masayoshi YAMAO (Fudow Chem. Co., Ota-ku, Tokyo)

The behavior of formaldehyde on various polyethyleneglycol columns in gas chromatography was studied, and following results were

obtained.

1. Retention time of formaldehyde shortens as the amount of hydroxyl group in liquid phase decreases.

2. Temperature dependence of retention time of formaldehyde is affected largely by the amount of hydroxyl group in liquid phase.

3. Relative sharpness of formaldehyde peak increases as the amount of hydroxyl group in liquid phase decreases.

Therefore, when samples containing formaldehyde are analyzed by gas chromatography, overlaps of other peaks on formaldehyde peak can be avoided by adjusting the amount of hydroxyl group in liquid phase.

In the case of a glycerin column, the relative retention time of formaldehyde differed from that in the report of Stevens (2), and the difference was discussed.

(Received May 18, 1965)

4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシンによる鉄 (III) の吸光光度定量

武内 次夫*, 四条 好雄**

4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシン (PAR) は、ニトリロトリ酢酸 (NTA) の存在で鉄 (III) と鋭敏に反応して赤色の水溶性錯体を生成する。この錯体は pH 8.0~9.3 において一定の吸光度を示し、その最大吸収波長は 536 mμ である。感度はきわめて高く、分子吸光係数は 6.04×10^4 で、鉄の代表的比色試薬である 1,10-フェナントロリンの約 6 倍、バソフェナントロリンの約 3 倍近い値である。

妨害イオンは多いが、NTA の存在と CyDTA の添加によって十数種類の金属イオンがいんべいされる。コバルト、ニッケルはシアン化カリウムでいんべいされる。銅、ガリウム、チタン、ハフニウム、クロム、ウラン、バナジウム、スズ、タンタル、金、ビスマス、ジルコニウムなどは妨害する。

この方法は、水中の ppb 単位の鉄 (III) の迅速定量に有用と考えられる。

1 緒 言

微量の鉄の定量についてはすでに多くの報告があり、このうち、特に高い感度が要求される水中の超微量鉄の定量については、バソフェナントロリン¹⁾、2,4,6-トリピリジル-sec-トリアジン²⁾、フェロインの溶媒抽出法³⁾などが用いられているが、水質管理のみならず生化学、臨床医学などの分野でもさらに感度の高い水溶性試薬が要望されている。

PAR は多くの金属と鋭敏に反応して水溶性の錯体を生成し、これまでウラン⁴⁾⁵⁾、鉛⁶⁾、コバルト⁴⁾⁶⁾⁷⁾、ガリウム⁸⁾⁹⁾、スカンジウム¹⁰⁾¹¹⁾、インジウム¹²⁾¹³⁾、ニオブ¹⁴⁾¹⁵⁾、タンタル¹⁵⁾、バナジウム¹⁶⁾¹⁷⁾、ニッケル¹⁸⁾などの定量に使用されているが、きわめて感度の高い比色試薬として知られている。

岩本は金属-PAR 錯体の生成について研究した際、鉄錯体についても検討し、pH 4 において分子吸光係数 4.2×10^4 と報告¹⁹⁾しているが、鉄の定量についてはふれていない。著者らは鉄と PAR の反応についてさらに検討を進めた結果、次の諸点が明らかになった。

i) 鉄 (III) と PAR は pH 4 付近において鋭敏に反

* 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町

** 宇都宮大学工学部工業化学科：宇都宮市石井町

応するが, pH 5 をこえるとその吸光度は急激に低下し, pH が上昇すればさらに低下する. ii) しかし, NTA が共存すれば弱塩基性においても鋭敏に反応し, pH 8~9 付近で一定の吸光度を示す. iii) この場合分子吸光係数は 6.04×10^4 で, これは 1,10-フェナントロリンの約 6 倍, パソフェナントロリンの約 3 倍近い値である. iv) NTA は妨害金属イオンのいんぺいに役だつ. v) この方法により水中にある ppb 単位の鉄を直接発色させ, 迅速に定量できると考えられる.

以上の予備的知見から, PAR は微量の鉄の定量用試薬として有用と考え, 基礎的定量条件の検討を行なった.

2 試薬および装置

鉄標準溶液: 電解鉄を少量の硝酸に長時間あためて溶かし, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のものをつくり, この溶液を適当にうすめて使用した.

PAR 溶液: 同仁薬化学製ドータイト PAR 0.25 g を 1% 水酸化ナトリウム 9 ml に溶かし, 水で 250 ml にした.

緩衝溶液: ホウ砂 19 g を水に溶かし, 1 l にして 0.05 M 溶液をつくり, これに 0.2M 硝酸または 0.2M 水酸化ナトリウム溶液を加えて必要な pH に調節した. ただし, pH 7 以下は 0.2M 酢酸ナトリウム溶液と 0.2M 硝酸で調節した.

NTA 溶液: NTA 9.56 g を水酸化ナトリウム 4 g とともに熱湯 200 ml に溶かし, 水で 500 ml にして 0.1 M 溶液をつくった.

CyDTA 溶液: CyDTA 3.46 g を 0.1M 水酸化ナトリウム溶液 200 ml に溶かし, 0.05M 溶液にした.

シアン化カリウム溶液: シアン化カリウム 1.3 g を水に溶かし, 100 ml にして約 0.2M 溶液をつくった.

吸光度の測定は日立 EPU-2A 型分光光度計により, 光路長 10mm のガラスセルを使用した.

pH の測定には堀場-日立 M-4 型ガラス電極 pH メーターを使用した.

3 実験および結果

3.1 定量操作

0~40 μg の鉄(III)を含む溶液を 50 ml メスフラスコにとり, 水で 25 ml にし, これに 0.1M NTA 1 ml を加え, 0.05M ホウ砂 5 ml と 0.2M 硝酸または 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液で pH 9.0 に調節し, これに 0.1% PAR 1 ml を加えて発色させ全容 50 ml にする. 8~10 分後, 鉄を含まず, 同様に操作してつくった溶液を対比液にして 536 m μ における吸光度を測定する.

3.2 試薬および鉄錯体の吸収曲線

PAR および鉄錯体の pH 9.0 における吸収曲線を測

定した. 操作は 3.1 に従って行ない 0.1% PAR 1 ml, 鉄 25 μg を使用した. PAR の吸収は水を対比液として測定し, 鉄錯体の吸収は試薬溶液を対比液として測定した. 結果は Fig. 1 に示すように, 鉄錯体の吸収曲線は, 503 m μ , 536 m μ の 2 点において極大吸収を示し, このうち 536 m μ における吸収が最大である. 一般に金属-PAR 錯体の吸収は 500 m μ 付近で極大を示すものが多く, また長波長側に寄るほど PAR の吸収が減少するので, 536 m μ で測定するほうが有利である.

Fig. 1 Absorption spectra of iron-PAR complex and PAR

① Fe-PAR complex ② PAR

3.3 pH の影響

鉄錯体の 536 m μ における, 吸光度と pH の関係を検討した. 25 μg の鉄をとり, 3.1 の操作に従い, i) NTA を使用しない場合. ii) NTA を使用した場合について実験した. pH 7 以下は酢酸塩緩衝溶液で, pH 7 以上はホウ砂緩衝溶液でそれぞれ調節し, pH 4~10 における吸光度の変化を測定した. 結果を Fig. 2 に示す. i) の場合吸光度は pH 5 付近から急激に減少するが, ii) の場合には pH 5 をこえても吸光度はさらに増加しつつ, pH 8.0~9.3 において一定となり, pH 9.3 を過ぎると減少する. こうした相違は, i) の場合, 水酸イオンの増加によって pH 5 付近から鉄水酸化物の安定度が増し, 鉄-PAR 錯体への移行を妨げるためと考えられる. ii) の場合は NTA を加えておけば鉄-NTA

Fig. 2 Effect of pH on absorbance

- ① NTA was not added
② 1 ml of 0.1M NTA was added before addition of PAR

錯体が生成して、かなり高い pH まで鉄水酸化物の生成を抑制し、これに PAR を加えると NTA 錯体から PAR 錯体への移行が比較的すみやかに進行するものと考えられる。

3.4 試薬濃度の影響

鉄錯体の生成に必要な十分な PAR 濃度について検討した。

25 μ g の鉄をとり、3.1 の操作に従い、i) 0.0002M NTA 5ml を加えた場合、ii) 0.1M NTA 5ml を加えた場合について、0.1% PAR の添加量をいろいろに変化させて pH 9.0 における吸光度を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。曲線 1 および 2 から明らかなように、NTA の使用量が多いと発色に必要な PAR の量も増加する。NTA の使用量は他の金属イオンのいんぺい効果を考慮すると多量なほどよいのであるが、0.1M NTA 1ml をこえると、発色の速度や吸光度の低下が顕著になる。したがって NTA は 0.1M 溶液 1ml を使用し、これに対して PAR は 0.1% 溶液 1ml 程度加えれば十分である。

3.5 呈色の安定度といんぺい剤の影響

鉄錯体の呈色の安定度と、それに対するいんぺい剤の影響について検討した。

鉄 25 μ g をとり、3.1 の操作に従い、i) NTA 以外

Fig. 3 Effect of reagent concentration on absorbance

- ① 1 ml of 0.0002M NTA was added before addition of PAR
② 1 ml of 0.1M NTA was added before addition of PAR

Fig. 4 Stability of color intensity and effect of masking reagents on absorbance

- ① 1 ml of 0.1M NTA was added before addition of PAR
② 1 ml of 0.1M NTA was added before and 1 ml of 0.05M CyDTA after addition of PAR
③ 1 ml of 0.1M NTA was added before and 1 ml of 0.05M EDTA after addition of PAR
④ 1 ml of 0.1M NTA and 1 ml of 0.2M KCN were added before addition of PAR
⑤ 1 ml of 0.1M NTA and 5 ml of 0.2M KCN were added before addition of PAR

にいんぺい剤を加えない場合, ii) 発色 10 分後に 0.05 M CyDTA 1ml を加えた場合, iii) 発色 10 分後に 0.05M EDTA 1ml を加えた場合, iv) 発色前に 0.2 M シアン化カリウム溶液 1ml を加えた場合, v) 発色前に 0.2M シアン化カリウム溶液 5ml を加えた場合について吸光度の経時変化を測定した。

Fig. 4 の結果から明らかなように鉄錯体は PAR 添加後約 8 分 (18°C) で完全に発色し約 30 分間は一定の吸光度を示すが, その後徐々に減少する。発色後の CyDTA の添加はほとんど影響を与えないが, EDTA を添加すると吸光度は時とともに相当減少する。発色前の 0.2M シアン化カリウム溶液 1ml の添加では吸光度は 20 分後に 1% 程度減少するが, 0.2M シアン化カリウム溶液 5ml では著しく減少する。

これらの結果から, CyDTA と少量のシアン化カリウムはいんぺい剤として使用できると考えられる。

3.6 検量線

2.5~40 μg の鉄をとり, 3.1 の操作に従って検量線を作製した。その結果を Fig. 5 に示す。吸光度は鉄濃度 0.05~0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ においてベールの法則に従い, 分子吸光係数は 6.04×10^4 である。

Fig. 5 Calibration curve

3.7 共存金属イオンの影響

鉄定量に及ぼす他の金属イオンの影響とその影響を除く方法について検討した。金属イオンは PAR と顕著に

反応するものを選んだ。NTA もいんぺい剤であるが, NTA でいんぺいされない金属については, 3.5 で検討した CyDTA またはシアン化カリウムをも使用した。

鉄 10 μg をとり, 水で 25ml にし, これに下記量の金属イオンを加え, 3.1 の操作に従って, (A) NTA 以外のいんぺい剤を加えない場合, (B) 発色後 0.05M CyDTA 1ml を加えた場合について実験した。その結果を Table I に示す。ただし, (B) の場合についてはいんぺい効果が顕著なもののみを記載した。

Table I Determination of iron in the presence of diverse ions

Ion	Added as	Amount added (mg)	Iron found (μg)	
			A	B
Mn (II)	Nitrate	0.5	10.0	
Cu	"	"	88.6	
Pb	"	"	10.2	
Cd	"	"	10.3	
Al	"	"	10.3	
Zr	Oxychloride	"	11.6	
Ce (III)	Nitrate	"	10.3	
Mg	"	"	10.1	
Y	"	"	10.0	
Ga	Sulfate	"	31.8	
Sn (IV)	Chloride	"	15.9	
Pt	Hexachloroplatinic acid	"	9.8	
Cr (III)	Nitrate	"	4.0	
Be	"	"	11.1	10.4
Au	Tetrachloroauric acid	"	13.5	
Hg (II)	Nitrate	"	16.7	10.0
Ni	"	0.02	19.7	
Co	"	0.02	22.3	
Ta	Fluoride	0.5	13.7	
U	Uranyl acetate	"	20.0	
La	Nitrate	"	10.0	
Bi	"	"	12.9	
Zn	"	"	42.3	10.0
Ca	"	"	10.4	10.0
Ag	"	"	10.1	
Sb (III)	Chloride	"	10.0	
V (V)	Ammonium metavanadate	"	19.4	
Ti (IV)	Chloride	0.1	15.0	
In	Sulfate	0.5	10.0	
Hf	"	0.1	16.0	
Th	Nitrate	0.5	10.0	

Fe: 10 μg

A: 1ml 0.1 M NTA was added before addition of PAR

B: 1ml of 0.1 M NTA was added before and 1ml of 0.05M CyDTA after addition of PAR

Table I から明らかなように, NTA によって上記金属イオンのうちほぼ半数がいんぺいされる。NTA でいんぺいされない金属のうちベリリウム, 水銀, 亜鉛, カルシウムなどは発色後 0.05M CyDTA 1ml を加えることによりいんぺいされる。

妨害の最も顕著なものはニッケルとコバルトであるが、これらはシアン化カリウムと過ヨウ素酸カリウムでつぎの操作によっていんべいされる。すなわち、鉄とニッケルまたはコバルトを含む溶液に 0.1M NTA 1ml, 0.05M ホウ砂 5ml を加え、0.2M 硝酸または 0.2M 水酸化ナトリウム溶液で pH 9.0 に調節し、過ヨウ素酸カリウム飽和溶液 1ml を加えて 80°C に 2~3 分間加熱し、冷却後 0.2M シアン化カリウム溶液 1ml を加え、これに 0.1% PAR 1ml を加え発色させて 50ml にし、その吸光度を測定する。この方法により鉄の 50 倍量のニッケル、10 倍量のコバルトはいんべいされる。

これらのいんべい剤を使用してもなお妨害する金属イオンは、銅、ガリウム、チタン、ハフニウム、クロム、ウラン、バナジウム、スズ、タンタル、金、ビスマス、ジルコニウムなどである。

3.8 錯体の組成

岩本は、鉄-PAR 錯体の組成比は pH 4.0 で [鉄]:[PAR]=1:2 と報告¹⁹⁾している。著者らも連続変化法による検討の結果、NTA の共存で、pH 9.0 において同様の結果を得た。連続変化法による検討の際は、加える PAR 濃度がきわめてうすいので、NTA も鉄に対してやや過剰程度の低い濃度にしないと組成比が明りょうにでない。

4 結 語

以上の検討の結果、この方法はきわめて感度が高く、100mm セルを使用すれば水中の ppb 単位の鉄の定量も可能で、実質感度においてもフェロインの溶媒抽出法³⁾に匹敵し、水溶液中で直接発色させるため操作が迅速、簡単である。また Fig. 1 から明らかなように、錯体の吸収曲線は二つの吸収極大点を持ち、吸光度の大きな範囲が広く、かつ試薬の吸収波長域と差があるため、呈色の判別が容易で微量の鉄の検出にも適する。

しかし、選択性ではフェロイン系試薬に及ばない。特に鉄と共存しやすい銅、スズ、クロムなどの妨害については、それらのいんべいまたは分離についてさらに検討する必要がある。

文 献

- 1) W. G. Knapp: *Anal. Chem.*, **31**, 1445(1959).
- 2) 中島史登, 酒井 馨: 本誌, **11**, 73 (1962).

- 3) 園 欣弥, 渡辺寛人, 光上義道, 中島辰夫: 同上, **14**, 213 (1965).
- 4) F. H. Pollard, P. Hanson, W. J. Geary: *Anal. Chim. Acta*, **26**, 20 (1959).
- 5) A. I. Busev, V. M. Ivanov: *Vestnik Moskov. Univ. Ser.*, II, **15**, 52 (1960).
- 6) A. I. Busev, V. M. Ivanov: *Zh. Analit. Khim.*, **18**, 208 (1963).
- 7) 四条好雄, 武内次夫: 本誌, **13**, 536 (1964).
- 8) 萩原一芳, 中根正典, 大角泰章, 石井英一, 三宅義造: 同上, **10**, 1379 (1961).
- 9) M. Hniličková, L. Sommer: *Z. Anal. Chem.*, **193** (3), 171 (1963).
- 10) L. Sommer, M. Hniličková: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 241 (1962).
- 11) A. I. Busev, F. Chang: *Talanta*, **9**, 101 (1962).
- 12) 萩原一芳, 村木勇夫: 本誌, **10**, 1022 (1961).
- 13) P. P. Kish, S. T. Ovlovskii: *Zh. Analit. Khim.*, **17** (9), 1057 (1962).
- 14) R. Belcher, T. V. Ramakrishna, T. S. West: *Talanta*, **9** (11), 943 (1962).
- 15) I. P. Alimarin, Hsi-i Han: *Zh. Analit. Khim.*, **18** (2), 182 (1963).
- 16) 四条好雄, 武内次夫: 本誌, **14**, 115 (1965).
- 17) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 市橋浩司郎: 同上, **14**, 349 (1965).
- 18) 四条好雄, 武内次夫: 同上, 投稿中.
- 19) T. Iwamoto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 605 (1961).

☆

Spectrophotometric determination of iron (III) with 4-(2-pyridylazo)-resorcin. Tsugio TAKEUCHI* and Yoshio SHIJO** (* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Nagoya, Chikusa-ku, Nagoya; ** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Utsunomiya, Utsunomiya)

4-(2-Pyridylazo)-resorcin (PAR) reacts sensitively with iron(III) to form a water-soluble red complex in the presence of nitrilo-triacetic acid (NTA). The complex gives a fixed value of absorbance at pH 8.0 to 9.3, and its maximum absorbance lies at 536 mμ. The sensitivity is extremely high, since its molar extinction coefficient 6.04×10^4 is 6 and 3 times as much as those of 1,10-phenanthroline complex and batho-phenanthroline complex, respectively.

While many ions interfere, more than 10 metal ions are masked by the presence of NTA and an addition of CyDTA. Cobalt and nickel are masked by potassium cyanide. Cu, Ga, Ti, Hf, Cr, U, V, Sn, Ta, Au, Bi, and Zr interfere. The method is useful for the determination of ppb iron(III) in water.

(Received, May 24, 1965)