ノ ー ト

バトフェナントロリン法による水中の微量鉄イオンの吸光光度定量法に対する検討

高木 伸司, 熊井 一馬*

1 緒 言

水中の微量鉄イオンの分析法として知られている 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(バトフェナントロリン)による方法について, 主として検量線の再現性について検討した. この方法は JIS¹⁾に規定されているが精度は ± 3 ppb とされ良好でない. これでは実用上ふじゅうぶんであるので, さらに検討して再現性の向上をはかった.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

水: 井戸水を銅製蒸留器で蒸留し, 次にモノベッド型脱イオン装置に通し, さらに硬質ガラス製蒸留器で蒸留精製したものである.

鉄イオン標準溶液: Wilson²⁾の方法に準じて標準溶液 A~D を硫酸第一鉄アンモニウムを用いて調製した. 標準溶液 A~D は 1 ml 中にそれぞれ 1.0 mg, 100 μ g, 0.4 μ g, 0.04 μ g の鉄を含む. 標準溶液 C, D は使用時に調製した.

塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%), 酢酸-酢酸塩緩衝溶液(pH 4.00): それぞれ Wilson²⁾の方法により除鉄した. 除鉄抽出操作は, 前者の場合 15 回くりかえした.

塩酸, エチルアルコール, イソamilアルコール: 特級品を再蒸留して用いた.

2.2 器 具

分光光光度計: 日立 139 形分光光光度計を用いた. セルの光路長は 50 mm.

pH メーター: 日立堀場製 M-5 型ガラス電極 pH メーターを用いた.

器具類の洗浄: 25 ml のメスフラスコ, その他各種フラスコについてはクロム酸混液に 1 昼夜浸したあと, 水で洗い, さらに使用する溶媒で数回洗った.

分液漏斗については, はじめはクロム酸混液に浸していたが, 中途より 4~5N 塩酸に 1 昼夜浸すことに変更した. ピペット類についてはクロム酸混液に浸した.

セルについてはガーゼに包み, セッケン水でおだやかに数時間煮沸してから洗浄して使用した.

3 実験および結果

3.1 呈色操作

Wilson²⁾の方法に準じて行なった. しかし, メタクレゾールパープル(MCP)を用いて pH を 4 にすると, あとの呈色をはっきりしないので pH メーターを用いて調整するようにした.

3.2 吸収曲線

Fig. 1 に示す. 吸収極大は 530m μ 付近になるようにみえるが, 測定波長には文献^{1)~4)}を参考として 534 m μ を採用した.

Fig. 1 Absorption curve

Light path: 50mm

3.3 呈色の安定性

吸光度に対する放置時間の影響を Fig. 2 に示す. 呈色は長時間安定³⁾, 10% エチルアルコール溶液中では少なくとも 3 時間は安定³⁾との報告があるが, イソamilアルコール溶液中では 20 時間以上安定であった.

3.4 pH の影響

実験回数が少ないのではっきりいえないが, 4.00~4.05 程度では一定であった. ほかの pH では吸光度は低くなる傾向がみられたが, これは Wilson の結果²⁾と一致した.

3.5 検量線の再現性

異なる試料系列 1~4 について吸光度を測定し, 測定

* 電力中央研究所技術研究所化学部: 東京都北多摩郡狛江町

Fig. 2 Effect of standing time

Light path : 50mm, Wavelength : 534m μ ,
Reference : iso-Amyl alcohol

値には重みをつけることなく全測定値より最小自乗法で検量線を定めた。この検量線の値と実測値との偏差および偏差の検量線の値に対する比(%)を Table I に示す。異なる試料系列でも検量線を別々にする必要はないようであり再現性はよい。

Table I Deviation of examined values of absorbance from calculated values

Concentration of sample solution (ppb)	Deviation from calculated value	Calculated value	Ratio (%)
0.4	0.0011	0.0064	17.2
0.6	0.0092	0.0095	96.8
1	0.0034	0.0158	21.5
1.4	0.0040	0.0219	18.3
2	0.0037	0.0313	11.8
5	0.0007	0.0780	0.9
6	0.0024	0.0936	2.6
14	0.0015	0.2181	0.7
15	0.0027	0.2336	1.2
20	0.0035	0.3114	1.1
30	0.0049	0.4670	1.0
40	0.0010	0.6226	0.2

20 ppb の標準試料溶液を 6 個ずつ 2 回調製し、2 ppb の標準試料溶液を 6 個調製して吸光度を測定した。標準偏差はそれぞれ 0.0019, 0.0039, 0.0030 となった。

Table I の偏差値および上記のくりかえし精度の値から判断して、標準偏差は濃度に関係なく 0.003 程度であり、95% の信頼度でのばらつきは ± 0.4 ppb 程度となった。この値は JIS¹⁾ の ± 3 ppb よりはよく、Wilson の報告値²⁾ の 0.2~0.5 ppb と同程度である。

Fig. 3 に検量線の 1 例を示す。

4 結 言

Wilson²⁾ の方法に準じて行ない、pH の測定に pH 計

Fig. 3 Calibration curve

Light path : 50mm, Wavelength : 534m μ ,
Reference : Reagent blank

を用い、試薬の除鉄、器具の清浄などに意を用いれば、1 ppb 以下でも ± 0.4 ppb の精度 (95% 信頼度) で定量可能であり、JIS の ± 3 ppb より精度はかなりよくなる。

文 献

- 1) JIS B 8224 (1961).
- 2) A. L. Wilson : *Analyst*, **89**, 389 (1964).
- 3) 中島史登, 酒井 馨 : 本誌, **10**, 89 (1961).
- 4) W. G. Knapp : *Anal. Chem.*, **31**, 1445 (1959).
- 5) H. Diehl, G. F. Smith : "The Iron Reagents: Bathophenanthroline, 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine, Phenyl-2-pyridyl Ketoxime", p.14(1960), (G. Frederick Smith Chemical Company).

☆

Investigation on the spectrophotometric determination of microamounts of iron in water.
Shinji TAKAGI and Kazuma KUMAI (Central Research Institute of Electric Power Industry, Komae-cho, Tokyo)

A bathophenanthroline method was examined to determine microamounts of iron in water. Investigations were made with artificial standards of ferrous diammonium sulfate solution. Analytical procedure was similar to the Wilson's method [found in *Analyst*, **89**, 389 (1964)] but pH adjustment was made with a glass-electrode pH-meter. Ferrous-bathophenanthroline complex was stable in isoamyl alcohol for more than twenty hours. Determinations could be available within the errors 0.4 $\mu\text{g/l}$ (95% confidence limits). This value is smaller than that of authorized in JIS B 8224 (1961).

(Received Feb. 18, 1967)