て安定に存在し、その見掛けの安定度定数は $10^{7.2}$ であった。又、鉄(III)も還元剤として L-アスコルビン酸を加えることにより定量ができ、鉄(II)との逐次定量ができた。本法はよく知られている 1,10-フェナントロリン法⁷⁾ {Sandell 指標による感度: $5.0 \text{ ng Fe(II) cm}^{-2}$ } よりも感度がよいので、超微量鉄(II)の定量法として利用できるものと考えられる。しかし、所要時間が長いことと妨害イオンが比較的多いことが欠点であるが、今後更にこれらについて検討したい。

文 献

- 1) J. Itoh, T. Yotsuyanagi, K. Aomura: *Anal. Chim. Acta*, **74**, 53 (1975).
- 2) 伊藤純一, 山平 真, 四ッ柳隆夫, 青村和夫: 分化, **25**, 781 (1976).
- 3) 五十嵐淑郎, 伊藤純一, 四ッ柳隆夫, 青村和夫: 日化, **1978**, 212.
- 4) 五十嵐淑郎, 四ッ柳隆夫, 青村和夫: 分化, **27**, 66 (1978).
- 5) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 258 (1960), (南江堂).
- 6) J. H. Yoc, A. L. Jones: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
- 7) A. A. Schilt: “Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds”, p. 55 (1969), (Pergamon Press, New York).

☆

Spectrophotometric determination of a small amounts of iron(II) using $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetraphenylporphine trisulfonate. Toshiaki NOMURA and Masanori ORITA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano)

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylporphine trisulfonate (TPPS) reacts with iron(II) to form complex of the 1:1 molar ratio between TPPS and iron(II). The complex is stable in the pH range of 3.9 to 4.2 and the apparent stability constant is 7.2 as $\log K$ at pH 4.0 and ionic strength 0.010. Iron(II) in the range of (1.0~9.0) $\mu\text{g}/50 \text{ ml}$ is determined and the sensitivity is $0.48 \text{ ngFe(II) cm}^{-2}$ for 0.001 absorbance, and the molar absorption coefficient is $1.4 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Because iron(III) reacts with TPPS in the presence of L-ascorbic acid as a reductant, iron(II) and (III) are successively determined using L-ascorbic acid. Many cations, such as Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Sn(II), etc. interfere on the equivalent mole of iron(II). Take 10 ml of the sample solution containing (1.0~9.0) μg of iron(II) into a 50-ml Erlenmeyer flask, and add 5 ml of 0.1 M acetate buffer solution to adjust pH to 3.9~4.2, and 5 ml of $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ TPPS solution. Immerse the flask in a boiling water bath for 150 min and cool to room temperature. Transfer the solution in the flask into a 50-ml measuring flask and dilute to the mark with water. Measure the absorbance at 395 nm against water.

(Received Sept. 28, 1978)

Keywords

Iron(II)

Iron(III)

Spectrophotometry

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylporphine trisulfonate

キシレノールオレンジによる鉄の吸光光度定量

西田 宏^①, 西田妙子*, 瀬川俊紀**

(1978 年 10 月 26 日受理)

1 緒 言

キシレノールオレンジ (以下 XO と略記) による鉄(III)の吸光光度定量法は感度が高いが^{1)~3)}, 銅が 1 ppm 以上共存すると、錯体を生成して発色するとともに鉄の発色を妨害し影響を与える。ニッケル、亜鉛なども 600 ppm 以上共存すると同様の理由により影響する。著者らは、鉄(III)と XO を含む塩酸酸性溶液を加熱すると鉄(III)が還元され鉄(III)-XO 錯体が退色することを見いだした。更にこの溶液に過酸化水素を加えると鉄(III)-XO 錯体を生成し、再び鉄が発色する⁴⁾。そこで妨害金属イオンを含む試料溶液について、塩酸酸性で XO により発色させた後加熱し、鉄(III)錯体を退色させた溶液と、これに過酸化水素を加えた溶液との吸光度の差から鉄の定量を試みた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

鉄溶液: 金属鉄 (和光純薬製, 99.99%) 0.3000 g を塩酸 4 ml で加熱溶解し、硝酸 4 ml を加え加熱して鉄を酸化し、冷後水で 100 ml とした。この溶液を 100 倍に希釈して用いた。

XO 溶液 (0.2%): ドータイト XO を水に溶解した。その他の試薬は市販特級品を用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定には島津マルチコンパチブルダブル 40S

* 岩手大学工学部共通講座: 岩手県盛岡市上田 4-3-5

** 現在 岩手県環境保健部公害課: 岩手県盛岡市内丸 10-1

型分光光度計及び日立 139 型分光光度計, 1 cm ガラスセルを用い, pH 測定には東亜電波工業 HM5A 型ガラス電極 pH メーターを用いた。実験はすべて室温で行った。

3 実験及び結果

3.1 定量操作

50 ml の共せん目盛付き比色管に試料溶液 (鉄 30 μ g 以下) を採り, 2.5 M 塩酸 1.0 ml 及び XO 溶液 5.0 ml を加え水で 25.0 ml とし振り混ぜる。この比色管を沸騰水中に入れ, 25 分間加熱して鉄(III) を還元する。室温まで水冷した後, この溶液の一部を分光光度計のセルの一つに移す。比色管内に残った溶液に過酸化水素水 (30%) 0.1 ml を加え振り混ぜ発色させた後, この溶液をもう一つのセルに移し, 先のセルに入れた溶液を対照として 535 nm で吸光度を測定する。

同時に別の比色管に同じ量の試料溶液を採り, これに 5 又は 10 μ g の鉄を正確に加え, 同様の操作によって溶液の吸光度を測定し, 標準添加法により試料溶液中の鉄の量を求める。

3.2 呈色に及ぼす諸条件の検討

3.2.1 加熱時間, pH 及び XO 濃度 3.1 の操作に従い鉄 30.3 μ g を採り XO を加えた溶液 (塩酸 0.10 M, XO 0.04%) は赤色に発色し, 535 nm に吸収極大を示す。この溶液を沸騰水中で 4 分間以上加熱すると, ほぼ完全に赤色が退色する (試薬空試験液を対照として吸光度 0.010 ± 0.0003 となる)。これは鉄(III) が主として XO により還元されたためと考えられる。この溶液に過酸化水素を加えると鉄(III)-XO 錯体を再び生成し, 加熱前と同じ吸光度を得た。銅(II) が存在すると鉄(III) の還元速度が小さくなり, 銅 (1~10) mg の存在では還元 (10~20) 分を必要とした。加熱後の溶液の吸光度 (銅-XO 錯体の生成による) はほぼ一定値を与え, 時間の経過による変化はなかった。この場合還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン, アスコルビン酸などを加えると, 加熱後の溶液の吸光度は, 還元剤を加えない場合より (20~40) % 低い値を示し, 又時間の経過とともに徐々に増大し, 一定値を得るまで約 2 時間を必要とした。これは還元剤の添加により銅(II) も一部還元され, 冷却後再び酸化されるためと考えられる。従って還元剤は加えないほうがよかった。以上の結果により本実験では加熱時間を 25 分間とした。

ニッケル, 亜鉛などの金属イオンが共存すると, 加熱により赤色の呈色が増大するが, 室温まで冷却すると退

色し加熱前とほぼ同様の呈色となる。これは温度の上昇とともにこれらの XO 錯体の生成定数の値が増大するためと考えられる。4 ppm 以上のアルミニウム及び 5 ppm 以上のクロム(III) が共存すると, 加熱前の (5~7) 倍の吸光度を示した。従ってこれらの金属イオンの影響を消去するため, 加熱後の溶液を対照とし, 過酸化水素を加えた溶液の吸光度を測定する方法を用いた。

3.1 の操作において, 2.5 M 塩酸の添加量を変え, 鉄の吸光度に対するその影響を調べた。塩酸濃度は (0.09~0.13) M (pH 1.02~1.20) にわたって一定最高の吸光度を与えた。

3.1 の操作において最終塩酸濃度を 0.10 M とし, XO 溶液の添加量を変え吸光度に及ぼす影響を調べた。全容 25 ml に対して XO 溶液を 2 ml 以上加えたときほぼ一定の吸光度を与えた。しかし, XO 濃度が低いときほど, 銅など共存金属イオンの濃度の増大とともに鉄の吸光度の低下率が大きくなるので, 本実験では XO 溶液を 5 ml 加えることにした。

又, 全容 25 ml に対して過酸化水素水 (30%) を (0.05~0.3) ml 加えたときはほぼ一定の吸光度を与えた。この溶液の吸光度は, 発色後 1 時間経過してもほとんど変化しなかった。

3.2.2 銅その他の共存イオン 3.1 の操作において, 鉄(III) 30.3 μ g を採り, 銅(II) の量を変えて加え, 吸光度に及ぼすその影響を調べた (Fig. 1)。銅の量の増大とともに吸光度は減少する傾向を示す。これは

Fig. 1 Effect of copper concentration

Fe: 30.3 μ g; Wavelength: 535 nm; Reference: Reagent blank; A: Absorbance after 25 min heating; B: Absorbance after addition of hydrogen peroxide; C: Difference between A and B

銅錯体の生成量の増大に伴い、鉄錯体の生成率が低下したためと考えられる。

鉄の量と吸光度との間の関係に及ぼす銅の影響を調べた (Fig. 2)。これらの間にはいずれも直線関係が成立

Fig. 2 Effect of diverse cations on the determination of iron

Cu(II) added (mg): (1) 0, (2) 1.0, (3) 5.0, (4) 10; (5) Ni 160 mg, Cu 1.5 mg; (6) Zn 500 mg, Cu 0.5 mg

するが、銅の量の増大とともに直線のこう配の値が減少した。

この場合 1.2 ppm の鉄の定量に対して、5000 ppm のナトリウム、カルシウム、アンモニウム、硝酸イオン、過塩素酸イオン、硫酸イオン、500 ppm のニッケル、亜鉛、マンガン(II)、鉛、カドミウム、リン酸イオン、100 ppm のモリブデン(VI)、50 ppm のアルミニウム、クロム(III) は影響を与えなかった (相対誤差 3% 以内)。しかし、これらの金属イオンがこれ以上存在すると、XO と錯体を生成し鉄錯体の生成率を低下させると考えられ、吸光度が低下した。例として、それぞれニッケル 6400 ppm、亜鉛 20000 ppm 存在する場合の鉄量と吸光度の関係も示した (Fig. 2)。これらの間には直線関係が成立するが、共存金属イオンの量により直線のこう配の値が変化する。

従って、Fig. 2 に見られるように、銅及び多量のニッケル、亜鉛などが共存する場合は、標準添加法により鉄を定量する必要がある。

標準添加法により 1.2 ppm の鉄を定量する場合、それぞれ銅 650 ppm、ニッケル 8000 ppm、亜鉛 20000 ppm、クロム(III) 150 ppm、アルミニウム 200 ppm、

カドミウム 10000 ppm、鉛 10000 ppm、マンガン 10000 ppm までは共存を許された。過酸化水素を加えたとき別の錯体を生成するチタン³⁾、コバルト(II) は影響が大きい、それぞれ 0.05 ppm、30 ppm までは共存を許された。又、クロム(III) が 80 ppm 以上存在するとき、吸光度が不安定となり時間の経過とともに減少するので、過酸化水素を加えた後 10 分以内で吸光度を測定する必要があった。

3.2.3 合成試料中の鉄の定量 以上の結果をふまえ、種々の金属イオンを共存させた合成試料中の鉄を本法により定量した (Table 1)。(0.6~8)% の誤差内、(0.7~8%) 内の変動係数で鉄の定量が可能であった。このように本法によると、多量の金属イオンの共存下で、分離しないで直接水溶液中で微量 {(0.12~1.2) ppm} の鉄を定量することができる。

Table 1 Analytical results of synthetic samples

Sample†	Iron taken (µg)	Iron found (µg)‡
I	13.6	13.9±0.1
II	10.0	10.2±0.8
III	15.2	15.3±0.1
IV	9.1	8.5±0.3
V	30.3	30.2±0.3
VI	15.2	15.3±0.2

Sample	Ni	Cr	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Al
I	—	0.15	0.02	0.06	0.02	0.06	0.05	0.01
II	7	2.5	—	—	2	—	—	1
III	3	0.3	—	1	3	2	2	0.3
IV	160	—	—	—	1.5	—	—	—
V	5	—	—	0.1	5	0.1	4	—
VI	0.1	0.1	0.1	0.1	1	0.1	500	0.1

† Amount of coexistent metal ions (mg/25ml); ‡ Error is standard deviation ($n=6-7$).

文 献

- 1) K. L. Cheng : *Talanta*, **3**, 147 (1959).
- 2) B. Budesinsky : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **188**, 266 (1962).
- 3) 小友 允 : 分化, **14**, 677 (1965).
- 4) B. L. Gupta : *Microchem. J.*, **18**, 363 (1973).
- 5) M. Otomo : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 1341 (1963).

☆

Spectrophotometric determination of iron with Xylenol Orange. Hiroshi NISHIDA, Taeko NISHIDA and Toshinori SEGAWA (Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate)

When a mixture of iron(III) and Xylenol Orange (XO), in a 0.1 M hydrochloric medium, was heated in the presence of the other cations such as copper(II), only iron(III) was reduced to iron(II) with XO and

a red iron(III)-XO complex was faded. By the addition of hydrogen peroxide to this solution, the iron(III)-XO complex was formed again. From the difference of the absorbance of the both solutions, iron was determined. The procedure is as follows: To the sample solution in a test tube, add 1.0 ml of 2.5 M hydrochloric acid and 5.0 ml of 0.2% XO solution. Dilute to 25 ml with water. After heat for 25 min in a boiling water bath and cool to room temperature. Transfer an aliquot of the solution into a cell to use as a reference solution. To the remainder of the solution in the test tube, add 0.1 ml of 30% hydrogen peroxide, and measure the absorbance of this solution at 535 nm against the reference solution. The slope of the calibration curves obtained was decreased in the presence of copper and large amounts of nickel and zinc. In this case, therefore, the amount of iron was obtained by the standard addition method. The other cations did not interfere, but titanium interfered seriously. The precision for the determination of (0.12~1.2) ppm of iron was found to be (0.6~8)% as the relative error and (0.7~8)% as the coefficient of variation.

(Received Oct. 26, 1978)

Keywords

Iron
Spectrophotometry
Xylenol Orange

細管式等速電気泳動法による EDTA 錯体の泳動挙動

吉田仁志[®], 糠塚いそし, 碁目清一郎*

(1978 年 8 月 4 日受理)

1 緒 言

細管式等速電気泳動法は、高分解能、高感度の点と定量も可能であることから近年注目され、その利用も多い。しかし、これまでの主要な対象はアミノ酸やペプチドなどの有機物であり、無機物ではハロゲン化物イオンや単純な金属イオンなどに限られ、金属錯体への応用例はほとんどみられない¹⁾。

著者らは、この方法の金属錯体の分離定量法としての有用性を知ることを目的として、幾つかの実験を行っ

た。すなわち数種の金属-EDTA 錯体を選び、その安定度定数、リーディング液の pH、リーディング液中のカウンターイオンなどがこれら錯体の泳動挙動に与える影響について検討した。又、それらの相互分離の可能性などについても検討した。

その結果、II 価金属の EDTA 錯体よりも III 価金属の EDTA 錯体のほうが移動度が小さいことが示された。又、EDTA 錯体の泳動挙動は中心金属とカウンターイオンとの錯形成に大きく影響されるが、この効果を利用して分離能を高めることができた。更に、移動度と分子量の関係も IIB 族元素の錯体につき良い直線性が認められた。

2 装置及び試薬

装置は島津細管式等速電気泳動分析装置 IP-1B 型を使用した。泳動管 (PTFE 製) は内径 0.5 mm, 長さ 20 cm であり、泳動電流は 75 μ A, 恒温槽は 20°C に設定した。

リーディング液とターミナル液の組成を Table 1 に示す。

各種 EDTA 錯体は同仁化学研究所製のものから 0.01 M 水溶液を調製し、マイクロシリンジで、実験条件に応じて (1~9) μ l を注入した。

Table 1 Electrolyte systems

	Leading electrolyte	Terminating electrolyte
I	Histidine-HCl (0.01M) pH4.2	Glutamic acid (0.01M)
II	Histidine-HCl (0.01M), Histidine	Glutamic acid (0.01M)
III	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.01M)	Glutamic acid (0.01M)
III'	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.01M)	TES† (0.01M), Histidine
IV	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.07M)	Glutamic acid (0.01M)
IV'	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.07M)	TES (0.01M), Histidine
IV''	HCl (0.01M), Tris†† (ca. 0.01M)	Glutamic acid (0.01M)
V	HCl (0.01M), Tris (0.015M)	Glutamic acid (0.01M), Tris, Ba(OH) ₂
VI	HCl (0.01M), Tris (0.05M)	Glutamic acid (0.01M), Tris, Ba(OH) ₂

† N-Tris(hydroxymethyl) methyl-2-aminoethanesulfonic acid;

†† 2-Amino-1,3-dihydroxy-2-hydroxymethylpropane

3 実験結果と考察

3.1 EDTA 錯体の電位こう配値に及ぼす pH の影響

リーディング液の pH を変化させたときの各種 EDTA 錯体の泳動挙動を Fig. 1 及び Table 2 に示す。なお、Fig. 1 では縦軸にはリーディングイオンの電位こう配値と試料の電位こう配値の比, PR 値 (potential gradient ratio value) をとった。この値は両者の

* 北海道大学理学部化学科 : 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目