

# 1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラ ズロンと非イオン性界面活性剤を 用いる鉄(Ⅲ)の吸光光度定量

赤間美文\*・佐藤健二\*\*・童 愛 軍\*\*\*・田中 誠之\*\*\*\*

## Spectrophotometric determination of ion(Ⅲ) with 1-phenyl- 3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone in the presence of a non-ionic surfactant

by Yoshifumi AKAMA, Kenji SATO, Aijun TONG  
and Shigeyuki TANAKA

### Summary

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) reacts with Fe(III) to form a water-insoluble reddish complex. It can be easily solubilized in an aqueous solution containing surfactant.

A simple and selective spectrophotometric method was developed for the determination of Fe(III) based upon the reaction with HPMBP at pH 2 in the presence of Triton X-100. The solubilized Fe(III)-PMBP complex has an absorption maximum at 445 nm and its absorbance was constant over the pH range from 1 to 5. The calibration curve was linear up to 150  $\mu\text{g}$  Fe(III)/25 ml and the molar absorption coefficient of the complex was  $5.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ . The acid dissociation constant of HPMBP was also determined in 10% (v/v) dioxane-water at 25°C and ionic strength of 0.1 M and found to be  $10^{-3.8}$ .

The procedure for the determination of Fe(III) is as follows: Transfer the sample solution containing up to 150  $\mu\text{g}$  of Fe(III) to a 25 ml volumetric flask. Adjust the pH to about 2 with 5 ml of 1 M acetate buffer solution and add 3 ml of  $5.0 \times 10^{-3}$  M HPMBP in 20% (w/v) Triton X-100 solution. Then, dilute the solution to the mark with water. Measure the absorbance at 445 nm against the reagent blank. The co-existence of 50 times of metal ions such as  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$

\* 理工学部化学科助教授 分析化学

\*\* 理工学部化学科助手 分析化学

\*\*\* 理工学部化学科研究員 中国新疆大学化学系助手

\*\*\*\* いわき明星大学基礎理学科教授 分析化学

and  $\text{Zn}^{2+}$  did not interfere. The coefficient of variation for ten determinations was 0.3% for 100  $\mu\text{g}$  Fe(III)/25 ml. The proposed method was confirmed to be successfully applicable to the determination of Fe(III) in aluminum nitrate.

## 1. 緒 言

鉄の吸光光度定量法としては、多数報告されている。特に、1,10-フェナントロリン<sup>1)</sup>、チオシアン酸塩<sup>2)</sup>などを発色試薬とする方法は一般的である。これまでに著者らは、各種金属イオンの抽出に 1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン (HPMBP) あるいは 4-アシル-5-ピラゾロン誘導体を利用してきた<sup>3)~5)</sup>。これらのキレート剤は多くの金属イオンと反応し安定な錯体を形成するが、ほとんどの場合呈色しない。しかし、鉄(III)とは反応性が高く、他の金属イオンが反応しない低い pH 領域でも反応し微量でも赤色を呈する。この反応を利用した鉄の吸光光度定量法については既に報告した<sup>6)</sup>。この方法は妨害元素が少なく、鉄の分析法として優れているが、発色試薬として用いられたこれらのキレート剤および金属錯体が水に難溶であることから溶媒抽出法を併用している。従って、分析操作が多少煩雑である。

一方、これまでに界面活性剤を利用して、水に難溶の錯体を可溶化し吸光光度定量する方法も検討されている<sup>7)</sup>。このような方法は、溶媒抽出を行わないので操作が簡便であり、また界面活性剤を用いることによって、呈色の安定化<sup>8)</sup>ならびに感度の向上<sup>7)</sup>が認められる場合もある。

そこで、本研究では、界面活性剤共存下で HPMBP と鉄(III)を反応させ赤色に呈色した錯体を可溶化する鉄(III)の定量方法について検討した。また、界面活性剤としては、分散力や水に対する溶解度の大きい非イオン性界面活性剤であるトリトン X-100 を用いた。

## 2. 実 験

### 2-1 装置及び試薬

吸収スペクトル及び吸光度の測定には、島津製ダブルビーム自記分光光度計 UV-210A 型、及び UV-110-01 型と 10 mm 石英セルを用いた。pH 測定には、東亜電波製 HM-18-ET 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

鉄(III)標準溶液：特級鉄ミューウバン 4.317 g を硫酸 (1+15) 20 ml を含む水に溶解し全量を 500 ml とした。使用に際して、適宜これを希釈して用いた。 $5.0 \times 10^{-3}$  M HPMBP-トリトン X-100 溶液：HPMBP 0.140 g を採取し、トリトン X-100 溶液 20.0 g に溶解した後、水で希釈して 100 ml とした。なおこの溶液は、HPMBP 濃度  $5.0 \times 10^{-3}$  M で、トリトン X-100 については 20% (w/v) である。HPMBP は Jensen<sup>9)</sup>の方法に準じて合成され、その後元素分析、融点、NMR、マススペクトルなどを測定し確認した。その他、本実験に使用した試薬は市販特級品である。

### 2-2 鉄の定量操作

鉄(III) 150  $\mu\text{g}$  以下を含む溶液を 25 ml メスフラスコにとり、pH 約 2 の 1 M HCl-1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  緩衝溶液 5 ml、さらに  $5.0 \times 10^{-3}$  M HPMBP-トリトン X-100 溶液 2 ml を加え最後に水で標線までうすめた。この溶液をよく振り混ぜた後、数分間静置し試薬ブランクを対照として 445 nm における吸光度を測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 HPMBP の酸解離定数

10% (v/v) ジオキサン水溶液に HPMBP を  $5.0 \times 10^{-5}$  M の濃度に溶解し、その溶液の pH を種々変化させた場合の吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。図中の 1 は pH=10.30, 2 は pH=5.80 における吸収スペクトルを示しており、ほとんど差が認められない。これらは、HPMBP よりプロトンが解離したイオン PMBP<sup>-</sup> の吸収スペクトルである。また、低い pH 領域では未解離の HPMBP の吸収スペクトルを示している。なお、262 nm に明りょうな等吸収点が認められ、これらの化学種の上に単一の酸塩基平衡が存在すると考えられる。以上のことより、適当な波長を選び、pH を種々変化させたときの吸光度を測定すれば未解離の HPMBP 及び PMBP<sup>-</sup> イオンの濃度を求めることができる。

HPMBP の解離平衡と酸解離定数  $K_a$  はそれぞれ (1) 及び (2) 式のように表わすことができる。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{PMBP}^-]}{[\text{HPMBP}]} \quad \cdots (2)$$

HPMBP の初濃度を  $a$  mol/l, 未解離の HPMBP 濃度を  $x$  mol/l とすれば、(2) 式は (3) 式のように表わされる。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+](a-x)}{x} \quad \cdots (3)$$

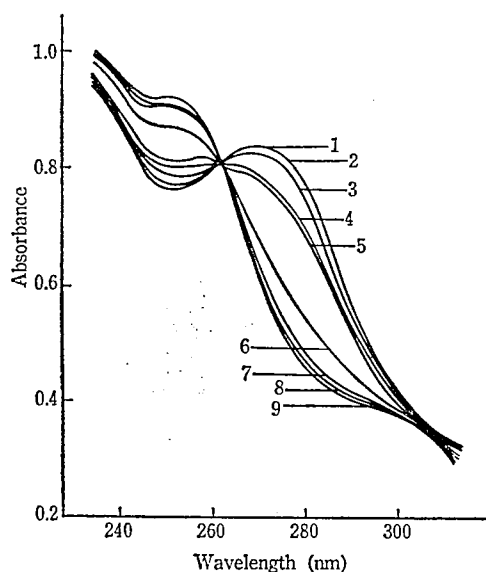


Fig. 1 Absorption spectra of HPMBP in 10% (v/v) dioxane-water at various pH values. HPMBP  $5 \times 10^{-5}$  M; pH (1) 10.30; (2) 5.84; (3) 4.80; (4) 4.31; (5) 4.15; (6) 3.39; (7) 2.83; (8) 2.45; (9) 2.30.

一方、高い pH 領域では HPMBP がすべて解離していると考えられる。そこで、このときの吸光度を  $E'$ 、解離したもののモル吸光係数を  $\epsilon_{A^-}$  とすれば (4) 式が成立する。

$$E' = \epsilon_{A^-} \cdot [\text{PMBP}^-] = \epsilon_{A^-} \cdot a \quad \dots\dots(4)$$

また、(1) 式の平衡が成り立っている pH 領域での吸光度を  $E$  とし、HPMBP のモル吸光係数を  $\epsilon_{HA}$  とすれば (5) 式が成立する。

$$\begin{aligned} E &= \epsilon_{A^-} \cdot [\text{PMBP}^-] + \epsilon_{HA} \cdot [\text{HPMBP}] \\ &= \epsilon_{A^-} \cdot (a-x) + \epsilon_{HA} \cdot x \end{aligned} \quad \dots\dots(5)$$

(4) 式と (5) 式より (6) 式が得られる。

$$\begin{aligned} E - E' &= (\epsilon_{HA} - \epsilon_{A^-}) \cdot x \\ x &= \frac{E - E'}{\epsilon_{HA} - \epsilon_{A^-}} \end{aligned} \quad \dots\dots(6)$$

(3) 式と (6) 式より (7) 式が導かれる。

$$\frac{a}{E - E'} = \frac{1}{\epsilon_{HA} - \epsilon_{A^-}} + \frac{K_a}{[H^+](\epsilon_{HA} - \epsilon_{A^-})} \quad \dots\dots(7)$$

(7) 式は、 $a/(E-E')$  と  $1/[H^+]$  との関係プロットすれば直線になることを示している。そこで、 $5.0 \times 10^{-5}$  M HPMBP・10% (v/v) ジオキサン-水溶液の pH を種々変化させ、25°C で、イオン強度を 0.1 M とし 280 nm および 255 nm の吸光度を測定した。Fig. 2 に  $a/(E-E')$  と  $1/[H^+]$  との関係を示した。その結果より、HPMBP の pKa 値として 3.8 を得た。

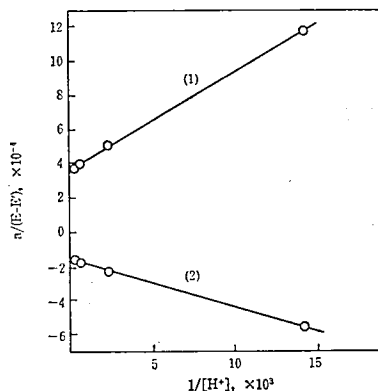


Fig. 2 Plots of  $a/(E-E')$  vs.  $1/[H^+]$   
HPMBP:  $5 \times 10^{-5}$  M in 10% (v/v) dioxane-water;  $\mu=0.1$  M; 25°C; Wavelength: (1) 255 nm, (2) 280 nm.

### 3-2 HPMBP 及び鉄錯体の吸収スペクトル

2-2 の操作に従って得られた鉄錯体及び HPMBP の吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。曲線 1 は、鉄(III)-PMBP 錯体の吸収スペクトルで 445 nm に極大吸収を示した。また曲線 2 は、reagent blank の吸収スペクトルで 445 nm における吸収は、わずかである。従って、本実験では波長 445 nm で吸光度を測定した。

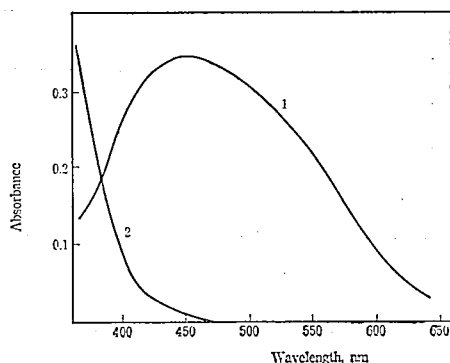


Fig. 3 Absorption spectra of Fe(III)-PMBP complex and reagent blank.

Fe(III): 100  $\mu\text{g}$ ; HPMBP:  $4 \times 10^{-4}$  M; Triton X-100: 1.6% (w/v); pH: 2.3

1: complex (Ref: Reagent blank)

2: Reagent blank (Ref: water)

### 3-3 pH の影響

2-2 に従って操作し、鉄錯体の吸光度に及ぼす pH の影響について検討した。その結果を Fig. 4 に示す。pH 1 以上で一定の吸光度が得られた。鉄は比較的低い pH 領域においても加水分解し沈殿するのでそれを防ぐため、約 pH 2 の条件を採用した。また、低い領域において、鉄以外の多くの元素は HPMBP と反応しなくなるので、それらの影響を防ぐことができる。

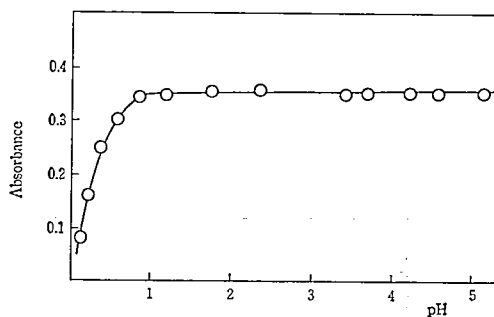


Fig. 4 Effect of pH on the absorbance

Fe(III): 100  $\mu\text{g}$ ; HPMBP:  $4 \times 10^{-4}$  M; Triton X-100: 1.6% (w/v)

### 3-4 HPMBP 量の影響及び呈色の安定性

一定量の鉄(III) (100  $\mu\text{g}$ ) に対して、 $5.0 \times 10^{-3}$  M HPMBP-トリトン X-100 溶液の添加量を変化させ 2-2 の操作に従って測定し、その影響について検討した。Fig. 5 に示されるように先の HPMBP 溶液の添加量が 1.7 ml 以上で一定の吸光度が得られた。そこで、HPMBP 溶液 2 ml を加えることにした。

次に、鉄(III)-PMBP 錯体の呈色の安定性を調べるため、2-2 の操作により発色させた

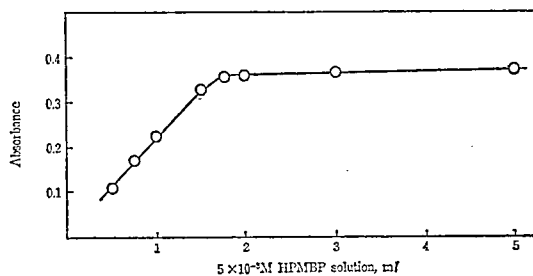


Fig. 5 Effect of amount of HPMBP  
Fe(III): 100  $\mu$ g; Triton X-100: 1.6% (w/v);  
pH:  $2 \pm 0.3$

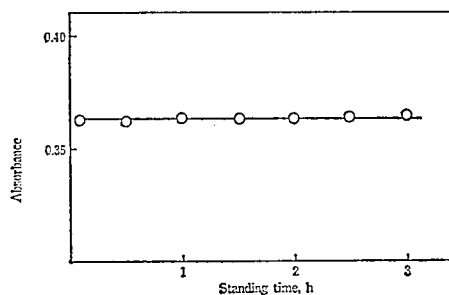


Fig. 6 Effect of standing time on the absorbance  
Fe(III): 100  $\mu$ g; HPMBP:  $4 \times 10^{-4}$  M; Triton  
X-100: 1.6% (w/v)

ものについて、445 nm における吸光度の経時変化を測定した。Fig. 6 に示されるように、発色してから少くとも3時間までは安定であった。

### 3-5 検量線及び感度

2-2 の操作に従って検量線を作成した結果、鉄(III)の濃度が少くとも6 ppm までは、吸光度と濃度の間に原点を通る良好な直線関係が得られた。それを Fig. 7 に示す。また、445 nm におけるモル吸光係数は、 $5.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$  であった。一方、*n*-ブタノー

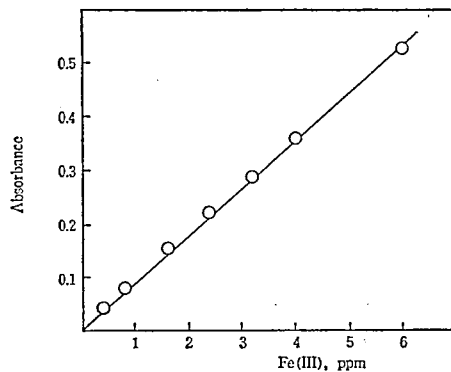


Fig. 7 Calibration curve  
HPMBP:  $4 \times 10^{-4}$  M; Triton X-100: 1.6% (w/v);  
pH:  $2 \pm 0.3$

ルを用いた溶媒抽出法による場合のモル吸光係数は  $5.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^3$  であり、本法とほとんど同じ結果を示している。また、0.4 ppm 及び 4 ppm の鉄(III)溶液についてそれぞれ10回の繰り返し測定を行い、相対標準偏差を求めたところ 1.5 及び 0.3% であった。

### 3-6 共存イオンの影響

鉄(III) 100  $\mu\text{g}$  に対して、各種金属イオンを単独に共存させ 2-2 の操作に従って測定し、それらの影響について検討した。その結果を Table 1 に示した。ここに示した9種類の元素に関しては鉄(III) 100  $\mu\text{g}$  に対して、少くとも 5 mg まではそれらの妨害が認められなかった。

Table 1 Effect of diverse ions on absorbance at 445 nm

Ion	Added as	Ion added (mg)	Absorbance
—	—	—	0.363
Co(II)	Chloride	5	0.363
Cd(II)	"	"	0.362
Ni(II)	"	"	0.363
Mg(II)	"	"	0.361
Ca(II)	"	"	0.361
Sr(II)	"	"	0.362
Na(I)	"	"	0.361
Al(III)	"	"	0.362
Zn(II)	"	"	0.361

Fe(III) taken: 100  $\mu\text{g}$ ; Each result is the mean of three separate analyses.

### 3-7 実際分析

本法を市販の硝酸アルミニウム中の鉄の定量に応用した。硝酸アルミニウムを 20 g 採取し、水に溶解後、全量を 100 ml とした。この溶液から 5 ml を分取し、2-2 の操作に従って鉄(III)を定量した。また、試料溶液 (5 ml) に鉄(III)を 100  $\mu\text{g}$  添加した場合の回収率は99%であった。その結果を Table 2 に示した。なお測定回数はいずれも 5 回でその平均値を示した。

Table 2 Determination of iron in aluminum nitrate

Sample taken (g)	Aliquot	Fe(III) added ( $\mu\text{g}$ )	Fe(III) found ( $\mu\text{g}$ )	Recovery (%)
20.00	1/20	0	17	
	"	100	116	99

mean values of five determinations

## 4. 結 言

鉄(III)イオンは、HPMBP と反応して水に難溶性の赤色錯体を形成する。この錯体は、

非イオン界面活性剤であるトリトン X-100 によって可溶化される。このことを利用した鉄(III)の吸光光度定量法について検討した。その結果、445 nm におけるモル吸光係数は  $5.1 \times 10^3$  で、0.4 ppm の鉄(III)でも精度よく定量できた。また本法は、共存イオンの影響がほとんどなく、鉄に対する選択的分析法と言える。さらに、溶媒抽出する必要がないので、操作が簡便で迅速な方法である。本分析法を硝酸アルミニウム中の鉄(III)の定量に応用したところ、多量のアルミニウムの影響は認められず、満足な結果が得られた。

本研究の大部分は、著者らの指導のもとに61年度化学科卒業生の田中伸男、高橋俊一両君によって行われたものであり、ここに感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 無機応用比色分析編集委員会編：“無機応用比色分析”，2巻，p. 334 (1974)，(共立出版)。
- 2) “同上” p. 337。
- 3) Y. Akama, K. Sato, M. Ukaji, T. Kawata, M. Kajitani: Polyhedron, 4, 59 (1985)。
- 4) Y. Akama, H. Yokota, K. Sato, T. Nakai: Talanta, 33, 288 (1986)。
- 5) Y. Akama, K. Sato, T. Nakai, M. Kajitani, S. Kishimoto: Anal. Sci., 3, 141 (1987)。
- 6) 赤間美文，中井敏夫，河村文一：分析化学，27, 287 (1978)。
- 7) 林謙次郎，佐々木義明，田頭昭二，伊藤和晴：分析化学，30, T61 (1981)。
- 8) 林謙次郎，佐々木義明，田頭昭二，原田京子，岡村恵子：分析化学，27, 338 (1978)。
- 9) B. S. Jensen, Acta Chem. Scand., 13, 1668 (1959)。