



ミニ特集・6

材料分析の高精度化への挑戦

接触分析法による超微量分析と フローインジェクション法による高精度化

Catalytic Determination of Ultratrace Amounts of Metal Ions and
Its Application to High Precision Flow Technique

板橋英之
Hideyuki Itabashi

群馬大学 工学部 応用化学科 助教授

1 はじめに

定量目的成分がある種の反応の触媒として作用する場合、この反応（接触反応）を利用すると、その成分の高感度な分析法を設計することができる。この方法は接触分析法といわれ、主として溶液中の金属イオンや無機陰イオンの超高感度定量法として利用されている。

筆者はこれまで環境水中に溶存する微量元素の定量法の開発を研究の主たる目的としてきたが、日本鉄鋼協会（鉄鋼プロセス化学分析技術のスキルフリー化）への参加をきっかけに、鉄鋼試料中の微量元素の定量法の開発も試みている。本誌の読者にとっては“鉄鋼試料”を対象とした分析法の方がより興味深いと推察するが、本稿では接触反応を利用した溶液中の超微量金属イオンの定量法について紹介させていただく。接触分析法は極めて高感度な定量法であり、材料中の微量元素の定量法としても有用な手段となり得るものとする。また、本反応系をフローインジェクション法と組み合わせることで、ppb～pptレベルの極微量の元素の高精度な分析システムを容易に構築することができる。本稿では色素生成反応を利用した銅（Ⅱ）の接触分析法と、金属置換抽出反応を利用した銀（Ⅰ）の接触分析法を中心に解説する。

2 接触反応を利用した吸光光度法

近年、溶液中の微量元素の定量法としては原子吸光光度法や誘導結合プラズマ発光分光分析法などの原子スペクトロメトリーが多用されているが、環境分析や工程管理分析の分野では、試料の採取地点で分析する、いわゆる“現場分析（オンサイト分析）”のニーズが高く、比較的簡単な装置で測定が行える吸光光度法は現在でも有用な方法の一つである。しかしながら、発色試薬と目的化学種との化学量論的な反応を利用する吸光光度法は、感度不足のため、超微量元素の定量

に際しては濃縮などの前処理を必要とする場合が多い。例えば、 10^5 台のモル吸光係数を有し、最も高感度な吸光光度定量用試薬の一つとして知られるボルフィリンを用いた場合でも、目的成分濃度 $10^{-8} \text{mol dm}^{-3}$ (ppb) レベルの定量が限界となる（光路長1cmの測定において、0.01の吸光度を与える目的成分の濃度を定量限界とした場合）。

一方、定量目的成分が触媒として主反応に関与することを利用した接触分析法は、通常の化学量論的な反応に基づく方法に比べ極めて高感度な定量が可能となる。例として、酸化剤 (Ox) の存在下、ある化学種AとBが反応して色素Pを生成する主反応に、定量目的成分であるCが触媒として作用する場合を考える（図1）。この反応においては、CはAまたはBを酸化して自身はC'に還元されるが、共存するOxにより再びCに酸化され色素生成反応に関与することになる。ここで、触媒が存在しない場合の反応速度が触媒存在下での反応速度に比べて著しく小さい場合、一定時間反応させた際の色素Pの生成量は触媒Cの濃度に比例するので、この色素の吸光度を測定することにより触媒Cの定量が可能になる。今、仮に、触媒の添加から吸光度を測定するまでの時間内に図1の触媒サイクルが1,000回転したとすると、触媒の濃度の1,000倍の濃度の色素が生成することになり、この色素の極大吸収波長におけるモル吸光係数が十分に大きい場合には、化学量論的な反応を利用する通常の吸光光度法の1,000倍の感度を持ったCの定量法の設計が可能になる。

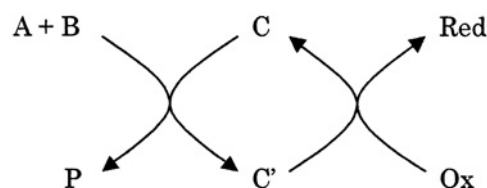


図1 色素Pの生成に及ぼすCの触媒作用
A, B: 反応化学種; P: 生成する色素; C: 触媒;
C': Cの還元化学種; Ox: 酸化剤; Red: Oxの還元化学種

3 色素生成反応を利用した銅(Ⅱ)の接触分析

3.1 バッチ法による検討¹⁾

色素の前駆体である4-アミノアンチピリン(4-AA)や3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH)は、酸化剤の存在下、フェノールやアニリンなどの水素供与体とカップリングして色素を生成する。この反応は室温では遅いが、マンガン(Ⅱ)や銅(Ⅱ)などの金属イオンの添加により接触的に促進され、生成した色素の吸光度を測定することにより、これら金属イオンの定量が可能となる。また、このタイプの反応においては、ある種の配位子(活性化剤と呼ばれる)の添加により金属イオンの触媒能が活性化することが知られており、さらに高感度な接触分析法が可能になる。

これまでに4-AAやMBTHのカップリングの相手として*N,N*-ジメチルアニリン(DMA)を用いたバナジウム(Ⅳ、Ⅴ)、クロム(Ⅲ)、マンガン(Ⅱ)、銅(Ⅱ)の接触分析法が開発されているが²⁾、近年、DMAの水溶性誘導体(これらは新トリンダー試薬という名称でDojindoから市販されている)が多数合成され、新たな反応系の開発を可能にしている。過酸化水素の存在下、MBTHと新トリンダー試薬の酸化カップリング反応に及ぼす銅(Ⅱ)の触媒活性について検討した結果を表1に示す。これより、生成する色素の極大吸収波長($\lambda_{\max}$)におけるモル吸光係数(ϵ)はいずれも 10^4 オーダーであり、DMAを用いた場合と比較して大きな差は認められないが、色素の生成速度(v)は用いる新トリンダー試薬の種類に大きく依存しており、特にDAOSを用いた場合はDMAの約70倍の速度で色素が生成されていることがわかる。この反応系で銅(Ⅱ)を添加しない場合には、反応はほとんど進行しないことから、MBTH-DAOS系では銅(Ⅱ)の触媒活性が極めて高いことがわかる。また、この反応系の活

表1 新トリンダー試薬の銅(Ⅱ)の触媒作用(DMAとの比較)

試薬	$\lambda_{\max}$	$\epsilon / 10^4$	$v^{*1} / \text{mol min}^{-1}$	相対速度 ^{*2}
DMA	588	4.14	2.51×10^{-7}	1
DAOS	525	3.08	1.72×10^{-5}	68.5
ADOS	568	5.16	8.20×10^{-7}	3.27
MAOS	570	4.58	6.66×10^{-7}	2.65
TOOS	590	5.89	5.55×10^{-7}	2.21
ALOS	601	5.40	2.70×10^{-7}	1.08
HALPS	579	4.14	2.41×10^{-7}	0.96

*1 0.2ppbの銅(Ⅱ)を共存させた場合の色素の生成速度

*2 DMAの v を1とした場合の相対値

DAOS: *N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-3,5-ジメチルアニリン

ADOS: *N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-*m*-アニシジン

MAOS: *N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-3,5-ジメチルアニリン

TOOS: *N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-*m*-トルイジン

ALOS: *N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)アニリン

HALPS: *N*-スルホプロピルアニリン

性化剤について検討したところ、 0.01 mol dm^{-3} のピリジンを共存させることで銅(Ⅱ)の触媒活性はさらに3倍程度大きくなることを見出した。MBTHとDAOSの酸化カップリング反応を主反応に、ピリジンを活性化剤に用いる反応系のバッチ法における銅(Ⅱ)の定量範囲は、 30°C で7.5分間反応させた場合が $0.02 - 0.1 \text{ ppb}$ 、 30°C で15分間反応させた場合が $0.002 - 0.008 \text{ ppb}$ であり、銅(Ⅱ)の吸光光度定量法としては最も高感度な方法の一つであるといえる。また、銅(Ⅱ)の定量に及ぼす共存イオンの影響について検討したところ、マグネシウム(Ⅱ)や鉄(Ⅲ)は銅(Ⅱ)の10,000倍、アルミニウム(Ⅲ)や亜鉛(Ⅱ)は銅(Ⅱ)の1,000倍共存しても妨害せず、比較的选择性も良好であることがわかった。

3.2 MBTH-DAOS反応系を利用した銅(Ⅱ)のフローインジェクション分析³⁾

接触分析法は、反応時間や反応温度を厳密に制御する必要があるため、バッチ操作で精度の良い結果を得るためにはかなりの熟練を要する。3.1節に示した銅(Ⅱ)の接触分析法においても分析値の相対標準偏差(R.S.D.)は3%程度となる。通常、接触分析法において、バッチ操作でR.S.D.1%以下の測定値を得るのは極めて困難である。一方、反応と検出を一連の流れの中で行うフローインジェクション分析(FIA)法は、反応時間や反応温度などの分析条件を一定に制御することができるため、極めて再現性の良い結果を得ることができる。

図2にMBTH-DAOS反応系を利用した銅(Ⅱ)のFIAシステムを示す。ここでは2台のダブルプランジャーポンプ(P)を用いて、キャリアー溶液(C:塩酸)、過酸化水素溶液(R_1)、DAOS溶液(R_2)、MBTH、ピリジン、ゼフィラミン、緩衝液の混合溶液(R_3)をそれぞれ $0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の速度で送液する。流路は全て内径0.5mmのテフロン管で構成されており、反応コイル(RC、内径0.5mm、長さ5mのテフロン管)の部分は 60°C の恒温槽(T)に浸してある。試料($130 \mu\text{l}$)は6方

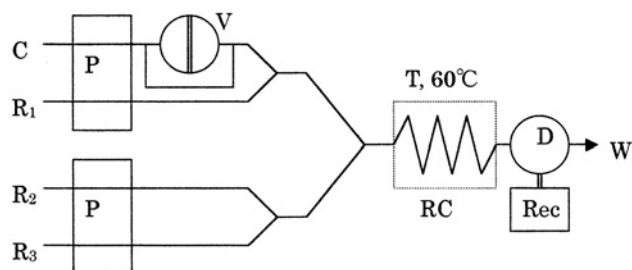


図2 銅(Ⅱ)のFIAシステム

C: キャリヤー (HCl, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$);

R_1 : H_2O_2 (0.8 mol dm^{-3}); R_2 : DAOS ($2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$);

R_3 : MBTH ($3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) + MOPSO緩衝液 (0.1 mol dm^{-3}) + ピリジン (0.5 mol dm^{-3}) + ゼフィラミン ($5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$);

P: ダブルプランジャーポンプ; V: 6方切り替えバルブ;

RC: 反応コイル; T: 恒温槽; D: 検出器; Rec: 記録計;

W: 廃液

切り替えバルブ (V) からキャリアの流れの中に注入され、各試薬溶液の流れと合流した後、内容量 $8\ \mu\text{l}$ のフローセル (光路長 10mm) を装着した可視分光光度計 (D) に導入される。ここでは、生成する色素の極大吸収波長 (525nm) における吸光度を連続的に測定し、得られるピーク高さから銅 (II) の定量を行う。なお、この反応系では、生成する色素がテフロン管に吸着し、テーリングが観測されたため R_3 溶液にゼフィラミンを添加した。ゼフィラミンの添加により、テーリングの少ないシャープなピークが得られ、ピーク高さも3倍近く増加した。本システムにおける銅 (II) の定量範囲は $0.005 - 0.75\text{ppb}$ であり、 0.5ppb の銅 (II) を10回繰り返し測定した際の R.S.D. は 0.21% と良好な結果が得られる。また、1時間あたり40試料の測定が可能である。

3.3 オールインジェクション分析法を用いる方法⁴⁾

FIA法は極めて有用な方法であるが、試薬を連続的に送液しているため、長時間の測定においては試薬の消費量と廃液量が多くなる。また、反応系が異なれば、その系に適した配管に組み替える必要があり、異なった目的成分を同一のシステムで分析するのは困難である。

本節では、試薬と試料を全てテフロン管の中に注入し、循環混合させてから検出器に導入する“オールインジェクション分析 (AIA) 法”を紹介する。図3にAIAシステムの配管図を示す。本システムは1台のポンプ (P) と検出器 (D、3.2節で用いたものと同様のもの) および5個の6方切り替えバルブ ($V_1 \sim V_5$) から構成されており、各バルブとポンプおよび検出器は内径 0.5mm のテフロン管で接続されている。MBTH-DAOS反応系を利用した銅 (II) のAIAの場合、図3a) のバルブポジションにおいて、 V_2 から MBTH 溶液を、

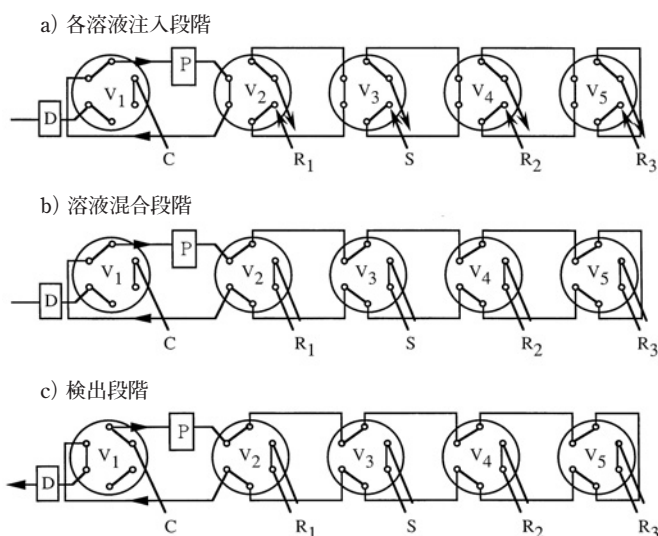


図3 AIAの配管図

C: キャリヤー; S: 試料溶液; $R_1 \sim R_4$: 試薬溶液;
 $V_1 \sim V_5$: 6方切り替えバルブ; P: ポンプ; D: 検出器

V_3 から銅 (II) 試料溶液を、 V_4 から DAOS 溶液を、 V_5 から過酸化水素溶液をそれぞれ注入する (注入量は各々約 $40\ \mu\text{l}$)。また V_1 にはキャリア溶液 (C、ピリジンと緩衝液の混合溶液) を入れた試薬ビンを接続しておく。その後、 $V_2 \sim V_5$ を図3b) のポジションに切り替え、テフロン管内を循環させて混合する。一定時間後、 V_1 を図3c) のポジションに切り替えて溶液を検出器に導入し、 525nm における吸光度を測定する。ポンプ流速 $2\text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$ において2分間循環させた際の銅 (II) の定量範囲は $2.5 - 10\text{ppb}$ であり、 5ppb の銅 (II) を10回繰り返し測定した際の R.S.D. は 0.87% である。

本法は3.2節で用いたFIA法より感度の点では劣るが、試薬を連続的に送液していないため、試料を数分間隔あるいは数十分間隔で測定する場合においても試薬の消費量と廃液量は極めて少ない。また、配管を組替えることなく異なった反応系にも応用することができる。例えば、鉄 (II) - フェナントロリン吸光光度法では、 V_2 からフェナントロリン溶液を、 V_3 から鉄 (II) 試料溶液を、 V_4 から酢酸ナトリウム溶液を注入し、 510nm の吸光度を測定することで、数十ppbオーダーの鉄 (II) を定量することができる。本システムを用いて 140ppb の鉄 (II) を10回繰り返し測定した際の R.S.D. は 0.19% であり、再現性も良好である。

4 金属置換抽出反応を利用した銀 (I) の接触分析⁵⁾

色素生成反応を利用する接触分析法の多くは、金属イオンの酸化還元反応が触媒サイクルの基本反応となっているため、触媒となる金属イオンは複数の酸化状態をとり易いものに限られる。一方、錯形成反応を主反応とする方法は、色素生成反応では触媒とならない金属イオンでも触媒として作用する可能性があるため、より多くの種類の金属イオンの接触分析法の設計が可能となる。本章では金属置換抽出反応が遊離の金属イオンの添加によって接触的に促進される“接触抽出反応”と、これを利用した銀 (I) のFIAについて解説する。

4.1 接触抽出反応

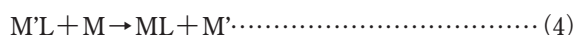
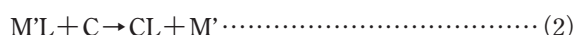
金属イオンの溶媒抽出では、通常は遊離の抽出試薬を有機溶媒に溶解したものを有機相に用いて、水相にある金属イオンを有機相に抽出するが、有機相の抽出試薬がすでに金属イオンと結合した錯体として存在する場合でも、その抽出試薬が水相にある金属イオンとより安定な錯体を形成する場合には、有機相の金属イオンと水相の金属イオンが置換する反応 (金属置換抽出反応) が起こる。この金属置換抽出反応の起こりやすさは、金属イオンと配位子 (この場合、抽出試薬と

水溶性のキレート剤) のルイス酸・ルイス塩基としての硬さ (ハード) 軟らかさ (ソフト) から定性的に評価することができる。

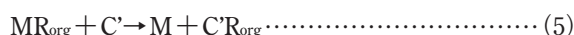
いま、Rをソフトな抽出剤、Lをハードな水溶性キレート剤、Mをハードな金属イオン、M'をソフトな金属イオンとした場合、HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 則より (1) の反応は定量的に起こることが予測される。



ここで、添え字orgはその化学種が有機相にあることを意味する。今、(1) の反応系の水相にハードな金属イオンCを添加した場合、HSAB則より (2) ~ (4) の反応が起こるものと期待される。

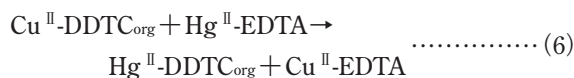


ここで、(2) ~ (4) の反応が (1) の反応よりも速い場合には、Cの添加により (3)、(4) の連鎖反応が誘発され、(1) の反応は接触的に促進されることになる。また、水相にソフトな金属イオンC'を添加した場合にも (5) の反応によりMが水相に遊離するため、(3)、(4) の連鎖反応が誘発されることになる。



従って、(1) の反応速度を適当な方法で追跡すればCまたはC'の接触分析が可能になる。

ここでは、Rにジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) を、Lにエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を、Mに銅 (II) を、M'に水銀 (II) を用いた (6) の反応において、水相に種々の金属イオンを添加し、有機相におけるCu^{II}-DDTC錯体 ($\lambda_{max} = 435nm$) の吸光度の減少量を測定することにより、それらの触媒活性の有無 (これらの分析の適否) について検討した。



その結果、アルカリ金属やアルカリ土類金属では触媒活性は認められなかったが、アルミニウム (III)、マンガン (II)、鉄 (II)、コバルト (II)、ニッケル (II)、銅 (II)、亜鉛 (II)、銀 (I)、カドミウム (II)、水銀 (II)、鉛 (II) については触媒活性が認められ、そのうち銀 (I) が最も高い活性を示した。

4.2 接触抽出反応を利用した銀 (I) のフローインジェクション分析

上記の反応を利用した銀 (I) のFIAシステムを図4に示す。ここでは、キャリアー溶液 (C) 中に銀 (I) 試料を注入し、R₁溶液 (Hg^{II}-EDTAと緩衝液の混合溶液) の流れと合流させた後、Cu^{II}-DDTC錯体を含むクロロホルム溶液 (R₂) の流れとセグメンター (S) を介して合流させる。抽出コイル

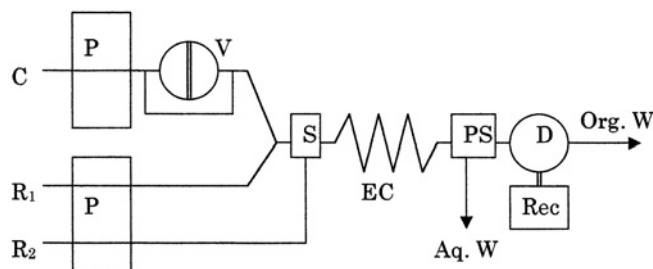


図4 銀 (I) のFIAシステム

C : キャリヤー (HNO₃, $1 \times 10^{-2} mol dm^{-3}$) ;
R₁ : Hg^{II}-EDTA ($4 \times 10^{-3} mol dm^{-3}$) + MES緩衝液 ($0.2 mol dm^{-3}$) ;
R₂ : Cu^{II}-DDTCクロロホルム溶液 ($1 \times 10^{-4} mol dm^{-3}$) ;
P : ダブルプランジャーポンプ ; V : 6方切り替えバルブ ;
EC : 抽出コイル ; S : セグメンター ; PS : セパレーター ;
D : 検出器 ; Rec : 記録計 ; Aq. W : 水相廃液 ; Org. W : 有機相廃液

(EC、内径0.5mm、長さ10mのテフロン管) 内で (6) の反応を行わせた後、セパレーター (PS) により分相し、有機相のみを検出器 (D) に導入する。ここでは435nmの吸光度の減少量から銀 (I) の定量を行う。本システムによる銀 (I) の定量範囲は20 ~ 100ppbであり、40ppbの銀 (I) を10回繰り返し測定した際のR.S.D.は0.28%である。

5 おわりに

本稿では、異なるタイプの反応を用いた銅 (II) と銀 (I) の接触分析とフローシステムによる定量法について紹介した。両法とも精度と感度については良好な結果が得られているが、材料分析に応用する場合にはマトリックスからの分離は必須の操作と思われる。現在筆者はフロー系を用いた鉄マトリックスの除去システムの開発を試みており⁶⁾、今後はこのシステムとFIAを組み合わせた“スキルフリー”な分析法の開発を行いたいと考えている。

参考文献

- 1) S. Ohno, N. Teshima, T. Watanabe, H. Itabashi, S. Nakano and T. Kawashima : *Analyst*, 121 (1996), 1515.
- 2) T. Kawashima and S. Nakano : *Anal. Chim. Acta*, 261 (1992), 167.
- 3) T. Kawashima, H. Itabashi, N. Teshima, M. Kurihara and S. Nakano : *Anal. Sci.*, 15 (1999), 835.
- 4) H. Itabashi, H. Kawamoto and T. Kawashima : *Anal. Sci.*, 17 (2001), 229.
- 5) H. Itabashi, M. Takahata, H. Kawamoto and H. Akaiwa : *Talanta*, 45 (1998), 549.
- 6) 板橋英之, 浅野 比, 川本 博 : 日本鉄鋼協会, 第138回秋季講演大会講演要旨集, (1999), 1444.

(2001年2月20日受付)