

Ferrozine および Phenanthroline を用いた Fe(II), Fe(III)測定法の検討

広島大学大学院	正会員	尾崎 則篤
広島大学工学部		喜多 康介
広島大学大学院	学生会員	佐藤 太一
広島大学大学院	正会員	金田一 智規
広島大学大学院	正会員	大橋 晶良

1. はじめに

本研究では、生物の微量必須元素である鉄に着目して研究を行った。J.H.Martin らの研究¹⁾以来、特に海洋の分野では研究が進められ、さまざまな結果が示されている。しかし、森林由来といわれる鉄がどのような形態をした鉄なのか、生物利用性の観点ではどのような形態の鉄が利用されているのか、などについてはまだ明らかとはいえない。鉄は自然水中において様々な形態で存在しているが、それぞれの形態別の鉄濃度測定法は現在でも難しく確立されているとは言い難い。そこで、本研究では特に基本的な分類となる Fe(II)、Fe(III)測定法について検討した。

2. 方法

本研究では、Ferrozine 法および Phenanthroline 法の 2 つの方法について吸光度測定を用いた比色分析による Fe(II)濃度測定を試みた。Ferrozine、Phenanthroline とともに Fe(II)と錯体を形成し発色を示す物質であり、この吸光度を測定することで Fe(II)濃度測定を試みた。測定が可能であるかの判断には、測定途中で鉄の形態が変化していない事を確認する必要があり、その判断指標として Eh(酸化還元電位)と pH に着目し研究を行っている。水中の Eh と pH を把握し、Eh-pH 図に照らし合わせることで水中の鉄の形態を予測できる。Eh-pH 図とは、水中における卓越した化学種の存在領域を電極電位と pH の 2 次元座標上に図示したものである。Eh-pH 図は、実際の環境で起こる現象のすべてを反映しているとは言い難いが、金属の形態の把握や腐食反応の理解の基本となる図である。これを用いて、測定前のサンプルの鉄の形態と試薬を添加し発色させたサンプルの鉄の形態(Fe(II)、Fe(III))を比較し形態の変化がな

いか調査した。

3. 結果

(1)Ferrozine による Fe(II)濃度測定

Ferrozine による Fe(II)濃度測定が可能か調査した。測定の手順を図 1 に示す。サンプルに硝酸鉄(Fe(III)標準液)を用いて、酸化剤を添加したサンプルで発色を示さず、還元剤を添加したサンプルで発色を示せば Fe(II)測定が可能であることになる。

最終的に酸化剤を添加したサンプル、還元剤を添加したサンプルの両方で発色を示し Fe(II)濃度測定ができていない事が明らかとなった。また、測定各段階で Eh-pH 図を用いて鉄の形態の把握を行った結果を図 2 に示す。Eh-pH 図より、発色させるための緩衝溶液である酢酸アンモニウムを添加すると、鉄の形態が Fe²⁺に安定してしまうことが分かった。これにより、サンプル中の鉄がすべて Ferrozine と錯体を形成してしまい Fe(II)濃度測定ができていないことが分かった。また、酢酸アンモニウム以外の各過程でも pH、Eh が大きく変化し、サンプル中の化学形態が変化してしまう可能性があることが分かった。

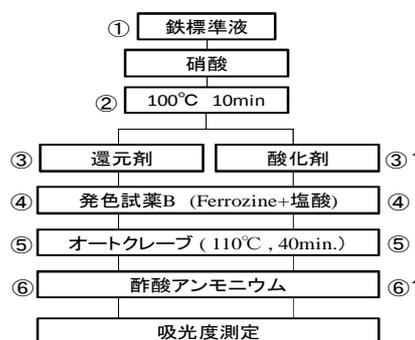


図 1 Ferrozine による Fe(II)、Fe(III)濃度測定手順

キーワード 鉄、Fe(II)、Fe(III)、Ferrozine、Phenanthroline、Eh

連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院工学研究科 TEL082-424-5718

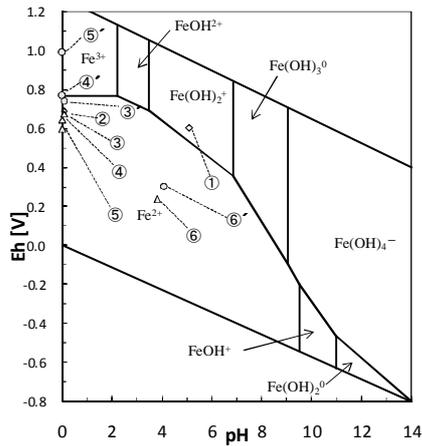


図2 測定各段階の溶液の Eh-pH

(2) Ferrozine+Milli-Q 試薬を用いた Fe(II)濃度測定法と Phenanthroline 法との比較

(1)の方法では測定不可能であったため、発色試薬として Ferrozine による方法を検討した。この測定法と既存の方法である Phenanthroline 法の両方で Fe(II)標準液、Fe(III)標準液による測定を行い比較検討した。測定手順を図3に示す。Phenanthroline 法での結果を見ると、濃度 $1000\mu\text{g L}^{-1}$ の Fe(III)標準液中に Fe(II)が $15\mu\text{gFe L}^{-1}$ 存在するという結果が得られた。しかし、Ferozine 法では濃度 $1000\mu\text{g L}^{-1}$ の Fe(III)標準液中に Fe(II)が $83.16\mu\text{gFe L}^{-1}$ 存在するという結果がえられており、2つの結果に差がみられた。

Ferozine 法、Phenanthroline 法両方について標準液と、試薬を添加しキレート形成させた直後の Eh と pH についても測定を行っている。その結果を Eh-pH 図にあてはめたものを図4.7に示す。Phenanthroline 法の結果をみると、標準液の pH、Eh を維持したままキレート形成している。つまり、鉄の形態を維持して測定がおこなわれていることが分かる。一方、Ferozine 法の結果をみると Eh、pH を維持できておらず、そのことによって鉄の形態が維持できていないと考えられた。また、先ほど表4.1で示した Ferrozine 法と Phenanthroline 法の Fe(III)標準液中の Fe(II)濃度の差について Eh-pH 図から考察すると、Fe(III)標準液+Ferozine の電位の値が Fe(III)+Phen の電位の値より小さくなっているのが分かる。Ferozine 法で Fe(III)溶液と発色した理由としては、Ferozine が Fe(III)とも結合する可能性も考えられた

が、そうではなく Ferrozine が Eh を低下させ、Fe(III)を Fe(II)に還元させたためである可能性が高いといえる。

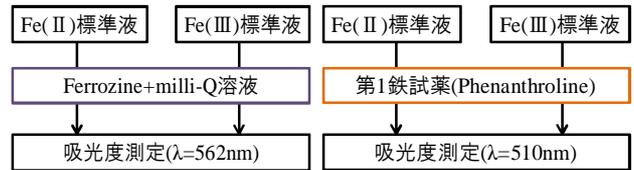


図3 Ferrozine 法、Phenanthroline 法の測定手順

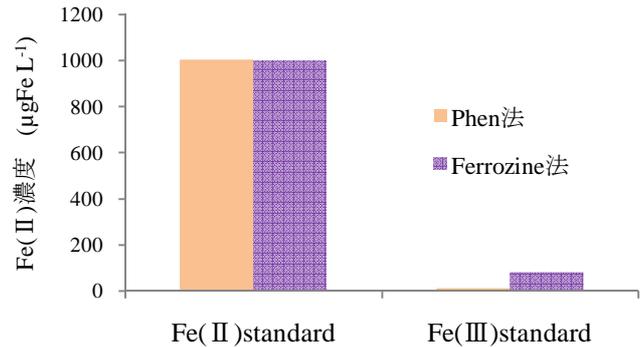


図4 Ferrozine 法と Phen 法の Fe(II)測定

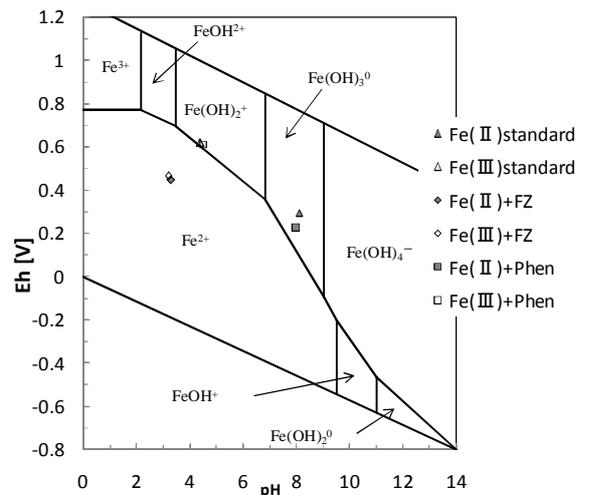


図5 FZ 法と Phen 法の Eh-pH

4. まとめ

Ferozine による Fe(II)濃度測定法については、Ferozine 自体が Eh と pH に影響を与え、鉄の形態が保持できずに測定ができていない事が分かった。Phenanthroline 法では鉄の形態が維持できており、Fe(II)測定ができていない可能性が示せた。

《参考文献》

1) J, H, Martin Iron in Antarctic waters Nature Vol.345, 156~158