

金属イオンの濃度を調べる試薬

中村 博

私たちの身の回りには様々な物質があふれています。物の量を測るといことは、環境を評価する上で重要な事です。しかし、色々な物の量を測るにはどういう方法があるのでしょうか。純粋なもので kg や g、mg のオーダーなら、直接、はかりで重量を測ることが出来ます。しかし、環境中の化学物質（有害なものもあれば有用なものもある）は、ほとんどが水に溶けている状態であり、微量です。この講座では、金属のイオンに焦点を当ててどうやってその量を測るのかについてお話しします。

1. 光と物質の相互作用

物を見るためには、光（電磁波）が最もよく用いられています。物を我々が見るときは、光の反射や吸収（色）が関与している場合は、マクロな形・色しか見えません。しかし、水に溶けている物や、目に見えないくらい小さなもの（ナノスケール以下の大きさ）を見るときには、光（電磁波）と分子、原子（イオン）との相互作用を使う必要があります。

これを理解する前に、光の性質を知る必要があります。光は、波として進み、その波長によって色が違います。例えば赤色は 600 nm、緑は 530 nm、紫は 410 nm など。しかし、物質と相互作用するときには、波長に応じたエネルギーを持った**粒子**として働きます。この光（粒子）の持つエネルギーは、例えば紫外線では化学物質を分解するほどの強いものです。

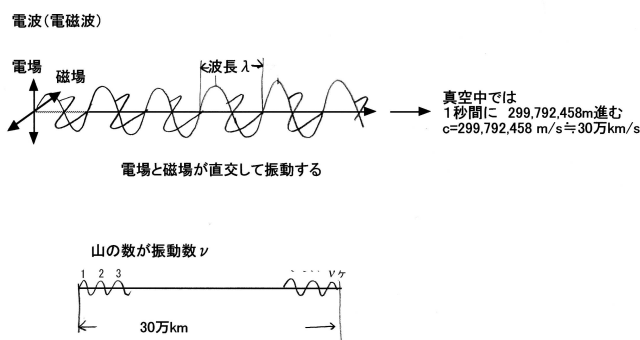


図1. 光と波

2. 原子吸光法

光と原子が相互作用する例として、炎色反応があります。アルカリ金属の塩を含む溶液をガスバーナーの炎の中に入れると色々な発光が見られます。炎によってエネルギーをも

表1. 炎色反応

カリウム	赤紫色
ナトリウム	黄色
リチウム	赤色
カルシウム	赤色
銅	緑色

らった原子が特有の発光を示すものです。アルカリ金属や、アルカリ土類金属、銅の発光が有名です。(表1)

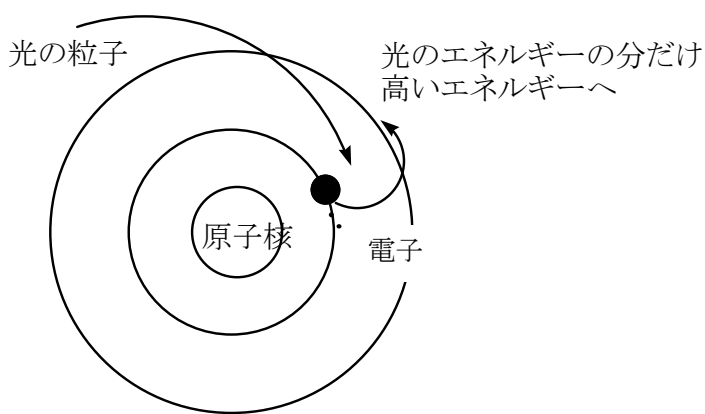


図2. 原子による光の吸収

これとは逆に、炎の中の原子に特定の光を当てると、光の吸収が起きます。(図2) これを原子吸光といいます。この吸収を利用した分析法が原子吸光法です。

この光の波長(粒子のエネルギー)は、測定する原子によって違うので、目的の元素(原子)の濃度だけを、高感度で測定できます。しかし水溶液中の金属イオンは直接測定できないので、高温の炎の中に噴霧して「原子化」させて測定します。

3. 吸光光度法

原子吸光法は高感度で測定できますが、難点として、

- 1) 大がかりな機械が必要。
- 2) 測定には熟練が必要。
- 3) 存在状態はわからない。

などがあります。特に3)については、例えば、銅イオンには、 Cu^+ と Cu^{2+} の2種類ありますが、この区別は出来ません。

そこで、**吸光光度法**というのがあります。

単純にいうと、色のついた物の色の濃さで濃度を測る方法です。(比色法ともいいます) 単純にいうと、色のついた物の色の濃さで濃度を測る方法です。(比色法ともいいます)

必要な機械もそれほど大がかりではありませんし、大まかには、目視でも行えます。

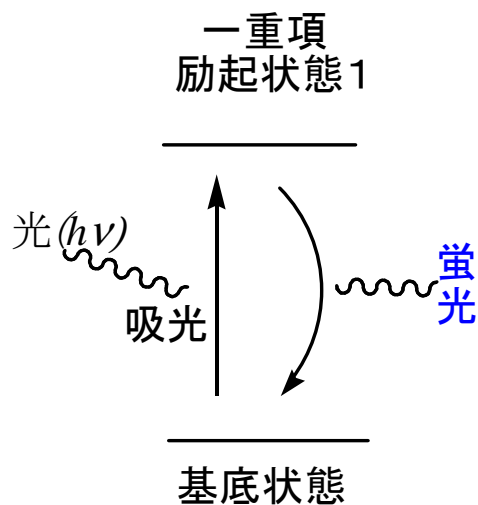
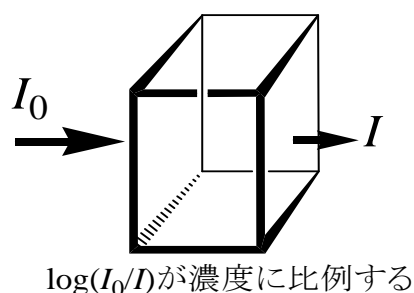


図3. 分子による光の吸収と発光

ベンゼンなどの有機物には「基底状態」と「励起状態」という2つの状態があり、原子の時と同じように、光のエネルギーを吸収出来ます。(図3)



特定の波長での光の吸収の割合(吸光度: Abs.)は濃度に比例します。これは、**Lambert-Beerの法則**とって、溶液中に溶けている物質の濃度(c)を測るときに使う重要な法則です。式で書くと

$$\text{Abs.} = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon \times c$$

図4. Lambert-Beerの法則

となり、 ϵ は物質固有の定数で、大きいほど高感度(薄い濃度でも)に濃度が測定できます。

さて、環境中の水(河川水、海水など)に存在する金属イオンは、ほとんど色がついていません。そのため、吸光度法で、金属イオンの濃度を測るためには工夫が必要です。幸い、有機物分子には、特定の金属イオンと化合物を作るものがあります。この金属イオンと作った化合物を**錯体**とか**錯イオン**といいます。

代表的なものにPAN(1-(2-PyridylAzo)-2-Naphthol)という化学物質(試薬)があります。

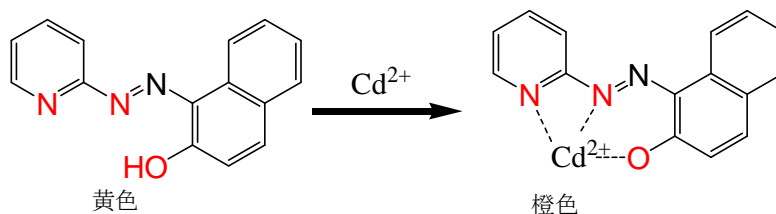
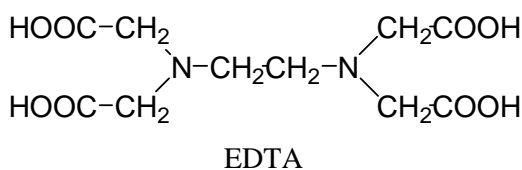


図5. 錯体の形成と色の変化

この試薬は図5に示すように、重金属イオンと反応して、元の試薬とは違った色の錯体を作ります。吸光度の変化が大きければ、吸光度を測ることによって濃度知ることが出来ます。このような錯体は「キレート(蟹のはさみが語源)」とって、非常に安定でカドミウム(Cd^{2+})であれば、数 ppm の濃度まで測定できます。

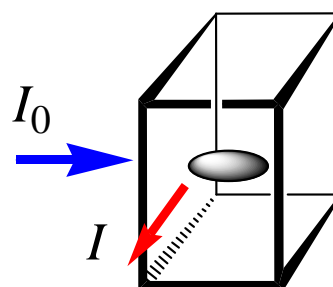
このような試薬は何千種類もあり、環境水中の重金属に対してはほとんど対応出来ます。また、別の使い方として、図5の錯体が電荷を持たない場合は、有機溶媒に溶ける事を利用して、水の中から分離することが出来ます。



EDTA（右の構造）という試薬は、カルシウムや重金属と錯体を作るため、合成保存料や添加物として、化粧品など様々な物に利用されています。この試薬を使った測定法がキレート滴定法といいます。この試薬を測定する水の中に加えていくと、見かけの金属イオン濃度が減っていくので、金属イオンが無くなる所を検出すれば濃度が測れます。

4. 蛍光光度法

吸光光度法の欠点は、図4において、光の強度がどれだけ減っているかを見ているため、微量の場合には入射光にたいして変化が小さく、感度が悪いという点です。これに対して、図4の「蛍光」は図5の錯体だけが発光するならば、高感度に（吸光光度法



蛍光の測定

図6. 蛍光の測定

100倍以上) 金属イオンを検出出来ます。

蛍光は励起光（図6 青矢印）を試料水に当てて、それから出てくる光（赤矢印）を測定します。図7は紫外線を下から照射していますが、錯形成した右側の試薬がよく光っている事がわかります。



図7. 蛍光発光は微量でも人間の目で見える

特殊な試薬の例として図8に示す Fura2 という試薬があります。この試薬は赤色の部位がカルシウムイオンを取り込んで錯体を作る部分で、青色の部位が蛍光を発する部分です。この試薬は、カルシウムイオンが無いときは、蛍光は発光しません。しかしカルシウムイオンと錯体を形成すると、強い蛍光を波長が 500 nm の青緑色の蛍光を出すので、細胞内のカルシウムイオンを、顕微鏡下で観察するのに用いられている。

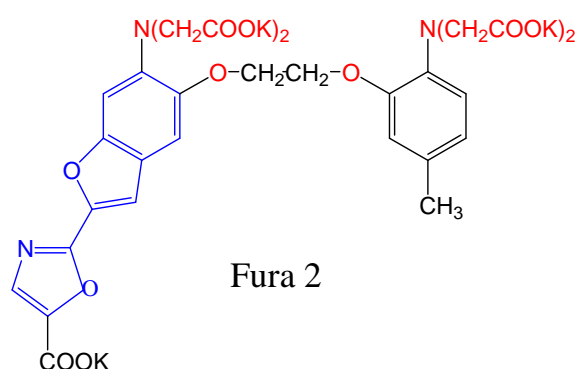


図8. 細胞内のカルシウムイオンを蛍光で測定するための試薬

以上のように、金属イオンの濃度・量を測定するには様々な有機化合物（試

薬) が使われています。