

一般研究課題 環境重金属の溶存状態の解明と分離・定量に
関する研究
助成研究者 愛知工業大学 手嶋 紀雄



環境重金属の溶存状態の解明と分離・定量に関する研究 手嶋 紀雄 (愛知工業大学)

Study on Speciation and Determination of Heavy Metals in Environmental Waters

Norio Teshima
(Aichi Institute of Technology)

A kinetic-catalytic spectrophotometric method is proposed for the successive determination of nanogram levels of copper and iron. It is based on their catalytic effects on the oxidative coupling of *p*-anisidine with *N,N*-dimethylaniline to form a colored compound ($\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$) in the presence of hydrogen peroxide at pH 3.2. 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline acted as an activator for the copper catalysis, and 1,10-phenanthroline acted as an activator for the iron catalysis. The selectivity was improved in the presence of diphosphate as a masking agent. The determinable ranges were 0.16 - 10 ppb for copper and 1 - 100 ppb for iron with low relative standard deviations, respectively. The method was successfully applied to the analyses of copper and iron in tap, well, river and pond waters.

キーワード：接触分析法，高感度定量，銅・鉄定量，天然水

1. はじめに

銅や鉄は環境中に幅広く存在する我々にとって身近な元素である。生体内で銅は、セルロプラスミンやリシルオキシダーゼなどの銅酵素の構成成分として存在し、鉄はヘモグロビン、ミオグロビン生成などに関与し、生体にとって必須の元素として有名である¹⁾。環境水中でも微量の銅や鉄は、極めて重要な役割を演じている。MartinとFitzwater²⁾は海洋中にナノモル (nmol l^{-1}) 量の鉄を添加することにより、植物プランクトンによるクロロフィル生産の増加につながることを報告している。また、微量の銅も植物プランクトンの生産に必要である³⁾。また、微量金属イオンの化学形態が、金属毒性の程度を著しく変化させることも報告されている。例えば、銅イオンを硫酸塩の形で

カワマスへ投与すると毒性が強いが、ニトリロ三酢酸のような錯形成剤を共存させることにより、銅の毒性が著しく減少する⁴⁾。したがって、天然水中の微量の銅や鉄の定量は環境化学や毒物学の分野に重要な情報をもたらす。このような背景からこれらのイオンを選択的かつ連続的に定量する方法が求められている。

現在、微量元素の分析法として、原子吸光分析法 (AAS)、蛍光 X 線分析法 (XRF)、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)、ICP 質量分析法 (ICP-MS) のような分析装置が有用とされているが、それぞれ非常に高価な装置であり熟練した技術を必要とする。一方、接触分析法は分光光度計のような汎用装置があれば、同程度あるいは上記の機器分析法を上回る感度で微量分析が可能である⁵⁾⁶⁾。すなわち、ある指示反応 (例えば色素生成反応) に対する微量元素の触媒 (接触) 作用を利用するため、化学量論的な化学分析法よりも数十から数千倍の高感度化を見込むことができる。しかし接触分析法では ICP-AES や ICP-MS のように多元素分析が困難であり、単一成分の定量が主流である。しかし、本研究では、特定の金属イオンの接触作用を著しく高めるアクチベーターを見出した。この発見により、同一の指示反応に対する二種金属の選択的・連続定量が可能となる。そこで、この原理を利用した銅と鉄の超高感度分析法を確立し、河川水、井戸水、池水などの天然水の定量に応用した。

2. 定量原理

過酸化水素の存在下で *p*-アニシジンと *N,N*-ジメチルアニリン (DMA) は酸化カップリングし、740 nm 付近に吸収極大を有する色素を形成するが、この反応は極めて遅い。しかし、極微量の銅 (II)⁷⁾ や鉄 (III)⁸⁾ が存在するとこの反応は著しく促進される。したがって、一定時間後に生成した色素の吸光度を測定することにより、銅イオンや鉄イオンの定量が可能となる。ここで酸化剤として働く微量の銅 (II) や鉄 (III) はそれぞれ還元されるが、過酸化水素により酸化再生され、再び酸化剤として色素生成反応に関与する。したがって、化学量論的な反応を用いた場合より高感度な測定が可能となる。またこのような接触反応系に、ある種の配位子が存在することにより、金属イオンの接触作用がさらに増幅される。このような配位子をアクチベーターという⁹⁾。本研究では、銅イオンに対しては 2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン (ネオクプロイン)、鉄イオンには 1,10-フェナントロリン (phen) が選択的なアクチベーターとして作用することを利用して二成分混合試料においても、選択的な定量が可能となる。

3. 実験

3.1. 試薬

すべての試薬は、分析用特級試薬を精製せずに使用した。また、試薬及び試料調製に用いた水は、Advantec 製の Aquarius GSH-210 で精製した脱イオン水を用いた。

銅 (II) 及び鉄 (III) 標準溶液：それぞれの原子吸光分析用標準溶液 (和光純薬製) を 0.01 M 塩酸で希釈することにより調製した。

0.1 M *p*-アニシジン溶液：和光純薬製の *p*-アニシジン 3.08 g を 4 M 塩酸 70 ml で溶解させ、水で希釈して 250 ml とした。調製した溶液は遮光して保存した。

0.2 M DMA 溶液：和光純薬製の *N,N*-ジメチルアニリン 6.06 g を 4 M 塩酸 20 ml で溶解させ、水

で希釈して250 mlとした。調製した溶液は遮光して保存した。

5 M 過酸化水素水：シグマアルドリッチ製の30%過酸化水素水25 mlを水で希釈し、50 mlとした。実験の都度、調製した。

4×10^{-3} M ネオクプロイン溶液：東京化成製のネオクプロイン塩酸塩0.245 gを水で溶解させ、250 mlとした。調製した溶液は遮光して保存した。

5×10^{-3} M phen 溶液：同仁化学製の1,10-フェナントロリンー水和物0.099 gを1 M 塩酸4 mlで溶解させ、水で100 mlに定容した。調製した溶液は遮光して保存した。

2.5×10^{-2} M ニリン酸塩溶液：和光純薬製のニリン酸ナトリウム十水和物1.12 gを水で溶解させ250 mlに定容した。調製した溶液は遮光して保存した。

1.25 M 酢酸塩緩衝液 (pH 3.2)：シグマアルドリッチ製の酢酸19 mlを水で250 mlに希釈した。また、ナカライテスク製の酢酸ナトリウム三水和物17.0 gを水で溶解させ、100 mlに定容した。これらの溶液を混合させることによりpH 3.2に調整した。

バソクプロインジスルホン酸塩水溶液：同仁化学製のバソクプロインジスルホン酸二ナトリウム塩を適量秤量し、水で溶解させた。調製した溶液は遮光して保存した。

バソフェナントロリンジスルホン酸塩水溶液：同仁化学製のバソフェナントロリンジスルホン酸二ナトリウム塩を適量秤量し、水で定容した。調製した溶液は遮光して保存した。

3.2. 装置

吸光度測定には光路長10 mmのガラス製セルを備えたU-2000A型ダブルビーム分光光度計を用いた。pHの測定には、堀場製F-22 pH/mVメータを、また反応温度を制御するために大洋科学工業製C-630恒温槽を使用した。

3.3. 銅定量のための標準操作

25 mlのメスフラスコに0.1 M *p*-アニシジン2.5 ml、0.2 M DMA 2.5 ml、1.25 M 酢酸塩緩衝液2 ml、 2.5×10^{-2} M ニリン酸塩2 ml、適量の銅標準溶液(4 - 250 ng Cu / 25 ml)、 4×10^{-3} M ネオクプロイン2.5 mlを加えた。そして、1 M NaOHを加えることによりpH 3.2に調整した後、55 の恒温槽に約5分間浸し、55 恒温とした。予め同温度に加温された5 M 過酸化水素2.5 mlを加えることにより接触反応を開始させ、同温度の水で定容した。反応開始から5分後にこの溶液の一部を試験管に採り、約30秒間氷冷することにより反応を停止させ、水を対照に740 nmの吸光度変化を測定した。

3.4. 鉄定量のための標準操作

25 mlのメスフラスコに3.3.の操作と同濃度かつ同量の*p*-アニシジン、DMA、酢酸塩緩衝液試薬を加え、適量の鉄標準溶液(25 - 2500 ng Fe / 25 ml)、 5×10^{-3} M phenを加えた(ネオクプロインは加えない)。その後の操作は、反応温度60、反応時間15分としたことを除き、3.3.と同様とした。

4. 結果と考察

4.1. アクチベーター濃度の影響

接触反応において、適当なアクチベーターを用いることにより、感度や選択性が向上する場合がある。銅あるいは鉄触媒の存在下、及び、非存在下での色素生成反応に及ぼすネオクプロイン、

バソクプロインジスルホン酸塩 (BCS), phen, 及びバソフェナントロリンジスルホン酸塩 (BPS) の濃度の影響を検討した。

図1にネオクプロインとBCSの影響を示す。これらの配位子は銅イオンに対してのみアクチベーターとして作用した。鉄イオンの場合 (図1(b), (b)') に対してはブランク値と一致していることから、アクチベーターとして作用していないことが分かる。したがって、ネオクプロインとBCSの添加により、銅イオンの選択的な定量が可能となる。図1(a)と(a)'に見られるように、アクチベーターの濃度がある濃度を超えると、徐々に吸光度が減少した。このような濃度依存性は、「アクチベーター-触媒金属-基質」(ここで基質とは*p*-アニシジンまたはDMAを指す)の三元錯体の形成を示唆する特有の性質である⁹⁾。この指示反応の場合、「ネオクプロイン-(あるいはBCS-) Cu-*p*-アニシジン (あるいは-DMA)」の三元錯体となる。このような三元錯体の形成にとって、BCSはネオクプロインよりも立体的に不利なため、ネオクプロインより高い吸光度が得られなかったと考えられる。したがって、銅イオンの定量には 4×10^{-4} Mのネオクプロインをアクチベーターとして選択した。

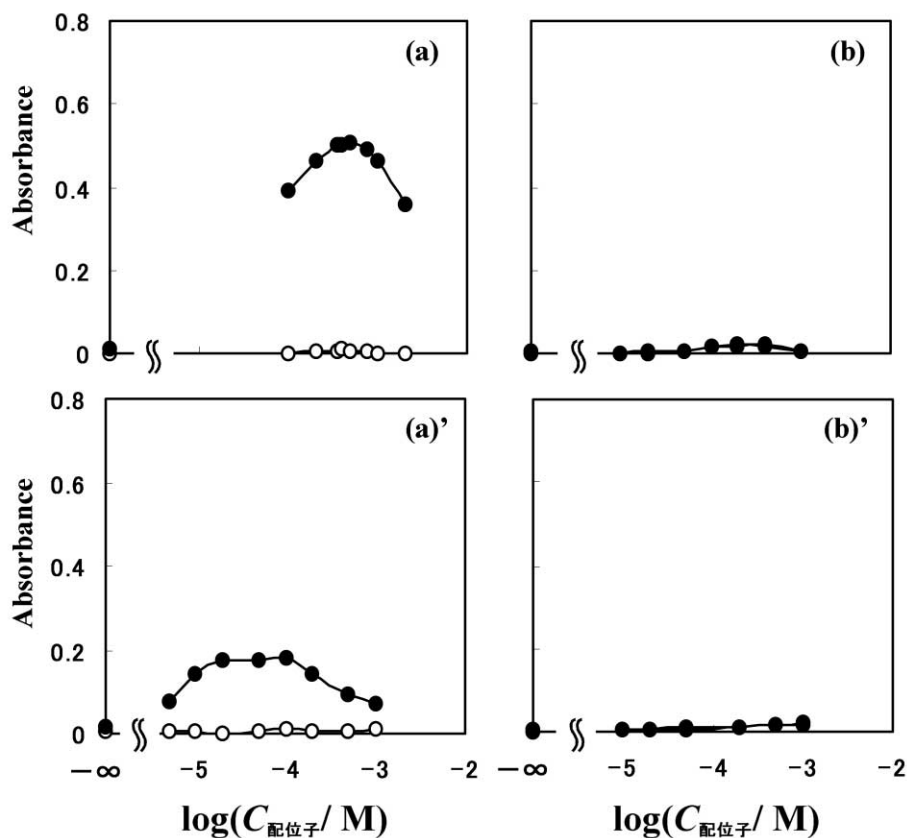


図1 銅・鉄イオンの接触作用に及ぼすネオクプロイン ((a), (b)) とバソクプロインジスルホン酸塩 ((a)', (b)') 濃度の影響。
 銅・鉄非存在下 (ブランク), 銅・鉄触媒存在下 (●). (a)と(a)'; 10 ppb Cu, 反応時間 = 5 分, 反応温度 = 55 °C; (b)と(b)'; 40 ppb 鉄, 反応時間 = 15 min, 反応温度 = 60 °C. その他の条件: $C_{p\text{-アニシジン}}$, 0.01 M; C_{DMA} , 0.02 M; $C_{\text{酢酸塩緩衝液}}$, 0.1 M (pH 3.2); $C_{\text{ニリン酸塩}}$, 2×10^{-3} M; $C_{\text{過酸化水素}}$; 0.5 M.

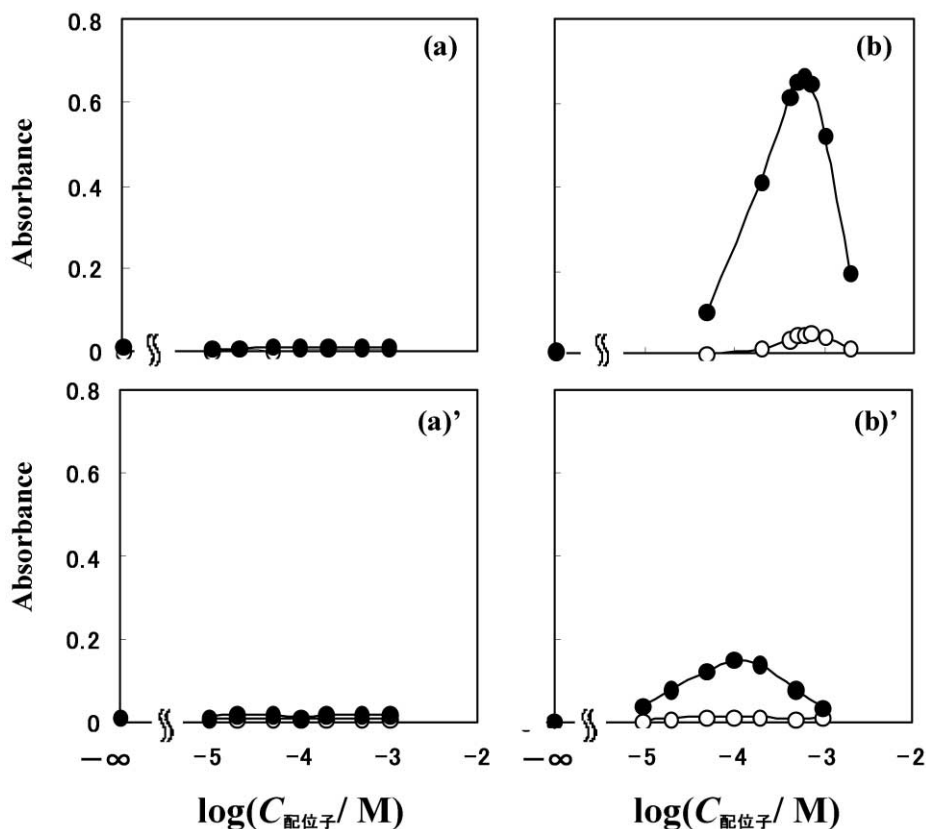


図2 銅・鉄イオンの接触作用に及ぼす1,10-フェナントロリン((a), (b))とバソフェナントロリンジスルホン酸塩((a)', (b)')濃度の影響.
銅・鉄非存在下(○), 銅・鉄触媒存在下(●). (a)と(a)'; 10 ppb Cu, (b)と(b)'; 40 ppb Fe. 他の条件は図1と同様.

銅イオンと鉄イオンの接触作用に対するphenとBPSの濃度の影響を図2に示す。これらの配位子は逆に鉄イオンに対してのみアクチベーターとして作用した。つまりネオクプロインの代わりに、phenまたはBPSを添加すれば、鉄イオンを選択的に検出することができる。図2(b)と(b)'のようにやはりアクチベーターがある濃度以上になると吸光度の減少が見られた。これも「phen-(あるいはBPS-) Fe-p-アニシジン(あるいはDMA)」の三元錯体の形成を示唆している。Feの定量には 5×10^{-4} M phenを選択した。

ここで、ネオクプロインとphenがCu(II)/Cu(I)系あるいはFe(III)/Fe(II)系の条件酸化還元電位(E')に及ぼす影響を考察する。ネオクプロイン共存下のCu(II)/Cu(I)系の E'_{Cu} を式(1)に示す。

$$E'_{Cu} = E^{\circ}_{Cu} + 0.059 \log \frac{\alpha_{Cu(I)(neocuproine)}}{\alpha_{Cu(II)(neocuproine)}} + 0.059 \log \frac{C_{Cu(II)}}{C_{Cu(I)}} \quad (1)$$

ここで、 E°_{Cu} は、Cu(II)/Cu(I)系の標準酸化還元電位($E^{\circ}_{Cu} = 0.153$ vs. NHE), α は錯形成反応の副反応係数(例えば $\alpha_{Cu(I)(neocuproine)} = 1 + \beta_{1(Cu(I)neocuproine)}[neocuproine]$)であり、 β は全生成定数($n = 1, 2$), C は各酸化数の金属の総濃度である。このネルンスト式から明らかなように、 E'_{Cu} はオクプロインの共存によって E°_{Cu} よりも高くなる。これは銅(I)-ネオクプロイン錯体の生成定数($\log \beta_2 = 19.1$)が銅(II)-ネオクプロイン錯体のそれ($\log \beta_2 = 11.7$)よりも大きいため、式(1)の右辺第

2項が大きくなることに起因する¹⁰⁾。 E'_{Cu} が上昇することは、銅(II)の酸化力が増大することであり、したがってネオクプロイン存在下で、有機化合物の酸化反応が有利に進行するものと考えられる。同様に、Fe(III)/Fe(II)系の条件酸化還元電位 E'_{Fe} はphenの存在下で上昇する。Fe(II)-phen錯体の生成定数 ($\log_{10} K = 21.3$) がFe(III)-phen錯体 ($\log_{10} K = 14.1$) より大きいためである¹⁰⁾。本指示反応には、それぞれの触媒金属イオンの酸化力を高める配位子が、アクチベーターとして作用することが明らかとなった。

4.2. ニリン酸塩濃度の影響

前節において本指示反応には、銅イオンと鉄イオンの両者が接触作用を有し、それぞれ特有のアクチベーターが存在することが明らかとなった。しかし、両イオンが共存する二成分混合試料の回収率を検討したところ、両イオンの共存可能な濃度範囲が狭く、実用には不向きであった。そこで、両イオンへの錯形成能力を有するマスキング剤としてニリン酸塩を選択し、その効果を検討した。表1にニリン酸塩が存在する場合と、しない場合での銅と鉄の回収率を示す。銅定量の際にニリン酸塩が存在しないと、銅の回収率は100%を大きく上回った。これは、鉄イオンの接触作用による正の妨害である。また、ニリン酸塩が共存しないと多くの場合で鉄の回収率は100%を下回った。これは、銅(II)-phen錯体 ($\log_{10} K = 20.9$)¹⁰⁾ が形成することにより、phenの鉄イオンに対するアクチベーター効果が阻害されたものと考えられる。一方、ニリン酸塩が共存することにより、銅と鉄の回収率がいずれも100%付近となり、良好な結果を得ることができた。

表1 ニリン酸塩が存在する場合としない場合での銅と鉄の回収率

添加量 / ppb		Cu 定量値 ^a / ppb		Fe 定量値 ^a / ppb	
Cu	Fe	なし	あり	なし	あり
2	50	10.5 ± 0.1 (524) ^b	1.99 ± 0.2 (100) ^b	48.8 ± 0.4 (98) ^b	51.7 ± 0.4 (103) ^b
5	50	13.7 ± 0.1 (274) ^b	4.74 ± 0.1 (95) ^b	45.6 ± 0.4 (91) ^b	50.9 ± 0.4 (102) ^b
10	50	17.3 ± 0.1 (173) ^b	9.86 ± 0.1 (99) ^b	44.1 ± 0.4 (88) ^b	52.0 ± 0.4 (104) ^b
10	20	14.6 ± 0.1 (146) ^b	9.56 ± 0.1 (96) ^b	18.0 ± 0.5 (90) ^b	20.9 ± 0.5 (105) ^b
10	100	19.9 ± 0.1 (199) ^b	10.2 ± 0.1 (102) ^b	117 ± 0.3 (117) ^b	94.9 ± 0.3 (95) ^b

a. $n = 3$. b. 回収率, %.

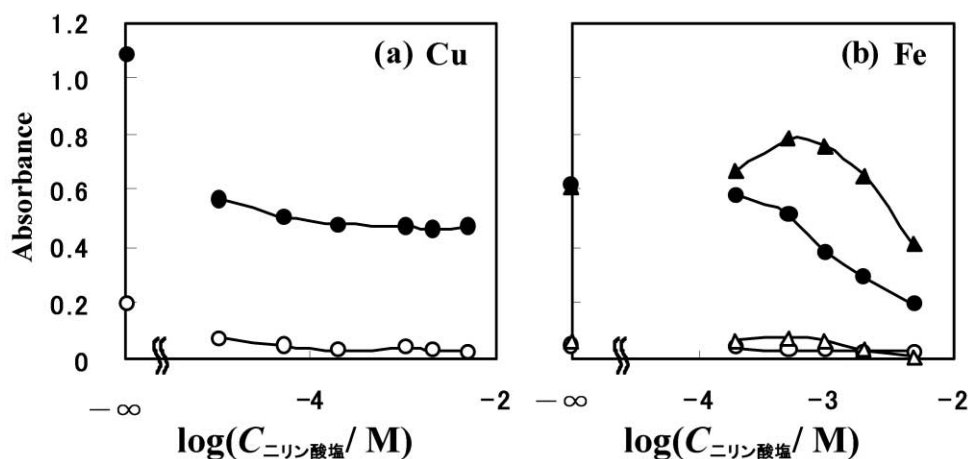


図3 銅・鉄イオンの接触作用に及ぼすニリン酸塩の濃度の影響。
銅・鉄非存在下(ブランク) (○) ;5分間, (●) ;15分間). 銅・鉄存在下(;5分間, ;15分間).
(a)10 ppb Cu;(b)100 ppb Fe. 他の条件は図1と同様.

図3はニリン酸塩の濃度の影響である。ニリン酸塩が存在すると、銅(II)-ニリン酸錯体 ($\log K_{Cu} = 10.3$)¹¹⁾の形成により、銅の接触作用が若干抑制されるが、鉄の定量値への妨害がこの錯形成により排除される。ニリン酸塩は鉄(III)とも極めて安定な錯体を形成するので、この作用により銅定量における妨害が除去される。しかし、phenがアクチベーターとして作用するため、鉄イオンは完全にはマスキングされず、適度な接触作用を有し、高感度定量が可能となった。ニリン酸塩濃度は、 2×10^{-3} Mを選択した。

4.3. その他の反応条件

その他の反応条件の最適化を行った結果、銅イオン、鉄イオン定量に対してそれぞれ0.01 M *p*-アニシジン、0.02 M DMA、0.1 M 酢酸塩緩衝液 (pH 3.2)、0.5 M 過酸化水素水という試薬濃度条件を得た。また、銅定量の反応温度と時間は55℃、5分間、鉄定量では、60℃、15分間が最適条件であった。

4.4. 検量線

最適条件下で銅イオンと鉄イオンの検量線を作成した。それぞれ上に凸の二次曲線となった。10 ppb 銅、40 ppb 鉄の5回の繰り返し測定による相対標準偏差はそれぞれ1.1%と0.97%であり、再現性は良好であった。また、それぞれの定量範囲は0.16 - 10 ppb 銅、1 - 100 ppb 鉄となった。ブランクの3σで考慮した場合の銅イオンの検出限界 (limit of detection, LOD) は0.05 ppbであり、ICP-MSの感度 ($LOD_{Cu} = 0.04$ ppb)¹²⁾に匹敵する。本法の鉄イオンのLODは0.3 ppbであり、ICP-MS ($LOD_{Fe} = 0.58$ ppb)¹²⁾よりも高感度である。

4.2. で検討した銅イオンと鉄イオンの二成分混合試料の回収率実験について、さらに濃度範囲を拡張して再検討したところ、1 ppb 銅の定量に対して、約200倍量の鉄イオンが存在しても妨害を示さなかった。また、20 ppb Feの定量に対して、10 ppbのCuの共存が許容された。

4.5. 共存イオンの影響

表2は、4 ppb 銅と20 ppb 鉄を同時に存在させ、それぞれの定量に対する共存イオンの影響を検討した結果である。それぞれ95 - 105%の範囲の妨害を許容とした。200 ppbまで共存させた殆どのイオンがいずれの定量値に対しても、妨害を示さなかった。一方、200 ppbのNi(II)は正の妨害を示した。しかし、50 ppbのNi(II)の共存は許容された。

表2 銅4 ppbと鉄20 ppbの混合溶液の分別定量における共存イオンの影響

許容濃度 / ppb	Cu定量	Fe定量
50000	Na(I),K(I),Mg(II),Ca(II), NO ₃ ⁻ ,Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,BO ₃ ³⁻	Na(I),K(I),NO ₃ ⁻ ,Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,BO ₃ ³⁻
20000	Al(III)	Mg(II),Ca(II)
2000	Cd(II)	Al(III),Zn(II),Pb(II)
1000	Pb(II)	Cr(VI),Cd(II)
500	Mn(II)	
200	Cr(VI),Co(II),Zn(II)	Mn(II),Co(II),Ni(II)
50	Ni(II)	

4.6. 水道水及び天然水への応用

本法の実用性を確認するため、日本分析化学会頒布の河川水標準物質（JAC 0032）中の銅と鉄の定量を行った。この標準試料水を25 mlメスフラスコに2.5 ml加えて（つまり試料は10倍希釈されて定量される）、3.3.及び3.4.の標準操作に従って定量した。表3に示すように、本法の定量値は、保証値と良く一致した。

表3 河川水標準物質^a中の銅と鉄の定量

	定量値 ^b / ppb	保証値 / ppb
Cu	10.5 ± 0.2 ^c	10.5 ± 0.2
Fe	58.3 ± 1.2 ^c	57 ± 1.2

a. 日本分析化学会頒布.

b. 平均値 ($n = 3$).

c. 試料を10倍希釈して定量し、元の試料溶液中の濃度に換算.

本法を水道水、井戸水、河川水、池水のような天然水中の銅と鉄の定量に応用した。その結果を表4に示す。水道水は濃塩酸を加えることにより、約pH 2に調整した。また、天然水はサンプリングした後に、孔径0.45 μmのメンブランフィルターで吸引ろ過し、水道水と同様に濃塩酸でpH 2となるように酸処理を行った。銅と鉄の添加回収率を検討した結果、それぞれ良好な値を得ることができた。すなわち本法は、天然水中に存在する種々の共存物質の影響を受けずに正確に銅、鉄の定量を行うことができる。

表4 天然水中の銅と鉄の定量

サンプル	希釈率		添加量 / ppb		検出値 / ppb		サンプル中の濃度 / ppb		回収率 / %	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
水道水	10 ^a	5	0	0	0.67	9.46	1.68	47.3	-	-
	10 ^a	5	1	10	1.72	20.0	1.80	50.0	105	105
	10 ^a	5	2	20	2.72	29.8	1.80	49.0	103	102
	10 ^a	5	3	30	3.65	39.5	1.63	47.5	99	100
					平均		1.73 ± 0.09	48.5 ± 1.28		
井戸水	5	2.5	0	0	1.17	38.1	5.85	381	-	-
	5	2.5	1	10	2.17	48.2	5.85	382	100	101
	5	2.5	2	20	3.13	57.7	5.65	377	98	98
	5	2.5	3	30	4.01	66.7	5.05	367	95	95
					平均		5.60 ± 0.38	377 ± 6.85		
川	10 ^a	5	0	0	0.49	43.8	1.23	219	-	-
	10 ^a	5	1	10	1.45	53.3	1.13	217	96	95
	10 ^a	5	2	20	2.43	64.3	1.08	222	97	103
	10 ^a	5	3	30	3.52	72.3	1.30	212	101	95
					平均		1.18 ± 0.10	217 ± 4.27		
池	10 ^a	5	0	0	0.22	6.69	0.55	33.5	-	-
	10 ^a	5	1	10	1.27	16.9	0.68	34.5	105	102
	10 ^a	5	2	20	2.31	26.8	0.78	34.0	105	101
	10 ^a	5	3	30	3.27	37.6	0.68	38.0	102	103
					平均		0.67 ± 0.09	35.0 ± 2.05		

a. 試料水体积が大きいので、 2×10^{-2} Mネオクプロイン溶液0.5 mlをメスフラスコに添加した（最終濃度は最適条件である）。その他の検体では、3.3.の標準操作に従った。

5. 結論

銅と鉄触媒下での過酸化水素による *p*-アニシジンとDMAの酸化カップリングを用いた接触分析法の実験条件を検討した。また、この接触分析法では、銅に対してはネオクプロインが、そして鉄に対してはphenが活性化剤として作用した。また、ニリン酸塩を加えることにより、銅イオン、鉄イオンそれぞれの定量の選択性を高めることができた。反応pH、反応温度、反応時間、試薬濃度といった実験条件の最適化を行った後、日本分析化学会頒布の河川水標準物質（JAC0032）中の銅と鉄の定量を行ったところ、保証値と良く一致し、本法の実用性が確認された。そして、水道水や天然水中の銅と鉄の定量に応用した結果、前処理をせずppbレベルの銅イオンと鉄イオンの分別定量を良好に行うことができた。

謝辞

本研究は、平成14年度日比科学技術研究助成金により行われた。ここに感謝の意を表する。また、本成果の一部は学術性を考慮し、国際誌“Talanta”誌に投稿し受理された。

参考文献

- 1) “広範囲 血液・尿化学検査免疫学的検査 - その数値をどう読むか - ”; 日本臨床, 750 (増刊号) (1999).
- 2) J. H. Martin and S. E. Fitzwater, Nature, 331, 341 (1988).
- 3) K. H. Coale, Limnol. Oceanogr., 36, 1851 (1991).
- 4) J. B. Sprague, Nature, 220, 1345 (1968).
- 5) S. Nakano, Bunseki Kagaku, 48, 285 (1999).
- 6) T. Kawashima, N. Teshima and S. Nakano, “Catalytic Kinetic Determinations: Nonenzymatic”, in “Encyclopedia of Analytical Chemistry”, ed. R. A. Meyers, pp. 11034-11070, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- 7) S. Nakano, K. Kuramoto and T. Kawashima, Chem. Lett., 1980, 849.
- 8) T. Kawashima, Y. Kozuma and S. Nakano, Anal. Chim. Acta, 106, 355 (1979).
- 9) P. R. Bontchev, Talanta, 19, 675 (1972).
- 10) W. A. E. McBryde, “A Critical Review of Equilibrium Data for Proton and Metal Complexes of 1,10-phenanthroline, 2,2'-Bipyridyl and Related Compounds”, Pergamon Press, Oxford (1978).
- 11) L. G. Sillen, “Stability Constants of Metal-ion Complexes, Section I: Inorganic Ligands”, The Chemical Society, Burlington House (1964).
- 12) H. Haraguchi, E. Fujimori and K. Inagaki, “Free Radical and Antioxidant Protocols”, ed. by D. Armstrong, in “Methods in Molecular Biology”, Vol. 108, pp. 389-411, Humana Press, Totowa, (1998).