報 文

8-キノリノール含有エマルションを用いる鉄(III) 中の微量銅(II) の分離

景山 知洋*, 平出 正孝®*

Separation of traces of copper(II) from iron(III) with 8-quinolinol-impregnated emulsion globules

Tomohiro KAGEYAMA and Masataka HIRAIDE*

*Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received 27 March 2002, Accepted 6 July 2002)

A chelating agent-impregnated w/o emulsion was prepared by dissolving 50 mg of 8-quinolinol and 0.15 ml of Span-80 (nonionic surfactant) in 5 ml of toluene and then mixing with 1.5 ml of 1 mol/l hydrochloric acid by ultrasonic irradiation (20 kHz) for 15 s. The resulting emulsion was added to 25 ml of a sample and dispersed by stirring for 5 min as numerous small globules (0.1~0.5 mm in diam.). Copper(II) ions in the sample were quantitatively diffused through the toluene layer into small droplets of hydrochloric acid at pH 3~7. The emulsion was separated and heated at 80~90°C to segregate the aqueous (hydrochloric acid) and organic (toluene) phases. The copper in the aqueous phase was determined by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. The recovery of copper(II) in the presence of iron(III) was successfully achieved with a yield of greater than 95% at pH 3~3.5, where the iron(III) existed as colloidal hydroxide particles and did not penetrate into the emulsion. This discrimination may be attributed to the surfactant layer at the oil-water interfaces. At higher pH's, however, the iron(III) colloids coagulated to form bulky hydroxide precipitates, on which most of the copper(II) ions were coprecipitated. The proposed emulsion method has been applied to the determination of copper at low µg/g levels in high-purity iron metals.

Keywords : emulsion; 8-quinolinol; copper; high purity iron; preconcentration.

1 緒 言

有機相中に微細な水相領域を分散させた w/o (water in oil) エマルションは、界面化学的性質を巧みに利用した分離媒体であり、各種排水中の有用金属の回収や汚染物質の除去に利用されてきた^{1)~4)}。w/o エマルションを水溶液に投入し分散させると、目的成分はエマルション液滴の有機相に捕獲され、更に分散内水相へと移行する。すなわち、従来の液液抽出分離における抽出と逆抽出が一度の操作で速やかに行うことができる。

当研究室では、この w/o エマルションを微量成分分析における分離濃縮媒体として利用することを試み、その可能性と問題点について検討してきた。研究開始当初は水中の微量コバルトの濃縮に関する予備的研究⁵⁾があるのみであったが、著者らの研究によりその分離媒体の持つ有用性⁶⁾や特異性がしだいに明らかになりつつある。最近見いだされた w/o エマルションの存在形態識別能は、従来の液液抽出とは著しく異なる分離特性である。例えば、銅(II)の水和イオンやヒドロキソ錯体はエマルションに迅速かつ定量的に回収されるが、銅-フミン錯体は全く捕集されなかった⁷⁾。また、広い粒度分布を持つ水酸化鉄(III)粒子分散系においては、粒径 1 µm 以上の粒子はエマルシ

* 名古屋大学大学院工学研究科: 464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町

オンに捕集されにくいことも分かった⁸⁾。

本研究では、w/o エマルションの持つ存在形態識別能を利用し、鉄(III) マトリックスからの微量銅(II) の分離回収を試みた。更に本法を用いて高純度鉄中の低 $\mu\text{g/g}$ レベルの銅を分離し、黒鉛炉原子吸光分析 (GFAAS) により定量した。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

原子吸光分析装置：パーキンエルマー製 AAnalyst 600 型黒鉛炉原子吸光分析装置を用いて銅を定量した。黒鉛炉の加熱プログラムは、乾燥を 130°C 、30 秒、灰化を 700°C 、20 秒、原子化を 2000°C 、5 秒に設定した。また、銅の測定波長は 324.8 nm 、中空陰極ランプ電流は 10 mA であった。なお、鉄の定量には、日本ジャーレルアッシュ製 AA-1 Mark II 型フレーム原子吸光分析装置 (SA-61 スリットバーナー) を用いた。測定波長は 248.3 nm 、中空陰極ランプ電流は 10 mA であった。

超音波ホモジナイザー：ブランソン製 Sonifier 450 型超音波発生装置 (20 kHz 、 80 W 、チタン製ホーン装着) を用いて w/o エマルションを調製した。

クリーンベンチ：日立製作所 ECV-843 BY 型クリーンベンチを使用し、試薬の調製及び分離操作を行った。

標準銅(II) 溶液 ($0.25\text{ }\mu\text{g/ml}$)：市販標準溶液 (1.00 mg Cu/ml 、ナカライテスク製) を 0.1 mol/l 硝酸で希釈して調製した。これを使用の都度水で更に希釈した。

鉄(III) 溶液 (10 mg Fe/ml)：塩化鉄(III) 六水和物 (和光純薬製) を 0.1 mol/l 塩酸に溶解後、フレーム原子吸光法により鉄を標定した。なお、市販塩化鉄(III) 六水和物には不純物の銅が含まれているため、イオン対抽出によりジエチルエーテルに鉄マトリックスを分離除去⁹⁾後、水相中に残留した銅を GFAAS で定量した。試薬中の銅含有率は鉄 1 g 当たり $8.9\text{ }\mu\text{g}$ であり、以後の実験ではこれを補正した。

非イオン界面活性剤：スパン 80 (ソルビタンモノオレイン酸エステル、ナカライテスク製 1 級試薬) を用いた。

高純度鉄試料：チップ状試料 (NIST, National Institute of Standards & Technology) 及び粉末状試料 (CMSI, China Metallurgical Standardization Research Institute) を使用した。

水：原水をイオン交換後更にミリポア製 Milli-Q 純水製造装置で精製した。

なお、特記しない限り試薬はナカライテスク製特級品をそのまま使用した。

2.2 w/o エマルションの調製

既報⁷⁾に従い、次のように調製した。8-キノリノール 50

mg とスパン 0.15 ml を 20 ml パイレックスガラス容器に採り、トルエン 5 ml を加えて溶解した。この溶液に 1 mol/l 塩酸 1.5 ml を加え、超音波ホモジナイザーのチタン製ホーンの先端を液面から 1 mm の深さに浸し、超音波を 15 秒間照射した。なお、w/o エマルションは使用の都度調製した。

2.3 実験方法

試料 25 ml を 50 ml ビーカーに採り、マグネチックスターラー (450 rpm 、かくはん子長さ 2 cm) でかき混ぜながら w/o エマルションを 10 ml ピペットを用いて注入した。5 分間かき混ぜた後 50 ml 分液漏斗に移し、5 分間放置してエマルション液滴を浮上合一させ、液面上に分離した。分液漏斗の二方コックを開け水相を除去した後、エマルション相を 10 ml 試験管に移し、 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ で 30 分間加熱してトルエン相と塩酸相に解乳分離した。ピペットを用いて塩酸相 (外水相の拡散により約 3 ml に増加) を 5 ml メスフラスコにすべて移した後、水で標線まで希釈した。この溶液 (必要なら 0.3 mol/l 塩酸で希釈) から $20\text{ }\mu\text{l}$ を分取し、黒鉛炉に注入後、GFAAS により銅を定量した。測定は 3 回行い、吸光度を平均した。検量線は、ナノグラム量の銅を含む 0.3 mol/l 塩酸溶液 5 ml を用いて作成した。

3 結果及び考察

3.1 w/o エマルションによる微量銅(II) の捕集

クロロホルムを主成分とするエマルション⁶⁾に比べ、塩酸との相互溶解が小さいトルエンを用いたほうがエマルションが安定であり、添加・かき混ぜ後の試料溶液の pH 低下も小さい⁷⁾ため、本研究でもトルエンを用いることにした。まず、微量銅(II) の捕集に及ぼす pH の影響を調べるため、種々の pH に調節した試料水溶液 (10 ng Cu/ml) に w/o エマルションを添加し、5 分間かき混ぜた。この間エマルションは、直径 $0.1\sim 0.5\text{ mm}$ (写真撮影により測定) の液滴となって分散していた。エマルションを分離、解乳後 GFAAS で銅を定量し、回収率を求めた。

Fig. 1 に示すように、pH $3\sim 7$ において銅(II) の回収率はほぼ 100% であった。銅(II) はエマルション液滴中の 8-キノリノールと反応し、トルエン相を経て内水相 (1 mol/l 塩酸) に速やかに移行することが確認できた。

3.2 微量銅(II) の回収に及ぼす鉄(III) の影響

ミリグラム量の鉄(III) が共存する溶液から、微量銅(II) の分離回収を検討した。銅(II) 回収率に及ぼす pH の影響を Fig. 2 に示す。pH $3\sim 3.5$ において、鉄(III) は水酸化鉄(III) コロイド (チンダル現象を呈する均一溶液) として存在し、この溶液から銅(II) はほぼ完全にエマルシ

Fig. 1 Collection of 250 ng of copper(II) from 25 ml of water

Fig. 2 Effect of pH on the recovery of copper(II) in the presence of iron(III)

To 25 ml of water were added 250 ng of Cu^{II} and 58 mg of Fe^{III} .

ョンに捕集できた。この場合、水酸化鉄(III) は大部分が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子であり、エマルションに捕そくされにくい大きさ⁸⁾となっている。したがって、鉄(III) は銅(II) イオンの回収を妨害しなかったと考えられる。しかし pH が4以上になると、水酸化鉄(III) コロイドは凝集して綿状沈殿となり、銅(II) の回収率は著しく低下した。これは後述するように、水酸化鉄(III) 共沈により銅(II) が損失したためである。8-キノリノール含有エマルションを用いても、一度共沈した銅(II) の完全回収は不可能であった。

エマルションによる分離の概念を Fig. 3 に示す。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が捕獲されにくい機構は明らかではないが、エマルション液滴表面の界面活性剤分子の密集性と配向状況が大きな役割を果たしていると思われる。

Table 1 に、銅(II) の回収率に及ぼす鉄(III) 共存量の影響を示す。鉄(III) 添加量 40~70 mg の範囲で銅(II) の回収率は 95% 以上であった。鉄(III) に関する分離係

Fig. 3 Separation of copper(II) from iron(III) with an emulsion globule

Table 1 Separation of copper(II) from iron(III) matrix

Fe^{III} added/ mg	Cu^{II} recovered, %	Separation factor
40	97, 99	1.2×10^{-2}
50	95, 104	1.0×10^{-2}
60	97, 106	8.3×10^{-3}
70	97, 99	7.1×10^{-3}
80	86, 87	6.3×10^{-3}

数は約 10^{-2} であり、残存鉄は銅の GFAAS を全く妨害しなかった。

なお、比較のために、液液抽出法及び沈殿法を用いて鉄(III) マトリックスから銅(II) の分離を試みた。8-キノリノールを用いるトルエン抽出は、銅(II) と同様に鉄(III) も疎水性キレートを生ずるため、両者の分離は不可能であった。また、鉄(III) を水酸化物として沈殿させ、遠心分離 (1500 rpm, 15 分) する方法では、Fig. 4 に示すように、銅(II) の共沈損失が極めて大きかった。例えば、水酸化物が沈殿し始める pH 4 では 69%, pH 5 以上では 100% の銅(II) が共沈損失した。

3.3 高純度鉄分析への応用

高純度鉄を酸に溶解後直ちに GFAAS で分析できれば好都合であるが、鉄マトリックスの干渉が大きく、銅を定量することができなかった。そこで、GFAAS に先立つ分離法としてエマルション法を適用した。

試料 500 mg を 6 mol/l 塩酸 5 ml に加熱溶解後、1/10 を分取し、1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液と水を用いて pH を 3.5、液量を 25 ml に調節した。実験方法に従って銅をエマルション法により分離し、GFAAS で定量した。Table 2 に示すように、分析値はいずれの試料も再現性が

Fig. 4 Coprecipitation of copper(II) with iron(III) hydroxide

To 25 ml of water were added 250 ng of Cu^{II} with (○) or without (●) 58 mg of Fe^{III} .

Table 2 Determination of copper in high-purity iron^{a)}

Sample taken/ mg	Aliquot taken	Cu found/ ng	Cu in sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$
NIST	498 {	1/10 235	4.7
		1/10 233	4.7
		1/10 ^{b)} 482	4.7
	51	248	4.9
			Av. 4.8
CMSI	502 {	1/10 82	1.6
		1/10 77	1.5
		1/10 ^{b)} 328	1.6
	49	88	1.8
			Av. 1.6

a) Certified value: 5 $\mu\text{g/g}$ (NIST), 1.4 $\mu\text{g/g}$ (CMSI); b) 250 ng of $\text{Cu}(\text{II})$ were added.

文 献

- 1) R. P. Cahn, N. N. Li: "New Developments in Separation Methods", Edited by E. Grushka, p. 13 (1976), (Marcel Dekker, New York, Basel).
- 2) K. Kondo, K. Kita, I. Koida, J. Irie, F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Japan*, **12**, 203 (1979).
- 3) M. Teramoto, H. Takihana, M. Shibutani, T. Yuasa, Y. Miyake, H. Teranishi: *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 122 (1981).
- 4) J. M. Wiencek, S. Qutubuddin: *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 1407 (1992).
- 5) T. Kumamaru, Y. Okamoto, M. Yamamoto, Y. Obata, K. Onizuka: *Anal. Chim. Acta*, **232**, 389 (1990).
- 6) M. Hiraide, K. Ishikawa, H. Kawaguchi: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **356**, 155 (1996).
- 7) M. Hiraide, K. Hasegawa: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**, 261 (1999).
- 8) 伊藤聡美, 小郷道明, 平出正孝: 第61回分析化学討論会要旨集, p. 86 (2000).
- 9) A. Mizuike: "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", p. 46 (1983), (Springer, Berlin, Heidelberg, New York).
- 10) 本島健次: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **16**, 616 (1967).
- 11) 平出正孝: ケミカルエンジニアリング, **45**, 179 (2000).

良好であった。なお、NISTの試料については、保証値5 $\mu\text{g/g}$ に対し、有効数字2けた(4.8 $\mu\text{g/g}$)を得ることができた。また、CMSIの場合、保証値(1.4 $\mu\text{g/g}$)は比較的ばらつきの多い分析値(1.0, 1.1, 1.4, 1.5, 2.2 $\mu\text{g/g}$)を平均して求めており、このことからエマルション法による定量値(1.6 $\mu\text{g/g}$)は満足すべきものと考えられる。なお、全操作所要時間(試料の分解、エマルション分離、GFAASによる定量を含む)は約60分であった。

本法は、銅のほかpH 3.5で8-キノリノールとキレートを生成する各種微量元素(V, Ga, Nb, Mo, W¹⁰⁾など)の鉄マトリックスからの同時分離に適用できると思われる。また、w/oエマルションは、単純な生体膜モデルである脂質人工膜との共通点も持っているため、環境水中の有害元素の存在形態別摂取の評価媒体¹¹⁾としても有用性が期待できる。現在当研究室では、材料分析及び環境水評価の観点からw/oエマルションに関する系統的な研究を進めている。

(2001年11月, 日本分析化学
会第50年会において一部発表)

要 旨

w/oエマルションの持つ存在形態識別能を活用し、多量の鉄(III)が共存する溶液中の微量銅(II)の選択的分離を試みた。8-キノリノール50 mgと非イオン界面活性剤(スパン80)0.15 mlをトルエン5 mlに溶解後、1 mol/l塩酸1.5 mlを添加して超音波(20 kHz)を15秒間照射し、8-キノリノール含有w/oエマルションを調製した。これを試料水溶液に添加し、かき混ぜることにより、pH 3~7において微量銅(II)がほぼ完全にエマルションに捕集できた。鉄(III)が共存する場合は、pHを3~3.5に調節し、鉄を水酸化鉄(III)コロイドとすることにより、銅(II)のみを選択的にエマルションに回収することができた。銅(II)の回収率は95%以上であり、鉄(III)についての分離係数は 10^{-2} であった。本法を黒鉛炉原子吸光法と組み合わせることにより、高純度鉄中の低 $\mu\text{g/g}$ レベルの銅を迅速に定量することができた。