ノ ー ト

ピバロイルアセチルメタンによる 鉄の吸光光度定量

越 村 英 雄*

(1971 年 10 月 4 日受理)

1 緒 言

β -ジケトン類は多くの金属イオンの抽出分離および光度定量試薬として広く利用されている^{1)~4)}。

著者はさきにアルキル置換 β -ジケトンによる金属イオンの抽出分離と、その置換基効果について報告した⁵⁾⁶⁾。その際鉄(III)イオンおよびマンガン(II)イオンが強く呈色することから、これらのイオンの抽出光度定量に利用しうるものと考え、定量における諸条件について検討した。本報告ではピバロイルアセチルメタン(PAM)による鉄(III)イオンの光度定量について記述する。本法はすでに報告されているアセチルアセトン⁷⁾⁸⁾、テノイルトリフルオルアセトン法⁹⁾¹⁰⁾と比較して選択性がかかなり大きいので、じゅうぶん実用性があるものと思われる。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

PAM 溶液：PAM は Hauser および Adams らの方法¹¹⁾によって合成し、元素分析によってその組成を確認した。この一定量ををはかりとり、ベンゼンに溶解して 0.1M 溶液に調製した。組成式 $C_4H_{18}O_2$ に対し計算値 C 67.57%, H 9.92%, 分析値 67.48%, H 10.04%。

鉄標準溶液：純鉄を過塩素酸に溶解し白煙を生ずるまで加熱し、これを一定量に希釈した。標定は過マンガン酸カリウム滴定法によった。これを目的に応じて希釈して用いた。

ベンゼンおよびその他の試薬は特級品をそのまま用いた。

緩衝剤：0.1M 酢酸（酸性側）、0.05M ホウ酸（アルカリ性側）を用いた。

2.2 装 置

吸光度測定には日立-Perkin Elmer 139 型分光光度計

を、pH 測定には東亜電波ガラス電極 HM 8 型 pH メーターを、また振り混ぜ器は高林理科弧動式振とう器を用いた。

2.3 操 作

適当な pH に調整した鉄(III)溶液 20 ml {鉄(III) 120 μ g 以下を含む} と PAM ベンゼン溶液 10 ml を 50 ml 共せん付き遠心管にとり、20°C で 10~15 分間振り混ぜたのち、両相を遠心分離、または静置して 2 層に分離し**、有機相を 1 cm セルに移し、435 nm で試薬ブランクを対照として吸光度を測定した。鉄の抽出率は有機相の一定量を分取し、有機相を飛散させてから少量の硝酸で分解し、 α -フェナントロリン法によって鉄の量を求めた。

3 定量条件の検討

3.1 吸収曲線

PAM 0.1M ベンゼン溶液によって抽出した鉄錯体の吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。鉄錯体の吸収は 355 および 435 nm に認められた。以下の実験では試薬ブランクを考慮して 435 nm の吸光度を測定した。

Fig. 1 Absorption curve of Fe(III)-PAM chelate in benzene

(A) Fe(III)-PAM chelate (Fe^{3+} 93 μ g), reference: reagent blank; (B) Reagent blank, reference: benzene; pH 3.5 (aq. soln.); PAM benzene (0.1 M): 10 ml

* 東京都立工業技術センター：東京都北区西ガ丘 3 丁目

** この場合には乾燥したろ紙でろ過し、水滴を除く必要がある。

3.2 pH および抽出時間の影響

鉄イオン一定量を含む pH の異なる水溶液を PAM 0.1M ベンゼン溶液で 10 分間振り混ぜたときの pH の影響を Fig. 2 に、また pH 3.5 および pH 8.8 の水溶液から抽出する場合の抽出時間の影響を Fig. 3 に示した。定量的に抽出される pH 範囲は 2.5~4.5 であった。また振り混ぜ時間は pH 3.5 ではほぼ 10 分程度で平衡に達することが認められた。なお pH 8.8 では平衡に達する時間は長く 24 時間振り混ぜても 50% 抽出されるのみであった。10 分程度の振り混ぜでは 10% 以下しか抽出されないため、他の金属イオンとの分離に利用できる可能性がある。

Fig. 2 Effect of pH on the extraction of Fe(III)-PAM chelate in benzene

Aq. soln.: 20 ml, Fe^{3+} 100 μg ; Org. soln.: 0.1M PAM benzene 10 ml

Fig. 3 Effect of shaking time on the extraction of Fe(III)-PAM chelate in benzene

Aq. soln.: 20 ml, Fe^{3+} 100 μg ; Org. soln.: 0.1M PAM benzene 10 ml

3.3 抽出錯体の安定性

抽出相の吸光度は少なくとも 24 時間は退色は認めら

れず、吸光度は一定であった。

3.4 検量線

鉄(III) の濃度 20~120 μg をとり、pH 3.5 の水溶液から PAM 溶液で抽出したベンゼン相の吸光度を測定し、鉄の濃度と吸光度の関係を検討した。鉄の濃度と吸光度との間に直線関係が成立し、これより求めたモル吸光係数は 4300 であった。

3.5 共存物質の影響

鉄(III) 75 μg に、一定量のお他イオンを添加し定量を行ない、他イオンの影響を調べた結果を Table I に示した。EDTA、クエン酸および多量の銅(II)、パラジウムは妨害する。銅およびパラジウムは多量に存在すると青色および淡黄色の錯体を生成するためである。その他の金属イオンは相当量含まれていても妨害しない。

Table I Effect of diverse ions (Fe^{3+} 75.0 μg)

Ion	Added as	Added (mg)	Found (μg)
Cr(VI)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	12.4	75.0
Cr(III)	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.0	75.1
Co(II)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11.7	74.9
Al(III)	$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	10.0	74.8
Be(II)	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8.7	75.2
Hg(II)	HgCl_2	22.6	74.8
Ag(I)	AgNO_3	15.8	74.9
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20.8	75.0
Th(IV)	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12.7	74.7
Bi(III)	Metal (diss. HClO_4)	7.7	74.8
Cd(II)	Metal (diss. HClO_4)	10.0	75.1
Zn(II)	Metal (diss. HClO_4)	10.0	74.9
Mn(II)	MnCl_2	20.0	75.2
Ni	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19.6	74.8
U(VI)	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.0	75.4
V(V)	NH_4VO_3	10.0	75.0
In(III)	Metal (diss. HClO_4)	10.2	75.3
Pd(II)	PdCl_2	1.2	89.1
Cu(II)	Metal (diss. HClO_4)	2.0	88.0
EDTA	EDTA-2Na	200	1.9
Cit.	Citric acid	200	3.8
Tart.	Tartaric acid	200	56.3

4 結 語

PAM によって 20~120 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ の鉄(III) を簡単に、迅速に定量でき、しかも試薬のブランクおよび共存元素の影響が少ない利点がある。PAM と類似の構造を持つジプロピオニルメタン、ジイソブチルメタンおよびジピバロイルメタンについても同様な結果を得た。これらのモル吸光係数は PAM とほぼ同じであった。

文 献

- 1) G. H. Morrison, H. Freiser: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry," (1957), (John Wiley, New York).
- 2) J. Starý: "The Solvent Extraction of Metal Chelates", (1964), (Pergamon Press, Oxford).
- 3) T. Shigematsu, M. Tabuchi: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **69**, 35 (1961).
- 4) 大西 寛: 本誌, **14**, 656 (1965).
- 5) H. Koshimura, T. Okubo: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 67 (1970).
- 6) H. Koshimura, T. Okubo: *ibid.*, **55**, 163 (1971).
- 7) E. Abrahamczik: *Mikrochem.*, **33**, 209 (1947).
- 8) K. H. Lieser, H. Schroeder: *Z. Anal. Chem.*, **174**, 174 (1960).
- 9) S. M. Khopkar, A. K. De: *Anal. Chim. Acta*, **22**, 223 (1960).
- 10) C. Testa: *ibid.*, **25**, 525 (1961).
- 11) C. R. Hauser, J. T. Adams: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1220 (1944).

☆

The spectrophotometric determination of iron with pivaloylacetylmethane. Hideo KOSHIMURA (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center, Kita-ku, Tokyo)

A method for the spectrophotometric determination of iron was studied in which pivaloylacetylmethane (PAM) was used as an extractant and a photometric reagent. Iron was extracted quantitatively with exactly 10 ml of 0.1 M PAM in benzene from an aqueous solution at pH 2.5~4.5 by shaking for 10 minutes.

The complex had an absorption maximum at 435 nm. The calibration curve followed Beer's law in the range 0 to 120 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ of iron. The molar extinction coefficient was 4.3×10^3 . Iron can be selectively extracted in the presence of a large number of cations.

(Received Oct. 4, 1971)

ガラス中のホウ素のメチレンブルー テトラフルオロホウ酸錯塩による抽 出吸光度定量

磯崎 昭徳, 内海 諭*

(1971 年 12 月 9 日受理)

1 緒 言

ガラス中のホウ素の定量例は、マンニットを用いる容量法¹⁾ならびに中性子吸収を利用する放射化分析²⁾ ³⁾が多く、最近ではホウ素を BF_4^- にし、NMR で測定する方法が報告されている⁵⁾。微量のホウ素についてはクルクミン比色法⁶⁾があり、また Dobeš⁷⁾ はリン酸、フッ化水素酸を用いてホウ素を BF_4^- にし、メチレン青抽出法を適用して定量しているが、操作が煩雑であり、共存イオンの影響など詳細に検討されていない。

著者らは、さきに岩石中のホウ素を硫酸、フッ化水素酸を用いて BF_4^- にし、メチレン青と錯体をつくらせジクロルエタンで抽出し、有機相を洗浄してから吸光度を測定して定量する方法を報告した⁸⁾。本報では上記の操作に手を加えて、ガラス中の微量のホウ素を迅速正確に分析し、含有量の多いホウ素(数%)も簡易に定量できるようにした。種々定量条件を吟味し満足すべき結果を得た。

2 実験結果と考察

2.1 試薬と器具

硫酸 (5N) : 特級濃硫酸 72.0 ml を水で 500 ml に希釈する。

テフロンビーカー : 容量 100 ml, NALGE 社製。

その他の試薬類ならびに器具は既報⁸⁾⁻¹⁰⁾ に述べたものを使用した。なお、ガラス試料はめのう乳ばちを用い小麦粉状となるまで粉碎する。

2.2 定量操作と検量線

約 100 ml のテフロン製ビーカーに試料 0.100 g をとり、これに 1N 硫酸 5 ml と 5% フッ化水素酸 5 ml を加え、さらに 1% 過酸化水素水 1 ml (以下混酸と呼ぶ) を添加し、あらかじめおだやかに沸騰している水浴

* 日本大学理工学部工業化学科 : 東京都千代田区神田駿河台 1 丁目