鉛のチオ硫酸錯体の塩化トリオクチル メチルアンモニウム溶媒抽出を用いる 原子吸光分析

後藤 尚[®], 平山和雄, 宇野原信行*

(1979 年 1 月 13 日受理)

1 緒 言

鉛(II) のチオ硫酸錯体は陽イオン性界面活性剤でイオン浮選¹⁾されるが、液状陰イオン交換体の塩化トリオクチルメチルアンモニウム(カプリコート)による溶媒抽出に適用した例は見当たらないので、微量鉛をチオ硫酸錯陰イオンとしてカプリコート溶媒抽出により分離濃縮して原子吸光分析に適用する方法を検討した。

微量鉛の溶媒抽出原子吸光法は、キレート系試薬^{2)~4)}や第 4 級アンモニウム塩のイオン対抽出⁵⁾及びヨウ化物-メチルイソブチルケトン(MIBK)抽出⁶⁾などを用いた種々の方法がある。本法は操作が簡便で精度もピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム法²⁾と同程度である。更に亜鉛地金中の鉛の定量に適用し満足すべき結果が得られたので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

原子吸光装置は日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-EW 型、鉛の光源には浜松テレビ社製中空陰極ランプを使用した。バーナーは水冷式 10cm 長のスリットバーナーを用い、空気-アセチレンフレイムにより吸光度を測定した。

pH の測定には日立-堀場 F-7_{DE} 型、振り混ぜ機はイワキ製 KM 式を使用した。

2.2 試 薬

鉛標準溶液：金属鉛(99.99%) 0.500 g を硝酸に溶かし過剰の硝酸を除去した後、水で正しく 500 ml とした。これを原液とし使用の都度適宜希釈して用いた。なお、標定はキシレノールオレンジ(XO)指示薬を用いるキレート滴定法によって行った。

カプリコート-酢酸イソプロピル溶液：ドータイト・カプリコートと酢酸イソプロピル溶液に溶かし 3 vol% として用いた。

クエン酸二アンモニウム溶液：10% クエン酸二アンモニウム溶液を pH 5 に調節して用いた。

3 実験及び結果

3.1 原子吸光測定条件

鉛の原子吸光測定条件を種々検討した結果、次に示すような最適条件を得た。測定波長 283.3 nm, ランプ電流値 10 mA, 空気流量 7.0 l/min, アセチレン流量 1.5 l/min, AUX 流量(補助空気量)8.0 l/min, バーナー高さ 18 mm の条件で吸光度を測定した。

3.2 定量操作

分液漏斗(100 ml)に 100 µg までの鉛を含む試料溶液を採り、これにチオ硫酸ナトリウムを、その濃度が 0.05 M になるように加える。次にクエン酸二アンモニウム溶液 5 ml を加えて pH 5 付近に調節する。全容を純水で 50 ml にする。次いでカプリコート-酢酸イソプロピル溶液 10 ml を加えて 2 分間振り混ぜる。5 分間静置した後、有機相を分取し、この有機相を試薬空試験液を対照として測定条件で吸光度を測定する。

3.3 チオ硫酸ナトリウム濃度の影響

鉛 50 µg を採り、3.2 定量操作のうち、チオ硫酸ナトリウムの濃度を(0.01~0.1) M の間で変化させ、それぞれの吸光度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。0.04 M 以上で一定の吸光度を示した。本実験では水相のチオ硫酸ナトリウム濃度は 0.05 M とした。

Fig. 1 Effect of concentration of Na₂S₂O₃

Pb taken : 50 µg

3.4 pH の影響

抽出の最適 pH を求めるため、水相の pH を 2~10 の間で変化させて吸光度への影響を調べた。その結果、pH 2~8 で一定の吸光度が得られた。よって pH を 5 付

* 日本大学工学部工業化学科：福島県郡山市田村町徳定字中河原 1

近にクエン酸二アンモニウム溶液を用いて調節した。

3.5 カプリコートの濃度の影響

カプリコートの濃度を酢酸イソプロピル溶液に対し (0.5~10) vol% の間で変化させて吸光度に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。この結果、カプリコート濃度を 3 vol% とした。カプリコートの希釈剤として酢酸エチル、MIBK も用いたが、水溶液に対する感度比は酢酸エチルは 3.6、酢酸イソプロピルでは 3.2 及び MIBK は 2.6 であった。酢酸エチルは感度比が大きい、水に対する溶解度が大きいので水相と有機相の容積比を大きくできない。酢酸イソプロピルでは容積比は 20 倍まで一定の吸光度が得られる。

Fig. 2 Effect of concentration of Capriquat

Pb taken : 50 µg

3.6 振り混ぜ時間及び静置時間

3.2 の定量操作において抽出するときの振り混ぜ時間を 10 分間まで変化させてその影響を調べた結果、1 分間以上で吸光度は一定であった。本実験では 2 分間振り混ぜた。振り混ぜ後 2 分間以上静置すると分相し一定の吸光度が得られた。本実験では 5 分間静置した。

3.7 検量線

3.2 の定量操作に従って検量線を作成した結果、0 ~ 100 µg の範囲で直線性を示した。又、鉛 50 µg について 7 回の繰り返し実験による変動係数は 1.8% であった。感度は 0.09 µg/ml/1% 吸収 (有機相) であった。

3.8 共存イオンの影響

陽イオン 13 種及び陰イオン 5 種についての妨害の影響を調べた。その結果を Table 1 に示す。鉛 50 µg においてカドミウム (II)、クロム (III, VI)、鉄 (III)、水銀

(II) 及び SCN⁻ は 20 倍量以上含むと負の誤差を与えるが、10 倍量では妨害は認められなかった。

鉛の回収率を調べるため、鉛 10 µg 及び 50 µg を含む試料溶液を採り、3.2 の操作で定量した。5 回の測定から平均回収率を求めた。その結果、鉛 10 µg の場合は 102%, 50 µg について 99.5% であった。

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Added (mg)	Pb found (µg)	Relative error (%)
Al(III)	1.0	50.0	0
Bi(III)	"	50.0	0
Cd(II)	"	47.5	-5.0
Co(II)	"	50.0	0
Cr(III)	"	45.5	-9.0
"	0.5	50.0	0
Cr(VI)	1.0	47.0	-6.0
"	0.5	50.0	0
Cu(II)	1.0	50.0	0
Fe(II)	"	50.5	+1.0
Fe(III)	"	45.7	-8.6
"	0.5	50.0	0
Hg(II)	1.0	47.0	-6.0
"	0.5	50.0	0
Mg(II)	1.0	50.0	0
Ni(II)	"	50.0	0
Zn(II)	2.0	50.0	0
Cl ⁻	1.0	50.0	0
NO ₃ ⁻	"	50.0	0
PO ₄ ³⁻	"	50.0	0
SCN ⁻	"	46.0	-8.0
"	0.5	50.0	0
SO ₄ ²⁻	1.0	50.0	0

50.0 µg of Pb taken

3.9 実試料への応用

亜鉛地金中の鉛を本法で実験した。試料には亜鉛地金標準試料を用いた。

試料を硝酸 (1+1) を加えて加熱溶解した後、水で希釈して全量を 100 ml とする。鉛の含有量に応じて試料溶液の一定量を分取し、3.2 の操作に従って定量した。その結果を Table 2 に示す。

本法の回収率は 99% 以上であり、亜鉛地金中の鉛も

Table 2 Determination of lead in zinc

Sample	Pb found (%)	Standard value
H-502	0.19 ₈	Av. 0.19 ₆ 0.20 ₇
	0.18 ₉	
	0.19 ₉	
	0.19 ₇	
	0.19 ₅	
H-503	1.13 ₀	Av. 1.10 ₅ 1.11 ₀
	1.10 ₇	
	1.10 ₂	
	1.10 ₈	
	1.10 ₃	

標準値とはほぼ一致した。

鉛-チオ硫酸錯体がカプリコートに抽出され、原子吸光分析に適用できることを見いだした。なお、本法は操作が簡便であり、かつ妨害物質も少ないので、各種試料の鉛の定量に応用できると思われる。

(1978年10月、本会第27年会において一部発表)

文 献

- 1) 野崎 亨, 山本康則, 宮田一博: 分化, **26**, 304 (1977).
- 2) R. R. Brooks, B. J. Presley, I. R. Kaplan: *Talanta*, **14**, 809 (1967).
- 3) 白石直典, 長谷川忠光, 久行恒芳, 高橋博明: 分化, **21**, 705 (1972).
- 4) 赤間美文, 中 英昭, 中井敏夫, 河村文一: 分化, **27**, 680 (1978).
- 5) 井上貞信, 四ッ柳隆夫, 佐々木満夫, 青村和夫: 分化, **26**, 550 (1977).
- 6) 河野隆年, 根守 章, 分化, **24**, 419 (1975).

☆

Atomic absorption spectrophotometry of lead after thiosulfato complex solvent extraction with trioctylmethylammonium chloride. Takashi Goto, Kazuo HIRAYAMA and Nobuyuki UNOHARA (Faculty of Engineering, Nihon University, 1, Tokusada, Tamura-machi, Koriyama-shi, Fukushima)

Lead thiosulfato complex is formed when thio-sulfuric acid ion is added to a sample solution containing a trace amount of lead. The complex can be extracted into isopropyl acetate containing trioctylmethylammonium chloride (Capriquat). The resulting organic phase can be used for the atomic absorption analysis. To a sample solution containing up to 100 μg of lead, sodium thiosulfate was added and the concentration of thiosulfuric acid was adjusted to 0.05 M. The solution was adjusted to pH 5 with 5 ml of 10% citric acid-ammonium hydroxide solution. The total volume was made up to 50 ml with water. The thiosulfato complex was extracted with 10 ml of 3 vol. % solution of Capriquat in isopropyl acetate. The absorbance of the organic phase in air-acetylene flame was measured at 283.3 nm. A calibration curve obtained was straight up to 100 μg of lead. The standard deviation obtained from 7 runs was 1.8% for the determination of 50 μg of lead. The presence of more than 1 mg of Cd(II), Cr(III), Cr(VI) and Fe(III) gave negative error, but other ions did not interfere with the determination. This method was applied to measure lead in zinc.

(Received Jan. 13, 1979)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry

Lead

Solvent extraction

Trioctylmethylammonium chloride

クロロガレインメチルエステルとオキシシンを用いるセリウム(III)並びにクロロガレインメチルエステルと 1,10-フェナントロリンを用いる鉛(II)の定量*

森 逸男[®], 藤田芳一, 榎 健寿**

(1978年9月26日受理)

1 緒 言

近年, 1,10-フェナントロリン (phen.), オキシシン (oxine) などの共存下にプロモピロガロールレッド (BPR), ピロカテコールバイオレット (PV), ローダミン類などと金属イオンとの間のイオン会合体が数多く報告^{1)~8)}されている。一方, ガレイン (Gall.) の塩素置換エステル体 (Cl.Gall.CH₃) は Gall. あるいは BPR 類似体として分析化学に利用⁹⁾¹⁰⁾ している。今回 phen. あるいは oxine 共存下の Cl.Gall.CH₃ と金属イオンとの発色反応を検討し, Cl.Gall.CH₃ の吸光度定量及び金属イオン検出反応への利用を目的として本研究を行った。

2 試薬及び装置

Cl.Gall.CH₃ 溶液: 前報⁹⁾ に従って 1.0×10^{-3} M Cl.Gall.CH₃ メタノール溶液を調製した。

金属イオン溶液: 鉛(II) は塩化物を, 銅(II), 亜鉛(II) は金属 (99.999%) の硝酸溶解液を, スズ(IV), アンチモン(III) は前報¹⁰⁾ の溶液を, 他は金属の各硝酸塩を用いて 5.0×10^{-4} M 溶液を調製した。

oxine, phen. 溶液: 0.5% oxine のメタノール溶液, 1.0% phen. の 20% メタノール溶液を調製した。

ポリビニルピロリドン (PVP) 溶液: 1.0% PVP 水溶液を調製した。

なお, 試薬はすべて試薬特級品以上の規格品で, 水は再蒸留水を用いた。

吸光度, 吸収スペクトルの測定には島津 UV200 型, QV50 型分光光度計 (層長 10 mm の石英製セル), pH の測定には東亜電波 HM5A 型及び日立-堀場 M5 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

* キサンテン系誘導体の分析化学への利用 (第9報)。

前報は森 逸男, 榎 健寿, 藤田芳一: 分化, **28**, 330 (1979)

** 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合 2-10-65