キサントゲン酸カリウム類を用いる鉄及びルテニウムの 溶媒抽出-原子吸光分析

相原 将人[®]， 木ト 光夫^{*}

(1981 年 2 月 14 日受理)

鉄(II, III) 及びルテニウム(III) は、キサントゲン酸イオンと錯体を生成して弱酸性から弱塩基性の pH 範囲においてメチルイソブチルケトン中に抽出された。この溶媒抽出法を原子吸光分析に利用したが、定量感度の増加がみられ、溶媒にメチルベンチルケトンを用いて水相と有機相との容量比を大きく (10:1) した場合、水相中濃度で鉄(II, III) は 0.02 ppm, ルテニウム(III) は 0.2 ppm 程度の微量が十分定量できた。

数種の共存イオンが干渉を示すが、鉄の場合はアスコルビン酸の添加によりその干渉をほとんど除くことができた。定量精度は、10 回繰り返し定量した場合の変動係数が約 4% までであり、他の錯化剤を用いた吸光光度法と比較しても劣らない。又、操作上本法は比較的簡便であるので実用分析には利点が多い。

1 緒 言

キサントゲン酸カリウム類 {以下 KRX と略記; R はエチル基 (Et), プロピル基 (Pr), ブチル基 (Bt), ペンチル基 (Pe), ベンジル基 (Bz) を示す} と鉄(II 及び III) との錯体の生成及び抽出については Donaldson の総説的な報告¹⁾があり、その組成は $\text{Fe}(\text{RX})_3$ とされている²⁾³⁾。この錯生成を利用した溶媒抽出-吸光光度法による微量鉄の定量は比較的多く報告されているが、KRX は 28 種類の金属イオンと錯生成を行うため、実用分析においては共存イオンの干渉が問題となる。一方、ルテニウム(III) は蒸留分離した後、還元剤及び 1, 10-フェナントロリンを加えてトリス-(1, 10-フェナントロリン) ルテニウム(II) 錯体として吸光光度法で定量する方法⁴⁾がよく用いられているが、操作が繁雑である。又、ルテニウム(III) と KRX の錯生成及び抽出についての報告は全く無く、抽出条件などは不明である。本報では、KRX-メチルイソブチルケトン (MIBK と略記) 溶媒抽出を、微量の鉄(II, III) 及びルテニウム(III) の原子吸光分析に利用する場合の基礎的な諸条件を調べたので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

光源として浜松テレビ工業社製 L233-26NU 鉄用及び

L233-44NB ルテニウム用中空陰極ランプを用いた外は既報⁷⁾と同じである。

2.2 試 薬

鉄(II) 及び鉄(III) 標準溶液：和光純薬製試薬特級硫酸鉄(II) アンモニウム及び硫酸鉄(III) アンモニウムを 0.1N 硫酸溶液に溶解して 1000 ppm になるように調製したものを原液とした。なお、標定は重量法によった。

ルテニウム(III) 標準溶液：和光純薬製塩化ルテニウム(III) ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 1.38 g を採り、0.1N 塩酸溶液で全容を 500 ml とした。標定は重量法⁴⁾で行った。

キサントゲン酸カリウム類：和光純薬製試薬特級エチル-, プロピル-, ブチル-, ペンチル-, ベンジル-アルコール及び水酸化カリウム、二硫化炭素を用いて Price⁵⁾らの方法に従って合成し、その精製は Fackler ら⁶⁾の方法に従った。

MIBK, その他：市販試薬特級をそのまま用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 実験操作

容量 50 ml の分液漏斗に鉄(II 又は III), 又はルテニウム(III) を含む試料溶液の一定容 (鉄として 30 µg 以下, ルテニウムとして 300 µg 以下) を採り、鉄の場合は pH 緩衝液として 10% 酢酸アンモニウム溶液 10 ml を加えた後 5% KRX 溶液 10 ml を加え、ルテニウムの場合は 10% KRX 溶液 10 ml を加えた後 10% 酢酸アンモニウム溶液 10 ml を加えた。pH 調整の必要がある

* 近畿大学工学部工業化学科：広島県呉市広町 1000

試料は, 希塩酸又は水酸化カリウム溶液を用いて pH 7.0 付近に調整した. あらかじめ純水を飽和させた MIBK 10.0 ml を加えて, 3 分間 振り混ぜて抽出操作を行った後の MIBK 相を直接原子吸光分析に供試した. 空試験及び重水素放電管によるバックグラウンドの補正も行った.

3.2 原子吸光測定最適条件

空気-アセチレンフレイムの混合比は, 鉄の場合は少燃料が良く, 多燃料ではフレイム吸収が大きくなった. 一方, ルテニウムでは, 少燃料フレイムを用いると定量感度が低く不適当であり多燃料気味が良い. その他の測定条件も併せて Table 1 にまとめて示した.

Table 1 Optimum operating conditions

	Iron	Ruthenium
Wavelength (nm)	248.3	349.9
Lamp current (mA)	10.0	20.0
Air flow rate (l/min)	8.0	8.0
Air pressure (kg/cm ²)	2.5	2.3
Acetylene flow rate (l/min)	1.2	1.4
Acetylene pressure (kg/cm ²)	0.3	0.3
Height of beam† (mm)	6.0	10.0
Damping	0	3
Scale expansion	0.0	0.0

† Above burner tip

3.3 KRX 添加濃度の影響

鉄(II, III) を 20 µg/40 ml として, KRX 添加濃度を変えて調べた結果を Fig. 1 に示す. $\text{KEtX} > \text{KPrX} > \text{KBtX} \geq \text{KPeX}$ の順でその濃度が小さくても定量的に抽出できる. 又, 鉄イオンの原子価(II, III)の違いに

Fig. 1 Effect of potassium xanthate concentration on the extraction of iron (II and III)

○ KEtX; ● KPrX; □ KBtX; ■ KPeX; Total volume of aqueous phase : 40 ml; $[\text{Fe}^{2+} \text{ or } \text{Fe}^{3+}]_{\text{H}_2\text{O}}$: $8.95 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

よる影響はみられない. ルテニウム(III) も 202 µg/40 ml として同じように調べた. Fig. 2 に示すように添加濃度の影響が大きい. KEtX 及び KPrX は約 $2 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上において, 又 KBtX 及び KPeX はその濃度付近のみで最大一定の吸光度を得た. 特に高濃度域で KBtX 及び KPeX では吸光度の減少がみられた. この現象は白金(IV)⁷⁾ の場合にもみられたが, 大過剰量の KRX が解離して生成するカリウムイオンとヘキサクロロルテニウム(III) 酸イオンとが難溶性塩を生成するためと考えられる. Table 2 に示すように, カリウムイオンの増加に従い負の干渉を受け, 濃度との相関は Fig. 2 の結果とほぼ一致した. 又, KBzX を用いた場合は MIBK 相中での錯体の安定性が悪く, 吸光度のばらつきが大きい. 更に, ルテニウム(III) の抽出においては, 他の KRX に比べて定量感度が著しく低いいため, 本法での錯化剤としては適当でない. いずれにしても, ルテニウム(III) と KRX との錯生成定数は小さいと考えられる.

Fig. 2 Effect of potassium xanthate concentration on the extraction of ruthenium (III)

○ KEtX; ● KPrX; □ KBtX; ■ KPeX; Total volume of aqueous phase : 40 ml; $[\text{Ru}^{3+}]_{\text{H}_2\text{O}}$: $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

Table 2 Effect of potassium ion on the extraction of ruthenium as xanthate complexes

Potassium ion† added (mg)	Ruthenium† recovery (%)	
	KBtX	KPeX
0	100.0	100.0
105	99.8	99.5
210	97.1	96.2
315	94.2	92.2
420	91.3	84.3
525	90.2	78.9

† Added as KCl; †† Ruthenium(III) taken : 202.0 µg, $[\text{RX}^-]$: $2 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$; Total volume of aqueous phase : 40 ml

3.4 pH の影響

鉄(II, III) では, Fig. 3 に示すように pH 6.5 付近から最大一定の吸光度を得た。アルカリ域ではアルキル基の違いにより差がみられ, KEtX は pH 7.5, KPrX は pH 8.0, KBtX 及び KPeX は pH 9.0 以上では急激な吸光度の減少をみた。ルテニウム(III) は, Fig. 4 に示すようにアルキル基による著しい差はみられず pH 6.5~pH 9.0 の範囲において最大一定の吸光度を得た。以上の結果から, 水相の pH は 7.0 付近に調整後抽出操作を行う必要がある。

Fig. 3 Effect of pH on the extraction of iron-xanthate complexes with methyl isobutyl ketone

○ KEtX; ● KPrX; □ KBtX; ■ KPeX; $[\text{Fe}^{2+} \text{ or } \text{Fe}^{3+}]_{\text{H}_2\text{O}}: 8.95 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{RX}^-]_{\text{H}_2\text{O}}: (7.8 \sim 6.2) \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Fig. 4 Effect of pH on the extraction of ruthenium-xanthate complexes with methyl isobutyl ketone

○ KEtX; ● KPrX; □ KBtX; ■ KPeX; $[\text{Ru}^{3+}]_{\text{H}_2\text{O}}: 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{RX}^-]_{\text{H}_2\text{O}}: (7.8 \sim 6.2) \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

3.5 共存イオンの影響

鉄(II, III) を $20 \mu\text{g}/40 \text{ ml}$ の一定量として, 100 倍量の 31 種類のイオンをそれぞれ添加共存させて調べ

た。Table 3 に示す 8 種類のイオンが負の干渉を示し, 特に鉄(III) においてタングステン酸イオン, リン酸イオン, クロム酸イオンが著しい。これらは, 鉄(III) イオンと溶解度積の小さい化合物を生成して RX^- との錯生成を妨害するためと考えられる。これらの干渉は, 鉄(II) ではほとんどみられない。従って, アスコルビン酸溶液を添加した場合 () 内に示すようにその干渉はほとんど除去できた。又, 共存陽イオンに対するアスコルビン酸添加効果は, Weissberg ら⁸⁾ の自動酸化の機構によるものと考えられる。ルテニウム(III) を $202 \mu\text{g}/40 \text{ ml}$ の一定量として, 鉄(II, III) の場合と同じように調べた結果, Table 4 に示すように 11 種類のイオンが干渉

Table 3 Interference of diverse ions and addition effect of ascorbic acid in the extraction of iron-xanthate complexes

Diverse ion†	Iron(II)†† recovery (%)			Iron(III)†† recovery (%)		
	KPrX	KBtX	KPeX	KPrX	KBtX	KPeX
Ni(II)	84.6 (86.1)	86.4 (86.4)	94.4 (94.9)	86.0 (87.2)	89.4 (88.0)	94.3 (95.2)
Co(II)	60.2 (94.2)	74.1 (97.0)	70.2 (95.4)	69.5 (98.7)	67.0 (101.2)	65.9 (100.7)
Cu(II)	60.6 (99.2)	83.2 (104.3)	85.8 (101.2)	64.5 (100.2)	82.1 (102.2)	90.1 (100.4)
WO_4^{2-}	98.9 (99.4)	98.5 (100.7)	98.9 (100.6)	61.5 (100.2)	60.7 (101.2)	53.9 (100.2)
PO_4^{3-}	95.4 (101.4)	97.4 (103.4)	98.9 (103.4)	14.7 (99.4)	14.5 (98.6)	14.6 (99.4)
CrO_4^{2-}	89.9 (102.5)	89.7 (103.9)	97.2 (102.8)	19.1 (102.0)	15.0 (103.3)	9.1 (101.2)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	89.0 (98.7)	96.5 (100.7)	101.2 (100.4)	94.8 (99.4)	103.3 (101.2)	98.3 (100.7)

† Diverse ion added: $2000 \mu\text{g}$; †† Iron (II or III) ion taken: $20 \mu\text{g}$; () With addition of 5 ml of 0.1 mol dm^{-3} ascorbic acid solution

Table 4 Interference of diverse ions in the extraction of ruthenium-xanthate complexes

Diverse ion†	Ruthenium(III)†† recovery (%)			
	KEtX	KPrX	KBtX	KPeX
Ag(I)	117.6	120.8	122.8	139.1
Hg(II)	74.9	79.8	89.1	89.5
Pb(II)	80.8	83.8	84.7	83.5
Zn(II)	84.4	89.5	89.1	89.6
Mn(II)	88.2	92.7	93.6	95.3
Cr(III)	89.2	84.5	89.9	92.7
Pt(II)	89.2	91.8	91.8	95.3
NO_2^-	57.1	53.9	54.7	52.5
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	87.1	84.9	83.0	82.7
CrO_4^{2-}	62.6	66.1	67.0	67.4
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	60.9	66.9	68.8	64.9

† Diverse cation added: 10 mg , diverse anion added: 20 mg ;

†† Ruthenium ion taken: $202 \mu\text{g}$; Total volume of aqueous phase: 40 ml ; Non-effected ion: Cd(II) , Ni(II) , Co(II) , Cu(II) , Fe(III) , Ti(I) , Bi(III) , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$

した。銀(I)の著しい正の干渉はフレイム中でのイオン化干渉と考えられ、ルテニウム(III)と銀(I)とを別々に抽出した後のMIBK相を合わせて試料溶液とした場合も同じ結果を得た。このような共存イオンの干渉を避けるため、実用分析では揮発性を持つ酸化ルテニウム(IV)として蒸留分離⁴⁾した後定量操作を行うのが良い。

3・6 定量精度及び他方法との比較

Table 5 と Table 6 に示したように各KRXごとに鉄(II)及びルテニウム(III)を10試料ずつ採り、合計240試料について3・1の操作に従って定量した。母平均、標準偏差、変動係数を計算した結果、変動係数が約4%ま

Table 5 Precision of the determination of iron by atomic absorption spectrophotometry with KRX-MIBK extraction

Iron ion taken (μg)	Complexing agent	$\bar{X}$ (μg)	S. D. (μg)	C. V. (%)
10.0	KEtX	10.2	0.32	3.14
	KPrX	9.8	0.21	2.14
	KBrX	10.0	0.11	1.10
	KPeX	10.0	0.10	1.00
	DDTC†	9.9	0.34	3.43
	Phen††	10.2	0.48	4.70
20.0	KEtX	20.0	0.36	1.80
	KPrX	20.0	0.17	0.85
	KBrX	19.9	0.21	1.06
	KPeX	19.7	0.36	1.83
	DDTC†	19.7	0.47	2.39
	Phen††	20.2	1.15	5.69
30.0	KEtX	29.8	0.43	1.44
	KPrX	29.9	0.34	1.14
	KBrX	30.0	0.80	2.67
	KPeX	30.1	0.29	0.96
	DDTC†	29.8	1.00	3.36
	Phen††	30.3	1.40	4.62

† After, J. Nix, T. Goodwin : *At. Absorption Newslett.*, **9**, 119 (1970); †† After, A.E. Harvey, Jr., J. A. Smart, E. S. Amis : *Anal. Chem.*, **27**, 26 (1955). JIS K 0102 (1974); $\bar{X}$: Mean on the determination of ten times

Table 6 Precision of the determination of ruthenium by atomic absorption spectrophotometry with KRX-MIBK extraction

Ruthenium ion taken (μg)	Complexing agent	$\bar{X}$ (μg)	S. D. (μg)	C. V. (%)
101.0	KEtX	101.4	2.12	2.09
	KPrX	100.6	2.10	2.09
	KBrX	101.4	2.14	2.11
	KPeX	101.9	3.40	3.34
	Phen†	101.3	1.98	1.95
202.0	KEtX	200.7	6.43	3.20
	KPrX	203.1	2.81	1.38
	KBrX	203.9	3.45	1.70
	KPeX	203.0	5.40	2.66
	Phen†	200.6	2.08	1.04
303.0	KEtX	304.6	13.21	4.33
	KPrX	304.6	7.17	2.35
	KBrX	304.3	4.48	1.47
	KPeX	304.7	9.50	3.12
	Phen†	301.6	3.06	1.01

† Phen=1,10-Phenanthroline, spectrophotometry; After, C. V. Banks, J. W. O'laughlin : *Anal. Chem.*, **29**, 1412 (1957); $\bar{X}$: Mean on the determination of ten times

でであり、比較的精度良く定量できることが分かった。又、鉄(II)はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTCと略記)を用いた溶媒抽出-原子吸光分析法⁹⁾及び1,10-フェナントロリン(Phenと略記)を用いる吸光光度法¹⁰⁾で、一方、ルテニウム(III)はPhenを用いる吸光光度法⁴⁾で同じように繰り返し定量を行った結果と比較したが、鉄の場合は本法での変動係数が小さい。

4 結 言

本法での定量感度は、1%吸収当たりMIBK相中濃度で鉄(II, III)が0.05 ppm、ルテニウム(III)が0.5 ppmであった。MIBKより水に対する溶解性が小さいメチルベンチルケトンを用いて、水相と有機相の容量比を大きく(10:1)した場合は、水相中濃度で鉄(II, III)は0.02 ppm、ルテニウム(III)は0.2 ppm程度が十分定量可能であった。又、吸光光度法に比べて操作が簡便であるので、ルーチンな分析には利点が多い。

(1977年6月, 第38回分析化学討論会
及び1979年10月, 日本化学会中国・
四国支部学術大会において一部発表)

文 献

- 1) E. M. Donaldson : *Talanta*, **23**, 417 (1976).
- 2) D. Coucouvanis : *Prog. Inorg. Chem.*, **11**, 233 (1970).
- 3) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 田中伴子, 今田恵子 : 分化, **28**, 106 (1979).
- 4) C. V. Banks, J. W. O'laughlin : *Anal. Chem.*, **29**, 1412 (1957).
- 5) C. C. Price, G. W. Stacy : *Org. Synthesis*, **28**, 82 (1948).
- 6) J. P. Fackler, Jr., W. C. Seidel : *Inorg. Chem.*, **8**, 1631 (1969).
- 7) 相原将人, 木ト光夫 : 分化, **29**, 833 (1980); 同上, **26**, 111 (1977).
- 8) A. Weissberg, J. E. Lu Valle : *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1934 (1943); *ibid.*, **66**, 700 (1944).
- 9) J. Nix, T. Goodwin : *At. Absorption Newslett.*, **9**, 119 (1970).
- 10) A. E. Harvey, Jr., J. A. Smart, E. S. Amis : *Anal. Chem.*, **27**, 26 (1955).

☆

Extraction and atomic absorption spectrophotometric determination of iron and ruthenium by using potassium xanthates. Masato AIHARA and Mitsuo KIBOKU (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University, 1000, Hiro-machi, Kure-shi, Hiroshima)

Potassium xanthates (potassium *o*-alkyl dithiocarbonate; KRX) react with many metal ions, and so the complex formation with iron(II, III) ion and the extraction of their complexes has been studied to some extent, but those of ruthenium(III) have not been.

Iron-xanthate and ruthenium-xanthate complexes can be extracted into methyl isobutyl ketone (MIBK) from weakly acidic solution to weakly alkaline solution. For quantitative extraction of iron ($20 \mu\text{g}/40 \text{ ml}$), KRX concentration should be above $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ of KEtX, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ of KPrX, and $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ of KBtX and KPeX, and for that of ruthenium ($202 \mu\text{g}/40 \text{ ml}$), it should be above $2.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ of KEtX and KPrX. Formation constant of ruthenium-xanthate complexes is presume to be small. A 100-fold excess of Ni(II), Co(II), Cu(II), WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ interfered with the determination of iron, however, the interferences are eliminated by adding 5 ml of 0.1 mol dm^{-3} ascorbic acid solution. For the determination of ruthenium, a 50-fold excess of Ag(I), Hg(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Cr(III), and Pt(II), or a

100-fold excess of NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, respectively, interfered. The coefficient of variation after each ten runs, ranges from 0.9 % to 3.2 % in the determination of 10 μg , 20 μg , and 30 μg of iron, and from 1.4 % to 4.3 % in the determination of 100 μg , 200 μg , and 300 μg of ruthenium. The determination limit in aqueous samples is 0.02 ppm for iron and 0.2 ppm for ruthenium, when the volume ratio of aqueous phase to organic phase (MIBK) is 10 : 1.

(Received Feb. 14, 1981)

Keyword phrases

determination of iron(II, III) and ruthenium(III); atomic absorption spectrophotometry; potassium xanthates; methyl isobutyl ketone extraction.

キサントゲン酸カリウム類を用いる金の溶媒抽出-原子吸光分析

相原 将人[®], 木ト 光夫*

(1981 年 2 月 25 日受理)

金(III) はキサントゲン酸イオンと錯体を生成して、pH 6.0~8.5 の pH 範囲でメチルイソブチルケトン (MIBK) やメチルペンチルケトン中に定量的に抽出された。数種の陽イオンが負の干渉を示したが、二、三のマスキング剤を用いて干渉を除去できた。この抽出法を原子吸光分析に利用したところ、水溶液を直接試料とした場合に比べて約 3 倍の定量感度の向上がみられ、更に濃縮率を大きくすることにより水相中濃度 0.03 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度の微量金が十分定量できた。定量精度は、10 回繰り返し定量値の変動係数が 3 % 以下であり、他の方法に比べて劣らない。本法を人体組織 36 例中の微量金の定量に応用したが、2 例中から 1.35 $\mu\text{g}/\text{g}$, 3.32 $\mu\text{g}/\text{g}$ の定量値を得た。又、この際マトリックスの影響は認められなかった。なお、キサントゲン酸カリウム類の中ではベンチル基を置換基として持つものが良い結果を与えた。

1 緒 言

金イオンの溶媒抽出法は、Das ら¹⁾ の総説によれば 100 以上の報告があるが、微量の金イオンの定量を目的とする場合はジチゾンやジエチルジチオカルバミン酸塩 (DDTC) を用いるキレート抽出系、又は塩化物錯体及び臭化物錯体としてイオン会合系抽出後吸光光度法で行うのが一般的である。これらの方法は分析操作上繁雑であり、比較的共存イオンの影響も大きいため、それらの点で利点の多い原子吸光分析法を用いた報告²⁾³⁾ もある。キサントゲン酸カリウム類 {以下 KRX と略記; R

はエチル基 (Et), プロピル基 (Pr), ブチル基 (Bt), ペンチル基 (Pe), ベンジル基 (Bz) を示す} と金イオンとの錯生成については二、三の報告⁴⁾ があるが、その抽出についての報告はほとんど無い⁵⁾。本報では、微量金の原子吸光分析に KRX-MIBK 溶媒抽出を利用するための基礎的な諸条件を調べた。更に、本法を人体組織中の微量金の定量に応用した。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

光源として浜松テレビ社製 L233-79NQ 金元素中空陰極ランプを用いた外は、既報⁶⁾ と同じである。

* 近畿大学工学部工業化学科：広島県市広町 1000