オキシシンによる鉄とアルミニウムの同時比色定量

(続報) 多量の試料溶液よりの抽出

本島 健次*・橋谷 博**

きわめて希薄な状態で溶存する微量の鉄とアルミニウムの同時比色定量について基礎的な検討を行った。方法は比較的多量の酸性にした試料溶液をとり、オキシシン溶液を加え、酢酸アンモニウム溶液を用いて pH を 5.2~5.5 に調節し、分液漏斗に入れ、試料液の採取量に応じて 200, 300 あるいは 400 ml などの一定液量となし、ついで正確に 10 ml のクロロホルムを加えて振盪して両金属のオキシシン錯塩を抽出する。抽出液は無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し、その 470 と 390 m μ の吸光度を測定することにより両金属の同時定量が行いうる。この場合注意しなければならぬことは、クロロホルムはわずかに水にとけるためにその抽出後の液量は抽出時の水溶液量の増大にともなって小となり、吸光度は大きくなる。従って検量線は抽出時の水溶液量に応じてそれぞれ用意する必要がある。本定量法によれば約 400 ml 中 5 γ 程度の鉄およびアルミニウムを迅速、正確に定量することができる。

1 緒 論

微量の鉄とアルミニウムの両オキシシン錯塩を一定液量のクロロホルムで同時に抽出し、抽出液の 470 および 390 m μ の吸光度を測定して両金属を同時定量する方法¹⁾は、操作が簡単であってしかも正確な結果が得られ、とくに従来より正確な定量が困難であった鉄の存在する場合の微量アルミニウムの優れた定量方法として、広く諸方面への応用が考えられている。

ところで一般に自然水などに溶存している鉄あるいはアルミニウムはともに 0.1 ppm 以下のきわめて希薄な場合が多く、50 ml 以下の試料溶液を用いる前報¹⁾の方法で定量することは困難である。

従来よりこのようなものについては多量の試料をとり、蒸発濃縮を行うとか、適当な共同沈澱剤を用いて共沈せしめるとかの手段がとられているが、濃縮にはきわめて長時間を要し、塵埃などの混入する危険があり、共沈率あるいは試液中の不純物について考慮しなければならず繁雑である。

筆者らは前報と同様な操作により直接多量の試料溶液より抽出を行い、鉄およびアルミニウムを定量することに関し基礎的な諸検討を行い、両金属の存在量が 0.01 ppm 程度のきわめて希薄な場合でも、400 ml の試料溶液を用いるならば定量可能であることを見出した。

なおしばしば自然水中に溶存するフッ素はとくにアルミニウムの本定量法の妨害となるが、このものはベリリウム塩の添加により簡単に掩蔽できることを発見した。

* 現在 日本原子力研究所：東京都港区芝田村町

** 立命館大学理工学部：京都市北区等持院

2 試 薬

鉄およびアルミニウムの標準溶液、オキシシン溶液(1%, 酢酸溶液)、クロロホルムなどはいずれも前報と同じものを用いた。ただ本実験において用いる水については、普通の銅製蒸溜器でつくった蒸溜水では含まれている微量不純物(おそらく銅)が後述するように大きく影響する。したがって水はすべて硬質ガラス製蒸溜器を用いて再蒸溜精製したものを用いた。なおフッ素イオンの掩蔽には硫酸ベリリウム溶液を用い、このものは精製した塩基性酢酸ベリリウム²⁾より調製し、その 10 ml 中に 5 mg のベリリウムを含むようにした。

3 装置ならびに器具

吸光度の測定には光電分光光度計(島津 QB 50 型)を使用し、すべて 1 cm のガラス製液槽を用いた。また pH の測定にはガラス電極 pH メーター(堀場 M 型)を使用した。分液漏斗は長円堆形、内容 550 ml のものを用い、50 ml ごとに標線をつけておいた。その他クロロホルムを一定量正確にとるための特殊ピペットは前報と同じものを用いた。

4 実 験

4.1 使用水の検討

銅製電気蒸溜器でつくった蒸溜水を 50, 100, 200, 300, 400 および 500 ml とり、オキシシン溶液 3 ml を加え、2N 酢酸アンモニウム溶液を滴加して pH を 5.2~5.5 に調節、ついで正確に 10 ml のクロロホルムを用いて前報と同様に抽出を行い、抽出クロロホルム溶液の 390 および

470 m μ における吸光度をクロロホルムを対照として測定した。その結果 390 m μ における吸光度は抽出時の水溶液量の増加につれて直線的に大きくなる。これは蒸留水中の微量金属不純物のためであり、再蒸留水については吸光度の変化はほとんどない。検討結果を Tab. 1 に示す。

なおイオン交換樹脂純水製造装置（アンパライト IR-120, IRA-410 使用, モノベット型）でつくった純水（比抵抗 5×10^5 Ω cm 以上）について検討した。その結果そのままより抽出を行った場合は再蒸留水と同じく吸光度の増大はみられなかったが、一旦硫酸または塩酸酸性（0.05 *N* 以上）としたのち抽出を行うときは 390 および 470 m μ における吸光度は水溶液量の増加とともに増大する。この吸収は主として鉄によるものであり、このような純水中には掩蔽された状態の鉄が存在し、これが酸によって破蔽されたのではないかと考えている。なお鉄の存在量は 0.04 ppm にもおよび、この種の水は本検討には用い得なかった。

Tab. 1 Comparison of results for usual distilled water and redistilled water in blank test

Vol. of water (ml)	Absorbancy (390m μ)		Absorbancy (470m μ)	
	Dist. water	Redist. water	Dist. water	Redist. water
50	0.010	0.008	0.000	0.000
100	0.017	0.008	0.002	0.000
200	0.013	0.008	0.003	0.001
300	0.055	0.010	0.002	0.000
400	0.073	0.010	0.004	0.003
500	0.109	0.008	0.006	0.001

4.2 抽出時の pH

前報の水溶液 50 ml より抽出の場合には鉄は pH 2.4 以上、アルミニウムは pH 4.5~9.5 の範囲でともに定量的に抽出されるが、多量の水溶液より抽出を行うときはその範囲はやや狭くなる。たとえば 400 ml より抽出の場合アルミニウムは pH 5.0 より定量的に抽出されるようになる (Tab. 2)。なおこの pH で鉄は定量的に抽出され、両者を同時に抽出するためには pH 5.2~5.5 が適当である。

4.3 検量線

100 γ までの鉄および 50 γ までのアルミニウムの既知量を含む弱酸性溶液に、それぞれ 3 ml のオキシシン溶液を加え、2 *N* 酢酸アンモニウム溶液を滴加して pH を 5.2~5.5 に調節し、分液漏斗に移したのち液量を 50, 100, 200, 300 あるいは 400 ml となし、前報と同様に正確に 10 ml ずつのクロロホルムを加えて抽出を行い、

Tab. 2 Effect of pH on extraction of Al-oxinate from 400 ml of aqueous solution

pH measured	Absorbancy (390m μ)
4.4 ₅	0.168
4.5 ₅	0.229
4.6 ₅	0.256
4.8 ₉	0.286
5.0 ₀	0.317
5.2 ₂	0.317
5.3 ₈	0.318
5.4 ₀	0.316
5.6 ₅	0.318

Each sample contains 10.0 γ of Al.
Absorbancy was measured versus CHCl₃.

同じ液量を用いてつくったブランクを対照として 470 および 390 m μ における吸光度を測定した。得られた検量線を Fig. 1~3 に示す。これらより明らかなように 100 γ までの鉄および 45 γ までのアルミニウムについてはいずれの場合も良好なる直線関係が得られた。

4.4 液量の増加にともなう吸光度の変化

Fig. 1~3 で明らかなように同量の鉄あるいはアルミニウムについて抽出時水溶液の液量が増加するに従ってその吸光度はいずれも大きくなっているが、この原因は水層へクロロホルムが溶解してその液量が減少するためである。10 ml のクロロホルムを用いて抽出する場合の水溶液量と鉄およびアルミニウムの 470 あるいは 390 m μ における吸光度との関係を Fig. 4 に示す。

約 400 ml までは液量の増加にともない吸光度は大体直線的に大きくなっており、それ以上の液量になると吸光度は急に大きくなる。従って抽出時の水溶液量は

Fig. 1 Calibration curves of Fe at 470 m μ

Vol. of aq. soln. when extraction was made,
1. 50ml; 2. 100ml; 3. 200ml; 4. 300ml;
5. 400ml; 6. 500ml.

Fig. 2 Calibration curves of Fe at 390 mμ

Vol. of aq. soln. when extraction was made,
1. 50ml; 2. 100ml; 3. 200ml; 4. 300ml;
5. 400ml; 6. 500ml.

Fig. 3 Calibration curves of Al at 390 mμ

Vol. of aq. soln. when extraction was made,
1. 50ml; 2. 100ml; 3. 200ml; 4. 300ml;
5. 400ml; 6. 500ml.

Fig. 4 Variation of absorbancy for vol. of aq. soln. from which extraction was made

① Fe: 50 γ, 390 mμ ② Fe: 50 γ, 470 mμ
③ Al: 25 γ, 390 mμ

できるだけ一定にしておくことが必要であり、とくに 10 ml のクロロホルムを用いて 400 ml 以上より抽出を行う場合には液量の変化が定量値に大きく影響するから注意しなければならない。

4.5 温度の影響

上記のようにクロロホルムが水層へ溶解してその液量が減少することは吸光度の測定値に大きな影響をあたえ、従ってクロロホルムの水に対する溶解度が温度によりはなはだしく変化するならば、当然その影響が測定結果に現れるはずである。しかし水溶液 500 ml からの抽出で 5~30°C の温度範囲の検討では Tab. 3 に示したように温度の影響は認められない。

Tab. 3 Effect of temperature

Temp. °C	A ₈₉₀ (Al 10.0γ)	Temp. °C	A ₄₇₀ (Fe 20.0γ)
6.5	0.345	6.5	0.303
11.0	0.349	11.2	0.300
20.5	0.346	21.0	0.298
32.3	0.352	32.9	0.300
33.2	0.348	33.1	0.301

Extractions were made from 500 ml of aqueous solutions.

4.6 鉄とアルミニウムの同時定量

既知量の鉄とアルミニウムが種々の割合で混在する場合につき、100, 200, 300 および 400 ml より前報と同様に操作し正確に 10 ml のクロロホルムを用いて抽出し、抽出液の 470 および 390 mμ における吸光度を測定し、各液量につきそれぞれの吸光係数を用いて前報の計算式に従って両金属の定量を行った。いずれの液量より抽出を行った場合も両金属の定量結果はきわめて良好であり、400 ml 中に 100 γ の鉄が存在するときの 5 γ のアルミニウムさえかなり正確に定量することができる。実験結果の一部を Tab. 4 に示す。

5 塩類の影響

液量 400 ml より抽出を行う場合について種々の塩類の影響を検討した。結果の一部を Tab. 5 に示す。塩類はいずれも特級もしくは精製したものをを用い、各塩についてそれぞれ空試験を行い鉄およびアルミニウムの定量値を補正してある。5g 程度のアリカリ、アンモニアあるいはマグネシウムの塩化物、硝酸塩および硫酸塩は本定量に影響しないが、やや多量のカルシウム塩 (CaCl₂ · 2H₂O として 3g 以上) と磷酸塩 (P₂O₅ として 20 mg 以上) はアルミニウムの定量値を低くする。また酒石酸塩および後述するフッ化物はアルミニウムの定量の妨害となる。

Tab.4 Simultaneous determination of Fe and Al

Volume of aq. soln. ml	Absorbancy index (As/γ)			Metal taken		Absorbancy measured		Metal found	
	Fe a ₄₇₀	Fe a ₃₉₀	Al a ₃₉₀	Fe γ	Al γ	A ₄₇₀	A ₃₉₀	Fe γ	Al γ
100	0.0111	0.0084	0.0260	10.0	5.0	0.111	0.210	10.0	4.9
				25.0	25.0	0.280	0.862	25.2	25.1
200	0.0119	0.0088	0.0277	10.0	10.0	0.117	0.371	9.8	10.3
				25.0	30.0	0.359	0.921	30.2	23.5
300	0.0126	0.0093	0.0294	30.0	10.0	0.374	0.559	29.8	9.5
				75.0	10.0	0.945	0.990	75.0	9.9
400	0.0134	0.0099	0.0310	10.0	10.0	0.136	0.416	10.2	10.2
				10.0	30.0	0.137	1.037	10.2	30.2
				25.0	10.0	0.337	0.559	25.2	10.1
				25.0	20.0	0.335	0.876	25.0	20.4
				50.0	10.0	0.665	0.796	49.7	9.9
				100.0	5.0	1.310	1.136	97.9	5.0

Tab.5 Effect of salt

Salt added		Taken		Found		Salt added		Taken		Found	
		Fe γ	Al γ	Fe γ	Al γ			Fe γ	Al γ	Fe γ	Al γ
KCl	5 g	20.0	10.0	20.0	10.2	(NH ₄) ₂ ·HPO ₄ (as P ₂ O ₅)	5 mg	10.0		10.3	
NaCl	5 g	20.0	10.0	19.7	10.0		10 mg	10.0		10.0	
Na ₂ SO ₄	5 g	20.0	10.0	19.4	9.7		15 mg	10.0		9.8	
KNO ₃	5 g	20.0	10.0	19.4	10.0		20 mg	10.0		9.6	
K ₂ SO ₄	5 g	20.0	10.0	19.8	10.1		30 mg	10.0		9.2	
NH ₄ Cl	5 g	20.0	10.0	20.2	10.2		40 mg	10.0		8.8	
MgSO ₄ ·7 aq.	5 g	20.0	10.0	20.2	10.1		50 mg	20.0	10.0	19.7	8.6
MnSO ₄ (20mg as Mn)			10.0		10.3	CaCl ₂ ·2 aq.	2 g		10.0		9.4
K·Na-tart.	1 g		10.0		6.6		4 g		10.0		8.9
	3 g		10.0		4.4		5 g	20.0	10.0	19.9	7.5

Extractions were made from 400 ml of aqueous solutions.

6 フッ素イオンの妨害の除去法

フッ素イオンはごく微量であっても本法のアルミニウムの定量に影響する。Tab.6 にその影響を示す。この原因はつぎのようなフッ素錯イオンの生成によるものと考えられる。

ところで Feigl³⁾ らはアルミニウムなどのフッ素錯イオンの破蔽剤としてベリリウム塩を用いており、筆者らはこの手段の本定量への適用を試み好結果を得た。その原理はつぎのごとくである。

Tab.6 Effect of F⁻ upon determination of Al

F ⁻ added † mg	Taken		Found	
	Fe γ	Al γ	Fe γ	Al γ
0.1	20.0	10.0	19.8	8.1
0.25	20.0	10.0	20.0	7.4
0.5	20.0	10.0	20.0	6.3
1.0	20.0	10.0	19.7	4.1
1.5	20.0	10.0	19.7	3.4

† NaF was used.

フッ素錯イオンが存在する場合にはあらかじめベリリウム塩溶液（本実験では硫酸ベリリウム溶液を用いた）を加えておき、そののち抽出の操作を行えばよく、液量 400 ml からの抽出において 0.5 mg のフッ素イオンは 3 mg のベリリウムで充分その影響を除くことができた。

Tab.7 Determination of Al in presence of F⁻

Vol. of aq. solution ml	Be ²⁺ added mg	Al found γ
50	0.5	7.6
	1.5	10.1
	2.5	10.4
	3.5	10.1
	5.0	10.8
400	0.4	5.0
	1.0	7.8
	1.8	9.4
	2.5	9.7
	3.0	10.1
	3.5	10.1

Each sample contains 0.5 mg of F⁻ and 10.0 γ of Al.

なお pH 5.2~5.5 で抽出を行う場合にはベリリウム塩中の不純物の鉄およびアルミニウムにはとくに留意して必ず空試験を行い補正する必要がある。フッ素イオンが存在する場合の鉄およびアルミニウムの定量結果を Tab. 7 に示す。

自然水中にはフッ素イオンが含有される場合もあり、このものの除去は必ずしも容易ではないが、上の方法によればきわめて簡単にアルミニウムの定量におよぼす影響を除き得る。

7 第一鉄イオンについて

試料水中に溶存する第一鉄イオンは pH 5.2~5.5 で抽出する場合には振盪中にすべて酸化され、従って試料溶液にあらかじめ酸化剤を加えて第一鉄イオンを酸化しておく操作は全く不要である。

8 応 用 例

上述の定量法を応用した一例として京都市の蹴上および松ヶ崎の浄水場における浄水過程の水および両所より配水された水道水に溶存する鉄およびアルミニウムの定量結果を Tab. 8 に示す。試料水は採取後ただちに沝過(東洋濾紙 No. 5 A 使用)し、その 1 l に 1 ml の濃硫酸を添加してポリエチレン瓶に貯え、おのおの 300 ml をとって定量を行った。また定量に影響するほどのフッ素イオンの存在は認められなかったのでベリリウム塩の添加は行っていない。なお両浄水場の原水はいずれも琵琶湖より導かれたもので同じであるが、蹴上浄水場では強制

Tab. 8 Determination of Fe and Al in several kinds of water at water works in Kyoto (May 13, 1957)

Samples		Fe γ /l	Al γ /l	
Keage	Raw water	24.0	9.3	
	Settled water †	inlet	28.2	131
		outlet	9.7	62.2
	Treated water	in reservoir	4.3	25.0
		tap water A	44.0	15.6
Matsugasaki	"	B	77.9	7.7
	Raw water	20.0	7.0	
	Settled water	21.0	7.0	
	Treated water	in reservoir	6.7	4.3
		tap water C	105	4.0

Determination was made after filtration.

† Precipitation method by aluminum sulfate is taken.

Tap water : A is ca. 2 km distant from water work;

B ca. 4 km; C ca. 5 km

沈殿法(原水を沈殿池に導入する際に硫酸アルミニウムを添加して浮遊物、コロイドなどの沈殿を促進させる)を行っており、従って同浄水場の配水中のアルミニウム溶存量は大きくなっている。

本研究にあたり種々御教示を賜った京都大学石橋雅義教授ならびに採水の便宜をあたえられた京都市水道局水質試験所三木暉一所長に感謝します。

文 献

- 1) 本島健次: 日化, **76**, 903 (1955).
- 2) 石橋雅義: 本島健次: 同上, **72**, 100 (1951).
- 3) F. Feigl, A. Schaeffer: *Anal. Chem.*, **23**, 351 (1951).
- 4) 本島健次, 橋谷博: 近く発表予定.

☆

Simultaneous spectrophotometric determination of micro quantities of iron and aluminum; Extraction from large volume of sample solution.
Kenji MOTOJIMA* and Hiroshi HASHITANI** (*Japan Atomic Energy Research Institute, Tokyo and **Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kyoto)

A fundamental study has been made of a spectrophotometric method for the simultaneous determination of micro quantities of iron and aluminum contained in very low concentration. A relatively large volume of acidified sample solution is taken, and treated with oxine solution and ammonium acetate solution to adjust the pH to 5.2~5.5. The resulting solution is transferred to a separatory funnel and the volume is brought to a definite and convenient one — for example, 200, 300, or 400 ml.

Then iron and aluminum oxinates are extracted with exact 10 ml of chloroform; and by measuring the absorbancies of this dried chloroform solution at 470 and 390 m μ , these two metals are determined. In this case, care should be taken because the chloroform is slightly soluble in water and its volume after extraction decreases in proportion to the volume of aqueous solution from which extraction is made; therefore, calibration curves must be prepared for every volume of aqueous solution. By this method, five micrograms each of both iron and aluminum present in about 400 ml of aqueous solution can be determined rapidly and accurately.

(Received Feb. 25, 1957)