

チオオキシシンによる鉛の抽出吸光光度定量*

渡辺 邦洋, 川垣 恭三**

(1975 年 7 月 22 日受理)

鉛のチオオキシシンキレートは有機溶媒に抽出されて黄色を呈する。この呈色を利用する鉛の吸光光度定量法を検討した。最適条件ではクロロホルム 10 ml で抽出することにより 200 μg まで、トルエン抽出では 150 μg までの鉛がベールの法則に従う。モル吸光係数は 1.1×10^4 , 抽出率はクロロホルムで 99% である。又、妨害元素の分離法として一度抽出した鉛を EDTA 溶液で逆抽出し、他の元素をクロロホルム相に残すことにより多くの妨害イオンを除去することができた。しかしビスマス、ガリウム、バナジウム、モリブデンは妨害するのであらかじめ分離しなければならない。抽出溶媒としてトルエンの使用はカドミウムの妨害をうけない利点を有するが、EDTA 溶液による鉛の逆抽出には不適當である。亜鉛をチオシアン酸錯体としてメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出除去することにより、本法を亜鉛地金標準試料中の鉛の定量に適用し、良好な結果を得た。

1 緒 言

鉛の吸光光度定量法はジチゾン¹⁾をはじめジエチルジチオカルバミン酸塩²⁾, 4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノール²⁾, オキシシン³⁾, その他²⁾ による方法が知られている。しかし、チオオキシシンによる鉛の定量法はクロマトグラフ法^{4)~6)}その他では検討されているが吸光光度法についての詳細は知られていない。チオオキシシンはオキシシンと比較し選択性、生成キレートの安定性にすぐれ、ジチゾンほどの鋭敏さはみられないが多くの利点が期待される。そこで、鉛-チオオキシシンキレートがクロロホルムをはじめ多くの有機溶媒に抽出され黄色を呈することから鉛の抽出吸光光度定量法の諸条件を検討し、その定量条件を明らかにした。特に示差法による鉛と同量程度の妨害元素の除去法を詳細に検討し、更に亜鉛地金中の鉛の定量を試みたので、これらの点について報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

鉛標準溶液：和光純薬製特級金属鉛（粒状）1.0 g を硝酸に溶解して 1 l とし、EDTA 滴定法で標定した。実験にはこれを適宜希釈して使用した。

チオオキシシン溶液 (0.2%)：同仁薬化製チオオキシシン塩酸塩 0.1 g を 6M 塩酸 50 ml に溶解した。冷暗所に

* チオオキシシンによる金属の定量 (第 5 報)。前報は渡辺邦洋, 川垣恭三：本誌, **23**, 1356 (1974)

** 東京理科大学理工学部：千葉県野田市山崎東亀山 2641

保存すれば 1 か月間は安定である。

クロロホルム：1 級クロロホルムを蒸留して使用した。

トルエン：和光純薬製特級トルエンを使用した。

EDTA 溶液 (0.003M)：同仁薬化製 EDTA ニナトリウム塩 3.72 g を純水に溶解し 1 l にした。これを 3 倍に希釈し酢酸とアンモニア水で pH を 4.5 に調節した。

その他の試薬：すべて特級品を使用した。

2.2 装置

吸光度測定には平面式分光光度計 6B 型を使用した。pH 測定には東亜電波 pH メーター HM-5A 型を、振り混ぜにはイワキ KM 型振り混ぜ機を使用した。

3 実験結果

3.1 吸収曲線

50% ジオキサン水溶液中で組成 1:1 の鉛-チオオキシシンキレートは 380 nm に吸収極大を示すとの報告が見られる⁶⁾。クロロホルムに抽出された鉛-チオオキシシンキレートは他金属の多くのチオオキシシンキレートと同様に黄色を呈し、吸収極大波長を 412 nm に示した。又、トルエンでは 427 nm と更に長波長側にシフトした。

3.2 試薬量の影響

試薬量の影響について調べた結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から分かるように 50 μg の鉛に対して pH 5 でクロロホルム抽出するとき 0.2% チオオキシシン溶液 0.3 ml の添加で十分である。トルエン抽出では pH 6 の溶液から抽出するとき 80 μg の鉛に対してチオオキシシン溶

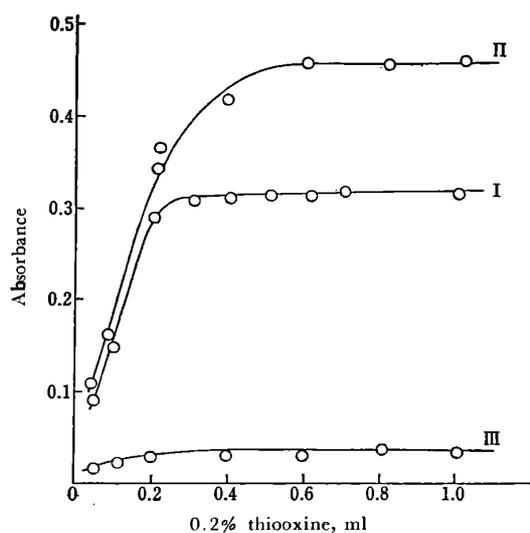


Fig. 1 Effect of amount of thiooxine reagent on absorbance (*vs.* water)

I: Pb 50 μg , extracted at pH 5 with 10 ml of chloroform, measured at 412 nm; II: Pb 80 μg , extracted at pH 6 with 10 ml of toluene, measured at 427 nm; III: Pb 0 μg , extracted at pH 5 with 10 ml of chloroform, measured at 412 nm

液 0.6 ml を必要とする。更に多くの鉛, 例えば 200 μg の鉛をクロロホルムで抽出するときは約 1 ml の添加を必要とする。

3.3 抽出 pH 及び水相体積の影響

一定量の鉛に対して 0.2% チオオキシシン 溶液を 0.6 ml 添加し, 水相の pH を変化させその影響を調べた。鉛 53 μg に対してクロロホルムで抽出するときチオオキシシンキレートは pH 1.5 付近から抽出され始め pH 4.5 以上で吸光度は一定となり, pH 12 以上で減少する。トルエンでは pH 5.5 から 9.5 の範囲で吸光度が一定となる。これを Fig. 2 に示す。試薬量を増加させるといずれも定量的に抽出される範囲は広がるが著しい差異はみられなかった。なお水相の体積はクロロホルム抽出では (30~150) ml の範囲で吸光度はほぼ一定値を示し大きな変化は見られなかった。しかし, トルエンでは水相体積の増加に伴ってわずかに減少する傾向がみられた。

3.4 抽出時間及び経時変化

抽出振り混ぜ時間は 1 分間以上であれば吸光度は一定となるが, 本実験では安全をみて 2 分間振り混ぜることにした。又, 10% アスコルビン酸溶液 5 ml を添加した溶液から抽出されたキレートは約 2 時間は安定であり, アスコルビン酸溶液を使用しない場合は 1 時間で吸光度

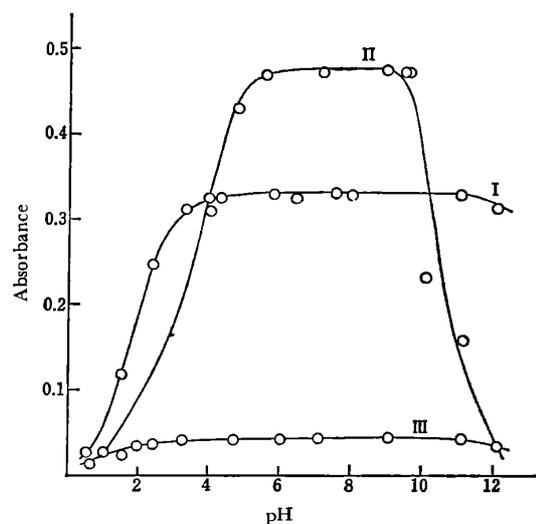


Fig. 2 Effect of pH on absorbance (*vs.* water)

Extraction was made from a soln. containing 0.6 ml of 0.2% thiooxine with 10 ml of solvent. I: Pb 53 μg , with chloroform; II: Pb 85 μg , with toluene; III: Pb 0 μg , with chloroform

の減少がみられた。トルエンよりクロロホルム抽出のほうが経時変化は少ないが大きな差異はない。

3.5 抽出率

クロロホルムで鉛キレートを 2 回抽出することにより分配比を求めた⁷⁾。抽出操作は 3.6 に従い, 水相はあらかじめクロロホルムで飽和し, クロロホルムは水で飽和したものを使用した。特にイオン強度の調節は行わなかった。その結果 (50~100) μg の鉛について分配比は約 600 であり, 抽出率はおおよそ 99% であった。

3.6 基本操作及び検量線

以上の結果をまとめクロロホルムによる抽出光度定量の条件を次に示す。鉛 200 μg 以下を含む試料溶液に 10% アスコルビン酸溶液 5 ml と 0.2% チオオキシシン溶液 1.0 ml を加え, アンモニア水を用いて pH を 5 に調節する。分液漏斗に移して液量を 50 ml とし, 正確に 10 ml のクロロホルムを加え 2 分間振り混ぜて鉛キレートを抽出する。このクロロホルム相の吸光度を水を対照として波長 412 nm で測定する。検量線は 200 μg までの鉛が直線となり, モル吸光係数は 1.1×10^4 を示す。吸光度 (鉛 50.7 $\mu\text{g}/10$ ml クロロホルム) の変動係数は 1.4% であった。

トルエン抽出では水相の pH を 6 に調節し, 他はクロロホルムと同様にして抽出することにより 150 μg までの鉛がベールの法則に従う。測定波長は 427 nm である。

3.7 鉛の示差定量法

基本操作に従って直接鉛を定量する場合、鉄をはじめコバルト、ニッケル、銅、ビスマス、アンチモンなどチオオキシニと反応するほとんどの金属イオンが妨害する。これらの妨害イオンの中で鉄、コバルト、ニッケル銅はシアン化カリウムでマスクングされるが、その他の元素についてはあらかじめ分離するか適当なマスクング剤を必要とする。適当なマスクング剤の見当たらないイオンの妨害除去法の一つとして逆抽出示差法を検討した。抽出された金属のうち鉛が選択的に EDTA 溶液に逆抽出されることを利用したものである。10 μg の亜鉛イオンの共存は鉛 20 μg に相当し、他の妨害イオンに比べ妨害が著しいため特に亜鉛イオンからの分離条件を調べた。

3.7.1 EDTA 溶液の pH の影響 逆抽出には 0.003 M EDTA 溶液 30 ml を用い、pH を変化させその影響を調べた。Fig. 3 にはクロロホルム相からの逆抽出結果を示した。EDTA を含まない場合は pH 4.5 以下で逆抽出され、pH 2.5 以下では定量的である。EDTA が存在すると pH 8 以下で逆抽出され、pH 5.5 以下では定量的である。一方亜鉛は pH 3.5 以上では逆抽出されず、EDTA 溶液の影響もほとんど受けていない。以上のことから逆抽出 pH は 4.5 が適当と思われる。

3.7.2 逆抽出振り混ぜ時間 クロロホルムに抽出された鉛 200 μg について逆抽出振り混ぜ時間の影響を調

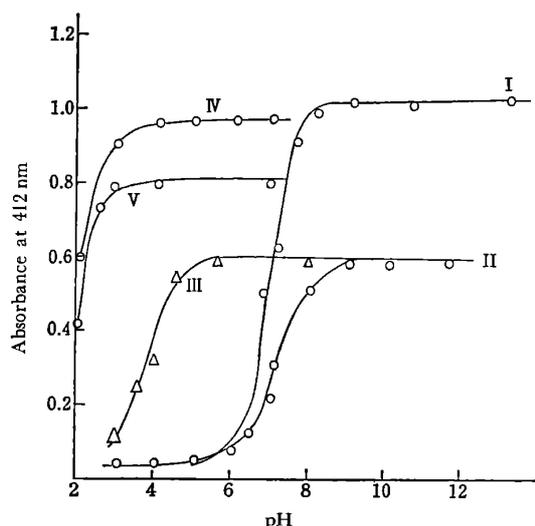


Fig. 3 Effect of pH on back-extraction

Back-extraction was made by shaking 10 ml of chloroform soln. with 30 ml of aq. soln. for 10 min. I: Pb 190 μg , with 0.003M EDTA; II: Pb 100 μg , with 0.003M EDTA; III: Pb 100 μg , with aq. soln. not containing EDTA; IV: Zn 80 μg , with 0.003M EDTA; V: Zn 65 μg , with aq. soln. not containing EDTA

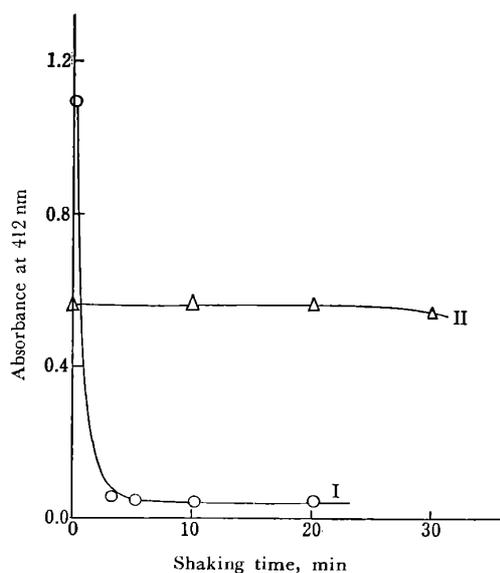


Fig. 4 Effect of shaking time on the back-extraction

The back-extraction was made by shaking 10 ml of chloroform soln. with 30 ml of 0.003M EDTA (pH 4.5). I: Pb 200 μg ; II: Zn 45 μg

べた結果を Fig. 4 に示す。5 分以上の振り混ぜで鉛は完全に逆抽出された。亜鉛は長時間の振り混ぜでわずかに逆抽出されるが 10 分間以内であれば無視できる。しかしトルエンに抽出された鉛-チオオキシニキレートは 1 分以上の振り混ぜで完全に逆抽出され、更に亜鉛も一部逆抽出されるためトルエンを用いる場合は示差法は採れない。

3.7.3 EDTA 溶液濃度の影響 鉛を逆抽出する際の水相の液量を 30 ml に保ち 0.01M EDTA 溶液添加量を 5 ml から 20 ml まで変化させその影響を調べた。その結果 7 ml 以上で吸光度はブランク値と同じになった。

3.7.4 共存元素の影響 以上検討した逆抽出条件の下で鉛を定量する場合の共存元素の影響を調べた結果を Table 1 に示す。表示した元素はいずれもチオオキシニキレートとして抽出され、鉛の定量の妨害となるものである。多くの元素はほとんど妨害なくなっているがビスマス、ガリウム、バナジウム、モリブデンの妨害は除去できないのであらかじめ分離されなければならない。これ以上の鉄、銅が共存する場合は最初の抽出を 4% シアン化カリウム溶液 5 ml の共存下 pH 9 から行えばよい。

なお、トルエンで抽出するときは直接法でも 80 μg までのカドミウムの妨害を受けない。これは生じたカドミウムキレートがトルエンに溶解しないためであり、分液

Table 1 Effect of foreign ions on determination of Pb in the differential method

Ion(μg)	Source	Pb found (μg)	Error (μg)
Sb ³⁺	SbCl ₃ + HCl	30	+ 2.6
		100	+ 5.9
Bi ³⁺	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	10	+ 9.3
		20	+14.1
As ³⁺	As ₂ O ₃ + NaOH	10	- 2.8
		50	- 3.2
Zn ²⁺	Zn + HCl	50.4	+ 0.4
Sn ²⁺	SnCl ₂ ·2H ₂ O + HCl	50.9	+ 0.9
Fe ³⁺	Fe + HNO ₃	20	+ 2.7
		50	+ 5.6
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	50.1	+ 0.1
Cu ²⁺	Cu + HNO ₃	44.3	- 5.7
Ni ²⁺	Ni + HNO ₃	48	+ 3.8
		95	+ 1.6
Cd ²⁺	Cd + HNO ₃	52.6	+ 2.6
Pd ²⁺	PdCl ₂ + HCl	50.5	+ 0.5
Ga ³⁺	Ga ₂ O ₃ + HCl	55.8	+ 5.8
Mo ⁶⁺	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	45.5	- 4.5
V ⁵⁺	NH ₄ VO ₃	44.9	- 5.1
W ⁶⁺	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	47.5	- 2.5

Pb taken : 50 μg

漏斗の脚部に脱脂綿を詰めることにより沈殿は通過される。脱脂綿は有機相の脱水のためにも必要である。

3.8 逆抽出示差定量法の検量線

基本操作に従ってキレートを抽出し吸光度を測定後、セル及び分液漏斗中のクロロホルム溶液を合わせ、これを pH 4.5 の 0.003M EDTA 溶液 30 ml と 10 分間振り混ぜて鉛-チオオキシシンキレートを逆抽出し、再び有機相の吸光度を測定した。吸光度の差から検量線を作成したところ検量線はブランク値が直接法と多少の差異があったが、定量範囲など直接法とほぼ同様なものが得られた。又、亜鉛 50 μg が共存するときの定量範囲は 0~150 μg であり、80 μg 共存の時は 0~60 μg である。この範囲以外では分離が不完全となり誤差を生ずる。

3.9 錯体組成

鉛-チオオキシシンキレートの沈殿については塩酸酸性溶液中から Pb·R₂, Pb·R·Cl (R : C₉H₆NS-) の組成の沈殿が得られるとの報告がある⁹⁾。抽出される鉛-チオオキシシンキレートの錯体組成について連続変化法と平衡移動法により検討した結果 1 : 2 錯体であることが明らかになった。Fig. 5 に連続変化法による結果を示す。このときのチオオキシシン濃度は不純物であるジスルフィドを定量して補正してある。

3.10 亜鉛の分離と合成試料による検討

亜鉛地金中の鉛を定量するために亜鉛をチオシアン酸

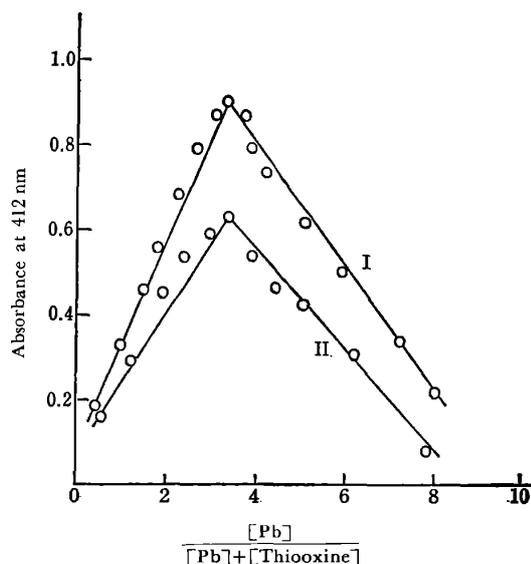


Fig. 5 Determination of the chelate composition by continuous variation method

[Pb]_w + [Thiooxine]_w = 6.1 × 10⁻⁵ M (I) : 4.6 × 10⁻⁵ M (II); Aqueous phase (w) : 50 ml; Extraction was made at pH 9.

塩として MIBK に抽出し除去する方法をとった。亜鉛は 0.8M 塩酸-0.6M チオシアン酸カリウム溶液 30 ml から MIBK 10 ml で 2 回抽出することにより約 25mg までは完全に抽出除去される。亜鉛 10mg を共存させこの方法で分離し 3.6 の操作に準じて検量線を作成したところ MIBK 抽出除去を行わない場合より若干の傾斜の減少が見られたがほぼ同様な検量線を得た。この検量線により亜鉛地金中に含まれるカドミウム、鉄、銅、スズと亜鉛からなる合成試料中の鉛の定量を試みた結果、スズは妨害せず、シアン化カリウムの添加で鉄、銅も 100 μg 程度なら妨害しなかった。しかしこれ以上多量に共存すると亜鉛除去の段階で妨害する。特に銅はその影響が大きい。多量の鉄は (4~6)M 塩酸溶液から MIBK で抽出除去することもできるが、一般に亜鉛地金中においては鉛含有量に比し、鉄、銅の共存は極めて微量であり許容範囲内にあると思われる⁹⁾。亜鉛地金の場合カドミウム以外の妨害は無視できることから特に示差法による必要はない。抽出溶媒は 3.7.4 で述べたようにカドミウムの妨害が少ない点でトルエンが好ましい。

3.11 亜鉛地金中の鉛定量法

試料 0.25 g を 3M 塩酸 10 ml に溶解して 100 ml とし、鉛の含有量により (2~10) ml (鉛 150 μg 以下) を分取する。2.4M 塩酸 10 ml と 6M チオシアン酸カリウム溶液 3 ml を加え、全量を 30 ml とし、MIBK

Table 2 Analytical results of zinc metal standard samples†

Sample	Amount of sample taken (mg)	Pb found	
		(μg)	(%)
H-502	12.85	26	0.20 ₂
Pb 0.21 %	"	25	0.19 ₅
Fe 0.015 "	"	27	0.21 ₀
Cd 0.058 "	25.71	55	0.21 ₄
Sn 0.0014 "	"	51	0.19 ₈
Cu 0.0016 "	"	53	0.20 ₅
		Average	0.20 ₄
H-503	6.03	63	1.05
Pb 1.11 %	"	70	1.16
Fe 0.017 "	"	65	1.08
Cd 0.68 "	12.06	140	1.16
Sn 0.0086 "	"	139	1.15
Cu 0.0056 "	"	135	1.12
		Average	1.12

† Japanese standard samples

10 ml ずつで 2 回、各 2 分間振り混ぜる。水相を分離しこれに 10% アスコルビン酸溶液 5 ml を加え、アンモニア水で pH を約 9 に調節する。更に 4% シアン化カリウム溶液 2 ml を加えた後に 0.2% チオオキシソリン溶液 1.0 ml を添加する。以下 3.6 の操作に準じ、トルエン 10 ml で抽出し吸光度を測定する。

本法を亜鉛地金標準試料に適用した結果を Table 2 に示す。

4 結 語

チオオキシソリンによる鉛の吸光度定量法を確立した。逆抽出差法によれば鉛と同量程度の多くの妨害元素を除去することができる。

亜鉛があらかじめ分離されるならば、抽出溶媒としてトルエンの使用は良好な結果を得ることを亜鉛地金中の鉛の定量例をもって示した。

終わりに、実験に協力された山本文敏君に深謝します。
(1975 年 4 月、日本化学会第 32 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 555 (1959), (Interscience Publishers, New York).
- 2) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", 4 巻, p. 207 (1975), (共立出版).
- 3) 本島健次, 橋谷 博: 本誌, **9**, 151 (1960).
- 4) H. Romanowski, W. Hermanowska: *Farm. Polska*,

21, 574 (1965); *CA*, **64**, 8621.

- 5) M. Z. Kharkover, V. F. Bankovskii: *Latvijas PSR-Zinatnu Akad. Vestis, Khim. Ser.*, **1966**, 167; *CA*, **65**, 9807.
- 6) A. Corsini, Q. Fernando, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **35**, 1424 (1963).
- 7) 今井照男: 本誌, **22**, 1361 (1973).
- 8) 関戸栄一, 増田嘉孝: 日本化学会第 27 秋季年会特別討論会予稿集, p. 238 (1972).
- 9) 松浦新之助編: "無機化学全書", VIII-1 亜鉛, p. 225 (1962), (丸善).

☆

Extraction-spectrophotometric determination of lead with thiooxine. Kunihiro WATANABE and Kyōzō KAWAGAKI (Faculty of Science & Technology, Science University of Tokyo, 2641, Higashi-kameyama, Yamazaki, Noda-shi, Chiba)

The solvent extraction-spectrophotometric determination of lead with thiooxine was studied. Under the optimum condition Beer's law is obeyed up to 200 μg lead in 10 ml of chloroform. The absorption maximum of the lead chelate in chloroform was found to be at 412 nm with the molar extinction coefficient, 1.1×10^4 . When the pH of the aqueous phase is in the range of 4.5~12, a constant absorbance is obtained, and the extractability is 99%. Since many elements interfere with the determination of lead, a procedure for the removal of the interfering ions was developed. When toluene is used as the solvent, the chelate is extracted in the pH range 5.5 to 9.5.

The recommended procedure is as follows: Take (10~30) ml of a sample solution containing less than 200 μg of lead. Add 5 ml of 10% ascorbic acid solution and 1.0 ml of 0.2% thiooxine solution. Dilute to about 50 ml with water. Adjust the pH to 5 and extract the lead chelate with 10 ml of chloroform by shaking for 2 min. Measure the absorbance of chloroform phase at 412 nm. Shake the chloroform phase with 30 ml of 0.003 M EDTA solution to back-extract the lead ion. Measure the absorbance of the chloroform phase again and calculate the amount of lead from the difference of the absorbance.

The modified method, including toluene-extraction in place of chloroform-extraction, was applied to the analysis of lead in zinc metal. Zinc was removed from lead as zinc thiocyanate complex by MIBK extraction before the lead analysis.

(Received July 22, 1975)

Keywords

Extraction-spectrophotometric determination
Lead in zinc
Thiooxine