The Japan Society for Analytical Chemistry

溶媒浮選法を用いる微量鉄の吸光光度定量

小辻奎也，　亀山由美子，　有川　緑*，　林　滋彦**

(1977 年 2 月 14 日受理)

捕集剤にラウリル硫酸ナトリウムを用い，3-(2-ピリジル)-5,6-ジフェニル-1,2,4-トリアジン(PDT)-鉄(II) キレートとして鉄を窒素気ほうによりイソアミルアルコールに溶媒浮選する．イソアミルアルコール相に濃縮された PDT-鉄(II) キレートの吸光度を 555 nm で測定し，ppb レベルの鉄の迅速な定量を行った．2.8 μg の鉄を含む 500 ml の水溶液 (pH 2.5～3.5) に窒素ガスを 25 ml min^{-1} の流速で 15 分間通気することにより，5 ml のイソアミルアルコールに鉄は約 97% の回収率で浮選され，1 回の浮選で約 100 倍に濃縮される．又，本法により海水中の鉄を精度よく定量できる．

1 緒　　言

近年，起ほう分離法の分析化学的応用について数多くの研究が行われており，その方法もイオン浮選法[1)~4)]，沈殿浮選法[5)]，共沈浮選法[6)7)]，吸着コロイド浮選法[8)9)]など多岐にわたっている．一方，これら浮選法と異なりスカム又はほうまつの生成を要しない溶媒浮選法に関してはインジウム[10)]，アメリシウム(III)[11)]，ツリウム[11)]，鉄(III)[12)]，フェノール[13)]，メチルオレンジ[14)15)]などの濃縮や浮選機構が報告されているものの，溶媒浮選法はイオン浮選法に付属するものと考えられ[16)]，あまり関心を持たれていない．溶媒浮選法は水溶液面に消ほう剤を兼ねる有機溶媒の薄層を浮かべて浮上気ほうを破壊すると同時に吸着したイオン・捕集剤間化合物 (sublate) を溶解する浮選法[17)]である．イオン対抽出法に似ているが溶媒浮選をそれと比べてみると，(1) 少量の有機溶媒ですみ，ppb レベルのイオンをエマルジョンの生成を伴うことなく濃縮できる．(2) 浮選速度の差に基づく分離を行える[16)]などの点で優れている．又金属イオンの選択的濃縮にキレート樹脂が多く用いられているが，適当な錯形成剤を用いれば，同様の効果を溶媒浮選にも期待できる．

鉄(III) はクロロ錯体としてアニソールに溶媒浮選されるが[12)]，溶媒浮選法のこのような特徴に注目し，過塩素酸イオンとの抽出挙動の知られている PDT-鉄(II) キレート[18)19)]として鉄の溶媒浮選を試みた．捕集剤に陰イオン性界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウム (SLS) を用いれば，2.8 μg の鉄は 500 ml の水溶液 (pH 2.5～3.5) から約 97% の回収率で 5 ml のイソアミルアルコールに浮選され，約 100 倍に濃縮される．本法はフェナントロリン-鉄(II) キレートとして鉄を Amberlite XAD-2 に捕集濃縮する方法[20)]に比べて迅速であり，海水中の鉄の定量に応用しえた．

* 静岡大学理学部：静岡県静岡市大谷 836
** 福井大学教育学部：福井県福井市文京 3-9-1

2 試薬及び装置

2・1 試　薬

鉄(III) 標準溶液：特級硫酸鉄(III) アンモニウムから調製した．EDTA で滴定して濃度を決め，必要に応じて希釈して用いた．

0.01 M PDT 溶液：0.0776 g の PDT (同仁薬化学製) を硫酸 (1：3) 2 滴とエタノールに溶解して 25 ml とした．

0.05% 陰イオン性界面活性剤溶液：SLS (花王アトラス製) 及びラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム (和光純薬製) の 100 mg をそれぞれ水に溶解して 200 ml とした．

緩衝溶液：2 M 酢酸と 2 M 酢酸ナトリウム溶液を適当な割合に混合して調製した．

イソアミルアルコール：1 級イソアミルアルコールを蒸留して用いた．

蒸留水：脱イオン水を岩城硝子製純水装置 AG-1B 型で蒸留して用いた．

硫酸，塩酸，酢酸は和光純薬精密分析用試薬 (S. S. G.) を用い，硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 (10%)，2 M 酢酸ナトリウム溶液，過塩素酸ナトリウム溶液 (50%) は特級品からそれぞれ調製し更に Schilt ら[18)]のように除鉄処理して用いた．その他の試薬類も特級品又は 1 級品を精製したものを用いた．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

2•2 装 置

吸光度測定には島津分光光度計 QV-50 型を，pH 測定には日立-堀場 F-5 型ガラス電極 pH メーターを用いた．浮選装置は Fig. 1 にその概略を示す．浮選用セル A には試料量 200 ml 用のものと 500 ml 用のものとを用いた．ともにパイレックスガラス製である．後者では半融ガラス板 C 面から 390 mm までは内径 40 mm でその上の管部にイソアミルアルコール層が保持される．

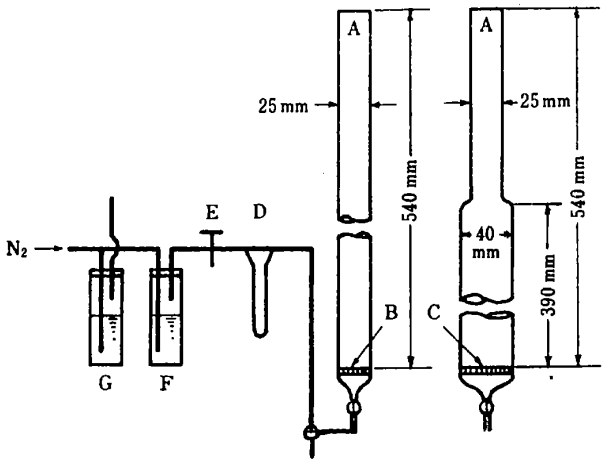

Fig. 1 Flotation unit

A : Flotation cell; B : Sintered glass (No. 3); C : Sintered glass (No. 4); D : Flow meter; E : Fine needle valve; F : Humidifier; G : Flow controller

3 溶媒浮選操作

鉄(III) 20 μg までを含む溶液に 2 M 酢酸 2 ml, 10% 硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 2 ml, 0.01 M PDT 溶液 1 ml, 0.05% SLS 溶液 1 ml を順次加え，希硫酸で pH 3.0～3.2 に調節した後水を加えて 200 ml に希釈する．この溶液と 5.0 ml のイソアミルアルコールとを浮選用セルに入れ，下方から窒素ガスを 60 ml min^{-1} の流速で 10 分間通気する．直ちに有機相を分液漏斗に移し，伴われた水相を分離後 5 ml メスフラスコに入れ，エタノールで定容にする．同様にして得られた試薬ブランクを対照に光路長 1 cm のセルを用いて 555nm で吸光度を測定する．試料量が 500 ml のときは窒素ガスの通気を 25 ml min^{-1} の流速で 15 分間行う．浮選はすべて室温 (14～25) °C で行った．

4 実験及び結果

4•1 浮選条件の検討

4•1•1 吸収曲線 3 の操作法で浮選された有機相中の sublate の吸収曲線は，過塩素酸イオンとともにイソアミルアルコールに抽出された PDT-鉄(II) キレートのそれ[18]に類似し，555nm に吸収極大を示す．

4•1•2 pH 操作法での試料溶液 (500 ml) の pH だけを変え，浮選後にその pH 値を測定した結果を Fig. 2 に示す．pH 2.5～3.5 の範囲で吸光度はほぼ一定となるが，過塩素酸塩共存時の PDT-鉄(II) キレート抽出に対する最適 pH 範囲 (2～7)[18] より狭い．試料量 200 ml の場合も同じ結果となるので，以後の検討は pH 3.0～3.2 で行った．

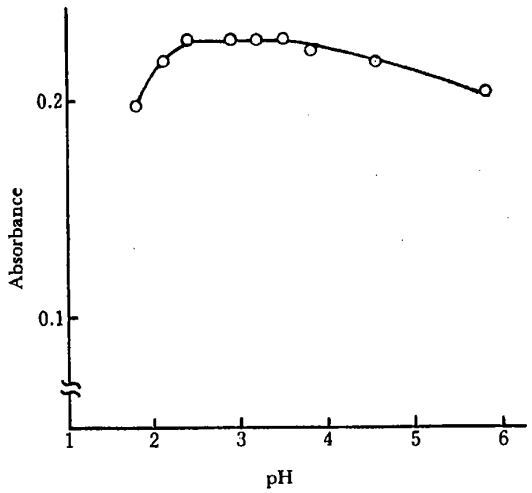

Fig. 2 Solvent sublation of iron as a function of pH

Fe(III) : 2.8 μg; Aq. phase : 500 ml; N_2 flow time : 15 min (25 ml min^{-1})

4•1•3 SLS 濃度 操作法で陰イオン性界面活性剤の代わりに 50% 過塩素酸ナトリウム溶液を用いても，PDT 添加量を増しても Fig. 3 に示すように浮選は十分でない．界面活性剤の濃度はほうまつの安定性，ほうまつ量などに影響し，ミセル形成は浮選効果を低下させる

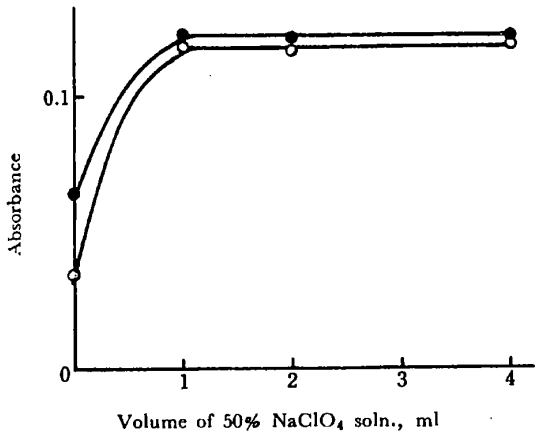

Fig. 3 Effect of $NaClO_4$ concentration on the solvent sublation of iron

0.01 M PDT : —○— 1 ml, —●— 2 ml; Aq. phase : 500 ml; pH : 3.0～3.2; Fe(III) : 2.8 μg

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

ことが知られている[21]．操作法での SLS の添加量を変えた結果を Fig. 4 に示す．試料量 500 ml のとき (0.5～3) ml，試料量 200 ml のとき (0.5～1.5) ml が最適添加量範囲となるので以後の検討では 0.05% SLS 溶液 1 ml を用いることにした．なお SLS 溶液中のミセル生成を考慮して，2か月貯蔵した SLS 溶液を用いても，SLS をエタノール溶解した溶液を用いても同じ結果が得られた．ラウリルベンゼンスルホン酸は生成する sublate の溶解性の点からイオン浮選に好ましくないとされているが[22]，この溶媒浮選法でも SLS に劣る結果を示した．

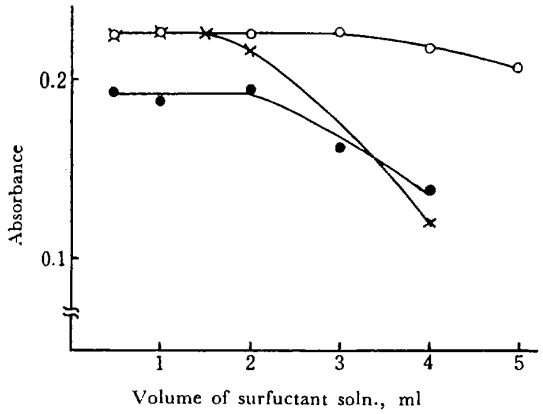

Fig. 4　Effect of surfactant concentration on the solvent sublation of iron

—○— 0.05% lauryl sulfate (aq. phase 500 ml); —×— 0.05% lauryl sulfate (aq. phase 200 ml); —●— 0.05% lauryl benzene sulfonate (aq. phase 500 ml); Fe(III) : 2.8 μg; pH : 3.0～3.2

4・1・4　PDT 濃度　鉄(III) 2.8 μg をとり，操作法で PDT の添加量だけを変えて浮選に及ぼす影響を調べた．PDT は鉄(II) と 3 : 1 の組成比のキレートを形成するが[19]，鉄に対して 5 倍モル以上の PDT を共存させればほぼ一定の吸光度が得られた．以後の検討では 0.01 M PDT 溶液 1 ml を用いることにした．PDT の代わりに 2,2′-ビピリジル，1,10-フェナントロリン及び 2,4,6-トリス-(2-ピリジル)-1,3,5-トリアジンを用いても鉄は浮選されない．

4・1・5　窒素通気量　気液界面の面積は通気量に依存し，この大小は鉄の浮選率に影響する．又有機層に激しいかく乱を生ずるような流速で通気すると有機溶媒の水溶液への溶解により浮選を妨げる[23]．操作法において窒素の流速 60 ml min^{-1} 及び 115 ml min^{-1} で浮選すると，Fig. 5 に示すように吸光度は試料量 200 ml では流速に関係なく通気量 300 ml 以上でほぼ一定となる．試料量 500 ml では 350 ml 以上の通気量でよい．通気量

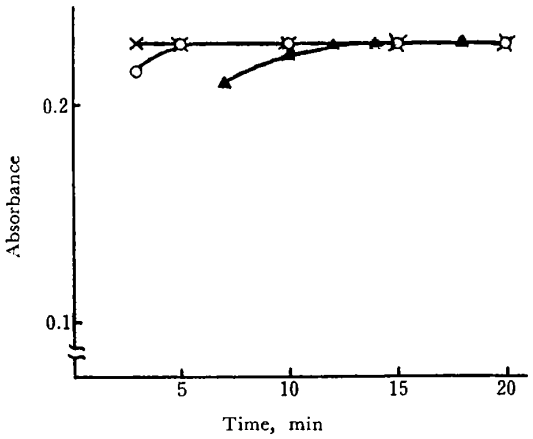

Fig. 5　Effect of N_2 gas flowing time on the solvent sublation of iron

Flow rate : —×— 115 ml min^{-1} (aq. phase 200 ml), —○— 60 ml min^{-1} (aq. phase 200 ml), —▲— 25 ml min^{-1} (aq. phase 500 ml); Fe(III) : 2.8 μg; pH : 3.0～3.2

におけるこの違いは浮選用セルの形，半融ガラス板の孔径，気ほう流路などの影響により生ずると考えられる．

4・1・6　呈色の安定性　操作法に従って浮選を行い有機相の経時変化による吸光度を測定した．有機相は少なくとも分層後2時間まではほぼ一定の吸光度を示した．Schilt ら[18]が報告しているように PDT-鉄(II) キレートの呈色は安定である．

4・1・7　イソアミルアルコール量　操作法の流速で通気すれば，浮上気ほうを消ほうするための有機層の厚さは 5 mm 以上がよく，そのときは有機層上にほうまつを生じない．イソアミルアルコール量を少なくして高い濃縮比を得るため，浮選用セルの有機溶媒保持部の管内径を 25 mm にした．鉄(III) 2.8 μg について操作法でのイソアミルアルコール量を変えたときに示される Fig. 6 の結果から，5 ml のイソアミルアルコールを用いた．又窒素の通気停止後 5 分以内に分層しないと有機相の吸光度が低下し，低下度はイソアミルアルコール量の少ないほど著しい．この現象は PDT-鉄(II) キレートが安定であることから[18]，Sheiham ら[23]が明らかにしたように sublate の一部が有機相から水相に移るためと考えられる．

4・1・8　有機溶媒の選択　各種溶媒を用いた結果を Table 1 に示す．消ほう性と sublate の溶解性においてイソアミルアルコールと *sec*-オクチルアルコールが浮選に最適である．*sec*-ブチルアルコールは水に対する溶解性が大きいために，メチルエチルケトン同様に浮選中に有機相が消失する．シクロヘキサンとベンゼンは消ほう性に乏しく有機層上にほうまつ層を生ずる．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

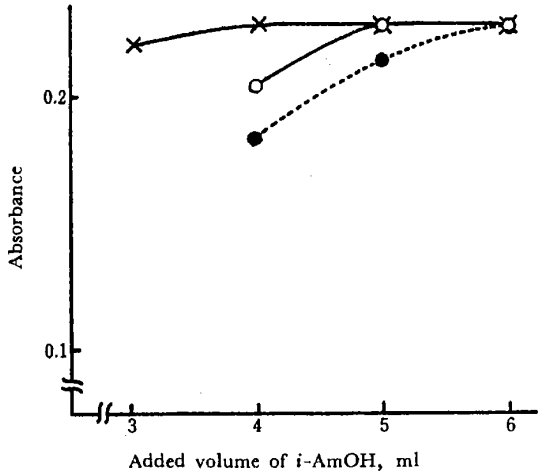

Fig. 6 Effect of volume of isoamyl alcohol on the solvent sublation of iron

Aq. phase 500 ml : —○—, - -●- - (After 15 min of standing, org. phases were taken out.); Aq. phase 200 ml : —×—; Fe(III) : 2.8 μg

Table 1 Choice of organic solvent

Solvent	Absorbance	Solvent	Absorbance
Isopropyl ether	0.041	Ethyl acetate	0.175
Butyl alcohol	0.119	Butyl acetate	0.222
Isobutyl alcohol	0.125	Methylethyl ketone	—
sec-Butyl alcohol	—	Methylisobutyl ketone	0.220
Amyl alcohol	0.221	Cyclohexane	—
Isoamyl alcohol	0.228	Benzene	—
sec-Octyl alcohol	0.227		

Fe(III) : 2.8 μg; Aq. phase : 200 ml; Org. phase : 5 ml

4・2 検量線及び鉄の回収率

操作法に従って検量線を作成したところ鉄 20 μg までは原点を通る直線となった．鉄(III) 2.8 μg を含む 200 ml の試料溶液 6 個について操作法を適用して得られた吸光度の平均は 0.228，標準偏差値は 0.004 である．500 ml の試料溶液を用いた 6 回の実験についても同じ結果が得られた．

鉄の回収率は次のようにして求めた．すなわち，2.8 μg の鉄(III) を含む 500 ml の試料溶液を操作法に従って浮選する．得られたイソアミルアルコール溶液に硫酸 3 ml 及び硝酸 6 ml を加え硫酸の白煙がほとんどなくなるまで加熱し，次いで 1 M 塩酸 10 ml で加温溶解する．この溶液について PDT 法[18] で鉄を定量する．算出された鉄の回収率は約 97% であった．

4・3 共存イオンの影響

2.8 μg の鉄(III) を含む 200 ml の試料溶液について共存イオンによる影響を検討し，Table 2 の結果を得た．鉄の濃度が 2.5×10^{-7} M のとき，ニッケル(II)，コバルト(II)，銅(II) は 10 倍モルまでの共存が許されるが，EDTA の共存は許されない．

Table 2 Interferences

Ion	Added as	Tolerance of limit (M)
Cl^-	NaCl	0.5
Br^-	KBr	0.2
I^-	KI	0.002
NO_3^-	KNO_3	0.003
ClO_4^-	$NaClO_4$	5×10^{-5}
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0.03
Ag^+	$AgNO_3$	3×10^{-5}
Ca^{2+}	$CaCl_2$	0.01
Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2\cdot4H_2O$	3×10^{-5}
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$	5×10^{-6}
Cu^{2+}	$CuSO_4\cdot5H_2O$	3×10^{-6}
Hg^{2+}	$Hg(NO_3)_2\cdot H_2O$	3×10^{-5}
Mg^{2+}	$MgCl_2$	0.05
Mn^{2+}	$Mn(NO_3)_2\cdot6H_2O$	3×10^{-5}
Ni^{2+}	$NiSO_4\cdot6H_2O$	3×10^{-6}
Pb^{2+} †	$Pb(CH_3CO_2)_2\cdot3H_2O$	3×10^{-5}
Zn^{2+} ††		3×10^{-5}
Ga^{3+} ††		3×10^{-5}
Ge^{4+} ††		3×10^{-5}
Th^{4+}	$Th(NO_3)_4\cdot4H_2O$	3×10^{-5}
V^{5+}	NH_4VO_3	5×10^{-6}
Cr^{6+}	$K_2Cr_2O_7$	3×10^{-5}
Mo^{6+}	$Na_2MoO_4\cdot2H_2O$	3×10^{-6}
U^{6+}	$UO_2(CH_3CO_2)_2\cdot2H_2O$	3×10^{-5}

Fe(III) : 2.5×10^{-7} M; Aq. phase : 200 ml; † Hydroxylammonium chloride as reducing agent; †† Solutions of diverse ions were prepared from Zn metal, Ga_2O_3 and GeO_2, respectively.

4・4 海水中の全鉄定量への応用

Table 2 におけるイオンの海水中に通常存在する量は鉄の定量に影響を及ぼすほどでない．又，Lyman らの人工海水[24]中の鉄の定量も操作法に従って満足に行われたので，本法による海水中の鉄の定量を試みた．海水の前処理は桐栄ら[25]の方法に従った．すなわち，1 l の海水に対して 2 ml の塩酸 (1 : 1) を加え 0.45 μ のミリポアフィルターで沪過する．この海水 160 ml を取り操作法に従って標準添加法によって鉄の定量を行った結果を Table 3 に示す．駿河湾岸で採取した海水を用い検量線法によって鉄の定量を行った結果を Table 4 に示す．

Table 3 Determination of total iron in sea water by the standard addition method

Added (μg/160 ml)	Found (μg/l)	Present (μg/l)
None	12.6	12.6
2.8	30.6	13.1
5.6	47.6	12.6
8.4	65.9	13.4
11.2	82.8	12.8

Sample taken : 160 ml; Seashore at Obama, Yaizu-shi (June 30, 1975)

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 4　Determination of total iron in sea water

Sample†	Date of sampling	Sample taken (ml)	Iron (μg/l)††
1	30 May 1975	160	22.9±0.7
2	28 Nov. 1975	160	24.5±0.7
3	9 Feb. 1976	200	7.4±0.4

† 1 : Seashore at Mochimune, Shizuoka-shi; 2 : Seashore at Sagara, Shizuoka Prefecture; 3 : Seashore at Omaezaki, Shizuoka Prefecture; †† An average of five measurements

本研究に際してラウリル硫酸ナトリウムを御恵与いただいた花王アトラス社に深謝します．

(1975 年 10 月，本会第 24 年会において講演)

文　献

1) R. B. Grieves : *Separ. Sci.*, **1**, 395 (1966).
2) 水池　敦，福田克顕，鈴木淳三 : 本誌，**18**, 519 (1969).
3) 保母敏行，小倉　孝，鈴木繁喬，荒木　峻 : 同上，**24**, 288 (1975).
4) K. Sekine : *Mikrochim. Acta*, **1975 I**, 313.
5) E. J. Mahne, T. A. Pinfold : *J. Appl. Chem.* (London), **18**, 52 (1968).
6) M. Hiraide, A. Mizuike : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **48**, 3753 (1975).
7) M. Hiraide, Y. Yoshida, A. Mizuike : *Anal. Chim. Acta*, **81**, 185 (1976).
8) Y. S. Kim, H. Zeitlin : *Separ. Sci.*, **6**, 505 (1971).
9) D. Voyce, H. Zeitlin : *Anal. Chim. Acta*, **69**, 27 (1974).
10) J. Minczewski, Z. Skorko-Trybula, M. Krzyzanowska : *Chem. Anal.* (Warsaw), **20**, 630 (1975).
11) J. Stachurski, Z. Szeglowski : *Separ. Sci.*, **9**, 313 (1974).
12) J. Elhanan, B. L. Karger : *Anal. Chem.*, **41**, 671 (1969).
13) R. B. Grieves, W. Charewicz, S. M. Brien : *Anal. Chim. Acta*, **73**, 293 (1974).
14) B. L. Karger, A. B. Caragay, S. B. Lee : *Separ. Sci.*, **2**, 39 (1967).
15) B. L. Karger, T. A. Pinfold, S. E. Palmer : *ibid.*, **5**, 603 (1970).
16) B. L. Karger : "*Adsorptive Bubble Separation Techniques*", Edited by R. Lemlich, p. 145 (1972), (Academic Press, New York).
17) F. Sebba : "*Ion Flotation*", p. 112 (1962), (Elsevier Publishers Inc., New York).
18) A. A. Schilt, P. J. Taylor : *Anal. Chem.*, **42**, 220 (1970).
19) C. D. Chriswell, A. A. Schilt : *ibid.*, **46**, 992 (1974).
20) R. B. Willis, D. Sangster : *ibid.*, **48**, 59 (1976).
21) F. Sebba : "*Ion Flotation*", p. 27 (1962), (Elsevier Publishers Inc., New York).
22) 佐々木恒孝："実験化学講座"，日本化学会編，続 2, p. 585 (1967), (丸善).
23) I. Sheiham, T. A. Pinfold : *Separ. Sci.*, **7**, 43 (1972).
24) H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming : "*The Oceans*", Modern Asia Ed., p. 186 (1961), (Prentice-Hall Inc.).
25) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Toei : *Talanta*, **21**, 645 (1974).

☆

Spectrophotometric determination of iron using solvent sublation method. Keiya Kotsuji, Yumiko Kameyama, Midori Arikawa* and Shigehiko Hayashi** (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University, 836, Oya, Shizuoka-shi, Shizuoka; **Faculty of Education, Fukui University, 3-9-1, Bunkyo, Fukui-shi, Fukui)

A rapid method for the determination of traces of iron (10^{-7} M level) has been developed by using the solvent sublation of tris[3-(2-pyridyl)-5, 6-diphenyl-1, 2, 4-triazine] (PDT)-iron(II) chelate cations with an anionic surfactant, sodium lauryl sulfate (SLS) as a collector. A volume of 500 ml of aqueous solution (pH 2.5～3.5) containing iron (<20 μg), acetic acid (8×10^{-3} M), hydroxylammonium sulfate (0.04%), PDT (2×10^{-5} M) and SLS (3.4×10^{-6} M) are added to a flotation cell. A portion of 5.0 ml of isoamyl alcohol as a foam breaker and an extractant is then added on the surface of the aqueous solution, and nitrogen is bubbled at a flow rate of 25 ml min^{-1} through the aqueous phase. After 15 min of gas bubbling, the organic phase containing the concentrated iron as PDT-iron(II) chelate-SLS ion pairs is taken out, diluted to 5 ml with ethyl alcohol, and the iron in the extract is determined spectrophotometrically at 555 nm, the wavelength of maximum absorbance of the PDT-iron(II) chelate. In this way, 2.8 μg of iron can be concentrated in about 97% yield from the aqueous solution with the concentration factor of about 100. Results for the analysis of sea water are reported to demonstrate the effectiveness of this method.

(Received Feb. 14, 1977)

Keywords

Iron

3-(2-Pyridyl)-5, 6-diphenyl-1, 2, 4-triazine

Solvent sublation

Spectrophotometry

NII-Electronic Library Service