

(1977 年 10 月, 本会 26 年会において一部発表)

文 献

- 1) 佐々木与志実: 本誌, **25**, 103 (1976).
- 2) 佐々木与志実: 同上, **25**, 108 (1976).
- 3) 佐々木与志実: 同上, **26**, 502 (1977).
- 4) JIS H 1362 (1972).

☆

Spectrophotometric determination of vanadium (V) by the ion-exchange extraction with aluminum cupferrate in chloroform-ethanol.

Yoshimi SASAKI and Minoru KAWAE (Fukui Technical College, Geshi-machi, Sabae-shi, Fukui)

Vanadium(V) was determined by the ion-exchange extraction with aluminum cupferrate in chloroform. Ethanol was added for promoting the extraction of vanadium(V). After (50~90) cm³ of a sample solution containing less than 80 µg of vanadium(V) was taken in a separatory funnel, 5 cm³ of 1 mol dm⁻³ mono-chloroacetate buffer solution (pH 2.2) and 10.0 cm³ of 0.005 mol dm⁻³ aluminum cupferrate in chloroform-ethanol(1+1) were added. The mixture was shaken for 5 minutes, and the absorbance of chloroform phase was measured at 400 nm against the reagent blank. Under the optimum condition, the relationship, $y=0.013x$, was obtained between y of the absorbance and x (µg) of the amounts of vanadium(V) in test solution within the range $5 \leq x \leq 80$. Common cations and anions did not interfere. Iron (III) that interfered the determination could be removed by the extraction with cupferron and chloroform in the presence of hydrogen peroxide as a masking agent for vanadium(V). After hydrogen peroxide was decomposed by adding potassium permanganate, vanadium(V) was determined as described above. About (0.002~0.03) % of vanadium in aluminum metals could be determined without separation from the matrices.

(Received Dec. 12, 1977)

Keywords

Aluminum cupferrate
Ion-exchange extraction
Spectrophotometry
Vanadium(V)

チオシアン酸鉄-ゼフィラミンイオン

対抽出による鉄の原子吸光分析

小沢 敏夫, 平岡 宣之
奥谷 忠雄*, 内海 諭**

(1977 年 12 月 14 日受理)

1 緒 言

鉄(III) のチオシアン酸錯陰イオンは, 第4級アンモニウム塩であるゼフィラミンの存在下でイオン対を生成し, 有機溶媒に抽出される. これを用いて吸光光度法により鉄が定量されている¹⁾が, 原子吸光分析に適用した例は見当たらないので, これについて検討した.

微量鉄の溶媒抽出-原子吸光法としては, ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム²⁾, オキシシン³⁾⁴⁾, ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム³⁾などを用いた種々の方法がある. なかでもオキシシン法は最も感度が高く優れているが, 本法の感度はオキシシン法⁴⁾と同程度であり, 10 回測定したときの再現性は変動係数で 0.7% であった.

更に, 本法を金属材料及び排水中の鉄の定量に適用し, 満足すべき結果が得られたので報告する.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

鉄標準溶液 (1mg Fe/ ml, 0.5 N 塩酸溶液): 電解鉄 (99.99%) 1.000 g を塩酸 (1+1) 20 ml 及び硝酸 5 ml に溶解し, 蒸発乾固した後, 塩酸 40 ml を加え, 加熱, 冷却後, 水で希釈して 1 l とした. 実験に際しては, この溶液を希釈し, 10 µg/ ml として使用した.

ゼフィラミン溶液 ($2.0 \times 10^{-2} M$): ゼフィラミン (同仁薬化学製) 3.68 g を水に溶解し, 500 ml とした.

チオシアン酸カリウム溶液 (2.0M): 特級チオシアン酸カリウムを 105°C で約 3 時間乾燥させたもの 97.2 g を水に溶解し, 500 ml とした.

その他の試薬類はすべて特級品を使用した.

2.2 装 置

原子吸光分析装置は日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光分光分析装置 AA-1 EW, Mark II 型を使用した. フレームは空気-アセチレンを用いた. 鉄の光源には

* 東京都立工業技術センター: 東京都北区西ヶ丘 3-13-10

** 日本大学理工学部: 東京都千代田区神田駿河台 1-8

日立製 HLA-4 型中空陰極ランプを使用した。

振り混ぜ器は高林理化製 2049-VL 型、遠心分離機は国産遠心機製 H-15(A) 型、又、pH の測定には東亜電波工業製 HM-5B 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

3 実験及び結果

3.1 原子吸光測定条件

検討の結果、Table 1 に示す測定条件を定めた。

Table 1 Working condition of atomic absorption spectrometry for Fe

Wavelength	248.3 nm
Lamp current	15 mA
Slit width	100 μ m
Height of beam†	7 mm
Air flow (pressure)	11.5 l/min (1.0 kg/cm ²)
Acetylene flow (pressure)	0.3 l/min (0.3 kg/cm ²)

† Above burner head

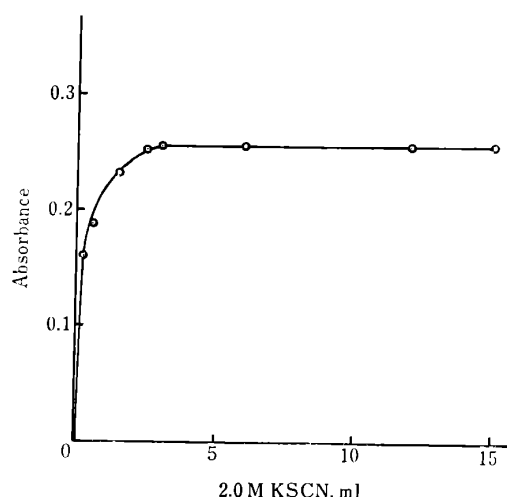


Fig. 1 Effect of KSCN concentration

Fe(III): 20 μ g; Acidity: 0.2 N HCl; 2.0×10^{-2} M zephiramine: 10 ml; *n*-Butyl acetate: 10 ml; Shaking time: 5 min

3.2 定量操作

200 ml の分液漏斗に 25 μ g 以下の鉄を含む試料溶液を採り、塩酸 (1+2) 5 ml を加え、全量を 100 ml とする。これに 2.0 M のチオシアン酸カリウム溶液 10 ml 及び 0.02 M のゼフィラミン溶液 10 ml を加え、次に酢酸 *n*-ブチル 10 ml を加えて 5 分間振り混ぜる。10 分間静置して水相と有機相を分離した後、有機相を遠心沈殿管に採り、3000 rpm で 5 分間遠心分離してから Table 1 に示した条件で吸光度を測定する。

3.3 塩酸濃度の影響

抽出に及ぼす酸の濃度の影響について、塩酸を用いて

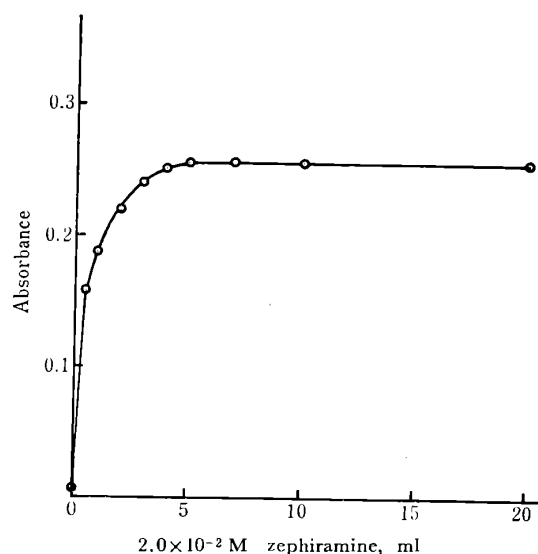


Fig. 2 Effect of zephiramine concentration

Fe(III): 20 μ g; Acidity: 0.2 N HCl; 2.0 M KSCN: 10 ml; *n*-Butyl acetate: 10 ml; Shaking time: 5 min

3.2 の定量操作に従って吸光度を測定して検討した結果、試料水溶液中の塩酸濃度として (0.01~0.4) N の範囲ではほぼ一定の吸光度が得られた。鉄は酸濃度が低いと加水分解を起こしやすいこと、又、塩酸濃度が高いほど水相と有機相の分離がよいことなどを考慮して本実験では 0.2 N 塩酸酸性とした。

3.4 チオシアン酸カリウム溶液の添加量の影響

3.2 の定量操作において 2.0 M チオシアン酸カリウム溶液の量を 0~15 ml と変化させて、それぞれの吸光度を測定した。その結果添加量が 3 ml 以上で一定の吸光度が得られたので、又、添加量が多くなるほど水相と有機相との分離が速いので、本実験では 10 ml を用いた。

3.5 ゼフィラミン溶液の添加量の影響

3.2 の定量操作において 0.02 M ゼフィラミン溶液の添加量を 0~20 ml と変えて、それぞれの吸光度に及ぼす影響を調べた結果は 5 ml 以上で一定の吸光度が得られたので、本実験では 10 ml を用いた。

3.6 振り混ぜ時間の影響及び安定性

3.2 の定量操作において酢酸 *n*-ブチルで抽出するときの振り混ぜ時間を 10 分まで変えて吸光度への影響を調べた結果、1 分以上で吸光度は一定であった。すなわち、鉄(III)-チオシアン酸-ゼフィラミンイオン対の酢酸 *n*-ブチルへの抽出は速やかに行われるものと思われる。本実験では 5 分間振り混ぜた。

又、酢酸 *n*-ブチルに抽出した後、4 時間放置しても吸光度は変化しなかった。なお、種々検討の結果、抽出イオン対の組成は Fe(III) : SCN : ゼフィラミンは 1 : 4 : 1 と推定された。

3.7 検量線

鉄の標準溶液を用いて、3.2 の定量操作により検量線を作成した。10 ml の酢酸 *n*-ブチルで抽出した場合、鉄 25 μ g 以下において濃度と吸光度との間に原点を通る直線関係が認められた。又、20 μ g の鉄について 10 回の繰り返し実験による変動係数は 0.7% であった。感度は 0.034 μ g/ml/1% 吸収 (有機相) であり、本法により、(2~25) μ g の鉄が定量できる。

3.8 共存イオンの影響

19 種の陽イオン及び 6 種の陰イオンについて妨害の有無を調べた。その結果を Table 2 に示した。20 μ g の鉄の存在においてコバルトとパラジウムが著しい影響を与え、その許容量は (1~2) 倍程度であった。その他については、スズ(II) は 5 倍量、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、バナジウム(IV) などは約 50 倍量、クロム(VI)、

銅(II)、カドミウム、マンガン(II)、銀、アルミニウム、金、カルシウム、バリウム、水銀(II)、モリブデン(VI)、鉛などは約 100 倍量共存してもその影響は認められなかった。一方、陰イオンについては、ヨウ素イオンは 500 倍量、臭素、塩素、硫酸、硝酸、リン酸イオンなどは 5000 倍量程度共存しても影響は認められなかった。

3.9 実際試料への適用

各種の合金や排水中の鉄を本法で定量した。

3.9.1 アルミニウム合金及び銅合金中の鉄の定量

アルミニウム合金試料の 0.1 g を精ひょうし、塩酸 (1+1) 10 ml で加熱分解し、30% 過酸化水素水 2 ml を加えて鉄を酸化する。ほとんど乾固した後、塩酸 (1+2) 5 ml に溶解し、全量を 100 ml とする。又、銅合金試料の場合には 0.1 g を精ひょうし、硝酸 (1+1) 10 ml で分解し、ほとんど乾固した後、塩酸 (1+2) 5 ml に溶解して全量を 100 ml とする。鉄の含有量に応じて試料溶液の一定量を分取し、3.2 の定量操作に従って鉄を定量する。

3.9.2 排水中の鉄の定量 試料水の適量に塩酸 (1+2) 5 ml を添加し、数分間煮沸し、冷却した後、水を加えて 100 ml にし、以下 3.2 の定量操作に従って鉄を定量する。なお、比較のため 1, 10-フェナントロリンによる吸光光度法⁵⁾ で鉄を定量した。

Table 3 にこれらの種々の試料について分析した結果を示す。

Table 3 Analytical results of various samples

Sample	Fe found	Standard value
Duralumin alloy (BCS, No. 216/1)	0.39 ₆ %	0.40%
5%Mg, Al alloy (BCS, No. 263/1)	0.35 ₉ %	0.35%
Free cutting brass rods and bars (Bs BME 2)	0.37 ₂ %	0.36 ₅ %
Waste water	A 0.17 ₇ ppm	0.17 ₁ ppm†
	B 0.28 ₂ ppm	0.27 ₂ ppm†
	C 0.12 ₉ ppm	0.12 ₁ ppm†
	D 0.70 ₀ ppm	0.70 ₆ ppm†

† Spectrophotometry (JIS K 0102)

本法による分析結果は標準値あるいは JIS 法による分析値とよく一致した。

なお、本法は操作が簡便であり、かつ妨害物質も少ないため、各種試料中の鉄の定量に十分応用できるものと思われる。

(1977 年 4 月、日本化学会第 34 春季年会において講演)

Table 2 Effect of foreign ions on the determination of iron

Ion	Added as	Ion added (mg)	Fe found (μ g)	Relative error (%)
Ag(I)	AgNO ₃	2.0	19.5	- 2.5
Al(III)	AlCl ₃	"	20.1	+ 0.5
Au(III)	AuCl ₃	"	20.3	+ 1.5
Ba(II)	BaCl ₂	"	20.3	+ 1.5
Ca(II)	CaCl ₂	"	20.3	+ 1.5
Cd(II)	CdCl ₂	"	19.3	- 3.5
Co(II)	CoCl ₂	0.10	17.9	-10.5
"	"	0.02	20.0	0
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.0	20.6	+ 3.0
Cu(II)	CuCl ₂	"	20.4	+ 2.0
Hg(II)	HgCl ₂	"	19.5	- 2.5
Mn(II)	MnCl ₂	"	19.3	- 3.5
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	"	19.7	- 1.5
Mg(II)	MgCl ₂	1.0	19.9	- 0.5
Ni(II)	NiCl ₂	"	19.8	- 1.0
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	2.0	19.7	- 1.5
Pd(II)	PdCl ₂	0.10	16.3	-18.5
"	"	0.05	20.0	0
Sn(II)	SnCl ₂	1.0	22.0	+10.0
"	"	0.10	20.5	+ 2.5
V(IV)	VOSO ₄	1.0	20.7	+ 3.5
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂	"	20.1	+ 0.5
Cl ⁻	NaCl	100	19.8	- 1.0
Br ⁻	KBr	"	20.5	+ 2.5
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	"	20.0	0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	"	20.0	0
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	"	20.5	+ 2.5
I ⁻	KI	10	19.4	- 3.0

20.0 μ g of Fe(III) was taken.

文 献

- 1) 松尾 博, 茶木正吉, 原 茂樹: 本誌, **15**, 692 (1966).
- 2) R. B. Brooks, B. J. Presly, I. R. Kaplan: *Talanta*, **14**, 809 (1967).
- 3) J. L. Jones, R. D. Eddy: *Anal. Chim. Acta*, **43**, 165 (1968).
- 4) 日色和夫, 田中 孝, 沢田俊彦: 本誌, **21**, 635 (1972).
- 5) JIS K 0102 (1974).

☆

Atomic absorption spectrometry of iron after extraction as iron(III)-thiocyanate-zephiramine ion-pair. Toshio OZAWA*, Nobuyuki HIRAOKA, Tadao OKUTANI and Satori UTSUMI ** (*The Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center, 3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo; **College of Science and Technology, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

Anion of iron(III)-thiocyanate complex was quantitatively extracted into *n*-butyl acetate as a ion-pair with zephiramine cation. The procedure was as follows: To 95ml of sample solution containing up to 25 μ g of iron in a 200ml separatory funnel, and 5ml of hydrochloric acid (1+2), 10ml of 2.0M potassium thiocyanate solution, 10ml of 0.02M zephiramine solution and 10ml of *n*-butyl acetate were added. After shaking the vessel for 5 minutes, the organic phase was introduced into air-acetylene flame and absorbance was measured at 248.3nm. The iron of (2~25) μ g could be determined by this method. The coefficient of variation was 0.7% for 20 μ g of iron(III) on a basis of 10 determinations. The presence of 2mg each of Ag(I), Al(III), Ba(II), Ca(II), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Hg(II), Mn(II), Mo(VI), Pb(II), 1mg each of Mg(II), Ni(II), V(IV), Zn(II) and 100 μ g of Sn(II) did not interfere with the determination of 20 μ g iron (III), but the presence of above 50 μ g of Pd(II) and 20 μ g of Co(II) interfered with the determination. The present method was applied to the determination of iron in waste water, aluminum alloy and copper alloy. Analytical results were satisfactory.

(Received Dec. 14, 1977)

Keywords

Atomic absorption spectrometry
Extraction
Iron
Ternary complex
Thiocyanate
Zephiramine

液状アマルガムを使用する重油, 燈油 中の硫黄化合物の還元定量*

吉村長蔵, 宮本清茂, 堀内久種**

(1977 年 10 月 21 日受理)

1 緒 言

重油中の硫黄の分析法としては, 一般にポンプ式硫黄分析法 (JIS K 2263), 燃焼管式硫黄試験方法 (JIS K 2273) が使用されているが, これらの方法は燃焼法であるために, 特殊な装置が必要である. 一方, 液状アマルガムを用いる容量分析法は操作が比較的簡単であるが, 非水溶媒中における応用例はほとんど報告されていない. そこで本報では, 液状アマルガム還元法を非水溶媒中に応用する重油中の硫黄成分の簡易定量法について検討した. 含有硫黄化合物としては, 遊離硫黄, 硫化水素, メルカプタン, 環状硫化物及びチオフェンなどが存在する. これらのうちで, 液状アマルガムにより還元されると思われる硫黄化合物についての還元定量を試みた. 液状アマルガムは流動性のために, 試料との接触面積が広く, 還元効率がよい. 非水溶媒中の液状アマルガム法の応用としては, 金属塩や溶媒中の共存水の還元定量について既に報告したが^{1)~3)}, 本報では重油をジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し, それに DMF の塩化水素付加物⁴⁾ 及びベンゼンを加え (全量の 1/3 程度), 次いで液状鉛アマルガムを加えて振り混ぜて硫黄化合物を還元し, 還元により生成した塩化鉛を EDTA による伝導度滴定により定量し, 硫黄の間接定量を行った. すなわち水に不溶の硫黄化合物を含む有機物を, DMF-ベンゼン混合溶媒に溶解し, DMF-HCl 共存下液状鉛アマルガムで振り混ぜ還元を行うと, 硫黄化合物が分解し, 硫化水素が発生して当量の鉛が溶出する. 溶出した鉛は, 溶液中の DMF-HCl と反応して, 付加化合物 (DMF-PbCl₂) を生成する. 発生する硫化水素は溶液が塩酸酸性のために, 加温 (50°C まで) により完全に除去される.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

鉛アマルガム: 常法により調製した液状鉛アマルガム

* 非水溶媒中のアマルガム法 (第 3 報). 前報は吉村長蔵, 宮口耀一郎: 本誌, **21**, 1095 (1972)

** 近畿大学理工学部応用化学科: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1