

on the intensity ratio, if sparked in argon. Actually, for the chilled casting sample, gray cast and ductile iron having indistinct metallurgical history, spectrographic results calibrated by the use of NBS standard samples were in good agreement with chemical results.

(Received Mar. 9, 1978)

Keywords

Cast iron

High voltage spark discharge

Silicon

Spectrographic analysis

4-カプリル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンを用いる鉛の溶媒抽出-原子吸光分析

赤間 美文, 中 英 昭, 中井 敏夫, 河村 文一*

(1978 年 4 月 3 日受理)

4-カプリル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン (CMPP) は水に不溶性の安定なキレート剤である。各種金属イオンは CMPP と反応し有機溶媒に抽出できる。そこで、このキレート剤を用いる鉛の溶媒抽出-原子吸光分析法について種々検討した。鉛は pH 6~11 で定量的に抽出される。従って、亜鉛、銅中の微量鉛を抽出する場合、アンモニア水を用いて pH を 10 付近に調整すればこれらのマトリックスをアンミン錯塩としてマスキングできる。この外にカドミウム、ニッケルなども鉛の抽出に影響しないことが分かった。本法は、アンミン錯塩を形成する単一成分試料に対して有効である。

本法を高純度亜鉛、高純度銅中の微量鉛の定量に応用し満足な結果を得た。

1 緒 言

亜鉛及び銅中の鉛の原子吸光分析法については種々報告^{1)~3)}されているが、微量鉛を定量する場合は溶媒抽出法の併用が非常に効果的である。

本実験で扱った試料のように鉛の含有率が 0.005% 以下の場合にはあらかじめ濃縮が必要である。そこで、溶媒抽出を利用した分離濃縮について検討した。

抽出試薬としては、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム^{4)~7)}、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム^{8)~10)}などがよく用いられている。著者らは、4-カプリル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン (CMPP) を Jensen の方法¹¹⁾に従って合成し、鉛の抽出剤として利用した。CMPP は比較的簡単に合成でき、酸、アンモニアアルカリに対し安定である。又、生成錯体も非常に安定であるため抽出剤として有効であると考えられる。

既に、鉛の抽出剤に 4-ベンゾイル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン (BMPP) を用いる方法については

報告した¹²⁾。BMPP は、アンモニアアルカリ性溶液で用いた場合、比較的水溶液に溶解しやすいため抽出力が低下する。その点 CMPP はほとんど溶解せず十分利用できることが認められた。本法は亜鉛及び銅中に含まれる微量鉛を抽出分離し原子吸光分析することを目的としている。そこで試料溶液にアンモニア水を加え pH を 10 付近に調整すれば亜鉛、銅などの多量成分はアンミン錯塩としてマスキングできることを利用し、高純度亜鉛及び銅試料に応用したところ満足な結果が得られたので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

装置は日立製原子吸光分光光度計 208 型、光源は日立製 HLA-3 型鉛中空陰極ランプ、バーナーは予混合式空気がセチレン用バーナー、pH メーターは東亜電波工業 HM-6A 型、振り混ぜ機はイワキ製 KM 式、遠心分離器は国産遠心器製 H-12C 型を使用した。

* 明星大学理工学部化学科：東京都日野市程久保 337

2.2 試 薬

鉛標準溶液: 既報¹²⁾に準じて調製した。

CMPP-MIBK 溶液: CMPP を特級 MIBK に溶解し 0.3%(w/v) 溶液を調製した。

硫酸アンモニウム溶液: 既報¹²⁾に準じ 40%(w/v) 溶液を調製した。

アンモニア水, 塩酸, 及び硝酸は精密分析用試薬を用い, 他は特級品を用いた。

3 実験及び結果

3.1 分析操作

100 ml 分液漏斗に 250 μg までの鉛を含む試料溶液を採取し, これに硫酸アンモニウム溶液 10 ml, 及びアンモニア水 (1+1) 15 ml を加え pH を 10 付近に調整し, 水を加え全量を 50 ml とする。これに CMPP-MIBK 溶液 5 ml を加え 5 分間振り混ぜて鉛を抽出後, 有機相を遠心分離し原子吸光分析を行った。測定条件は既報¹²⁾に従った。

3.2 pH の影響

一定量の鉛に対して水相の pH を種々変化させその影響について調べた。鉛 15 μg に対して pH 6~11 ではほとんど一定した吸収を示した。これを Fig. 1 に示す。

本法は, 亜鉛, 銅中の微量鉛を抽出分離し, 原子吸光分析することを目的としている。従って多量の亜鉛及び銅をマスクングする必要がある。そこで, アンモニア水を用いて溶液の pH を 10 付近にし, 亜鉛及び銅をアンミン錯塩としてマスクングした。

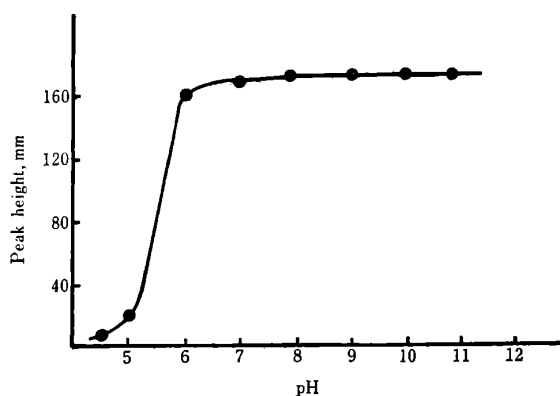


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of lead
Pb taken : 15 μg

3.3 CMPP 量の影響

鉛 20 μg を採り, CMPP 濃度を (0.05~0.5)%(w/v) と変化させそれぞれ 5 ml を用い, 3.1 の操作に従って抽出測定した結果 0.1%(w/v) 以上で一定した吸収を

示した。本実験においては CMPP 濃度 0.3%(w/v) を用いることにした。結果を Fig. 2 に示す。

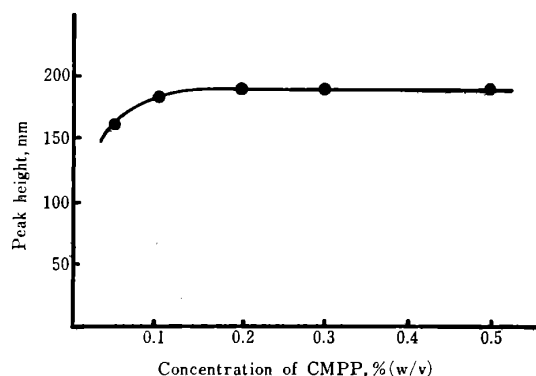


Fig. 2 Effect of concentration of CMPP
Pb taken : 20 μg

3.4 振り混ぜ時間の影響

振り混ぜ時間について種々検討した結果 1 分間以上で吸収が一定となり, 十分であることが分かった。以後振り混ぜ時間は安全のため 5 分間とした。

3.5 検量線

3.1 の操作法に従って検量線を作成した結果 0~20 μg の範囲で直線性を示した。又, 本法の精度は, 鉛 12.5 μg について 15 回繰り返し実験したところ変動係数で 3.2% であった。

3.6 共存元素の影響

鉛 15 μg を含む溶液にカドミウム, 銅, ニッケル及び亜鉛をそれぞれ単独に加えてその影響を調べた。その結果を Table 1 に示す。カドミウム, 銅, ニッケルは 10 mg 共存してもほとんど影響しなかった。特に亜鉛については 300mg 添加して検討した結果, 鉛は定量的に回収されることが分かった。銅については, 10mg 添加してその影響を検討したが, Table 3 に示す分析結果から銅は 1 g 共存しても妨害しないことが判明した。

これらの元素はいずれもアンミン錯塩を形成しマスキ

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Added amount (mg)	Pb found (μg , $n=3$)	Recovery (%)
Cd	10	15.2	101.3
Ni	10	15.0	100.0
Cu	10	15.5	103.3
Zn	300	14.8	98.7

Pb taken : 15.0 μg

ングされるものと考えられる。一方、鉄(III)を10 μ g以上共存させると負の影響を与える。これは、水酸化鉄により鉛が共沈するためである。従って、本実験においては鉄の含有率の少ない試料を対象とした。

3.7 鉛の回収

鉛 25 μ g 及び 250 μ g を含む試料溶液をそれぞれ採取し3.1の操作法に従って鉛を抽出する。これをしばらく静置し有機相と水相の分離を完全にする。水相を分離除去した後、有機相に抽出された鉛を1Nの硝酸溶液5mlで1回逆抽出する。更にpH1の硝酸溶液5mlで2回逆抽出する。この水相を合併した後、しばらく加熱し溶解しているMIBKを除去する。これを水で希釈し全量を25mlとし液性を同様に調整した標準溶液と比較した。5回の測定から平均回収率を求めた。その結果鉛25 μ gの場合は102%、250 μ gについては98.3%であった。

4 実際分析

4.1 高純度亜鉛中微量鉛の定量

試料(4~6)gを採取し、これを塩酸(20%)40mlで分解後、硝酸5mlを加え更に加熱して完全に分解し、水で希釈して全量を200mlとした。これから10ml分取し、アンモニア水で亜鉛をアンミン錯塩とした後3.1の操作法に従って分析した。結果をTable 2に示す。なお、亜鉛中に含まれる鉄の量も同時に示した。この結果から鉄の量は微量であることが分かる。従って、試料を分解後直接抽出しても問題ないと言える。

Table 2 Analytical results for Pb in high-purity zinc

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Present method (ppm, av. $n=5$)	Other method (ppm)		Fe (ppm)
				A	B	
1	5.9253	1/20	20	19	20	6
2	4.2125	1/20	43	47	52	10
3	4.5530	1/20	50	50	68	11

A: Spectrophotometric method with dithizone; B: Emission spectrophotometric method

4.2 高純度銅中微量鉛の定量

微量鉛を含む銅試料(10~20)gを採取し、硝酸(40~100)mlで分解し、過剰の硝酸を水浴中で蒸発除去する。これを水で希釈し100mlとした。この試料溶液から5ml分取し、アンモニア水を加えて銅を完全にアンミン錯塩とし、3.1の操作法に従って鉛を定量した。結

果をTable 3に示す。他の方法による分析値と比較して、ほとんど一致した値を示した。又、吸光光度法による鉄の分析値も同時に示した。

Table 3 Analytical results for Pb in high-purity copper

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Present method (ppm, av. $n=3$)	Other method† (ppm)	Fe (ppm)
1	20.2600	1/20	0.7	<1	3
2	20.1900	1/20	4	4	3
3	10.0752	1/20	11	12	7
4	20.3270	1/20	3	2	2
5	20.0314	1/20	2	2	1

† Atomic absorption spectrophotometric method coupled with coprecipitation technique

5 結 言

CMPPを用いる微量鉛の溶媒抽出-原子吸光分析について基礎的諸条件を検討し、更に応用として、高純度亜鉛及び銅中の微量鉛の定量を行ったところ満足な結果が得られた。

亜鉛及び銅はアンミン錯塩としてマスキングできるため、高純度亜鉛及び銅のように鉄の含有量が非常に少ない単一成分試料に対して、本法は極めて有効であると考えられる。又、試薬の合成は簡単であるうえ、試薬及び抽出化学種も極めて安定であるなどの利点を持っている。なお本法は、亜鉛、銅の外にアンミン錯塩を形成するカドミウム、ニッケルなどのような試料中の微量鉛の分析にも適していると考えられる。

終わりに、本実験を行うに当たり貴重な試料を提供くださいました三井金属鉱業(株)技術第一部柴田隆顕氏、住友金属鉱山(株)別子事業所加藤忠士氏、並びに日曹金属(株)会津製錬所第二研究室河村守泰氏に深謝します。(1976年10月、本会第25年会において一部発表)

文 献

- 1) B. Gandrud, J. C. Marshall: *Appl. Spectrosc.*, **24**, 367 (1970).
- 2) JIS H 1101 (1976).
- 3) I. Tsukahara, T. Yamamoto: *Anal. Chim. Acta*, **61**, 33 (1972).
- 4) 丸茂義輝, 及川智正, 丹羽口徹吉: 本誌, **22**, 1024 (1973).
- 5) R. R. Brooks, B. J. Presley, I. R. Kaplan: *Talanta*, **14**, 809 (1967).
- 6) R. O. Farrelly, J. Pybus: *Clin. Chem.*, **15**, 566 (1969).
- 7) S. R. Koirttyohann, J. W. Wen: *Anal. Chem.*, **45**, 1986 (1973).
- 8) 白石直典, 長谷川忠光, 久行恒芳, 高橋博明: 本誌, **21**, 705 (1972).

- 9) 山本泰一, 小田島剛生: 同上, **21**, 1614 (1972).
- 10) T. Takeuchi, M. Suzuki, M. Yanagisawa: *Anal. Chim. Acta*, **36**, 258 (1966).
- 11) B. S. Jensen: *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668 (1959).
- 12) 赤間美文, 中井敏夫, 河村文一: 本誌, **25**, 496 (1976).

☆

Extraction and atomic absorption spectrophotometric determination of lead with 4-capryl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone. Yoshifumi AKAMA, Hideaki NAKA, Toshio NAKAI and Fumikazu KAWAMURA (Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Meisei University, 337, Hodokubo, Hino-shi, Tokyo)

4-Capryl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone (CMPP) forms extractable chelates with many metals and is very stable in acid or ammoniacal solution compared with other similar reagents. A method is described for the determination of a micro amount of lead, using atomic absorption spectrophotometry in conjunction with solvent extraction technique. The effect of pH, amount of CMPP, diverse ions in the aqueous phase and shaking time on the extraction of lead were examined. Less than 250 μg of lead was quantitatively

extracted into 5 ml of 0.3% (w/v) CMPP-MIBK solution from an aqueous solution at pH 10, by shaking for 5 min, and then the absorbance was measured with an atomic absorption spectrophotometer. More than 10 μg of Fe^{3+} caused a negative error, but 10 mg of Cd^{2+} , Ni^{2+} , 0.3 g of Zn^{2+} , 1 g of Cu^{2+} did not interfere. The present method was applied to the determination of a micro amount of lead in high-purity zinc and copper. Copper {(10~20)g} and zinc {(4~6)g} samples were dissolved in HNO_3 and HCl by heating. When extracting lead, the sample solution was adjusted to pH 10 with ammonium hydroxide, because these matrices could be masked as copper or zinc ammine complex. The analytical results by the proposed method almost agreed with the values obtained by emission spectrophotometric method or spectrophotometric method.

(Received Apr. 3, 1978)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry

4-Capryl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone

Lead

Solvent extraction

トリオクチルメチルアンモニウム-テトラヨードカドミウム(II) 酸イオン対抽出分離を利用する 8-キノリノール-5-スルホン酸 によるカドミウム(II) の吸光光度定量

菅原 正雄*, 花形 吾朗**, 神原 富民*

(1978 年 4 月 8 日受理)

カドミウム(II) と 8-キノリノール-5-スルホン酸 (H_2qs) とのキレート陰イオンは, ヨウ化トリオクチルメチルアンモニウム (QI) のキシレン溶液に $[\text{Cd}^{2+}(\text{qs}^{2-})_2(\text{Hqs}^-)(\text{Q}^+)_3]$ の組成を持つイオン対として抽出される. この三元錯体は 405 nm に吸収極大を示す. カドミウム(II) をテトラヨードカドミウム(II)酸イオンとトリオクチルメチルアンモニウムイオンとのイオン対としてキシレン中に濃縮分離した後, H_2qs との配位子交換反応により発色させた場合, 抽出液の吸光度は pH 8.9~9.2 の範囲で最大一定となる. 有機相中のカドミウム(II) 濃度が (0.52~4.19) $\mu\text{g ml}^{-1}$ の範囲でベールの法則に従い, モル吸光係数は $(1.04 \pm 0.08) \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ である. 5 mg のカルシウム(II), マグネシウム(II), 1 mg のニッケル(II), マンガン(II), コバルト(II), 0.5 mg の亜鉛(II), 0.05 mg の水銀(II) は妨害しない. 鉄(III) はアスコルビン酸で還元することにより, アルミニウム(III) はフッ化アンモニウム, 銅(II) はチオ尿素によりマスクされる. ビスマス(III) と鉛(II) は妨害する.

* 北海道大学理学部化学科: 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

** 北海道大学大学院環境科学研究科環境保全学専攻: 北海道札幌市北区北 9 条西 7 丁目