

メチルトリオクチルアンモニウムクロリド-チオシアン酸塩 による鉄(III)の抽出光度定量

赤岩 英夫[®], 川本 博, 見持 洋司*

(1980 年 12 月 20 日受理)

チオシアン酸塩による鉄(III)の吸光光度定量法にメチルトリオクチルアンモニウムクロリド(MTOA = $R_3R'NCl$) 抽出を導入して好結果を得た。クロロホルムへの抽出化学種は $R_3R'NFe(NCS)_4^-$ で、MTOA によって $Fe(NCS)_4^-$ の生成が促進され、検出感度の向上 (モル吸光係数 $= 3.4 \times 10^4$) と呈色安定化による再現性の改善などの利点が得られた。本法は一般河川水中の鉄の定量に応用できるばかりでなく、鉄(III)と鉄(II)の分別定量法として利用できる可能性をも有している。

1 緒 言

チオシアン酸塩を用いる鉄(III)の吸光光度定量法は操作が簡単迅速であるばかりでなく、強酸性水溶液中での発色が可能であり、分析感度も比較的高いため、現在でも広く利用されている。しかし発色条件によって呈色強度が変動し、退色することがあるなどの欠点も指摘されており、その対策が種々報告されている^{1)~3)}。例えば、呈色錯体をゼフィラミンでクロロホルムへ抽出する方法やトリトンX-100の添加で呈色の安定化に成功した報告がある⁴⁾⁵⁾。

一方、MTOAは錯形成に際して相間移動触媒として作用するのみでなく、液状陰イオン交換体としての性質を持つことが明らかにされている⁶⁾⁷⁾。又、不活性な有機溶媒中で逆ミセルを形成し、ミセル内錯形成反応を可能にするため、高次錯体の生成を促進する効果もある⁸⁾。本研究は、MTOAが持つこれらの諸性質を利用して、チオシアン酸塩による鉄(III)の吸光光度定量法を改善し、呈色の安定化と検出感度の向上を図った。その結果、一般河川水中の微量鉄の定量にも応用できる分析法を開発することができたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

鉄(III)標準溶液：和光純薬社製特級硫酸鉄(III)アンモニウムの計算量を 0.50 mol dm^{-3} の塩酸溶液に溶解して鉄(III)濃度を 1000 mg dm^{-3} とし、使用時に

水で希釈して用いた。

MTOA 溶液：同仁化学製 MTOA (商品名：カブリコート) を特級のクロロホルムへ溶解して 5.0% (w/v%) 溶液とした。

チオシアン酸カリウムなどその他の薬品はすべて特級品を用いた。

有機相の吸光度及び水相の pH はそれぞれ日立 181 型分光光度計及び堀場 M-7 型 pH メーターを用いて測定した。抽出操作にはイワキ KM 式万能振り混ぜ機を用い、実験はすべて室温で行った。

2.2 実験操作

塩酸で pH を調節した鉄(III)溶液を 100 cm^3 スキープ型分液漏斗に採り、チオシアン酸カリウム溶液を加えた後、水相の容積を 10 cm^3 にした。これに MTOA 溶液 10.0 cm^3 を加え、5 分間振り混ぜた後、静置して分相した有機相を乾いたろ紙でろ過し、ろ液の吸光度を波長 475 nm で空試験液を対照にして測定した。又、水相の pH は抽出後に測定した。

3 結果及び考察

3.1 抽出 pH の影響

チオシアナト鉄(III)酸を MTOA で抽出した有機相の吸収スペクトルは波長 475 nm で極大吸収を示し、呈色は少なくとも 1 時間は安定であった (Fig. 1)。なお、空試験液の吸光度は測定波長範囲内で 0.01 以下であった。以後の実験での有機相の吸光度の測定はすべて波長 475 nm で行った。Fig. 2 に示す条件で、2.2 の操作に従って得られた有機相の吸光度は、塩酸濃度 1.0 mol

* 群馬大学工学部：群馬県桐生市天神町 1-5-1

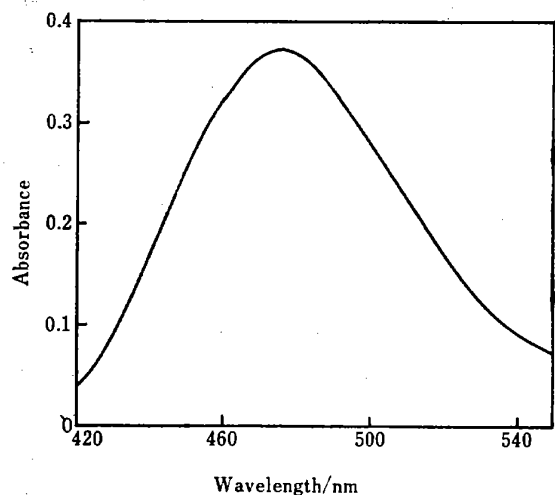


Fig. 1 Absorption spectrum of the extract

Aqueous phase—pH: 1.0, KNCS: 6%, Fe(III): $0.60 \mu\text{g cm}^{-3}$; Organic phase—MTOA: 5.0%; Reference: Reagent blank

dm^{-3} から pH 5.0 までの広い範囲の酸性度で最大かつ一定の値が得られた。塩酸濃度 1.0 mol dm^{-3} 以上での吸光度の減少はクロロ錯体の生成によるためであり, pH 5.0 以上での吸光度の低下は鉄(III)の加水分解に起因するチオシアナト鉄(III)錯体の分解によると考えられる。Fig. 2 の結果から鉄(III)の抽出 pH を 1.0 としたが, 酸性度調節の簡易さを配慮して水相の塩酸濃度は 0.12 mol dm^{-3} としてもよい。これらの条件で 10 秒間振り混ぜれば十分に満足できる結果が得られたが, 抽出による微量鉄(III)の濃縮効果を目的とした水相容積増大による影響をも配慮して, 振り混ぜ時間は 5 分とした。

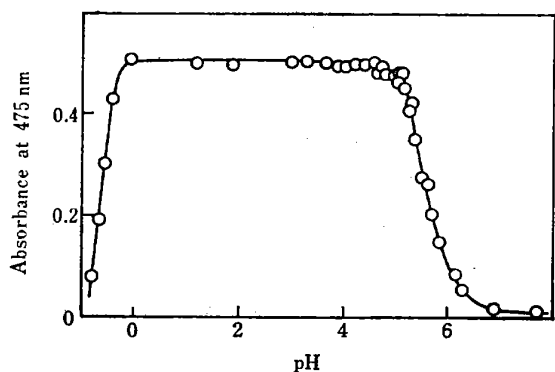


Fig. 2 Extraction curve

Aqueous phase—Fe(III): $0.90 \mu\text{g cm}^{-3}$, KNCS: 20%; Organic phase—MTOA: 5.0%

3.2 チオシアン酸カリウム濃度の影響

ゼフィラミン抽出法では 3.0 mol dm^{-3} 以上のチオシアン酸カリウムの添加が必要であったが, MTOA 抽出による本法の場合, Fig. 3 の結果から分かるように, 水相中のチオシアン酸カリウムの最終濃度が 2.0% ($=0.21 \text{ mol dm}^{-3}$) 以上の領域で吸光度が一定になった。この原因は MTOA が油溶性であることに由来しており, 詳細は後述する。

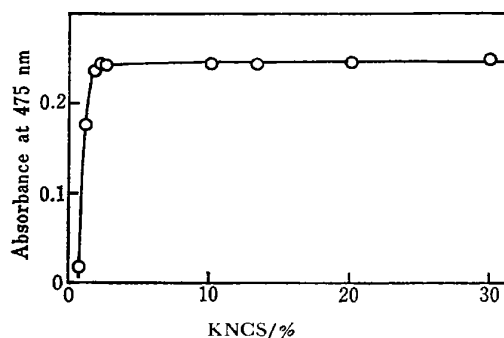


Fig. 3 Effect of KNCS concentration on the absorbance

Aqueous phase—Fe(III): $0.40 \mu\text{g cm}^{-3}$, pH: 1.0; Organic phase—MTOA: 5.0%

3.3 MTOA 濃度の影響

Fig. 4 に示すように, MTOA 濃度 1.0% 以上で一定の吸光度が得られたが, Fig. 4 の曲線の屈曲点は MTOA のクロロホルム中での臨界ミセル濃度 (CMC) に相当し, 逆ミセルの形成が高次錯体の生成に関係があることを示唆している。又, MTOA 濃度に対する鉄(III)の分配比の対数プロットが傾き 1.0 の直線を示すことから, 抽出化学種は $\text{R}_3\text{R}'\text{NFe}(\text{NCS})_4$ であると推定される。従って抽出反応は

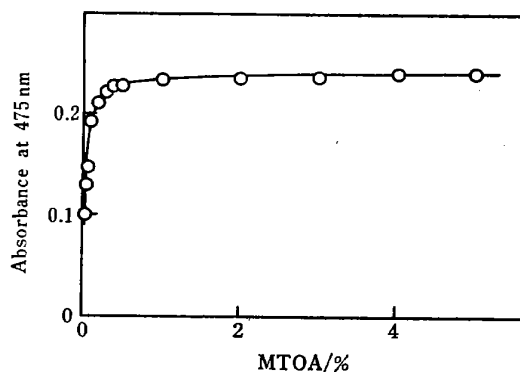
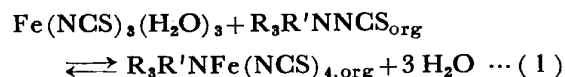
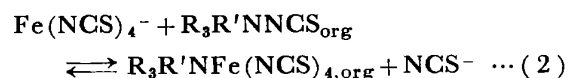


Fig. 4 Effect of MTOA concentration on the absorbance

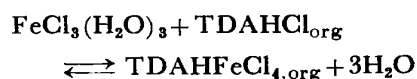
Aqueous phase—Fe(III): $0.40 \mu\text{g cm}^{-3}$, pH: 1.0, KNCS: 20%



及び



で表され、水相発色法の場合に混在する八面体構造の $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ と四面体構造の $\text{Fe}(\text{NCS})_4^-$ の両者がクロロホルムへ抽出されて同一化学種 $\text{R}_3\text{R}'\text{NFe}(\text{NCS})_{4,\text{org}}$ となる結果、検量線はベールの法則に従う直線性を示し、再現性も MTOA 抽出によって向上するものと考えられる。Michel らは 1 mol dm^{-3} の塩酸溶液中には FeCl_4^- は存在しないが、トリドデシルアミン (TDA) のシクロヘキサン溶液で鉄(III)を抽出した場合、有機相に TDAHFeCl_4 が抽出されることをラマン分光法を用いて示した⁹⁾。この事実も同様に



によって説明できる。

ゼフィラミンやトリトン X-100 を用いた方法に比較した場合の本法の特長は低濃度チオシアン酸塩で $\text{Fe}(\text{NCS})_4^-$ が抽出される点にある。これはクロロホルム相内で MTOA が逆ミセルを形成し、 $\text{Fe}(\text{NCS})_4^-$ の生成を促進するためと考えられる。

3.4 検量線

水相条件を pH 1.0, チオシアン酸カリウム最終濃度 6.0% として 5.0% MTOA のクロロホルム溶液で鉄(III)を抽出した場合の検量線は鉄(III)濃度 $1.0 \mu\text{g cm}^{-3}$ 以下で原点を通る直線を示した。波長 475 nm でのモル吸光係数は 3.4×10^4 で、Sandell 表示法による感度は $0.0016 \mu\text{g cm}^{-2}$ であった。鉄(III) $6.0 \mu\text{g}$ を加えて求めた 10 回の繰り返し実験による 1 cm セルを用いての平均吸光度は、0.360 で変動係数は 1.4% と満足できる再現性が得られた。従来の水相発色法のモル吸光係数は $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3$ の範囲で、トリトン X-100 による改良法のそれは $1.8_8 \times 10^4$ 、又ゼフィラミン法の推定モル吸光係数は 1.6×10^4 であったことから⁴⁾⁵⁾、鉄(III)の吸光光度定量法として本法は従来法に比べて高感度であると結論できる。

3.5 共存イオンの影響

鉄(III)の最終濃度を $0.400 \mu\text{g cm}^{-3}$ とし、検量線を作成した条件で共存イオンの影響を検討した。アルカリ

及びアルカリ土類金属イオンは鉄(III)の定量を妨害しないが、(a) 有色チオシアナト錯体を形成して有機相へ抽出されるイオン、(b) 水相中で鉄(III)と反応してチオシアナト鉄(III)の形成を阻止するイオン、(c) 鉄(III)を還元する物質及び(d) MTOA と有色イオン対を形成して有機相へ抽出されるイオンは鉄(III)の定量を妨害する。

(a) に分類されるイオン群は銅(II)やコバルト(II)などで、これらは $(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_2[\text{M}(\text{NCS})_4]$ として有機相へ抽出され、正誤差の原因となる¹⁰⁾。しかし鉄(III)と同量の銅(II)、10 倍量のコバルト(II)、100 倍量のニッケル(II)、及び 1000 倍量のマンガン(II)は妨害しなかった (Table 1)。難溶性 AgNCS あるいは $\text{Ag}(\text{NCS})_2^-$ を形成する可能性がある銀(I)による妨害は見られなかった。又、モリブデン(VI)は 10 倍量まで許容されたが、100 倍量以上で正誤差を与えた。詳細は不明であるが、恐らくその一部がチオシアン酸イオンによって還元されて有色チオシアナトモリブデン(V)酸陰イオンが生成するためであろう。

Table 1 のフッ化物イオンによる負誤差は(b)に分類されるが、その量が鉄(III)の 25 倍程度ならば許容されるので、通常環境試料水へ本法を適用する場合には問題ない。

多量のスズ(II)、シュウ酸及びチオ硫酸イオンの共存は上記の(c)の理由によって鉄(III)の定量値に負誤差を与える。又、河川水中などでは鉄が 2 価として溶存している可能性があるため、全溶存鉄の定量では試料水を酸化処理する必要がある。

100 倍量の過マンガン酸イオンによる妨害は無視できるが、クロム(VI)による妨害がある。分析条件でクロム(VI)は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ あるいは HCr_2O_7^- として存在し、有色イオン対を形成して有機相へ抽出されるため、大量のクロム(VI)は正誤差の原因となる。

以上をまとめると、環境試料水中の鉄の定量に際しての問題点は銅(II)の妨害であるが、銅鉱山廃水など特殊な試料以外は、その含有量は $0.01 \mu\text{g cm}^{-3}$ 以下であるので、本法の適用は可能である。又、鉄(III)は配位能の高いキレート剤などと錯体を形成している場合もあるが、抽出 pH が非常に低いので、キレート剤はプロトン化され Fe^{3+} を遊離する。本法を実試料へ適用する場合に留意しなければならないことは、試料水中のキレート剤よりむしろ鉄(II)の存在である。分析条件で鉄(II)を含む水相に 0.01 mol dm^{-3} 過マンガン酸カリウム溶液 1 cm^3 を加えた後、MTOA 抽出をして得た吸光度は同量の鉄(III)を用いた結果と一致したので、試料水中

Table 1 Effect of diverse ions†

Diverse ion	Added as	Ion added (mg)	Fe(III) found (μg)
—	—	—	4.00
Ag ⁺	Nitrate	4.0	4.01
Al ³⁺	Alum	4.0	4.04
Cd ²⁺	Acetate	4.0	3.85
Co ²⁺	Nitrate	4.0	7.24
"	"	0.40	4.36
"	"	0.04	3.96
Cu ²⁺	Sulfate	4.0	21.6
"	"	0.40	15.7
"	"	0.04	4.87
"	"	0.004	3.96
Hg ²⁺	Acetate	4.0	3.88
Mn ²⁺	Chloride	4.0	3.94
Mo ⁶⁺	Ammonium salt	4.0	11.0
"	"	0.40	6.37
"	"	0.04	4.19
Ni ²⁺	Nitrate	4.0	5.16
"	"	0.40	3.90
Pb ²⁺	"	4.0	3.88
Zn ²⁺	Chloride	4.0	3.99
Br ⁻	Sodium salt	10	3.85
Cl ⁻	"	10	3.92
CH ₃ CO ₂ ⁻	"	10	4.28
C ₂ O ₄ ²⁻	Disodium salt	10	0.47
"	"	1.0	4.08
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	"	10	4.28
CrO ₄ ²⁻	Dipotassium salt	0.40	7.31
"	"	0.04	4.29
F ⁻	Sodium salt	10	2.94
"	"	1.0	4.33
H ₂ PO ₄ ⁻	"	10	3.87
MnO ₄ ⁻	Potassium salt	0.40	4.16
SO ₄ ²⁻	Disodium salt	10	3.80
S ₂ O ₃ ²⁻	"	10	2.82
"	"	1.0	4.40

† Fe(III) = 4.00 μg 10 cm⁻³

の全鉄の定量には過マンガン酸処理が適当であると結論した。この処理は有機物をも分解するので好都合である。

3.6 応用例

3.6.1 定量操作 試料水 20.0 cm³ を 100 cm³ 分液漏斗に採り、塩酸を加えて pH を 1.0 に調節した後、0.01 mol dm⁻³ 過マンガン酸カリウム溶液 5.0 cm³ を加える。更に 30 % チオシアン酸カリウム 10 cm³ を加えて発色させた後、5.0 % MTOA のクロロホルム溶液 10.0 cm³ と 5 分間振り混ぜる。静置して分離した有機相を乾いたろ紙でろ過し、波長 475 nm でクロロホルムを対照に有機相の吸光度を測定する。同じ操作によって作成した検量線を用いて試料水中の鉄含有量を求める。

3.6.2 分析結果 本法の正確さを確かめる目的で数種の試料水についての分析結果を原子吸光分析法(AAS)によって得られた定量値とともに Table 2 に

Table 2 Analytical results

No.	Location	The present method† (μg dm ⁻³)	AAS (μg dm ⁻³)
1	Underground water	156±2	150
2	Pond water	76.1±0.7	78
3	River water (Kiryu) 1	179±2	209
4 { A B	River water (Kiryu) 2 "	168±3 303±2††	300

† Average of 5 determinations without KMnO₄ treatment;†† Fe(II) was preliminarily oxidized with KMnO₄ treatment.

示す。ここに示した定量値は過マンガン酸カリウム処理をしない場合の結果で、No. 1 及び No. 2 については AAS 法で得た値とほぼ一致しているが、No. 3 及び No. 4A では本法のほうが低い値となっている。この原因は微量チオシアナト鉄(II)は無色であるゆえに、本法によれば溶存鉄(III)のみが分析され、鉄(II)は定量されないためであると考えている。すなわち、本法は鉄(III)と鉄(II)の分別定量法として利用できる可能性がある。3.6.1の方法で過マンガン酸カリウム処理をした No. 4 の定量値は AAS 法による値と一致し、それは溶存鉄の全濃度に相当し、Table 2 に示す結果は鉄(III) = 168 μg dm⁻³、鉄(II) (= 303 - 168) = 135 μg dm⁻³ であると推定している。1, 10-フェナントロリン法は感度不足のため一般河川水中の鉄の原子価別定量の目的には適用できないが、本法は十分その目的を果たすことができるので、環境化学的試料の分析法として有用である。

4 結 言

チオシアン酸塩による鉄(III)の定量法に、逆ミセル形成能を持つ MTOA による抽出を導入すれば、検出感度及び再現性が向上し原子価別分別定量も可能になる。応用例として環境試料水中の鉄の定量結果を示した。

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 524 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 2) I. M. Kolthoff, P. J. Elving: "Treatise on Analytical Chemistry", Vol. 2, p. 286 (1962).
- 3) A. G. Maddock, L. O. Medeiros: *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 1946.
- 4) 松尾 博, 茶木正吉, 原 茂樹: 分化, **15**, 692 (1966).
- 5) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 原田京子, 岡村恵子: 分化, **27**, 338 (1978).
- 6) 赤岩英夫, 川本 博, 松村敏之: 日化, **1979**, 612.
- 7) 赤岩英夫, 川本 博, 竹ノ内敏一: 日化, **1980**, 833.
- 8) 川本 博, 赤岩英夫: 分化, **24**, 127 (1975).
- 9) G. Michel, A. Artois, G. Duykaerts: *Anal.*

Chim. Acta, **63**, 53 (1973).

- 10) T. Sato : *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29**, 39 (1979).

☆

Extractive spectrophotometric determination of iron(III) with methyltrioctylammonium chloride and thiocyanate. Hideo AKAIWA, Hiroshi KAWAMOTO and Hiroshi KENMOCHI (Faculty of Technology, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma)

Methyltrioctylammonium chloride (MTOA= $R_3R'_1NCl$) was found to be quite effective in the extraction of tetrathiocyanatoferrate(III) into chloroform, in which MTOA not only promotes the formation of $Fe(NCS)_4^-$, but also stabilizes the color, and thus increases the sensitivity (molar absorptivity= 3.4×10^4). A method for the determination of iron(III) is as follows: Take a sample solution in a separatory funnel and adjust the pH to *ca.* 1.0 by adding HCl solution. Then add 10 cm³ of 30 % KNCS solution and 10.0

cm³ of 5.0 % MTOA-chloroform solution, and shake the mixture for 5 min. Allow the phases to separate, filter the organic phase with filter paper and measure the absorbance of the $CHCl_3$ phase at 475 nm against the reagent blank. Beer's law was obeyed below 1.0 $\mu g\ cm^{-3}$ of iron(III), the sensitivity being 0.0016 $\mu g\ cm^{-2}$. The above procedure gives only the iron(III) content. The total concentration of iron can be obtained by the preliminary $KMnO_4$ treatment. An equal amount of copper(II) and ten times of cobalt(II) did not interfere with the determination. The proposed method was confirmed to be successfully applicable to the determination of iron in natural water.

(Received Dec. 20, 1980)

Keyword phrases

determination of iron(III); spectrophotometry, methyltrioctylammonium chloride; extraction of tetrathiocyanatoferrate.

ナフタレンジスルホン酸塩としてのホモスルファミン及び ベルベリンの重量法による定量

田辺 良久[®], 加藤 幸子, 喜多 厚子*

(1980 年 12 月 5 日受理)

1,5-ナフタレンジスルホン酸の塩としてのホモスルファミンの重量法による定量法が追試され, その溶解度を考慮した計算法を推奨した. 又, ベルベリンも 1,5-ナフタレンジスルホン酸と難溶性の塩を生ずることを知り, これを利用してオウバク中のベルベリンの簡易定量法として用いられることを立証した. オウレンの場合は総アルカロイドの定量法として利用できることを認めた.

1 緒 言

Higuchi らの著書¹⁾中ではホモスルファミンをナフタレン-1,5-ジスルホン酸ナトリウムを用いて生じた沈での重量を量って定量しているが, これを追試し, 更に他のナフタレン及びアントラキノンのジスルホン酸についても検討した. その中でナフタレン-1,5-ジスルホン酸が最も難溶性沈でんを生ずるが, 若干溶解することを認め, 溶解度を考慮した補正を必要とすることが分かった. 次にこれらの試薬とベルベリンとの反応について検

討を試み, いずれもベルベリン 2 分子と各試薬 1 分子からなる難溶性塩をほとんど定量的に沈でんすることを認めた. ベルベリンの定量法については多くの報告²⁾があり, 第 9 改正日本薬局方ではオウバク及びオウレン中のベルベリンの定量にアセトンベルベリンとして重量法による方法を採用しているが³⁾, 操作がやや複雑な難点があるので, ナフタレン又はアントラキノンのジスルホン酸塩にして定量する方法を検討し, 良好な結果を得たが, 差し当たり, ナフタレン-1,5-ジスルホン酸塩として定量する方法について報告する.

* 北陸大学薬学部: 石川県金沢市金川町ホ 3