

phase is removed by the centrifugation. The absorbance of the coloring matter in the organic phase is measured at 650 nm against water. This method can be used to determine cyanide ion ranging in concentration from 1.3 ppb to 25 ppb in 40 cm³ of a sample solution. The coefficient of variation of the determination was found to be 0.8 % by means of 10 measurements using 0.5 µg of cyanide ion. The presence of small amounts of formaldehyde, sulfide, thiosulfate, sulfite,

iodide and bromide interfered with the determination of cyanide ion.

(Received Apr. 17, 1981)

Keyword phrases

determination of micro amounts of cyanide ion; isonicotinic acid-pyrazolone reagent; solvent extraction, capriquat-butyl acetate solution.

アルミニウム-クペロン錯体-サリチル酸メチル抽出による 水中の鉄と銅の原子吸光分析

佐々木与志実[®], 川江 豊^{*}

(1981 年 3 月 4 日受理)

アルミニウム-クペロン錯体のサリチル酸メチル溶液を用いて溶媒抽出を行うと、アルミニウムより抽出定数の大きい鉄(III)と銅(II)が選択的に置換抽出される。有機相を直接噴霧して鉄と銅を原子吸光分析で求めた。サリチル酸メチルは水への溶解度が極めて小さいので、多量の水相と振り混ぜても体積の減少が無視できる。更に粘度が大きいので吸引速度が小さく、噴霧に供する有機相は鉄と銅を定量しても 5 ml で十分である。溶媒抽出の操作で 100 倍に濃縮が可能であるので、河川水などの ppb 程度の鉄と銅の定量に適用して満足な結果を得た。

1 緒 言

通常の河川水などに含まれている鉄や銅は ppb 程度であるため、そのままでは原子吸光分析法で定量することは困難である。一般にイオン交換法、共沈法、水蒸発法、溶媒抽出法などの濃縮前処理¹⁾²⁾を行う。JIS 法には、共沈法³⁾、溶媒抽出法⁴⁾などが採用されている。溶媒抽出法では、可燃性の溶媒を用いると有機相を直接噴霧することができる。このような溶媒に、メチルイソブチルケトン (以後 MIBK と略記)^{5)~8)}、ニトロベンゼン (NB)⁹⁾、酢酸ブチル (BuA)、ジイソブチルケトン (DIBK)¹⁰⁾ などがある。

アルミニウムのクペロン錯体 {Al(Cup)₃} のクロロホルム溶液を用いて溶媒抽出を行うと、鉄(III)¹¹⁾¹³⁾と銅(II)¹²⁾¹³⁾が選択的に錯体中のアルミニウムと置換され、吸光光度定量に利用できた。

今回は、この方法を原子吸光分析に利用するために、

* 福井工業高等専門学校工業化学科: 福井県鯖江市下司町

溶媒をサリチル酸メチル (MeS) に変え、河川水などの微量の鉄と銅の定量に適用した。

2 試薬と装置

2.1 試 薬

Al(Cup)₃-MeS 溶液: 既報¹¹⁾のように Al(Cup)₃の固体を合成し、その 1.1 g を試薬 1 級の MeS 250 ml に溶かして用いた (0.01 M)。

鉄(III)標準溶液: 試薬特級硫酸鉄(III)アンモニウム 4.822 g を 2 M 塩酸に溶かして 1 l とした (0.01 M)。EDTA で標定した。これを原液とし、0.01 M 塩酸で希釈して用いた。

銅(II)標準溶液: 試薬特級硫酸銅(II)五水和物 2.500 g を 0.1 M 硫酸に溶かして 1 l とし (0.01 M) EDTA で標定した。これを原液とし純水で希釈して用いた。

純水: 脱イオン水を蒸留して用いた。

その他の試薬はすべて特級品を用いた。

2.2 装 置

原子吸光光度計: 日本ジャーレル・アッシュ社製, AA-1, MK-II 型を使用した。パーナーは水冷式スリットパーナーを用い、空気-アセチレンフレームを使用

した。黒鉛炉原子吸光分析には、同社製 FLA-10A 型フレームレスアトマイザーを取り付けて使用した。

光源：浜松テレビ社製、鉄用中空陰極ランプ及び銅用ランプを使用した。

pH メーター：堀場製 F-7 型を使用した。

振り混ぜ機：イワキ製 KM 式万能シェーカーを使用した。

ろ過器：ザウトリウス・メンブランフィルター社製 SM 16307 型ろ過器を用いた。

3 実験方法

3.1 原子吸光測定の実験条件

鉄(III)及び銅(II)の標準溶液を用い、3.2の定量操作に従って得た有機相について原子吸光法の測定条件を検討した。その結果 Table 1 に示した条件が最適であると判断した。なお、測定の便を図るため、鉄と銅の光源以外は同一条件で測定することを前提とした。

Table 1 Optimum operating conditions

	Fe	Cu
Wavelength (nm)	248.3	324.7
Lamp current (mA)	10	7
Air flow rate (l/min)		12.0
Acetylene flow rate (l/min)		1.0
Height of beam† (mm)		6.5

† Above burner tip

3.2 定量操作

鉄(III) (0.3~60) μg 及び銅(II) (0.1~40) μg を含む水溶液 (20~500) ml を分液漏斗に採り、酢酸塩緩衝溶液を加えて、酢酸について約 0.1 M, pH について 3.5 から 5.0 とする。0.01 M $\text{Al}(\text{Cup})_3$ -MeS 溶液 5.0 ml を加え、5 分間振り混ぜる。二相分離後、有機相を分液漏斗の脚に詰めたろ紙片を通して取り出し、原子吸光分析に供する。同一の条件下で作成した検量線によって鉄及び銅の量を求める。鉄 3 μg 、銅 1 μg 以下のときはスケール拡大して記録する。

4 結果と考察

4.1 抽出溶媒

有機相をそのまま噴霧することを前提とし、よく用いられる溶媒と MeS を取り上げ、その性質を Table 2 に示した。MeS は蒸気圧が小さく引火点が高い。日本化学会による防災ラベルは F_2 (MIBK と BuA は F_1 , NB は $\text{F}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{P}_1$)、火災危険度は 25 (MIBK 75, BuA 50, NB 25, DIBK 50) で、作業場における許容濃度の規制値はなく (MIBK 100 ppm, BuA 150, NB 1, DIBK 50)、チューインガムや歯みがきなどの香料にも用いられることなどから、毒性がなく、この中で最も安全な溶媒と思われる。又、MeS は $\text{Al}(\text{Cup})_3$ をよく溶かし (0.4 M 溶液まで調製することができた)、水への溶解度が小さく、比重が 1 より大きく有機相の取り出しが容易なので本法の溶媒として選んだ。

次に、銅(II) 13.1 μg を用い、0.01 M $\text{Al}(\text{Cup})_3$ の MIBK 溶液、BuA 溶液、NB 溶液、DIBK 溶液、MeS 溶液を用いて 3.2 の操作に従った。その結果銅の吸光度は、同濃度の銅の水溶液を 1.0 とすると MIBK 2.5, BuA 2.1, DIBK 1.6, NB 0.83, MeS 0.56 であった。このとき噴霧に供される溶媒の吸引速度は、同じく水溶液を 1.0 とすると MIBK 1.3, BuA 1.1, DIBK 0.90, NB 0.51, MeS 0.38 であった。更に鉄(III) 35.0 μg を用いたときも同様の結果が得られた。一般に吸光度は、溶媒の粘度、表面張力、沸点などに関係¹⁴⁾するといわれている。MeS では吸光度が小さいが、水相への溶解度の小さいことを利用して、水相の体積を大きく、有機相のそれを小さくして濃縮率を大きくすることで、この欠点を十分に補えると思われる。又、吸引速度が小さいことから噴霧に供する有機相が少量で済み、二元素を定量しても 5 ml で十分である。更に、空気-アセチレンの炎に与える影響が小さく、すすの出ることもなく安定な炎を形成して好都合である。

Table 2 Properties of extraction solvents

	MIBK	BuA	MeS	NB	DIBK
Specific gravity	0.800	0.883	1.184	1.198	0.809
Vapor pressure (mmHg)	60 (60 °C)	70 (60 °C)	1.41 (60 °C)	1 (44 °C)	1.7 (20 °C)
Flash point (°C)	24	38	101	87.8	60
Dielectric constant	13.1	5.01	9.1	34.8	—
Solubility parameter	8.5	8.7	—	10.0	8.0
Solubility (g/100 g H_2O)	2.0	1	0.07	0.19	0.08
Viscosity (cp)	0.59	0.73	2.5	1.63	1.03
Surface tension (dyn/cm)	25.4	12.0	44.2	42.2	22.5

MIBK : Methyl isobutyl ketone; BuA : Butyl acetate; MeS : Methyl salicylate; NB : Nitrobenzene; DIBK : Diisobutyl ketone

4.2 pH の影響

水相の pH を変えて, 3.2 の操作を行ったときの吸光度の変化を Fig. 1 に示す. これより鉄(III) は pH が 3 から 6 まで, 銅(II) は 3.5 から 7.5 まで一定の吸光度を与えることが分かる. 従って, pH を 3.5 から 5.0 とし鉄(III) と銅(II) を同時に抽出することにした.

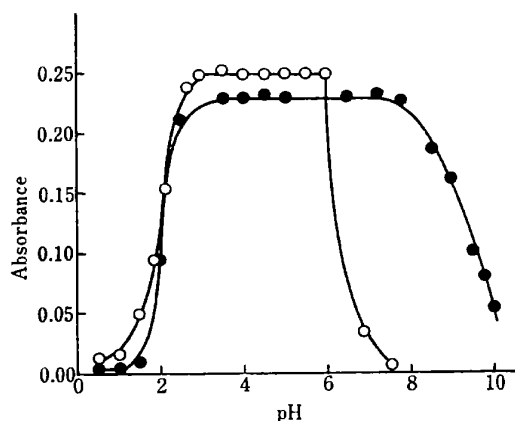


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of iron and copper

○ Fe(III) 40.0 μg ; ● Cu(II) 13.1 μg ; Shaking time: 5 min; Org. phase: 5 ml; Aq. phase: 50 ml

4.3 振り混ぜ時間

吸光度に及ぼす振り混ぜ時間の影響を 30 分間まで調べた. この結果, 鉄(III) は 2 分間, 銅(II) は 1 分間の振り混ぜで一定の吸光度に達し, それ以上で変化がなかった. これより 5 分間とした.

4.4 Al(Cup)₃ の濃度

用いる Al(Cup)₃ の濃度が吸光度に与える影響を調べた. 鉄(III) の場合は, 0.001 M {鉄(III) の約 10 倍モル} 以上, 銅(II) は 0.002 M {銅(II) の 50 倍モル} 以上で一定の吸光度が得られた. これより 0.01 M を用いることにした.

比較のために, 0.01 M Al(Cup)₃-MeS 溶液 5 ml を 0.03 M クペロン水溶液 5 ml と MeS 5 ml に変えて抽出を行ったところ, クペロンのほうが抽出率が低くなった. これは微酸性水溶液からの抽出操作中にクペロンが分解するためと思われる. 実際の河川水では更に低くなった. これは鉄と銅以外の金属が抽出されクペロンが消費されるためと思われる.

4.5 安定性

鉄(III) と銅(II) を抽出後, 噴霧に供するまでの放置時間の影響を調べた. この結果, 少なくとも 5 時間までは両者の場合とも吸光度に変化が見られなかった.

4.6 水相の体積

鉄(III) 35.0 μg , 銅(II) 13.1 μg を用い, 0.01 M Al(Cup)₃-MeS 溶液を 5.0 ml に固定し, 水相の体積を 20 ml から 1 l まで変化させたところ, 鉄(III) 及び銅(II) の吸光度は 500 ml までは一定で, 1 l では 3 % 増加 {MeS が水相に溶ける結果としての有機相の体積減少量とほぼ一致する} した. MIBK を用いたときは, 水相が 250 ml 以上で有機相がなくなり, BuA では 500 ml のとき吸光度が 75 % 増加するのに比べて, MeS では水相の体積を任意にとることができるので便利である.

4.7 抽出回数

鉄(III) 及び銅(II) の抽出回数と吸光度の関係を調べたところ, 両者ともに 1 回の抽出で定量的に抽出されることが分かった.

4.8 検量線

3.2 の操作に従い, 鉄(III) 及び銅(II) の量と吸光度の間の関係を求めた. 鉄(III) については 0.3 μg から 60 μg まで, 銅(II) については 0.1 μg から 40 μg まで, 吸光度との間により直線関係が得られた. 1 % 吸収感度は鉄(III) が 0.14 ppm (MeS), 銅(II) 0.05 ppm (MeS) であった. 鉄(III) 35.0 μg を用いて繰り返し 10 回測定したときの平均吸光度は, 記録紙上で 44.0 mm, 変動係数 (c.v.) 2.5 % であった. 同じく銅(II) 13.1 μg を用いたとき, 46.1 mm, c.v. 1.9 % であった.

我が国の平均的な河川水中の鉄は 100 ppb, 銅は数 ppb 程度¹⁵⁾であるといわれている. 従って, 両者を同時に定量するために, 鉄についてはそのまま, 銅については分析装置の感度を上げて測定することを試みた. すなわち, 銅(II) を 0.54 μg に固定し, 鉄(III) を 0 から 120 μg まで変えて採り, 3.2 の操作に従い鉄と銅の吸光度を測定した. その結果, 鉄(III) のこの範囲の共存は銅の吸光度に影響を与えないことを認めた. 更に鉄(III) は 60 μg まで直線関係が成立し, それ以上でわずかに曲線となった. 次に鉄(III) を 1 μg に固定し銅(II) を 0 から 100 μg まで変えて行ったところ, 同様な結果を得た. これらの結果より河川水などでは, 鉄はそのまま, 銅は感度を 10 倍に拡大して測定することを基準とした.

4.9 Al(Cup)₃ の分配

有機相と水相の間における Al(Cup)₃ の分配について調べた. すなわち, 0.01 M Al(Cup)₃-MeS 溶液 15 ml と各種 pH の水相 15 ml を 20 分間 (平衡に達す

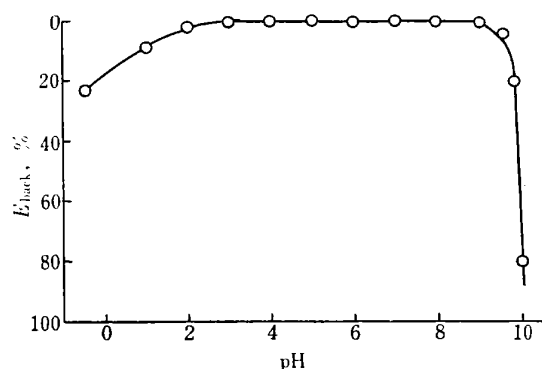
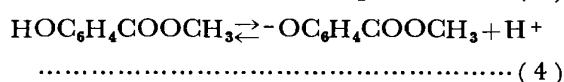
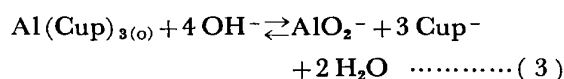
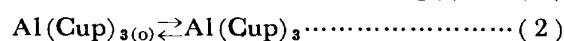
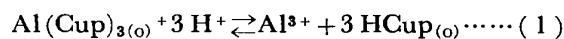


Fig. 2 The back extraction ($E_{back}, \%$) of Al-cupferrate from methyl salicylate phase into aqueous phase as a function of pH

Org. phase : 15 ml; Aq. phase : 15 ml; Shaking time : 20 min

るのに十分な時間) 振り混ぜ、二相を分離し、水相及び有機相中のアルミニウムを黒鉛炉原子吸光分析法で求めた。水相のアルミニウムの濃度の大きいときは純水で、有機相はアセトンで希釈して、その 5.0 μ l を黒鉛炉に注入した。得られた結果を Fig. 2 に示した。pH が 0 から 2 では式(1)による分解が、pH が 2 から 10 では式(2)による分配が、10 以上では式(3)による分解が起こると思われる。更に 10 以上では式(4)による MeS の解離が起こって有機相の体積の減少が起こる。



ここで添え字 (o) は有機相を示す。

3.2 の操作では、pH が 3.5 から 5.0 であるので、 $\text{Al}(\text{Cup})_3$ は、ほぼ 100 % 有機相に存在し、このアルミニウムと水相の鉄(III)や銅(II)が置換するものと思われる。

4.10 共存イオンの影響

鉄(III) 35.0 μ g と銅(II) 13.1 μ g を含む水溶液に種種の陽イオン及び陰イオンを共存させて 3.2 の操作による結果を Table 3 に示した。陽イオンはクペロンと、陰イオンは鉄(III)や銅(II)と反応するものを中心に選んだ。更に河川水などに共存する物質も選んだ。バナジウム酸、過マンガン酸などの妨害は 3 % 過酸化水素水 5 ml の添加で除くことができた。

Table 3 Effect of diverse ions

Ion	Added (μ mol)	Masking agent	Fe found (μ g)	Cu found (μ g)
None			35.0 (=0.63 μ mol)	13.1 (=0.21 μ mol)
Al(III)	100		35.6	12.9
Ti(IV)	20		ppt	
"	"	+ a	30.9	6.5
VO ₃ ⁻	20		34.4	4.5
"	"	+ a	35.6	13.1
Cr(III)	100		35.0	12.8
Cr(VI)	100		35.9	13.4
Mn(VII)	100		ppt	
"	"	+ a	35.6	13.1
Co(II)	100		34.8	13.3
Ni(II)	100		35.2	12.8
Zn(II)	100		34.8	13.1
ZrO ₂ ⁺	10		20.3	1.1
Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	100		0.0	0.7
"	10		0.0	0.8
WO ₄ ²⁻	100		2.4	11.5
"	"	+ a	35.3	13.0
Tl(I)	100		35.1	12.9
Bi(III)	100		ppt	
Cit.	100		6.3	13.1
"	"	+ b	35.0	13.6
Tar.	100		2.4	1.0
"	"	+ b	36.3	12.8
C ₂ O ₄ ²⁻	100		1.7	1.0
"	"	+ b	36.4	12.7
NH ₂ OH	100		0.0	13.0
"	"	+ b	36.3	12.9
S ₂ O ₃ ²⁻	100		0.0	0.0
"	"	+ b	35.3	13.1
S ²⁻	100		12.6	0.0
"	"	+ b	35.3	12.9
SCN ⁻	100		27.3	12.9
"	"	+ b	35.6	13.4
PO ₄ ³⁻	100		8.4	13.1
"	"	+ b	35.0	13.9
EDTA	100		0.0	0.0
"	"	+ b	35.0	12.6
F ⁻	100		35.4	13.0
NaCl	50000		34.2	13.2
MgCl ₂	10000		34.3	12.8
H ₂ O ₂	5000		35.0	13.1
CaCl ₂	15000		35.1	13.0

a : H₂O₂; b : KMnO₄, then H₂O₂; Cit. : Citrate; Tar. : Tartrate

河川水などの重金属を分析するとき、有機物などの妨害物を分解除去するには酸処理が用いられる。JIS K 0101 では、塩酸-硝酸、硝酸-過塩素酸などが規定されている。しかし、多量の酸を使用しているため、これを 3.2 の操作の前処理に利用すると中和に用いるアルカリの量が多く、鉄などの汚染が多く不向と思われる。そこで、試料溶液 100 ml につき濃硫酸 0.5 ml を加え、煮沸しながら 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液を 10 分間赤紫色を保つまで加える(二酸化マンガンの沈殿生成でも可)。次に 3 % 過酸化水素水を添加して無色とした後、3.2 の操作を行った。この処理で EDTA、シュウ酸、クエン酸、酒石酸など多くの妨害を除去することが

Table 4 Determination of iron and copper in different water sample†

Sample source	The present method		APDC-MIBK method	
	Fe (ppb)	Cu (ppb)	Fe (ppb)	Cu (ppb)
Yoshinose-river	8.7	0.9	10	0.8
" +Fe(III) 10 ppb +Cu(II) 1.0 ppb	20	2.0		
Oshozu-river	4.2	0.5	5.0	0.5
" +Fe(III) 6.0 ppb +Cu(II) 1.0 ppb	10	1.8		
Hino-river	11	3.0		
Asozu-river	59	0.5		
Kurozu-river	140	4.3		
Tenno-river	45	1.9		
Sanroku-spa	3.5	0.7	4.0	0.6
Tap water	29	2.3	30	2.1
" +Fe(III) 15 ppb +Cu(II) 2.0 ppb	44	4.0		
Under ground water	13	1.7	14	1.3
" +Fe(III) 10 ppb +Cu(II) 2.0 ppb	23	3.8		
Snow	2.5	1.8		
Distilled water from a still	0.6	0.9		

† Suspended particles were filtered off with 0.45 μ m millipore filter.

できた。

4.11 河川水への適用

以上の結果を河川水などの溶解性の鉄³⁾と銅⁴⁾の定量に適用した。採水後、直ちに 0.45 μ m ミリポアフィルターで濾過し、濾液 100 ml について濃硝酸 1 ml を添加し、10 分間煮沸してから 3・2 の操作に従った。鉄(III)や銅(II)を添加した試料が満足な回収率を示していることと、APDC-MIBK 法⁵⁾とよく一致していることから満足な結果と思われる。

更に、先のフィルター上の沈殿の中の鉄と銅を定量したところ、吉野瀬川では鉄 240 ppb、銅 4 ppb、御清水川では鉄 560 ppb、銅 9 ppb であった。これより鉄は、そのほとんどが粒子状で存在していたことが分かった。

(1979 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 28 年会において一部発表)

文 献

- 1) 高橋武雄: "超微量成分分析法", 3 水, p. 9 (1972), (産業図書).
- 2) 日本分析化学会近畿支部外編: "最近の分析化学", 23 集, p. 137 (1972), (化学同人).
- 3) JIS K 0101 (1979), 0102 (1974). (鉄).
- 4) JIS K 0101 (1979), 0102 (1974). (銅).
- 5) R. R. Brookes, B. J. Proslery, I. R. Kaplan: *Talanta*, **14**, 809 (1967).

- 6) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇: 分化, **20**, 347 (1971).
- 7) P. Hannaker, T. C. Hughes: *Anal. Chem.*, **49**, 1485 (1977).
- 8) J. R. Kinrade, T. C. Van Loon: *Anal. Chem.*, **46**, 1894 (1974).
- 9) 菅家 惇, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麓: 日化, **92**, 983 (1971).
- 10) 永淵義孝, 深町和美: 分化, **27**, T98 (1978).
- 11) 佐々木与志実: 分化, **25**, 103 (1976).
- 12) 佐々木与志実: 分化, **25**, 108 (1976).
- 13) 佐々木与志実: 分化, **26**, 502 (1977).
- 14) A. J. Lemends, B. E. McClollan: *Anal. Chem.*, **45**, 1455 (1973).
- 15) 日本化学会編: "トレースキャラクターゼーション", p. 105 (1980), (学会出版センター).

☆

Atomic absorption spectrophotometric determination of iron and copper in water by extraction with aluminum cupferrate-methyl salicylate.
Yoshimi SASAKI and Minoru KAWAE (Department of Industrial Chemistry, Fukui Technical College, Geshi-machi, Sabae-shi, Fukui)

A selective method is described for the determination of iron and copper in river water by substitution extraction with aluminum cupferrate[Al(Cup)₃]. The iron and copper are extracted with Al(Cup)₃ in methyl salicylate(MeS), the resulting MeS phase is directly subjected to atomic absorption spectrophotometry. MeS is far less soluble in water compared to MIBK or butyl acetate usually used and enables to concentrate trace metals up to 100 times. A sample solution of (20~500)ml containing iron(III) (0.3~60) μ g and copper(II) (0.1~40) μ g is taken in a separating funnel. The pH of the solution is adjusted to 3.5~5.0 with acetate buffer, and 5.0 ml of 0.01 M Al(Cup)₃-MeS is added. The mixture is shaken for 5 min, the absorbance of the MeS phase in air-acetylene flame is measured at 248.3 nm for iron and 324.7 nm for copper. Usual foreign cations and anions do not interfere except substances such as citrate. The interference can be avoided by boiling in the presence of sulfuric acid and potassium permanganate. After the excess of permanganate is decomposed with hydrogen peroxide, the procedure as described above is applied. In order to separate the suspended particle, the sample solution of river water was filtered with 0.45 μ m milliporefilter. Iron and copper at ppb-level in the filtrate were determined by the presented method, and satisfactory results were obtained.

(Received Mar. 4, 1981)

Keyword phrases

determination of iron and copper in river water; atomic absorption spectrophotometry; extraction with aluminum cupferrate-methyl salicylate.