

## 技術論文

金属-1,10-フェナントロリンキレートの弱酸性領域での  
均一液液抽出法山口 仁志<sup>®1</sup>, 伊藤 真二<sup>1</sup>, 五十嵐淑郎<sup>2</sup>, 小林 剛<sup>1</sup>Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Metal-1,10-Phenanthroline  
Chelates in a Weak Acidic SolutionHitoshi YAMAGUCHI<sup>1</sup>, Shinji ITOH<sup>1</sup>, Shukuro IGARASHI<sup>2</sup> and Takeshi KOBAYASHI<sup>1</sup><sup>1</sup> Materials Analysis Station, National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047<sup>2</sup> Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511

(Received 24 September 2004, Accepted 6 December 2004)

We studied phase separation in a weak acidic solution by homogeneous liquid-liquid extraction. Using acetone as a water-soluble organic solvent, 1,10-phenanthroline as a chelate-forming agent, and Zonyl FSA as a phase-separating agent, we developed a phase-separating method for 14 kinds of elements, such as Al, Cu, and Ti, in a weak acid (around pH 2). With the addition of 1 ml of 50 v/v% Zonyl FSA, the volume of the segregating phase was 100  $\mu$ l. The recovery rate of each element by this method was 95% or more, demonstrating that various types of chelate-forming agents can be used in homogeneous liquid-liquid extraction in a weak acid and that this method could be applied in a wide range of practical fields.

**Keywords** : homogeneous liquid-liquid extraction; 1,10-phenanthroline; weak acidic solution; Zonyl FSA; ICP-OES.

## 1 緒 言

フッ素系界面活性剤であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA) を用いた均一液液抽出法は、金属キレートやポリフィリン類を含む溶液に水溶性有機溶媒を加えることで生じる相分離により、微量の水溶性析出相にこれらの金属キレートなどを濃縮する方法である。従来の分離法と異なり、分離と高倍率の濃縮を1回の操作で行うことが可能で、環境への影響が少ない分離・濃縮法として注目されている。また、溶媒抽出法のように水相と有機相を振り混ぜることで接触面積を拡大し、界面通過を行う方法と異なり、均一液液抽出法では水相-有機相間の界面が存在しないので、分子レベルの界面は無限大となり機械的な振り混

ぜ操作もなく簡便である<sup>1)</sup>。

しかし、均一液液抽出法は pH に依存した相分離現象<sup>2)~8)</sup>を利用しており、キレート形成剤として1,10-フェナントロリン<sup>6)7)</sup>を用いた場合は、pH を1以下の強酸性領域にすることにより相分離が起き、対象元素としてはその領域で安定な金属キレートを形成する元素に限定されている。そのため、フッ素系界面活性剤として PFOA<sup>1)</sup> より電子吸引力の弱い Zonyl FSA<sup>1)</sup> (デュボン社商品名) を用いることにより、強酸性領域では取り扱いの難しい環境試料中のクロロフィル a の定量が検討された<sup>9)</sup>。

本研究では、誘導結合プラズマ (ICP) 多元素同時分析の前段濃縮分離法として、弱酸性領域で多くの元素と安定性の良い金属キレートを生成する1,10-フェナントロリンと Zonyl FSA による均一液液抽出法の適用の可能性について検討し、PFOA では濃縮・分離ができなかった、Al, Ti など14元素について良好な結果を得たので、以下に報告

<sup>1</sup> 独立行政法人物質・材料研究機構分析ステーション: 305-0047  
茨城県つくば市千現1-2-1

<sup>2</sup> 茨城大学工学部: 316-8511 茨城県日立市中成沢4-12-1

Table 1 Operating conditions

ICP emission spectrometer	Perkin-Elmer OPTIMA 3300DV
ICP power	1.3 kW
Nebulization	Cross flow
Measuring position	Axial viewed
Measuring wavelength (nm)	Al: 396.153, Cu: 324.752, Fe: 238.204, Ni: 221.648, Mn: 259.372, Ce: 413.764, Zn: 213.857, Cd: 214.440, Bi: 223.061, Pb: 220.353, In: 325.609, Sc: 361.383, La: 379.478, Ti: 336.121, Y: 371.029

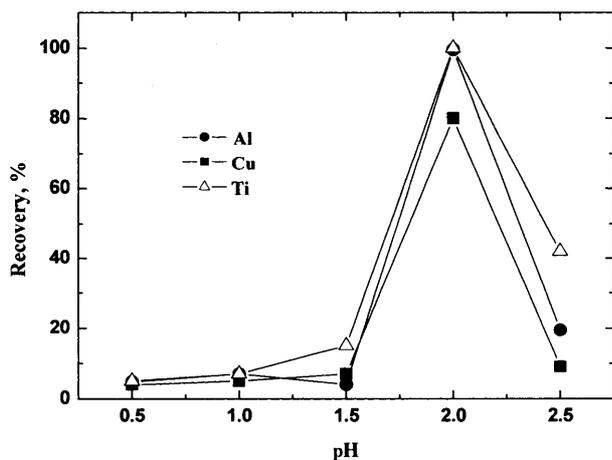


Fig. 1 Effect of pH on the recovery of each analytes

する。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

ICP 発光分光分析装置は、Perkin-Elmer 製 OPTI-MA3300DV 型で測定条件を Table 1 に示した。遠心分離機は KOKUSAN 製 H-103N 型を用いた。遠心分離管はポリプロピレン製 50 ml を用いた。

### 2.2 試 薬

相分離剤である 50 v/v% Zonyl FSA は同量の蒸留水で希釈した。0.01 M 1,10-フェナントロリンは同仁化学製のものを用いた。0.99 g 量り取り、少量の蒸留水と 8 M 硝酸 1 ml で溶解し、500 ml とした。硝酸は関東化学製電子材料用、アンモニアは関東化学製原子吸光用、その他の試薬は関東化学製特級試薬を用いた。内標準元素として用いた Y 及び分析対象 14 元素を含む標準溶液は原子吸光用 (Cica-Merck: 1000 ppm) を適宜希釈して用いた。

### 2.3 操 作

**2.3.1 分離操作** 50 ml ポリプロピレン製遠心分離管に各元素 (50 µg) を含む溶液を入れ、0.01 M 1,10-フェ

ナントロリン 3 ml を加えて液量を約 30 ml とし、硝酸とアンモニア水を用いて pH を 1.8~2.2 に調整する。次に 50 v/v% Zonyl FSA 2 ml とアセトン 10 ml を加え、液量を約 50 ml とする。遠心分離管を分離機に装着し、定格回転数 2500 rpm (1250 G) で 30 分間遠心分離を行う。

**2.3.2 Zonyl FSA 分解操作** 後述の 3.2.1 で示す理由により、析出相が固相の場合での Zonyl FSA の分解方法について調べた。石英製ビーカーを用いて 200~400°C の範囲における電気炉内での加熱分解を試みたが、黒色のタール状物質となり、ビーカー壁に付着し、溶液化はできなかった。そこで、酸化分解法として硝酸と過塩素酸を用いて白煙処理をしたところ、完全に分解できることが分かり、以下に示すように処理した。

水相を除去した後、析出相をエタノールで溶解し、100 ml ビーカーに移し入れ、加熱してエタノールを蒸発した後、硝酸 3 ml 及び過塩素酸 5 ml を加えて白煙処理を行い、Zonyl FSA を完全に分解する。内標準元素 Y を 100 µg 含む溶液を添加し、蒸留水で全量を約 15 ml として ICP 発光分光分析法により測定を行った。

電気加熱方式などを適用できる場合は、析出相を直接メスピペットあるいはマイクロシリングで直接吸引、採取して原子吸光分析 (AAS) あるいは ICP 発光分光分析測定に供することができる。

## 3 結果及び考察

### 3.1 pH の影響

1,10-フェナントロリンキレート形成時における pH を 0.5~2.5 の範囲で段階的に変化させ、一連の分離・濃縮操作を行い、14 元素の最終的な回収率を求め、Fig. 1 にその結果の一例として Al, Ti 及び Cu の場合を示した。pH 0.5~1.5 の範囲での調整ではいずれの元素も回収率は 20% 以下であったが、pH 1.8~2.2 の範囲で調整した場合、Al 及び Ti については最終的な回収率としてほぼ 100% の値が得られた。Fe, Ce, Cd, Bi, Pb, In, Sc 及び La も Al 及び Ti と同様な結果であった。また、Cu については約 80% の回収率で、Mn も若干低値であった。これらから、本法では pH を 1.8~2.2 の範囲になるように調整

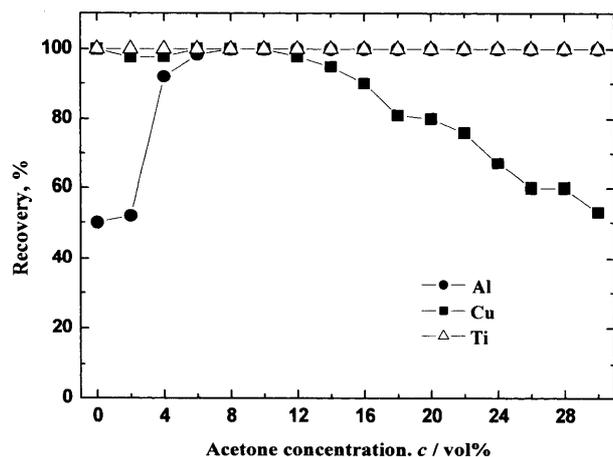


Fig. 2 Effect of acetone concentration on the recovery of each analytes

することで多くの元素の分離・濃縮が可能であることが分かった。

なお、本法では緩衝剤を使用していないため、アセトン及び Zonyl FSA を添加した最終的な相分離時における pH 範囲は 3~5.5 の範囲であった。

### 3.2 相分離

**3.2.1 アセトン濃度** 均一液抽出法の場合、水溶性有機溶媒を用いないと析出相が溶液化しないで固相として析出する。また、用いる水溶性有機溶媒の種類によって分相時間と析出相の体積が変化する。水溶性有機溶媒についてアセトン以外にもエタノール、アセトアニリル及びジメチルホルムアミド等<sup>7)</sup>が検討されているが、既報と同様に本研究ではアセトンを用いて検討を行い、相分離に最適なアセトン濃度について調べた。Fig. 2 に Al, Ti 及び Cu の回収率とアセトン濃度との関係を示した。PFOA を用いた均一液抽出法では水溶性有機溶媒のアセトン濃度が 2~30 v/v% の範囲で液相として析出させることができた<sup>7)</sup>。Zonyl FSA の場合は、アセトン濃度が 0~6 v/v% までは固相として析出し、8~16 v/v% までは液相で析出するが粘性が高く、マイクロシリンジ等により吸引することは困難であった。アセトン濃度を 18~30 v/v% とすることにより取り扱いが容易な液相になった。図中△で示した Ti の場合、アセトン濃度による回収率の変化は認められなかった。また、●で示した Al は 8 v/v% 以上で回収率はほぼ 100% となったが、■で示した Cu の場合は、12 v/v% 以上から漸次低値を示した。これは過剰のアセトンによって、Cu-Zonyl FSA 析出相が一部水相へ溶解することに起因するものと思われる。Ni 及び Zn も Cu と同様な挙動を示した。

以上のことから、本研究ではこれらを考慮してアセトン

濃度を 20 v/v% とした。

**3.2.2 Zonyl FSA 添加量** 析出相の体積をコントロールすることは分析値の正確さに対して重要課題であり、精度よく行なわれなければならない。そこで、50 v/v% Zonyl FSA の添加量と析出相体積の関係について調べた。50 v/v% Zonyl FSA 添加量と析出相体積との関係は式(1)で表され、その相関係数 ( $r^2$ ) 0.999 であった。

$$y(\mu\text{l}) = 100x(\text{ml}) \quad (1)$$

y: 析出相の体積, x: 50 v/v% Zonyl FSA 添加量。

50 v/v% Zonyl FSA の 1 ml 添加は析出相体積 100  $\mu\text{l}$  に相当することが分かった。

このことは微量溶液での分析が可能な電気加熱 AAS あるいは電気加熱気化 ICP 発光分光分析法や ICP 質量分析法で測定する場合には、迅速性など多くの利点を有する。これらのことから、目的に合わせて、Zonyl FSA 添加量を適当に選択することとした。

### 3.3 回収率

14 元素をそれぞれ 50  $\mu\text{g}$  含む溶液を一連の操作を行い、各元素の回収率を求め、Table 2 に示した。Cu, Ni 及び Zn はアセトン濃度を 12 v/v% とした場合の結果を示した。Mn の回収率が 84% と低い値であったが、その他の元素については 95% 以上の回収率が得られた。また、0.01 M 1,10-フェナントロリン 3 ml 及び 50 v/v% Zonyl FSA 2 ml とした場合、定量的に回収できる各元素単体は ~700  $\mu\text{g}$  の範囲であった。

## 4 結 言

相分離剤が PFOA の場合、強酸性領域で安定な 1,10-フェナントロリンキレートを形成する Fe, Ni 及び Cu が分離・濃縮できる。Zonyl FSA を用いることで、弱酸性領域で安定な 1,10-フェナントロリンキレートを形成する Al, Bi, Cd, Ce, Cu, Fe, In, La, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti 及び Zn の 14 元素について均一液抽出法の適用が可能となった。今後、目的元素に合わせてキレート剤を替えることにより種々の元素への応用が可能である。また、各種緩衝剤を検討することにより安定した pH での均一液抽出法が可能となり、幅広い用途への適応が期待できる。

更に、均一液抽出法により分離した少量の析出相の一部を用い、微量溶液で分析可能な電気加熱方式を有する ICP 発光分光分析法や AAS 法を適用することで、分離と高倍率な濃縮という均一液抽出法の利点を生かした超微量元素定量が可能となる。

Table 2 Recovery and detection limit of each analytes

Element	Added/ $\mu\text{g}$	Found/ $\mu\text{g}$	Recovery, %	DL <sup>a)</sup>
Al	50	51.12 $\pm$ 0.37	102.2	0.12
Bi	50	51.04 $\pm$ 0.69	102.1	0.19
Cd	50	47.91 $\pm$ 0.90	95.8	0.01
Ce	50	49.00 $\pm$ 0.60	98.0	0.17
Cu <sup>b)</sup>	50	48.48 $\pm$ 1.03	97.0	0.05
Fe	50	52.00 $\pm$ 0.52	104.0	0.18
In	50	50.47 $\pm$ 0.83	100.9	0.20
La	50	50.35 $\pm$ 0.42	100.7	0.03
Mn	50	42.05 $\pm$ 2.25	84.1	0.003
Ni <sup>b)</sup>	50	47.80 $\pm$ 0.71	95.6	0.05
Pb	50	48.60 $\pm$ 0.13	97.2	0.23
Sc	50	50.12 $\pm$ 0.37	100.2	0.02
Ti	50	51.69 $\pm$ 0.26	103.4	0.26
Zn <sup>b)</sup>	50	48.01 $\pm$ 0.34	96.0	0.03

unit:  $\mu\text{g}$ ; a) Detection limit: concentration giving  $3\sigma$  of blank values; b) Acetone concentration 12 v/v%

## 文 献

- 1) 五十嵐淑郎, 押手茂克: *ぶんせき (Bunseki)*, **1997**, 702.
- 2) S. Igarashi, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta*, **106**, 37 (1992).
- 3) 高橋敦史, 山口仁志, 五十嵐淑郎: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **46**, 55 (1997).
- 4) S. Igarashi, A. Takahashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi: *Analyst*, **125**, 797 (2000).
- 5) A. Takahashi, S. Igarashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 607 (2000).
- 6) 陳岡敏典, 竹原裕子: 日本分析化学会第 42 年会講演要旨集, p. 116 (1993).
- 7) H. Yamaguchi, S. Itoh, S. Igarashi, K. Naitoh, R. Hasegawa: *ISIJ International*, **40**, 779 (2000).
- 8) A. R. Ghiasvand, E. Mohagheghzadeh: *Anal. Sci.*, **20**, 917 (2004).
- 9) T. Sudo, S. Igarashi: *Talanta*, **43**, 233 (1996).

## 要 旨

均一液抽出法における弱酸性領域での相分離条件について検討した。相分離剤として Zonyl FSA, キレート剤として 1,10-フェナントロリン, 水溶性有機溶媒としてアセトンを用いることで, 弱酸性領域 (pH 2 近傍) での Al, Cu, Ti など 14 元素についての相分離が可能となった。50 v/v% Zonyl FSA 添加量 1 ml に対して相分離した析出相体積は 100  $\mu\text{l}$  であった。本法による各元素の回収率は約 95 % 以上で良好な結果が得られた。弱酸性領域では多種にわたるキレート剤を使用することが可能であり, 均一液抽出法の適用枠の拡大が期待できる。