

報 文

8-キノリノール含有エマルションを用いるマトリックス
元素からの微量銅(II) の分離濃縮大河内亮平¹, 松宮 弘明^{®1}, 平出 正孝¹Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Copper(II) from
Matrix Elements with 8-Quinolinol-Impregnated Emulsion GlobulesRyohei OHKOUCHI¹, Hiroaki MATSUMIYA¹ and Masataka HIRAIDE¹¹ Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603

(Received 11 March 2005, Accepted 8 July 2005)

A water-in-oil type emulsion containing 8-quinolinol was prepared by dissolving 15 mg of 8-quinolinol and 30 mg of Span-80 (sorbitan monooleate) in 2.0 ml of toluene and vigorously mixing with 0.50 ml of 1.0 mol l⁻¹ hydrochloric acid by ultrasonic irradiation. The resulting emulsion was gradually injected into 25 ml of sample solution and dispersed by stirring for 10 min as numerous tiny globules. Copper(II) in the sample solution (pH 3~8) was transported through the toluene layer into the internal aqueous phase of the emulsion. After collecting the emulsion, it was demulsified and the copper in the segregated aqueous phase was determined by graphite-furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). Traces of copper(II) were successfully separated from large amounts of aluminum, cobalt, or nickel at pH 3.5 or 6.5, where the matrix elements existed as colloidal hydroxide particles. The separation factor was at 10⁻⁴~10⁻³ levels, hence no matrix-interference occurred in the subsequent GFAAS determination. The proposed method was employed as a matrix-removal technique prior to the determination of copper at low µg g⁻¹ to ng g⁻¹ levels in commercially available aluminum, cobalt, and nickel salts.

Keywords : emulsion liquid membrane; copper; aluminum; cobalt; nickel; graphite-furnace atomic absorption spectrometry.

1 緒 言

有機相中に微細な水相を分散させた w/o (water-in-oil) エマルションは、界面化学的性質を巧みに利用した分離媒体であり、湿式精錬や排水からの有価金属回収プロセスで利用されてきた^{1,2)}。キャリアーとして機能するような化合物 (例えば疎水性キレート試薬) を w/o エマルションの有機相中に含有させ、これを水溶液 (外水相) に投与し液滴として分散させると、外水相中の目的元素はエマルション液滴の有機相を経由して内水相へと輸送される

(Fig. 1)。したがって、通常の液-液抽出法における抽出操作と逆抽出操作を同時に行うことが可能となる。また、内外水相の体積差を利用することにより、高度な濃縮が可能となる。これらの点は分析化学的に好ましい特長であるものの、微量計測工学の観点からの応用例はあまり報告されていない^{3)~6)}。

当研究室では、この w/o エマルションを機器分析に先立つ分離濃縮媒体として系統的に検討し、材料分析や環境分析へ応用してきた^{7)~13)}。その研究の過程で、w/o エマルションが特異な分離特性を有することを見いだしている。例えば、鉄(III) の水和イオンやヒドロキソ錯体はエマルション内水相へ速やかに回収されるのに対し、粒子径

¹ 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

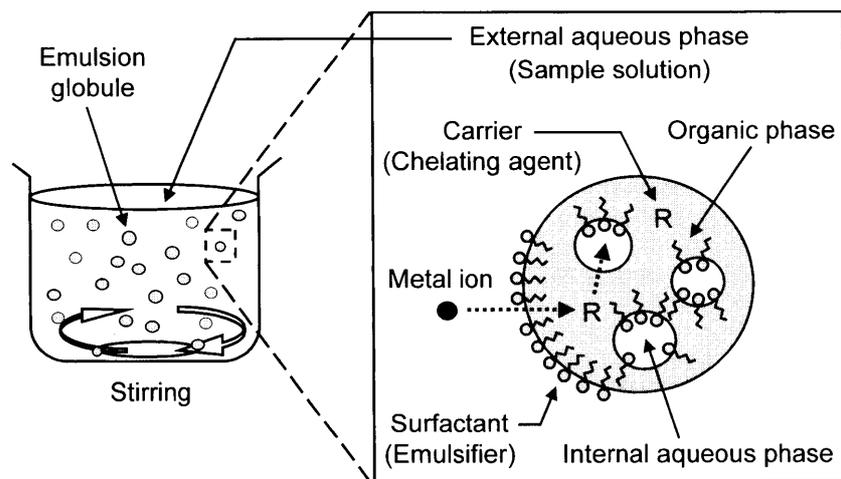


Fig. 1 Collection of metals in water with chelating agent-impregnated w/o emulsion globules

が $1\ \mu\text{m}$ 以上の水酸化鉄(III) はエマルションへほとんど取り込まれなかった⁹⁾。このエマルション液滴の粒度識別能は、鉄マトリックスからの微量銅(II) の選択的回収へと応用可能であった¹⁰⁾。このことは、従来の液-液抽出法では困難となる高選択的な分離を、エマルション法により容易に達成できる可能性を示唆している。

既報¹⁰⁾では、エマルションを試料溶液中に分散させている間に内水相が膨潤し、高い濃縮倍率を得ることはできなかった。そこで本研究では、エマルション法を更に進展させるため、まず、エマルション組成を改良し濃縮倍率の向上を図った。そして、加水分解による水酸化物沈殿の生成 pH¹⁴⁾ が異なる幾つかの元素(アルミニウム、コバルト、ニッケル)を例にとり、これら元素が大量に共存する溶液から微量銅(II) を選択的に回収することを試みた。更に、本法により市販特級金属塩中の微量銅を分離し、黒鉛炉原子吸光法(GFAAS)により定量した。

2 実 験

2.1 装 置

原子吸光分析装置: Perkin-Elmer 製 AAnalyst 600 型黒鉛炉原子吸光分析装置に中空陰極ランプを装着して使用し、銅、コバルト、ニッケルを定量した。黒鉛炉の加熱プログラムは、乾燥を 110°C で 30 秒及び 130°C で 30 秒、灰化を 600°C で 20 秒、原子化を 2000°C (銅)、 2400°C (コバルト)、又は 2300°C (ニッケル) で 5 秒と設定した。測定波長は $324.8\ \text{nm}$ (銅)、 $242.5\ \text{nm}$ (コバルト)、 $232.0\ \text{nm}$ (ニッケル) とした。また、ランプ電流は $5\ \text{mA}$ (銅)、 $30\ \text{mA}$ (コバルト)、 $25\ \text{mA}$ (ニッケル) とした。

蛍光分光光度計: Perkin-Elmer 製 LS50B 型蛍光分光光度計を 8-キノリノール-5-スルホン酸蛍光法¹⁵⁾によるアルミニウムの定量に使用した。励起光波長及び発光測定波長

は、それぞれ $360\ \text{nm}$ 及び $490\ \text{nm}$ と設定した。

超音波ホモジナイザー: Branson 製 Sonifier 450 型超音波発生装置 ($20\ \text{kHz}$, $80\ \text{W}$) にチタン製ホーンを装着して使用し、w/o エマルションを調製した。

クリーンベンチ: 日立製 ECV-843 BY 型クリーンベンチを使用し、試薬の調製及び分離操作を行った。

2.2 試 薬

w/o エマルション: 8-キノリノール(ナカライテスク製) $15\ \text{mg}$ とスパン 80 (ソルビタンモノオレイン酸エステル, ナカライテスク製 1 級試薬) $30\ \text{mg}$ を $20\ \text{ml}$ パイレックスガラス容器に取り、トルエン $2.0\ \text{ml}$ を加えて溶解した。この溶液に $1.0\ \text{mol/l}$ 塩酸 $0.5\ \text{ml}$ を加え、超音波ホモジナイザーのチタン製ホーンの先端を $1\ \text{mm}$ ほど浸し、超音波を 15 秒間照射して乳化した。なお、w/o エマルションは使用の都度調製した。

標準銅(II) 溶液 ($10\ \mu\text{g/ml}$): 市販標準溶液 ($1.00\ \text{mg/ml}$, ナカライテスク製) を $0.1\ \text{mol/l}$ 硝酸で希釈して調製した。これを使用の都度水で更に希釈した。

金属塩化物: 塩化アルミニウム六水和物(関東化学製)、塩化コバルト六水和物(Sigma-Aldrich 製)、及び塩化ニッケル六水和物(和光純薬製)を使用した。

解乳化剤: *n*-オクタノール(関東化学製)を使用した。

水: 原水をイオン交換後、更に Millipore 製 Milli-Q 純水製造装置で精製した。

なお、試薬は特記しない限り、市販特級品をそのまま使用した。

2.3 操 作

試料溶液 $25\ \text{ml}$ (pH 1) を $50\ \text{ml}$ パイレックスガラスビーカーに取り、かくはんしながら $0.1\sim 5\ \text{mol/l}$ 水酸化ナ

トリウム水溶液を徐々に加え, アルミニウムマトリックスの場合では pH 3.5 に, コバルト又はニッケルマトリックスの場合では pH 6.5 に調整した. かくはんにはマグネチックスターラーを用い, 30 mm かくはん子を 480 rpm で回転させた.

かくはんを続けながら, 5 ml ピペットを用いて w/o エマルションを注入した. 10 分間かくはんした後 50 ml 分液漏斗に移し, 5 分間静置してエマルション液滴を浮上合一させ, 液面上に分離した. 分液漏斗の二方コックを開け水相を除去した後, エマルション相を 10 ml 試験管に回収した. ここに *n*-オクタノール 0.5 ml を添加し軽く振り混ぜ, 2~3 分間静置してトルエン相と塩酸相に解乳分離した.

塩酸相をピペットを用いて 1 ml メスフラスコに回収し, 水で標線まで希釈した. この溶液 (必要なら 0.5 mol/l 塩酸で希釈) から 20 μ l を分取し, 黒鉛炉に注入後, GFAAS により銅を定量した. 測定は 3 回行い, 得られた吸光度を平均した. 検量線は ng/ml レベルの銅を含む 0.5 mol/l 塩酸溶液を用いて作成した.

3 結果及び考察

3.1 w/o エマルションによる微量銅(II) の回収

まず, 希薄溶液からの銅(II) の回収を行った. 有機相にトルエン, 水相に 1.0 mol/l 塩酸, キャリヤーとして 8-キノリノール, 乳化剤としてスパン 80 (非イオン性界面活性剤, 以下スパンと略す) を用いて w/o エマルションを調製した. 銅(II) 2.5 μ g を含む試料溶液 25 ml にエマルションを添加し, 10 分間かき混ぜた. この間, エマルションは直径 0.01~0.1 mm の液滴 (写真撮影により測定) となって分散していた. エマルションを分離, 解乳化した後, 内水相へ回収された銅を GFAAS により定量した.

既報¹⁰⁾では, トルエン 5.0 ml, 塩酸 1.5 ml にスパン 150 mg を添加してエマルションを調製していた. この組成のエマルションを用いた場合, pH 3 以上で銅(II) を定量的に回収することが可能であった. しかし, 外水相の拡散のため, 内水相が 3 ml 前後に膨潤した. そのため, 5 ml メスフラスコを用いて定容する必要がある, 濃縮倍率は 5 倍にとどまった.

そこで, 使用するエマルションの量を減らすことにより, 濃縮倍率の向上を試みた. トルエン 2.0 ml, 塩酸 0.5 ml にスパン 60 mg を添加してエマルションを調製し, 銅(II) の回収を行った. その結果, 銅(II) は定量的に回収されたが, 内水相は 1.0~1.2 ml に膨潤した. 安定なエマルションを得るにはスパンを十分に添加する必要があるが, 逆に, スパンの添加量を増やすにつれて内水相が膨潤しやすくなることが報告されている¹⁶⁾. そこで, スパンの添加量を半分の 30 mg としたところ, エマルションの安

定性を損なうことなく, 内水相の膨潤を抑えることができた. 解乳分離後の塩酸相の体積は 0.4~0.6 ml であり, 1 ml メスフラスコを用いて最終溶液を調製することができた. 銅(II) の回収も良好であり, pH 3~8 の広い範囲で 95% 以上の回収率が得られ, 25 倍の濃縮が可能となった.

3.2 マトリックス元素からの微量銅(II) の分離

マトリックス元素として, アルミニウム, コバルト, 又はニッケルを含む試料溶液から微量銅(II) を選択的に回収することを試みた. 0.25 g のマトリックス元素を含む 0.1 mol/l 塩酸 25 ml に銅(II) 50 ng を添加し, 試料溶液とした. 試料溶液を pH 3.5 (アルミニウム) 又は pH 6.5 (コバルト, ニッケル) に調整し, マトリックス元素を加水分解した. この pH では試料溶液はチンダル現象を呈し, マトリックス元素が水酸化コロイドとして存在していることが示唆された. この試料溶液にエマルションを投入し 10 分間かくはんした後, エマルションを分離, 解乳化し, 内水相へ取り込まれた金属元素を定量した. 得られた定量値を用いて, 式(1) で定義される分離係数 *S* を算出した.

$$S = (Q_M/Q_I)/(Q_M^0/Q_I^0) \quad (1)$$

ここで, Q_M^0 と Q_M はそれぞれ分離前後のマトリックス元素の量, Q_I^0 と Q_I はそれぞれ分離前後の目的微量元素の量である.

Table 1 に示すように, グラム量のマトリックス元素の共存下, ナノグラム量の銅(II) をほぼ定量的に回収することが可能であった. 分離係数は 10^{-1} ~ 10^{-3} であり, 銅の GFAAS 定量は妨害を受けなかった.

試料溶液の pH を更に上げた場合, 水酸化コロイドが凝集し, 嵩高い沈殿物が生成した. また, 銅(II) の回収率も低下した. 例えば, アルミニウムマトリックス共存下, pH 4.0 では銅(II) の回収率は 80% であった. また, コバルトやニッケルマトリックス共存下, pH 7.0 では 40~50% にまで回収率が低下した. これは, 水酸化物沈殿に微量銅(II) が捕らえられ, 共沈損失したためであると考えられる. 8-キノリノール含有エマルションを用いても, 一度損失した銅(II) を完全に回収することはできなかった.

比較のため, 8-キノリノールを含むトルエンを用いて液-液抽出を行った. 8-キノリノールが非選択的なキレート試薬であること¹⁷⁾からも予想されるように, マトリックス元素との錯形成反応により 8-キノリノールが消費されてしまい, 微量銅(II) を定量的に抽出することはできなかった. 特に, ニッケルマトリックス共存下では, 大量の

Table 1 Separation of copper(II) from matrix elements^{a)}

Matrix element, 0.25 g	Copper recovered, %	
	Emulsion	Solvent extraction ^{b)}
Aluminum	91, 96, 98 (8.0×10^{-3}) ^{c)}	61
Cobalt	96, 96, 102 (1.5×10^{-4})	58
Nickel	92, 96, 97 (3.4×10^{-4})	— ^{d)}

a) 50 ng of copper(II) was added; b) With toluene containing 8-quinolinol; c) Separation factor in parentheses; d) A large amount of precipitates of 8-quinolinolato nickel chelates obstructed the separation procedure.

Table 2 Determination of copper in metal chlorides

Sample taken/g	Copper found/ μg	Copper in sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Aluminum chloride hexahydrate		
1.1	0.013, 0.014	0.012, 0.013
2.2	0.026, 0.025	0.012, 0.011
		Av. 0.012
Cobalt chloride hexahydrate		
1.0	2.4, 2.5, 4.7 ^{a)}	2.4, 2.5, 2.2
2.0	4.8, 4.9	2.4, 2.5
		Av. 2.4
Nickel chloride hexahydrate		
1.0	0.040, 0.050	0.040, 0.050
2.0	0.095, 0.103	0.048, 0.052
		Av. 0.048

a) 2.5 μg of copper was added.

ニッケル錯体が析出したため、分離操作が著しく困難となった。

本法の卓越した選択性には、エマルション液滴表面における界面活性剤分子の集密性と配向状況が大きく寄与していると推察される。すなわち、トルエン-水界面に配向している界面活性剤分子が層を成し、粒子径の大きな水酸化物コロイドと有機相内の8-キノリノールとの接触を妨げているものと考えられる。分離機構の詳細については現在検討中である。

3.3 市販特級金属塩中の微量銅の定量

本法を金属塩中の微量銅の定量に応用した。試料（市販特級品）1.0～2.2 gを0.1 mol/l塩酸25 mlに溶解し、2.3に記す操作に従って微量銅を分離した後、GFAASで定量した。

Table 2に示すように、いずれの試料についても再現性の良い結果が得られた。また、微量銅を試料に添加した場合でも定量的に回収された。なお、空試験値は検出下限(0.3 ng)以下であった。本法の全操作所要時間（試料の溶解、エマルション分離、GFAASによる定量を含む）は約40分であった。本法は、金属塩のみならず、高純度金属などの分析へも適用可能であると考えられる。

文 献

- 1) F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **26**, 123 (1993).
- 2) A. M. Sastre, A. Kumar, J. P. Shukla, R. K. Singh: *Sep. Purif. Methods*, **27**, 213 (1998).
- 3) Y. Okamoto, T. Takahashi, K. Isobe, T. Kumamaru: *Anal. Sci.*, **6**, 401 (1990).
- 4) Z. Wang, J. Li, J. C. Van Loon, R. R. Barefoot: *Anal. Chim. Acta*, **252**, 205 (1991).
- 5) Y. Li, J. C. Van Loon, R. R. Barefoot: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345**, 467 (1993).
- 6) T. Yokoyama, T. Watarai, T. Uehara, K. Mizuoka, K. Kohara, M. Kido, M. Zenki: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 860 (1997).
- 7) M. Hiraide, K. Ishikawa, H. Kawaguchi: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**, 155 (1996).
- 8) M. Hiraide, K. Hasegawa: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 261, (1999).
- 9) M. Hiraide, M. Ogoh, S. Itoh, T. Kageyama: *Talanta*, **57**, 653 (2002).
- 10) 景山知洋, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 741 (2002).
- 11) H. Matsumiya, T. Kageyama, M. Hiraide: *Anal. Chim. Acta*, **507**, 205 (2004).
- 12) T. Kageyama, H. Matsumiya, M. Hiraide: *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 1083 (2004).
- 13) 中尾一紀, 松宮弘明, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 975 (2004).
- 14) 日本分析化学会編: “分析化学データブック”, 改訂4版, p. 99 (1994), (丸善).
- 15) 西川泰治, 平木敬三, 森重清利, 堅木照久: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **26**, 365 (1977).

- 16) Y. Wan, X. Zhang: *J. Membr. Sci.*, **196**, 185 (2002).
- 17) Z. Marczenko: "*Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*", p. 109 (1986), (Ellis Horwood, Chichester).

要 旨

8-キノリノール 15 mg とスパン 80 (非イオン性界面活性剤) 30 mg をトルエン 2.0 ml に溶解後, 1.0 mol/l 塩酸 0.5 ml を添加して超音波を照射し, w/o (water-in-oil) エマルションを調製した. 試料溶液 25 ml をかき混ぜながら, 調製したエマルションを滴下し, 0.01~0.1 mm の液滴として 10 分間分散させた. かくはんを止め, エマルションを回収しトルエン相と塩酸相に解乳分離した後, 後者を黒鉛炉原子吸光法により分析した. pH 3~8 の条件下, 微量銅(II) はエマルションの内水相へ定量的に回収された. 一方, 試料溶液の pH を 3.5 又は 6.5 に調整し, 共存するマトリックス元素 (アルミニウム, コバルト, ニッケル) を水酸化コロイドとしたところ, これらを試料溶液中に残存させたまま, 微量銅(II) を選択的に回収することができた. 分離係数は $10^{-1} \sim 10^{-3}$ であった. 本法により, 市販特級試薬のアルミニウム, コバルト, ニッケル塩に含まれる低 $\mu\text{g/g} \sim \text{ng/g}$ レベルの微量銅を定量することができた.