

福井大学
工学部 研究報告
第23巻 第2号
昭和50年9月

液液抽出後固液分離分析法

—オキシナーナフタリン抽出によるビスマス(III)
の吸光光度定量—

佐竹正忠*・榊原達夫*・永長幸雄*

**Solid-Liquid Separation after Liquid-Liquid Extraction.
Spectrophotometric Determination of Bismuth (III) after
Extraction of It's Oxinate with Molten Naphtalene**

Masatada SATAKE, Tatsuo SAKAKIBARA, Yukio NAGAOSA

(Received March 31, 1975)

A procedure is presented for the spectrophotometric determination of small amounts of bismuth (III) after extraction with molten naphthalene. Bismuth (III) forms a stable yellow complex with oxine and this complex is quantitatively extracted into naphthalene at temperature above 81°C in the pH range more than 6.0. The solidified mixture of bismuth oxinate and naphthalene is dissolved in dimethylformamide to determine the amount of bismuth spectrophotometrically. The extracted complex is very stable in both molten naphthalene and naphthalene-dimethylformamide solution. The Beer's law is obeyed over the range of 10—300 μg of bismuth (III) in 10 ml of dimethylformamide. The other factors such as pH, amount of oxine, naphthalene and various diverse salts are studied.

1. 緒言

著者らはすでに金属と有機試薬の反応によって生ずる金属錯体をナフタリン中に抽出し、放冷後えられるナフタリン混合物を適当な有機溶媒に溶かすことによって微量金属を定量する方法を考案した。これは81°C以上の高温で金属錯体を水溶液中から融解したナフタリン中に抽出し（これを液液抽出）、放冷後固化し

てえられるナフタリンと金属錯体の混合物を水溶液から分離する（これを固液分離）方法であり、これを液液抽出後固液分離分析法と名づけた。本法は種々金属錯体をクロロホルムやベンゼン等の有機溶媒中に抽出する方法（液液抽出法）に比べてやや操作が面倒であるが、亜鉛、マグネシウム、カドミウム等のオキシン錯体では水分子と強く結合した水和錯体を生成するた

*Division of Applied Science

め、ベンゼン、クロロホルムによる抽出はきわめて困難であり、したがって金属の定量法としては不適当である。本法ではこのような金属錯体でも容易に抽出され、かつ正確に定量できる。また、高温で操作が行なわれるため、抽出速度、錯体生成速度がきわめて速く、かるく振とうするだけで容易に抽出できる。今回は有機試薬としてオキシンをを用いることによって微量のビスマス定量するための最適条件を検討した。ビスマスはオキシンと反応して黄色のビスマスオキシソ錯体を生成する。この錯体はクロロホルム、ベンゼン等に抽出定量されるがその精度があまり良好といえないようである。そこで著者らは、このビスマスオキシソ錯体を水溶液中から融解したナフタリン中に抽出し、放冷後固化してえられるナフタリン混合物を乾燥し、ジメチルホルムアミドに溶かし、その溶液の吸光度を測定することによって微量のビスマスを正確に定量することができたので、その結果について詳細に報告する。

2. 実験

2.1 装置

吸光度の測定には日立 124 型ダブルビーム分光光度計を用い、光路 10mm のガラスセルを使用した。また pH の測定には東亜電波製 HM-6A 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

2.2 試薬

ビスマス標準溶液は和光純薬工業製原子吸光分析用 (1000 ppm 溶液) を用い、これを蒸留水で適当に希釈して 15ppm 溶液として使用した。

1% オキシソ溶液は、和光純薬工業製特級オキシソを用い、この 1g を氷酢酸の 2ml に加温しながら溶解し、蒸留水を攪拌しながら徐々に加え、1% 溶液とする。

ナフタリンは関東化学製試薬特級を用いた。

ジメチルホルムアミドは和光純薬工業製特級試薬をそのまま用いた。

アルカリ金属塩類はいずれも和光純薬工業製特級試薬を用い、それぞれ 1.000g ずつはかりとり、蒸留水を加えて 100ml として使用した。

金属塩類はいずれも和光純薬工業製試薬特級を用い、それぞれ 0.250g ずつはかりとり、蒸留水を加えて 250ml とし、この溶液の 5ml を 100ml に希釈して使用した。

2.3 定量操作

80ml 共栓付三角フラスコ中に 15ppm ビスマス標準溶液 2~15ml をとり、1% オキシソ酢酸溶液 1.5ml 加え、0.5N アンモニア水 1.5ml とアンモニア緩衝溶液 (pH9) 2.5ml で pH を約 8.7 に調節し、蒸留水を加えて全容を約 30ml とする。この溶液をよく混合し、温浴上で 60~70°C で 10~20 分間加温熟成する。熟成後ナフタリン 2.0g を加え、90°C の温浴中でナフタリンを充分融かしたのち、きわめて小さなナフタリン結晶が生ずるまで激しく振とうする。放冷後この黄色に着色したビスマスオキシソ錯体とナフタリン混合物を水溶液中から分離し、純水で洗浄後、よく水切りし、別の濾紙上に拡げて空気乾燥させる。乾燥後ナフタリン混合物を 10ml メスフラスコ中に移してジメチルホルムアミドで溶解させる。この溶液の一部をガラスセルに移し、ビスマスを含まない試験溶液を対照として 387nm で吸光度を測定し、ビスマスを定量する。

3. 実験結果

3.1 オキシソおよびビスマス—オキシソ錯体の吸収曲線

定量操作 2.3 に従って、オキシソおよびビスマスオキシソ錯体の pH 約 8.7 における吸収曲線をもとめ、その結果を Fig. 1 に示す。これよりビスマスオキシソ錯体では 387nm に吸収極大を示し、470nm 以上ではほとんど吸収を示さない。一方オキシソのみの場合には、375nm 以上ではほとんど吸収を示さない。したがって本実験では、吸収が最も大きい 387nm を測定波長とした。

3.2 抽出時の pH の影響

15ppm ビスマス標準溶液 10ml (ビスマス量として 150 μ g) を含む溶液 25ml に 1% オキシソ溶液 1.5ml と緩衝溶液を加え、2.3 の定量操作に従って抽出を行ない、ナフタリン抽出後の水溶液の pH (常温) とナフタリン—ジメチルホルムアミド溶液の吸光度との関係を Fig. 2 に示す。これによると、この溶液の吸光度は pH 5.5 までは急激に増加するが、pH 6.0—10.0 の測定範囲内において一定であることがわかる。本実験では溶液の pH を 8.7 に調節した。

3.3 試薬添加量の影響

150 μ g のビスマス (■) を含むビスマスオキシソ錯体を 81°C 以上の高温で 2.0g の融解したナフタリン

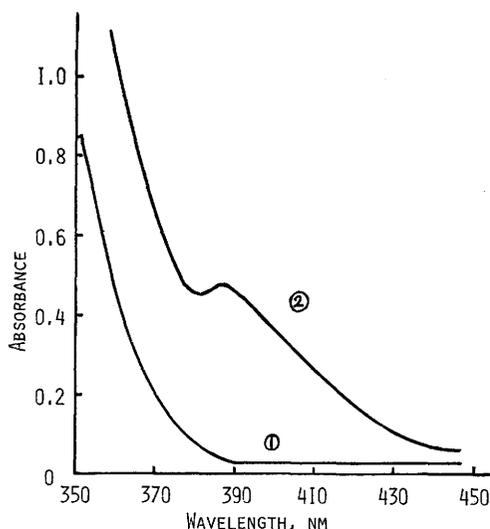


Fig. 1 Absorption Spectra of oxine and Bismuth oxinate in naphthalene-dimethylformamide solution
Bismuth : 150 μg ; Naphthalene : 2.0g ; pH: 8.7; 1% oxine: 1.5ml;
Reference : Water ; ① Reagent blank ② Bismuth-oxinate

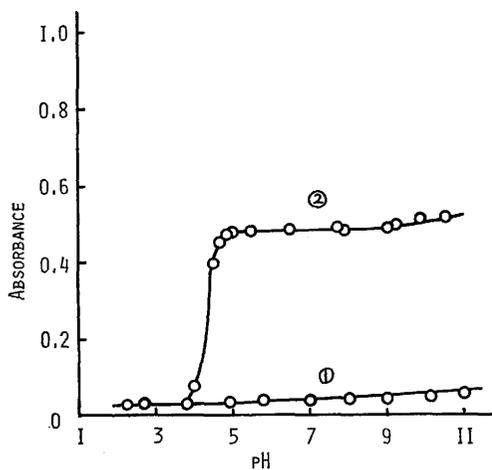


Fig. 2 Effect of pH on absorbance
Bismuth : 150 μg ; Naphthalene : 2.0g ; Wavelength : 387nm ; 1% oxine: 1.5ml; Solvent: Dimethylformamide ; Reference : Water ;
① Reagent blank ② Bismuth-oxinate

中に抽出し、これをジメチルホルムアミドに溶かし、この溶液の吸光度と1%オキシン溶液の添加量との関係を Fig. 3 に示す。これによると1%オキシン溶液の添加量の増加と共に吸光度も急激に増加するが、1.0ml 以上の添加では、ほとんど一定の吸光度を示す。したがって本実験では1%オキシン溶液の添加量を 1.5ml とした。

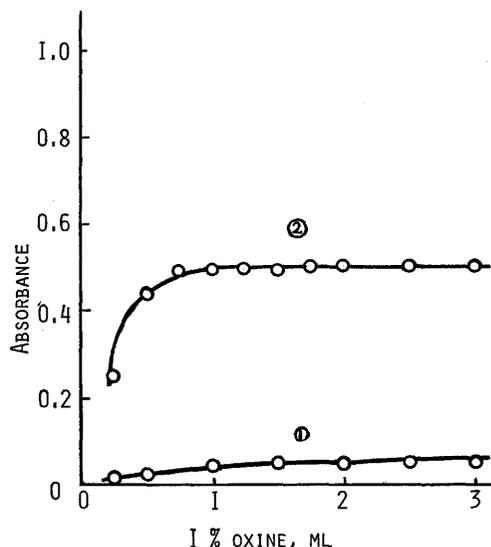


Fig. 3 Effect of reagent concentration on absorbance
Bismuth (■) : 150 μg ; Naphthalene: 2.0g ; pH: 8.7; Wavelength: 387nm ; Reference : water ① Reagent blank ② Bismuth-oxinate

3.4 ナフタリンの添加量の影響

150 μg のビスマス (■) を含むビスマスオキシン錯体を水溶液から融解したナフタリン中に抽出する場合、ナフタリンの添加量とナフタリン抽出後のナフタリン-ジメチルホルムアミド溶液の吸光度との関係を Fig. 4 に示す。これによるとナフタリンの添加量が 1.0g までは吸光度はわずかながら上昇するが、1.0~3.0g まではほぼ一定の値を示すことがわかる。したがって、本実験ではナフタリンの添加量を 2.0g とした。またナフタリンの過剰はジメチルホルムアミドに溶解するのに時間がかかり、不必要である。

3.5 緩衝溶液の影響

ビスマスオキシン錯体をナフタリン中に抽出する際に加える 1Mアンモニア緩衝溶液の添加量と、ナフタリン-ジメチルホルムアミド溶液の吸光度との関係を

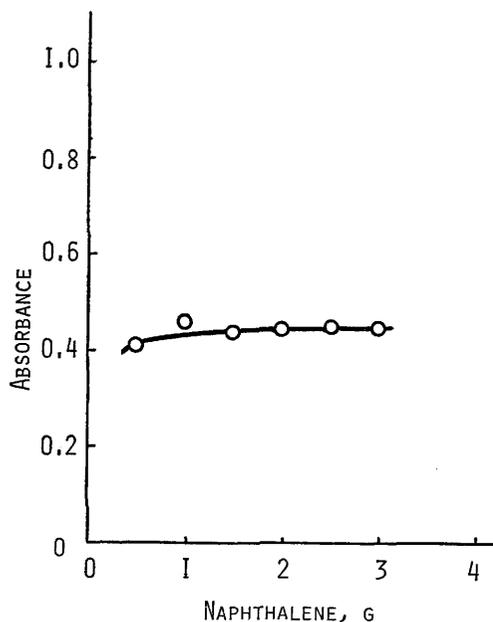


Fig. 4 Effect of naphthalene on absorbance
Bismuth(III): 150 μ g; Naphthalene: 2.0g; pH: 8.7; Wavelength: 387 nm; 1% oxine: 1.5ml; Reference: Reagent blank

Fig. 5 に示す。これによると pH 9.0 のアンモニア緩衝溶液の 0.5—4.0 ml までにはほぼ一定の吸光度を示す。したがって、緩衝溶液の添加にはほとんど影響しないことがわかる。本実験では緩衝溶液の添加量を 2.5ml とした。

3.6 振とう時間の影響

150 μ g のビスマス(III)を含む溶液に 1%オキシン 1.5ml と 1M 緩衝溶液 2.5ml を加え、0.5N アンモニア水で pH 8.7 に調節する。この溶液を湯浴上で加温熟成させたのち、ナフタリン 2.0g を加えて激しく振とうする。この場合の振とう時間とナフタリン—ジメチルホルムアミド溶液の吸光度との関係を調べた。その結果、振とう時間数秒で一定の吸光度を示すことがわかった。

3.7 抽出錯体の経時変化

ビスマスオキシン錯体をナフタリンに抽出し、放冷固化したナフタリン混合物をジメチルホルムアミドに溶解したのちの経時変化と吸光度の関係を調べたとこ

ろ 3分から 3時間までの間ではほとんど吸光値には変化は認められなかった。したがって本実験ではジメチルホルムアミドに溶解後 5 分間放置したのち吸光度を測定した。

3.8 抽出錯体の温度変化

ビスマスオキシン錯体をナフタリン中に抽出したのち、ジメチルホルムアミドに溶解し、種々温度の恒温槽に入れ、溶液の温度と吸光度の関係を調べたが、20, 30, 40, 50 $^{\circ}$ C において吸光度はほとんど変化は認められなかった。

3.9 検量線

以上の実験結果から得られた最適条件をもとにして、各種濃度のビスマス量に対するナフタリン—ジメチルホルムアミド溶液の吸光度を測定したところ、10—300 μ g までのビスマス量と吸光度との間に Fig.6 に示すような直線関係が得られることがわかった。また検量線から得られたモル吸光係数は波長 387nm で $6.1 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、感度は吸光度 0.001 に対して 0.034 μ g/cm 2 であった。さらに 10 回のくり返し精度を求めたところ、標準偏差 0.00667、変動係数 1.46% であった。

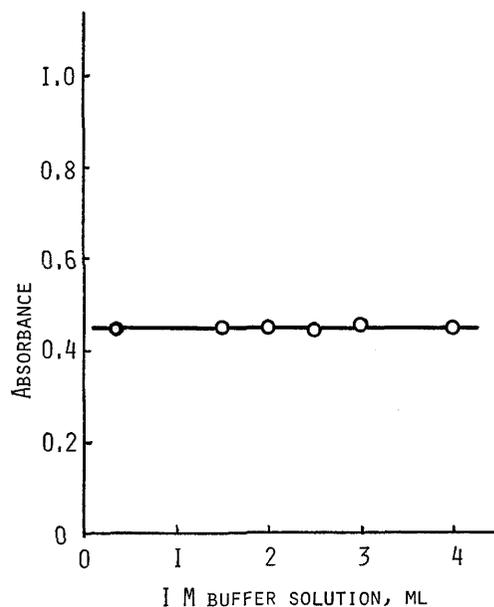


Fig. 5 Effect of addition of buffer solution on absorbance
Bismuth(III): 150 μ g; Naphthalene: 2.0g; pH 8.7; Wavelength: 387nm; Reference: Reagent blank

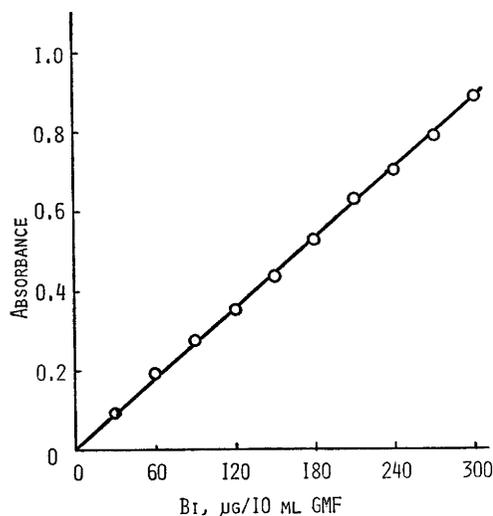


Fig. 6 Calibration curve for Bi (III)
Naphthalene : 2.0g; Wavelength:
387 nm; pH : 8.7; 1% oxine : 1.5
mℓ; Reference: Reagent blank

3.10 アルカリ金属塩類の影響

150 μ g のビスマス (III) を含む溶液にアルカリ塩類の50mg, 100 μ g を共存させ、操作2.3の定量法にもとづいて吸光度を測定し、ビスマスの定量に及ぼす妨害作用について検討した結果を表Iに示す。これよりヨウ化カリ、炭酸ナトリウムの妨害は顕著である。その他のアルカリ金属塩類では、5%以内の誤差範囲で定量することができる。

3.11 金属イオンの影響

150 μ g のビスマス (III) を含む溶液に表IIに示される各種金属塩類を1 μ g, 10 μ g 共存させ、操作2.3に従って吸光度を測定し、ビスマスの定量に及ぼす妨害作用を検討した。表IIから亜鉛、カドミウム、マンガン、鉄(II)、鉄(III)、コバルト、カルシウムの10 μ g の添加でかなりの妨害を示すことがわかる。

Table I Effect of Alkali Salts

Alkali Salt	Added (mg)	Absorbance
—	—	0.438
NaF	{ 50	0.439
	{ 100	0.423
NaCl	{ 50	0.428
	{ 100	0.432
Na ₂ SO ₃	{ 50	0.440
	{ 100	0.446
Na ₂ CO ₃	{ 50	0.482
	{ 100	0.536
CH ₃ COONa	{ 50	0.430
	{ 100	0.453
KSCN	{ 50	0.414
	{ 100	0.425
KH ₂ PO ₄	{ 50	0.432
	{ 100	0.420
KI	{ 50	0.221
	{ 100	0.251
Na ₂ HPO ₄	{ 50	0.445
	{ 100	0.447
Na ₂ C ₂ O ₄	{ 50	0.437
	{ 100	0.438
Na ₂ SO ₄	{ 50	0.458
	{ 100	0.449
クエン酸ナトリウム	{ 50	0.433
	{ 100	0.428
酒石酸ナトリウム	{ 50	0.416
	{ 100	0.425

Bi(III) : 150 μ g, Naphthalene: 2.0g, Wavelength: 387nm

Table II Effect of Metal Salts

Metal ion Salt	Salt added (μ g)	Absorbance
—	—	0.446
Pb ²⁺ Pb(NO ₃) ₂	{ 1	0.438
	{ 10	0.469
Cu ²⁺ CuCl ₂	{ 1	0.443
	{ 10	0.455
Zn ²⁺ Zn(NO ₃) ₂	{ 1	0.453
	{ 10	0.526
Cd ²⁺ CdCl ₂	{ 1	0.432
	{ 10	0.327
Cr ⁶⁺ K ₂ Cr ₂ O ₇	{ 1	0.454
	{ 10	0.448
Mn ²⁺ MnCl ₂	{ 1	0.461
	{ 10	0.569
Fe ³⁺ FeCl ₃	{ 1	0.460
	{ 10	0.522
Fe ²⁺ FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	{ 1	0.446
	{ 10	0.514
Al ³⁺ AlCl ₃	{ 1	0.467
	{ 10	0.464
Ca ²⁺ CaCl ₂	{ 1	0.447
	{ 10	0.308
Mg ²⁺ MgCl ₂	{ 1	0.456
	{ 10	0.448
Co ²⁺ Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	{ 1	0.447
	{ 10	0.488
Ni ²⁺ NiCl ₂	{ 1	0.435
	{ 10	0.447

Bi(III) : 150 μ g, Naphthalene: 2.0g, Wavelength: 387nm

4. 結 論

ビスマスーオキシソ錯体を水溶液中から融解したナフタリン中へ抽出し、放冷固化して得られる着色したナフタリン結晶を DMF に溶かして吸光光度法によりビスマス定量する基礎的条件を確立した。

本法は比較的高温で抽出が行なわれるため、平衡への到達速度が大きく、また抽出された錯体は高温にもかかわらず安定であった。

従来のクロロホルムやベンゼンのような有機溶媒による抽出法ではビスマスを正確に定量することは困難であるが、このナフタリン抽出法では1.4% 以内の誤差で定量することができる。

なお、炭酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウムなどのア

ルカリ金属塩類及び亜鉛、カドミウム、マンガン、鉄(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、カルシウム、コバルトなどの金属イオンが 10 μ g の添加で妨害を示した。

参 考 文 献

- 1) 日本分析化学会編：“有機試薬による分離分析法” (下), (1963), (共立出版)。
- 2) 赤岩英夫：“抽出分離分析法”, (1972), (講談社)。
- 3) 藤永太郎, 佐竹正忠, 米窪達雄：分析化学, **20** (1971), 1255