

メンブランフィルターを用いる鉄(II), ニッケル および亜鉛イオンの濃縮の試み

藤井清志*・奥田弥生**

A trial of concentration of Iron(II), Nickel and Zinc ions
from aqueous solution by using a membrane filter

Kiyoshi FUJII and Yayoi OKUDA

要 旨

ニトロセルロースメンブランフィルターを用いた固相抽出法により濃縮を行う, 水中の微量の鉄(II), ニッケルおよび亜鉛イオンの定量法の諸条件について検討した.

鉄(II)は1,10-phenanthrolineとのキレートにTetraphenylborateを添加することでメンブランフィルターに捕集された. ニッケルおよび亜鉛はDiethyldithiocarbamic acidとのキレートが直接捕集可能であった.

鉄(II)およびニッケルについては紫外可視吸光光度法により, 亜鉛は原子吸光法により定量された.

溶解液10ml中に鉄(II) 1.9×10^{-9} mol, ニッケル 6.3×10^{-9} mol, 亜鉛では 3.8×10^{-8} molが含まれれば定量が可能である.

Abstract

This paper describes several experimental conditions for the concentration of trace of Iron(II), Nickel and Zinc ion from aqueous solution by using a nitroceluloce membrane filter as solid phase extractant.

Iron (II) - 1,10-phenanthroline complex was captured onto a membrane filter with addition of tetraphenylborate as a counter ion.

Both Nickel and Zinc chelates were able to collect on a membrane disc without counter ion, because of no charge on their Diethyldithiocarbamate chelates.

Both Iron (II) and Nickel chelates were determined by UV-VIS spectrometry, and Zinc concentration was measured by AAS.

1.9×10^{-9} mol of Iron(II), 6.3×10^{-9} mol of Nickel and 3.8×10^{-8} mol of Zinc are able to analyze by the proposed method.

Key Words: Iron, Nickel, Zinc, Solid phase, Extraction, 1,10-phenanthroline, Tetraphenylborate, Diethyldithiocarbamic acid

1. 緒 言

水中の微量成分を定量する際, 多くの場合, 感度や精度を向上させるために, 予め試料中の複雑なマトリクスから目的成分を分離濃縮することが必要である. この場合の分離濃縮法には, 簡便さや迅速性と共に試薬や器具の他, 操作中に混入する汚染量の低減化が求められる.

近年, 樹脂や膜を用いた固相抽出法の開発や利用についての報告が多くなされている^{1,2,3)}. 固

相抽出法では捕集や溶離の際に使用する試薬量が溶媒抽出法よりも少なく, 試薬からの汚染を低減しうる点で有利であり, さらに溶媒の相溶現象が無いため高い濃縮率を得ることも容易であると考えられる.

田口ら¹⁾が提案したメンブランフィルター捕集法は, 目的成分を電荷を持たない錯体としてフィルターに捕集した後, 錯体をフィルターと共に少量の有機溶媒あるいは酸により溶解し, 紫外可視吸光光度法により定量するものである.

金属イオンを捕集する場合, 適当なキレート試薬と錯形成させ, それを捕集化学種とすれば吸光光度法や原子吸光法を用いて容易に定量が可能と

* 教 授 物質工学科

** 助教授 物質工学科

なる。錯体が電荷を有する場合は、適当な逆電荷のイオンを添加することによりイオン対を生成して捕集が可能となるが、対イオン試薬として作用する試薬の具備すべき条件は明確ではない。

この方法における選択能は捕集化学種とメンブランフィルターとの相互作用よりも、主として目的成分と添加する捕集剤との反応の選択性や添加するマスキング剤の作用等により定まると考えられる。したがって本法は溶媒抽出法と同程度の選択性が期待できることから、多くの金属イオンへの応用例を創出することは河川水分析等において極めて有用であると思われる。

本研究では、1,10-phenanthroline (以下, phen) およびDiethyldithiocarbamic acid (以下, DDTC) を用い水中のニッケル、亜鉛および鉄(II)イオンをメンブランフィルター捕集する際の種々の条件について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 装置と器具

錯体の捕集はMilipore社製のニトロセルロースメンブランフィルター(ディスク径25 mm, 孔径3 μ m)を専用の保持具に装着し、吸引鐘とアスピレーターを用いて、錯体を含む溶液を吸引ろ過する事で行った。捕集に先立ち、0.01 M硝酸10ml ほどを通して洗浄し、その後ろ液が酸性を示さなくなるまで純水ですすいだ。pH測定には東亜電波製HM-30V型pHメーターを使用した。試薬および錯体の吸収スペクトルおよび吸光度の測定には、Varian社製Cary 5E型紫外可視分光光度計を、原子吸光度測定にはVarian社製Spectr AA-400型原子吸光度計を用いた。

2.2 試薬

金属イオン標準溶液には原子吸光用標準溶液(1000 μ g/ml)を希釈して使用した。その他の試薬はすべて市販の特級品をそのまま使用した。

2.3 実験方法

基本的な実験操作は以下の方法によった。

2.3.1 錯体生成と捕集

Fe(II)-phenの場合は、60 μ gまでのFe(II)を含む塩酸酸性溶液に純水を加え100 mlに希釈したものを試料溶液とした。これに還元剤として1.5 M ヒドロキシルアミン溶液1 ml, キレート

試薬として 1.5×10^{-3} Mの1,10-phen溶液2.5 mlを加え、さらにアンモニア緩衝溶液でpH5に調節し、対イオン試薬を加えた後、ろ過捕集を行った。

DDTC系では、金属を含む硝酸酸性溶液を純水で100 mlに希釈したものを試料溶液とした。これにpH緩衝剤として10 %クエン酸水素二アンモニウム溶液5 ml, マスキング剤として2 % EDTA1 mlを加えた後、アンモニア水(1+1)でpHを9程度に調節した。5 %のDDTC溶液2 mlを加えて錯形成させ、2分間放置して錯体を熟成させた後、ろ過を行い錯体をフィルターに捕集した。ビーカー内を少量の純水ですすぎ、これもメンブランフィルターを通した。

2.3.2 錯体の溶解と定量

テフロンピンセットを用いてメンブランフィルターを取り外し、内径35 mmの50 ml Vial瓶に移した。しばらく放置してフィルターの水分を蒸発させた。その後、溶解用溶媒10 mlを正確に加えてメンブランフィルターと共に錯体を溶かした。溶解用の溶媒として、Fe(II)-phenおよびNi-DDTCでは2-Methoxyethanol (以下, MC), Zn-DDTCの場合はN,N-Dimethylformamide (以下, DMF)を用いた。

FeおよびNiについては溶解液を10 mm石英セルに移し、試薬ブランクを対照として吸収スペクトルおよび極大吸収波長での吸光度を測定した。Znについては原子吸光法により定量を行った。それぞれ予め作成した検量線から金属イオン濃度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 1,10-phenanthrolineを用いるFe(II)イオンの捕集

Fe(II)-phenは正荷電を有する水溶性の錯体であるため、負電荷を有する対イオンを添加することでメンブランフィルターに捕集されと考えられる¹⁾。本法ではキチンによる固相抽出において良好な捕集率が得られた⁴⁾ Tetraphenylborate (以下, TPB) を対イオン試薬として用いた。

3.1.1 錯体の吸収スペクトルおよびモル吸光係数

MCや他のフィルター溶解溶媒中におけるFe(II)-phen錯体の吸収スペクトルは、水溶液の場合と同じであり、また、錯体の極大吸収波長512 nmにおけるモル吸光係数 ϵ は

10880 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹であり、これも水溶液中の値⁵⁾10600 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹とほぼ等しかった。

3.1.2 対イオンの種類と錯体捕集率

対イオンとしてn-Dodecylsulfonate (以下, DS), n-Dodecylbenzensulfonate (以下, DBS) および TPBを用い, Fe(Ⅱ)-phen錯体の捕集率を測定した。なお, 錯形成時のpHは5付近とし, 溶解液にはDimethylsulfoxide (以下, DMSO)を用いた。

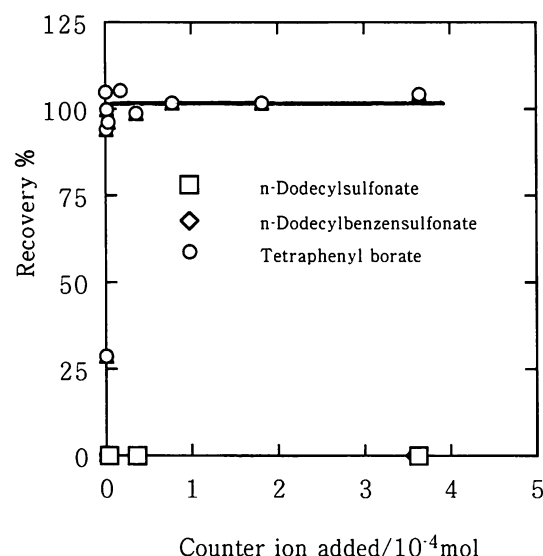


Fig.1 Influence of counter ion added to Recovery of Fe-phen complex.

結果を図1に示す。

DSおよびDBSを用いた場合, Feに対してモル比 20000 倍まで添加しても, 溶解液には Fe(Ⅱ)-phen錯体の吸収は見られなかったが, TPBを用いた場合, 試料溶液100mlあたり TPBを 1×10^{-4} mol程度添加すれば, Fe(Ⅱ) 60 μgまでは 98%以上の捕集率が得られることがわかった。以後, 試料溶液 100mlあたり 9×10^{-3} M溶液を 10 ml添加することとした。

3.1.3 溶解液の種類と錯体の安定性

錯体およびメンブランフィルター溶解液として DMF, DMSOおよびMCの3種類を用い, 溶媒が錯体の定量に及ぼす影響を調べた。

いずれの溶媒でもメンブランフィルターの溶解は迅速に進んだ。各溶媒におけるFe(Ⅱ)-phen錯体の波長512 nmでの吸光度の経時変化を図2に示す。

DMFでは退色が著しいのに対し, MCおよび

DMSOでは錯体の発色は2時間程度は十分は安定であることがわかった。しかしDMSOは凝固

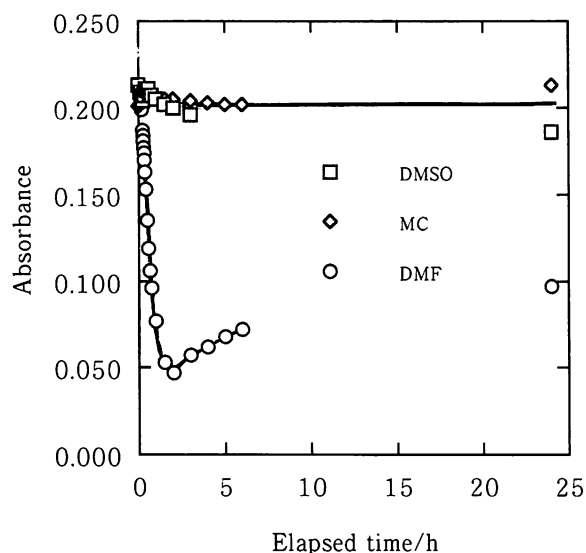


Fig.2 Influence of Solvent for the stability of Fe-phen complex.

Fe=10 μg, Counter ion=TPB, 1.8×10^{-5} mol
pH=7, Solvent 10ml, λ=512nm

点が18℃であり, 室温での取り扱いには不便であるためフィルター溶解にはMCを用いることとした。なお, DMFによる退色の原因は未検討である。

3.1.4 pHと捕集率

水溶液においてFe(Ⅱ)イオンとphenとを定量的に錯形成させるにはpHが2.5~9.5の範囲であればよいが⁵⁾, 本法ではさらに生成錯体とTPBとのイオン対生成を行わせるので, 定量的捕集が可能なpH域を検討した。結果を図3に示す。

pH3~8では捕集率がほぼ98%以上となり水溶液系での最適pH範囲とほぼ一致することがわかった。以後の測定ではpH4~7に調節することとしたが, 実際の試料に应用する場合は, 共存イオンによる影響を考慮してpHを選定することが必要であろう。

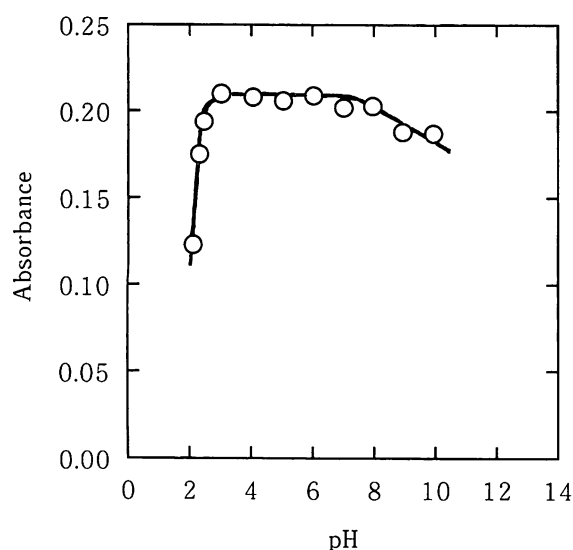


Fig.3 Dependence of pH on the recovery of Fe(II)-phen complex.

Fe : $10 \mu\text{g}$, Counter ion : TPB $1.8 \times 10^{-3} \text{mol}$
Solvent : 2-Methoxyethane 10ml

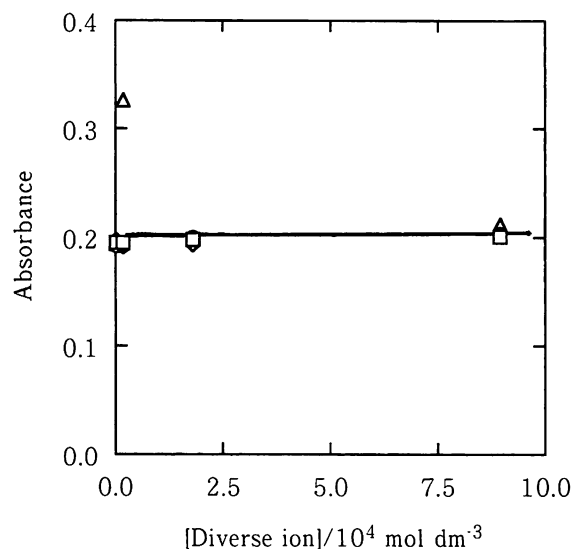


Fig.4 Influence of diverse ion on the determination of Fe(II).

Fe : $10 \mu\text{g}$, Counter ion : TPB $1.8 \times 10^{-3} \text{mol}$
pH : 4, Solvent : 2-Methoxyethanol 10ml
○ : Ca^{2+} , □ : Mg^{2+} , △ : Cu^{2+} , ◇ : NH_4^+

3.1.5 共存イオンの影響

カルシウム, マグネシウム, 銅(II)およびアンモニウムイオンについて鉄の定量に及ぼす影響を調べた結果を図4に示す. $60 \mu\text{g}$ までの鉄の定量において, カルシウム, マグネシウムおよびアンモニウムイオンは, モル比で5000倍まで影響を示さなかった. これに対して銅(II)イオンは, モル比で100倍以上が共存すると定量値に正の誤差を与えた.

TPBイオンは多くの陽イオンとイオン対を生成するため, 陽イオンの多量の存在はTPBの不足を来し, Fe(II)-phen錯体の捕集を不完全とする可能性がある. しかし, 生成したイオン対の示す吸収がFe(II)-phen錯体の測定波長に影響しなければ, TPBの添加量を増すことにより定量への影響を避けることが可能と考えられる.

3.1.6 検量線

以上の検討に基づいて検量線を作成した.

鉄 $60 \mu\text{g}$ までは吸光度との間に良好な直線関係が得られた. MC中でのFe(II)-phen錯体のモル吸光係数は $10880 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった. 溶解液の吸光度0.022 (透過率95%)となる鉄(II)濃度 (試料水) は $1.9 \times 10^{-7} \text{ M}$ であり, 試料溶液100 mlから溶解液10 mlへ10倍濃縮を行うとして, 試料水100 ml中に $1.9 \times 10^{-9} \text{ mol}$ の鉄が含まれば定量可能なので, 本法は多くの自然水の分析に利用できると考えられる. さらに濃縮倍率をあげることも十分可能である.

3.2 Diethyldithiocarbamic acidを用いる

ニッケル及び亜鉛イオンの捕集

菅ら²⁾により銅(II)-DDTC捕集系が報告されているが, 2価の金属イオンであれば対イオン試薬を添加せずに捕集型となると考えられることから, DDTCと1:2型の錯体を生成するニッケルおよび亜鉛についての捕集の可能性を検討することとした.

3.2.1 捕集率

メンブランフィルターを通過したろ液中の金属イオンの濃度を原子吸光法で定量して捕集率を求めたところ, ニッケルは $50 \mu\text{g}$ まで, 亜鉛は $25 \mu\text{g}$ まで98 %以上が捕集されることがわかった.

3.2.2 検量線

本法によるニッケルおよび亜鉛イオンの検量線

を作成したところ、ニッケルは50 μg まで、亜鉛では25 μg までは濃度と吸光度との間には直線関係が得られることがわかった。

Ni-DDTC錯体のモル吸光係数 ε (325 nm) は $34800 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。10倍濃縮を行うとして、溶解液の吸光度0.022 (透過率95%) となるニッケル濃度 (試料水) は $6.3 \times 10^{-8} \text{ M}$ であり、試料水100 ml中に $6.3 \times 10^{-9} \text{ mol}$ のニッケルイオンがあれば十分な精度で定量可能となる。原子吸光法による定量を行う亜鉛の場合、吸光度0.05を与える亜鉛濃度は約 $3.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ である。10倍濃縮を行うとして試料水100 ml中に $3.8 \times 10^{-8} \text{ mol}$ の亜鉛イオンがあれば定量が可能である。

3.3 定量方法

捕集化学種が紫外・可視部に大きなモル吸光係数の吸収を有する錯体の場合は、メンブランフィルターごと錯体を溶解して吸光光度定量する方法が簡便かつ有効である。

また、原子吸光法を定量手段として用いれば、定量での選択性が期待できるので、捕集化学種の選定範囲は広げられる。しかし、原子吸光分析用標準溶液が長期間の保存により変質することもあるため取り扱いには注意が必要である。

3.4 ろ過速度

1,10-phenanthrolineを用いるFe(Ⅱ)の捕集系では、溶液100 mlあたりのTPB添加量が $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ を上回ると、ろ過に要する時間が急激に増大した。これは試料水中に共存する陽イオン濃度が大きい場合、TPBと多量の沈殿を生成するため、メンブランフィルターが目詰まりを起こすと考えられる。しかし、TPB添加量が $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 程度の場合は、試料水100 mlのろ過に要する時間は30秒～1分程度であり十分迅速であるといえる。

DDTC系の場合はキレート試薬そのものは水溶性であり、他に沈殿を生じる試薬の添加も不要であるため、大きなろ過速度を維持することが可能であることから、多量の試料水からの高倍率の濃縮が可能である。

4. 結 言

水中の微量の鉄、ニッケルおよび亜鉛イオンをそれぞれphenあるいはDDTCと錯形成させ、ニトロセルロースメンブランフィルターを用いて固

相抽出・濃縮を行う場合の諸条件の検討を行った。

Fe(Ⅱ)-phenキレートは対イオンとしてTBPを添加することで、Ni-DDTCおよびZn-DDTCキレートはそのままニトロセルロースメンブランフィルターに捕集することができた。鉄は60 μg まで、ニッケルは50 μg まで、亜鉛は25 μg までを98 %以上の効率で捕集できた。

紫外可視吸光光度定量を行う場合の溶媒としてはMCが適している。

イオン対用試薬による沈殿生成が多ければろ過速度は低下する。顕著な沈殿生成が無ければ試料100 mlのろ過は1分程度で行える。

謝 辞

本研究を行うにあたり、実験の一部を工業化学科27期山内隆英、28期山本直人、29期梅基友和および30期秋田具紀 各氏に担当していただいた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 田口, 糸岡, 後藤, 分析化学, Vol.33, p.453 (1984)
- 2) 菅, 坂本, 那須, 多賀, 第50回分析化学討論会要旨集, p.443 (1989)
- 3) Hoshi, Talanta, Vol.36, p.609 (1989)
- 4) 伊藤, 苫小牧工業高等専門学校 工業化学科第27期 卒業研究論文 (1995)
- 5) 山本勇麓, 比色分析, p.33, 共立出版株式会社 (1976)

(平成13年11月28日受理)

