

吸光光度法による原油中の微量ニッケルの定量

佐 藤 秀 雄*
増 田 延 介**

Determination of microamounts of Nickel in various Crude
Oils by means of Absorptiometric Method.

Hideo SATO
Nobusuke MASUDA

要 旨

4-(2-ピリジルアゾ)―レゾルシン・第4級アンモニウム塩・ポリアミノカルボン酸系を利用する極微量金属の抽出吸光光度法¹⁾によって、各種原油中の微量ニッケルの定量を行なった。

Synopsis

The determination method of the traces of metals by solvent extraction-spectrophotometry with 4-(2-pyridylazo)-resorcin-quaternary ammonium salt-polyaminocarboxylic acid system was reported by T. Yotsuyanagi et al. To determine the microamounts of nickel in various crude oils, the method described above was applied.

1 緒 言

原油中には微量ではあるが各種の金属が有機金属錯体などとなって存在している。微量金属の定量法としては吸光光度法、ポーログラフ法、原子吸光光度法などがあるが、従来吸光光度法が比較的簡単な装置で正確な定量が行なえるので広く利用されてきた。しかし、多種金属の共存する試料の定量法としては選択性と感度とに問題が多い。

それらの中ニッケルの定量法として4-(2-ピリジルアゾ)―レゾルシン(PAR)を用いる四条、武内氏らの方法⁴⁾は従来の吸光光度法⁵⁾に比べて感度、選択性ともにかなりよい方法とされているが、やはり微量のコバルトおよび鉄の共存で大きく影響を受けるといことで四ツ柳氏はこれに改良を加えた方法¹⁾を提出した。即ち PAR-Ni 錯体溶液に第4級アンモニウム塩であるゼフィラミンを添加し有機溶媒中に抽出し、さらに EDTA のマスキング作用と増感作用の利用による極めて高感度かつ選択性の優れた極微量ニッケルの吸光光度定量法を確立し、これを原油中の微量

ニッケルの定量にも応用できるものとしている。

本研究はこの方法をもとにさらにコバルトのマスキング剤として3-メチルグリオキシム(3-MGO)を用いて10種類の原油についてニッケルの定量を行なったものである。別報原子吸光光度法による測定値⁷⁾との比較から、ほぼ満足できる定量法と云えると思うのでその結果を報告するものである。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ニッケル標準溶液：金属ニッケル(99.99%) 0.100 gに6 N 塩酸 10 mlを加えて加熱溶解した後、水を加えて全量を1 lとして100 ppm 溶液とした。

コバルト標準溶液：金属コバルト(99.99%) 0.100 gに6 N 塩酸 10 mlを用い上記同様溶液とした。

PAR 溶液：4-(2-ピリジルアゾ)―レゾルシン(同仁薬化学製) 0.25 gを1%水酸化ナトリウム溶液 9 mlに溶かした後、水を加えて250 mlとし、0.1%溶液とした。

ゼフィラミン溶液：ゼフィラミン(同仁薬化学製) 1.84 gを水に溶かして1 lとし、0.05 M 溶液とした。

* 助教授 工業化学科

** 助 手 工業化学科

EDTA 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩 18.613 g を水に溶かして 1 l とし、0.05 M 溶液とした。

3-MGO 溶液：3-メチルグリオキシム（東京化成製）0.10 g を水に溶かして 100 ml とし、0.1 % 溶液とした。

クペロン溶液：クペロン（和光純薬特級）0.10 g を水に溶かして 100 ml とし、0.1 % 溶液とした。

緩衝溶液：ホウ酸ナトリウム 19 g を水に溶かして 1 l とし、0.05 M 溶液をつくり、これに 0.2 M 塩酸または 0.2 M 水酸化ナトリウム 溶液を加えて必要な pH に調整した。

2. 2 装 置

分光光度計：日立製 PERKIN-ELMER 139 型を、またセルは光路長 1 cm の石英製を用いた。

pH メーター：東亜電波製 HM-5 A 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

振り混ぜ器：イワキ製 KM 式万能シェーカー V-S 型を使用した。

3 実験および結果

3. 1 定 量 操 作

0~5 μg のニッケルを含む試料溶液 2 ml に 6 N 塩酸を加えて、pH 0~1 になるように調節し全量を約 10 ml とし、これに 0.1 % クペロン溶液 1 ml を加える。これを 100 ml の分液ロートに移し、クロロホルム 10 ml を加えて 5 分間振り混ぜた後、クロロホルム層を取り出し水層から分離する。さらにクロロホルム 10 ml を加えて同様に操作する。その後、水層をビーカーに移し 0.1 % 3-MGO 溶液 2 ml を加え、6 N 水酸化ナトリウム溶液で中和後、0.05 M ホウ酸ナトリウム 2 ml および 0.2 M 塩酸溶液、または 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液で pH 8.5~8.8 に調節したのち 50 ml のメスフラスコに移し入れ、10 分間放置する。放置後、0.1 % PAR 溶液 0.5 ml を加え 30 分間放置する。その後、0.2 M 水酸化ナトリウム 2 ml を加えて pH を 9.3 に調節して、0.05 M EDTA 溶液 2 ml、0.05 M ゼフィラミン溶液 1.5 ml および水を加えて全量を 50 ml とする。これを分液ロートに移し、クロロホルム 10 ml を加えて 10 分間振り混ぜる。二層に分離した後、クロロホルム層を No. 5 C の濾紙で濾過して水分を除去し、試薬ブランクを対照として波長 505 m μ の吸光度を測定する。ブランクとしては試料溶液を省略し蒸留水を用いるほかは上記同様に操作した試薬溶液を使用する。

3. 2 検 量 線

3. 1 の定量操作によって作成した検量線を図 1 に示す。ニッケル含量 0~12 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ クロロホルムにおいてベールの法則に従う。錯体の分子吸光係数は 6.9×10^4 である。今日広く用いられているニッケルの実用分析法としてジメチルグリオキシム臭素法²⁾ (0.0042 γ/cm^2) があるが、本法によるニッケルの定量感度は、これの約 5 倍の感度 (0.000845 γ/cm^2) を有する。

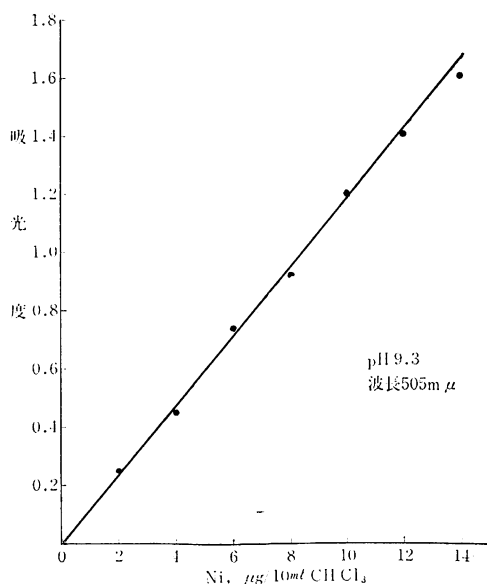


図 1 検 量 線

3. 3 共存イオンの影響とマスキング

PAR は多くの金属イオンと反応して有色の錯体を形成する高感度発色試薬であるが、反面選択性に乏しい欠点がある⁶⁾。そのため影響する金属イオンをマスクする方法を講じなければならない。ニッケルを定量する場合四ツ柳氏⁷⁾は pH 9.3 において Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , および Bi^{3+} を EDTA によってマスクし、 Fe^{3+} および Co^{2+} はクペロン抽出分離する方法によってその影響を除いている。金属のマスキングについては特にコバルトに難点があり⁸⁾、上記クペロン抽出分離法のほかピロリン酸一過ヨウ素酸塩による方法⁹⁾も報告されている。筆者らは Co-3-MGO 錯体がかかなり安定で、これに PAR を加えても Co-PAR 錯体の呈色が見られないことを発見したので、今回の定量では Co^{2+} のマスキング剤としてこれを用いることにした。以下これについての実験をのべる。

まず、 Co^{2+} 20~50 μg を含む溶液 2 ml をとり、こ

れに 0.1% 3-MGO 溶液 2 ml を加えて、さらに 0.05 M ホウ酸ナトリウム溶液 2 ml および 0.2 M 塩酸溶液または 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液で pH 8.5~10 に調節して 10 分間放置後 PAR 0.5 ml および水を加えて全量を 50 ml とし室温に 10 分間放置したが、Co-PAR 錯体の呈色は全く見られないことがわかった。次に Ni^{2+} 20 μg を含む溶液 2 ml をとり上記同様に操作した結果、図 2 (1) に示すように、pH 8.5~8.8 において 25 分間で完全に Ni-PAR 錯体の呈色が見られた。すなわち Ni-3-MGO 錯体が一旦生成したとしてもこの pH 範囲では PAR の添加により 3-MGO の置換が起こるものと思われる。しかし同図(2)に示すように pH 9.3 においては Ni-PAR 錯体の生成が容易に起こらないことがわかった。そこで Co^{2+} が共存する液中における Ni の測定では、pH 8.5~8.8 で 3-MGO を添加した後 PAR を加えて Ni^{2+} だけ発色させてからその吸光度を測定すればよいと考えられる。一方 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 以外の金属のマスキングには EDTA を用いるわけであるがこの場合は pH 9.3 で作用させる。それでさらに Ni^{2+} と Co^{2+} とが共存する液についても 3-MGO と PAR とを添加し、初め pH 8.5~8.8 とし Ni-PAR 錯体の発色が終わってから pH を 9.3 に上げて Ni 量を測定して見たところ正しく初めの Ni 量と一致した値が得られた。この場合の実験結果を表 1 に示す。なお Fe^{3+} に対しては 3-MGO の効果はほとんど認められなかった。

以上が Co^{2+} のマスキングに 3-MGO を用いることにした根拠である。また Fe^{3+} の除去には四ツ柳氏らの提案通り、クペロンを用いるクロロホルム抽出除去法によったがこの場合 Co^{2+} の同時除去を考える必要がないので抽出液の pH を 0~1 として行なった。これは同時に共存するバナジウムの除去にも役立っているものと考えている³⁾。その他は全く同氏らの方法

に従った上記 3.1 の定量操作によって各種原油中の Ni を定量することとした。

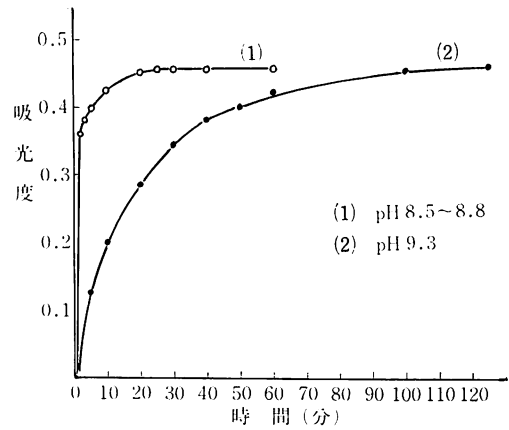


図 2 Ni-PAR 錯体の呈色状況
(3-MGO 添加; Ni^{2+} 濃度 20 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$)

表 1 Ni 定量における Co^{2+} の影響と
3-MGO によるマスキング

Ni^{2+} 20 μg を含む 溶液に共存する Co^{2+} 量 (μg)	Ni^{2+} 量の測定値 (μg)	
	3-MGO 処理 をしないもの	3-MGO 処理 をしたもの
0.1	20.9	20.0
20.0	38.2	20.0
50.0	65.6	20.0

3. 4 原油中のニッケルの分析結果

直接測定に用いた試料溶液は上記「原子吸光光度法による原油中の微量ニッケルの定量」に用いたものと全く同一のものである。測定結果は表 2 の如くで同法による測定値とほぼ一致した値が得られた。

表 2 原油中のニッケルの分析結果

単位 p.p.m.

原油の種類	吸光度法	原子吸光度法	原油の種類	吸光度法	原子吸光度法
① ARABIAN MEDIUM	2.8	2.7	⑥ IRANIAN HEAVY	31.9	31.6
② ARABIAN HEAVY	15.2	15.1	⑦ ZUBAIR	4.9	4.8
③ KUWAIT	8.4	8.3	⑧ SUMATRA LIGHT	8.8	7.6
④ KAHFJI	15.4	16.6	⑨ MONAGAS	76.0	77.2
⑤ HOUT	6.0	5.5	⑩ TIAJUANA	38.0	37.4

4 結 語

共存するコバルトのマスキングに3-MGOを用いること、鉄の抽出除去の際の pH を 0~1 で行なった以外は全く四ッ柳氏らの提出した方法に従って原油中の微量ニッケルの定量を行なったが、ほぼ満足すべき結果が得られた。

PAR はジメチルグリオキシム法²⁾の約5倍の感度を有する高感度発色試薬ではあるが、原油中のニッケルの定量のように多種の金属が共存する場合それらの影響をうけ定量を困難にする欠点があった。しかし、本報の如くゼフィラミンならびにマスキング剤としてクペロン、3-MGO および EDTA を併用する抽出吸光光度法によれば、選択性がすぐれ感度よくしかも正確に定量できることが明らかになった。マスキングのためやや複雑な操作にはなるが、操作、特に pH の調整等を慎重に行なうことによって、よい結果が得られ

ることがわかったので今後実用分析法としてその有用性が一層高められるものと思う。

最後にこの研究に種々ご厚情ご教示を賜った北大工学部青村、四ッ柳両先生に心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 四ッ柳, 山下, 青村: 分析化学, 19 981 (1970)
- 2) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals," p. 669 (1958)
- 3) E. B. Sandell: *ibid*, p. 60 (1958)
- 4) 四条 武内: 分析化学, 14 511 (1965)
- 5) O. I. Milner: "Analysis of Petroleum for Trace Elements," p. 68 (1963)
- 6) 山下, 四ッ柳, 青村: 分析化学, 20 1282 (1971)
- 7) 佐藤秀雄: 「苫小牧工業高等専門学校紀要」第8号 (1973)

(昭和48年1月10日受理)