

# オレンジⅡによる微量アミンの抽出吸光光度定量

城 温三\*・藤井雄二郎\*・皆川 和明\*\*

## Spectrophotometric Determination of Trace Quantities of Dodecylammonium Acetate with Orange Ⅱ

Onzō JYō, Yūjiro FUJII and Kazuaki MINAKAWA

### Abstract

A procedure is described for quantitative determination of trace quantities of dodecylammonium acetate (DAA) which are proportionally extracted into chloroform layer with orange Ⅱ from aqueous solutions containing up to  $2.5 \times 10^{-7}$  mole and down to  $1 \times 10^{-8}$  mole of DAA. It is observed that the stable color developed by DAA and orange Ⅱ shows the maximum absorption at  $485m\mu$ , of which intensity does not change providing the pH of the aqueous solution is 3.5–5.0. The composition of the complex extracted with chloroform is confirmed to be 1 : 1 molar ratio of DAA to orange Ⅱ by the continuous variation method. This procedure is also suitable for estimating the amount of DAA adsorption on silicate minerals in the flotation pulp.

### 1. 緒 言

ドデシル・アンモニウム・アセテート（以下 DAA と略記）は非金属鉱物の浮遊選鉱における陽イオン性捕収剤として用いられ、さきにメチレンブルー分相滴定法<sup>1)</sup>を用いて DAA を定量する方法を用いた長石に対する DAA の捕収性に関する研究<sup>2)</sup>を公表した。

珪酸塩鉱物の浮遊選鉱法に関する研究の一環として苦土カンラン石に対する DAA の吸着量を測定するにあたり、さらに微量の DAA 溶液を定量する必要が起ったが、従来の定量法では感度、精度ともに不十分な点があったので、第4級アンモニウム塩の吸光光度法の呈色試薬として用いられたオレンジⅡ<sup>3)</sup>を第1級アミンの DAA の定量に適用することを考え、その分析条件について検討し、微量の DAA の吸着量の測定に必要な精度で適用しうることを明らかにした。

### 2. 実験装置および試薬

#### 2.1 実験装置

吸光度の測定には東京光電株式会社製二重分光光度計12型を使用し、pHの測定には日立堀場製 M-3型ガラス電極 pH メーターを使用した。

#### 2.2 試 薬

DAA 溶液：ラウリルアミン  $C_{12}H_{25}NH_2$  0.9268g を精秤し、マイクロビュレットで酢酸 0.286ml を加

え、蒸留水に約2時間攪拌溶解させ、500ml とした。この溶液を  $1 \times 10^{-2}$  mol/l の保存溶液とし、使用にあたり一定倍数に希釈して使用した。

オレンジⅡ溶液：オレンジⅡは  $HOC_{10}H_6N : N-C_6H_4SO_3Na \cdot 5H_2O$  の分子式で 0.2g を精秤し、溶解して 0.2% 溶液とした。使用にあたり 0.02% 溶液を調製した。この濃度は  $4.54 \times 10^{-4}$  mol/l に相当する。

pH 緩衝液：0.2M 酢酸と 0.2M 酢酸ナトリウム溶液を混合する Walpole 氏緩衝液<sup>4)</sup>を混合し、呈色溶液の pH を規制した。

また、抽出にはクロロホルムの特級品を使用した。

### 3. 実験方法および分析条件の検討

#### 3.1 DAA-オレンジⅡ錯化合物の吸収曲線

オレンジⅡ溶液は橙赤色を呈し、0.002% 溶液の蒸留水に対する吸収曲線を Fig. 1 曲線 I に示す。曲線 I から呈色試薬として用いるオレンジⅡは波長 485~490m $\mu$  に最大吸収をもつことがわかった。

$2.5 \times 10^{-4}$  mol/l の DAA 溶液 0.5ml, すなわち  $1.25 \times 10^{-7}$  mol の DAA に 0.02% オレンジⅡ溶液 4.5 ml, 緩衝液 5 ml を加え、蒸留水で 15ml とし、クロロホルム 5 ml で抽出し、クロロホルムのブランクに対する吸収を求めた。緩衝液の pH 3.61 および 4.60 を用いたときの吸収曲線をそれぞれ Fig. 1 の曲線 II および III に示す。両曲線とも波長 485m $\mu$  に最大吸収をも

\* 資源工学科

\*\* 大学院工学研究科資源工学専攻

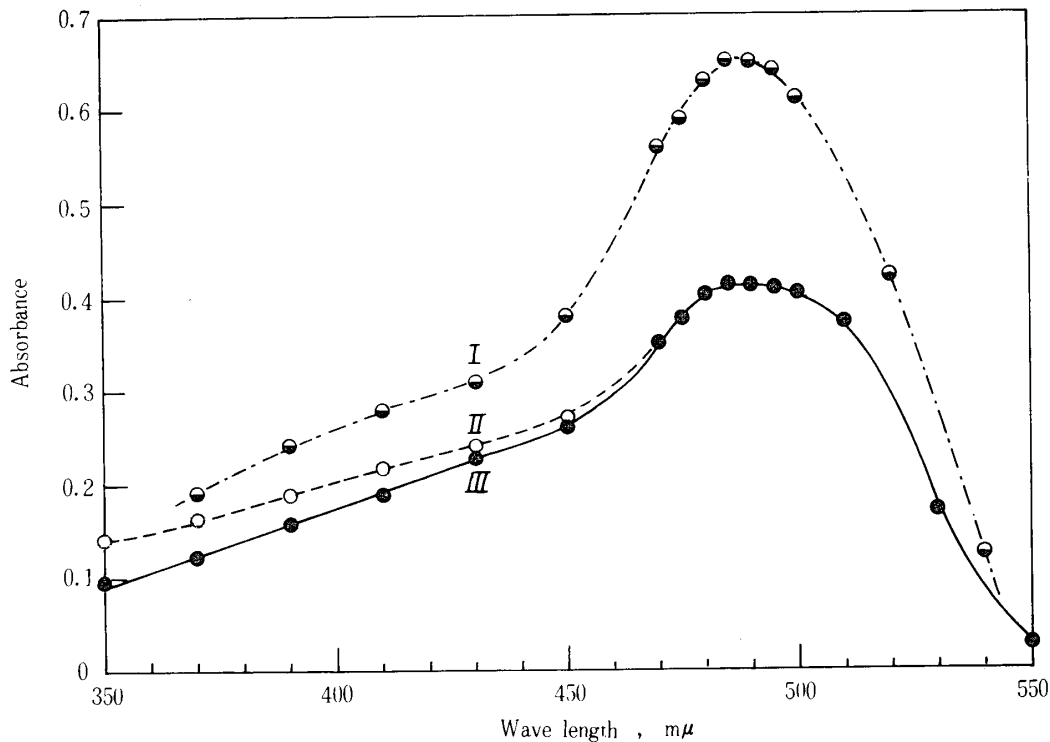


Fig. 1 Absorption curves

I : 0.002% orange II

II : DAA-orange II complex in chloroform, pH 3,61

III : DAA-orange II complex in chloroform, pH 4,60

ち、吸光度の値は一致しており、水溶液の pH のちが  
いによる影響は現われていない。

なお、水溶液を試験管にとり、クロロホルムで抽出  
するときピニールでおおったゴム栓をし手動で 150回  
激しく振とうした。初期の 50回の振とうで大部分の呈  
色錯化合物がクロロホルム抽出層に移ったが、抽出の  
完全を期するため 150回とした。

### 3.2 水溶液の pH の影響

pH 緩衝液を用いて pH 3.15 から 5.95 にわたり水溶  
液の pH を変化させ、クロロホルム抽出層の吸光度  
に及ぼす影響を調べた。その他の条件は Fig. 1 の曲  
線 II および III の場合と同様で、結果を Fig. 2 に示  
す。Fig. 2 において pH 3.5~5.0 にわたり吸光度は  
一定値を示しており、最大吸収波長も変化しなかつ  
た。なお、pH 5.0 以上における吸光度の低下は錯化  
化合物の生成が不十分か、あるいは錯化合物がクロロ  
ホルム層に十分移行しないためと思われる。また、pH  
3.5 以下において異常に吸光度が上昇しているが、オ  
レンジ II を添加し、DAA との錯化合物を形成させる  
ときは特に変化がないにもかかわらず、クロロホルム  
層に抽出すると濁りを生じ、そのため見かけの吸光度

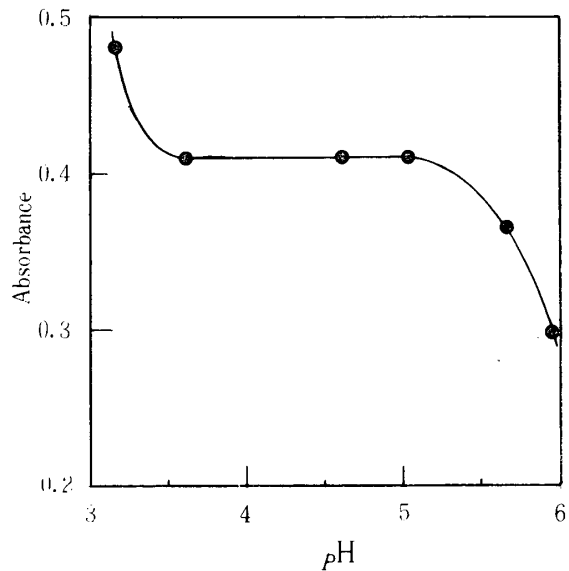


Fig. 2 Effect of pH on absorbance

が上昇しているように見え、錯化合物による吸光感度  
の上昇にもとづくものではなかった。したがって、以  
下の実験はすべて pH 4.60 で行なうことに決定した。

### 3.3 オレンジ II の添加量の影響

$5 \times 10^{-4}$  mol/l の DAA 溶液 0.5ml, すなわち 2.5

$\times 10^{-7}$ mol/l の DAA に加える 0.02 % オレンジ II 溶液の添加量を変化させ、pH 4.60 の緩衝液 5 ml を用い全量を 15ml とし、クロロホルム 5 ml により抽出した場合、オレンジ II と DAA のモル比に対する波長 485m $\mu$ におけるクロロホルム抽出層の吸光度を測定した結果を Fig. 3, 曲線 I に示す。曲線 I から、オレンジ II と DAA のモル比が増加するにしたがって吸光度が増加し、モル比約 8 で最大の吸光度となる。しかし、モル比 11 以上においては吸光度がやや低下する傾向が認められ、DAA に対して過剰の呈色試薬を添加する場合には、注意を要することがわかった。

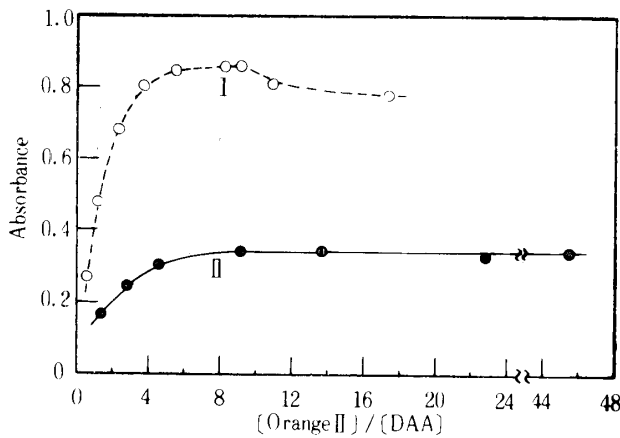


Fig. 3 Effect of molar ratio of [Orange II] / [DAA] on absorbance

次に、 $1 \times 10^{-4}$ mol/l の DAA 溶液 1 ml, すなわち  $1 \times 10^{-7}$ mol の DAA について同様な実験を行なった結果を Fig. 3 に併せて曲線 II として示した。曲線 II からオレンジ II と DAA のモル比が 9 以上においては吸光度が一定値を示しており、この場合、過剰の呈色試薬の添加に伴う吸光度の低下は認められなかった。以上の結果から、オレンジ II の添加量として DAA の 8~9 倍を用いることが適当であると思われる。

3.4 呈色の安定性

485m $\mu$ におけるクロロホルム抽出液の吸光度に対する、呈色試薬添加後の経過時間の影響を 10~90分におけたり調べた結果、吸光度の経時変化が認められず、きわめて呈色が安定であることがわかった。

3.5 DAA-オレンジII錯化合物の組成

クロロホルムに抽出される DAA-オレンジ II 錯化合物の組成を決定するため、485m $\mu$ における吸光度を連続変化法<sup>5)</sup>によって調べた。 $0.2 \times 10^{-4}$ mol/l の DAA 溶液 1~9 ml と  $0.2 \times 10^{-4}$ mol/l のオレンジ II 溶液 9~1 ml をとり、合計の容積を 10ml とし、同時に

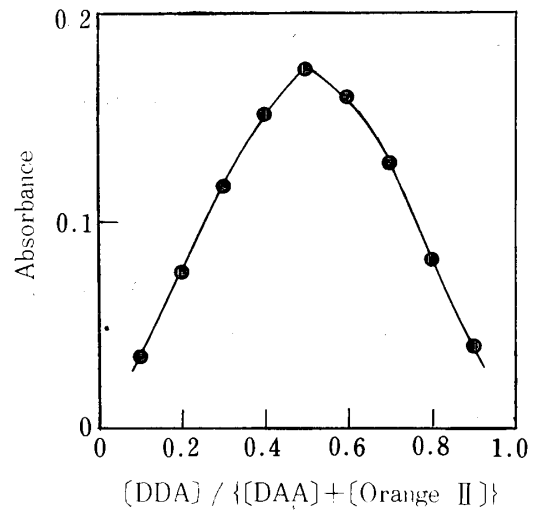


Fig. 4 Continuous variation method

H が 4.60 となるように溶液を調製し、クロロホルムで抽出した。 $[DAA] / {[DAA] + [Orange II]}$  に対する吸光度の変化を Fig. 4 に示す。Fig. 4 において、 $[DAA] / {[DAA] + [Orange II]} = 0.5$  に最大の吸光度が現われることから、DAA とオレンジ II とが反応して生成する橙赤色の錯化合物は 1 : 1 の結合比であることが明らかになった。

4. DAA の吸光度分析法

以上のように吸光度に及ぼす要因を検討した結果をもとにし、吸光度分析による DAA の定量操作を次のように決定した。 $2.5 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-7}$ mol の種々の DAA を含む溶液 0.5ml に 0.02% オレンジ II 溶液 4.5ml, pH 4.60 の緩衝液 5 ml を加え、水を加えて 15ml にする。クロロホルム 5 ml を加えて激しく 150 回振とうし、静置後水溶液と有機層の 2 層に分離したのち、クロロホルムの吸光度をクロロホルムのブランクに対し波長 485m $\mu$  において測定する。これらの場合の測定結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 において、 $2.5 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-7}$ mol の範囲で Beer の法則が成

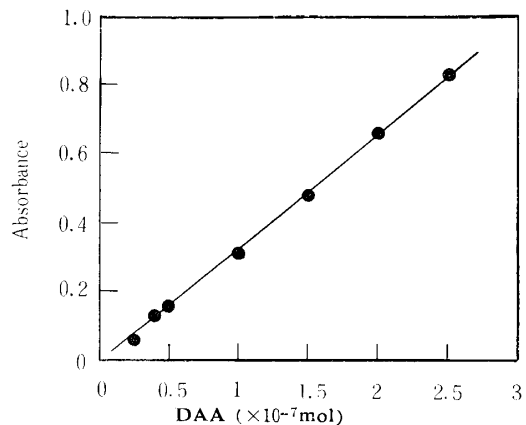
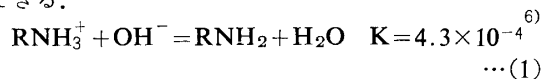


Fig. 5 Calibration curve, 1

立していることがわかった。

他方, DAA は pH の上昇に伴い加水分解し, アミン分子を生成する. アミン分子とアミンイオンの濃度の比は次式によって pH の関数として計算することができる.



ここに  $\text{RNH}_3^+$  はドデシル・アンモニウム・イオンを,  $\text{RNH}_2$  はドデシル・アミン分子をそれぞれ表わす. Fig. 5 の実験を行なうにあたり, 使用した DAA 溶液の最大濃度は  $5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$  であったが, (1) 式の関係からアミン分子の濃度は pH 約 9.2 で  $2 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  となる. また, アミン分子の溶解度は  $2 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ <sup>7)</sup> であるため, pH 9.2 以上では溶液が白濁し, アミン分子の沈澱が析出してくる. そのため DAA の吸着実験において, pH を特に変化させた溶液中における吸着量を求めたいとき, アミン分子の溶解度以下の濃度, たとえば  $1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  の溶液を用いる必要が生じる. したがって, このような点を考慮して,  $1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  の DAA 溶液 10ml, すなわち  $1 \times 10^{-7} \text{mol}$  の DAA 以下の領域について検量線を作成しておくことが必要であった. 結果を Fig. 6 に示す.  $1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  の DAA 溶液について(1)式の関係を用いアミンイオンとアミン分子とが平衡する pH を求めると 11.0 をうる. Fig. 6 の結果から  $1 \times 10^{-8} \text{mol}$  の DAA をも再現性よく定量できたので, 吸着実験に十分利用しうることが明らかになった.

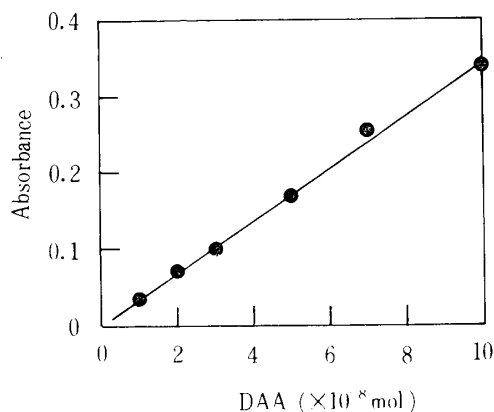


Fig. 6 Calibration curve, 2

また, オレンジ II はアミンイオンと反応して錯化合物を形成するので抽出し吸光光度分析を行ないうるが, アミン分子とは反応を起こさない. したがって, アミン分子が存在するような高い pH の DAA 溶液の場合には, 試薬の添加に関してまず, pH 緩衝液を加え溶液の pH を低下させてから, オレンジ II 溶液を添加する操作順序でなければならないと考えられる.

Vol. 22 No. 3 (1972)

しかし, 実際の分析操作ではオレンジ II を先に添加し, 緩衝液をあとで添加する逆の順序に行なっても, クロロホルム抽出液の吸光度は同一の値を示した. このことから, アミンイオンとアミン分子との間の(1)式の関係が完全に可逆的であることが推定される.

なお, この微量 DAA の定量法を, 苦土カンラン石固溶体に対する DAA の吸着実験に応用するにあたり, 固溶体から溶出するマグネシウム, カルシウムあるいは亜鉛等のイオンが吸光度に妨害を与えることが考えられるが, 自然溶出の程度のイオン量では吸光度に全く影響を与えないことから, DAA の吸着量の測定にこの方法を利用できることを確認した.

## 5. 総 括

微量の DAA を定量するにあたり, オレンジ II を呈色試薬とし, 反応錯化合物をクロロホルムで抽出し, 吸光光度分析するときの定量条件について検討した. 得られた要点は次のようである.

- 1) クロロホルムに抽出される錯化合物は橙赤色で, 波長  $485 \text{m}\mu$  に吸収の極大をもつ.
- 2) 水溶液の pH 3.5~5.0 にわたり, クロロホルム抽出層の吸光度は一定で, 定量には pH 4.60 を採用した.
- 3) DAA に対して 8~9 倍のオレンジ II の量を添加する必要がある.
- 4) クロロホルム層の呈色の安定性は 10~90 分にわたりきわめてよい.
- 5) DAA とオレンジ II は 1 : 1 の化学量論的結合をなす.
- 6) DAA  $2.5 \times 10^{-7} \text{mol}$  まで検量線は直線関係を示し,  $1 \times 10^{-8} \text{mol}$  の DAA を再現性よく定量することができる.

## 参 考 文 献

- 1) 三雲次郎, 浅原照三, 今井怡知朗: 石鹼・界面活性剤, 工業化学全書 11, 日刊工業新聞社 (1966) p. 160~71
- 2) 城 温三, 藤井雄二郎, 安田式郎: 山口大学工学部学術研究報告, 20, 337~44 (1970)
- 3) A. V. Few and R. H. Ottewill: J. Colloid Sci., 11, 34~8 (1956)
- 4) 石橋雅義, 藤永太郎: ポーラログラフ分析法, 丸善 (1956) p. 398
- 5) 山本勇雄: 比色分析, 基礎分析化学講座 15, 共立出版 (1968) p. 36~42
- 6) D. W. Fuerstenau: J. Phys. Chem., 60, 981~5 (1956)
- 7) R. W. Smith: Trans. AIME., 226, 427~33 (1963)

(昭和46年12月15日受理)