

フローテーション/対イオン交換抽出法による極微量 リン酸及びヒ酸の吸光光度定量

後藤 伸武, 大島 光子, 本水 昌二^{®*}

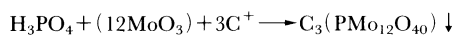
(1992 年 10 月 19 日受理)

フローテーション/対イオン交換抽出法を用いる極微量リン酸、及びヒ酸の吸光光度定量法を確立した。オルトリン酸とモリブデン酸との反応により生成したモリブドリン酸にマラカイトグリーン(MG⁺)をイオン会合させ、この会合体を水相と有機相(シクロヘキサン+イソブチルメチルケトン=8+1 v/v)の界面にフローテーションさせる。この後、MG⁺と近い極大吸収波長をもつ染料陰イオン(A⁻と略記)とモリブドリン酸を交換し、(MG⁺・A⁻)イオン会合体を有機相(フローテーション溶媒+1,2-ジクロロエタン)に抽出する。ヒ酸も類似のイオン会合体を形成するため、同様にして定量することができる。A⁻としては新規合成酸性染料の4'-ヒドロキシ-3,5,3',5',2'',6''-ヘキサクロロフクソン(以後、Cl₆BZと略記)を用いた。リンを基準とした見掛けのモル吸光係数は620 nmで $5.7 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。この方法によるRSDは $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ のリン酸で0.29% ($n=10$)であった。本法は試薬から試験値が0.005と低く、6倍の濃縮も可能であり、これによりsub-ppb($10^{-10} \text{ g ml}^{-1}$)レベルのリンの定量が可能となった。又ヨウ化物イオン、過塩素酸イオン、ラウリル硫酸イオンなどのイオン会合抽出されやすい疎水性イオンの影響は、溶媒抽出法に比べはるかに小さいことが分かった。本法を海水、鉄鋼試料中のリン、ヒ素の定量に応用した。

1 緒 言

リン酸の吸光光度定量法としてはヘテロポリ酸生成反応を用いるものが大部分である。生成したヘテロポリ酸(モリブデン黄)を還元し、その還元生成物の青色の吸光度を測定する方法(モリブデン青法)が、感度、共存物質の妨害などを考慮して、モリブデン黄法よりもよく用いられているが、極微量リン酸の定量には感度が不十分で加熱濃縮、抽出濃縮などの面倒な前処理を必要とする。著者らは感度の飛躍的向上を目指し、モリブドリン酸と陽イオン染料を反応させ、反応生成物(染料陽イオンとのイオン会合体)中の染料の吸収を利用する方法について検討し、河川水中のリン酸の定量を行った¹⁾。又そのイオン会合体をトルエン+イソブチルメチルケトン(MIBK)混合溶媒に抽出し、吸光光度定量することにより、鉄鋼及び海水中のリン酸の定量を行った(モル吸光係数 $\epsilon=2.3\sim 2.8 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{2)~4)}。しかしこの抽出法は、陰イオン界面活性剤や過塩素酸イオンなどの疎水性陰イオンが多量に共存すると著しい正の妨害を受ける。

モリブドリン酸イオンと疎水性陽イオン(C⁺)とのイオン会合体は水相中で沈殿となりやすい。



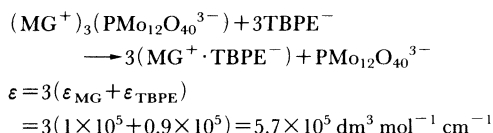
田口ら⁵⁾、Matsubara ら⁶⁾⁷⁾、Kan ら⁸⁾はイオン会合体をメンブランフィルター上に捕集し、フィルターごと有機溶媒に溶解させる汙過/溶解法により吸光光度、蛍光光度定量を行った。例えばマラカイトグリーン(MG⁺)を用いる吸光光度法では、 $\epsilon=2.8 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となった⁷⁾。

一方、染料陽イオンとモリブドリン酸イオンとのイオン会合体は、極性の小さな含酸素有機溶媒相と水相の界面に浮上(フローテーション)されやすい。従って、フローテーションされたイオン会合体を極性溶媒に溶解し、吸光度測定するリン酸の定量法も種々行われている^{9)~12)}。この他にも高感度定量を目的として、藤永らはヘテロポリ酸中のモリブデンを定量し、間接的にリン酸の定量を行っている¹³⁾。

以前著者らはMGと陰イオン染料のテトラプロモフェノールフタレインエチルエステル(TBPE)を用い、フローテーション/対イオン交換抽出法によるsub-ppbレベルのケイ素の定量を可能にした¹⁴⁾。本研究では、

* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

高感度で共存物質の影響の小さいリン酸の定量法開発を目的とし、このフローテーション/交換抽出法のリン酸定量への適応について検討した。この方法は、フローテーション後極性有機溶媒で会合体を溶解する方法に比べ、試薬から試験値の吸光度を低く抑えることができ、又リンに対する見掛けのモル吸光係数を飛躍的に向上させることができる。すなわち、



となり、感度を大幅に向上させることができる。本研究では更に、アルカリ性では退色がみられる TBPE の代わりに新規合成染料の 4'-hydroxy-3,5,3',5',2'',6''-hexachloro-fuchsone¹⁵⁾について検討した。なおこの染料は benzaurin のクロロ誘導体と考えられるので、hexachlorobenzaurin と命名し、Cl₆BZ と略記することとした。この染料は抽出性も良く、アルカリ水溶液中でも長時間退色しない。又、本法ではヒ酸もリン酸と同様に反応するため、Na₂S₂O₃ 添加によりヒ酸を還元したものとの吸光度の差より、ヒ酸の定量も可能となった。

2 実 験

2・1 試 薬

リン酸標準溶液 (10⁻² M): 市販特級リン酸二水素カリウムを減圧下 (5 mm Hg) 50°C で恒量になるまで乾燥し、水に溶解する。使用前に適宜正確に希釈して用いた。

モリブデン酸アンモニウム溶液 (Mo, 0.4 M): モリブデン酸アンモニウム (NH₄)₅Mo₇O₂₄·4H₂O (MERCK 製 Pro Analysi) 7.1 g を水に溶解し 100 ml とする。

MG 溶液 (5×10⁻⁴ M): MG シュウ酸塩 (東京化成工業製 TCI-Ace) 0.0232 g を水に溶かして 100 ml とする。

Cl₆BZ 溶液 (2×10⁻⁴ M): 合成した Cl₆BZ¹⁵⁾ 0.024 g をエタノール 5 ml に溶解した後、0.1 M の NaOH を 0.5 ml 加えてアルカリ性にし、水を加えて 250 ml とする。

TBPE 溶液 (2.5×10⁻⁴ M): TBPE・カリウム塩 (東京化成工業製) 0.0175 g を、5 ml のエタノールで溶かし、数 ml の水を加えて 200 ml の分液漏斗に移す。これに 1,2-ジクロロエタン (DCE) 70 ml, 1 M の HCl 2 ml を加える。よく振り混ぜ、TBPE の酸型 (TBPE·H)

を有機相に抽出する。両相分離後有機相を取り出し、DCE を加えて 100 ml の貯蔵液とする。使用に際し適宜 DCE で希釈して用いる。

フローテーション溶媒: シクロヘキサンと MIBK の混合溶媒 (8+1 v/v) を用いた。

塩酸、硫酸は精密分析用を用い、その他の試薬もすべて特級品を用いた。又水はイオン交換/蒸留により精製した水を更に超純水製造装置 (ミリポア製 Q Lab) で精製したものを用いた。

2・2 装 置

吸光度の測定には日本分光製 Ubest-35 分光光度計を用い、光路長 10 mm のガラスセルを用いた。イオン会合体のフローテーション及び抽出には 50 ml のガラス製分液漏斗を用い、イワキ製 V-D 型 KM シューカーを用いて振り混ぜた。

2・3 標準操作法

分液漏斗に試料水溶液 10 ml ないしはそれ以下を採り、水を加えて 10 ml とする。ヒ酸が共存しているときは、2×10⁻² M Na₂S₂O₃ 溶液 0.1 ml を加える。これに 10 M 塩酸 1 ml, モリブデン酸アンモニウム溶液 1 ml, MG 溶液 0.5 ml を加える。更にフローテーション溶媒を 2 ml 加えた後 5 分間振り混ぜる。水相を捨て有機相を 5 ml の水で 2 回洗い、DCE 8 ml, Cl₆BZ 水溶液 1 ml, 0.25 M ホウ砂緩衝液 (pH 9) 5 ml を加え、手で 10 回以上振り混ぜる。両相分離後、有機相の吸光度を 620 nm にて測定する。ヒ酸の濃度は、Na₂S₂O₃ を加えていないものと、加えたものの定量値の差から求める。

3 結果及び考察

3・1 吸収曲線、検量線及び再現性

Fig. 1(a) に MG, Cl₆BZ 及びそのイオン会合体、Fig. 1(b) に MG, TBPE 及びそのイオン会合体の抽出溶媒 (フローテーション溶媒+DCE=1+4) 中における吸収曲線を示す。Fig. 1(a) から分かるように、MG と Cl₆BZ の極大吸収波長はほぼ一致しており、そのイオン会合体の極大吸収波長は、二つの染料の極大吸収波長 620 nm に重なり、モル吸光係数は二つの染料イオンのモル吸光係数の和にほぼ等しい。一方、TBPE の極大吸収波長は MG よりも少し短波長側にあるが、イオン会合体の極大吸収波長は 610 nm にあり、モル吸光係数は MG と TBPE の和にほぼ等しい。従って、ヘテロポリ酸を Cl₆BZ 又は TBPE と交換抽出することにより大

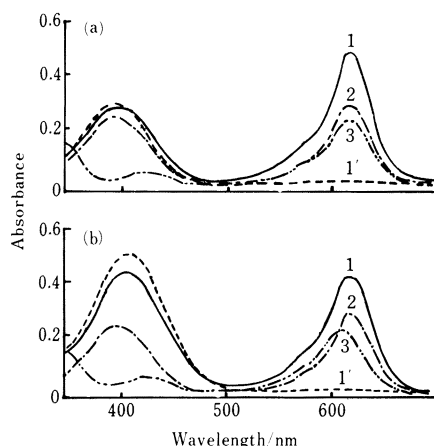


Fig. 1 Absorption spectra of the ion associates in the extraction solvent

(a) Cl_6BZ and MG system, (b) TBPE and MG system. 1, 8×10^{-7} M phosphate in initial sample; 1', reagent blank for curve 1; 2, ion associate of MG^+ (pairing ion: lauryl sulfate ion); 3, ion associate of Cl_6BZ (a) or TBPE (b) (pairing ion, tetrapentylammonium ion). Reference, solvent.

幅な感度の向上が可能である。 Cl_6BZ を用い、標準操作法に従って得られた検量線はリン $50 \mu\text{g}$ 以下の範囲で良好な直線性を示し、その傾きから求めたリンに対する見掛けのモル吸光係数は $5.69 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。この値は陽、陰イオン染料のモル吸光係数の和 $(10+9) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の約 3 倍となっており、ヘテロポリ酸生成、フローテーション、対イオン交換の各反応は定量的に進行していることが分かる。本法における試薬から試験液の吸光度は 0.005 と低く、リン酸 1×10^{-6} M での 10 回繰り返し実験の吸光度の平均値は 0.555 であり、RSD は 0.29% であった。又、TBPE を用いる交換抽出法では、見掛けのモル吸光係数は $5.51 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、試薬から試験値は 0.004 となり、 Cl_6BZ とほぼ同様の値であった。しかし、 Cl_6BZ の水溶液は長期間安定であり、水に溶解するのみでよいが、TBPE は水溶液中でエステル加水分解に基づく退色が著しいため、あらかじめ酸型として DCE に抽出したものをを用いなければならない。以上のように、極大吸収波長の一致、試薬の安定性、溶液調製の簡便性の点から、以後の実験では、 Cl_6BZ を用いることとした。

3・2 ヘテロポリ酸生成反応に及ぼす酸濃度の影響

塩酸、硫酸について検討した結果を Fig. 2 に示す。

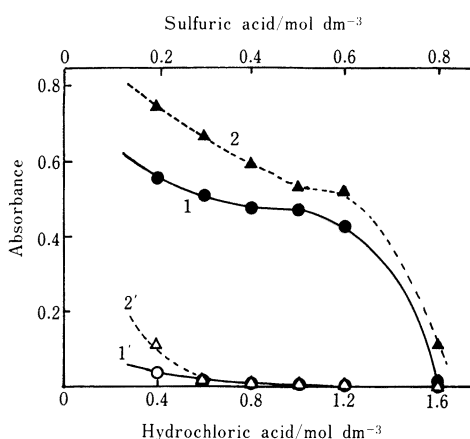


Fig. 2 Effect of the acid concentration

1, hydrochloric acid; 2, sulfuric acid; 1 and 2, 8×10^{-7} M phosphate; 1' and 2', each reagent blank. Reference, solvent.

硫酸は塩酸に比べて同じ酸濃度で多少大きな吸光度を示すが、吸光度のばらつきが大きく再現性がよくない。これは酸濃度の変化量に対する吸光度の変化量が大きいためである。塩酸ではこのようなことがなかったため以後塩酸を使用することとした。

3・3 モリブデン酸濃度の影響

モリブデン酸 (Mo として) 0.016 M 以上の濃度で吸光度はほぼ一定の値を示すことが分かった。又 0.048 M 以上では試薬から試験値が上昇するので、モリブデン酸は最終濃度 0.032 M とし、0.4 M のものを 1 ml 加えることとした。

3・4 MG 濃度の影響

MG 1×10^{-5} M 以上の濃度で吸光度はほぼ一定となることが分かった。試薬から試験値は、MG 濃度が増加しても 3×10^{-5} M 以下でほとんど変化しない。これは、フローテーション後の水洗により過剰の MG が除かれるためである。MG 濃度は 2.5×10^{-5} M を用いることとした。

3・5 陰イオン染料 (Cl_6BZ) 濃度の影響

Fig. 3 に Cl_6BZ 濃度について検討した結果を示す。図よりモル比でリン : Cl_6BZ = 1 : 3 で反応していることが分かる。又、屈曲点が明確に現れており、カーブした TBPE に比べ Cl_6BZ は抽出性、反応性が良いことが分

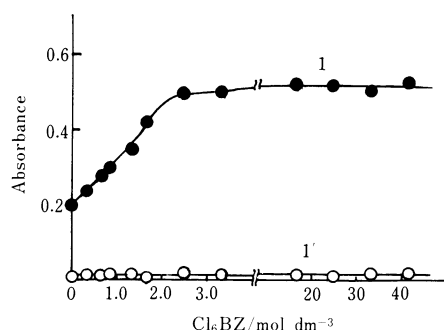


Fig. 3 Effect of anionic dye (Cl_6BZ) concentration 1, $8 \times 10^{-7} \text{ M}$ phosphate; 1', reagent blank. Reference, solvent.

かる。 Cl_6BZ 濃度は $2.7 \times 10^{-6} \text{ M}$ を用いることとした。

3・6 ヒ酸の反応性の検討

一般にモリブドリン酸生成と同じ条件下で、ヒ酸も定量的にモリブドヒ酸を生成する。しかし亜ヒ酸は全くヘテロポリ酸を生成しないことを利用して、溶媒抽出法では酸化剤、還元剤の有無による吸光度の差から、リン酸、ヒ酸、亜ヒ酸の分別定量を行っている²⁾。本報でも同様にヒ酸の定量について検討した。ヒ酸を用いて得られた検量線から求めたヒ素に対する見掛けのモル吸光係数はリン酸の場合と実験誤差内で一致した。又、検量線の直線性も良好であった。リン酸のみの定量においては、 $2 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の存在下でヒ酸を亜ヒ酸に還元することにより、ヒ酸の影響を完全に除くことができた。これらの吸光度の差からヒ酸の定量も可能である。

3・7 共存イオンの影響

Fig. 4 に示すようにケイ素(IV)は酸濃度の高い本定量条件下ではヘテロポリ酸を生成しにくいため $1.78 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、鉄(III)は $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ でも影響がない。バナジウム(V)は $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以下では影響がない。ゲルマニウム(IV)の共存下では、 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上で吸光度が上昇し始め、正の誤差を与える。ヒ酸は3・6で述べたようにリン酸と同様に反応し微量でも妨害となるが、 $2 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加え亜ヒ酸に還元することにより、妨害を完全に除くことができる。溶媒抽出法では妨害が著しい疎水性陰イオンについて検討した結果を Fig. 5 に示す。ヨウ化物イオン、ラウリル硫酸イオン、過塩素酸イオンはそれぞれ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 1×10^{-4}

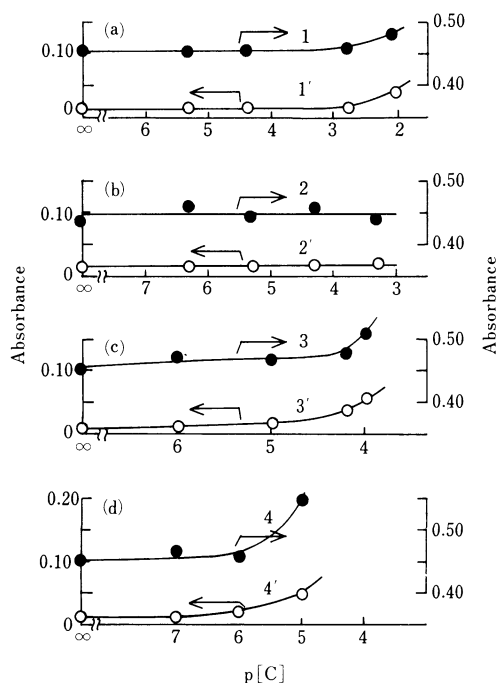


Fig. 4 Effect of the concentration of foreign inorganic ions

1~4, $8 \times 10^{-7} \text{ M}$ phosphate; 1'~4', reagent blank. Reference, solvent. (a), Si(IV); (b), Fe(III); (c), V(V); (d), Ge(IV). C, concentration of ions (mol dm^{-3}).

M 、 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以下ではほとんど影響がなかった。これは、MG とこれらのイオンがイオン会合体を形成してもフローテーションされにくく、水相に残り、たとえ一部フローテーションされてもその後の洗浄により容易に除去されるためである。陽イオン界面活性剤としてゼフィラミンについて検討した。 $6 \times 10^{-8} \text{ M}$ では影響はないが、それ以上では妨害を与える。これはゼフィラミンがヘテロポリ酸とイオン会合体を形成し、MG とのイオン会合を妨げることによる。更に高濃度に存在すると過剰のゼフィラミンがフローテーション溶媒に抽出され、以後の操作で陰イオン染料とイオン会合体を形成して抽出されるため、大きな正の誤差を与えることになる。なお、これらのイオン以外についても妨害濃度を調べた結果をまとめて Table 1 に示す。

3・8 抽出溶媒の体積及び水相体積の影響

濃縮による高感度化を目指し、抽出溶媒の体積について検討した。有機相の体積が 5~15 ml の範囲では反応

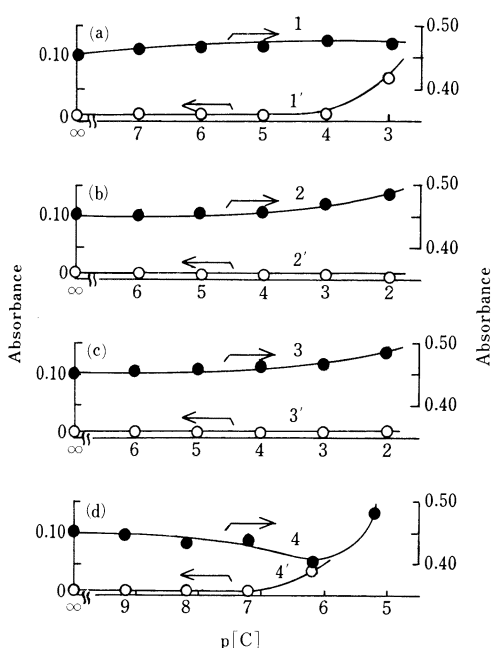


Fig. 5 Effect of the concentration of foreign hydrophobic ions
1~4, 8×10^{-7} M phosphate; 1'~4', reagent blank. Reference, solvent. (a), lauryl sulfate; (b), ClO_4^- ; (c), I^- ; (d), tetradecyldimethylbenzylammonium ion (Zeph^+). C, concentration of ions (mol dm^{-3}).

は定量的に進行することが分かった。ただし、フローテーション溶媒と DCE の混合比 (1:4) を変えると反応は定量的に進まなかった。

次に、有機相は 5 ml とし、水相体積を変えて検討した。水相体積 30 ml の場合の吸光度は 10 ml の場合の 86% になったが、検量線の直線性は良好で、再現性も

Table 1 Tolerable concentration of foreign ions

Ions	Added as	Tolerable concentration/M
Na^+	NaCl	1×10^{-2}
K^+	KCl	1×10^{-2}
NO_3^-	NaNO_3	1×10^{-2}
Si(IV)	Na_2SiO_3	1.8×10^{-3}
Ca^{2+}	CaCl_2	1×10^{-3}
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1×10^{-3}
Mg^{2+}	MgCl_2	1×10^{-3}
Zn^{2+}	ZnSO_4	1×10^{-3}
ClO_4^-	NaClO_4	1×10^{-3}
$\text{LS}^{-\text{a})}$	Na salt	1×10^{-4}
Fe^{3+}	FeCl_3	5×10^{-4}
I^-	NaI	1×10^{-4}
V(V)	NH_4VO_3	1×10^{-5}
Ge(IV)	GeO_2	1×10^{-6}
$\text{Zeph}^{+\text{b})}$	Cl salt	6.2×10^{-8}

a) Lauryl sulfate; b) Zephiramine (tetradecyldimethylbenzylammonium ion)

Table 2 Determination of phosphorus and arsenic in standard iron and steel samples

Sample	Sample soln. ^{a)} taken/ml	Absorbance		Phosphorus, %		Arsenic, %	
		P+As	P	Found	C.V. ^{b)}	Found	C.V. ^{b)}
NIST 361	1.00	0.369	0.235	0.013	0.014	0.017	0.017
NIST 364	1.00	0.519	0.205	0.011	0.010	0.041	0.052
JSS-050-3	1.00	0.419	0.324	0.018	0.019	0.012	0.011

a) Sample solution, $0.100 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$. b) Certified value. Samples were dissolved with adequate amounts of sulfuric acid and hydrogen peroxide, and the solutions were diluted to 100 cm^3 with water, according to the previous work¹⁶⁾.

Table 3 Determination of phosphate in sea water samples, and recovery test

Sample ^{a)}	Sample taken/ml	Absorbance	P found/ppb ^{b)}		Recovery ^{d)} , %
			This method	Other method ^{c)}	
Himeji Port ^{c)}	9.00	0.128 ± 0.003	7.5 ± 0.1	15.0 ± 0.2	97.2 ± 0.9
Akou Misaki	5.00	0.238 ± 0.003	25.5 ± 0.2	22.2 ± 0.2	97.3 ± 2.5

a) These were sampled on July 25, 1992. b) Mean values of two determinations and the deviations. c) Determined by solvent extraction method⁴⁾. d) Added phosphorus was 6.19 ppb. e) This sample contained 1×10^{-5} M anionic surfactant.

良いことが分かった。従って、水相 30 ml, 有機相 5 ml を用いれば 5.5 倍の濃縮が可能である。

3・9 鉄鋼試料中のリン、ヒ素の定量

標準操作法に従い鉄鋼試料中のリン、ヒ素を定量した結果を Table 2 に示す。鉄鋼試料は既報¹⁶⁾に従い、希硫酸と過酸化水素水を用いて溶解した (0.1 g/100 ml)。結果は標示値と良い一致を示し、本定量法を用いれば、特別な前処理なしに鉄鋼中のリン、ヒ素の定量が可能であることが分かった。

3・10 海水中のリンの定量

海水中のリン酸を定量した結果を Table 3 に示す。海水中にはさまざまなイオンが存在し、又リン酸は極微量しか含まれていないが、回収試験の値も良好であり、ppb レベルのリンの定量も可能であることが分かる。なお、姫路港の定量値が溶媒抽出法の値と大きく異なっているが、これは海水中に陰イオン界面活性剤が多量に含まれていたため、溶媒抽出法では正の誤差が生じたことによる。

本法は高感度であり、共存物質の影響が少ないことから、抽出されやすい疎水性イオンの共存が予想される環境試料など実際試料の分析に有用であることが実証された。

文 献

- 1) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tôei: *Analyst* (London), **108**, 361 (1983).
- 2) 本水昌二, 脇元利明, 桐栄恭二: 分析化学, **31**, 717 (1982).
- 3) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tôei: *Analyst* (London), **108**, 944 (1983).
- 4) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tôei: *Talanta*, **31**, 235 (1984).
- 5) 田口 茂, 糸岡栄幸, 後藤克己: 分析化学, **33**, 453 (1984).
- 6) C. Matsubara, Y. Yamamoto, K. Takamura: *Analyst* (London), **112**, 1257 (1987).
- 7) 松原チヨ, 吉原一博, 小林成美, 米原義之, 高村喜代子: 分析化学, **38**, 627 (1989).
- 8) M. Kan, T. Nasu, M. Taga: *Anal. Sci.*, **7**, 87 (1991).
- 9) J. Shida, T. Matsuo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2868 (1980).
- 10) M. Taga, M. Kan, T. Nasu: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **334**, 45 (1989).
- 11) T. Nasu, H. Minami: *Analyst* (London), **114**, 955 (1989).
- 12) T. Nasu, M. Kan: *Analyst* (London), **113**, 1683 (1988).
- 13) 藤永太一郎, 堀 智孝, 金田吉弘: 分析化学, **28**, 222 (1979).
- 14) S. Motomizu, M. Oshima, K. Araki: *Analyst* (London), **115**, 1627 (1990).
- 15) 本水昌二, 迎 孝洋: 日本分析化学会第 40 年会講演要旨集, p. 216 (1991).
- 16) 大島光子, 西崎陽子, 本水昌二: 分析化学, **37**, 554 (1988).



Determination of phosphate and arsenate by a flotation-pairing ion exchange/extraction method. Nobutake GOTO, Mitsuko OSHIMA and Shoji MOTOMIZU (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

Flotation-pairing ion exchange-extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of phosphate and arsenate were examined. Ion association complexes of heteropoly acids and a bulky cationic dye floated on the interface between an aqueous and a less polar organic solvent phase. After the flotation, the heteropoly acids were exchanged for an anionic dye, which have a high molar absorptivity and the similar maximum absorption wavelength to the cationic dye. The sum of the absorbances of the cationic and the anionic dyes was measured. In this work, malachite green (MG^+) and 4'-hydroxy-3,5,3',5',2'',6''-hexachlorofuchson (Cl₆BZ), a hexachloro derivative of benzaurin, were used as a cationic and an anionic dye. The recommended procedure for phosphate determination is as follows. To a 50-cm³ separatory funnel, take sample solution (up to 10 cm³); if arsenate coexists, add 0.1 cm³ of 2×10^{-2} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ to reduce arsenate to arsenite. Then, add 1 cm³ of 10 M hydrochloric acid, 1 cm³ of 0.4 M (as Mo) molybdate, 0.5 cm³ of 5×10^{-4} M Malachite Green, and 2 cm³ of flotation solvent (Isobutyl methyl ketone + cyclohexane = 1 + 8 v/v). After shaking for 5 min, discard the

aqueous phase, and wash the organic phase 2 times with 5 cm³ of water. After 1 cm³ of 2×10^{-4} M anionic dye solution, 8 cm³ of 1,2-dichloroethane and 5 cm³ of borax buffer (pH 9) are added, shake 10 times by hands. After the phase separation, measure the absorbance of the organic phase at 620 nm. As arsenate reacts under the same conditions as phosphate, arsenate can be determined by subtracting the amounts of phosphate from the total amounts of phosphate and arsenate which were obtained in the absence of Na₂S₂O₃. The apparent molar absorptivity of phosphate or arsenate was 5.7×10^5 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, and the absorbance of the reagent blank was 0.005. Six times concentration was achieved when 30 cm³ of aqueous phase and 5 cm³ of extraction solvent were used. Bulky anionic ions, such as iodide, perchlorate and lauryl sulfate, did not interfere with the determination of phosphate and arsenate. This method was applied to the determination of phosphate in seawater and iron and steel samples.

(Received October 19, 1992)

Keyword phrases

flotation-pairing ion-exchange-extraction; heteropoly acid; determination of phosphate and arsenate; Malachite Green and 4'-hydroxy-3,5,3',5',2'',6''-hexachlorofuchson; spectrophotometry.
