mixtures of cyclohexane, benzene, tetrahydrofuran, acetone and methanol at 35°C and cyclooctane, *p*-xylene, mesityl oxide and *n*-butanol at 90°C, respectively.

The results indicated that the mixed phases by both method A and B had nearly same characteristics and the polarity of the mixed phases

changed in parallel with the composition of stationary liquids. The addition of a small amount of the polar stationary liquids (2.5%) to 20% nonpolar phases caused an effective depression of tailing of oxygen-containing materials in either method A or B.

(Received May 24, 1962)

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いた銅の交換抽出ポーラログラフィー*

藤永 太郎, 石橋 道弘, 山下 和男**

キレート剤として、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（以後 Na-DDTC と略記）を用い、金属キレートの相互交換反応を利用した溶媒抽出分離ポーラログラフィーについて、著者らはすでにタリウム(I)、タリウム(II)、鉛、カドミウム、ビスマスなどの報告をした¹⁾²⁾。今回は本試薬による銅キレートの抽出について基礎的検討を行なった。その結果、銅キレートはクエン酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム緩衝剤いずれの場合にも、pH 1~13 の領域でクロロホルム中へ定量的に抽出されることが明らかになった。この際、緩衝剤グリシン pH 9~13 の領域で、シアニ化カリウムのマスキング効果を調べた。銅は完全にマスクされ、その抽出率は 0% に下るが、EDTA は pH 1~13 域で、銅に対してなんらマスキング効果を示さないことがわかった。クロロホルム中に抽出された銅キレートから銅を水層中に移すために、水銀を交換剤として選り検討した結果、モル比で 1.1 倍の水銀で 100% の交換が過っており、この際の過剰の水銀は 1N 硫酸酸性で硫酸ヒドラジンを作用させて金属に還元し、ろ過除去することによって銅の定量は可能となった。ビスマスと銅の波の分離にはクエン酸ナトリウム EDTA 複合支持電解質を用いた。諸条件を検討したのち、この方法を合成水銀試料中の銅の定量に適用し、0.005% の銅を ±4% の誤差で定量できた。

1 緒 言

今、一つの金属キレート $M_1(DDTC)_m$ が有機層中に存在するとき、これより更に安定なキレートを形成する他金属イオン M_2^{n+} を加えると、次式に示すような交換反応がおこる。

各種の金属イオンのつくる DDTC キレートにおけるこのような交換反応の一般的傾向*** に関しては Bode^{3)~7)}, Eckert⁸⁾ らによって経験的にその系列が示されている。上式に示すような交換抽出を利用して微量

* ポーラログラフによる分析化学的研究 (第 42 報)

** 京都大学理学部化学教室：京都市左京区吉田本町

*** $Hg > Ag > Cu > \overset{Ni}{Bi} > Pb > Cd > Sn^{2+}$,
 $Fe^{3+} > As^{3+}, Zn > Mn$

分析を行なう場合、比色法を適用しようとするれば、金属イオンあるいはキレートが呈色していなければならない、必然的にその適用の可能な範囲は限られる。一方、ポーラログラフ法によれば、支持電解質の適当な選択によって、そのような制限を受けることは少ないが、しかし、測定のために有機層から再び水層へ目的成分を移さねばならないという点において、迅速性を欠くという欠点がある。従来、このような交換反応を利用して、有機層中の微量の銅を比色法によって定量しようとした研究はいくつか知られている^{9)~11)}。しかし、有機層中の銅を水層中に交換反応を利用して移し、定量した例は知られていない。著者らはまず直流ポーラログラフを用い、銅-DDTC キレートの抽出について諸条件を検討した結果、クロロホルム層への抽出率は緩衝剤として pH 8 前後のグリシンを使用した場合、やや低下する以外はすべての pH 領域 (1~13) において定量的に抽出されることが明らかになった。次にクロロホルム層に抽出された銅-

DDTC キレートに対して, 交換剤に水銀(II)の水溶液を用いると, 水銀がモル比で銅の1.1倍以上存在すれば銅は100%水層中にもどる. ただpHが1以下になると交換速度が遅くなる現象がみられた. この操作において, 水層中に残る過剰の水銀はポーラログラフ的に銅より前放電であるから, 水銀が $1 \times 10^{-4} M$ 共存しているとき $1 \times 10^{-4} M$ 以下の銅の定量は困難になる. この際, 硫酸ヒドラジンを1N硫酸酸性で作用させ水銀を金属に還元しておけば, その妨害は除去でき, $1 \times 10^{-5} M$ の銅が定量可能となることがわかった. 本法において妨害元素としては水銀, ビスマスが考えられるが, 水銀は分別抽出によって除くことが可能であり, ビスマスはクエン酸ナトリウム EDTA 複合支持電解質¹²⁾を用いることによってその妨害を除くことができる. よって, この方法を水銀中の微量の銅の定量に適用し, 約0.005%の銅を誤差 $\pm 4\%$ で定量できることを見いだした. 以下, その詳細について述べる.

2 試薬と装置

2.1 試 薬

(1) DDTC 液: 特級 Na-DDTC を0.1N水酸化カリウムまたは0.1Nアンモニア水に溶解し, 0.5%(w/v)溶液として貯蔵した.

(2) クロロホルム: 分液ロート中において濃硫酸で着色しなくなるまで洗い, アルコールなどを除き, 水酸化ナトリウムの希溶液とふり, 最後に冷水で十分洗浄乾燥したのち精留して用いた.

(3) 銅(II)溶液: 金属銅(99.95%)を0.3204gひょう取して濃硝酸5mlに溶解し, これを純水で500mlに希釈して $1.084 \times 10^{-2} M$ 溶液とした.

(4) 水銀(II)溶液: 特級硝酸第二水銀を用い, $1.0 \times 10^{-2} M$ にしてかっ色びん中に保存した. 力価は常法に従って硫酸第二鉄アンモニウムを指示薬として, チオシアン酸アンモニウム標準液で滴定することによって決定した. また, 3.2.2で用いた水銀(II)は精製純金属水銀を硝酸に溶解して用いた.

(5) その他: クエン酸ナトリウム, グリシン溶液はそれぞれ1M溶液とし, リン酸二ナトリウム溶液は0.5Mとして貯蔵した. すべて特級品を用い, その他過塩素酸, 硝酸, アンモニア水などは, いずれも特級品または再蒸留を行なった純品である.

2.2 装 置

(1) ポーラログラフ: 柳本製作所製ペン記録式ガルバネレコーダー.

水銀滴下電極: 1N硫酸酸性, 加電圧0V(開回路)にて $m = 0.66 \text{ mg/sec}$, $t = 4.2 \text{ sec}$.

(2) その他: 抽出には柳本製 pH メーター Model 42-A, イワキ社製シェーカーなどを使用した.

3 実験および結果

3.1 基礎条件の検討

3.1.1 銅-DDTC 錯体の抽出率曲線 $10^{-3} M$ 銅(II)溶液2ml, 緩衝剤溶液(1Mグリシン, クエン酸ナトリウム, リン酸二ナトリウムなど)を5mlまたは10ml, 0.5% DDTC 溶液5ml, 純水90mlを加えたのち, 水酸化カリウムまたはアンモニア水, 硝酸でpHを調節し, 5分間放置したのち, 300ml 容分液ロートに移す. 20, 20, 10mlのクロロホルムでのおおの5分間ふって15分間静置したのち, 全クロロホルム層を100mlビーカー中に移す. このクロロホルム層内の銅(II)を定量するため, 混酸(過塩素酸:硝酸=3:1)8mlを加えてよく混ぜ, 加熱によりクロロホルムをとばすとともにキレートを分解する. 分解後残液(約2ml)を20mlメスフラスコに移し, 水で標線まで満たしてよく振り, 10分間窒素ガス通気後, $-0.1 \sim -0.6 V$ 対水銀池で直流ポーラログラムをとる. 回収率は破壊操作の前に $10^{-3} M$ 銅(II)溶液をさらに2ml加えて上記と同様に操作し, 波高を比較して求めた. その結果はFig. 1に示した. すなわち, 緩衝剤がグリシンの場合, pH 8において抽出率が下る以外は全pH域において銅はクロロホルム層へ定量的に抽出される. グリシン pH 8の場合でも, EDTAを加えれば100%抽出される. この現象の理由についてはまだ明らかにされていない.

3.1.2 EDTA およびシアン化カリウムのマスキング効果 EDTAとシアン化カリウムについて銅に対するマスキング効果を検討するため, 3.1.1と同操作によって抽出率を測定した. EDTAは0.02M, シアン化カリウムは0.1Mとした. シアン化カリウムについてはpH 9~13域で検討したが, 銅は完全にマスクされ抽出率は0%であった. 他方, EDTAの存在下では定量的に抽出された. EDTAは他の元素に対しては有効なマスキング効果を示すことが報告されているので, 銅の抽出に対して, これを用いることは有効であり, 反対に銅の抽出を望まないときはシアン化カリウムを用いればよい.

3.1.3 ヒドラジンの効果 20mlメスフラスコに $10^{-3} M$ 銅(II)溶液2ml, $10^{-2} M$ 水銀(II)溶液1ml, 0.2% ポリアクリル・アミド(P. A. A.) 1ml, 10N硫酸2mlを順次加え, これに0.1M硫酸ヒドラジン溶液を0.1, 0.2, 0.5, 2, 5, 10mlを加え, それぞれよくふったのち沈殿をろ過除去する. ろ液を直流ポーラログラフにとる. Fig. 3にみられるように, 0.1Mヒドラジン溶液を2ml加えると, 十分水銀を除去すること

Fig. 1 Extractability of copper(II) by Na-DDTC in the presence of Na-citrate, Na-phosphate or glycine, as influenced by pH, and in the absence of EDTA

—○— Na-citrate —△— Na-phosphate
—×— Glycine

Fig. 2 Extractability of copper(II) by Na-DDTC from the solution containing 0.2M EDTA 10ml in 100ml in the presence of Na-citrate (—○—), Na-phosphate (—△—) or Glycine (—×—)

ができ、直流ポーラログラフによって銅の定量が可能であることがわかった。なお、5, 10 ml では大過剰になっているが、そのために波形、波高の異常、増減は見られなかった。0.1M ヒドラジン溶液 2ml は固体の硫酸ヒドラジン約 26.0 mg に相当するので、以後は固体 50 mg を直接加えた。

3.1.4 EDTA 共存時のヒドラジンの還元効果 20 ml メスフラスコに 0.2M EDTA を 0.5ml, あるいは 1ml 加え、ヒドラジンその他は 3.1.3 と全く同一条件で処理して直流ポーラログラフをとり、水銀の還元におよぼす影響を検討した。その結果、水銀波は減少しないことがわかった。従って、ヒドラジンではもはや金属

Fig. 3 The reduction effect of hydrazine on mercury(II) in 1N H_2SO_4 solution

Curve (1) Addition of 2ml $10^{-2}M$ hydrazine sulfate solution

Curve (2) Addition of 5ml $10^{-2}M$ hydrazine sulfate solution

Curve (3) Addition of 1ml $10^{-1}M$ hydrazine sulfate solution

Curve (4) Addition of 50 mg solid hydrazine sulfate

Sens : (1) (2) 0.02 $\mu A/mm$, (3) (4) 0.01 $\mu A/mm$

Table I Influence of hydrazine on the wave height of copper in 25ml solution containing 2ml $10^{-3}M$ Cu(II) and 2ml 10N H_2SO_4

Taken 0.1M hydrazine (ml)	Wave height (mm) 1 mm = 0.004 μA
1	66
2	65
5	65
10	65

にまで還元することができなくなったものと思われる。このように EDTA の混在は還元除去に対して好ましくないで、抽出の際、マスキング剤として EDTA を用いたときは、EDTA を含まない同組成液で 2 回以上洗って、完全にその混入を防止しなければならない。

3.1.5 逆抽出水溶液種の検討 $10^{-3}M$ 銅(II) の 5 ml を含む (a) 0.05M クエン酸ナトリウム緩衝溶液 pH 6 について、3.1.1 の操作によって銅(II) をクロロホルム層に抽出し、全クロロホルムと逆抽出溶液 30ml ($10^{-2}M$ 水銀(II) 1.5ml を含んだ 0.05M クエン酸ナトリウム pH 6 の水溶液) と 5 分間ふり、15 分間静置したのち、約 2ml の洗液とともに 50ml メスフラスコに移し、10N 硫酸 5ml, 0.2% P. A. A. 2.5ml, 硫酸ヒ

ドラジンを 50 mg を順次加えてよくふり, 過剰の水銀を還元口過除去したのちろ液をポーラロにとる. 他方, 有機層は抽出率を求めた 3・1・1 の破壊法によって交流ポーラログラムをとり銅の残存の有無を確認した. 同様な操作を (b) 0.05M クエン酸ナトリウム, pH 11, (c) 1N 硫酸, (d) 0.05M グリシン, pH 11 の各溶液についても適用した. その結果, (a), (b), (c), (d) いずれも有機層には銅 (II) の残存が認められなかった. また, (c) の場合を除いては (a), (b), (d) と良好なポーラログラムが得られ, 以後逆抽出相として, グリシンまたはクエン酸ナトリウムを用いた. (c) は強酸性のために DDTC が分解し, その分解生成物が混入するために良好なポーラログラムが得にくい. 以後, pH 11 で行なうようにした.

3・1・6 逆抽出に要する水銀 (II) の量 3・1・5 の (a), (b), (d) のおのおの場合の水銀 (II) の量をモル比で銅 (II) の 1.1 倍, 1.2 倍, 1.5 倍, 2 倍量逆抽出層に含むようにして同様に操作し, 交換に要する水銀 (II) 量を検討したところ, いずれの場合も 1.1 倍以上, すなわち, 銅の当量以上で完全に交換していた. 緩衝能が弱くなるが, クエン酸ナトリウムについて pH 11 でも検討したのは, 後述するようにビスマス (III) と銅 (II) の分離にそのまま支持電解質となりうるからである. 銅の回収率は逆抽出後, さらに水層に $10^{-3}M$ 銅 (II) 5 ml を加えたものについてポーラログラムをとり, 加えないものの波高と比較して求めた.

3・1・7 ヒドラジンの還元力におよぼすクエン酸ナトリウムの影響 本法においては逆抽出層がそのままポーラログラフへの供試液となるので, クエン酸ナトリウムを緩衝剤と同時に支持電解質として用うべく, その濃度の影響について考察した. $10^{-3}M$ 銅 (II) 2 ml, $10^{-3}M$ ビスマス (III) 2 ml, $10^{-1}M$ 水銀 (II) 1 ml をそれぞれ 20 ml メスフラスコにとり, クエン酸ナトリウムの濃度は 0, 0.05, 0.1M……と変え, 他の操作は 3・1・3 と同様に行なって直流ポーラログラムをとった. その結果は Fig. 4 に示した. 0.1M クエン酸ナトリウムでは水銀 (II) はヒドラジンによって定量的に還元されるが, 0.2M ではやや残存する. この場合ビスマス (III) と銅 (II) の波は互いに重なっており, 0.4M になるとヒドラジンの還元力は著しく弱まるが, 波は良好に分離される. 従って, クエン酸ナトリウムの使用はビスマス (III) と銅 (II) の同時定量に有効であるが, 0.3M 以上ではヒドラジンの還元力を減退させるので, 3・1・8 と考え合せて, 0.1M 以下で, いったん 1N 硫酸酸性により水銀 (II) をヒドラジンで還元除去してから, そのろ液の適当量を取り,

Fig. 4 Influence of Na-citrate on the reduction effect of hydrazine

Curve (1) 0.1M Na-citrate

Curve (2) 0.2M Na-citrate

Curve (3) 0.4M Na-citrate

20 ml of each solution contained 1 ml $10^{-2}M$ Hg(II), 2 ml $10^{-3}M$ Bi(III), 2 ml $10^{-3}M$ Cu(II), 2 ml 10N H_2SO_4 and 1 ml 0.2% P. A. A. in 20 ml solution

Sens: (1) (2) 0.01 $\mu A/mm$, (3) 0.02 $\mu A/mm$

0.5M クエン酸ナトリウムにしてやるとよい. この際, EDTA も 0.01M にして複合支持電解質とすると, さらに良好な分離波が得られるが, 希釈されるので定量限界はおちる.

3・1・8 波高におよぼす緩衝剤の影響 3・1・7 と同様の理由により各緩衝剤の濃度による波高への影響について調べた. $10^{-3}M$ 銅 (II) 2 ml, 0.2% P. A. A. 1 ml を 20 ml メスフラスコにとり, 緩衝剤の濃度をそれぞれ, 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3M になるようにとり, それらをポーラログラフにとった. それらの結果を Fig. 5 に示した. 0.2M 以下では各緩衝剤とも影響はなく, 抽出および逆抽出層のそれらの濃度は 0.05M としているので, なんら影響がないことがわかった.

3・1・9 妨害元素の検討 ポーラログラフ的に妨害する元素として, 水銀 (II) とビスマス (III) が考えられるが, これらはいずれも EDTA によってマスクされないが, 水銀 (II) は銅 (II) より DDTC とはより安定なキレートを形成するので, 試料に DDTC 溶液を少量ずつ加え, 分別抽出することによって, 大部分除去することができる. 最後に銅 (II) に随伴して抽出された水銀 (II) は交換剤に水銀 (II) 水溶液を用いたので, 有機層に残存

Fig. 5 Influence of the buffering agents on the wave of copper

—○— Na-citrate —△— Na-phosphate
—×— Glycine
20 ml solution contained 2 ml $1 \times 10^{-3} M$ Cu(II),
2 ml 10N H_2SO_4 and 1 ml 0.2% P. A. A.

Fig. 6-a Calibration curve of copper(II)

20 ml of each solution contained ;
—○— 2 ml $10^{-2} M$ Hg(II) reduced with
hydrazine, —×— no Hg(II), 1 ml 1M
Na-citrate
Supporting electrolyte : 1N H_2SO_4 with
0.01% P. A. A.

Fig. 6-b Calibration curve of copper(II)

し銅(II)のみが逆抽出される。交換剤の過剰の水銀(II)は3.1.3に述べた方法によって除くことができる。ピスマス(III)は0.5Mクエン酸ナトリウムあるいは0.5Mクエン酸ナトリウム-0.01M EDTA複合支持電解質を用いることによって、なんら銅の定量を妨害しない。

3.1.10 検量線の比較 3.1.3あるいは3.1.9による操作を行なった際の銅(II)の検量線と、1N硫酸酸性、0.01% P. A. A.のみのそれについて比較してみた。それぞれ良好な検量線を示し、相互によく一致して $1 \times 10^{-5} M$ 銅(II)まで比例性があった。

3.2 定量法

3.2.1 推奨できる操作 試料は最終濃度が 1×10^{-5} ~ $8 \times 10^{-4} M$ 銅(II)になるよう採取し、その溶液を緩衝剤クエン酸ナトリウム0.05MでpH 6になるように調節し、マスキング剤としてEDTAと用いるときはグリシン(またはクエン酸ナトリウム)0.05M pH 11にして抽出および逆抽出を行なう。操作法は図示した。

Table II Determination of copper in mercury

pH	Sample taken			Cu found (μg)	Error (%)
	Hg(mg)	Cu(μg)	Bi(μg)		
1.5	100	317.7	0	311.3	-2.4
1.1	100	317.7	0	308.8	-2.8
1.1	100	63.54	418	61.12	-3.8
1.5	100	63.54	418	61.51	-3.2
1.5	200	31.77	167.2	30.60	-3.7
1.5	300	31.77	0	30.65	-3.5
1.5	300	15.88	0	15.24	-4.0

3.2.2 合成試料の分析 3.2.1の方法を多量水銀中の銅の定量に応用した。その結果はTable IIに示した。Table IIから明らかなように、約0.005%(w/w)

の水銀中の銅が誤差 $\pm 4\%$ 以内で定量できた。

なお、水銀(II)は pH 2 あたりから沈殿するが、DDTC を加えるとすべてクロロホルム中に抽出され、銅-DDTC キレートはクロロホルムへの抽出に対しては、水銀(II)の量が 100 mg まではほとんど影響がみられなかった。

終りに、本研究に対して、終始御懇篤な御教示をいただいた神戸大学早川久雄博士に謝意を表します。

文 献

- 1) 石橋道弘: 本誌, 11, 426 (1962).
- 2) 日本分析化学会第 10 年会 (東京); 日本化学会第 15 年会 (京都) 発表済.
- 3) H. Bode: *Z. anal. Chem.*, 142, 414 (1954).
- 4) H. Bode: *ibid.*, 143, 182 (1954).
- 5) H. Bode: *ibid.*, 144, 90 (1955).
- 6) H. Bode: *ibid.*, 144, 165 (1955).
- 7) H. Bode: *ibid.*, 157, 414 (1957).
- 8) G. Eckert: *ibid.*, 155, 23 (1957).
- 9) M. Kovarik, V. Vins: *ibid.*, 147, 401 (1957).
- 10) V. Sedinec, V. Vasak: *Chem. Listy*, 45, 435 (1951).
- 11) R. J. Martens, R. E. Githens, St.: *Anal. Chem.*, 24, 991 (1952).
- 12) 石橋道弘, 永井外代士, 藤永太郎, 舟阪 渡: 本誌, 8, 107 (1959).
- 13) K. Heller, G. Kuhla, F. Machek: *Mikrochem.*, 11, 88 (1954); 17, 254 (1957).

☆

Polarographic determination of copper(II) by means of diethyldithiocarbamate-chloroform extraction followed by back extraction with mercuric ion. (Studies on the polarographic analysis. XXXXII.) Taitiro FUJINAGA, Mitihiro

ISIBASI and Kazuo YAMASITA (Laboratory of Analytical Chemistry, Chemistry Institute, Faculty of Science, University of Kyoto)

The extraction of copper(II)-diethyldithiocarbamate(DDTC) into chloroform was examined in the presence of masking agents such as EDTA or potassium cyanide and of buffering agents such as sodium citrate, sodium phosphate and glycine; the chloroform extract was evaporated with small amounts of aqueous mineral acid and the resulting solution was examined polarographically after the addition of suitable supporting electrolyte.

It was found that copper could be extracted quantitatively from the solution of pH ranging from 1 to 13 even in the presence of EDTA, however it was not extracted by the method in the presence of potassium cyanide. The re-extraction of copper from chloroform layer into aqueous solution with mercuric ion was also studied and the re-extraction was found quite qualitative when the amount of mercuric ion exceeded that of copper. As the results, it was found that 1×10^{-5} mole/l copper could be conveniently separated, concentrated and determined polarographically; the excess mercuric ion could be removed by the reduction with hydrazine sulfate if necessary.

Bismuth did not disturb the determination of copper by the use of sodium citrate-EDTA mixture as the supporting electrolyte.

The method was successfully applied for the micro determination of copper in a large amount of mercury; 0.005% (w/w) copper in mercury was determined within an error $\pm 4\%$.

(Received July 9, 1962)

イオン交換法を用いるトリウム中の微量カドミウムの分離定量

平野 四蔵*, 水池 敦, 飯田 芳男**

原子炉用トリウム化合物中の極微量カドミウムをイオン交換分離-ポーログラフ法で定量する方法について研究した。試料の塩酸溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂柱に通してカドミウムを吸着し、トリウムを素通りさせて分離したのち希硝酸で溶離し、これを直流または交流ポーログラフ法で定量した。合成試料による添加実験、実際試料の定量値の比較検討などから、本方法がトリウム中に含まれる 0.01~数 ppm 程度のカドミウムの分離定量法として満足すべきものであることを見出した。本方法は空試験値が小さく操作も容易で、定量誤差は 10% 以下、定量所要時間は 3~4 時間であった。また、分離に液状陰イオン交換体を用いる方法も試み、定量所要時間を 1~2 時間に短縮することができた。

* 現 東洋大学工学部: 川越市鯉井中野台

** 東京大学工学部: 東京都文京区本富士町