クプロイン-銅(I)-カリボール抽出法によるカリウムの 間接吸光光度定量法*

山本 勇麓, 岡本 信子, 峠 暎 二**

水溶液中に微量のテトラフェニルホウ素酸ナトリウム (カリボール) が存在する場合, クプロイン-銅(I)を含むクロロホルム溶液と振り混ぜると, カリボールの陰イオンが有機相へ抽出されることを見いだした。このとき, 有機相の吸光度が水相中のカリボール濃度に比例するので, カリボールを比色定量するための諸条件を検討した。その結果, カリボール $8 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} M$ の範囲でベールの法則に従うこと, および pH 3.8~5.0 の範囲で一定の抽出が得られることがわかった。この原理をカリウムの間接的な比色定量法に適用した。すなわち, カリウム 20~200 μg の範囲で検量線が得られた。

さらにこの方法を海水あるいはタバコ中のカリウムの定量に適用した。試料溶液に過剰のカリボールを加え, 過剰のカリボールをクプロイン-銅(I)キレートによりクロロホルムに抽出して, 550m μ における吸光度を測定する。海水のように塩素イオンを多量に含む試料は陰イオン交換樹脂により前処理したのち本法を適用してよい結果を得た。

1 緒 言

カリウムの比色定量法としては従来, (1)亜硝酸コバルチナトリウム法¹⁾, (2)ジピクリルアミン(ヘキシル)法²⁾および(3)カリボール法³⁾などが知られている。これらのうち, (1)は $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ としてカリウムを沈殿させ, 沈殿中のコバルトイオンまたは亜硝酸イオンを定量するものである。しかし沈殿の組成を一定に保つための条件が厳密を要し, また長時間の熟成が必要であるとされている。(2)の方法はヘキシルとカリウムにより生ずる赤色の沈殿をアセトンに溶解したのち, アルカリ性における黄色を比色する方法で感度もよくまた定量時間も短い。しかしこの方法はアルミニウム, 鉄などカリウムと共存しやすい多くの金属イオンによって妨害される⁴⁾。また(3)の方法はカリウムのカリボール塩をアセトニトリルに溶かして, テトラフェニルホウ素酸イオンに基づく紫外外部吸収を測定するものであって, 可視領域の吸収ではない。

著者らは前報⁵⁾において, 水相中に銅(I)イオンおよび微量のフタル酸が存在し, クプロインが有機相中に存在する場合, 条件を適当に選べば銅(I)-クプロイン-フタル酸がクロロホルム中に抽出され, その吸光度が水相

中のフタル酸の濃度に比例すること, したがって微量フタル酸の吸光光度定量および原子吸光分析⁶⁾が可能なることについて報告した。さらに, 同様な原理に基づいて種種の有機陰イオンについて検討した結果, テトラフェニルホウ素酸イオンが同じくクプロイン-銅(I)キレートとともにクロロホルム中に抽出定量されること, またこれを利用すれば微量のカリウムが間接的に定量できることを見いだした。本論文はこのようなカリウムの溶媒抽出吸光光度定量法の基礎的条件を検討し, さらに実試料として海水および市販タバコの中に含まれるカリウムの定量に応用した結果について報告する。海水は多量の食塩を含み, またタバコは, ぐずタバコが農薬として用いられるが, 肥料としての効果もあることに注目してこの二つを試料として選んだ。

2 実 験

2.1 試 薬

クプロイン溶液: 石津製薬特級品の 256.3mg を精製クロロホルムに溶かして 1 l に希釈, $1 \times 10^{-3} M$ 溶液を調製し冷暗所に保存した。

テトラフェニルホウ素酸ナトリウム溶液: ドータイ特製カリボールの 0.342 g を純水に溶かし, 水酸化ナトリウムで弱アルカリ性とし 100 ml に希釈, 濾過したものを冷暗所に保存した。この溶液の濃度は $1 \times 10^{-2} M$ である。本試薬は長時間放置すれば分解するので 1 週間ごとに新しく調製した。

カリウム標準溶液: 関東化学製特級塩化カリウムを

* 金属キレート陽イオンによる陰イオンの溶媒抽出吸光光度定量法(第 24 報)。第 23 報は山本勇麓, 坪内正弘, 沖村一三, 高木利治: 日化, **88**, 745 (1967)

** 広島大学理学部化学教室: 広島市東千田町

110°Cで2時間乾燥し恒量となったものの 372.8mg を純水に溶かし 500 ml に希釈し調製した。この濃度はカリボールによる重量分析⁷⁾によって検定したところ、 $1.00 \times 10^{-2} M$ であった。

その他の試薬類: 既報³⁾と同じものを使用した。ただし、水はイオン交換樹脂で処理した純水を用いた。

2.2 装置

分光光度計: 島津 QR-50 型を用いた。吸収セルはすり合わせふた付光路長 10 mm (ガラス製) のものを使用した。

pH メーター: 堀場 M-3 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 型を用いた。

イオン交換カラム: 直径 1cm, 長さ 17cm のガラス管で流量調節のためコックのついたカラムを作り、弱塩基型ダイヤイオンA樹脂(OH 型)を充てんした。

2.3 カリボール定量の標準操作

硫酸銅 ($5 \times 10^{-3} M$) の 2ml, ヒドロキシルアミン硫酸塩 (5%) の 2ml, 酢酸塩緩衝溶液 (0.1M) の 5ml, カリボール ($1 \times 10^{-4} M$) の 5ml を分液漏斗にとり純水で 25 ml に希釈する。クプロインのクロロホルム溶液 ($1 \times 10^{-3} M$) の 10ml を加え 5 分間振り混ぜ器で激しく振り混ぜたのち 20 分静置する。ついで有機相をすり合わせふた付試験管に分離し、脱水のために 0.5 g の無水硫酸ナトリウムを加えてよく振り混ぜ、上澄液を駒込ピペットを用いて吸収セルに移す。試薬ブランク対照として 550 m μ における吸光度を測定する。

3 結果と考察

3.1 吸収スペクトル

カリボールがクプロイン-銅(Ⅰ)キレートとともにクロロホルムに抽出された場合の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。曲線 1 および 2 はそれぞれ水相中にカリボールが存在するときおよび存在しないときに銅(Ⅰ)を水溶液よりクプロインのクロロホルム溶液で抽出した溶液についてクロロホルムを対照として測定したものである。

Fig. 1 より、カリボールが存在しない場合には銅キレートがクロロホルム相にあまり抽出されないが、カリボールが微量存在するとよく有機相へ抽出されることが明らかである。有機相の吸収極大波長は 550 m μ である。

3.2 抽出に及ぼす pH の影響

操作 2.3 で pH のみを種々変化させて検討した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、pH 3.8~5.0 においてよく抽出されることがわかる。

Fig. 1 Absorption spectra

Curve 1: Spectrum of chloroform (10ml, $1 \times 10^{-3} M$ cuproine) extract from the aqueous soln. (25ml) containing Cu(I) ($4 \times 10^{-4} M$), hydroxylamine (0.4%), acetate buffer (0.02M) and kalibor ($2 \times 10^{-5} M$); Curve 2: Spectrum of chloroform (10ml, $1 \times 10^{-3} M$ cuproine) extract from the aqueous soln. (25ml) containing Cu (I), hydroxylamine and acetate buffer; Reference: $CHCl_3$, pH 4.3

Fig. 2 Effect of pH

Copper(Ⅰ): $4 \times 10^{-4} M$, Hydroxylamine sulfate: 0.4%, Buffer: $2 \times 10^{-2} M$, Kalibor: $2 \times 10^{-5} M$, Reference: Reagent blank

3.3 吸光度の経時変化

操作 2.3 に従って得られた抽出相の吸光度の経時変化を調べた結果、吸光度は放置時間とともにわずかながら減少することがわかった (Table I)。Table I の値は

Table I Effect of standing time

Standing time (min)	0	5	10	15	25	35	45	105
Absorbance	0.220	0.214	0.208	0.203	0.192	0.183	0.174	0.145

両相を分離してから約 10 分後に最初の測定を行なったものである。

3.4 銅イオン濃度の影響

2.3 の操作で硫酸銅溶液の添加量を変化させて銅イオン濃度が抽出に与える影響を検討した。その結果硫酸銅の濃度が $2 \times 10^{-4} M$ 以上であれば、すなわちモル比でカリボールの 10 倍以上であれば最大一定の吸光度が得られる (Fig. 3)。

3.5 ヒドロキシルアミン濃度の影響

銅(II)を還元するために加えるヒドロキシルアミン硫

Fig. 3 Effect of CuSO_4 concentration

Hydroxylamine sulfate: 0.4%, Buffer: $2 \times 10^{-2} M$, Kalibor: $2 \times 10^{-5} M$, Reference: Reagent blank, pH: 4.3

Fig. 4 Effect of hydroxylamine concentration

Copper(I): $4 \times 10^{-4} M$, Buffer: $2 \times 10^{-2} M$, Kalibor: $2 \times 10^{-5} M$, Reference: Reagent blank, pH: 4.3

酸塩の濃度と吸光度との関係を Fig. 4 に示す。これによると、ヒドロキシルアミンの濃度が最終的に 0.2% 以上あれば吸光度はほとんど一定である。本実験では念のため 0.4% に保つことにした。

3.6 緩衝溶液の濃度の影響

2.3 の標準操作のうち緩衝溶液の濃度のみを変化させた場合についての結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より 0.1 M 酢酸塩緩衝溶液を 5 ml 以上加えれば、抽出相の吸光度は一定となることが明らかである。緩衝溶液の量が多いほど試薬ブランクの吸光度が大きくなる傾向があるので、操作 2.3 では 5 ml すなわち $2 \times 10^{-2} M$ の濃度になるように保つこととした。

Fig. 5 Effect of buffer concentration

Copper(I): $4 \times 10^{-4} M$, Hydroxylamine sulfate: 0.4%, Kalibor: $2 \times 10^{-5} M$, Reference: Reagent blank, pH: 4.3

3.7 振り混ぜ時間の影響

振り混ぜ時間を 30 秒から 10 分まで変化させ検討したところ、試薬ブランクを対照とすれば吸光度はほとんど一定であった (Fig. 6)。標準操作では振り混ぜ時間を 5 分間と規定した。

3.8 溶媒の挙動と選択

クプロインは Breckenridge⁸⁾や Hoste⁹⁾らによって研究された銅(I)に対する特異的な発色剤であり、現在では銅の比色試薬として広く賞用されている。しかし、この化合物は水に不溶性であるため、通常はイソアミルアルコール溶液を用いて水相中の銅を抽出比色する方法が行なわれている。この際、クプロイン-銅(I)1価の陽イオンがどのような陰イオンを伴ってイソアミルアルコールへ移行するかについては明らかにされておらず、た

Fig. 6 Effect of shaking time

Copper(I) : $4 \times 10^{-4} M$, Hydroxylamine sulfate : 0.4%,
Buffer : $2 \times 10^{-2} M$, Kalibor : $2 \times 10^{-5} M$, Reference :
Reagent blank, pH : 4.3

だ Sandell¹⁰⁾ がハロゲンイオンが有機相へ移行するのではないかと推定しているにすぎない。

著者らはこの点に興味を持ち、水相中に銅イオンと共存する陰イオンと有機溶媒の組み合わせを変えて種々検討した。その結果、クプロインの場合にはフタル酸⁹⁾や過塩素酸¹¹⁾が存在するとクロロホルムに、またネオクプロインでは硝酸イオンが存在するときメチルイソブチルケトンなど¹²⁾に特異的によく抽出されることを見だし、それらの吸光光度定量法を報告した。

カリボールについても同様にして、多種類の溶媒について検討した。すなわち、各有機溶媒について $1 \times 10^{-8} M$ クプロイン溶液を調製し、2・3 の操作に従って銅とカリボールを含む水溶液と振り混ぜ、有機相の紫色の強度を、カリボールのみが存在しないとき同様に操作して得た抽出液と比較した。その結果、カリボールの有無にかかわらず、よく抽出するものはイソアミルアルコールとヘキシルアルコールであり、またまったく抽出しない溶媒は四塩化炭素、シクロヘキサン、メチルエチルケトンであった。また、カリボールが存在しなくてもクプロイン-銅(I) がわずかに抽出され、カリボールが存在するとさらによく抽出される溶媒としてはクロロホルム、クロルベンゼン、ジクロルエタン、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、メチルイソブチルケトンおよびニトロベンゼンなどをあげることができる。これらのうち、試薬ブランク(カリボールが存在しない場合)との吸光度の差が最も大きく、かつ取り扱いやすい溶媒はクロロホルムであり、したがって本実験ではこの溶媒を採用することとした。またクロルベンゼンは Fig. 7 の検量線で示される

ように、クロロホルムよりは少し感度が劣るがじゅうぶん使用することができる。

一方、水に可溶なジメチルホルムアミドにクプロインを溶解して、抽出することなしに水溶液のままでも銅を比色定量する試みも報告されている¹³⁾。著者らもジオキサン、アセトンおよびアセトニトリルについて同様に検討した。その結果、ジオキサンおよびアセトンではカリボールの有無にかかわらず紫色に発色して水溶液中でもクプロイン-銅(I) キレート¹⁴⁾の生成が認められた。また、アセトニトリルでは発色してただちに退色した。いずれにしても、水溶液中における呈色の強度とカリボール濃度の比例性は認められなかった。

3・9 カリボールに対する検量線

以上の諸条件を検討した結果から 2・3 の標準操作を定めた。2・3 の操作においてカリボールの添加量を変化させて試薬ブランクを対照として検量線を作成した結果を Fig. 7 に示す。 $8 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} M$ の範囲でベールの法則に従っている。

Fig. 7 Calibration curve for kalibor

Copper(I) : $4 \times 10^{-4} M$, Hydroxylamine sulfate : 0.4%,
Buffer : $2 \times 10^{-2} M$, Reference : Reagent blank, pH :
4.3, Solvent : (1) CHCl_3 , (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

3・10 カリウムの定量について

20~200 μg のカリウムを含む試料溶液を共せん付遠沈管にとる。酢酸塩緩衝液で pH を 4~5 に調節する。これに $1 \times 10^{-2} M$ カリボール溶液 1 ml を加え水で全量を 10 ml に希釈してよく振り混ぜる。しばらく放置し沈殿を熟成させたのち、5 分間遠心分離する。2・3 の操作に従って硫酸銅、ヒドロキシルアミン硫酸塩、酢酸塩緩衝溶液を分液漏斗にとり、これに上記遠沈管の上澄

液の 1 ml を加え全量を水で 25 ml に希釈する。以下 2.3 の操作に従ってクプロインのクロロホルム溶液で抽出、クロロホルムを対照として吸光度を測定する。このようにして得られたカリウムに対する検量線を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 Calibration curve for K

Copper(I) : $4 \times 10^{-4} M$, Hydroxylamine sulfate : 0.4%,
Buffer : $2 \times 10^{-2} M$, Cuproine : $1 \times 10^{-3} M$, Reference :
 $CHCl_3$, pH : 4.3

3.11 カリウム定量に及ぼす共存物質の影響

銀、アンモニア、ルビジウム、セシウムなどはカリウムによるカリウムの重量分析のとき、同様な沈殿を生

Table II Effect of diverse substances

Substance	Mole ratio to KCl†	Recovery (%)
Na_2SO_4	100	101
	1000	102
NaCl	10	102
	100	110
	1000	121
$Al_2(SO_4)_3$	100	98
	1000	105
$AlCl_3$	10	100
	100	105
	1000	123
$Fe_2(SO_4)_3$	2	100
	10	119
$MgSO_4$	10	101
	100	106
	1000	98
$MgCl_2$	1	102
	10	105
	100	126
$CaCl_2$	1	101
	10	108
	100	111
$BaCl_2$	10	102
	100	108
	1000	122

† K taken 78 μg , added as potassium chloride solution ($1 \times 10^{-3} M$, 2ml)

成して妨害することが知られている。したがって、これらの塩は本法においても大きな誤差を与えると考えられる。この方法を主として海水などに適用する目的で、特に類縁共存物の影響を検討した。その結果を Table II に示す。塩化物は正の誤差を与えるが、硫酸塩は大量存在してもさしつかえない。

3.12 実試料の分析について

海水または市販タバコ中のカリウムの定量に本法を適用し、その有用性について検討した。本報における比色法は 3.11 に述べたように塩素イオンの影響が大きい。これを除くために次に述べるように、まず陰イオン交換樹脂で前処理した試料について本法を実施した。

3.12.1 海水中的カリウム定量

じゅうぶん洗浄した陰イオン交換樹脂のカラム中に試水 5 ml をゆっくり流し、試水中に含まれる塩素イオンを除去する。純水でカラム内をよく洗浄し、洗液も樹脂を通した試水に合して全量を 50 ml に希釈する。この希釈液の 4 ml をとり、上記 3.10 の操作に従ってカリウムを定量した。

3.12.2 タバコ中のカリウム定量

市販紙巻タバコのフィルターおよび紙を除き適量 (3~4 本分) を磁製するつばにとり電気炉 (約 500°C) で完全に灰化する。これに塩酸 (1:1) を少量加えて溶かし水で希釈、ろ過、洗浄したのち、ろ液と洗液を合して全量を 100 ml にした。これを原試料液とし、このうち 5 ml をとり 3.12.1 の海水の場合と同様にしてイオン交換樹脂で処理してから、カリウムの比色定量を行なった。

3.12.3 結果

比較のため、海水 20 ml あるいはタバコの原試料液 10 ml をとり、重量法によってカリウムを定量した結果も合わせて Table III に示した。Table III より明らかなように、本比色法は重量法よりやや大きい結果を与える傾向がみられる。しかし、重量法に比べればはるかに感度が高く、したがって試料の採取量が少なくてよいことが特徴である。

Table III Potassium in sea water or cigarettes

Sample	Gravimetry (mg)	Colorimetry (mg)
Sea water A (in 10ml)	3.57	3.70
Sea water B (in 10ml)	3.41	3.50
Cigarette (Peace) (in 1 piece)	26.9	27.6
Cigarette (hi-lite) (in 1 piece)	19.7	19.8

4 結 語

クプロイン-銅(I)キレートを用いてカリウムとともにク

クロホルム中に抽出し、有機相の吸光度を測定することによりカリボールを定量できる。さらにこれを利用し間接的にカリウムを比色定量することが可能である。本法によるカリウム定量法の基礎的条件を検討し、これを海水または市販タバコ中のカリウム分析に適用して好結果を得ることができた。本法では重量法で用いる量のほぼ1/50程度の試料で分析可能である。また海水のように塩素イオンが多量に存在する場合は陰イオン交換樹脂で前処理して、これを除去すればじゅうぶん適用可能である。

(昭和42年4月、日本化学会第20年会において講演)

文 献

- 1) 日本分析化学会編: “比色分析法”, II (分析化学講座, 3-A), p. 114 (1966), (共立出版).
- 2) 日本分析化学会編: 同上, p. 113 (1966), (共立出版).
- 3) R. T. Pflaum, L. C. Howick: *Anal. Chem.*, **28**, 1542 (1956).
- 4) 日本分析化学会編: “有機試薬による分離分析法”, 下, p. 270 (1962), (共立出版).
- 5) 山本勇麓, 岡本信子, 峠 暎二: 本誌, **14**, 343 (1965).
- 6) T. Kumamaru, Y. Hayashi, N. Okamoto, E. Tao, Y. Yamamoto: *Anal. Chim. Acta*, **35**, 524 (1966).
- 7) 三宅泰雄, 北野 康: “水質化学分析法”, p. 157 (1961), (地人書館).
- 8) J. G. Breckenridge, R. W. J. Lewis, L. A. Quick: *Can. J. Research*, **B 17**, 258 (1939).
- 9) J. Hoste, J. Gillis, J. Eeckhout: *Anal. Chim. Acta*, **9**, 263 (1953).
- 10) E. B. Sandell: “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 3rd Ed., p. 451 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 11) N. Okamoto: *Talanta*, to be published.
- 12) T. Kumamaru, E. Tao, N. Okamoto, Y. Yama-

- moto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2204 (1965).
- 13) R. T. Pflaum, A. I. Popov, N. C. Goodspeed: *Anal. Chem.*, **27**, 253 (1955).

☆

Indirect photometric determination of potassium by solvent extraction with cuproine-copper (I)-tetraphenylborate. Yuroku YAMAMOTO, Nobuko OKAMOTO and Eiji TAO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, Higashisendama-chi, Hiroshima-shi)

It has been found that a small amount of tetraphenylborate (kalibor) ions are extractable into chloroform with cuproine-copper(I) chelate cations, and that there is a linear relationship between the absorbance and the kalibor concentration. Under the above principle, potassium ions can indirectly be determined by photometric method. To obtain optimum conditions for the determination of potassium, various factors are studied: the pH of the aqueous solution, the concentrations of the reagents, shaking time and diverse substances. The recommended procedure for the determination of potassium is as follows.

After a preliminary treatment of the sample solution with anion exchange resin, the sample solution containing 20~200 μg of potassium, 1 ml of sodium tetraphenylborate ($1 \times 10^{-2} M$) and acetate buffer solution (pH 4) were mixed. The solution was diluted with pure water to 10 ml, and separated by centrifuge. One milliliter of the supernatant liquid, 2.0 ml of the cupric sulfate solution ($5 \times 10^{-3} M$), 2 ml of the hydroxylamine sulfate solution (5%) and 5 ml of the buffer solution were mixed. The pH of the solution was then adjusted to 4~5. After dilution with pure water to 25 ml, it was shaken for 5 min. with 10.0 ml of chloroform solution containing cuproine ($1 \times 10^{-3} M$).

The absorbance of the organic phase was measured at 550 $m\mu$ against the reagent blank. Ammonium, silver, thallium and cesium ions interfered with the determination of potassium. The proposed method can be applied to the determination of potassium contained in samples such as sea water or cigarettes.

(Received Apr. 4, 1967)

☆

☆