rapidly the samples which are hardly treated with the wet ashing procedure or in which phosphorus is not recovered entirely by the dry ashing procedure.

Procedure for polymers: Wrap about 1 g of sample in a sheet of rice paper, fasten the paper with cotton thread, put the sample on the platinum capsule, and tie up the remaining parts of the thread through the coil of platinum wire {See *Bunseki Kagaku*, **21**, 285 (1972)}. Impregnate the paper with a few drops of *n*-butanol, insert the head into the cylinder, and close the screw cap. After filling up oxygen gas in the bomb up to the pressure of 25 kg/cm², ignite the sample by turning on electricity (10 V, AC). Keep the bomb in the water bath for 20 minutes before release, release the residual gas, and open the bomb. Wash the interior surfaces of the bomb and the capsule with water by using a policeman, and collect the bomb washings to a

200 ml conical beaker.

Add 4 ml of nitric acid (60%) and 4 ml of perchloric acid (60%), digest the content in a ventilating hood until the fume of perchloric acid is evolved. Add about 30 ml of water and heat again to remove the nitric acid thoroughly. Cool, transfer to a 50 ml volumetric flask, and dilute to volume with water.

Pipet a 10 ml aliquot of the above solution into a 25 ml volumetric flask. Add 5 ml of 5.6*N* perchloric acid, 3 ml of 0.02 *M* ammonium metavanadate in 0.4 *N* perchloric acid solution, and 5 ml of 0.2 *M* ammonium molybdate. Dilute to volume and allow to stand for 30 minutes. Transfer the solution to a 1 cm cell and measure the transmittance at 400 nm against water.

(Received Oct. 30, 1972)

2-(サリチリデンアミノ)安息香酸を用いる微量銅の 抽出吸光光度定量*

石井 一** , 永長 久彦*** , 沢谷 次男**

(1972 年 11 月 6 日受理)

銅(II)がピリジンの存在下で 2-(サリチリデンアミノ)安息香酸 (以下 SABA と略記) と銅(II)-SABA-py 錯体 (py: ピリジンを表わす) を形成し、この錯体はクロロホルム、ベンゼン、メチルイソブチルケトンなどの有機溶媒に抽出されることがわかったので、微量銅の抽出吸光光度定量の観点から基礎的な諸条件を検討して定量方法を確立した。

銅(II)-SABA-py 錯体は pH 5.4~7.2 でクロロホルムに定量的に抽出されて一定の吸光度を与え、その吸収曲線は波長 402 nm に極大を有し、抽出された錯体は安定であった。銅濃度と吸光度との間には良好な直線関係が認められ、波長 402 nm における見かけのモル吸光係数および吸光度 0.001 に対する感度はそれぞれ 8.9×10^3 および $7.1 \times 10^{-3} \mu\text{g Cu/cm}^2$ であった。アルミニウム、クロム(III)、バナジウム(IV)、チタン(IV)、酒石酸塩およびクエン酸塩は銅の定量を妨害するが、そのほかの通常のイオンは妨害しない。

1 緒 言

サリチルアルデヒドにアントラニル酸を縮合させて得られる SABA は銅(II) と錯体を形成することが知られており、武藤¹⁾はこの錯体を単離してその構造を明らか

にし、さらにこの錯体をピリジンから再結晶させて 1 分子のピリジンを含むピリジナート錯体をも単離している。しかしながら、この試薬の分析化学的な用途についてはわずかにバナジウム(V)の検出²⁾および定量³⁾試薬として使用しうることが報告されているだけで、他には見あたらないようである。著者らはこれまでに若干のシッフ塩基を用いる微量成分の定量について一連の検討を行ない、そのつど報告してきたが、今回は SABA と銅(II)との反応につき分析化学的な観点から検討を行った。

* シッフ塩基を用いる微量成分の定量 (第 9 報). 前報は石井 一, 沢谷次男: 本誌, **20**, 1298 (1971)

** 東北大学工学部応用化学科: 宮城県仙台市荒巻字青葉

*** 科学技術庁無機材質研究所: 茨城県新治郡桜村

SABA は銅(II) と反応して黄色の錯体を形成し、この錯体はピリジンの存在下ではクロロホルム、ベンゼン、メチルイソブチルケトンなどの有機溶媒に定量的に抽出される(ピリジンが存在しない場合にはほとんど抽出されないか、あるいは抽出がきわめて不完全である)ことがわかったので、銅定量のための基礎的な諸条件を検討して微量銅の抽出吸光光度定量法を確立した。なお、銅(II)-SABA 錯体はメタノールまたはエタノールを含む水に可溶なので、抽出せずにこれらを含む水溶液中で発色させて直接銅を吸光光度定量する方法についても検討した(この場合の $\lambda_{\max}$ は 392 nm, モル吸光係数は 8.4×10^3 であった)が、抽出を行なう方法のほうが許容 pH 範囲が広く、共存イオンによる影響が小さいなどの点ですぐれていたため、ここでは抽出吸光光度定量法についての検討結果を報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

SABA 溶液: SABA は次のようにして合成し、クロロホルムに溶解して 0.005% 溶液とした。

サリチアルデヒド 10 g を 25 ml のエタノールに溶かし、これにアントラニル酸 11.2 g を 175 ml のエタノールに溶かして加え、水浴上で還流冷却器をつけてしばらく加熱して縮合させる。放冷するとだいたい色の柱状の結晶が析出するので、エタノールから再結晶する。

そのほか銅(II) 標準溶液、緩衝液などの試薬類は既報⁴⁾と同一のものを使用した。

2.2 装 置

ピリジン溶液の伝導度滴定に柳本電気伝導度測定装置 MY-7 型を用いたほかは既報⁴⁾に述べたものと同一の装置を使用した。

3 定量方法

銅(II) 60 μg 以下を含む微酸性溶液を分液漏斗にとり、水を加えて液量を約 30 ml にする。これに 5% ピリジン溶液 1 ml, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5.6) 1 ml および 0.005% SABA のクロロホルム溶液 10.0 ml をこの順序で加え、3 分間シェーカーで振り混ぜて銅を銅(II)-SABA-py 錯体として抽出する。しばらく静置して 2 相に分離したなら、あらかじめ約 1 g の無水硫酸ナトリウムを入れてある 50 ml の共せんびんに有機相を移して脱水し、同様の操作により得た試薬ブランク液を対照として波長 402 nm で吸光度を測定する。銅(II) 標準溶液を用い、同様の操作により作成した検量線から銅含有量を求める。

4 実験, 結果および考察

4.1 吸収曲線

銅(II) 49.5 μg をとり、3 に述べた方法に準じて操作し、pH 5.6 で抽出した銅(II) 錯体の吸収曲線を Fig. 1 に示した。クロロホルム中ではこの錯体の吸収極大は 402 nm にあり、その波長では試薬ブランク液の吸収はきわめて小さいことがわかった。また錯体の吸収曲線の形および吸収極大波長は抽出時の水相の pH を 3.3 ~ 7.3 の間で変化させても、また銅:SABA のモル比を 1:5 から 5:1 の間で変化させても変化しなかった。したがって、この条件下で抽出された錯体の化学種は 1 種と考えられる。なお、ピリジンを添加しない場合には錯体は抽出溶媒により多少の差はあったが、ほとんどあるいはきわめて不完全にしか抽出されなかったため、錯体の抽出にはピリジンの存在が必要であり、このことから抽出された錯体にはピリジンが付加して銅(II)-SABA-py 錯体を形成していることが示唆された。

Fig. 1 Absorption curves of Cu(II)-SABA-py complex (A) and SABA alone (B) in chloroform

Cu(II) : 49.5 μg , SABA : $3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$; pH : 5.6;
 $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 3 (V_{\text{org}} = 10.0 \text{ ml})$; A : Against reagent blank; B : Against chloroform

4.2 pH の影響

抽出時の水相の pH を種々変化させて 3 に述べた方法に従って抽出し、錯体の抽出に及ぼす pH の影響を調べた結果を Fig. 2 に示した。錯体は pH 3 付近から抽出されはじめ、pH 5.4 ~ 7.2 で一定かつ最高の吸光度が得られることがわかったので、銅の定量には 1 M 酢酸-1 M 酢酸ナトリウム系緩衝液を用いて pH 5.6 で抽出することにした。

Fig. 2 Effect of pH

Cu(II) : 24.8 μ g; SABA : 3.3×10^{-4} M; $V_{aq}/V_{org} = 3$ ($V_{org} = 10.0$ ml); Reference : Reagent blank

4.3 SABA 量の影響

銅(II) をクロロホルム相へ抽出する場合の SABA 量の影響を調べた結果を Fig. 3 に示した。銅に対しモル比で約 1.3 倍量以上の SABA が存在すれば吸光度が一定になることがわかったので、銅定量の上限を 60 μ g と想定して SABA は 0.005% クロロホルム溶液として 10.0 ml (60 μ g の銅に対し、モル比で約 2.2 倍量に相当する) を加えることにした。

Fig. 3 Effect of the amount of SABA

Cu(II) : 24.8 μ g; pH : 5.6; The other conditions are the same as those in Fig. 2.

4.4 ピリジン量の影響

前述のように、銅を SABA 錯体としてクロロホルム相に抽出するにはピリジンを添加する必要があるだったので、銅(II) 24.8 μ g をとり、3 に述べた方法に準じて操作し、ピリジン添加量の影響を調べた。その結果、銅に対しモル比で約 500~2500 倍量のピリジン (5% 溶液 0.3~1.5 ml) を添加した場合に一定かつ最高の吸光度が得られ、さらに過剰に添加すると吸光度はごくわずかに減少する傾向が認められたので、ピリジンは 5%

溶液を 1 ml 添加することにした。

4.5 有機相：水相の体積比の影響

抽出溶媒であるクロロホルム相の体積を一定 (10.0 ml) に保ち、水相の体積を種々変化させて抽出し、有機相の吸光度を測定した結果を Fig. 4 に示した。水相の体積が増加するにつれて吸光度はごくわずかに減少する傾向が認められたが、有機相：水相の体積比が 1 : 1 から 1 : 4 の間では吸光度はほぼ一定であった。3 に述べた定量操作では本法の実際試料分析への応用を考慮して有機相：水相の体積比はおおよそ 1 : 3 になるようにした。

Fig. 4 Effect of extraction volume ratio

Cu(II) : 24.8 μ g; pH : 5.6; $V_{org} = 10.0$ ml; The other conditions are the same as those in Fig. 2.

4.6 振り混ぜ時間の影響

銅(II) 24.8 μ g をとり、3 に述べた方法に従い抽出時の振り混ぜ時間を 30 秒から 10 分まで種々変化させて抽出し、有機相の吸光度を測定した。その結果、2 分間以上振り混ぜれば一定かつ最高の吸光度が得られることがわかったので、安全性を考慮して振り混ぜ時間は 3 分と定めた。

4.7 抽出率と抽出回数

銅(II) 24.8 μ g をとり、3 に述べた方法に従って銅を抽出し、その際得られた水相に再度ピリジン溶液と SABA 溶液を加えて抽出操作をくりかえし、有機相の吸光度を測定した。その結果、銅は 1 回の抽出操作でその 95.8% が抽出され、ほぼ完全に抽出するには抽出操作を 3 回くりかえす必要があったが、抽出率の再現性が良好であったので抽出操作は 1 回と定めた。

4.8 抽出された錯体の安定性

クロロホルム相に抽出された錯体は安定で, 抽出後2時間までの測定では吸光度にまったく変化が認められなかった。

4.9 濃度と吸光度との関係

銅(II) 標準溶液を用い, 3 に述べた方法に従って検量線を作成した。その結果, 少なくとも銅 60 μg までは銅濃度と吸光度との間には良好な直線関係が成立し, またくりかえし検量線を作成した結果によれば再現性も良好であった。検量線から見かけのモル吸光係数および吸光度 0.001 に対する感度を求めたところ, それぞれ 8.9×10^3 および $7.1 \times 10^{-3} \mu\text{g Cu/cm}^2$ という値が得られた。

4.10 共存イオンの影響

銅(II) 24.8 μg をとり, 種々のイオンを添加し, 3 に述べた方法に従って銅を定量し, 共存イオンの影響を調べた結果を Table I に示した。バナジウム(IV) は銅(II) 同様 SABA と錯体を形成することにより正の誤差を, アルミニウム(III), クロム(III), チタン(IV) は, 水酸化物を沈殿して銅(II) を吸着するためと思われるが, 負の誤差を, また酒石酸塩, クエン酸塩は銅(II)

と錯体を形成し, 銅(II)-SABA 錯体の形成を阻害することにより負の誤差を与えたが, その他の通常のイオンはほとんどあるいはまったく影響しないことがわかった。なお, 上記妨害イオンのうちカチオンについてはマスキング剤による妨害除去を検討してみたが, 適当なものが見あたらなかった。したがって, これらのイオンが共存する場合にはイオン交換法などの適当な方法によ

Fig. 5 Continuous variation method (1)

$[\text{Cu}] + [\text{SABA}] = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{py}] : 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$;
pH: 5.6; $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$; Reference: Reagent blank

Fig. 6 Continuous variation method (2)

$[\text{Cu}] + [\text{py}] = 2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{SABA}] : 4.1 \times 10^{-4} \text{ M}$;
pH: 5.6; $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$; Reference: Reagent blank

Table I Influence of divers ions

Ion	Ion added	Cu(II) found (μg)	Relative error (%)
Al(III)	250 μg	23.8	- 4.0
"	500 "	23.7	- 4.4
Ca(II)	500 "	24.8	0.0
Cd(II)	500 "	24.8	0.0
Co(II)	400 "	24.8	0.0
Cr(III)	25 "	24.1	- 2.8
"	100 "	23.3	- 6.0
Cr(VI)	500 "	24.7	- 0.4
Fe(III)	300 "	24.7	- 0.4
Mg(II)	500 "	24.8	0.0
Mn(II)	500 "	24.8	0.0
Ni(II)	500 "	24.9	+ 0.4
Ti(IV)	200 "	21.8	-12.1
V(IV)	100 "	24.8	0.0
"	200 "	25.6	+ 3.2
"	500 "	40.0	+61.3
V(V)	400 "	24.7	- 0.4
Zn(II)	500 "	24.8	0.0
Cl ⁻	70 mg	24.7	- 0.4
ClO ₄ ⁻	200 "	24.7	- 0.4
NO ₃ ⁻	120 "	24.7	- 0.4
SO ₄ ²⁻	200 "	24.8	0.0
PO ₄ ³⁻	190 "	24.8	0.0
Tartrate	300 "	23.3	- 6.0
Citrate	420 "	7.8	-68.5

Cu taken : 24.8 μg

り、あらかじめ銅を妨害イオンから分離しておく必要があった。

4.11 抽出された錯体の組成および構造

抽出された錯体の銅：SABA の結合比およびピリジンの付加数を決定するため、連続変化法を適用して検討した。結果は Fig. 5 および Fig. 6 に示したとおりで、銅：SABA の結合比は 1：1、ピリジンの付加数は 1 であることがわかった。

次に、抽出された錯体の構造は上述の結合比、ピリジンの付加数、SABA 自体の構造および抽出種の電荷は 0 であることを考えあわせると、さきに武藤¹⁾がピリジン溶液から再結晶させて単離した錯体と同一で、その構造は (I) のようであろうと考えられる。

5 結 言

銅(II) がピリジンの存在下で SABA と錯体を形成してクロロホルムに定量的に抽出されることを見だし、銅定量のための基礎的な諸条件を検討して微量銅の新しい抽出吸光光度定量法を提案した。さらに、抽出された錯体の組成 および 構造についても 若干の検討を行なった。

(1971 年 10 月、本会第 20 年会において発表)

文 献

- 1) 武藤米一郎：日化，**76**，1407 (1955)。
- 2) E. Jungreis, S. Thabet (H. A. Flaschka, A. J. Barnard, Jr., Eds.) : "Analytical Application of Schiff Bases" in "Chelate in Analytical Chemistry", Vol. 2, p. 171 (1969), (Marcel Dekker, Inc., New York)。
- 3) L. Ben-Dor, E. Jungreis, C. Jungreis : *Israel J. Chem.*, **4**, 189 (1966); *Anal. Abstr.*, **15**, 1361 (1968)。
- 4) H. Ishii, H. Einaga : *Analyst*, **94**, 1038 (1969)。

☆

Extraction photometry of traces of copper with 2-(salicylideneamino)benzoic acid. (Determination of traces of constituents with Schiff bases. IX.) Hajime Ishii*, Hisahiko Einaga** and Tsuguo Sawaya* (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai-shi, Miyagi; **National Institute for Researches in Inorganic Materials, Science and Technology Agency, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaragi)

A method has been developed for the spectrophotometric determination of microgram amounts of copper by extracting copper(II) from an aqueous solution into chloroform with 2-(salicylideneamino)benzoic acid (SABA) in the presence of pyridine.

Copper(II) was found to react with SABA to form a complex insoluble in water, which can be extracted quantitatively into chloroform in a pH region between 5.4 and 7.2 in the presence of pyridine. In the absence of pyridine, the extraction of the complex was only incomplete. The complex extracted into chloroform showed an absorption maximum at 402 nm against the reagent blank. There was no shift in this maximum absorption wavelength and nearly the same absorption curves were obtained, when the pH value of the aqueous phase was varied from 3.3 to 7.3 and the mole ratio of copper to SABA was varied from 1 : 5 to 5 : 1. This fact suggests that only one species of the complex is extracted into chloroform under the conditions studied. The absorbance of the extract was highest and constant when a 1.3-fold excess of SABA and a 500- to 2500-fold excess of pyridine were added over the amount of copper in mole ratio. The complex extracted was stable and the absorbance of the extract did not change at all for at least 2 hours. The outline of the procedure is as follows.

In a separatory funnel take an aliquot of sample solution containing less than 60 μg of copper(II) and dilute to about 30 ml with de-ionized water. Add 1 ml of 5% pyridine solution, 1 ml of acetate buffer solution (pH 5.6) and 10.0 ml of 0.005% SABA solution in chloroform. Extract the copper-SABA-pyridine complex by shaking the solution for 3 minutes. After the organic phase separates, transfer it into a stoppered flask containing about 1 g of anhydrous sodium sulfate. Then transfer the organic extract into a 1-cm cell and measure the absorbance at 402 nm against the reagent blank.

Beer's law was obeyed over the range from 0 to 60 μg of copper. The apparent molar absorption coefficient of the complex at 402 nm was $8.9 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ and the sensitivity for $\log(I_0/I) = 0.001$ was $7.1 \times 10^{-3} \mu\text{g Cu/cm}^2$. The effect of diverse 14 cations and 7 anions were examined. Among them aluminum(III), chromium(III), titanium(IV), vanadium(IV), tartrate and citrate interfered with the determination, but the other ions usually encountered did not interfere.

The mole ratio of copper, SABA and pyridine in the complex has been confirmed to be 1 : 1 : 1 by the continuous variation method.

(Received Nov. 6, 1972)