ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を用いる 鉄鋼中の微量の銅の抽出原子吸光分析*

一 瀬 典 夫**

(1973 年 7 月 16 日受理)

硫酸酸性溶液より銅をジベンジルジチオカルバミン酸 (DBC) 塩としてメチルイソブチルケトン (MIBK) に抽出して原子吸光分析する鉄鋼中の微量の銅の定量法を確立した。本法によれば、0.8~2N の硫酸溶液から銅が定量的に抽出され、鉄 ($\text{Fe}^{3+} \leq 0.1 \text{ g}$) が共存しても銅 0~0.2 ppm の範囲で直線性のよい検量線が得られる。鉄鋼中に通常含まれる程度の共存元素はほとんど妨害せず、数種の JSIS*** および BCS**** 標準試料による正確度および回収率は満足すべき値を得た。分析感度は $0.00323 \mu\text{g/ml}/1\%$ (吸光) で、鉄鋼中の 0.0002% 程度までの銅の定量が可能である。

1 緒 言

銅の原子吸光分析は水溶液を直接噴霧する方法から、近時、有機溶媒抽出を併用した方法が試みられている。Allan¹⁾、名倉²⁾ および山本³⁾ はアンモニウムピロリジンジチオカルバミン酸 (APDC) 塩として、また厚谷⁴⁾ はジエチルジチオカルバミン酸 (DDC) 塩としてそれぞれ銅を MIBK に抽出して原子吸光分析し、抽出による濃縮効果および溶媒効果により定量感度の向上をはかっている。しかしながら、これら APDC 法ならびに DDC 法では銅キレート抽出の際に水溶液の pH を比較的狭い範囲で調節する必要があり、したがって操作が繁雑になりがちであり、鉄鋼試料中の銅の定量に応用した場合共存する鉄が加水分解して適用困難な場合もある。特に前法は鉄が共存する場合には、その共抽出を防ぐために溶液の pH を 1.5 付近に厳密に調節する必要がある⁵⁾。

さきに著者は、これら APDC 法および DDC 法に比較して広い酸性領域から発色が可能であることからこれらに代わって銅の吸光光度法に応用されつつある Zn-DBC^{6)~9)} を用いて各種酸性溶液から微量の銅を DBC 塩として MIBK に抽出して原子吸光分析する方法を試

み、その抽出および定量の基礎的条件を調べた¹⁰⁾。そこで、この結果に基づいて鉄鋼中の微量の銅を硫酸酸性溶液から DBC 塩として MIBK に抽出して原子吸光分析する方法を検討した結果、従来法に比べて広い濃度範囲の酸性溶液から共存する多量の鉄の影響をほとんどうけることなく微量の銅の抽出定量が可能であり、操作が簡便でかつ、高感度な定量方法を得たので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

銅標準溶液 ($\text{Cu}^{2+} : 0.1 \sim 1 \text{ ppm}$) : 電解銅 (99.99%) 1.000 g を硝酸 (1+1) 50 ml で加熱分解し、1 mg/ml の原溶液を調製する。使用の際、この原溶液の一部を熱板上で蒸発乾固したのち、その残さを希硫酸に溶解する。この蒸発乾固と溶解処理を数回くりかえしたのち、その塩類を 1.5N 硫酸に溶解して適宜うすめて銅標準溶液とする。

ZnDBC-MIBK 溶液 (0.05%) : ZnDBC (British Drug Houses 製 laboratory reagent) を MIBK と約 20 分間振り混ぜて (240 回/分) 溶解する。この溶液はかき色びんに入れて冷蔵庫に保存すれば少なくとも 3 か月間は有効である¹⁰⁾。

鉄溶液 ($\text{Fe}^{3+} \leq 0.215 \text{ M}$) : 硫酸第二鉄 アンモニウム (特級) を 1.5N 硫酸に溶解し、これを 4-1 の分析操作に準じて ZnDBC-MIBK 溶液も用いて振り混ぜ不純物の銅を抽出除去する。有機相と分離した水溶液相をビーカーに移し入れ、これに少量の硝酸を加え硫酸の白煙が生ずるまで加熱したのち、1.5N 硫酸溶液とする。

2.2 装 置

振り混ぜ器 : イワキ製作所製, KM 式万能シェーカ

* 金属元素の抽出および定量の研究 (第 4 報). 前報は N. Ichinose : *Anal. Chim. Acta*, 印刷中.

** 山口大学教養部化学教室 : 山口県山口市吉田 1677-1

*** Japanese Standards of Iron and Steel

**** British Chemical Standards

一、

遠心分離器：久保田製作所製，KC-70 型。

原子吸光装置：日立 207 型原子吸光分光光度計，記録計は日立 QPD 54 形，光源は日立中空陰極ランプ（分析線：3248Å），バーナーは水冷魚尾型予混合バーナー（0.5 mm×100 mm スロット），炎はアセチレン-空気炎を用いた。

3 定量条件の検討

3.1 抽出操作

前報¹⁰⁾の結果に基づいて次のような抽出操作により以下の定量条件を検討した。一定量の銅標準溶液を含む酸溶液 25 ml を分液漏斗（容量 50 ml）にとり，これに 0.05% ZnDBC-MIBK 溶液 5 ml を加えて 5 分間振り混ぜる（240 回/分）。平衡後，水相から分離した有機相を約 2 分間遠心分離器（3000 rpm）にかけて付着水などを除き，その一部を分析に供する。室温は 20°C±2°C で行なった。

3.2 測定条件

前報¹⁰⁾の結果に基づき測定条件は Table I のように定めた。

Table I Working conditions for copper

Wavelength	3248 Å
Lamp current	11 mA
Slit width	180 mμ
Pressure and flow rate of air	1.8 kg/cm ² , 11 l/min
Pressure and flow rate of acetylene	0.5 kg/cm ² , 1.75 l/min

3.3 抽出条件

前報¹⁰⁾において，0.1～0.9*N* の塩酸または 0.1～0.5*N* および 0.8～2*N* の硫酸溶液から ZnDBC-MIBK 溶液を用いて抽出した場合，銅（Cu²⁺≤0.2 ppm）は定量的に抽出されることがわかった。これに基づいて前記濃度範囲の塩酸または硫酸溶液から鉄（Fe³⁺≤0.1 g）共存下で銅（Cu²⁺≤0.2 ppm）の抽出率について調べた。塩酸溶液から銅を抽出した場合は，鉄が共抽出されて銅の抽出率が前報¹⁰⁾の結果と比較して著しく低値を示した。これに対して 0.8～2*N* の硫酸溶液から抽出した場合は，鉄はほとんど抽出されず前報¹⁰⁾で得た銅の抽出率とよい一致を示した。よって本法においては鉄鋼試料を塩酸と硝酸の混酸で分解したのち，約 1.5*N* 硫酸酸性溶液にして抽出することにした。なお，鉄（Fe³⁺≤0.1 g）共存の 1.5*N* 硫酸溶液より銅を抽出して分液漏斗中で水相と分離せずに約 1 時間放置しても銅の吸光度に変化は認められなかった。

3.4 試料採取量と検量線

約 1.5*N* 硫酸溶液から銅を抽出した場合における試料主成分の鉄量の影響を調べるため，各種量の鉄（Fe³⁺≤0.3 g）共存下で 3.1 の操作により銅を抽出して検量線を作成し，純粋溶液から得たそれと比較してみた。Fig. 1 からわかるように，0.1 g 以内の鉄が共存してもほとんどその影響は認められないが，鉄 0.15, 0.20, 0.30 g と増加するにつれて検量線の傾きが低下する傾向を示した。本法では，上記の事実および試料の分解処理などを考慮して試料採取量は 0.1 g 以内とした。

検量線 I の検量線 VI に対する感度比は 27.6 倍であり，抽出による濃縮効果を除いても約 5.5 倍の感度向上である。

3.5 共存元素の影響

各種鉄鋼成分中問題となると思われる元素を対象としてその影響を調べた結果を Table II に示した。これよりヒスマスは微量存在しても負の干渉を示すが，その他

Table II Effect of diverse ions on the determination of copper

Ion	Present (μg)	Cu found (μg)	Recovery (%)
None	—	3.00	100
Ag ⁺	{ 100 200	{ 3.01 3.03	{ 100 101
Al ³⁺	{ 100 1000	{ 2.99 3.06	{ 100 102
As ⁵⁺	{ 100 1000	{ 2.98 2.98	{ 99.3 99.3
Bi ³⁺	{ 10 25 50 100	{ 3.03 2.31 1.31 1.04	{ 101 77.0 43.7 34.7
Ca ²⁺	{ 100 1000	{ 2.97 2.96	{ 99.0 98.7
Co ²⁺	{ 100 1000	{ 3.00 3.01	{ 100 100
Cr ³⁺	{ 100 1000	{ 2.99 3.03	{ 99.7 101
Hg ²⁺	{ 100 200 500	{ 3.00 2.88 2.40	{ 100 96.0 80.0
Mn ²⁺	{ 100 1000	{ 3.00 3.00	{ 100 100
Mo ⁶⁺	{ 100 1000	{ 3.00 2.92	{ 100 97.3
Ni ²⁺	{ 100 1000	{ 2.99 2.97	{ 99.7 99.0
PO ₄ ³⁻	{ 100 1000	{ 2.98 3.01	{ 99.3 100
Sb ⁵⁺	{ 100 1000	{ 2.97 3.00	{ 99.0 100
Sn ⁴⁺	{ 100 1000	{ 2.98 3.01	{ 99.3 100
Ti ⁴⁺	{ 100 1000	{ 3.02 2.99	{ 101 99.7
W ⁶⁺	{ 100 1000	{ 3.02 3.02	{ 101 101

Each solution was contained 3.00 μg of copper (II).

Table III Accuracy of the method

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Cu found (%) Mean $\pm$ S. D. ($n=6$)	Coefficient of variation (%)	Certified value (%)	Accuracy (%)
BCS, No. 149/3	0.100	1	0.0031 ₉ $\pm$ 0.00001	5	<0.001	—
BCS, No. 224/1	0.100	1/50	0.0907 $\pm$ 0.0016	2	0.0883	103
JSIS, No. 460-2	0.100	1/20	0.0453 $\pm$ 0.0012	3	0.0479	95
JSIS, No. 150-2	0.100	1/50	0.0855 $\pm$ 0.0020	2	0.0858	100

Table IV Analytical results of copper in actual samples

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Cu added (μ g)	Cu found (μ g) ($n=3$)	Cu in the sample (%)
BCS, No. 149/3 high purity iron (Cu : <0.001%)	0.100	1	—	0.19	0.0001 ₉
	0.100	1	1.00	1.23	0.0002 ₃
	0.100	1	2.00	2.20	0.0002 ₀
NBS, No. 111b Ni-Mo steel (Cu : 0.028%)	0.100	1/20	—	27.4	0.0274
	0.100	1/20	20	48.6	0.0286
	0.100	1/20	40	69.0	0.0290

Fig. 1 Working curves

I~V : ZnDBC-MIBK extraction (I : Cu²⁺ pure; II : Cu²⁺+Fe³⁺ 100 mg; III : Cu²⁺+Fe³⁺ 150 mg; IV : Cu²⁺+Fe³⁺ 200 mg; V : Cu²⁺+Fe³⁺ 300 mg); VI : Without extraction (1.5N H₂SO₄ aqueous solution)

の元素については鉄鋼中のそれらの含有率からしてほとんど影響ないものと考えられる。

4 分析方法および結果

4.1 分析操作

0.1 g 以内の鉄鋼試料をビーカー (容量 100 ml) に正しくはかりとり、6N 塩酸 10 ml および濃硝酸 1 ml を

加えて加熱分解したのち、6N 硫酸約 5 ml を加えて引き続き加熱して白煙がほとんどやむまで蒸発乾固する。冷却後、1.5N 硫酸約 10 ml を加えて塩類を加温溶解する。溶液を 100 ml のメスフラスコに移し入れ、1.5N 硫酸を用いて標線までうすめて振り混ぜる。ピペットを用いて銅含有量に応じて一定量* を分液漏斗 (容量 50 ml) に分取し、1.5N 硫酸を用いて約 25 ml にうすめる (硫酸 1.5N)。ただし、銅含有量が 0.005% 以下の試料については、溶液を直接 1.5N 硫酸を用いて前記分液漏斗に洗い移すとともに液量を約 25 ml とする。これに 0.05% ZnDBC-MIBK 溶液 5 ml を加えて 5 分間振り混ぜる (240 回/分)。平衡後、水相から分離した有機相を約 2 分間遠心分離器 (3000 rpm) にかけて付着水などを除き、その一部を原子吸光分析に供試する。銅標準溶液を用いて作成した検量線より試料中の銅含有率を決定する。

検量線は分析のつど作成するのが望ましい。

4.2 分析結果

4.1 の操作で行なった鉄鋼試料中の銅の分析結果を Table III, IV に示した。Table III は BCS および JSIS 標準試料を用いて本法の正確度を調べたものであり、各試料の分析値は保証値に近い値を示した。Table IV は銅含有量既知の BCS および NBS 標準試料に既知量の銅を添加して定量した結果であるが、再現性のよい結果を得た。

* Copper content (%)	Aliquot
0.005~0.05	10/100
0.05 ~0.1	5/100

5 結 言

本法によれば従来の APDC 法^{1)~3)5)} または NaDDC 法⁴⁾ のようにあらかじめ水溶液の pH の調節を必要とせず、比較的広い濃度範囲の硫酸酸性溶液から微量の銅の抽出定量が可能である。したがって試料の分解処理が簡易であり、ごく少量の分析試料で鉄鋼中の 0.0002~0.1% 範囲の銅の迅速定量が可能である。

終わりに、この研究を行なうにあたり終始ご指導賜わりました前富山大学長後藤秀弘先生、京都大学藤永太郎先生、大阪大学池田重良先生ならびに山口大学林謙次郎先生に深謝します。

(1971 年 10 月 13 日、日本分析化学会第 20 年会において一部講演)

文 献

- 1) J. E. Allan : *Spectrochim. Acta*, **17**, 459 (1961).
- 2) 名倉正人, 飯田忠三 : 本誌, **17**, 1513 (1968).
- 3) 山本勇麗, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇 : 同上, **20**, 347 (1971).
- 4) 厚谷郁夫 : 同上, **15**, 247 (1966).
- 5) D. J. Trent, W. Slavin : *Atomic Absorption Newsletter*, **3**, 118 (1964).
- 6) R. I. Martens, R. E. Githens, Sr. : *Anal. Chem.*, **24**, 991 (1952).
- 7) D. C. Abbott, J. R. Harris : *Analyst*, **87**, 487 (1962).
- 8) A. L. Wilson : *ibid.*, **87**, 884 (1962).
- 9) O. P. Bhargava : *Talanta*, **16**, 743 (1969).

- 10) N. Ichinose : *Anal. Chim. Acta*, (in press) (1974).

☆

Extraction and atomic absorption spectrophotometric determination of microamounts of copper in iron and steel with zinc dibenzylthiocarbamate. (Studies on the extraction and determination of metals. IV.) Norio ICHINOSE (Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts, Yamaguchi University, 1677-1, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi)

A sensitive and rapid method for the determination of microamounts of copper in iron and steel by atomic absorption spectrophotometry was investigated.

A sample less than 0.1 g is dissolved by heating in a mixture of hydrochloric, nitric and sulfuric acids, and the resulting solution is evaporated to dryness on a hot plate. The residue is dissolved in 25 ml of 1.5 N sulfuric acid, and the solution is shaken with 5 ml of methyl isobutyl ketone solution (0.05%) of zinc dibenzylthiocarbamate. The organic extract is introduced into an air-acetylene flame and the atomic absorption readings are taken at 3248 Å.

The proposed method is applied to the determination of copper 0.0002~0.1% in iron and steel. The accuracy of the method determined by the use of the B.C.S. or J.S.I.S. standards was satisfactory for practical purposes. No appreciable interference was caused by other impurities likely to be present in iron and steel. The sensitivity of the present method was 0.00323 µg/ml/1%.

(Received July 16, 1973)