銅(II)-ジンコンキレート陰イオンとゼフィラミンとの イオン対抽出を利用する水中の微量銅の定量

菅原 正雄, 小沢 幸男, 神原 富民*

(1974 年 4 月 25 日受理)

銅(II)-ジンコンキレート陰イオンとゼフィラミン (塩化テトラデシル-ジメチル-ベンジル-アンモニウム) とのイオン対抽出を利用する水中の ppb レベルの銅(II) の定量法を検討した。銅(II)-ジンコン錯体の発色のうち、過酸化水素およびマンガン(II) を添加することにより、遊離のジンコンの吸光度は著しく減少するが、錯体の吸光度は少なくとも 80 分までは一定である。そのうちゼフィラミンの存在下でクロロホルムに抽出された錯体は 623 nm に吸収極大を示す。クエン酸ナトリウムおよび EDTA を含む pH 8.0~8.5 の水層 350 ml から抽出を行なうことにより、有機層中の銅(II) 濃度が 1.1~10.8 μg の範囲でベールの法則に従う。0.1 mg までの鉛(II)、鉄(II)、鉄(III)、クロム(III)、カルシウム(II) およびマグネシウム(II)、20 μg までのマンガン(II) および 15 μg までの亜鉛(II) は妨害しない。コバルト(II) およびニッケル(II) は妨害するが、10 μg 以下であれば大きな誤差は与えない。本法を井戸水中の微量銅の定量に応用した。

1 緒 言

ジンコン (2-カルボキシ-2'-ヒドロキシ-5'-スルホホルマジルベンゼン) を用いる水中の銅および亜鉛の吸光度定量法は Knight¹⁾ により検討されているが、水溶液中で定量するために数十 ppb 以下の銅の定量に際しては、あらかじめ試料の濃縮を行なう必要がある。著者らは銅(II)-ジンコンキレート陰イオンがゼフィラミンの存在でクロロホルムに抽出されることはすでに報告²⁾ した。その方法によれば濃縮は可能であるが、遊離のジンコンが同時に抽出され、試薬ブランクの吸光度が高い欠点があった。今回、銅(II)-ジンコン錯体の発色のうちに過酸化水素およびマンガン(II) を添加した場合に、遊離のジンコンの吸光度は著しく減少するが、錯体は安定に存在することを見いだした。さらに水中の数十 ppb 以下の銅(II) の定量に応用するための基礎条件を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

銅(II) 標準溶液：硫酸銅 (和光純薬, 特級) を水に溶解し $1 \times 10^{-2} M$ 溶液を調製した。EDTA 法による標

定の結果、この溶液は 578 $\mu\text{g/ml}$ の銅(II) を含むことがわかった。使用に際しては適宜希釈した。

ジンコン溶液：既報²⁾に従い、ジンコン (同仁薬化学) の $6.5 \times 10^{-4} M$ 溶液を調製した。

ゼフィラミン溶液 (Z^+Cl^-)：ゼフィラミン (同仁薬化学) を水に溶解し $1.0 \times 10^{-2} M$ 溶液とした。

ほう砂緩衝溶液：0.1 M ほう砂-0.1 N 塩酸溶液 (pH 8.3~8.5) を用いた。

マンガン(II) 溶液：特級硫酸マンガン水を水に溶解し $1 \times 10^{-3} M$ 溶液を調製した。

過酸化水素溶液：特級過酸化水素水 (30 w/w%) を水で希釈して 0.1 M 溶液とした。

0.1 M EDTA-1 M 塩化カリウム混合溶液：EDTA·2Na 37.2 g および塩化カリウム 74.6 g を水に溶解し、水酸化ナトリウム 8 g を加えて中和したのち水で 1 l とした。

クロロホルムは市販 1 級品を常法により精製、蒸留したものを用いた。その他の試薬はすべて市販の特級品を用いた。水は脱イオン水を用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定：日立二波長自記分光光度計 356 型および島津光電分光光度計 QV-50 型を用い、1 cm ガラス製セルを使用した。

pH の測定：日立-堀場ガラス電極 pH メーター F-5 型および万能 pH 試験紙 (東洋ろ紙) を用いた。

振り混ぜ機：イワキ製 KM 型シェーカーを用いた。

* 北海道大学理学部化学科：北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

3 結果および考察

3.1 吸収曲線

銅(II) に一定過剰のジンコンを加えて発色させたのち, 過酸化水素およびマンガン(II) 溶液を加え, 15 分間放置する. そののちゼフィラミンの存在下で抽出を行なって得られた抽出液の吸収曲線を Fig. 1 に示す. また比較のために過酸化水素およびマンガン(II) を添加しなかった場合の吸収曲線もあわせて示す. 過酸化水素およびマンガン(II) の添加により, 試薬ブランクの吸収は著しく減少する. 抽出液中の錯体は 623 nm に吸収極大を示し, 感度はわずかであるが増大する.

Fig. 1 Absorption spectra of the ternary complex Cu(II)-zincon-zephiramine in the chloroform extract

Volume of aqueous layer $V_w = 50$ ml; Volume of organic layer $V_o = 10$ ml; pH 8.5; [zincon] $_w = 12 \mu M$, [Z $^{+}Cl^{-}$] $_w = 1$ mM, [KCl] $_w = 0.1$ M, [EDTA] $_w = 2$ mM, [Citrate] $_w = 0.1$ mM; 1: [Mn(II)] $_w = 2 \mu M$, [H $_2$ O $_2$] $_w = 2$ mM, vs. CHCl $_3$; 2: [Cu(II)] $_w = 3.6 \mu M$, [Mn(II)] $_w = 2 \mu M$, [H $_2$ O $_2$] $_w = 2$ mM, vs. CHCl $_3$; 3: [Cu(II)] $_w = 3.6 \mu M$, vs. CHCl $_3$; 4: [Cu(II)] $_w = 3.6 \mu M$, vs. reagent blank; 5: Reagent blank vs. CHCl $_3$

3.2 ジンコンの分解および錯体の安定度

ほう砂緩衝溶液中のジンコンに種々の量の過酸化水素およびマンガン(II) を加えたのち水で 50 ml としかき混ぜる. 15 分間放置したのちの吸光度を測定した結果を Fig. 2 に示す. 過酸化水素あるいはマンガン(II) 溶液を単独に添加した場合には, ジンコンの吸光度の減少は不完全である. 両物質が共存する場合には著しい減少が見られる.

さらに水溶液中において, 過酸化水素およびマンガン(II) 共存下での銅(II)-ジンコン 錯体は少なくとも 80 分までは安定である (Fig. 3). しかし亜鉛(II)-ジンコン錯体は徐々に分解する.

ジンコンの吸光度の減少は 15 分間の放置ではほぼ完全であるが, 亜鉛が共存する場合にはさらに長時間の放置を要する. このことは亜鉛(II)-ジンコン錯体の分解により, ジンコンが遊離するためと考えられる.

Fig. 2 Effect of manganese(II) and hydrogen peroxide concentrations on the absorbance of zincon

[zincon] = 24 μM ; pH 8.5; 485 nm vs. water; 1: [H $_2$ O $_2$] = 0; 2: [H $_2$ O $_2$] = 2 mM; The absorbance was measured 15 minutes after mixing.

Fig. 3 Stability of Cu(II)- and Zn(II)-zincon complexes in the presence of hydrogen peroxide and manganese(II)

[zincon] = 24 μM ; [H $_2$ O $_2$] = 2 mM; [Mn(II)] = 2 μM ; pH 8.5; 620 nm vs. water; 1: [Cu(II)] = 10 μM ; 2: [Zn(II)] = 10 μM

3.3 マンガン(II) 濃度の影響

銅(II)-ジンコン 錯体の発色ののち, 種々の量のマン

ガン(II) を添加し抽出を行なった。抽出液の吸光度はマンガン(II) 濃度が $1 \sim 20 \mu\text{M}$ の範囲で一定であった。

3.4 EDTA およびクエン酸ナトリウム濃度の影響

銅(II)-ジンコン錯体は安定で EDTA の添加によっても分解しないことが知られている¹⁾³⁾⁴⁾。本報においても錯体の発色のち種々の量の EDTA を添加し抽出を行なった結果、 0.01M の EDTA の添加によっても吸光度の変化は認められなかった。さらに、 0.5mM までのクエン酸ナトリウムを錯体の生成前に添加しても抽出液の吸光度は変わらなかった。

3.5 水層の体積の影響

銅(II) $11.6 \mu\text{g}$ を含む水層の体積を $50 \sim 350 \text{ ml}$ まで変化させ抽出を行なった。pH の調節はほう砂緩衝溶液 10 ml を添加したのち 4N 水酸化ナトリウム溶液を用いて所定の値にあわせた。Fig. 4 に示すように水層の体積の増加にともない抽出液の吸光度が増加するのは、クロロホルムの一部が水層に溶解し、有機層の体積が減少するためと考えられる。なお、水層の体積が 350 ml のとき、1 回の振り混ぜによる抽出率は 93.1% である。

Fig. 4 Effect of volume of aqueous layer

$[\text{Cu(II)}]_w = 11.6 \mu\text{g}$; pH: 8.5; CHCl_3 added: 10 ml ;
623 nm vs. CHCl_3

3.6 検量線

以上の検討により、定量操作を次のように定めた。ジンコンおよびゼフィラミン濃度は既報²⁾に従った。銅(II) $1.2 \sim 11.6 \mu\text{g}$ を 500 ml 分液漏斗にとり、 10 mM

クエン酸ナトリウム溶液 2.5 ml を加える。ジンコンは酸性溶液ではすみやかに分解する⁵⁾ため、 4N 水酸化ナトリウム溶液で pH 4~5 に調節したのちジンコン溶液 1 ml を加える。ほう砂緩衝溶液 10 ml を加え、 4N 水酸化ナトリウム溶液を滴下して pH 8.0~8.5²⁾ に調節(万能 pH 試験紙を使用)する。 0.1M 過酸化水素および 0.1 mM マンガン(II) 溶液をそれぞれ 5 ml 加えて 80 分間放置する。EDTA-塩化カリウム混合溶液 5 ml 、ゼフィラミン溶液 5 ml を加え、水で 350 ml とする。クロロホルム 10 ml と 10 分間振り混ぜ、 10 分間静置する。有機層を無水硫酸ナトリウムのはいたビーカーに取り出し脱水してから、 623 nm における吸光度をクロロホルムを対照として測定する。同一操作により得られた試薬ブランクの吸光度を差し引き検量線を作成する。上記の操作により有機層中の銅(II) 濃度 $1.1 \sim 10.8 \mu\text{g}$ においてベールの法則に従う。また水層の体積が 50 ml の場合には $1.2 \sim 11.6 \mu\text{g}$ の範囲でベールの法則に従い、モル吸光係数は $2.46 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ である。

3.7 共存イオンの影響

銅(II) $5.78 \mu\text{g}$ に各種の金属イオンを単独に共存させ抽出を行なった。抽出液の吸光度をクロロホルムを対照として測定し、あらかじめ作成した検量線より銅(II) 量を求めた結果を Table I に示す。鉄(III) およびクロム(III) は EDTA の共存下でも水酸化物として沈殿し、負の誤差を与えるがクエン酸ナトリウムの添加によりマスクされる。亜鉛(II) は正の誤差を与えるが、さ

Table I Effect of foreign ions

Metal ion	Added as	Added amount (μg)	Cu(II) found (μg)	Error (μg)
Pb ²⁺	nitrate	104	5.78	± 0
Cr ³⁺ †	"	104	6.13	+0.33
Ca ²⁺	"	120	5.88	+0.10
Mg ²⁺	sulfate	122	5.80	+0.02
Fe ²⁺	"	117	5.78	± 0
Fe ³⁺	"	117	5.10	-0.68
Fe ³⁺ †	"	117	5.78	± 0
Mn ²⁺	"	20	5.75	-0.03
Zn ²⁺	"	10	6.88	+1.10
Zn ²⁺ ††	"	15	5.88	+0.10
Ni ²⁺	"	12	6.28	+0.50
Co ²⁺	chloride	12	6.00	+0.22

Cu(II) taken: $5.78 \mu\text{g}$; $V_w = 50 \text{ ml}$; $V_o = 10 \text{ ml}$; pH: 8.5; $[\text{EDTA}]_w = 2 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_w = 2 \text{ mM}$; $[\text{Mn(II)}]_w = 2 \mu\text{M}$; After the color development of Cu(II)-zincon complex, hydrogen peroxide and manganese(II) solutions were added, and the solution was allowed to stand for 15 min for the decomposition of zincon in excess. † Five milliliters of 1 mM sodium citrate added; †† The solution was left for 80 min for the decomposition of zinc(II)-zincon complex.

きに述べたように, 80 分間放置することにより妨害しない。ニッケル(II) およびコバルト(II) は妨害するが, 10 μg 以下であれば大きな誤差を与えない。さらに井戸水中に存在すると考えられる金属イオンを含む試料を合成し, そこへ種々の量の銅(II) を添加して抽出を行った。Table II に示すように良好な結果が得られた。

Table II Determination of copper(II) in synthetic samples

Cu(II) added (μg)	Cu(II) found (μg)	Error (μg)
1.16	1.22	+0.06
2.89	2.99	+0.10
5.78	5.79	+0.01
8.67	8.67	± 0
11.56	11.51	-0.05

Pb²⁺: 2.3 ppm; Fe²⁺, Fe³⁺: 2.2 ppm; Cd²⁺: 1.1 ppm; Mn²⁺: 0.5 ppm; Zn²⁺: 0.3 ppm; Cr³⁺: 0.2 ppm; Co²⁺, Ni²⁺: 0.1 ppm; Ca²⁺: 4.0 ppm; Mg²⁺: 2.4 ppm; $V_w = 50 \text{ ml}$; $V_o = 10 \text{ ml}$; [EDTA]_w = 2 mM; [Citrate]_w = 0.1 mM

3.8 分析例

3.6 の操作に従い, 北海道大学理学部の井戸水中の銅を定量した結果を Table III に示す。ジエチルジチオカルバミン酸法 (DDTC 法)⁶⁾ と本法との間で平均値の差の検定を行なった結果, 有意水準 5% で有意差は認められなかった。

Table III Microdetermination of copper in well water

	Copper found (ng/ml)	Relative standard deviation (%)	Number of determination	t -test
Zincon method	2.3 $\pm$ 0.6	15.9	4	$t_0 = 1.361$
DDTC method	1.9 $\pm$ 1.5	21.4	3	

$t_0 < t$ (5, 0.05) = 2.571; Sample taken: 300 ml

4 結 語

過酸化水素 およびマンガン(II) の添加により, ジンコンの吸光度の減少する機構は現在のところ不明であるが, 本法によると試薬ブランクの吸光度が著しく減少する。さらに銅(II) と同量程度の亜鉛(II) の妨害を除去できる。1 試料の分析に約 2 時間を要する欠点はあるが, 水溶液の蒸発による濃縮や共沈法による濃縮⁷⁾ に比較して操作が簡単であり, 定量感度は DDTC 法⁸⁾ の約 2 倍である利点をもつ。

文 献

1) A. G. Knight: *Proc. Soc. Water Treat. Exam.*,

- 15, 159 (1966).
- 2) 菅原正雄, 新山和人, 神原富民: 本誌, **22**, 1219 (1973).
- 3) 上野景平: “キレート滴定法”, 改訂版, p. 166 (1972), (南江堂).
- 4) J. T. McCall, G. K. Davis, T. W. Stearns: *Anal. Chem.*, **30**, 1345 (1958).
- 5) F. S. Sadek, R. W. Schmid, C. N. Reilley: *Talanta*, **2**, 38 (1959).
- 6) E. B. Sandell: “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 3rd Ed., p. 461 (1959), (Interscience Publishers Inc.).
- 7) 西田 宏, 堀 恭平: 本誌, **21**, 1619 (1972).
- 8) H. Bode: *Z. Anal. Chem.*, **144**, 165 (1955).

☆

Spectrophotometric determination of copper(II) in water by the method of extraction of the ion-pair of copper(II)-zincon chelate anion with zephiramine. Masao SUGAWARA, Yukio OZAWA and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 10-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Spectrophotometric determination of copper(II) at the order of ppb in water utilizing the extraction of the ion-pair of copper(II)-zincon chelate anion with zephiramine (tetradecyldimethylbenzylammonium chloride) was investigated. By adding hydrogen peroxide and manganese(II) to the copper(II)-zincon complex which had been formed, the absorbance of excess zincon was found to decrease remarkably due to the decomposition, whereas that of the complex is constant at least for 80 minutes. The ion-pair, extracted in chloroform from a medium buffered at pH 8.0~8.5 after the decomposition of excess zincon and the addition of zephiramine, have an absorption maximum at 623 nm. By one extraction from 350 ml of aqueous layer with 10 ml of chloroform, 93.1% of copper(II) is extracted. Beer's law holds for 1.1~10.8 μg of copper(II) in the extract. The interference from Pb(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III) and Mn(II) are eliminated in the presence of sodium citrate and EDTA as masking agents. The interference from less than 15 μg of Zn(II) is eliminated by standing the solution for 80 minutes (Fig. 3). Nickel(II) and cobalt(II) interfere with the determination, but the coexistence of less than 10 μg of Ni(II) and Co(II) does not give a large error. The recommended procedure is as follows. To a 300-ml portion of sample containing less than 11.6 μg of copper(II) in a 500-ml separatory funnel, 2.5 ml of 10 mM sodium citrate solution are added. After adjusting the solution pH to 4~5 with 4 N sodium hydroxide solution, 1 ml of 6.5 mM zincon solution and 10 ml of 0.05 M borate buffer solution are added, and then the solution is adjusted to pH 8.0~8.5 with 4 N sodium hydroxide solution. The decomposition of excess zincon is carried out by standing for 80 minutes after the addition of 5 ml of 0.1 M hydrogen peroxide and 5 ml of 0.1 mM manganese(II) solutions. Then 5 ml of 0.1 M EDTA-1 M KCl solution and 5 ml of 10 mM zephiramine solution are added. The mixture is diluted to 350 ml with deion-

ized water. After being shaken with 10 ml of chloroform for 10 minutes and left for 10 minutes to separate the layers, the organic layer is drained into a beaker containing anhydrous Na_2SO_4 and subjected to the optical measurement. The absorbance of the extract

is measured at 623 nm against chloroform and the absorbance of the reagent blank is subtracted. The amount of copper(II) is determined by using the calibration curve obtained in the same way.

(Received Apr. 25, 1974)

ATR 法における検量線の直線性と強度の検討

松井 とも子*, 黒田 孝二**, 田中 誠之*

(1974 年 5 月 2 日受理)

ATR 法において KRS-5 および塩化ナトリウムを高屈折率媒質とした場合のピーク強度および検量線の形の差異について入射角を変えた場合の影響, 光学定数の変化による影響など実験および計算の両面にわたり検討を行ない以下の結果が明らかとなった。

(1) 塩化ナトリウムを高屈折率媒質とすると一般に KRS-5 より強度の大きいスペクトルが得られた。すなわちベンゼン, 安息香酸イソamilエステル, 四塩化炭素溶液を塩化ナトリウム, KRS-5 を媒質とし, また二硫化炭素溶液については KRS-5 を用いて検量線の測定を行なったところ, おおのほほ良好な直線性を有する検量線が得られ, 塩化ナトリウムを用いた場合には, KRS-5 に比べ, 3~5 倍に強度が増加した。

(2) ベンゼンの光学定数に関する文献値を用いてベンゼン 1035 cm^{-1} の検量線を計算により求めたところ, 両媒質とも良好な直線関係が成立することが明らかとなり, 強度比も実験値と大略一致した。また光学定数, 入射角などが変化した場合の反射率に及ぼす影響を考察するため, 相対実効厚み de/λ_1 に関して計算を行なったところ, 塩化ナトリウムの場合には特にこれらが反射率に敏感に影響を及ぼすが, 試料に対し適当な屈折率をもつ溶媒を選択し, 濃度, 入射角などの測定条件について注意をすれば直線性のよい検量線が得られることがわかり, 実験結果とも符合した。

1 緒 言

ATR 法では一般に KRS-5 を高屈折率媒質として入射角 45° 付近での多重反射法によりスペクトル測定が行なわれている。ATR 法におけるピークの強さ, ピークの形に影響を与える因子としては入射角および試料と高屈折率媒質との屈折率の比である相対屈折率などがあ

る。しかし従来の文献では同一試料に対して数種の高屈折率媒質を使用して相対屈折率の大小によりスペクトルが異なることを定性的に示した報告¹⁾はあるがどの程度強度差があるかは検討されていないし, 定量分析に関しても特定の条件での検量線の直線性については各種の報

告²⁾があるが一般的な検討はなされていない。

そこで本報では KRS-5, 塩化ナトリウムを媒質として ATR 法特有な強度の変化および検量線の形に相対屈折率, 光学定数, 入射角がどのように影響するか一般的検討を行なった。

2 実験および実験結果

2.1 装置および試薬

使用した装置は日本分光 IR-S 型, DS 301 型および DS 403G 型赤外分光光度計, ATR 付属装置は ATR-1 型全反射測定装置 (1 回反射, 入射角 $30\sim60^\circ$ 可変) および PR-2 型偏光反射スペクトル測定装置 (1 回反射 $60\sim80^\circ$ 可変) である。使用した高屈折率媒質は KRS-5 および塩化ナトリウムである。試薬は日本理化および東京化成の特級または 1 級試薬を用いた。

2.2 実験方法

実験は最適入射角³⁾を選んで行なった。特に検量線を

* 東京大学工学部: 東京都文京区本郷 7-3-1

** 大日本印刷株式会社中央研究所: 東京都新宿区市谷加賀町 1-12