ドデシルベンゼンスルホン酸塩による 銅(II)- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(1-メチル ピリジニウム-4-イル)ポルフィン錯体 のイオン対抽出

渡辺寛人[®], 太刀川貢平, 大森秀樹*

(1982 年 1 月 21 日受理)

1 緒 言

ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤のミセル溶液は、曇点と呼ばれる一定温度以上で、活性剤に富む相(活性剤相)と活性剤濃度がミセル形成濃度あるいはそれ以下の水相の二相に分離する¹⁾。この現象は 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールなどの中性キレート抽出に利用できる²⁾。筆者らは、このような目的に、エチレンオキシドの平均結合数 7.5 のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(POE-7.5)が最適なことを報告²⁾³⁾した。その理由は 20%(w/w)POE-7.5 水溶液の曇点が 27°C であるのに対し、これを水で希釈して 1%以下の濃度にするると曇点が 0°C 近くに低下するので、遠心分離によって、室温で容易に二相に分離できるためである。

本研究はこの抽出法をイオン対抽出に拡張し、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(1-メチルピリジニウム-4-イル)ポルフィン(TMPyP)の4価の陽イオン性銅錯体⁴⁾をドデシルベンゼンスルホン酸塩(DBS)で抽出した。水溶液中における TMPyP と銅(II)との錯形成条件の検討とその分析への応用は四ツ柳⁴⁾によって報告されており、本研究ではそれを基に抽出条件を検討した。

2 実 験

2.1 方 法

銅(II) 0.60 μg 以下を含む試水を遠心管に採り、 4.20×10^{-5} M TMPyP 水溶液を 2.0 ml, pH 5.2 の酢酸塩緩衝液(酢酸の全濃度, 0.2 M)を 1 ml, 8.25×10^{-4} M L-システイン 1 ml を順次加えて、銅錯体を生成させる⁴⁾。5 分間放置後、 6.0×10^{-2} M DBS を 1 ml, 0.01 M 4-メチルピリジン水溶液を 1 ml, 0.5 g の 20%(w/w) POE-7.5 水溶液を加える。純水で遠心管内の全量

を 60 g とした後、9500 rpm で 1 分間遠心分離する³⁾。こうして生成する活性剤相は約 0.6 ml である。上層の水相を除去後、1 ml の 20%(w/w) トリトン X-100 (以下 TX と略記) 水溶液、0.5 ml の 9.0 M 硫酸を加え、純水で最終溶液量を 4.00 g に調整する。よく振り混ぜた後、TMPyP (446 nm) とその銅錯体 (423 nm) の極大吸収波長における差吸光度を日立 356 二波長分光光度計 (1 cm セル) で測定する。ここで TX は最終溶液の曇点を 50°C にして透明な溶液を得るために³⁾、硫酸は遊離の TMPyP と銅錯体のスペクトルとを分離するため⁴⁾に加える。

3 結果と考察

3.1 銅錯体の抽出

2.1 の方法で銅(II) 0.30 μg と種々量の DBS を採り、最終溶液量を 10.0 ml として銅錯体の抽出に対する DBS の濃度の影響を調べた。吸光度は 423 nm (錯体の極大吸収波長) と 464 nm の差吸光度を測定した。この二波長で TMPyP は等しい吸光度を示すので、遊離の TMPyP の吸光度は消去される。抽出率は遠心分離を省略して、最終溶液量を 25.0 ml とした場合の吸光度 (0.0663 ± 0.0004) から求めた。この基準溶液の吸光度は DBS やピリジンなどの塩基が共存しても変化しないことを確かめた。

Fig. 1 に示したように、4-メチルピリジンなどが共存しない場合、遠心分離前の溶液中の DBS 濃度が 8×10^{-4} M で抽出率は最大となり、約 60% であった。更に DBS を加えると抽出率は減少した。その理由は不明であるが、DBS 濃度が 3×10^{-3} M 以上になると DBS の不溶性塩が生成し、又相分離ができなくなる。

次にこの系にピリジンや 4-メチルピリジンを加えて抽出率の改善を試みた。Fig. 1 から明らかなように、ピリジンなどの添加によって抽出率は大きくなり、特に 4-メチルピリジンを用いると銅錯体はほぼ定量的 (95%) に抽出された。別に、4-メチルピリジン濃度の影響を検討したところ、銅(II) に対しモル比で 1000 倍以上加えると抽出率は最大かつ一定 (95%) であった。

このような効果は、TMPyP が平面四座配位子であるので、配位しえない上下方向にピリジンなどの塩基が更に配位した付加錯体の生成によるものと考えられる。通常抽出系におけるピリジンなどの塩基の付加錯体の安定度は一般に 4-メチルピリジンの場合に最も大きいことが知られている⁵⁾ ので、本抽出系でも協同効果抽出が生じたと解釈できよう。

* 室蘭工業大学工業化学科：北海道室蘭市水元町27-1

Table 1 Average of five determinations of copper(II) in river water

	Sample taken (g)	Cu added (μg)	Absorbance	Cu found (μg)	Cu found in water ($\mu\text{g/kg}$)	C. V.† (%)
A	50.0	—	0.276	0.171	3.42	2.0
B	50.0	0.200	0.580	0.360	3.20	2.6

† Coefficient of variation

Fig. 1 Effect of DBS concentration on extraction of TMPyP and its copper complex from 60 g of POE-7.5 micellar solution at pH 5.2 into a lower phase (0.6 ml) rich in POE-7.5

The two phases can be separated by centrifuging for 1 min at 9500 rpm.

A, C: Extraction of Cu-TMPyP complex; C: 4-Methylpyridine, 3.4×10^{-3} M; B: Pyridine, 2.4×10^{-3} M; D: Extraction of TMPyP

3.2 TMPyP の抽出

DBS による TMPyP の抽出曲線を Fig. 1 に併せて示した。2.1 で銅(II)の添加を省略し、最終溶液量を 10.0 ml とした後、TMPyP の極大吸収波長 446 nm における吸光度を測定した。3.1 と同様に、抽出率は遠心分離を省略した場合の吸光度 (0.287 ± 0.001) と比較して求めた。DBS によって、TMPyP も定量的に抽出されることは Fig. 1 から明らかである。TMPyP の抽出に対し、ピリジンなどの塩基の効果は認められなかった。

3.3 銅(II)の分析への応用

TMPyP とその銅錯体ともに定量的に抽出されることが分かったので、2.3 の方法では、吸光度の測定に二波長増感測光法⁶⁾⁷⁾を採用した。2.3 に従い、銅(II) ($0.03 \sim 0.60$) μg の範囲で検量線を作成した。その中央の吸光度 (0.500) に対する銅の定量値は 95% 信頼限

界で (0.309 ± 0.002) μg , Sandell の表示法による感度は 0.62 ng cm^{-2} であった。一波長法⁴⁾に比べ約 1.6 倍高感度である。

2.1 の方法で試水中に多量のアルカリ、アルカリ土類金属イオンが共存すると、DBS が不溶性塩を生成し溶液が白濁するため、銅の定量の妨害となる。しかしナトリウム(I) (1100 mg), カルシウム(II) (30 mg), マグネシウム(II) (120 mg) が各々 () 内に示した量以下であれば妨害とはならない。又銅(II) 0.30 μg に対し、亜鉛(II), 鉄(III), マンガン(II), ニッケル(II), 鉛(II) が各々 100 倍共存しても妨害とはならないことを確かめた。

2.1 の方法がある河川水 (北海道伊達市) 中の銅(II)の定量に応用し、結果を Table 1 に示した。塩酸で酸性 (pH 2.0) にした試水を一昼夜放置後、A はそのまま、B は銅(II) 0.200 μg を加えて分析した。A と B の結果は満足すべきものである。

4-メチルピリジンによる協同効果抽出によって銅錯体の定量的抽出が可能なこと、二波長増感測光法を併用できることなどを見いだしたので、2.1 の方法で数 ppb レベルの銅(II)の定量が十分可能である。

TMPyP を御恵与いただいた東北大学四ツ柳隆夫教授、五十嵐淑郎博士、御討議いただいた本学室住正世教授に感謝致します。

(1980 年 10 月, 日本分析化学会第 29 年会において一部発表)

文 献

- 1) K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Isemura: "Colloidal Surfactant", p. 129 (1963), (Academic Press, New York and London).
- 2) H. Watanabe, H. Tanaka: *Talanta*, **25**, 585 (1978).
- 3) 渡辺寛人, 山口信夫, 田中裕晃: 分化, **28**, 366 (1979).
- 4) 四ツ柳隆夫, 伊藤純一: 化学の領域, **31**, 56 (1977), (南江堂).
- 5) 赤岩英夫: "抽出分離分析法", p. 82 (1973), (講談社).
- 6) S. Shibata, M. Furukawa, T. Honkawa: *Anal. Chim. Acta*, **78**, 487 (1975).
- 7) H. Watanabe, H. Ohmori: *Talanta*, **28**, 774 (1981).

Ion-pair extraction of copper(II)- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphin complex with dodecylbenzene sulfonate. Hiroto WATANABE, Kohei TACHIKAWA, and Hideki OHMORI (Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido)

A cationic copper(II) complex of $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphin was extracted with dodecylbenzene sulfonate. Polyoxyethylene nonyl phenyl ether with average 7.5 ethylene oxide units (POE-7.5) was used as an extractant, based on the fact that a dilute micellar solution of POE-7.5 separates into two phases above 0 °C (the cloud point). The complex was extractable into a lower phase (about 0.6 ml) rich in POE-7.5 from 60 g of the micellar solution, and the recovery yield of the complex was 60 %. 4-Methylpyridine (4-Py) was effective in increasing the recovery yield, which rose to 95 % by adding a 1000-fold excess of 4-Py in relation to the copper(II) concentration. This is probably due to adduct formation of the complex with 4-Py. This technique, in combination with a dual-wavelength spectrophotometric method, was applied to the determination of copper(II) in water at several ppb level. (Received Jan. 21, 1982)

Keyword phrases

cationic copper complex of porphin; ion-pair extraction with dodecylbenzene sulfonate; synergistic effect of 4-methylpyridine; dual-wavelength spectrophotometric determination of copper.

ヒドロキサムセファデックスの作製とその性質

林 滋彦^①, 青山 絹代,
山田 凉子*, 小辻 奎也**

(1982 年 2 月 22 日受理)

1 緒 言

ヒドロキサム酸基を持つイオン交換体には Cornaz ら¹⁾や Blasius ら²⁾の樹脂を基体としたものがある。著者らは先にカルボキシルセルロースから粉末状ヒドロキサム

セルロース³⁾(以下 H-cell と略記)を作製した。同基含有量は出発物質のカルボキシル基含有量に依存するので、カルボキシル基含有率が高く、又、作製した交換体が濃塩酸に溶解し、捕集金属の溶離を要しないと思われるカルボキシルメチルセファデックス(以下 CM-Sephadex と略記)を選び、ヒドロキシルアミンを作用させてヒドロキサムセファデックス(以下 H-Sephadex と略記)を作製した。H-Sephadex が微量金属の予備濃縮に適するかを知るため、金属に対する捕集挙動をジチオカルボキシアミノエチルカルバモイルセルロース⁴⁾⁵⁾(以下 D-cell と略記)及びキサンテート化セファデックス⁶⁾(以下 X-Sephadex と略記)と比較した。その結果を報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

CM-Sephadex: ファルマシア社の粒度(40~150) μm , カルボキシル基含有率 19.20 % のものを用いた。その他はすべて既報⁶⁾と同じものを用いた。

2.2 装 置

原子吸光度計及びその他の装置は既報⁶⁾と同じものを用いた。

3 H-Sephadex の作製法

ベンゾヒドロキサム酸の合成法⁷⁾を参考とし、CM-Sephadex 2 g のカルボキシル基量の 50 倍モルに当たる塩化ヒドロキシルアンモニウムの飽和メタノール溶液に水酸化カリウムの飽和メタノール溶液をフェノールフタレイン試験紙が赤変するまで加える。塩化カリウムを汙別し、汙液に CM-Sephadex (H型)を加え、室温で 5 日間かき混ぜる。生成物を常法⁶⁾に従って洗浄し、風乾する。

4 捕集操作法

最終濃度が 10^{-2} M になるように酢酸ナトリウム溶液又は炭酸ナトリウム溶液を加え、希硝酸で所要 pH に調整した 1×10^{-5} M 金属塩溶液 50 ml を 0.1 g の H-Sephadex と室温で 30 分間かき混ぜた後上澄液中の残留金属濃度を求めて捕集率を算出する。

5 結果及び考察

5.1 H-Sephadex のヒドロキサム酸基

3 の生成物の窒素含有率は 1.22 % で H-cell³⁾の約 5 倍に増加した。窒素がヒドロキサム酸基のみに基づく

* 福井大学教育学部化学教室：福井県福井市文京 3-9-1

** 福井医科大学医学部：福井県松岡町下合 月 23