ジ-2-ピリジルケトン=[2-フリル(チオカルボニル)]ヒドラゾン による銅(II)の溶媒抽出-吸光光度定量法

(1982 年 11 月 9 日 受理)

中 西 務*・小 友 允**

ジ-2-ピリジルケトン=[2-フリル(チオカルボニル)]ヒドラゾン (DPFTH) を合成してプロトン解離定数を求め、この試薬と数種の金属イオンとの反応性を調べるとともに、銅(II)の溶媒抽出-吸光光度定量法について検討した。25°C, イオン強度 0.1 (KCl), エタノール-水中で吸光光度定量法によって求めた DPFTH のプロトン解離定数は、エタノールのモル分率を n とした場合、 $pK_{a1}=2.88-3.41n$, $pK_{a2}=6.70+9.28n$ であった。DPFTH は銅(II)と反応して、水に難溶な錯体を生成する。この錯体は種々の有機溶媒に抽出される。ベンゼン抽出種は波長 364 nm および 457 nm に吸収極大を与えるが、457 nm においては $38 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ までの銅(II)に対して Beer の法則が成立する。また、この波長におけるモル吸光係数は $1.42 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。銅(II) $25.4 \mu\text{g}$ を用いて 12 回のくり返し実験により求めた吸光度の変動係数は 0.53% で、再現性は良好であった。錯体の組成についても検討した結果、定量条件のもとでは、銅(II):DPFTH=1:2 の錯体が抽出されると推定される。

1 緒 言

官能基群 $-\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-$ をもつ複素環置換ヒドラゾン¹⁾は金属イオンに対して一般に三座配位子として作用することが知られている。これらのヒドラゾンは金属イオンに対してきわめて高感度であるほか、合成が容易で、生成錯体が安定であることなどの理由により、分析試薬としての有用性が指摘されている^{2)~4)}。とくにこれらのヒドラゾン類のうち、ジ-2-ピリジルケトン=2-キノリルヒドラゾン (以下 DPQH と略記する) はパラジウム(II)をはじめ、鉄(II)およびカドミウム(II)などの高感度、高選択性試薬であることが報告されている^{5)~7)}。最近、Kettrup ら⁸⁾は、 $-\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-$ 基の窒素原子の一つを硫黄原子で置き換えた $-\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})=$ 基を有するジ-2-ピリジルケトン=[2-

フリル(チオカルボニル)]ヒドラゾン (以下 DPFTH と略記する) を合成し、スズ(II)共存のもとでレニウム(VII)の吸光光度定量を

行ない、この試薬がレニウム(VII)の分析試薬として、選択性にすぐれていると報告している。

DPQH

DPFTH

著者らは、分析試薬としての DPFTH の有用性をさらに系統的に検討する目的で、この試薬のプロトン解離定数を測定するとともに、この試薬と数種の金属イオンとで生成する錯体の吸収特性を調べたが、今回は銅(II)の溶媒抽出-吸光光度定量に応用した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

銅(II)標準溶液: 金属銅を精秤して硝酸に加熱溶解後蒸発乾固し、約 0.1 mol/l の塩酸に溶かして銅(II)について $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 溶液とした。

DPFTH 溶液: Kettrup ら⁸⁾の方法にしたがって合成し、エタノールから再結晶させ精製した (mp $142 \sim 143^\circ\text{C}$)。これをベンゼンに溶解し $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ とした。この溶液は使用のつど調製した。

緩衝溶液: pH に応じ、 1 mol/l 酢酸ナトリウム- 1 mol/l 塩酸、 0.1 mol/l 酢酸ナトリウム- 0.1 mol/l 酢酸、 0.1 mol/l リン酸二水素カリウム- 0.05 mol/l 四ホウ酸ナトリウム、 0.1 mol/l 塩化アンモニウム- 0.1 mol/l アンモニア系緩衝溶液を使用した。

大阪電気通信大学工学部電子物性工学科, 572 寝屋川市初町

** 名古屋工業大学合成化学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

1) 小玉数信, 福井 清, 分析化学, 21, 432(1972).

2) J. E. Going, C. Sykora, *Anal. Chim. Acta*, 70, 127 (1974).

3) S. A. Berger, D. E. Ryan, *Mikrochim. Acta*, 1974, 679.

4) M. Katyal, Y. Dutt, *Talanta*, 22, 151(1975).

5) M. Otomo, *Anal. Chim. Acta*, 116, 161(1980).

6) M. Otomo, S. Ano, H. Kako, *Microchem. J.*, 26, 228 (1981).

7) M. Otomo, A. Ito, K. Doi, 分析化学, 31, E21(1982).

8) A. Kettrup, T. Seshadri, F. Jakobi, *Anal. Chim. Acta*, 115, 383(1980).

この他の試薬はいずれも市販特級品を使用した。

2.2 装置

吸収スペクトルと吸光度の測定には、日立-220 A 型ダブルビーム分光光度計とユニオン技研製 SM 401 型高感度分光光度計を使用した。セルは光路長 10mm の石英セルを使用した。pH の測定には、東亜電波工業製 HB-20 B 型と HM-5 B 型 pH メーターを使用した。また、ふりまぜにはイワキ-KM 式万能シェーカーを使用した。

2.3 定量操作

38 μ g 以下の銅(II)を含む試料溶液を 50ml の分液漏斗にとり、0.1 mol/l 酢酸系緩衝溶液 2ml を加え、pH を 5.5 に調整する。1 mol/l 塩化ナトリウム溶液 1ml を加え、水で全量を 20ml とする。1 $\times 10^{-3}$ mol/l DPFTH ベンゼン溶液 10ml を加え、1 分間ふりまぜる。両相を分離したのち有機相を濾紙で乾燥し、試薬ブランクを対照液として波長 457nm における吸光度を測定する。

3 結果および考察

3.1 試薬のプロトン解離定数

DPFTH (最終濃度 4×10^{-5} mol/l) の 20% (v/v) エタノール溶液に種々の pH の緩衝溶液を加え、塩化カリウムでイオン強度を 0.1 に調節して測定した吸収曲線を図 1 および 2 に示した。図 1 および 2 の各曲線の間には明瞭な等吸収点が認められ、これらの化学種の間には簡単な酸-塩基平衡が存在することを示している。

図 1 および 2 から Hildebrand-Reilly の作図法⁹⁾にしたがって作成した直線の勾配はほぼ 1 であり、それぞれ、 $pK_{a1}=2.62$ (波長 365, 370, 375nm における測定の平均値) および $pK_{a2}=7.36$ (波長 290, 295, 300nm における測定の平均値) を得た。また、DPFTH 濃度およびイオン強度を一定にたもち、エタノール濃度を 4, 10 および 14% (v/v) に変えて、同様にプロトン解離定数を求めた結果、 pK_a 値とエタノールのモル分率 n との

Fig. 1 Absorption spectra of DPFTH in 20% (v/v) aqueous ethanol between pH 1.67 and 3.74

Concentration of DPFTH : 4×10^{-5} mol/l

pH—

1 : 1.67, 2 : 2.13, 3 : 2.22, 4 : 2.37, 5 : 2.91,
6 : 3.21, 7 : 3.74

Fig. 2 Absorption spectra of DPFTH in 20% (v/v) aqueous ethanol between pH 6.47 and 8.22

Concentration of DPFTH : 4×10^{-5} mol/l

pH—

1 : 6.47, 2 : 6.79, 3 : 7.07, 4 : 7.30, 5 : 7.56,
6 : 7.88, 7 : 8.22

間には直線関係が得られ、 $pK_{a1}=2.88-3.41n$, $pK_{a2}=6.70+9.28n$ と計算された。 pK_{a1} はピリジン窒素のプロトン解離に対応する。ヒドラゾンのイミノ基は一般にきわめて弱い酸であり、その水素は強塩基性でなければ完全には解離しないが、イミノ基に隣接するチオカルボニル基の存在により、DPFTH ではつぎのようにチオン-チオール互変異性形で存在すると考えられる¹⁰⁾。したがって、 pK_{a2} はチオール基のプロトン解離に対応すると推定される。

3.2 金属イオンとの反応

DPFTH は N, N, S 配位の有機試薬であり、種々の金属イオンと反応して褐色ないし黄色のキレートを生ずる。鉄(II)とは緑色のキレートを生ずる。若干の 2 価遷移金属錯体のベンゼン抽出液の吸収特性を表 1 に示した。

3.3 抽出溶媒の検討

銅(II)-DPFTH 錯体は水に難溶であるが、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、酢酸エステル、ケトンおよび脂肪族アルコールなどの有機溶媒によく溶ける。ベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、クロロホルム、四塩化炭素およびイソブチルメチルケトン、そのほかの溶媒を用いて検討した結果、感度および取り扱いやすさを考慮して、ベンゼンを使用することにした。

3.4 吸収スペクトル

2.3 の操作にしたがってベンゼン相に抽出された DPFTH および銅(II)-DPFTH 錯体の吸収スペクトルを図 3 に示す。銅(II)錯体では 364 nm および 457 nm に吸収極大が見られ、試薬ブランクでは 323 nm および 395 nm に吸収極大が見られる。銅(II)の定量には、試薬ブランクの吸収が小さい 457 nm を用いた。

10) チオン-チオール互変異性が関係することは、溶媒の種類による DPFTH の吸収曲線の変化からも推測される。

9) G. P. Hildebrand, C. N. Reilly, *Anal. Chem.*, 29, 258 (1957).

Table 1 Spectral properties of some metal-DPFTH complexes in benzene

Metal ion	pH	Color of complex	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon (\times 10^4)$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Fe(II)	4.0	Green	738	1.17
Cu(II)	5.5	Dark brown	457	1.42
Ni(II)	8.0	Deep brown	490	1.55
Zn(II)	5.5	Yellow	455	2.53
Cd(II)	8.0	Yellow	444	2.63

Fig. 3 Absorption spectra of DPFTH and its copper(II) complex extracted into benzene

1: DPFTH (Ref.: benzene)

2: Cu(II)-DPFTH complex (Ref.: reagent blank)

Cu(II): 25.4 μg , DPFTH: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH: 5.5

Fig. 4 Effect of pH

Cu(II): 25.4 μg , DPFTH: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Fig. 5 Effect of concentration of DPFTH

Cu(II): 25.4 μg , pH: 5.5

3.5 pH の影響

酢酸, リン酸塩, アンモニア系緩衝溶液を用い, 銅(II)-DPFTH 錯体の生成におよぼす pH の影響を調べた。結果を図 4 に示す。pH 域により緩衝溶液の種類は変わるが, 4.8~11 の広い範囲で有機相の吸光度は変わらない。したがって, 以後の実験では pH 5.5 で抽出した。

3.6 試薬濃度の影響

銅(II) 25.4 μg に対して, DPFTH 溶液の濃度を変え, 銅(II) 錯体の生成におよぼす DPFTH 濃度の影響について検討した。図 5 に見られるように, DPFTH 濃度が $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上少なくとも $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ までの濃度範囲では有機相は一定かつ最大の吸光度を与える。したがって, 標準操作では DPFTH 濃度を $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ とした。これは銅(II) に対してモル比で 25 倍に相当する。

また, エマルションの生成を防ぐために 1 mol/l 塩化ナトリウム溶液を添加したが, 少なくとも 5 ml までは有機相の吸光度にまったく影響しなかった。

3.7 水相の液量およびふりまぜ時間の検討

銅(II)錯体を抽出するときの水相の液量を 10 ml から 40 ml まで変えて検討したが, 有機相の吸光度には変化が認められなかった。

また, 銅(II)錯体の抽出のためのふりまぜ時間について検討した。10 秒間以上のふりまぜで有機相の吸光度はほぼ一定になるが, 抽出を確実にするために 1 分間のふりまぜを行なった。このようにして抽出した錯体の吸光度は少なくとも 3 時間は安定である。

3.8 検量線

以上の検討結果から 2.3 の定量操作を定め, この操作にしたがって銅(II)の検量線を作成した。この結果, 銅(II) 38 μg までは有機相の吸光度との間に原点を通る直線関係が得られた。457 nm におけるモル吸光係数は $1.42 \times 10^4 l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ また, Sandell の感度表示は $4.5 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。銅(II) 25.4 μg に対する 12 回のくり返し測定の結果, その変動係数は 0.53% であった。銅(II)に対する DPFTH の感度は, N, N, N 三座配位子としての複素環置換ヒドラゾン類¹¹⁾よりは一般にかなり低いが, より低い pH で定量できることや, 補助錯化剤を必要としないので抽出時の pH の調節が容易であるなどの利点がある。

3.9 共存物質の影響

54 種の共存物質について銅(II)の定量におよぼす妨害の程度を調べた。なお, 銅(II) 25.4 μg 単独の場合の吸光度に対して, その差が $\pm 2\%$ 以内のものは妨害しないとした。その結果を表 2 に示す。

ニッケル(II), 亜鉛(II), パラジウム(II), カドミウム(II), 水銀(II)およびビスマス(III)は波長 450 nm 付近に極大吸収をもつ錯体を生成するため, 銅(II)と同量程度でも妨害する。しかし鉄(III), チタン(IV)はクエン酸の添加により, それぞれ 50 倍および 5 倍まではマスクすることができる。同様に, マンガン(II), 鉛(II)は酒石酸により, また, 銀(I), 金(III)はチオ硫酸ナトリウムにより表 2 に示した量まではマスクすることができる。硝酸イオン, 塩化物イオン, 臭化物イオンなどの陰イオンの多くは妨害しなかった。しかしシアン化物イオンや EDTA は妨害する。

11) M. Otomo, H. Noda, *Microchem. J.*, 23, 297(1978).

Table 2 Effect of foreign ions on determination of copper(II)

Tolerance limit ([Ion]/[Cu(II)])	Ion
≥ 10000	NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , L-Ascorbic acid, Urea
≥ 5000	F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Citrate, Tartrate
≥ 3000	Thiourea
≤ 3000	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
≥ 100	Li^+ , $\text{Ag}^{+a)}$, Tl^+ , NH_4^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Mn}^{2+b)}$, Sr^{2+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} , U^{6+} , PO_4^{3-}
≥ 50	$\text{Pd}^{2+b)}$, $\text{Fe}^{3+a)}$, $\text{Au}^{3+c)}$, Zr^{4+} , Os^{8+} , SCN^-
≥ 30	Co^{2+} , Y^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+}
≥ 5	Sb^{3+} , $\text{Ti}^{4+a)}$, Pt^{4+} , CN^-
≤ 5	Ru^{3+}
0~1	Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , EDTA

Cu(II) taken : 25.4 μg

a) 1ml of 1mol/l citric acid was added.

b) 1ml of 1mol/l tartaric acid was added.

c) 2ml of 1mol/l sodium thiosulfate was added.

Fig. 6 Continuous variation method

pH 5.5, Cu(II)+DPFTH= 3.0×10^{-4} mol/l,
NaCl 0.05 mol/l

1: Measured at 457nm, 2: Measured at 491nm

3.10 錯体の組成

連続変化法によって pH 5.5 で生成する銅(II)-DPFTH 錯体の組成比を調べた結果を図6に示した。すなわち、457nm で吸光度を測定した場合は 1:2 (金属:試薬) 錯体の生成が、491nm で測定した場合は 1:1 錯体の生成が示唆された。この原因を知るために、連続変化法および平衡濃度法によって、実験条件による錯体生成反応の変化を詳細に検討した。

この結果、銅(II)と DPFTH の混合比には関係なく、pH が約3以下および9以上では、それぞれ 1:1 および 1:2 の錯体が生成し、中間の pH 領域では、混合比によって 1:1 または 1:2 錯体、または 1:1 と 1:2 錯体の混合物を生じることがわかった。この場合、1:1 錯体は 378 および 491nm 付近に、1:2 錯体は図3に示したように 364 および 457nm に吸収の極大を与えることを認めた。さらに、1:1 錯体の抽出には適当な

陰イオンの存在が必要であるが、その効率は1価陰イオンでは、ヨウ化物イオン>臭化物イオン≈塩化物イオン>硝酸イオン>過塩素酸イオンの順に減少することがわかった。

実験の結果、これら陰イオンの濃度の対数と、銅(II)の分配比の対数との間には勾配がほぼ1の直線関係が成立することを認めた。これは、低 pH 領域および低試薬濃度では、銅(II)イオンと DPFTH および上記陰イオンとの間に 1:1:1 の中性錯体が生成して有機相に抽出されることを示唆している。しかし銅(II)の定量条件下では、銅(II)に対して大過剰の DPFTH が存在するので、1:2 の組成比の錯体のみが生成すると考えられる。Kettrup ら⁸⁾は銅(II)が DPFTH によって還元された 1:1 Cu(I) 錯体を生成するとしているが、本試薬と同じ配位原子を有する 2-ピリジンカルバルデヒド=[1-ナフチル(チオカルボニル)]ヒドラゾン¹²⁾では、銅(II)との 1:2 (金属:試薬) 錯体がベンゼンに抽出されることが報告されている。

4 結 論

3個の窒素原子を配位原子とする、複素環置換ヒドラゾンの窒素原子の一つを硫黄原子で置き換えた、ジ-2-ピリジリケトン=[2-フリル(チオカルボニル)]ヒドラゾン合成し、そのプロトン解離定数を求めた結果、 $pK_{a1}=2.88-3.41$, $pK_{a2}=6.70+9.28$ であることがわかった。この試薬は種々の金属と錯体を生成するので、これらの金属の光度定量への応用が期待できる。銅(II)の溶媒抽出-吸光度定量について検討した結果、銅(II) 0~38 μg まで原点を通る直線関係が得られた。波長 457nm におけるモル吸光係数は $1.42 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり銅(II) 25.4 μg を用いた 12 回のくり返し実験での変動係数は 0.53% であった。ニッケル(II)、亜鉛(II)、パラジウム(II)、カドミウム(II)、水銀(II)、ビスマス(III)は妨害するので、これらの金属を含む試料については、あらかじめ適当な方法により銅(II)と分離しておく必要がある。銅(II)の定量的条件下で生成する錯体は 1:2 (金属:試薬) の組成比をもっと推定される。

(1982年9月, 日本分析化学会第31年会(一部)発表)

12) D. E. Ryan, M. Katyal, *Anal. Lett.*, 2, 515(1969).

Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper(II)
with Di-2-pyridyl Ketone [2-Furyl(thiocarbonyl)]hydrazone

Tsutomu NAKANISHI* and Makoto OTOMO**

*Department of Solid State Electronics, Faculty of Engineering,
Osaka Electro-Communication University; Hatsumachi,
Neyagawa-shi 572 Japan*

*** Department of Synthetic Chemistry, Nagoya Institute of Technology;
Showa-ku, Nagoya-shi 466 Japan*

Di-2-pyridyl ketone [2-furyl(thiocarbonyl)]hydrazone (DPFTH) was used as a reagent for the extractive spectrophotometric determination of copper(II). The proton dissociation constants of the ligand determined spectrophotometrically were $pK_{a_1}=2.88$ and $pK_{a_2}=6.70$ at 25°C and $\mu=0.1$. Copper(II) can be quantitatively extracted with DPFTH in benzene from aqueous solution buffered to pH 5~11. The extracted species has absorption maxima at 364 and 457 nm and obeyed Beer's law over the range 0~38 μg of copper(II) in 10 ml at 457 nm. The molar absorptivity at this wavelength is $1.42 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and the coefficient of variation ($n=12$) of this method was 0.53% for 25.4 μg of copper. Nickel(II), zinc(II), palladium(II), mercury(II), bismuth(III) and EDTA interfered with the determination. The composition of the extracted species was also discussed.

~~~~~