

アルミニウム-クペレートによるイオン交換抽出後、 ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとの配位子 交換による銅の吸光光度定量

佐々木 与志実*

(1975 年 8 月 4 日受理)

アルミニウム-クペレート $\{Al(Cup)_3\}$ のクロロホルム溶液を用いて溶媒抽出を行うと、アルミニウムより抽出定数の大きい銅(II)が選択的に抽出される。有機相をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) の水溶液と振り混ぜると、銅(II)-クペレートは配位子交換により、銅(II)-DDTC キレートに変わることを見いだした。この反応を利用して、微量の銅(II)を選択的に定量した。抽出剤に用いた $Al(Cup)_3$ は無色で、Na-DDTC と配位子交換を起こさないで、黄かっ色の銅(II)-DDTC キレートを 436nm で吸光光度定量できる。この方法を、アルミ合金及びニッケル、コバルト、亜鉛、カドミウム、銀塩などの試薬中の微量の銅の定量に適用した。

1 緒 言

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) によって、銅(II)を溶媒抽出後、吸光光度定量する方法¹⁾はよく知られているが、ビスマス²⁾、コバルト³⁾、鉄⁴⁾、ニッケル⁴⁾などの金属が共存すると可視部に吸収のあるキレートを生ずるので選択性に欠ける。選択性を高めるために、EDTA、クエン酸、酒石酸などのマスクング剤⁵⁾が用いられ、あるいはキレート生成定数の差を利用した置換抽出⁶⁾などが用いられている。しかし、ニッケル⁷⁾、コバルト⁸⁾、銀⁹⁾などに含まれている微量の銅の場合は、分離した後定量を行っている。そこで、著者はイオン交換抽出と配位子交換を併用することで、選択性を高め、分離操作を省こうとした。水溶液中の銅(II)は、アルミニウム-クペレートのクロロホルム溶液と振り混ぜると、イオン交換抽出される。有機相を Na-DDTC 水溶液と振り混ぜると、配位子交換が起こり、黄かっ色の銅(II)-DDTC キレートを生ずる。このイオン交換抽出と配位子交換によって選択性を増加させることができた。

2 試薬と装置

アルミニウム-クペレートのクロロホルム溶液：既報¹⁰⁾のように、アルミニウム-クペレートの固体を作り、クロロホルムに溶かして 0.01M 溶液を調製した。

* 福井工業高等専門学校：福井県鯖江市下司町

銅(II)標準溶液：特級硫酸銅(II)五水塩 12.50 g を 0.1M 硫酸に溶かして 1 l とし、EDTA で標定した。これを適宜水で希釈して用いた。

0.04% Na-DDTC 溶液：特級 Na-DDTC 0.10 g を水に溶かした後、1M アンモニウム塩緩衝溶液 (pH 9.5) 25 ml を加え、水で全容 250 ml とした。

pH 4.5 酢酸塩緩衝溶液：1M 酢酸ナトリウムと 1M 酢酸を混合して pH 4.5 に調整した。

クロロホルム、その他の試薬は特級品を用いた。

日立製 124 型自記分光光度計、日立製 101 型分光光度計、10 mm ガラスセル、日立-堀場製 F-5 型 pH 計、イワキ製 KM 万能シェーカーを用いた。

3 定量操作

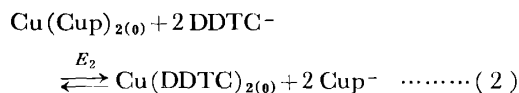
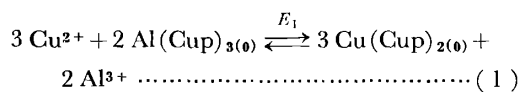
銅(II) $\{(2\sim 40)\mu g\}$ を含む水溶液約 20 ml を分液漏斗にとり、酢酸塩緩衝溶液 (pH 4.5) 2 ml と 0.01M アルミニウム-クペレートクロロホルム溶液 10.0 ml を加え、2 分間振り混ぜる。2 相分離後、クロロホルム相を 0.04% Na-DDTC 水溶液 10 ml と 0.1M アンモニウム塩緩衝溶液 (pH 9.5) 10 ml の入った分液漏斗に移し、約 30 秒振り混ぜる。2 相分離後、クロロホルム相を、分液漏斗の脚に詰めたろ紙片を通して取り出し、波長 436nm で試薬ブランクを対照として吸光度を測定し、同じ条件下で作成した検量線より銅の量を求める。

4 実験、結果及び考察

4.1 交換定数

3 の定量操作は、式 (1)、式 (2) の組み合わせであ

り、交換定数を文献値より検討した。



E_1 は、クペロン-クロロホルムによる銅(II)の抽出定数 ($\log K_{\text{ex}} = 2.6_9^{11}$) とアルミニウムの抽出定数 ($\log K_{\text{ex}} = -3.5_0^{11}$) より $\log E_1 = 14.9_8$ となる。 E_2 は、クペロン-クロロホルムによる銅(II)の抽出定数と Na-DDTC-クロロホルムによる抽出定数より計算できる。しかし Na-DDTC による抽出定数は、 $\log \beta_N \rho_N = 26.5^{12}$ の値と $\text{p}K_{\text{HA}} = 3.35^{13}$, $\log P_{\text{HA}} = 3.3_7^{13}$ (β_N : 銅(II)-DDTC キレート生成定数, ρ_N : キレートの分配係数, K_{HA} : HDDTC の解離定数, P_{HA} : HDDTC の分配係数) を用いて、抽出定数 ($\log K_{\text{ex}} = 13.1_6$) を求め、更に $\log E_2 = 10.4_7$ を求めた。 E_1 , E_2 ともに大きい値なので、イオン交換 {式 (1)}, 配位子交換 {式 (2)} ともに定量的に反応が進むものと思われる。

4.2 吸収スペクトル

銅(II) 20.3 μg を用い、3 の定量操作で得られた銅(II) DDTC キレートの吸収スペクトルを Fig. 1 の A に示す。銅(II) を水相から、直接 Na-DDTC でクロロホルムに抽出した吸収スペクトルを B に、0.01M アルミニウム-クペレート-クロロホルム溶液のそれを C に示す。銅(II)-クペレートはこの範囲で吸収を示さない。A と B が、ほとんど一致していることから、アルミ

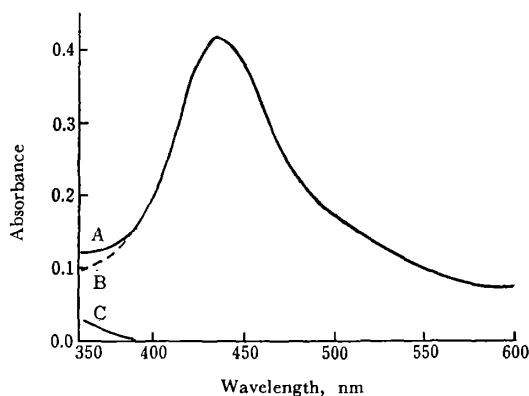


Fig. 1 Absorption spectra of $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ in chloroform against chloroform

A: $\text{Cu}(\text{II})$ (20.3 μg) was first extracted with Al-cupferrate in CHCl_3 and then reacted with NaDDTC; B: $\text{Cu}(\text{II})$ (20.3 μg) was extracted directly with Na-DDTC into CHCl_3 ; C: Al-cupferrate- CHCl_3 solution

ニウム-クペレートを経由しても最終的に銅(II)-DDTC キレートが生成すると思われる。

4.3 振り混ぜ時間

pH 4.5 における銅(II) とアルミニウムのイオン交換反応及び、pH 9.5 における銅(II)-クペレートと DDTC 配位子交換に要する振り混ぜ時間を調べた。イオン交換では 40 秒以上、配位子交換では 10 秒以上で一定の吸光度が得られ、10 分まで一定であった。これより振り混ぜ時間を 2 分及び 30 秒とした。

4.4 pH の影響

イオン交換 (振り混ぜ時間 2 分) 及び配位子交換 (振り混ぜ時間 30 秒) の際の水相の pH の影響を Fig. 2 に示した。イオン交換では pH 4~8 で、配位子交換では pH 7~12 で一定の吸光度が得られた。これより前者は pH 4.5, 後者を pH 9.5 付近を用いることにした。

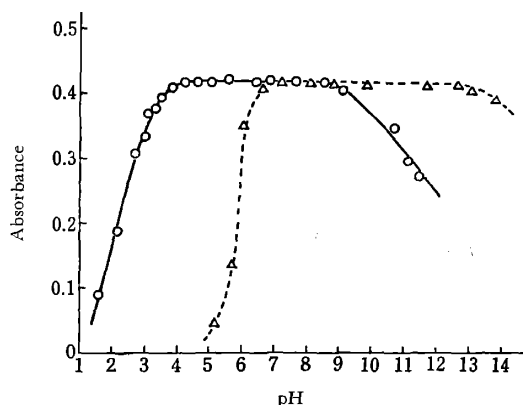


Fig. 2 Effect of pH of aqueous solutions in ion exchange process and ligand exchange process on the absorbance of the final $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ in CHCl_3

—○— Ion exchange process: Org. 0.01M Al-cupferrate- CHCl_3 10 ml, aq. $\text{Cu}(\text{II})$ 20.3 μg , 22 ml, shaking time: 2 min; —△— Ligand exchange process: Org. 0.01M Al-cupferrate containing Cu-cupferrate [as $\text{Cu}(\text{II})$ 20.3 μg] in CHCl_3 10 ml, aq. 0.02% Na-DDTC, pH 9.5, 20 ml, shaking time: 30 s

4.5 アルミニウム-クペレートの濃度

イオン交換の際のアルミニウム-クペレートの濃度の影響を Fig. 3 に示す。0.002M {銅(II) の 60 倍モル} 以上で一定の吸光度が得られた。これより 0.01M クロロホルム溶液 10 ml を用いることにした。

4.6 Na-DDTC の濃度

配位子交換の際の 0.04% Na-DDTC 溶液の添加量

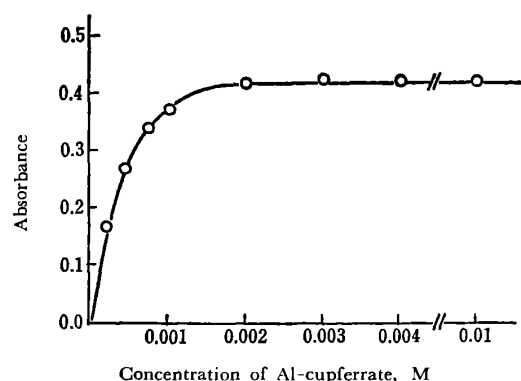


Fig. 3 Effect of concentration of Al-cupferrate in CHCl_3 on the absorbance of the final Cu(DDTC)_2

Org. Al-cupferrate- CHCl_3 10 ml; Aq. Cu(II) 20.3 μg , 22 ml

の影響を調べた結果、0.5 ml {銅(II)の40倍モル}以上で一定の吸光度を示し、20 mlまで変化がなかった。これより10 mlを用いることにした。

4.7 安定性

銅(II)をイオン交換抽出後、配位子交換を行うまでの時間及び配位子交換後吸光度測定までの時間が、吸光度に及ぼす影響について調べた結果、両者とも60分までは、吸光度に変化なく安定であった。

4.8 体積比の影響

銅(II)のイオン交換抽出の際の水相とクロロホルム相の体積比について、クロロホルム相を10 mlとし、水相を10 mlから200 mlまで変えた結果、100 mlまで吸光度は変化がみられなかった。

4.9 抽出回数

銅(II)のイオン交換抽出の際の抽出回数と吸光度の関係を調べた結果、1回の抽出で銅(II)は定量的に抽出されることが分かった。

4.10 銅(II)の抽出量

0.01M アルミニウム-クペレートクロロホルム溶液10 mlで抽出される銅(II)の抽出率を、銅(II)の量を変えて行い Fig. 4 に示す結果を得た。100 μg 以下の銅(II)は定量的に抽出される。

4.11 連続変化法

イオン交換反応では、銅(II)とアルミニウム-クペレートの濃度の和を 10^{-4}M として、12時間振り混ぜを行

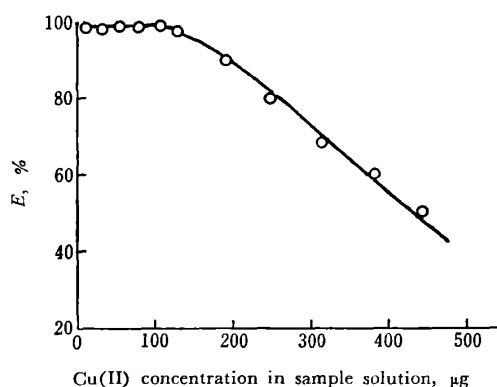


Fig. 4 Correlation between the extraction percentage ($E\%$) of copper and its concentration in sample solution

Org. 0.01M Al-cupferrate- CHCl_3 10 ml; Aq. pH 4.5, 22 ml

った(アルミニウム-クペレートの濃度が低いため、抽出速度が小さいので、3の定量操作に比べ長時間振り混ぜた)。Fig. 5より銅(II)とアルミニウム(III)が3:2でイオン交換していることが分かる。

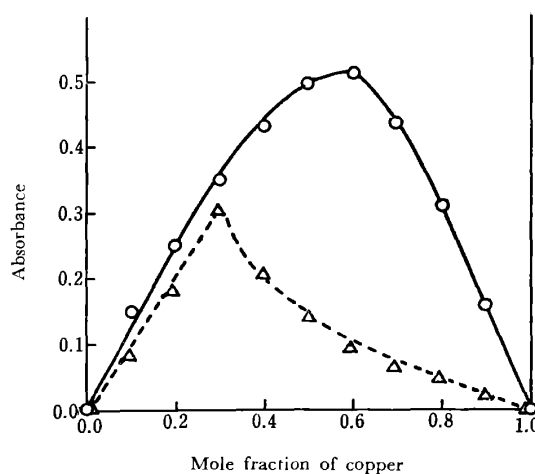


Fig. 5 Composition of the complexes by continuous variation method

—○— Ion exchange process: $[\text{Cu(II)}] + [\text{Al(Cup)}_3] = 10^{-4}\text{M}$, shaking time 12 h (ion-exchange), 30 s (ligand-exchange), λ 436 nm; —△— Ligand exchange process: $[\text{Cu(II)}] + [\text{Na-DDTC}] = 3.5 \times 10^{-5}\text{M}$, shaking time: 2 min (ion-exchange), 30 s (ligand-exchange), λ 436 nm

配位子交換反応では、銅(II)とNa-DDTCの濃度の和を $3.2 \times 10^{-5}\text{M}$ として行った。同じく Fig. 5より銅(II)とNa-DDTCが1:2で反応していることが分かる。

4.12 検量線

銅(II) (2~40) μg の範囲で吸光度と銅(II) の量との間に直線関係が成立した。この直線のこう配より求めた銅(II) の見掛けのモル吸光係数は 436nm で 1.32×10^4 であった。銅(II) 20.3 μg を用いて、10 回行ったときの平均吸光度は 0.42₂ で、変動係数 (c. v.) は 0.79% であった。

4.13 共存イオンの影響

銅(II) 20.3 μg を用い、種々のイオンを共存させ、3 の定量操作に従った結果を Table 1 に示す。金属イオンは、クペロンによる抽出定数の大きいもの、Na-DDTC と着色キレートを生ずるものの中から選んだ。この結果、鉄(III) とバナジウム(V) が正の誤差を与えた。しかし、鉄(III) の妨害は、フッ化カリウム又はヒドロキシルアミンで除去でき、バナジウム(V) の妨害は、過酸化水素水で除去できた。陰イオンでは、EDTA、多量の酒石酸、クエン酸が負の誤差を与えた。

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Added (mg)	Copper	
		Found (μg)	Recovery (%)
Fe(III)	0.11	44.4	219
" + KF (0.1 g)	"	20.4	100.5
" + "	1.1	20.7	102
" + NH_2OH (0.05 g)	0.11	20.1	99.0
Ga(III)	0.18	20.3	100
In(III)	0.8	20.4	100.5
Tl(I)	0.8	20.5	101
Pb(II)	0.8	20.2	99.5
Mo(VI)	1.0	20.5	101
Bi(III)	4.2	20.5	101
Co	10	20.3	100
Al	11	20.3	100
Cd	50	20.4	100.5
Zn	50	20.4	100.5
Ni	50	20.4	100.5
Ag + KF (1 g)	50	20.3	100
VO_3^-	0.1	20.5	101
"	1.0	23.8	117
" + H_2O_2	1.0	20.3	100
EDTA	0.6	1.5	7.4
NH_2OH	6.6	20.5	101
"	50	20.1	99.0
Cit.	38	18.0	88.6
Tart.	30	20.2	99.5
"	300	18.8	92.6
KF	1000	20.4	100.5

Cu(II) taken : 20.3 μg

銅(II) を直接 DDTC 法で抽出吸光光度定量する際に、クエン酸と EDTA の共存下でも、銀、ビスマス、水銀(II) などは妨害する。又、ニッケル、コバルト、

銀、亜鉛などに含まれる微量の銅の場合は、それぞれ分離した後 DDTC 法で定量を行っている¹⁴⁾。これに対し、本法の場合は、これらの金属イオンが (300~1000) 倍量共存しても妨害とならない。

4.15 合成試料、実際試料の分析

本法を合成試料及び実際試料に適用を試みた。合成試料の場合は試薬特級品 { $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ } (金属は、DDTC で抽出定数の大きいものの中から選んだ) の水溶液に、既知量の銅(II) を添加し、不純物として含まれる微量の鉄(III) をマスクするため 0.1 g のフッ化カリウムを加えてから、3 の定量操作に従って分析した。ただし、主成分の金属と銅(II) の抽出分離を完全にするため、イオン交換抽出の後に、pH 4.5 の 0.1M 緩衝溶液 20 ml と振り混ぜる相洗浄の操作を 1 回行い、次に配位子交換の操作を行った。結果を Table 2 に示す。硝酸銀の場合は、酢酸銀の沈殿防止も兼ねて 1 g のフッ化カリウムを添加した。

Table 2 Results for synthetic samples

Ion (mg)	Taken		Found	
	Copper (μg)		Copper (μg)	
Ni	100	20.3	20.7	20.9
	200	"	20.0	20.1
Co	50	"	20.8	20.6
	100	"	21.0	20.8
Ag (+KF)	50	"	20.4	20.3
Cd	400	"	20.7	20.4
	800	"	20.8	20.6
Zn	50	"	20.4	20.1
	100	"	20.0	20.2

実際試料の結果を Table 3 に示す。アルミニウム合金は、塩酸(1+1) 10 ml で溶かし、30% 過酸化水素水 0.2 ml を加えて煮沸する。水で 100 ml とし、これより 10 ml を分取し、フッ化カリウム 0.1 g を添加して以後定量操作に従った。100 円銀貨(昭和 39 年、東京オリンピック記念貨)は、硝酸(1+1) 10 ml に溶かし、

Table 3 Results for aluminum and silver alloys

Sample	This method		DDTC method	
	Cu(%)	c.v.(%)	Cu(%)	c.v.(%)
AC7A	0.10 ₂	1.7	0.10 ₄	1.4
Tokyo olympic 100 yen coin (Cu : 30.0%)	30.1	2.2		
" 68 μg + Ag 300 mg (Cu : 0.0068%)	0.0068	1.5		

水で全容 250 ml とし、その一部を分取しフッ化カリウムを添加してから定量した。実験は、それぞれ 4 回行い、いずれも満足な結果を得た。

終わりに、本研究を行うに当たり、御指導をいただいた金沢大学理学部木羽敏泰教授にお礼を申し上げる。

(1974 年 11 月、本会第 23 年会で発表)

文 献

- 1) 黒羽敏明, 渋谷晟二: 本誌, **21**, 1240 (1972).
園 欣弥, 光上義道, 中島辰夫, 渡辺寛人: 同上, **14**, 1127 (1965).
柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃: 同上, **11**, 108 (1962).
池田錦七, 永井 博: 同上, **7**, 76 (1958).
田中善正, 伊藤和夫: 同上, **6**, 728 (1957).
- 2) 黒羽敏明, 渋谷晟二: 同上, **21**, 1197 (1972).
- 3) 黒羽敏明: 同上, **20**, 1565 (1971).
- 4) J. Stary: "The Solvent Extraction Metal Chelate", p. 157 (1971), (Pergamon).
- 5) A. Hulanichi: *Talanta*, **14**, 137 (1967).
Ref. 4) p. 184.
- 6) 田中元治ほか訳: "キレート化合物の抽出", p. 177 (1972), (培風館).
- 7) JIS K 8152, 8375, 8564, 8989, 8990 (1961).
- 8) JIS K 8366, 8552 (1961).
- 9) JIS K 8550 (1961).
- 10) 佐々木与志実: 本誌, **25**, 103 (1976).
- 11) Ref. 4) p. 116.
- 12) E. S. Fincka: *Kemist samfundels Medd.*, **73**, 90 (1964).
- 13) Ref. 4) p. 202.
- 14) Ref. 4) p. 159.



Spectrophotometric determination of copper by the ion exchange extraction with aluminum cupferrate and the ligand exchange with sodium diethyldithiocarbamate. Yoshimi SASAKI (Fukui

Technical College, Geshi-machi, Sabae-shi, Fukui)

A selective method was described for the determination of trace amounts of copper. It consists of the ion exchange extraction of copper with aluminum cupferrate in chloroform, and the ligand exchange with sodium diethyldithiocarbamate as a colorimetric reagent.

An aqueous solution of (10~100) ml containing copper(II), less than 40 µg, is taken in a separating funnel. The pH of the solution is adjusted to 4~5 with 2 ml of 1 M acetate buffer, and 10.0 ml of 0.01 M aluminum cupferrate in chloroform is added. After the mixture is shaken for 2 minutes, the chloroform phase is transferred to another separating funnel. Ten ml of 0.04% sodium diethyldithiocarbamate solution and 10 ml of 0.1 M ammonium salt buffer of pH 9.5 are added and shaken for 30 seconds. The chloroform phase is transferred into a 10 mm cell and the absorbance is measured at 436 nm against the reagent blank.

Under the optimum condition, a linear relation between the absorbance and the amount of copper in sample solution was observed in the range 2 to 40 µg and the molar absorptivity was calculated to be 1.32×10^4 at 436 nm. Most cations do not interfere. Iron(III) and vanadium(V) were found to interfere but the interference could be avoided by adding potassium fluoride to iron(III) and hydrogen peroxide to vanadium(V) in the sample solution.

As small as 10 µg of copper in a sample solution and 0.007% of copper in heavy metal salt could be determined without separation of copper.

(Received Aug. 4, 1975)

Keywords

Aluminum cupferrate ion exchange extraction

Copper

Diethyldithiocarbamate ligand exchange

Spectrophotometry