

ノ ー ト

ジチゾンと界面活性剤を用いる銅の二
波長吸光光度定量

渡辺 寛人, 三浦潤一郎*

(1976 年 8 月 7 日受理)

1 緒 言

ジチゾンによる銅の抽出比色法¹⁾²⁾は感度も高く選択性にも優れているが, 抽出操作が複雑なことやジチゾン溶液が不安定であるなど, 使いやすい方法とは言い難い. 本報では非イオン性界面活性剤, トリトン X-100 を用いてジチゾンとその銅錯体を水に可溶化し定量操作の簡単化を図るとともに, ジチゾンの亜鉛錯体を発色剤とする方法を試みた. 又, 吸光度の測定は試薬ブランクの吸収によるバックグラウンドを完全に除くことができ, 微小吸光度 (0~0.03) を精度よく測定できる二波長吸光光度法で行った. 以上のことより銅の定量法として実用性を期待できることを知ったので報告する.

2 実 験

2.1 装置及び試薬

日立 356 型二波長分光光度計, 日立 139 型分光光度計を使用した.

銅(II) 標準液: 金属銅 (>99.99%) を濃硝酸で加熱溶解する. これを乾固する. 次に少量の濃塩酸を加え乾固する操作を繰り返して銅の塩化物とした後, 0.1N 塩酸に溶解して $1.57 \times 10^{-2}M$ 溶液とし, 更に希釈して用いた.

他の金属イオン溶液は適当な金属塩を用いて調製し, その濃度はキレート滴定法で標定した³⁾.

20% トリトン X-100 溶液: 40 g のトリトン X-100 に対して酢酸 0.2 ml を添加した後, 全量 200 g となるように純水を加えて調製した. この溶液の pH は 3.6 に調節されている.

ジチゾン溶液: 0.008 g の精製ジチゾン⁴⁾を 200 g の 20% トリトン X-100 溶液で溶解し, 純水 11 ml を添加して 0.0038% ジチゾン溶液とした.

亜鉛-ジチゾン錯体溶液: 0.008 g の精製ジチゾンと 200 g の 20% トリトン X-100 溶液で溶解後, $1.53 \times 10^{-2}M$ 亜鉛標準液 1 ml を添加し, 更に pH を 5.3 に調節するため酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 10 ml を添加

してジチゾンを亜鉛錯体に変え, 0.0038% ジチゾン溶液とした. 亜鉛は最終溶液 5 g 当たり $3.82 \times 10^{-7} \text{ mol}$ (25 μg) 含まれ, ジチゾンに対するモル比は 1/2 である. いずれのジチゾン溶液も冷蔵庫中で保存した.

2.2 基本操作

銅(II) を含む溶液の一定量を 50 ml のメスフラスコにとり, 1N 塩酸又は酢酸緩衝液を加えて pH を調節後, ジチゾン又は亜鉛-ジチゾン錯体溶液 5 ml を加える. 純水で希釈後, 10 mm 石英セルに移し吸光度を測定する.

3 結果及び考察

3.1 ジチゾン溶液の安定性

酸性溶液中でジチゾンは 440nm と 605nm に極大吸収を示すが, 605nm の吸光度はしだいに減少し, 605nm の吸収が消失すると銅(II) とは反応しない. これは抽出法の場合と同様 ジチゾンの酸化が原因と考えられる⁵⁾. 従って, 錯形成に有効なジチゾン濃度の経時変化は 605 nm の吸光度を測定し知ることができる. 2.2 のブランクの吸光度 (605nm) を pH 1.2 で測定し, 2 種類のジチゾン保存溶液の経時変化を Fig. 1 に示した. この pH 条件では 3.2 に示すように亜鉛-ジチゾン錯体は完全に解離する. Fig. 1 から明らかなようにジチゾンを亜鉛錯体として保存すると, 605nm の吸光度が 1/2 になるのに 5 週間以上を要し, 安定性は格段に改善された.

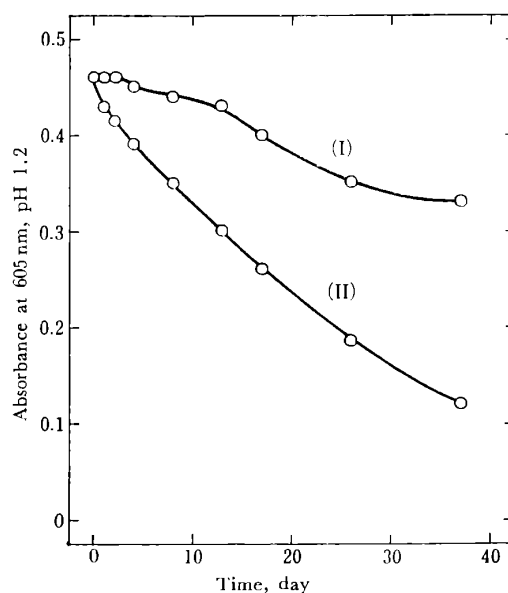


Fig. 1 Stability of stock solution of dithizone

(I) Solution in the presence of Zn in pH 5.3; (II) Solution in the absence of Zn in pH 3.6

* 室蘭工業大学工業化学科: 北海道室蘭市水元町27-1

3.2 亜鉛-ジチゾン錯体の解離

亜鉛-ジチゾン錯体溶液を用い 2.2 のブランクの吸光度 (605nm 及び 510nm) を種々の pH で測定した。

ブランクを対照とすると銅錯体は 510nm に極大吸収を示す。Fig. 2 に示すように pH 2 以下では両波長における吸光度は各々一定となり、亜鉛不含の同濃度のジチゾン溶液が示す吸光度に等しい。従って、pH 2 以下では亜鉛錯体は完全かつ迅速に解離し、銅の定量の妨害にはならない。

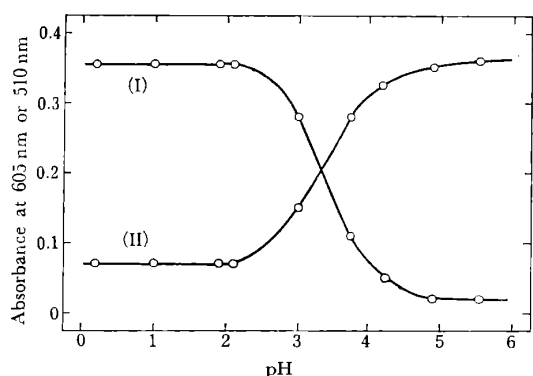


Fig. 2 Influence of pH on the dissociation of Zn-dithizonate

(I) Absorbance at 605 nm; (II) Absorbance at 510 nm

3.3 銅-ジチゾン錯体の生成に及ぼす pH の影響

亜鉛を含まないジチゾン溶液を用いて銅錯体の pH 依存性を検討し、Fig. 3 に示した。pH 2.7 以下で呈色は完全である。亜鉛-ジチゾン錯体が pH 2 以下で完全に解離することを考慮し、以後 pH は 1~1.5 に調節した。銅錯体の呈色は迅速かつ安定で、少なくとも 2 時間は一定吸光度を示す。

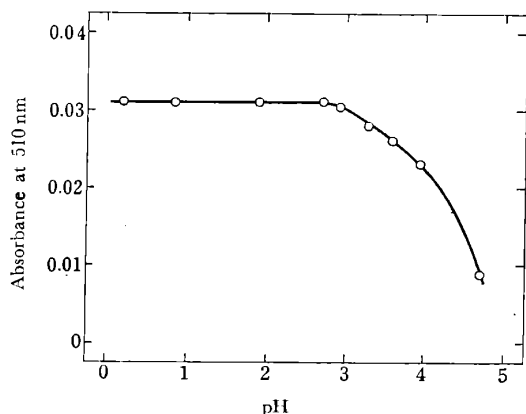


Fig. 3 Influence of pH on the formation of Cu-dithizonate

Cu : 4.36 μ g

3.4 マスキング剤の選択

酸性溶液中でジチゾンと反応する銅以外の金属は銀、白金、水銀が知られており⁶⁾、本法の妨害となる。特に水銀のマスキングを試みたが、効果的な方法は見いだせなかった。ヨウ化カリウムで水銀(II) をマスキングできるが、銅も一部マスクされる。ただし、マスキング剤が存在しない場合でも 2.00 μ g の銅の定量に対して、0.1 μ g の水銀の共存は 5% 以内の正誤差を与える程度である。

次に最も考慮すべきことは鉄(III) によるジチゾンの酸化である。抽出法ではクエン酸でマスキングするが、試みたところ 10 μ g/50 ml 以上鉄(III) が共存するとジチゾンが酸化された。本報ではピロリン酸カリウムが鉄(III) をマスキングし、ジチゾンの酸化が抑制できることを見いだした。発色前にピロリン酸を加えても、銅錯体の発色の速度には全く影響がない。

3.5 定量操作

次のようにまとめた。試水を 50 ml のメスフラスコにとり、1N 塩酸 4 ml, 0.5M ピロリン酸カリウム 1 ml, 0.0038% 亜鉛-ジチゾン錯体溶液 5 ml を順次加える。純水で希釈後振り混ぜ、二波長分光光度計で 671nm (λ_1) と 510nm (λ_2) の差吸光度をフルスケール 0.03 で測定する。 λ_1 は遊離ジチゾンの吸収を消去するため、ジチゾンが 510nm で示す吸光度と同一吸光度を与える 671 nm を選んだ。ただし、ジチゾンは亜鉛錯体として保存することで安定性が改善されたとはいえ、徐々にではあるが酸化されるため、ジチゾンの吸収スペクトルは厳密には常に一定とはいえない。従って、日を置いた実験ではその都度 λ_1 を決定したが、その変動は (671 ± 1) nm 程度である。以上の操作より検量線を求めたところ、(0 ~ 2.50) μ g/50 ml の範囲で良い直線性を示し、見掛けの分子吸光係数は 2.8×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ であった。

3.6 共存イオンの影響

銅 2.00 μ g に対して種々の金属イオンを種々量共存させ、3.5 によりそれらの影響を調べた。30 μ g 程度のカドミウム、マンガン、鉛、コバルト、200 μ g 程度の亜鉛、ニッケル、1mg の鉄(III) がそれぞれ単独に共存しても妨害とはならない。水銀は 0.3 μ g 以上存在すると明らかに正誤差を生ずる。

本法では河川水中の銅を定量した。試料は銅の同位体希釈質量分析法で (58.6 ± 0.5) ppb の値を得たもの⁷⁾を用いた。

1 回の分析に試料の 20 ml をそのまま用いて本法で定

量したところ、3回の分析の平均値は $1.13 \mu\text{g}/20 \text{ ml}$ つまり 56.9 ppb であった。ただし、検量線中央の吸光度に相当する銅の定量値は95%信頼限界で $(1.48 \pm 0.06) \mu\text{g}$ である。又、同試料中の水銀をフレイムレス原子吸光法⁸⁾で定量したところ $0.81 \text{ ng}/20 \text{ ml}$ であったので、本定量に対する水銀の影響は無視できる。

4 結 語

本法は比較的感度も高く、鉄(III)を完全にマスクできるので、数十 ppb 前後の水中の銅の簡易定量法として十分利用できるものと考えられる。

御討論いただきました室蘭工業大学室住正世教授に感謝致します。

(1975年5月22日、第36回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Trace Metals", 3rd Ed., (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 2) 横須賀 繁: 本誌, **4**, 103 (1955).
- 3) 上野景平: "キレート滴定法", (1972), (南江堂).
- 4) G. H. Morrison, H. Freiser (田中元治, 金森悟訳): "溶媒抽出分析法", (1959), (丸善).
- 5) G. Iwantscheff: "Das Dithizon und seine Anwendung in der Micro- und Spurenanalyse", (1958), (Verlag Chemie, Berlin).
- 6) 川畑正夫, 望月平一, 川崎 剛: 本誌, **11**, 819 (1962).
- 7) 室住正世, 伊藤好二: 私信.
- 8) 室住正世, 吉田由利子: 本会北海道支部 1975 年夏季研究発表会講演要旨集, p. 45, B 23.

☆

Dual-wavelength spectrophotometric determination of copper with dithizone and surfactant.
Hiroto WATANABE and Jun'ichiro MIURA (Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, 27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido)

A simple and sensitive dual-wavelength spectrophotometry for copper was developed by dissolving dithizone and its copper chelate in water with Triton X-100. The free dithizone solution is unstable but the instability was greatly improved by using the zinc dithizonate as a color developing reagent. Copper(II) reacts with dithizone below pH 2.7 to form the stable chelate. The zinc dithizonate rapidly and completely dissociates to give free dithizone below pH 2.0. Free dithizone is easily oxidised in the presence of iron(III), but iron(III) can be masked with pyrophosphate and hence the oxidation of dithizone due to free iron(III) can be largely prevented. Two wavelengths, 510 and 671 nm, at which a reagent blank shows the same absorbance were selected. The analytical procedure is as follows: take the solution containing less than $2.50 \mu\text{g}$ of copper in a 50 ml-volumetric flask and add 4 ml of 1N hydrochloric acid to adjust the pH of the final solution to 1~1.5,

1 ml of 0.5 M potassium pyrophosphate, and 5 ml of the zinc dithizonate solution (dithizone; 0.008 g, triton X-100; 40 g, water; 160 g, $1.53 \times 10^{-2} \text{ M}$ zinc solution; 1 ml, and pH 5.3 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer solution; 10 ml). Dilute to the mark with water and measure the differential absorbance at 510 nm and 671 nm with the full scale range of 0.03. Beer's law is obeyed over the concentration range (0~2.50) $\mu\text{g Cu}/50 \text{ ml}$. The precision (95% confidence) is $\pm 0.06 \mu\text{g}$ for $1.48 \mu\text{g}$ of copper. The molar absorptivity is $2.8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The following amounts of foreign ions are tolerated in the determination of $2.00 \mu\text{g Cu}/50 \text{ ml}$: Fe(III); 1 mg, Ni; 0.2 mg, Zn; 0.3 mg, Co; 30 μg , Pb; 30 μg , Cd; 30 μg , and Mn; 50 μg . The method can be applied to the determination of copper in river water.

(Received Aug. 7, 1976)

Keywords

Copper
Dithizone
Dual-wavelength spectrophotometry
River water
Triton X-100

希土類元素イオンの酢酸-水-フェノール-オキシシン系溶媒における分配挙動

永井 英夫, 出口 俊雄,
実 政 勲, 中村 孝成*

(1976 年 9 月 9 日受理)

1 緒 言

オキシシン含浸濾紙上で、円形クロマトグラフ的に希土類元素を分離する場合に、展開剤中にフェノール及びオキシシンを飽和させた系で展開すると、濾紙に含浸させたオキシシン固体の表面に、フェノールを主成分とする疎水相が展開過程で徐々に形成されて、この相が固定相となつて一種の逆相クロマトグラフィーが成立するという推察については既に報告¹⁾した。その場合に、このクロマトグラフィーの主な分離機構としては、一応分配であろうと述べた¹⁾が、詳細にこのクロマトグラフィーの展開過程を考えると次のようになる。展開の初期には上述の

* 熊本大学理学部化学教室：熊本県熊本市黒髪2-39-1