

o-ヒドロキシヒドロキノンフタレインを用いる銅(II) 及び シアニオンの吸光光度定量*

森 逸男, 藤田 芳一, 榎 健寿**

(1976 年 10 月 20 日受理)

o-ヒドロキシヒドロキノンフタレイン (Qn.Ph) と銅(II) との間に中性付近で生成する紫赤色の錯体を利用して, (0~6.4) $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ 銅(II) を, 又 Qn.Ph-銅(II) 錯体のシアニオンの共存に伴う 565 nm における吸光度の減少を利用して (0~5.2) $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ シアニオンを, それぞれ高感度, 簡便かつ迅速に定量することができた.

1 緒 言

従来銅(II) の吸光光度定量法にキエプリゾン (BC-OD)¹⁾, クロムアズロール S²⁾, クプロリン³⁾, ジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC)⁴⁾, ジチゾン⁵⁾ などが, 又シアニオンの吸光光度定量法としてチオシアン酸塩⁶⁾, ピラゾロン⁷⁾ などが用いられている. しかしながら, いずれの定量法も操作がやや繁雑であるので簡便, 迅速な銅(II) 及びシアニオンの定量法の確立を目的として o-ヒドロキシヒドロキノンフタレイン (Qn.Ph) を発色剤とする銅(II), シアニオンの吸光光度定量法について検討するとともに, ガソリン, 食用油, 食塩などの銅(II) 定量法に本法を応用した.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

銅(II) 溶液: 金属銅 (99.99%) より $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ 硝酸銅溶液を調製のうえ用いた.

シアニオン溶液: シアン化カリウム水溶液について 10^{-2} N 硝酸銀を用いる電位差滴定法により, $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ シアニオン水溶液を調製のうえ用いた.

Qn.Ph 溶液: 既報⁸⁾ と同様, $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ Qn.Ph メタノール溶液を使用した.

分散剤: ポリビニルアルコール (PVA), ポリビニルピロリドン (PVP), ゼラチン, Tween 系の日本油脂製 LT-221 の各 1.0% 水溶液を調製し, 使用した. 又, 陽イオン性界面活性剤に $1.0 \times 10^{-2}\text{ M}$ 塩化セチルピリ

ジニウム (CPC) の 20% メタノール溶液を調製し, 用いた.

緩衝溶液: リン酸水素二ナトリウム-リン酸二水素カリウムの Sørensen 緩衝液を液性調整に用いた.

なお, 試薬はすべて特級あるいは 1 級品を精製して用いた.

2.2 装 置

吸収スペクトル, 吸光度の測定に島津 UV-200 型, 日立 101 型分光光電光度計で層長 10 mm の石英製セルを用いた. 又, pH の測定に日立堀場 M5 型ガラス電極 pH メーター, 電位差滴定にメトローム社製ポテンシメータグラフ E336A 型で複合銀電極を用いた.

3 定量操作

3.1 銅(II) の吸光光度定量

6.4 μg 以下の銅(II) 検液にリン酸塩緩衝液 (pH 7.4) 2.0 ml, 1.0% PVA 液 1.0 ml 及び $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ Qn.Ph 溶液 1.0 ml を加え, 水を加えて全量 10.0 ml とし, 別に銅(II) のみ除いて同じようにして得た溶液とともに (20~25)°C で 20 分間静置する. 次いで Qn.Ph 溶液を対照に Qn.Ph-銅(II) 溶液の 565 nm における吸光度より銅(II) 量を求める.

3.2 シアニオンの吸光光度定量

5.2 μg 以下のシアニオン検液にリン酸塩緩衝液 (pH 7.4) 2.0 ml, 1.0% PVA 液 1.0 ml, $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ 銅(II) 溶液 0.2 ml 及び $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ Qn.Ph 溶液 1.0 ml を加え, 水を加えて全量 10.0 ml とする. 別にシアニオンのみ除いて同じように処理して得た溶液とともに (20~25)°C で 20 分間静置後, 両液の 565 nm におけ

* キサンテン系誘導体の分析化学への利用 (第 5 報).
前報は森 逸男, 藤田 芳一, 中村 紀子, 榎 健寿:
本誌, 26, 344 (1977)

** 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合 2-10-65

る吸光度の差よりシアニイオン量を求める。

4 定量条件の検討

4.1 銅(II) の吸光光度定量

4.1.1 吸収スペクトル 分散剤の PVA 液共存下, 中性〜弱塩基性下の銅(II) と Qn.Ph の呈色は安定で, その吸収極大波長 565nm 付近における Qn.Ph 溶液の吸収も小さい。

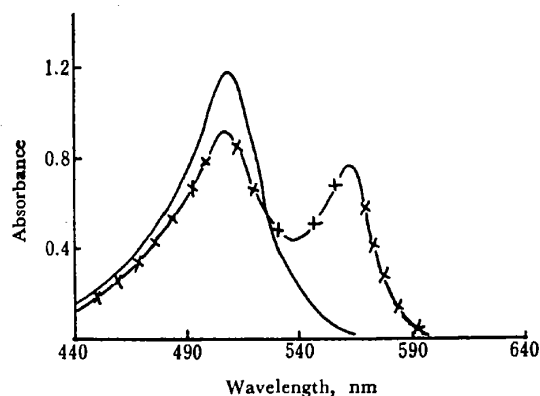


Fig. 1 Absorption spectra of Qn.Ph and Qn.Ph-Cu(II) solution at pH 7.4

Cu(II): 5.0×10^{-6} M; Qn.Ph: 2.5×10^{-5} M; Reference: Water; —: Qn.Ph; -x-: Qn.Ph-Cu(II)

又, Fig. 2 に見られるように銅(II) $1.6 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ に対し, Qn.Ph 添加量を変えて得られる吸収スペクトルにおいても Qn.Ph 量の変動による 565nm の吸光度の相違は見られない。従って, 以下定量法の検討に際し, 錯体の吸光度を 565nm で測定することとした。

4.1.2 pH の影響 弱酸性の銅(II) 液にリン酸塩緩衝液 0.5 ml 以上を加えて pH 6.7~7.9 とするとき, Qn.Ph-銅(II) 錯体の吸光度は一定値を示しやすいので, 以下 pH 7.4 の緩衝液 2.0 ml を用いることとした。

4.1.3 Qn.Ph 濃度の影響 銅(II) 量に対し Qn.Ph を約 4 倍モル比以上に添加して得られる錯体は一定の吸光度を示しやすいので, 以下の操作に銅(II) $6.4 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ 以下の定量を対象に 5.0×10^{-5} M Qn.Ph 溶液を用いることとした。

4.1.4 錯体の安定性 Qn.Ph-銅(II) 錯体に対し PVA, PVP, ゼラチン, LT-221, CPC などの分散剤のうち, 1.0% PVA 液 1.0 ml/10 ml を加えて発色操作後, (20~25)°C で 20 分間の静置により錯体の吸光度は一定値に達する。

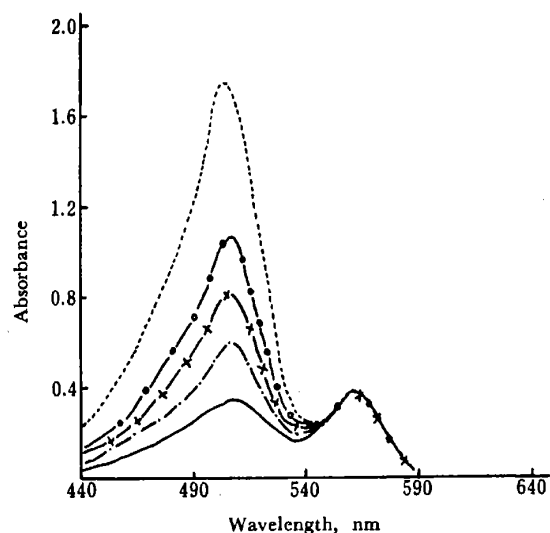


Fig. 2 Absorption spectra of Qn.Ph-Cu(II) solution at various concentration of Qn.Ph solution at pH 7.4

Cu(II): 2.5×10^{-6} M; Reference: Water; Qn.Ph concentration: —: 1.0×10^{-5} M, ---: 1.5×10^{-5} M, -x-: 2.0×10^{-5} M, -o-: 2.5×10^{-5} M, ----: 4.0×10^{-5} M

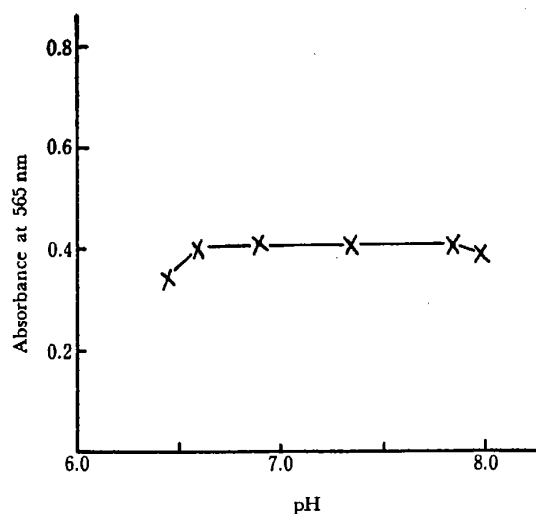


Fig. 3 Effect of pH

Cu(II): 2.5×10^{-6} M; Qn.Ph: 5.0×10^{-5} M; Reference: Water

4.2 シアニイオンの吸光光度定量

4.2.1 吸収スペクトル pH 7.4 で 1.0×10^{-5} M 銅(II) と 2.0×10^{-5} M Qn.Ph との間に得られる錯体の 565nm の吸光度は, 共存シアニイオン濃度に比例して減少し, 順次 Qn.Ph 溶液の示す吸収スペクトルに移行する。従って, 565 nm における Qn.Ph-銅(II) 錯体とそのシアニイオン共存液との吸光度の差よりシアニイオンを定量することとした。

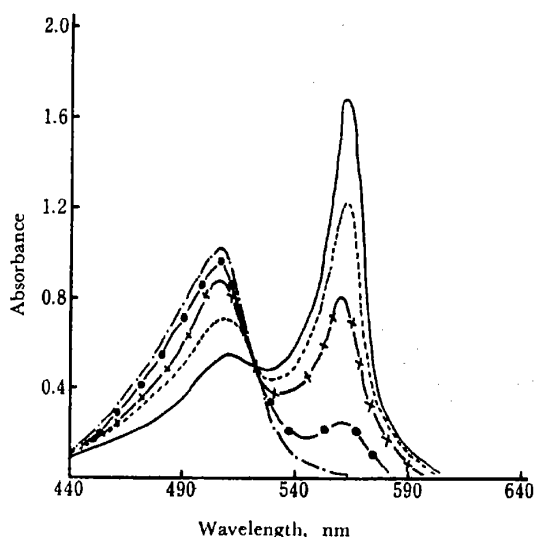


Fig. 4 Absorption spectra of Qn.Ph-Cu(II) and Qn.Ph-Cu(II)-CN⁻ solution at pH 7.4

Cu(II) : 1.0×10^{-5} M; Qn.Ph : 2.0×10^{-5} M; CN⁻ concentration : — 0, —●— 3.0×10^{-5} M, —×— 2.0×10^{-5} M, ---- 1.0×10^{-5} M, --- 4.0×10^{-5} M, Reference : Water

4.2.2 pH の影響 リン酸塩緩衝液による pH 6.7 ~ 7.9 において 565nm における Qn.Ph-銅(II) 錯体と、そのシアニオン共存液との吸光度の差が一定しやすいので、以下 pH 7.4 の緩衝液 2.0 ml を用いることとした。

4.2.3 Qn.Ph 及び銅(II) 濃度の影響 2.6 µg/10 ml シアニオンに対する最適 Qn.Ph 及び銅(II) 溶液として、 1.0×10^{-5} M 銅(II) に対し 2 倍モル比以上の Qn.Ph 溶液の添加により Qn.Ph-銅(II) 並びにそのシアニオン共存両液の吸光度差が一定値を示すので、以下 1.0×10^{-5} M 銅(II) 及び 5.0×10^{-5} M Qn.Ph 溶液を用いることとした。

4.2.4 呈色の安定性 Qn.Ph-銅(II) 錯体において見られたように、分散剤に 1.0% PVA 液 1.0 ml を加えて発色操作後 (20~25)°C で 10 分間以上静置するとき、銅(II) 錯体とシアニオン共存液との吸光度差は一定しやすい。

4.3 検量線の作成

3 の各定量操作によるとき、銅(II) 0~6.4 µg/10 ml 及びシアニオン 0~5.2 µg/10 ml 濃度範囲において原点を通る良好な直線性の検量線が得られた。

4.4 共存イオンの影響

銅(II) の定量法においてアルミニウム(III)、インジウム(III)、バナジウム(V) などの金属イオンの共存は

妨害するが、鉛(II)、ランタン(III)、カドミウム(II) などの陽イオンの共存、並びにシアニオンを除いたその他陰イオンの共存はほとんど妨害しない。なお銅(II) 濃度に対し、その約 2 倍量までに相当するコバルト(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)、トリウム(IV)、モリブデン(VI) 並びに約半量までの鉄(III) などの金属イオンの共存は妨害しないが、多量のこれら金属イオンの共存は正の誤差を与える。又シアニオンの定量に際しても、中性付近で Qn.Ph 溶液と反応しやすい鉄(III)、アルミニウム(III)、インジウム(III) などの金属イオンの共存、並びにシアン錯体を作りやすい亜鉛(II)、カドミウム(II)、コバルト(II)、ニッケル(II) などの金属イオンの共存は妨害するので、これら妨害イオンをあらかじめマスク剤の添加又はイオン交換法などで分離するか、あるいはシアニオンを分留除去する必要がある。

Table 1 Effects of foreign ions in the determination of Cu(II)

Foreign ions	Added as	Added (µg/10 ml)	Absorbance at 565 nm
—	—	—	0.400
Al(III)	chloride	0.34	0.460
Fe(III)	sulfate	0.28	0.453
In(III)	chloride	0.57	0.467
VO ₃ ⁻	ammonium	4.95	0.450
CN ⁻	potassium	0.70	0.357

Cu(II) taken : 1.59 µg/10 ml; Qn.Ph : 5.0×10^{-5} M; pH : 7.4; Reference : Water

4.5 錯体の組成

分散剤 PVA 液の共存下に pH 7.4 付近で Qn.Ph と銅(II) との間に得られる錯体の組成比を連続変化法、及びモル比法により求めたところ、いずれの場合にもモル比で Qn.Ph : 銅(II) = 3 : 2 の組成を得た。なお、Fig. 5 に連続変化法の結果を図示した。

4.6 分析応用例

本法をガソリン、食用油、食卓塩中の銅(II) 定量に

Table 2 Analytical results of Cu(II) in gasoline, salad oil and table salt

Sample	Cu(II) found (µg/ml or µg/g)		Cu(II) added amount ^{b)} (µg)	Recovery of proposed method (%)
	Proposed method	DDTC method ^{a)}		
Gasoline	0.148	0.154	0.8~1.6	92.0~103.2
Salada oil	0.079	ND	0.8~1.6	97.5~105.1
Table salt	1.00	0.870	0.8~1.6	96.3~108.1

a) Diethyldithiocarbamic acid⁹⁾; b) Added as Cu(NO₃)₂ solution; ND : Not detected

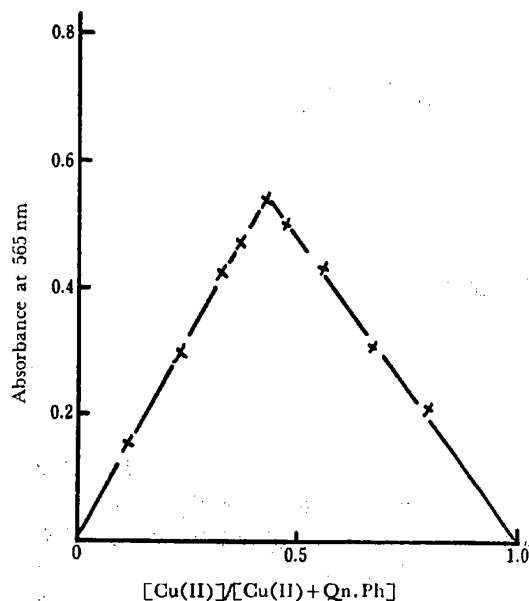


Fig. 5 Composition of the complex as obtained by the continuous variation method

[Cu(II)+Qn.Ph] = 1.0×10^{-5} M; pH : 7.4; Reference : Reagent blank

応用したところ, 従来の DDTc 法⁹⁾ による定量値に類似した結果を得, 十分実用分析法として本法が利用しうることを認めた。

5 結果及び考察

1.0% PVA 液を分散剤に中性付近 (pH 6.7~7.9) で銅(II) 2 モルと Qn.Ph 3 モルとの間に得られる錯体を用いる銅(II) 並びにシアニドイオンの吸光光度定量法を検討するとともに, その実用分析への利用についても検討した。

その結果, 本法は従来の方法に比べて抽出操作が省略された簡便, 迅速な水溶液内での直接定量法であり, その定量感度も従来法に比して著しく高く, かつ再現性, 選択性にも優れていることを認めた。すなわち, 吸光度 0.001 を示す Sandell 表示の感度は銅(II) $0.0004 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 及びシアニドイオン $0.00057 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で, それぞれ BCOD 法¹⁾ の約 8 倍, ピラゾロン法²⁾ の約 3 倍以上の定量感度を有し, 更にシアニドイオン定量時の繰り返し変動係数は 1.8% と再現性に優れている。

又, 油類あるいは無機薬品中の微量銅(II) の定量に本法を利用するとき, 従来の DDTc 法⁹⁾ などの定量法に比べて, 分析所要時間が短縮されるとともに, 極めて微量範囲の銅(II) の定量に利用できることを見いだした。

(1977 年 4 月, 日本薬学会第 97 年会において発表)

文 献

- 1) JIS G 1219 (1968).
- 2) 堀田芳蔵, 西田 宏: 本誌, **18**, 694 (1969).
- 3) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 451 (1965), (Interscience).
- 4) JIS K 0101 (1966); JIS K 0102 (1964); JIS G 1219 (1963).
E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 443 (1965), (Interscience).
- 5) E. B. Sandell: *ibid.*, p. 453.
- 6) 内海 諭: 日化, **74**, 479 (1953).
- 7) R. F. Roberts, B. Jackson: *Analyst*, **96**, 209 (1971).
- 8) 藤田芳一, 森 逸男, 榎 健寿: 本誌, **24**, 253 (1975).
- 9) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", **2**, 193, 255 (1974), (共立出版).

☆

Spectrophotometric determination of copper(II) and cyanide with *o*-hydroxyhydroquinonephthalein. Itsuo MORI, Yoshikazu FUJITA and Takehisa ENOKI (Osaka College of Pharmacy, 2-10-65, Kawai, Matsubara-shi, Osaka)

Cu(II) and CN^- are determined spectrophotometrically with *o*-hydroxyhydroquinonephthalein (Qn. Ph) in neutral or weak basic aqueous solution. The sensitivities was $0.0004 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ for Cu(II) and $0.00057 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ for CN^- at an absorbance of 0.001 at the wavelength of 565 nm. The proposed procedure for the determination of Cu(II): To a sample solution containing less than $6.4 \mu\text{g}$ of Cu(II) taken in a 10-ml measuring flask, 1.0 ml of 1.0% polyvinyl alcohol (PVA) solution, 1.0 ml of 5.0×10^{-4} M Qn. Ph methyl alcohol solution are added and its pH is adjusted to 7.4 by the addition of an Sørensen buffer solution of phosphate. The content is diluted to the mark with water, kept at (20~25)°C for 20 minutes, and the absorbance of the solution is measured at 565 nm against the reagent blank. The proposed procedure for the determination of CN^- : To a sample solution containing less than $5.2 \mu\text{g}$ of CN^- , 0.2 ml of 5.0×10^{-4} M Cu(II) solution, 1.0 ml of 5.0×10^{-4} M Qn. Ph methyl alcohol solution are added and the difference of absorbance of the Qn. Ph-Cu(II) solution and the Qn. Ph-Cu(II)- CN^- solution is determined at 565 nm against water. The mole ratio of Cu(II) and Qn. Ph in the complex was estimated to be 2:3. This method is applicable to the analyses of Cu(II) in gasoline, salad oil and table salt.

(Received Oct. 20, 1976)

Keywords

Copper(II)

Cyanide

o-Hydroxyhydroquinonephthalein

Spectrophotometry