

Keyword phrases

plasma ashing of cellulose powder; plasma asher with electrostatically shielded chamber; ion chromatography for determination of As-containing organic sample; oxidation states of As after plasma ashing of organic sample.

炭酸プロピレン抽出/微分パルス ポーラログラフィーによる銅(II) の簡易定量

永長 幸雄[Ⓞ], 佐藤 演義*

(1987年6月25日受理)

1 緒言

溶媒抽出を組み合わせたポーラログラフ分析法では、試料水溶液中の目的成分を少量の抽出溶媒に濃縮したり、又マトリックス元素や多量の前放電物質を分離除去することから、水溶液で行う通常のポーラログラフ法より高感度及び高選択的に分析できる点で興味深い^{1)~4)}。しかし、この方法は従来実験操作がやや煩雑になることが欠点であった。これを改善するために、著者らは先に試料水溶液と炭酸プロピレンの二相に窒素を通じ乳濁させることで溶媒抽出操作を行い、分相後3電極を溶媒相に直接差しこんでポーラログラフ定量する方法を考案した⁵⁾。本法は抽出操作と除酸素を同時に行い得ることから、簡便な溶媒抽出/ポーラログラフ分析法と言える。ここでは、8-キノリノールを用いる溶媒抽出/ポーラログラフィーによるCu(II)の定量について種々の条件を検討し、特に環境試料の分析に適用できることが分かったので報告する。

2 試薬と装置

微分パルスポーラログラフィーには柳本製 P-1100 型ポーラログラフィックアナライザー、理化電機製 RW-11 型 X-Y レコーダー、作用電極には滴水銀電極(DME)、対極には白金線、参照電極には銀/塩化銀電極を使用した。DMEの特性は炭酸プロピレン中開回路の条件下で、水銀だめの高さが65.0cmのとき水銀流出速度は 1.196 mg s^{-1} 、滴水時間は5.72sであった。

* 福井大学工学部：910 福井県福井市文京 3-9-1

pHの測定には東亜電波工業製 HM-5A 型 pHメーターを使用した。電解セルは本研究のために特別に製作した。その断面図を Fig. 1 に示す。

銅(II)標準溶液：和光純薬工業製 AAS用(100 ppm)溶液を適宜精製水で希釈して使用した。

過塩素酸テトラブチルアンモニウム(以下 TBAP と略記)は東京化成工業製のものを使用した。

その他の試薬はすべて市販の特級品をそのまま使用した。

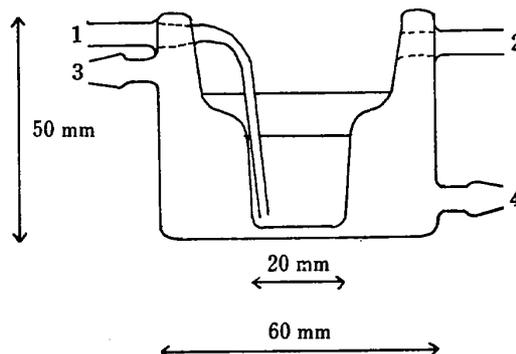


Fig. 1 Polarographic cell

1: nitrogen inlet for extraction and deoxygenation; 2: nitrogen inlet for protection from oxygen; 3, 4: tubes for circulation of water (20 °C)

3 定量操作

電解セルに 15 μg 以下の Cu(II) を含む試料溶液を採り、マスキング剤として 0.1 mol dm^{-3} EDTA \cdot 2Na 溶液 1.0 cm^3 を加える。これに 0.1 mol dm^{-3} 酢酸ナトリウム溶液 2.0 cm^3 と精製水を加えて全量を 5.0 cm^3 とし、更に抽出溶媒として 0.1 mol dm^{-3} 8-キノリノール及び 0.1 mol dm^{-3} TBAP を含む炭酸プロピレン溶液 5.0 cm^3 を加える。セルジャケット内に恒温水を循環させて溶液温度を $20 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ にした後、高純度窒素を流量約 $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で5分間通じる。約1分間静置して分相後、3電極を下相の炭酸プロピレンに差し込んで微分パルスポーラログラムを測定する。測定条件は次のとおりである。パルス電圧：25 mV、水銀滴下時間：2s、電位掃引速度： 5 mV s^{-1} 、得られた電流-電圧曲線から作図法によってピーク電流値を求める。

4 結果及び考察

4.1 溶媒の選択

窒素を通じて、水とよく乳濁する有機溶媒には炭酸プロピレンのほか酢酸エチル、メチルエチルケトンなどがあり、これらはいずれも水に対する溶解度が5%以上と

比較的大きいものばかりである。本研究では、通気による溶媒の蒸発を最小限に保つために、その中から蒸気圧の小さい炭酸プロピレンを選んだ。この溶媒に支持電解質として 0.1 mol dm^{-3} TBAP を加える。この溶液が水溶液と平衡にあるとき比較的大きな伝導率 (1.74 mS cm^{-1}) を持つことから、sub-ppm レベルの Cu(II) 濃度領域では溶液抵抗によるピーク電流値への影響は観察されなかった。又、溶液の粘性率は 27.6 mP と大きいためピーク電流値は水溶液に比べて低下した。

4.2 金属 8-キノリノール錯体の微分パルスポーラログラム

3に従って種々の金属イオンを抽出し、得られた微分パルスポーラログラムを Fig. 2 に示す。調べた金属イオンの中で Cu(II) 、 Bi(III) 、 Pb(II) 、 Mo(VI) 及び Pd(II) が明りょうなポーラログラムを与えた。特に、 Cu(II) 錯体は -0.45 V に鋭敏で高いピークを示した

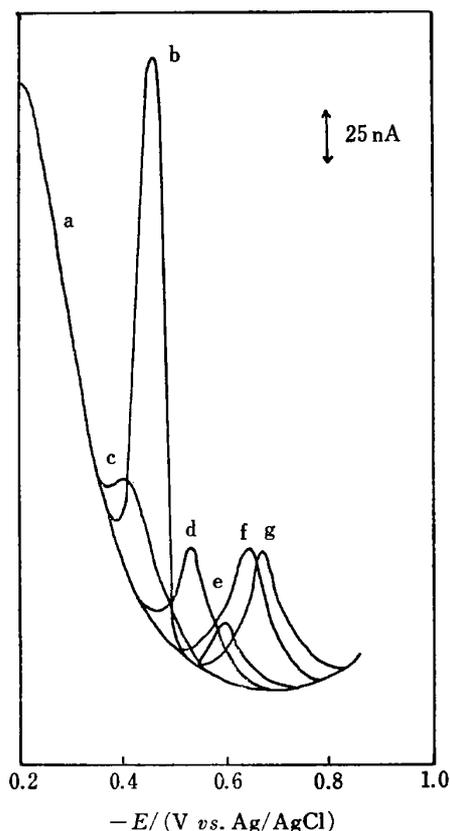


Fig. 2 Differential-pulse polarograms

a : blank test solution; b : Cu(II) ; c : Fe(III) ; d : Bi(III) ; e : Pb(II) ; f : Mo(VI) ; g : Pd(II) . Each metal ion taken was $2.0 \mu\text{g/cm}^3$. Extractions were made at pH 9.0, except for Mo(VI) at pH 7.3. Modulation amplitude: 25 mV ; Scan rate: 5 mV s^{-1} ; Drop time: 2 s

ので、これを用いる Cu(II) の定量法について検討した。 Cu(II) 錯体が他の金属錯体に比べて 2~4 倍大きなピーク電流を与える理由の一つには、この錯体の水銀電極への吸着が考えられるが明らかでない。 Fe(III) 錯体の場合には、 -0.40 V に小さなピークを生じ Cu(II) の定量を著しく妨害した。なお、抽出率は Cu(II) 90%、 Fe(III) 8%、 Pb(II) 96%、 Pd(II) 99% であった。

4.3 pH の影響

0.1 mol dm^{-3} 酢酸ナトリウム溶液に、塩酸と水酸化ナトリウムを加えて水相の pH を $5.3 \sim 9.5$ の間で変化させ、 Cu(II) 錯体のピーク電流値に及ぼす pH の影響について調べた。その結果、抽出後の水相の pH が $7.32 \sim 9.25$ の範囲で一定のピーク電流値を得たので、以後の実験では pH として 8.0 を選んだ。

4.4 窒素通気速度と通気時間の影響

本実験条件で、二相を乳濁させるのに必要な最小の窒素通気速度を調べたところ、 $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ であった。又、 $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 以上では溶液がセル外へ逸散するので、ここでは通気速度として $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ を選んだ。次に、抽出に及ぼす通気時間の影響について調べたところ、3分間以上で Cu(II) のピーク電流値が一定となることが分かったので本実験では5分間とした。

4.5 検量線

3に従って、 Cu(II) の濃度とピーク電流値との関係を調べて検量線を作成したところ、水相中の Cu(II) 濃度が $0.1 \sim 3.0 \mu\text{g/cm}^3$ の範囲で良い直線性を示し、その回帰直線 ($y = \text{nA}$, $x = \mu\text{g/cm}^3$) は $y = 160x - 7$ であり相関係数は 0.9996 であった。なお、 $4.0 \mu\text{g/cm}^3$ 以上の Cu(II) 濃度では検量線は直線からずれ下方に湾曲した。 $1.0 \mu\text{g/cm}^3$ Cu(II) について 10 回の繰り返し実験を行い、相対標準偏差を求めたところ 2.4% であった。

4.6 共存イオンの影響

Cu(II) $5.0 \mu\text{g}$ に種々の金属イオンを共存させ、3の定量操作を行って Cu(II) を定量し、誤差 $\pm 5\%$ 以内で定量可能な共存イオン量を求めた。その結果、 Ag(I) 、 Mn(II) 、 Zn(II) 、 Ni(II) は $200 \mu\text{g}$ 、 Bi(III) 、 Cr(VI) 、 Co(II) 、 V(V) は $100 \mu\text{g}$ 、 Mo(VI) は $50 \mu\text{g}$ 、 Fe(III) 、 Cd(II) 、 Pd(II) は $20 \mu\text{g}$ 、 Pb(II) 、 Sb(III) 、 Al(III) は $10 \mu\text{g}$ まで妨害しなかった。

5 応 用

本法の有用性を検討するため、NBS の標準試料 Bovine Liver SRM 1577 (銅保証値 193 ± 10 ppm) と River Sediment SRM 1645 (銅保証値 109 ± 19 ppm) 中の Cu の定量を行った。試料の前処理は次のとおりである。約 5 g の Bovine Liver を精ひょうし、これを 1000 cm³ ビーカーに移し、濃塩酸 20 cm³ と濃硫酸 20 cm³ を加えてスラリー状とし、更に濃塩酸 20 cm³ を加えて強熱する。白煙が生じ溶液が透明になった後も、更に酸を蒸発し続けほとんど乾固させる。放冷後、蒸留水を加えて沈殿物を溶解しながら全量を正確に 50 cm³ とする。この溶液を 100 倍に希釈し、その 2.0 cm³ を分析に供した。River Sediment の場合も同様に、約 5 g の試料に 30% 過酸化水素水 10 cm³ と濃硝酸 20 cm³ を加えて加熱溶解し、ほとんど乾固するまで酸を蒸発する。放冷後、蒸留水 20 cm³ で再び溶解し沈殿物を濾過する。この濾液の全量を正確に 100 cm³ とする。次に、50 cm³ 分液漏斗にこの溶液を 5.0 cm³ を取り、これに濃塩酸 5.0 cm³ とメチルイソブチルケトン 10 cm³ を加えて 5 分間振り混ぜて、Fe(III) を抽出除去する。水相を分離してから水酸化ナトリウム溶液を加えながら pH を約 2 とし、全量を正確に 20 cm³ とする。この溶液の 2.0 cm³ について 10 回の繰り返し実験を行い分析値を求めたところ、Bovine Liver は 196 ± 10 ppm, River Sediment は 98 ± 3.7 ppm であった。得られた分析値はいずれも NBS の保証値と良い一致を示した。

(1985 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 34 年会において一部発表)

文 献

- 1) T. Fujinaga, H. A. Brodowsky, T. Nagai, K. Yamashita : *Rev. Polarog.* (Kyoto), **11**, 217 (1963).
- 2) Y. Nagaosa : *Microchim. Acta*, **1979I**, 495.
- 3) Y. Nagaosa, K. Kobayashi : *Talanta*, **31**, 593

(1984).

- 4) Y. Nagaosa, T. Sana : *Anal. Lett.*, **17** (A4), 243 (1984).
- 5) Y. Nagaosa : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **316**, 794 (1983).

☆

Simple technique for differential-pulse polarographic determination of copper(II) after extraction with propylene carbonate. Yukio NAGAOSA and Nobuyoshi SATO (Faculty of Engineering, Fukui University, 3-9-1, Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910)

A simple and convenient method for the determination of copper (II) has been developed, based on the extraction of the 8-quinolinol complex into propylene carbonate followed by differential-pulse polarography. A polarographic cell has been designed, in which the solvent extraction and deoxygenation can be done simultaneously by passing nitrogen through the aqueous and organic phases. An aqueous sample solution is placed with 2.0 cm³ of 0.1 mol dm⁻³ sodium acetate solution (pH 8.0), 1.0 cm³ of 0.1 mol dm⁻³ sodium EDTA solution and then water to make up the total volume of 5.0 cm³. To this solution is added 5.0 cm³ of propylene carbonate solution containing 0.1 mol dm⁻³ tetrabutylammonium perchlorate and 0.1 mol dm⁻³ 8-quinolinol. Emulsion is formed by stirring with a stream of nitrogen for 3 min. After the extraction, the three electrodes are inserted into the organic phase. The differential-pulse polarogram is recorded under the following conditions : scan rate 5 mV/s; modulation amplitude : 25 mV; drop-time; 2 s. The peak-current at -0.45 V vs. Ag/AgCl is directly proportional to the Cu (II) concentration up to 3.0 μ g/cm³. The lower limit of determination has been found to be 0.1 μ g/cm³ Cu(II) in the aqueous phase. The method can be applied to the determination of copper in Bovine Liver and River Sediment of NBS standard sample.

(Received June 25, 1987)

Keyword phrases

extraction with propylene carbonate by purge of nitrogen; polarographic determination of Cu(II) in propylene carbonate; determination of copper in NBS environmental samples.