

ヨウ化物イオンとクリスタルバイオレットを用いる 銅の吸光光度定量

山本 幸市^{®*}, 本水 昌二^{**}

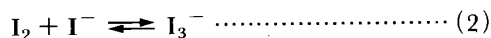
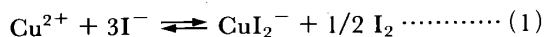
(1988 年 10 月 26 日受理)

硫酸酸性溶液中で Cu^{2+} に対して過剰の I^- が存在すると、 I^- は酸化されて三ヨウ化物イオン (I_3^-) となり、 Cu^{2+} はジヨード銅(I) 酸イオン (CuI_2^-) となる。生成した I_3^- 、 CuI_2^- はクリスタルバイオレット (CV^+) の存在下でイオン会合体となり、トルエンに抽出される。このトルエン相の 607 nm における吸光度を測定すれば、銅を定量することができる。検量線より算出した見掛けのモル吸光係数は $1.7 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。Fe(III)、Cr(III)、Co(II) などの酸化性及び還元性物質の共存は定量を妨害するが、その他多くのイオンは多量共存しても妨害とはならない。更に抽出化学種について検討した結果、主な抽出種は I_3^- と CV^+ の 1:1 のイオン会合体であり、大部分の銅イオンは水相に残っていることを確認した。これらのことから、本抽出系では銅(II) イオンは触媒的作用をしているものと結論された。

1 緒 言

銅(II) イオンはハロゲン化物イオン X^- ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) と比較的安定な錯陰イオン (CuX_2^-) を形成することが知られている¹⁾²⁾。これらの錯陰イオンのうち、 CuCl_2^- はかさ高い第四級アンモニウムイオンとイオン会合体を形成し、クロロホルムに抽出されることを既に報告した³⁾⁴⁾。この抽出法は銅イオンの選択的分離法として利用できる。更にかさ高い陽イオンとしてエチルバイオレットを用いれば、高感度・高選択な銅の定量法となる⁵⁾。同様な原理で、Ramanauskas ら⁶⁾は pH 3.7 でクリスタルバイオレット (CV^+) と I^- を用いて、銅がイオン会合体抽出できることを報告している。

今回、多量の I^- を含む硫酸酸性溶液において検討したところ、 I_3^- が銅(II) の量に比例して形成されることを見いだした。更に I_3^- を疎水性の陽イオンとのイオン会合体としてトルエンに抽出するとき、 I_3^- の形成は式 (1)、(2) で予想される化学量論量以上に生成することが確認された。



* 米子工業高等専門学校工業化学科：683 鳥取県米子市彦名町 4448

** 岡山大学理学部化学科：700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

本研究では I_3^- とジヨード銅(I) 酸イオン (CuI_2^-) の対イオンとして CV^+ を用い、形成されたイオン会合体を溶媒抽出して銅を定量するための基礎的条件の検討を行った。本法は操作が簡単であり、高感度な銅の定量法となり得る。

2 実 験

2・1 試 薬

銅(II) 標準溶液：硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を水に溶解し、 10^{-2} M 溶液 (硫酸酸性、pH 1) とした。EDTA 滴定法により標定した。使用に際し、適宜希釈して用いた。

ヨウ素標準溶液：ヨウ素を少量のエタノールに溶解し、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 溶液とした。使用に際し、適宜希釈して用いた。

CV^+ 溶液：市販 (Eastman Kodak 製) の CV^+ (対イオン： Cl^- 、純度 97%) を水に溶解し、 $3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液とした。

その他の試薬はすべて市販特級試薬をそのまま用いた。

2・2 装 置

吸収スペクトルの測定には島津 UV 300 自記分光光度計を、吸光度の測定には日立-Perkin Elmer 139 型分光光度計を用い、実験にはすべて光路長 1 cm の石英セ

ルを使用した。振り混ぜには大洋モデル SR-I レシプロシェーカーを使用した。

2.3 定量操作

2.3.1 標準操作法 1.6 μg までの銅イオンを含む試料溶液を抽出管（共栓付き試験管）に採り、これに 0.46 M NaI 溶液 1 ml, 0.5 M 硫酸溶液 1 ml 及び 3.2×10^{-4} M CV^+ 溶液 1 ml を加え、水で全容 10 ml とする。これにトルエン 5 ml を加えて 8 分間振り混ぜる。両相分離後、607 nm における有機相の吸光度を測定する。

2.3.2 抽出後の水相に残存する銅の定量法 抽出後の水相に残存する銅は Ramanauskas ら⁶⁾の方法を一部変更した方法により定量した。すなわち、抽出後の水相 2 ml を抽出管に採り、これに 1×10^{-2} M 硫酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml, 0.6 M NaI 溶液 1 ml, 1 M リン酸塩緩衝溶液 (pH 7.0) 4 ml 及び 4×10^{-4} M CV^+ 溶液 1 ml を加え、水で全容 10 ml とする。これにトルエン 10 ml を加えて 10 分間振り混ぜる。両相分離後、607 nm における有機相の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線より水相中の銅濃度を求めた。

3 結果及び考察

3.1 水相中の硫酸濃度の影響

水相中の硫酸濃度を変化させてトルエン抽出液の吸光度を測定した。Fig. 1 に示すように、硫酸濃度 0.035～

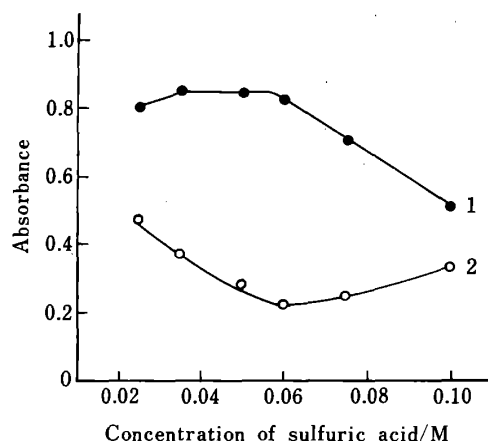


Fig. 1 Effect of the concentration of sulfuric acid in the aqueous phase

Curve 1: 2.5×10^{-6} M copper (reference, reagent blank); 2: reagent blank (reference, toluene). $[\text{I}^-] = 0.052$ M; $[\text{CV}^+] = 4 \times 10^{-5}$ M. Shaking time: 10 min

0.057 M の間で最大かつ一定の吸光度が得られた。又、この濃度範囲において硫酸濃度の増加と共に試薬から試験値は低下した。以後の実験では、0.05 M 硫酸濃度を用いた。

3.2 ヨウ化物イオン濃度の影響

水相中のヨウ化物イオン濃度を変化させてトルエン抽出液の吸光度を測定した。Fig. 2 に示すように、ヨウ化物イオン濃度 0.044～0.063 M の間で最大かつ一定の吸光度が得られた。又、ヨウ化物イオン濃度の増加と共に試薬から試験値も大きくなった。以後の実験では、ヨウ

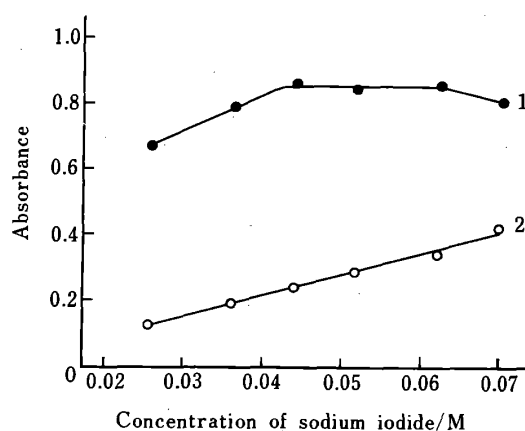


Fig. 2 Effect of the concentration of sodium iodide in the aqueous phase

Curve 1: 2.5×10^{-6} M copper (reference, reagent blank); 2: reagent blank (reference, toluene). $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05$ M; $[\text{CV}^+] = 4 \times 10^{-5}$ M. Shaking time: 10 min

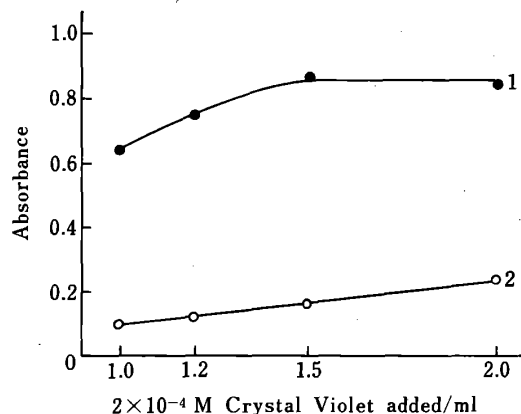


Fig. 3 Effect of the amount of Crystal Violet

Curve 1: 2.5×10^{-6} M copper (reference, reagent blank); 2: reagent blank (reference, toluene). $[\text{I}^-] = 0.046$ M; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05$ M. Shaking time: 10 min

化物イオン濃度を 0.046 M とし, 0.46 M のヨウ化ナトリウム溶液 1 ml を添加することとした。

3・3 クリスタルバイオレット添加量の影響

$2 \times 10^{-4}\text{ M}$ の CV^+ 溶液添加量を $1.0 \sim 2.0\text{ ml}$ まで変化させてトルエン抽出液の吸光度を測定した。Fig. 3 に示すように, 試薬添加量 1.5 ml 以上で最大かつ一定の吸光度が得られた。又, 試薬添加量の増加と共に試薬から試験値も大きくなった。以後, CV^+ 添加量は $2 \times 10^{-4}\text{ M}$ 溶液 1.6 ml あるいは $3.2 \times 10^{-4}\text{ M}$ 溶液 1 ml とした。

3・4 振り混ぜ時間の影響

振り混ぜ時間を $2 \sim 15$ 分と変化させ, 吸光度への影響を調べた。Fig. 4 に示すように, $7 \sim 10$ 分の間で吸光度は一定であったので, 本実験では振り混ぜ時間は 8 分間とした。

3・5 三ヨウ化物イオンの形成反応; 抽出種の決定

式 (2) から, ヨウ素は過剰の I^- を含む溶液に溶解して I_3^- を形成する。又, 式 (1) 及び (2) から, 過剰の I^- を含む硫酸溶液において銅 (II) の存在下で I_3^- が形成される。これは Fig. 5 に示す吸収曲線からも明らかである。 I_3^- の極大吸収波長は 287 nm と 350 nm であった。

次に I_3^- の対イオンにゼフィラミン (テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン) を用い, 形成さ

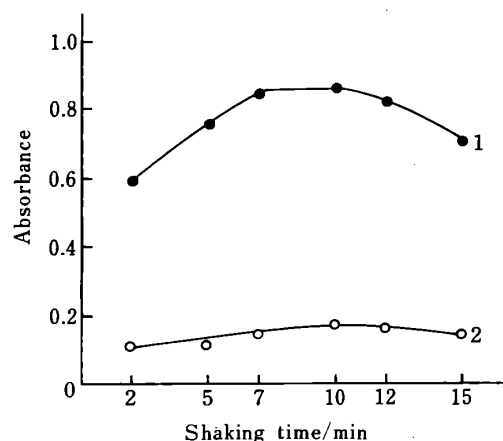


Fig. 4 Effect of shaking time on absorbance

Curve 1: $2.5 \times 10^{-6}\text{ M}$ copper (reference, reagent blank); 2: reagent blank (reference, toluene). $[\text{I}^-] = 0.046\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05\text{ M}$; $[\text{CV}^+] = 3.2 \times 10^{-5}\text{ M}$

れたイオン会合体のトルエン抽出法により, 生成種について検討した。まず, 抽出後の有機相及び水相の I_3^-

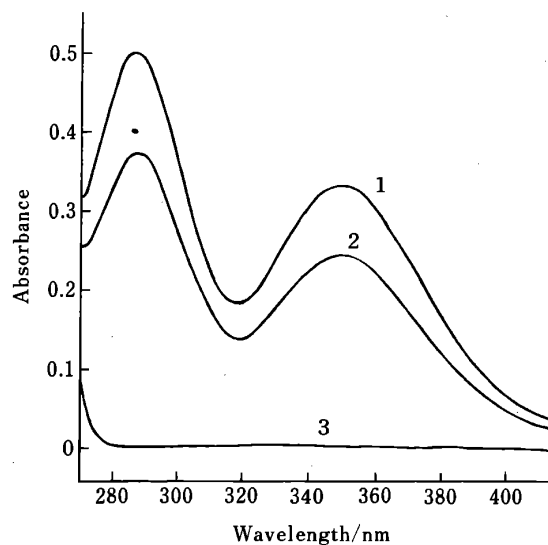


Fig. 5 Absorption spectra of triiodide ion in aqueous solutions

$[\text{I}^-] = 0.046\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05\text{ M}$. Curve 1: $[\text{I}_2] = 7.5 \times 10^{-6}\text{ M}$; 2: $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$; 3: reagent blank; Reference: distilled water

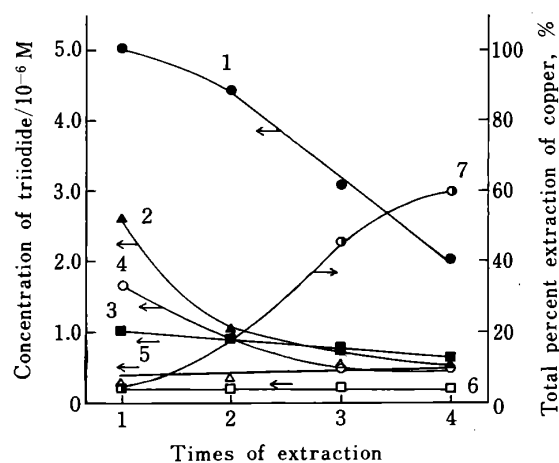


Fig. 6 Effect of the acidity of the aqueous phase on the formation of triiodide ion and copper(I) ion

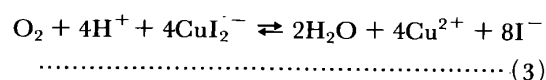
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq, initial}} = 5.0 \times 10^{-6}\text{ M}$; $[\text{I}]_{\text{aq, initial}} = 0.046\text{ M}$; $[\text{Zephiramine}] = 3 \times 10^{-5}\text{ M}$. Curve 1, 4 and 7: 0.05 M sulfuric acid, 1 ml ; 2 and 5: 0.05 M acetate buffer solution ($\text{pH } 4.2$), 2 ml ; 3 and 6: 0.05 M phosphate buffer solution ($\text{pH } 7.0$), 2 ml ; 1, 2 and 3: concentrations of triiodide ion in the organic phase; 4, 5 and 6: concentrations of triiodide ion in the aqueous phase; 7: total percent extraction of copper

濃度及び銅の抽出率に及ぼす水相の酸性度の影響を調べた。抽出操作は新しいトルエン相を用い、新たにゼフィラミンを添加して4回まで行った。有機相及び水相の I_3^- 濃度はそれぞれ367 nm及び350 nmでの吸光度を測定し、あらかじめ I_3^- 標準液を用いて作成した検量線を用いて決定した。ただし、 I_3^- の抽出率はおおよそ57%であった。又、抽出後の水相中に残存する銅濃度は2.3・2により決定した。Fig. 6に示すように、pHの上昇及び抽出回数の増加により、形成される I_3^- 濃度は低下した。

硫酸酸性溶液からの抽出では、1回目の抽出で式(1)及び(2)から予測される量の I_3^- より約77%多い I_3^- が抽出されるが、銅はわずかしき抽出されないことが分かった。又、抽出回数の増加と共に形成される I_3^- 量は減少し、逆に銅の抽出率は増加することが分かった。

これらのことから、 I_3^- の形成は式(1)及び(2)以

外に次に示す式(3)が関係していて、再生された Cu^{2+} と I^- が I_3^- を生成するものと思われる。



水相のpHが高くなると式(3)の酸化還元反応は右に進行しにくくなる。又水溶液中の溶存酸素量は式(3)により減少するため Cu^{2+} が再生されにくくなり、形成される I_3^- 量も少なくなる。これは抽出回数が増すにつれて生成する I_3^- 量が減少することに対応している。酸素量が減少し式(3)により Cu^{2+} が再生されにくくなると CuI_2^- がより多く形成されることになり、ゼフィラミンとイオン会合体を作り有機相へより多く抽出される結果、銅の抽出率は増加する。これら一連の反応において銅は触媒として作用しているものと思われる。

Fig. 7の曲線1は銅(II)を含む溶液について2.3・1

Table 1 Effect of foreign ions

Ion	Added as	Concentration/M	Ratio of ion to Cu(II)	Recovery, %
None				100.0
Mn(II)	MnSO ₄	1.25×10 ⁻²	5000	100.0
		2.5 × 10 ⁻²	10000	96.4
K	K ₂ SO ₄	6.25×10 ⁻³	2500	100.0
		1.25×10 ⁻²	5000	97.4
Ni(II)	NiSO ₄	2.5 × 10 ⁻²	10000	96.4
		5.0 × 10 ⁻²	20000	95.7
Al(III)	Al ₂ (SO ₄) ₃	1.25×10 ⁻²	5000	102.6
Fe(III)	FeNH ₄ (SO ₄) ₂	1.88×10 ⁻⁶	0.75	99.7
		3.75×10 ⁻⁶	1.5	110.9
		1.5 × 10 ⁻⁵	6	159.0
Cr(III)	Cr ₂ (SO ₄) ₃	1.56×10 ⁻⁵	6.25	103.2
		6.25×10 ⁻⁵	25	120.3
		1.25×10 ⁻⁴	50	148.9
Co(II)	CoSO ₄	6.25×10 ⁻⁵	25	98.5
		1.25×10 ⁻⁴	50	86.2
Zn(II)	ZnSO ₄	3.13×10 ⁻³	1250	100.0
		2.5 × 10 ⁻²	10000	91.1
Ca(II)	CaSO ₄	2.5 × 10 ⁻⁴	100	99.2
		5.0 × 10 ⁻⁴	200	95.4
Mg(II)	MgSO ₄	6.25×10 ⁻³	2500	98.1
		2.5 × 10 ⁻²	10000	90.0
Cl ⁻	KCl	6.25×10 ⁻³	2500	97.4
		2.5 × 10 ⁻²	10000	89.2
Br ⁻	NaBr	6.25×10 ⁻³	2500	99.2
		1.25×10 ⁻²	5000	93.3
ClO ₄ ⁻	NaClO ₄	1.25×10 ⁻⁵	5	100.8
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	2.5 × 10 ⁻⁴	100	97.4

Cu(II) : 2.5×10⁻⁶ M (aqueous phase)

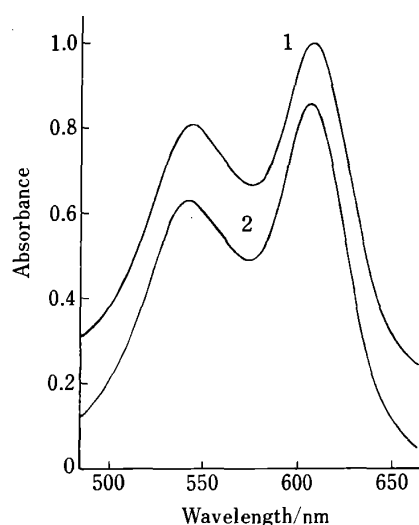


Fig. 7 Absorption spectra of toluene extract

Curve 1: in the acidic solution, 2.5×10^{-6} M copper, 0.046 M I^- ; 2: at pH 6.7 with hydroxylamine as reducing agent, 5.7×10^{-6} M copper. Reference: toluene

の定量操作に従って得られたトルエン相の吸収曲線である。曲線 2 は 2・3・2 の操作法に従って中性溶液で得られた CuI_2^- と CV^+ とのイオン会合体のトルエン抽出液の吸収曲線である。両者とも、607 nm に吸収極大が見られる。従って、本実験では CV は一価の陽イオンの型で抽出されていることが分かる。又 2・3・1 の定量法では抽出操作が 1 回であることから、抽出種は I_3^- と CV^+ とのイオン会合体 ($CV^+ \cdot I_3^-$) が大部分である (93%, 残り 7% は $CV^+ \cdot CuI_2^-$ である) と思われる。

3・6 検量線, 再現性

2・3・1 に従い, 検量線を作成した。水相中の銅濃度 $0 \sim 2.5 \times 10^{-6}$ M の範囲で直線関係が得られた。抽出液の見掛けのモル吸光係数は $1.69 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり, 非常に感度の高い定量法と言える。又再現性も良く, 試薬から試験液と 2.5×10^{-6} M 銅溶液について繰り返し 7 回測定した場合の相対標準偏差はそれぞれ 5.9, 1.2% であった。

3・7 共存イオンの影響

水相中の銅濃度 2.5×10^{-6} M の溶液に各種イオンを共存させ, 本定量法における共存イオンの影響について検討した。その結果を Table 1 に示す。Ni(II) は Cu(II) の 10000 倍, Mn(II), K, Al(III) は Cu(II) の

5000 倍, Mg(II), Cl^- , Br^- は Cu(II) の 2500 倍, Zn(II) は Cu(II) の 1250 倍以下であれば妨害しない。Fe(III) と Cr(III) はヨウ化物イオンに対して酸化剤として働くため, 正の妨害を与えることから, これらのイオンを含む試料に適用する場合にはマスキング剤などを検討する必要がある。

本研究費の一部は文部省科学研究費補助金(63303004)によった。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) R. M. Smith, A. E. Martell: "Critical Stability Constants", Inorganic Complexes, Vol. 4, p. 106, 116, 122 (1976), (Plenum Press, New York).
- 2) L. G. Sillen, A. E. Martell: "Stability Constants of Metal-ion Complexes", Special Publication No. 17, p. 285, 322, 338 (1964), (Chemical Society, London).
- 3) 本水昌二, 桐栄恭二: 分析化学, **27**, 213 (1978).
- 4) 石 成瑞, 本水昌二, 桐栄恭二: 分析化学, **34**, 643 (1985).
- 5) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Analyst* (London), **112**, 1011 (1987).
- 6) E. Ramanauskas, L. Bunikene, M. Sapragnone, A. Shuldunene, M. Zilenaite: *Zh. Anal. Khim.*, **24**, 244 (1969).

☆

Spectrophotometric determination of copper with iodide ion and Crystal Violet. Koichi YAMAMOTO* and Shoji MOTOMIZU** (* Department of Industrial Chemistry, Yonago National College of Technology, 4448, Hikonacho, Yonago-shi, Tottori 683; ** Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

A method for spectrophotometric determination of micro amounts of copper with iodide ion and Crystal Violet (CV) was developed. The method is based on the formation of triiodide ion by the oxidative reaction of iodide ion with copper(II) in dilute sulfuric acid solution and the extraction of triiodide ion into toluene as an ion association complex with CV. The main extracted species is expected to be an ion association complex, $CV^+ \cdot I_3^-$, and copper(II) acts as a catalyst. The recommended procedure is as follows. Take a sample solution containing copper(II) up to 1.6 μg into a 25-ml stoppered test tube. Add 1 ml of 0.46 M sodium iodide solution, 1 ml of 0.5 M sulfuric acid solution and 1 ml of 3.2×10^{-4} M CV solution, and dilute the solution to 10 ml with distilled water. Shake the mixture with 5 ml of toluene for 8 min. After the phase separation, measure the absorbance of the organic phase at 607 nm against the reagent blank. The calibration graph shows linearity up to 2.5×10^{-6} M of copper(II) in the aqueous phase, and the apparent molar absorptivity is $1.7 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Small amounts of oxidizing and reducing agents such as

Fe(III), Cr(III) and Co(II) interfered with the determination. The present method is very simple and has a high sensitivity.

(Received October 26, 1988)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of copper with iodide ion and Crystal Violet; extraction of ion association complex into toluene.
