

バソクプロインを含有したポリ塩化ビニル膜による 微量銅イオンの比色定量

齋 藤 貴*

(1990 年 12 月 10 日受理)

バソクプロイン (4,7-ジフェニル-2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン) 及び *o*-ニトロフェニルオクチルエーテルを含有したポリ塩化ビニル (PVC) の膜を用いた微量銅イオンの比色定量法について検討を行った。銅イオンを含む試料水溶液 5 cm^3 に還元剤の $6.5 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸ヒドロキシルアンモニウム、 0.13 mol dm^{-3} 塩化カリウム及び酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5.9) をそれぞれ 0.5 cm^3 ずつ加える。この溶液に 0.7 wt% バソクプロイン及び 65.0 wt% *o*-ニトロフェニルオクチルエーテルから成る PVC 膜を投入して 60°C でかき混ぜた。一定時間後、橙黄色に発色した膜を直接、分光光度計により波長 480 nm で吸光度を測定し、検量線より全銅イオン濃度を定量した。この膜法により、水溶液中の $1.50 \times 10^{-7} \sim 4.29 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ の全銅イオンが精度よく定量できることが分かった。

1 緒 言

環境水中の銅イオンを定量する方法の一つに比色分析法があり、工場排水などにはジエチルジチオカルバミン酸との錯体形成を利用した測定法が広く用いられている¹⁾。一般に液々抽出を伴う比色分析法は、低濃度の試料に対して感度が不足することが多々ある。その点銅 (I) イオンに対する高い感度 ($\epsilon = 1.4 \times 10^4$) と選択性を有するバソクプロイン (4,7-ジフェニル-2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン) は、上記の弱点を補う優れた抽出比色試薬である。しかし、これを液液抽出に利用する場合、高価なためコスト面で大きな負担を負うことになる。

最近、液液抽出における有機相をフィルム (膜) 状の固相に置き換えてその固相を直接比色分析する試みが行われている^{2)~9)}。例えば、水中の陰イオン界面活性剤をクリスタルバイオレット (CV) と反応させてポリ塩化ビニル (PVC) 膜に吸着させた後、紫色に染色された膜を 596 nm で比色分析して界面活性剤が定量されている²⁾³⁾。又水中でアルミニウムイオン、2,2-ジヒドロキシアゾベンゼン及び CV による錯体を形成させ、青紫色のその化学種を PVC 膜表面に吸着させて吸光度を測定することで、アルミニウムイオンの高感度定量が可能である⁴⁾⁵⁾。又同じ CV とのイオン対形成反応を利用し

た鉄イオンの比色定量法も報告されている⁶⁾。

本研究では、目的金属イオンの比色試薬を含有した PVC 膜を作製し、この膜を金属イオンを含む水溶液と接触させ、膜中に金属イオンと陰イオンを捕そくしてキレート錯体を形成させ発色させた。そして分光光度計により直接その膜の発色強度を測定して金属イオンを定量する方法を開発した。この膜を用いた比色定量法の主な利点は次のとおりである。1) 試料中の金属イオンは小さな膜チップ ($30 \times 5\text{ mm}$) に濃縮されるため、ppb レベルの高感度定量が期待できる。2) 使用する抽出比色試薬は少量であることからランニングコストが低く、又高価な抽出試薬も利用することが可能である。3) 少量 (数 cm^3) の試料で測定できる。4) 膜の発色強度から金属イオンの目視定量も可能である。5) 着色した膜は長期間退色もなく保存できる。

2 膜の発色モデル

膜中で銅イオン、バソクプロイン及び陰イオンが錯形成し、発色するときのモデルを Fig. 1 に示した。試料水中で還元された配位数 4 を持つ銅 (I) イオンは、膜界面で二座配位子であるバソクプロイン (L) と 1 対 2 のモル比で正四面体構造を持つ錯イオン $[\text{Cu} \cdot \text{L}_2]^+$ を形成する。更にこの錯イオンは陰イオン (Cl^-) とイオン対を生じて中性錯体 $[\text{Cu} \cdot \text{L}_2 \cdot \text{Cl}]$ を形成し膜中に溶解、抽出される。この錯体の反応モル比は、銅 (I) イオン、バソクプロイン及び塩化物イオン、それぞれ 1 : 2 :

* 神奈川工科大学工業化学工学科: 243-02 神奈川県厚木市下荻野 1030

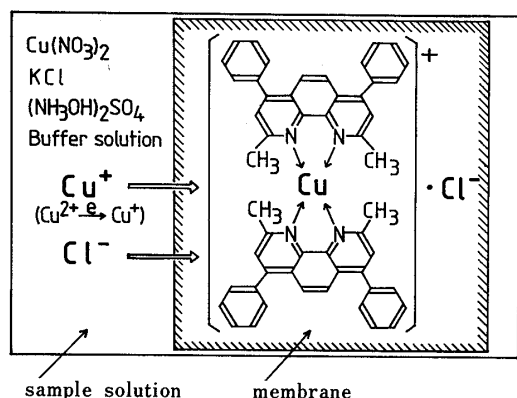
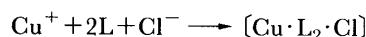


Fig. 1 Extraction mechanism of Cu^+ ion into the membrane containing bathocuproine

1 となる。



膜中で形成されたこの錯体は橙黄色を呈し、その発色強度は銅(I)イオン濃度に依存する。そこで吸光光度計により最大吸収波長 480 nm で直接膜の吸光度を測定することで、未知試料中の銅(I)イオン濃度を定量することができる。

3 実験

3.1 試薬及び装置

バソクプロイン及び *o*-ニトロフェニルオクチルエーテル (*o*-NPOE) は、ドータイト試薬 (同仁化学研究所), PVC は、 $n=1100$ (和光純薬工業) を使用した。酢酸、酢酸ナトリウム、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、塩化カリウム、テトラヒドロフラン (THF)、硝酸銅三水和物は、特級試薬 (和光純薬工業) を用いた。

PVC 膜の吸光度測定には、島津製作所製 UV-150-02 型紫外・可視分光光度計 (吸光度の最小読み取り限度 0.0001) を使用した。

3.2 PVC 膜の作製

バソクプロイン 0.01750 g, PVC 0.8561 g 及び *o*-NPOE 1.6224 g を精ひょうする。組成はそれぞれ 0.7, 34.3 及び 65.0 wt% となる。この混合物に THF 20 cm^3 を少量ずつ加えて溶解した後、内径 147 mm の平底のガラスシャーレにキャストし、ふたを閉めて数時間放置する。THF が揮散するとごくわずかな黄色の透明な柔軟性のある膜が形成される。この膜を 30×5 mm の大きさに裁断して実験に使用した。

又膜溶媒として *o*-NPOE のほかにフタル酸ジブチル及びジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジブチルなどでも検討したが、バソクプロインの溶解性が若干悪く製膜するには不向きであった。膜溶媒の含有量に関しては、膜への銅イオンの抽出効率は溶媒の含有率が高いほうがよいが、あまり含有量を増加すると膜の弾力性が低下して粘着性が高まり、膜の取り扱いが困難となった。

3.3 測定法

内容積 30 cm^3 、内径 27 mm のガラスサンプル管瓶 (No. 6, 井内盛栄堂) にテフロンかくはん子 (外径 7 mm, 長さ 20 mm) を入れる。この容器に銅イオンを含む試料 5 cm^3 を入れ、これに還元剤の $6.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸ヒドロキシルアンモニウム, 0.13 mol dm^{-3} 塩化カリウム, pH 5.9 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液をそれぞれ 0.5 cm^3 ずつ加える。この溶液に PVC 膜 1 枚を入れ、60°C でかき混ぜ機でかき混ぜた (150 rpm)。一定時間ごとに膜を取り出し、水洗後 55×13 mm のガラス板に載せて吸光光度計のセルホルダー部に入れ波長 480 nm で吸光度を測定した。又これと平行して純水 5 cm^3 について上記と同様な操作を行い、膜ブランクの吸光度の測定も行った。そして試料側の膜の吸光度からブランク側の吸光度を減算して、検量線より全銅イオン濃度を算出した。

4 結果及び考察

4.1 温度の影響

溶液の温度と発色した膜の吸光度の経時変化を Fig. 2 に示した。1.07×10⁻⁵ mol dm^{-3} の銅イオン試料で測定した。温度が 40~70°C の範囲では、温度の上昇とともに単位時間当たりの膜の吸光度は増加する傾向にあり、膜内部への銅錯体の拡散が促進されていることが示唆さ

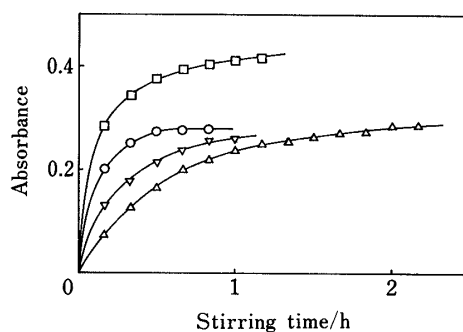


Fig. 2 Effect of temperature
△: 40°C; ▽: 50°C; ○: 60°C; □: 70°C

れる。40~50°C の低温度では、膜の吸光度が一定値（最大値）に達するのに要する時間は長く、又同一時間帯を見ても 60°C のときに比べて吸光度は低く、銅イオンの微量分析には不利である。一方 70°C においては、測定開始後吸光度が急激に増加するため、感度的には優れたものが得られる。しかし、時間とともに膜の吸光度が徐々に上昇し、60 分経過後も一定値は得られなかった。この要因は、溶液が高温なため膜中の抽出溶媒すなわち *o*-NPOE が時間の経過とともに水溶液中にはく離して膜が収縮し、その結果吸光度が見掛け上高まることによるものと推測される。その点 60°C では膜の耐久性は良く、又吸光度が上昇する速さも低温側に比べて大きく良好な結果が得られた。

4・2 pH

膜中での銅錯体の形成における pH の影響を検討した。緩衝液は、pH 3~6 で酢酸-酢酸ナトリウム、pH 7 は酢酸アンモニウム、pH 8~10 は酢酸アンモニウム-水酸化カリウムを使用した。pH と一定値に達した膜の吸光度の関係を Fig. 3 に示した。

膜の吸光度が一定値に達するのに要する時間は、いずれの pH においても 40 分程度で pH には依存しない。しかし、吸光度の一定値は pH により大きな違いが見られた。pH 5.9 で最も高い吸光度 0.361 が得られたが、これより酸強度が高くなると吸光度が減少し、pH 3.2 では 1/2 となり、錯体の形成能が低下した。一方、中性~弱アルカリ性側においては大きな変動は生じないが、アルカリ強度を上げるほど膜の表面が曇化し測定が困難となった。本法では、pH 5.9 に設定した。

4・3 カウンターイオン濃度の影響

膜界面で形成された $[\text{Cu} \cdot \text{L}_2]^+$ イオンとイオン対を

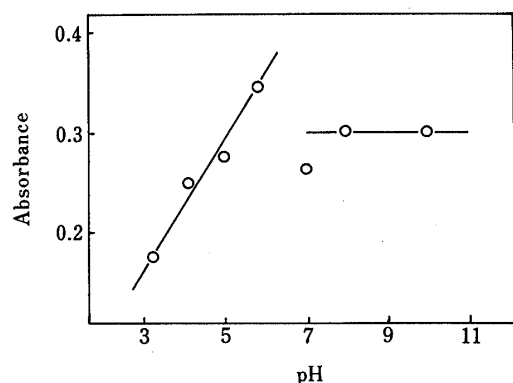


Fig. 3 Effect of pH

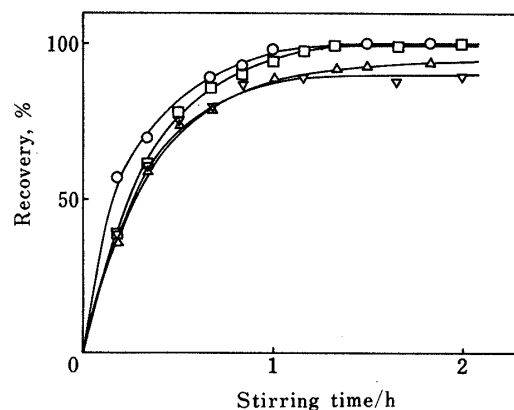


Fig. 4 Relation between the recovery of Cu^+ ion and the concentration of KCl

○: $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; □: $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; △: $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; ▽: without KCl

生じるカウンターイオンの濃度の影響を Fig. 4 に示す。 Cl^- イオンが $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上であれば十分な膜の発色が生じるが、これより低濃度であると膜中での銅錯体の形成は不十分で、回収率は 90% ほどにとどまりなお長時間の測定を必要とした。又 Cl^- を含まない場合でも 90% 近くの回収率が得られた。この要因は、試料溶液に添加した緩衝液中の酢酸イオン、還元剤中の硫酸イオンや PVC 膜中の遊離のハロゲンサイトなどが銅錯イオンのカウンターイオンとして働いているものと考えられる。

4・4 検量線

銅イオン濃度に対する膜の吸光度の経時変化を Fig. 5 に示した。 $2.66 \times 10^{-6} \sim 4.26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度範囲で測定した結果、吸光度が一定値に達するのに要する時間はいずれの濃度においても変わらないものの、濃度の上昇とともに膜の発色強度が増加している。銅イオン濃度と振り混ぜ 45 分後の膜の吸光度との間には、 $A = 3.66 \times 10^4 [\text{Cu}^+]$ (相関係数 0.9972) の直線関係が成り立ち、膜中で定量的に銅錯体が形成されていることが認められた。この濃度範囲では、水溶液中から膜界面への銅イオンの拡散律速の領域であると考えられ、膜中での銅錯体の形成量は銅イオン濃度に強い依存性を示している。

この膜法による銅イオンの検出限界濃度は、膜のから試験値の相対標準偏差の 2 倍を検出限界と定義すると、 $1.50 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ となり数 ppb の銅イオンが定量できる。この膜法によれば、膜の体積が $2.25 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ であるので、試料 5 cm^3 中に含まれる

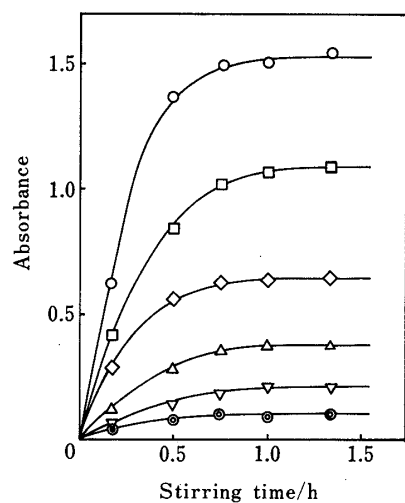


Fig. 5 Relation between the Cu^+ ion concentration and the absorbance of membrane

Cu^+ (mol dm^{-3}): (○) 4.26×10^{-5} ; (□) 3.20×10^{-5} ; (◇) 2.13×10^{-5} ; (△) 1.07×10^{-5} ; (▽) 5.33×10^{-6} ; (◎) 2.66×10^{-6}

銅イオンが膜にすべて捕そくされると実に 220 倍の体積濃縮率が得られる。又定量可能な銅イオンの許容濃度は、膜中のバソクプロイン含有量から推算すると、一片の膜中には 4.29×10^{-7} モルのバソクプロインが存在するので、試料採取量を 5 cm^3 とした場合、 $4.29 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ となる。又定量値の再現性は、 $1.07 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の銅イオン試料を同一条件で 10 回繰り返し測定した結果、一定値に達した膜の吸光度は $0.361 \pm 8.59 \times 10^{-3}$ 、相対標準偏差は 2.4% となり良好であった。

4.5 妨害イオン

バソクプロインは銅(I)イオンと選択的に錯形成するが、鉄イオンを始めとし、他の幾つかの金属イオンとも錯体を生じ、亜鉛イオン¹⁰⁾やカドミウムイオン¹¹⁾の液膜による輸送のキャリアーとしても使用されている。そこで鉄イオン、亜鉛イオン、カドミウムイオンについて膜の発色実験を行った。各金属イオン ($1.07 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) に対する膜の吸光度の経時変化を Fig. 6 に示した。鉄(II)イオンにおいては時間とともにわずかに吸光度が上昇し、銅イオンに対して約 10% 程度の吸光度を与えた。一方亜鉛及びカドミウムイオンは、それらの錯体が無色のため妨害は認められなかった。従って試料中に高濃度の鉄イオンが共存すると膜の発色強度に正の妨害を与えるので、あらかじめ試料水中にクエン酸やバ

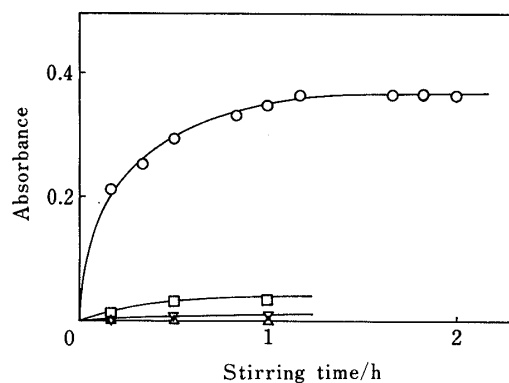


Fig. 6 Effect of Fe^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions

○: Cu^+ ion; □: Fe^{2+} ion; ▽: Cd^{2+} ion; △: Zn^{2+} ion. Metal ion concentration: $1.07 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

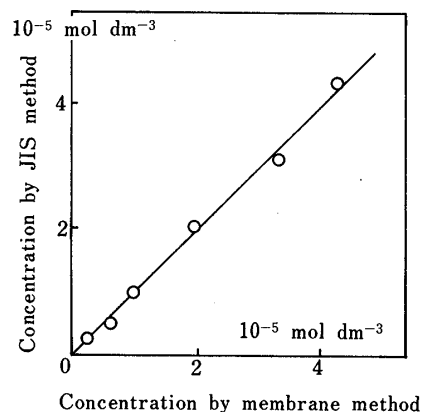


Fig. 7 Correlation of the determined values for Cu^+ ion by membrane method and JIS method

ソフェナントロリンスルホン酸塩を添加してマスキングする必要がある。

4.6 膜法と JIS 法による定量値の相関

本法の膜法と JIS K 0102 に定められた工場排水試験方法による銅イオンの定量値の比較検討を行った。 $2.66 \times 10^{-6} \sim 4.26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の銅イオン試料に対して、それぞれの測定法で定量したときの相関を Fig. 7 に示した。

両者の測定法による定量値は、傾き 1.01 ($r=0.9971$) の良好な相関が得られ、定量値はよく一致していることが確認された。以上のことより本膜法による銅イオンの定量法は十分実用に耐え得るものと判断される。

(1989 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 38 年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1985).
- 2) 田中 孝, 日色和夫, 川原昭宣: 分析化学, **23**, 650 (1974).
- 3) 金子恵美子, 星野 仁, 四ツ柳隆夫, 千葉久子, 広島紀以子, 関 敏彦: 日本分析化学会第 38 年会講演要旨集, p. 371 (1989).
- 4) 丹野浩子, 金子恵美子, 四ツ柳隆夫: 日本分析化学会第 34 年会講演要旨集, p. 674 (1985).
- 5) 金子恵美子, 星野 仁, 四ツ柳隆夫: 日本分析化学会第 36 年会講演要旨集, p. 558 (1987).
- 6) 金子恵美子, 星野 仁, 四ツ柳隆夫: 第 48 回分析化学討論会講演要旨集, p. 373 (1987).
- 7) B. Walter, A. C. Greenquist, W. E. Howard: *Anal. Chem.*, **55**, 873 (1983).
- 8) Z. Adam, W. E. Hornby: *Talanta*, **31**, 863 (1984).
- 9) 田中 孝, 日色和夫, 川原昭宣: 分析化学, **22**, 523 (1973).
- 10) T. Saito: *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 581 (1990).
- 11) T. Saito: *Sep. Sci. Technol.*, in preparation.

☆

Colorimetric determination of trace copper ion using polyvinyl chloride membrane containing bathocuproine. Takashi SAITO (Department of Chemical Technology, Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimoogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-02)

A new method for colorimetric determination of trace copper ion has been studied using a polyvinyl chloride (PVC) membrane containing 4,7-diphenyl-2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (bathocuproine) and *o*-nitrophenyloctylether (*o*-NPOE). A 5 cm³ of aqueous sample containing copper ions was placed in a glass sample tube (30 cm³ volume), and 0.5 cm³ of 6.5 × 10⁻² mol dm⁻³ hydroxylammonium sulfate, 0.13 mol dm⁻³ potassium chloride and acetic acid-sodium acetate buffer (pH 5.9) was added. A sheet of PVC membrane consisting of 0.7 wt% bathocuproine and 65.0 wt% *o*-NPOE was put into the solution and stirred with a magnetic stirrer for a definite time at 60°C. The membrane removed from the solution was rinsed with small amount of water, and wiped to remove the water droplets. The absorbance of the colored membrane was measured at 480 nm by spectrophotometer, and the copper ion concentration in the sample solution was determined using a calibration curve. The determination range of copper ion was 1.50 × 10⁻⁷ to 4.29 × 10⁻⁵ mol dm⁻³. The reproducibility was 0.361 ± 8.59 × 10⁻³ at 2.4% of RSD (*n* = 10) for the sample containing 1.07 × 10⁻⁷ mol dm⁻³ of copper ion.

(Received December 10, 1990)

Keyword phrases

determination of trace copper ion; colorimetry using a membrane; polyvinyl chloride membrane; bathocuproine.