

/ Spectrophotometric Determination of Copper with Glycinecresol Red in the Presence of Cethyltrimethylammonium Chloride

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/22449

塩化セチルトリメチルアンモニウムの 存在下グリシンクレゾールレッドによる 銅の吸光光度定量

上田 穰一*・太田 玉喜**

Spectrophotometric Determination of Copper with Glycinecresol Red in the Presence of Cethyltrimethylammonium Chloride

Joichi UEDA and Tamaki OHTA

Spectrophotometric determination of copper with glycinecresol red(GCR) and cethyltrimethylammonium chloride(CTMAC) has been studied.

GCR reacts with copper in the presence of CTMAC to form a water-soluble reddish complex. The colored solution has an absorption maximum between 579 and 582 nm and shows a definite absorbance over the pH range from 3.8 to 4.3. The absorbance of the complex obeys Beer's law up to 2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of copper. The molar extinction coefficient of the complex and the sensitivity of the determination are 2.6×10^4 and 0.0024 $\mu\text{g Cu}/\text{cm}^2$ for $\log(I_0/I)=0.001$, respectively. The reproducibility of the method, expressed by the relative standard deviation of absorbances which were obtained from five repeat determinations, were 1.03 %. The standard procedure for the determination is as follows.

A sample solution containing up to 50 μg of copper is taken into a 25 ml volumetric flask. Then, 5 ml of the buffer solution of 0.1 mol/l sodium acetate-0.1 mol/l acetic acid, 5 ml of 0.05%GCR solution, and 2 ml of CTMAC solution are added. After making up the volume to 25 ml (the final pH: 4.0) and allowing it to stand for 15 min., the absorbance is measured at 580 nm against the reagent blank.

The effect of diverse ions are also examined.

緒 言

銅の光度定量試薬としては、これまで、きわめて多数のものが報告されている。これらのうち、クロムアズロールSと水酸化ドデシルトリ

メチルアンモニウム¹⁾、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシン²⁾などは高感度な試薬として知られており、また、よく用いられるものとして、ジエチルジチオカルバミン酸³⁾、バソクプロイン⁴⁾、ネオクプロイン⁵⁾などが挙げられる。

昭和55年9月16日受理

* 金沢大学教育学部化学教室

** 南部中学校：小松市島町

グリシクレゾールレッド（3,3'-di [N-carboxymethyl aminomethyl] -o-cresolsulfonphthalein）（以下GCRと略記する）は、母体色素であるクレゾールレッドにキレート生成能をもつグリシンを導入して得られる化合物であり、種々の金属イオンと反応して水溶性錯体を生成する⁶⁾。本試薬を発色剤とする吸光度定量は、これまで鉄(II)、(III)^{7,8)}、カリウム⁹⁾、スカンジウム¹⁰⁾、ジルコニウム¹⁰⁾などの金属イオンについて報告されており、著者も、先に、トリウム¹¹⁾の定量法について報告した。一方、本試薬を用いた銅の光度定量法は、これまで出口ら¹²⁾によって検討されており、銅がGCRと微酸性側で波長550nmに極大吸収を示す赤色錯体を生成し、そのモル吸光係数は 1.76×10^4 であり、Beerの法則には銅量1~16 $\mu\text{g}/5\text{ml}$ の範囲で従がうことなどが報告されている。一方、著者らは、カチオン界面活性剤の一つである塩化セチルトリメチルアンモニウム（以下CTMACと略記する）の共存下におけるGCRと銅との呈色反応について検討をすすめたところ、pH4付近で、波長579~582nmに極大吸収を示す錯体が生成するのを認めたので、今回、本錯体を利用した微量銅の光度定量法の確立を試みた。その結果、生成錯体のモル吸光係数は 2.6×10^4 で分析感度がこれまでの値¹²⁾のほぼ1.5倍に増大すること、また呈色も長時間安定で50 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ までの銅を精度よく定量できることなど、ほぼ満足すべき結果を得たので報告する。

I 試薬および装置

1 試薬

銅標準溶液：特級硝酸銅を少量の塩酸に溶かし、水で希釈して、銅量約1mg/mlの溶液を調製した。濃度はムレキサイドを指示薬とするEDTA直接滴定によって決定し、この溶液を適当にうすめて使用した。

GCR溶液：同仁薬化学製ドータイトGCR50mgを0.5%水酸ナトリウム溶液2mlに溶かし、

蒸留水で希釈して100mlにした。

CTMAC溶液：東京化成工業社製CTMACを20%エタノールに溶かして0.01mol/l溶液を調製した。

緩衝溶液：0.1mol/l酢酸ナトリウム溶液と0.1mol/l酢酸溶液を混合して、pH3.2~6.2の緩衝溶液を調製した。

その他の試薬：すべて特級品を使用した。

2 装置

吸光度の測定：日立-Perkin Elmer 139型分光光電光度計（光路長10mmのガラスセル）を使用した。

pHの測定：日立-堀場製M-5型pHメーターを使用した。

II 定量操作

50 μg までの銅を含む試料溶液を25mlメスフラスコにとり、0.1mol/l酢酸ナトリウム-0.1mol/l酢酸緩衝溶液5ml、0.05%GCR溶液5ml、0.01mol/lCTMAC溶液2mlをこの順に加え、蒸留水で標線まで希釈する（最終pH:4.0）。ついで、約15分間放置し銅錯体を完全に発色させたのち、別に同様の操作で得られた銅だけを含まない溶液を対照液として波長580nmで吸光度を測定する。

III 実験結果

1 錯体の吸収曲線

銅25 μg をとり、IIの定量操作にしたがって発色させ、試薬ブランクを対照液とし、波長490~660nmの範囲で吸光度を測定した。結果は、Fig 1に示すように、試薬ブランクを対照としたときの銅-GCR錯体の極大吸収波長は579~582nmに存在する。また、pH3.2およびpH5.0における呈色溶液も、ほぼこの範囲内の波長で極大吸収を示すのが認められた。したがって、本法では580nmを測定波長として選定した。

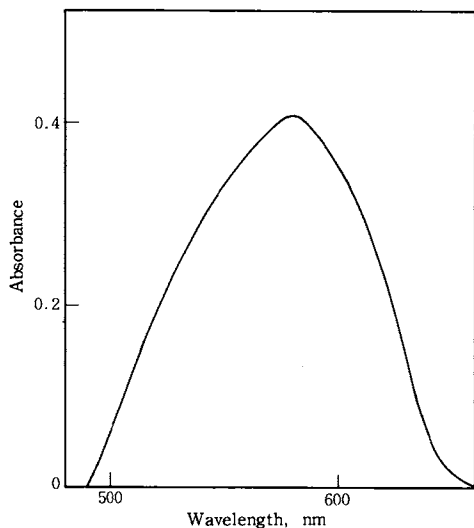


Fig. 1 Absorption curve

Cu : $25\mu\text{g}/25\text{ ml}$, 0.05% GCR : 5 ml, 0.01 mol/l
CTMAC : 2 ml, pH : 4.0
Reference : Reagent blank

2 pHの影響

銅-GCR錯体の580nmにおける吸光度とpHの関係をIIの定量操作にしたがってpH3.2~5.0の範囲で求めた。なお、pHの調節には0.1 mol/l 酢酸ナトリウム-0.1 mol/l 酢酸緩衝溶液を用いた。結果をFig.2に示す。

銅錯体の吸光度はpH3.2~3.8まで急激な増加を示し、pH3.8~4.3の範囲でほぼ一定最大値に到達し、pH4.3以上では次第に減少する。したがって、本法ではpH4.0を測定pHとした。

3 呈色の安定性

CTMAC溶液共存下における銅-GCR錯体の安定性をみるため、銅 $25\mu\text{g}$ をとり、IIの定量操作にしたがって発色させ、580 nmにおける吸光度の経時変化を測定した。結果をFig.3に示す。

銅錯体の吸光度は溶液調製直後に最大値に到達するが、その後徐々に減少する。しかし、発

色後10分間経過すると吸光度は一定値を示すようになり、その後、少なくとも2時間はその吸光度に増減はない。したがって、本法では発色操作終了後、約15分間放置し、呈色の安定化を計ったのち、吸光度の測定を行なった。

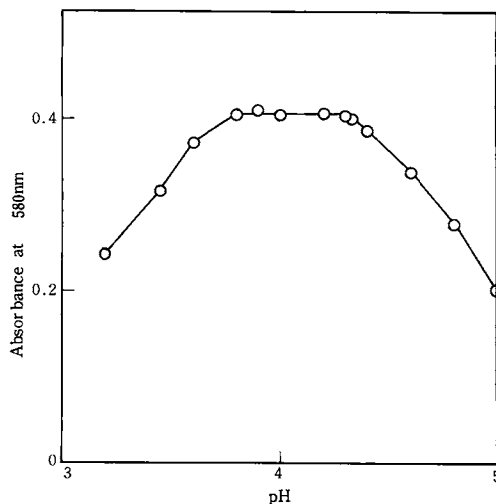


Fig. 2 Effect of pH

Cu : $25\mu\text{g}/25\text{ ml}$, 0.05% GCR : 5 ml, 0.01 mol/l
CTMAC : 2 ml
Reference : Reagent blank

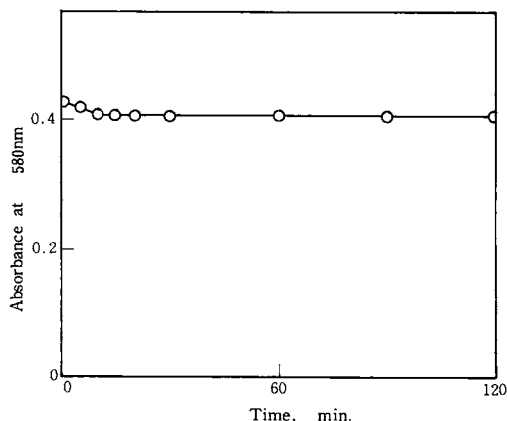


Fig. 3 Effect of time of standing

Cu : $25\mu\text{g}/25\text{ ml}$, 0.05% GCR : 5 ml, 0.01 mol/l

CTMAC : 2 ml, pH : 4.0,
Reference : Reagent blank

4 試薬添加量の影響

銅錯体の生成に必要な試薬濃度を検討するため、GCR 溶液の添加量をいろいろ変化させ、II の定量操作にしたがって吸光度を測定した。結果を Fig. 4 に示す。

銅 $25\mu\text{g}/25\text{ml}$ に対し、 0.05% GCR 溶液 4 ml までの添加では、吸光度の急激な増加がみられるが、 4 ml 添加すると吸光度は最大値に到達し、これ以上少なくとも 10ml までの添加ではほぼ一定値を示す。したがって、本法では 0.05% GCR 溶液 5 ml を添加し発色操作を行なうことにした。

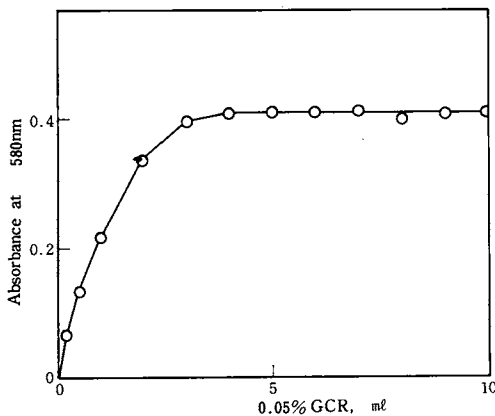


Fig. 4 Effect of a reagent concentration
Cu : $25\mu\text{g}/25\text{ml}$, 0.01 mol/l CTMAC : 2 ml ,
pH : 4.0 Reagent blank

5 CTMAC 添加量の影響

CTMAC 溶液の添加量を種々変化させ、II の定量操作にしたがって銅錯体の吸光度を測定した。結果は Fig. 5 に示すように、銅 $25\mu\text{g}$ に対し、 0.01 mol/l CTMAC 溶液 1 ml までの添加では吸光度は急激に増加するが、 1 ml の添加で最大値に到達し、これ以上 3 ml まではほ

ぼ一定の吸光度を示す。しかし、添加量が 3 ml より多くなると徐々にではあるが吸光度の減少がみられる。したがって、本法では 2 ml 添加することにした。なお、CTMAC 溶液のかわりにセチルピリジニウムブロマイドを用いても、ほぼ同様の結果が得られたが、ゼフィラミン、ドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドを添加した場合、錯体の吸光度が低下するのが認められた。

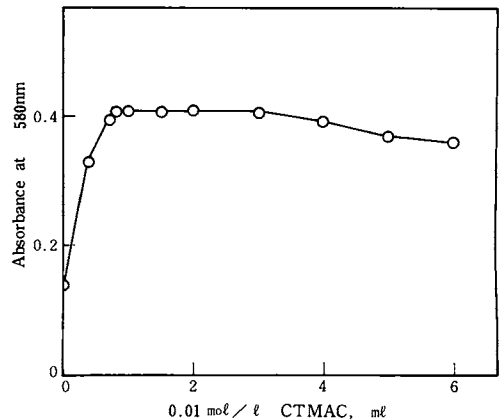


Fig. 5 Effect of amount of CTMAC
Cu : $25\mu\text{g}/25\text{ml}$, 0.05% GCR : 5 ml , pH : 4.0,
Reference : Reagent blank

6 緩衝溶液の添加量の影響

0.1 mol/l 酢酸ナトリウム- 0.1 mol/l 酢酸緩衝溶液の添加量をいろいろ変化させ、銅錯体の吸光度におよぼす影響を検討した。結果は Fig. 6 に示すように、緩衝溶液 $1\sim 10\text{ ml}$ の範囲内の添加では錯体の吸光度に増減はなく、ほぼ一定値を示す。したがって、本法では緩衝能力を考慮して 5 ml 添加し、溶液の最終 pH を 4.0 に合わせることにした。

7 検量線

$1\sim 6$ で得られた実験結果に基づき、II の定量操作にしたがって検量線を作成した。結果は Fig. 7 に示すように、銅量 $50\mu\text{g}/25\text{ml}$ まで直線

性を示し、よく Beer の法則にしたがう。この場合、検量線から求めた錯体のモル吸光係数は 2.6×10^4 、また、吸光度 0.001 に対する感度は、 $0.0024 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、分析感度はこれまでの値¹²⁾のほぼ 1.5 倍である。なお、測定値の再現性も良好であり、5 回のくり返し実験により求めた銅量 $25 \mu\text{g}/25\text{ml}$ の吸光度の相対標準偏差は 1.03% であった。

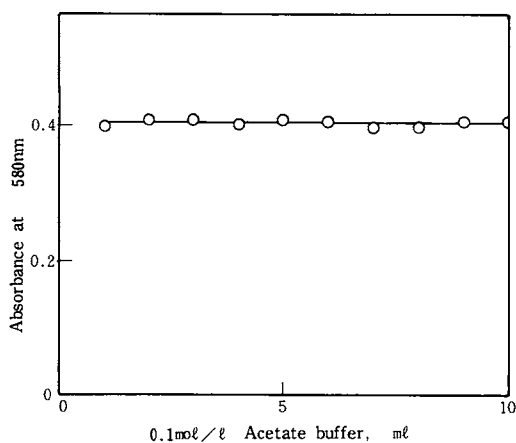


Fig. 6 Effect of amount of buffer solution
Cu : $25 \mu\text{g}/25\text{ml}$, 0.05% GCR : 5 ml, 0.01mol/l CTMAC : 2 ml pH : 4.0
Reference : Reagent blank

8 錯体の組成

CTMAC の共存下、銅-GCR 錯体の組成比を、pH 4.0 とし、測定波長を種々かえて、連続変化法およびモル比法によって検討した。その結果、連続変化法における吸光度の極大点およびモル比法における吸光度の直線部の交点がいずれの波長においても不明瞭であり、明確な組成比を推定できないが、一応、Cu : GCR = 1 : 1 のように思われる結果を得た。

9 共存イオンの影響

銅 $25 \mu\text{g}$ をとり、各種の金属イオンをそれぞれ単独で共存させ妨害の有無について検討した。ただし、他イオンの共存の限度を $500 \mu\text{g}$ とし、II の定量操作にしたがって吸光度を測定した。

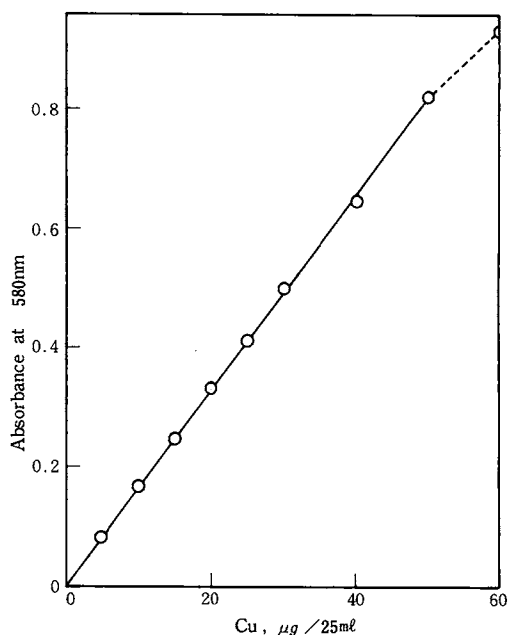


Fig. 7 Calibration curve
0.05% GCR : 5 ml, 0.01mol/l CTMAC : 2 ml pH : 4.0 Reference : Reagent blank

まず、金属イオンについては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、カドミウム、水銀 (II)、イットリウム、セリウム (III)、ニッケルは妨害せず、鉛、マンガン、クロム、金は $100 \mu\text{g}$ すなわち銅の 4 倍量共存可能である。しかし、アルミニウム、スズ (IV)、ビスマス (III)、鉄 (III)、スカンジウム、トリウム、コバルトなどは顕著に妨害する。したがって、銅の定量にあたっては、これらの妨害イオンをあらかじめ、適当な方法で分離しておく必要がある。一方、陰イオンの影響については、フッ化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、酒石酸イオンなどは少なくとも銅の 20 倍量共存しても妨害しないが、EDTA あるいは NTA などの錯化剤は微量共存しても顕著に妨害する。

参 考 文 献

- 1) 四条好雄, 武内次夫: クロムアズロールSとヒドロキシドデシルトリメチルアンモニウムブロマイドによる微量銅の吸光光度定量. 分析化学, **15**, 1063, 1966.
- 2) 上田一正, 山本善一, 上田俊三: 4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシンによる銅の吸光光度定量. 日化, **91**, 254, 1970.
- 3) J. M. Chilton: Simultaneous Colorimetric Determination of Copper, Cobalt and Nickel as Diethyldithiocarbamates. *Anal. Chem.*, **25**, 1274, 1953.
- 4) G. F. Smith, D. H. Wilkins: New Colorimetric Reagent Specific for Copper. *Anal. Chem.*, **25**, 510, 1953.
- 5) G. F. Smith, W. H. Mccurdy: 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline New Specific in Spectrophotometric Determination of Copper. *Anal. Chem.*, **24**, 371, 1952.
- 6) 小友 允: キシレノールオレンジとその類縁体. 分析化学, **21**, 443, 1972.
- 7) 酒井堂兆, 佐藤育子: グリシクレゾールレッドを発色剤とする鉄(II)の吸光光度定量法. 日化, **87**, 372, 1966.
- 8) 小沢敏夫, 奥谷忠雄, 内海 脛: グリシクレゾールレッドを用いる鉄(III)の吸光光度定量. 分析化学, **23**, 284, 1974.
- 9) P. P. Kish, Yu. K. Onishchenko: Glycinecresol red as reagent for photometric determination of gallium. *Zh. Analit. Khim.*, **21**, 944, 1966.
- 10) O. A. Tataev, E. T. Beschetnova, E. A. Yarysheva, V. K. Guseinov: Glycinecresol red as reagent for the determination of scandium and zirconium. *Zh. Analit. Khim.*, **24**, 255, 1969.
- 11) 上田穰一: 臭化セチルピリジニウムの存在下グリシクレゾールレッドによるトリウム吸光光度定量. 金沢大学教育学部紀要, **26**, 5, 1978.
- 12) 出口正一, 山本和夫, 科学警察研, **16**, 196, 1963.