

ノ ー ト

N-(ジチオカルボキシ)サルコシンを 用いる銅の吸光光度定量

境 幸 夫[Ⓐ], 黒木佳津子*

(1978 年 12 月 25 日受理)

1 緒 言

水溶性ジチオカルバミン酸試薬を用い水溶液中で直接銅(II)を吸光光度定量する方法^{1)~4)}は、簡単迅速であるが一般に銅錯体による呈色が不安定であるため約40分以内に吸光度を測定することが必要とされる。又、ジチオカルバミン酸と錯体を生成するコバルト(II), ビスマス(III), 銀(I), 水銀(II)などの共存金属イオンによる影響を受けやすい欠点を有する。

本研究において、銅(II), コバルト(II)のマスクング剤として利用されてきた^{5)~8)}N-(ジチオカルボキシ)サルコシン(DTCS)とその銅錯体について検討したところ、水溶液中で試薬、錯体ともに長時間安定である知見を得た。更に、妨害金属イオンのマスクング法について検討した結果、DTCSを用いる銅(II)の吸光光度定量法は従来法^{1)~4)}と比べて安定性、選択性に優れ、銅(II)の実用分析法として十分利用できることが分かったので、以下に結果を報告する。

2 試薬及び装置

DTCS: Byr'ko ら⁵⁾の方法に準じてアンモニウム塩を合成し使用した。合成法は25gのサルコシンを10Nアンモニア水60mlに溶解し、これに二硫化炭素20mlを加え室温で約10時間かくはんを続ける。未反応の二硫化炭素を除いた後、エタノールを少量ずつ加え乳光の生じたところで1夜冷蔵庫中に静置する。析出する白色結晶を濾別しエタノールで洗浄後、真空乾燥する。DTCSは純水に溶解して0.01M溶液を調製し使用したが、この溶液は少なくとも1か月は使用することができた。

銅標準溶液: 特級硫酸銅を純水に溶解し約0.01M溶液を調製後EDTAによる標定を行い、実験にはこれを希釈して用いた。

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

吸光度の測定には島津UV-200型ダブルビーム分光

* 宮崎大学教育学部: 宮崎県宮崎市船塚 1-1

光度計を、吸収セルは10mm石英セルを使用した。

pHの測定には東亜電波製HM-6A型pHメーターを使用した。

3 実験及び結果

3.1 銅錯体の最適生成 pH 条件と安定性

銅標準溶液を一定量50mlメスフラスコに採り、pHを調節した後に0.01M DTCS溶液2.0mlを加え純水で50mlに希釈後、試薬空試験液を対照として生成する錯体の極大吸収波長とその吸光度を測定し銅-DTCS錯体の最適生成pH条件及び分子吸光係数を求めた。その結果、銅-DTCS錯体は432nmに吸収極大を有し、pH3.5~11の広いpH領域において速やかに生成し、その432nmにおける分子吸光係数は $14500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であることが分かった。又、生成した錯体はpH4では3時間、pH5では7時間、pH6では少なくとも10時間は一定の吸光度を示し、6以上のpH領域で特に安定である。

銅と同様にして他の金属イオンとDTCSの反応についても検討を行った。得られた主な金属-DTCS錯体の極大吸収波長、最適生成pH条件、分子吸光係数をまとめてTable 1に示す。なお、ビスマス(III)とDTCSの反応はpH調節前にビスマス(III)の加水分解防止のために0.05Mニトリロ三酢酸(NTA)溶液2.0mlを加えて検討を行った。

Table 1 Color reactions between DTCS and metal ions

Metal ion	Max. wavelength (nm)	Optimum pH	Molar absorptivity ($\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Cu(II)	432	3.5~11	14500
Co(II)	321	5.5~8.0	22100
Ni(II)	385	5.0~7.0	2260
Bi(III)	353	5.0~7.5	10800†

† 2.0 ml of 0.05 M NTA are added prior to pH adjustment.

3.2 マスキング剤の検討

銅-DTCS錯体の極大吸収波長は他の金属錯体よりも長波長側にあるため他金属イオンによる影響は比較的少ないが、コバルト(II), ニッケル(II)などの共存量の多い場合、あるいはDTCSとこが色沈殿を生成する鉄(III)や無色錯体を生成する銀(I), カドミウム(II), 水銀(II)などの共存量の多い場合はその影響を無視できないため、次にこれらの妨害金属イオンのマスクング剤について検討を行った。その結果、鉄(III)はトリポリリン酸ナトリウム(TPP)により、その他の金属イオンはEDTAによりマスクングすることができた。しかし、

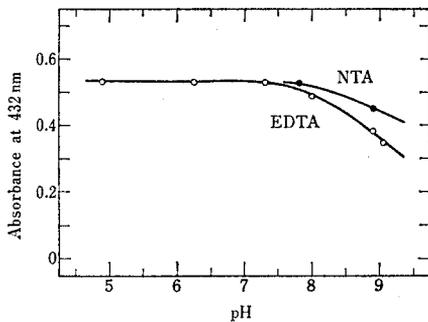


Fig. 1 Effect of pH on the formation of Cu-DTCS chelate in the presence of EDTA or NTA

[NTA]= 2×10^{-3} M; [EDTA]= 2×10^{-4} M; Cu taken : 118 μ g

Fig. 1 に示すように 0.2 mM EDTA 溶液中では pH が 7.5 以上になると銅(II)も一部マスキングされて吸光度は低下する。同様の効果は NTA を共存させた場合についても認められた。又、0.2 mM EDTA 溶液中における銅錯体の安定性について pH を変えて調べたところ、Fig. 2 に示すように pH 5 では DTCS を添加して 20 分後より吸光度は徐々に低下した。これに対し pH 6 以上では約 90 分間一定の吸光度を示す。これらの結果より EDTA をマスキング剤として用いる場合、溶液の pH 条件として 6.0 以上 7.5 以下が最適と結論される。従って、本法では銅(II)の定量 pH 条件を 7.0 とし、リン酸緩衝液を用いて調節することとした。なお、この条件下で DTCS 添加量を 4.0 ml に増加すると銅錯体による呈色は約 3 時間は安定となり、DTCS 添加量に比例して呈色の安定性は増加する。他方、pH 7.0 において DTCS 添加量を 2.0 ml とし EDTA 濃度を 0.4 mM に増すと銅錯体による呈色は DTCS を添加して 30 分

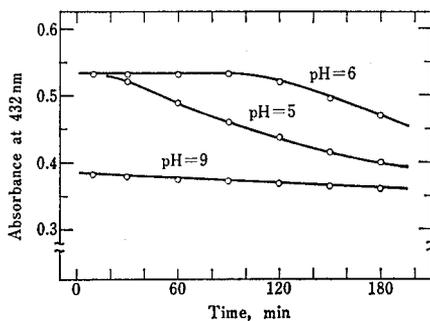


Fig. 2 Stability of the Cu-DTCS chelate in the presence of EDTA

[EDTA]= 2×10^{-4} M; Cu taken : 118 μ g

後より減少しはじめる。以上の検討結果より本法では DTCS 添加量を 2.0 ml 一定とし、EDTA 濃度は 0.2 mM に保つこととした。

3.3 定量操作と共存イオンの影響

定量操作を次のようにまとめた。

250 μ g 以下の銅(II)を含む試水を 50 ml メスフラスコに採り、これに 0.05 M NTA 溶液 2.0 ml, 0.2 M TPP 溶液 5.0 ml, 0.01 M EDTA 溶液 1.0 ml を順次加える。リン酸緩衝液を加えて溶液の pH を 7.0 に調節した後、0.01 M DTCS 溶液 2.0 ml を加え純水で全量を 50 ml とする。水を対照として 432 nm における吸光度を 90 分以内に測定する。

NTA は金属イオンの加水分解防止に役立つだけでなく、コバルト(II)、ニッケル(II)などの金属イオンに対し、不完全ながらマスキング効果を示すため併用することとした。

この定量操作に従って作成した検量線は銅(II) (25~250 μ g/50 ml)まで良い直線性を示し、検量線中央値に対する銅の定量値は 95% 信頼限界で (138 \pm 3) μ g であった。

次に 118 μ g の銅(II)の定量に対する他の金属イオンの影響について検討を行った。

カルシウム(II)、マグネシウム(II)、アルミニウム(III)、マンガン(II)、鉄(III)、亜鉛(II)、鉛(II)、ビスマス(III)は各々 20 mg 程度共存させても影響は認められない。10 mg 以下の共存で妨害となる金属イオンはニッケル(II)、コバルト(II)など 7 種類の金属イオンであり、更に、1 mg 以下でも妨害となる金属イオンはコバルト(II)、銀(I)、スズ(IV)である。このうち銀(I)とスズ(IV)については DTCS の添加量を増して 5.0 ml とすると水銀(II)、カドミウム(II)と同様にその許容量は増加し、1 mg 共存しても妨害とはならない。

主な妨害金属イオンの影響をまとめて Table 2 に示す。

3.4 実試料への応用

本法をセメント中に含まれる銅の定量に応用した。

1000 $^{\circ}$ C で加熱乾燥したセメント 2.5 g を JIS 法⁹⁾に従い塩酸と塩化アンモニウムを用いて分解し、不溶分を濾別した後、純水を加えて全容を 100 ml とし、その 10 ml 中に含まれる銅の分析を行った。分析結果を Table 3 に示す。

なお、同試料を原子吸光法により分析した値は 170 ppm であり、本法による分析結果と一致した。

Table 2 Influence of foreign ions on the determination of copper

Metal ion	Added (mg)	Absorbance at 432 nm
None		0.540
Cr(III)	3.0	0.557
Ni(II)	2.2	0.550
Co(II)	0.5	0.544
Ag(I)	0.4	0.526
	1.0	0.543†
Sn(IV)	0.2	0.530
	2.5	0.526†
Hg(II)	1.0	0.520
	3.0	0.538†
Cd(II)	5.0	0.525
	30	0.530†

Cu taken: 118 µg; † 5 ml of 0.01 M DTCS are added.

Table 3 Determination of copper in dried cement 0.25 g

Cu added (µg)	Cu found (µg)	Cu content (ppm)
0	43.2	173
47.4	91.9	178
94.8	137.8	172

4 総 括

DTCS とマスキング剤を用いる 簡便で 選択的な銅の吸光度定量法を確立した。

本法と在来の水溶性ジチオカルバミン酸試薬を用いる方法^{1)~4)}と比べると、銅-DTCS 錯体は定量条件下で約 90 分間一定の吸光度を示し安定である。錯体の安定時間は DTCS 添加量を増加すれば更に長くなる。又、本法において 1 mg 以下の共存で妨害となる金属イオンはコバルト(II)、銀(I)、スズ(IV)であるが、銀(I)、スズ(IV)の許容量は DTCS 添加量を増加することにより増大し、1 mg 共存しても妨害とはならない。本法における分子吸光係数は在来法とほぼ同じく $14500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるが、銅錯体の測定波長である 432 nm において試薬空試験液による吸収は無いため、長吸収セルを用いて更に微量の銅の定量も可能であろう。

本法をセメント中に含まれる銅の定量に応用し、実用分析法として利用できることを確かめた。

本研究を行うに当たり、種々御助言いただいた室蘭工業大学渡辺寛人助教授に深謝します。

(1978 年 11 月、日本化学会中国四国支部、九州支部合同大会において講演)

文 献

- 1) 吉田仁志, 山本雅弘, 藪目清一郎: 分化, **11**,

197 (1962).

- 2) 田中善正, 尾堂順一: 分化, **23**, 942 (1974).
 3) 菅原正雄, 伊藤八十男, 神原富民: 分化, **23**, 1161 (1974).
 4) 菅野正雄, 神原富民: 分化, **27**, 58 (1978).
 5) A. I. Busev, V. M. Byr'ko, N. P. Kovtun, L. G. Karalashvili: *Zh. Anal. Khim.*, **25**, 237 (1970); *Chem. Abstr.*, **72**, 139229.
 6) V. M. Byr'ko, L. G. Karalashvili, L. I. Shepel, T. I. Tikhonova, Z. I. Levina: *Sobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR.*, **70**, (1) 81 (1973); *Chem. Abstr.*, **79**, 73204.
 7) 石井秀樹, 三浦潤一郎, 渡辺寛人: 分化, **26**, 252 (1977).
 8) 境 幸夫: 宮崎大学教育学部紀要, **45**, 11 (1979).
 9) JIS R 5202 (1962).

☆

Spectrophotometric determination of copper with *N*-(dithiocarboxy)sarcosine. Yukio SAKAI and Kazuko KUROGI (Faculty of Education, Miyazaki University, 1-1, Funatsuka, Miyazaki-shi, Miyazaki)

In the pH range from 3.5 to 11, copper reacts with *N*-(dithiocarboxy)sarcosine (DTCS) to form a yellow-colored chelate having an absorption maximum at 432 nm. The molar absorptivity at the wavelength is $1.45 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and Beer's law is obeyed in the concentration range (25~250) µg Cu(II)/50 ml. Interference by foreign ions can be eliminated by the addition of sodium tripolyphosphate (TPP), nitrilotriacetic acid (NTA) and EDTA as masking agents. In the presence of EDTA, the absorbance of the copper chelate is constant for 90 min in the pH range 6.0 and 7.5. The analytical procedure is as follows; An aliquot of the sample solution containing up to 250 µg of copper is transferred to a 50-ml volumetric flask and 2.0 ml of 0.05 M NTA, 5.0 ml of 0.2 M TPP and 1.0 ml of 0.01 M EDTA are added successively. After adjusting pH to 7.0 with phosphate buffer, 2.0 ml of 0.01 M DTCS are added and the solution is diluted to the mark with water. The absorbance at 432 nm is measured within 90 min against water. In the determination of 118 µg of copper, the following amounts (mg/50 ml) of foreign ions are tolerable: Mg, Ca, Al, Mn, Fe(III), Zn, Pb and Bi 20, Cr(III) 3, Ni 2.2, Co 0.5, Ag 0.4, Sn(IV) 0.2, Hg(II) 1.0 and Cd 5.0. By increasing the amount of DTCS, larger amounts of Ag, Sn(IV), Hg(II) and Cd can be tolerated. The proposed method is simple and selective, and can successfully be applied to the determination of copper in cement.

(Received Dec. 25, 1978)

Keywords

Cement
 Copper
N-(Dithiocarboxy) sarcosine
 Spectrophotometry