

m-メルカプトアセトアミドフェノールと ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム による銅の吸光光度法

伊 勢 国 男*

(1977年7月6日受理)

1 緒 言

銅イオンの比色定量に T.Callan¹⁾ がジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いる方法を発表して以来、この試薬は銅に対する鋭敏な試薬として微量銅の比色定量に広く用いられている。しかしジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムは又同時に鉄、ビスマスをはじめ硫化物を生成するような多くの金属と反応する。したがって本試薬は銅イオンに対する鋭敏度および生成する金属錯体の安定度はすぐれているが、選択性にとぼしく、ほとんどすべての重金属と反応する。よって比色定量にさいしては、目的金属以外の他金属の妨害を除去するため pH の調整、クエン酸、EDTA、シアン化カリなどの陰蔽剤の使用等が行なわれている²⁻⁹⁾。

ジエチルジチオカルバミン酸の金属塩を用いた銅の比色定量についてはさらに V.Sedives¹⁰⁾ らはジエチルジチオカルバミン酸鉛のクロロホルム溶液を用い、R.J. Martens¹¹⁾ らはジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛の四塩化炭素溶液を用いて銅を抽出している、いずれの場合も他種イオンの共存で銅のみが呈色すると報告している。さらに田中善正¹²⁾ らは酸性溶液中からジチゾン¹³⁾ の四塩化炭素溶液で銅を抽出し、四塩化炭素層をビスヒドロキシエチルジチオカルバミン酸亜鉛の水溶液で銅を水層に再抽出し、さらにジエチルジチオカルバミン酸亜鉛の四塩化炭素溶液で抽出比色する方法を報告している。前2者の場合には共存イオンの影響が完全に除去できず、後者の場合には抽出操作の回数が多く、したがって分析操作が煩雑となっている。

著者は1966年 N.S. Poonia¹³⁾ らにより銅の重量分析試薬として報告された m-メルカプトアセトアミドフェノールを用いて銅の重量分析の追試をおこない、本試薬は銅イオンの選択性に富む試薬であり、0.1mg のオーダーではあるがかなりの精度をもつものであることに着目し、その上生成する銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体がメチルイソブチルケトン(MIBK) によく抽出されることを見出した。銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体は可視域にほとんど吸収を示さず、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムで配位子置換を行ない生ずるジエチルジチオカルバミン酸銅を測定することにより妨害金属イオンは除去される。操作が非常に簡易でその上精度も高く銅の比色定量に満足すべき結果がえられた。

2 試薬および装置

2・1 試 薬

* 岩手大学教育学部

銅標準溶液：分析用銅（99.99%）1gを精秤し銅として1g/Lの溶液を調製して原液とした。比色分析には銅として1 μ g/mlに稀釈したものを用いた。

m-メルカプトアセトアミドフェノール：研究室で合成したもの1gを20%エタノール100mlに加温しながら溶解し1%溶液として使用した。なお本試薬溶液は酸化されやすく、したがって使用の都度新しい溶液を作って用いた。

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム：和光純薬の特級品0.1gを100mlの蒸留水にとかし0.1%溶液として用いた。

他の試薬：金属イオンその他の試薬はすべて特級品を用い、有機溶媒は特級品を蒸留して使用した。

2・2 装 置

スペクトル測定：日立124Spectrophotometer

pH測定：東亜電波HM20A

蒸留水：東洋科学Aqualus—GS20N

3 実 験

3・1 m-メルカプトアセトアミドフェノールによる銅の定量

3・1・1 m-メルカプトアセトアミドフェノールの合成

m-メルカプトアセトアミドフェノールは N.S.Pooniaらの方法で合成を行なった。

11.0gのm-アミノフェノールと6.5mlのチオグリコール酸を120~130℃で3時間反応させ生じた赤橙色の油状物質を一夜放冷、20%塩酸で洗浄、生じた粗結晶を99%エタノールで再結晶を2回行ない、mp158~165℃の淡黄白色針状結晶を得た。収率は25%である。合成したm-メルカプトアセトアミドフェノールの元素分析*の結果を表1に示す。

m-メルカプトアセトアミドフェノールは-SH基をもつものに共通の特有の強い臭を有しアルコールにはよく溶けるが水に対する溶解度は30℃で0.1012g、90℃で2.866gであると報告されている。

3・1・2 銅の重量法

銅とm-メルカプトアセトアミドフェノールの沈殿生成条件としてpH、試薬量、加熱時間、洗浄液などについて検討した結果定量法を次のように決定した。

- 1) 銅標準溶液の一定量に10%酢酸ナトリウム10mlを加え、さらに1モル塩酸でpHを1.0~3.0に調節する。
- 2) 加熱しながらm-メルカプトアセトアミドフェノール溶液を加える。
- 3) ウォーターバス上でさらに20分加熱後室温まで放冷し1G3ガラスフィルターでろ過する。

Table. 1 Elementary analysis of
m-(Mercaptoacetamido) phenol

elements	analytical results(%)	theoretical value(%)	error(%)
C	52.24	55.44	-0.20
S	17.10	17.50	-0.40
N	7.38	7.64	-0.26

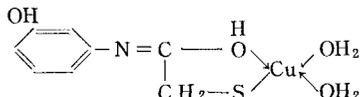
* 岩手大学工学部応用化学科有機合成工学教室に依頼した。

4) 5%温アルコールで10回洗浄し、125°Cで2時間乾燥し恒量値を求める。

3・1・3 銅-m-メルカプトアセトアミドフェノールの組成

m-メルカプトアセトアミドフェノールと銅錯体の組成は錯体重量と、その中にふくまれる銅量を測定することによって行なった。

乾燥後の沈殿の一定量を秤取し、シュウ酸を加えて700°Cで加熱し、生じた酸化銅より銅量を求めた。表2に示す如くm-メルカプトアセトアミドフェノールと銅の錯体は1:1を示す。なおFeigl¹⁴⁾によれば次の構造を示すものであると報告されている。



試薬対銅1:1の組成に2モルの水が配位されたものであるが乾燥時脱水しCu(C₈H₈O₂SN)であらわされるものと考えられる。

Table. 2 Weight of Copper in Copper Complex

Wt. of Cu Complex (mg)	Wt. of CuO (mg)	Cu found (mg)	% of Cu in Cu complex	Theoretical value Reagent:Cu, 1:1 (%)
531.8	171.5	137.0	25.76	25.88
532.5	170.4	136.1	25.56	25.88
541.0	175.6	140.0	25.90	25.88
546.9	175.6	140.0	25.65	25.88

3・1・4 沈殿生成におけるpHの影響

一般的に有機試薬と金属イオンの反応は、有機試薬が弱酸であるが故にpHの影響が大きく高pH域で反応することが多い。共存する他金属イオンの影響を考慮し、沈殿生成には酸性域について検討を加えた。

銅標準溶液の一定量を分取し、1モル塩酸と10%酢酸ナトリウムとを用いて溶液のpHを所望の値に調整したのち、m-メルカプトアセトアミドフェノール溶液を加えて生じた沈殿を1G3ガラスフィルターでろ過し、120°Cで乾燥後、沈殿重量を推定理論値と比較した。

表3より銅はpH 1~3で定量的にm-メルカプトアセトアミドフェノールと反応すると考えられる。

Table. 3 Effect of pH on Precipitation of Copper Complex (Copper taken: 10.0mg)

pH	Wt. of Cu Complex (mg)	Cu found (mg)	Error (mg)
1	77.3	20.01	0.01
2	77.3	20.01	0.01
3	77.3	20.01	0.01
4	76.6	19.83	0.17
5	77.6	20.08	0.08
6	77.5	20.06	0.06
7	76.3	19.75	0.25

3・1・5 共存イオンの影響

m-メルカプトアセトアミドフェノールと銅の重量分析法において共存する他金属イオンの影響について検討を行なった。銅20.0mgにおける定量値を表4に示す。

表4にみられるように、銅の定量においてビスマス、鉛以外の金属イオンの妨害はほとんど考えられない。

鉛については pH 調整時に沈殿が生じ、ビスマスについても加水分解が生じともに正の誤差を与えている。したがって鉛の場合には、共存量を 30mg にして生じた沈殿をろ過して行った。ビスマスについては 10mg の共存でも大きい誤差を与えている。したがってビスマスが共存する場合にはクエン酸などの錯化剤の使用が検討されるべきである。

さらに他金属イオンを同時に共存させ、銅量を 10mg, 20mg, 50mg, 100mg と変化させた結果は表 5 にみられる如く銅量が多量になれば沈殿生成時における共存金属イオンの影響は無視できなくなる。

この現象は沈殿量の増加と共に共存金属イオンの共沈吸着によるものであると推定される。銅の比色定量においては銅量は微量となり、したがってこのような沈殿に対する吸着は十分防げるものと考えられる。

Table. 4 Determination of Copper in presence of Diverse Ion (I)
(20mg. of copper taken each determination)

Diverse ion	Limiting concn. (mg)	Wt. of Cu complex, (mg)	Cu found, (mg)	Error, (mg)
Ca(II)	100	77.2	19.98	-0.02
Co(II)	100	77.5	20.06	+0.06
Mg(II)	100	77.3	20.01	+0.01
Ni(II)	100	77.3	20.01	+0.01
Zn(II)	100	77.1	19.95	-0.05
Cd(II)	100	77.4	20.03	+0.02
Mn(II)	100	77.4	20.03	+0.02
Pb(II)	30	77.3	20.01	+0.01
Fe(III)	100	77.1	19.95	-0.05
Sn(II)	100	77.1	19.95	-0.05
Ag(I)	100	77.4	20.03	+0.03
Al(III)	100	77.3	20.01	+0.01
Ba(II)	100	77.2	19.98	-0.02
Sr(II)	100	77.4	20.03	+0.03
Tl(III)	100	77.4	20.03	+0.03
Bi(III)	10	78.5	20.32	+0.32

Table. 5 Determination of Copper in Presence of Diverse Ion (II)
(10mg of each diverse ion taken)

Diverse ion	Cu Added (mg)	Wt of Cu complex(mg)	Cu found (mg)	Error (mg)
Ca(II), Co(II), Mg(III), Ni(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Sr(II),	10.0	38.7	10.02	+0.02
	20.0	77.2	19.98	-0.02
	50.0	194.6	50.36	+0.36
	100.0	395.5	102.36	+2.36

3・2 銅の比色定量法

3・2・1 銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体の吸収スペクトル

銅 10 μ g を分取し、10% 酢酸ナトリウム 10ml と 1 モル塩酸で溶液の pH を 2.0 として m-メルカプトアセトアミドフェノール溶液 2 ml を加えたのち、MIBK 10ml を加えて抽出し、スペクトルを測定した。

なお、抽出後の水層にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えても呈色はみられず、生じた銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体は完全に MIBK によって抽出されている。

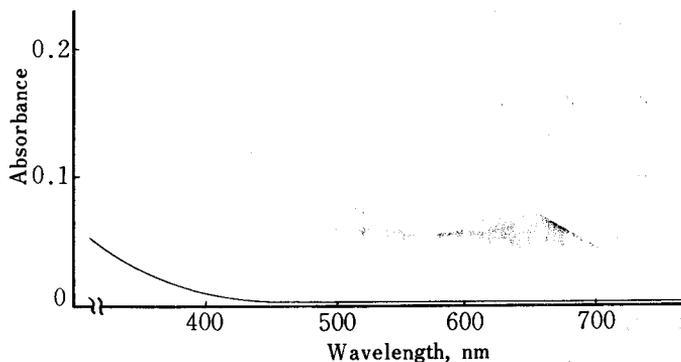


Fig. 1 Absorption spectra of m-(mercaptoacetamid) phenol copper complex at pH 2.0

Copper : 10 μ g, Extracted With 10ml MIBK, Ref.: MIBK

と考えられる。錯体のスペクトルは410nmにわずかの吸収が認められるがそれ以外はほとんど可視域に吸収はみられない。なお抽出溶媒について検討を加えたが四塩化炭素などの無極性溶媒にはほとんど抽出されなかった。

3・2・2 銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる配位子置換

銅10 μ gを分取し常法により溶液のpHを2として銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体をMIBK10mlで抽出後、有機層を水洗しジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を6ml加え、生じた黄色溶液のスペクトルを測定した。ジエチルジチオカルバミン酸銅錯体は430nmに極大値を有する。

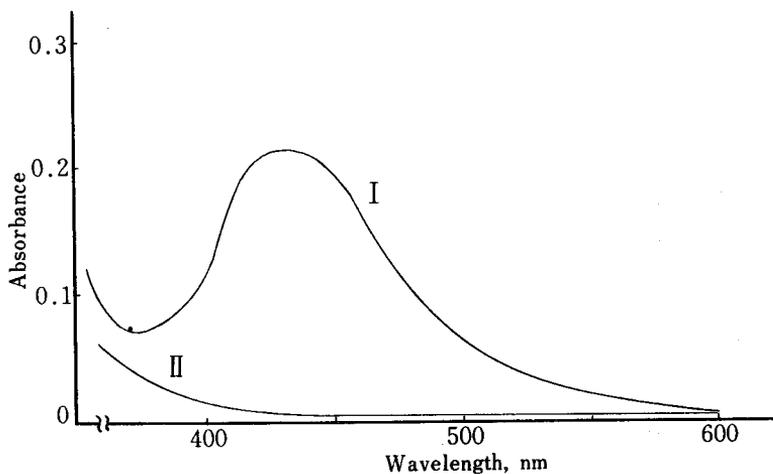


Fig. 2 Absorption spectra of copper complex at pH 2.0

I : Copper Complex($\text{Cu}1.5 \times 10^{-7}$ mol)

II : Reagent blank, Extracted with 10ml MIBK, Ref.: MIBK

3・2・3 配位子置換における pH の影響

銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる配位子置換反応において pH の影響を検討した。銅錯体の MIBK 抽出液に Clark-Lubs の緩衝液を加えて pH をそれぞれ 2.0, 4.0, 7.0, 9.0 としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を加えてその吸光度を測定した。図 3 に示す如く pH による変化はみとめられなかった。

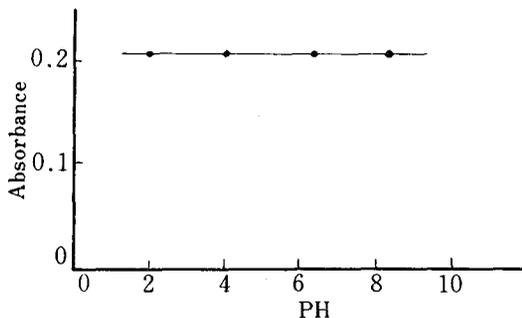
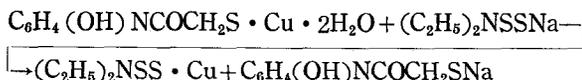


Fig. 3 pH effect of ligand exchange reaction
Copper complex
Copper : 10 μ g, Extracted with 10ml MIBK
Ref.: MIBK

3・2・4 配位子置換におけるジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの量

銅-m-メルカプトアセトアミドフェノールとジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとの配位子置換反応は次のように考えられる。



さらに



理論的には置換反応は 1 : 1 である。この反応で、銅 10 μ g に対してジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの量を変えて行った結果、2 ml では吸光度は 0.198 と低い値を示し、4 ml では 0.220 を示すが放置後 30 分頃より退色を示す、6 ml 以上では吸光度は 0.220 と一定で 2 時間経過後も吸光度に変化は認められない。

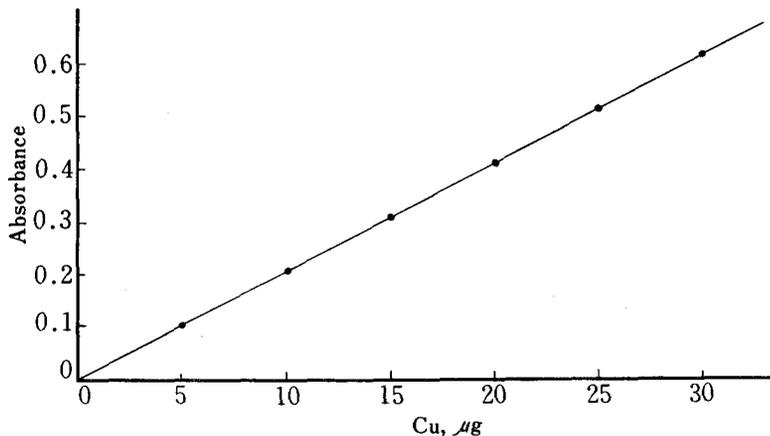


Fig. 4 Calibration curve
Reagent : 2.6×10^{-7} mol, pH : 2.0, Extracted with 10ml MIBK,
Wavelength : 430nm, Ref.: MIBK

3・2・5 銅検量線

今までの実験結果より銅の吸光度測定を次に示す方法で行なった。

銅試料を分取し10%酢酸ナトリウムと1モル塩酸でpHを2.0に調節し、m-メルカプトアセトアミドフェノール溶液2mlを加えて5分間攪拌する。静置後MIDK10mlを加えてさらに3分間攪拌後水層を分離し、有機層を水洗したのちジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を6ml加え1分間攪拌し、有機層をMIBKを加えて正確に10mlにしたのち、波長430nmで吸光度を測定する。

銅量0~30 μ gについて行なった結果を図4に示す。

検量線は直線を示し、分子吸光係数は 1.38×10^4 である。

3・2・6 銅の比色定量における共存イオンの影響

すでに述べた如く、重量法で影響を示すと考えられる金属イオンとしてビスマス、鉛、鉄がある。又ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと反応する主な金属イオンに鉄、ビスマス、カドミウム、亜鉛などがある。

銅10 μ gに対してこれらのイオンを共存させて定量を行った結果を表6に示した。

銅量に対して1000~3000倍量のお他金属の共存量で定量を試みたが、ビスマス以外の金属の影響はほとんどなく良好な結果が得られた。

ビスマスについては共存量を銅量の500倍にし、pH調整時にクエン酸を用いたがなお正の大きい誤差を与えている。

3・2・7 銅の添加実験

河川水(酸性河川水A, 中性河川水B)についてそれぞれ100mlを分取し銅の定量を行なった。

鉄の測定には0-フェナントロリンを用いたが鉄量が多い試料では全般的に負の誤差を示したがその値は小さく満足すべき結果が得られている。

Table. 6 Colorimetric Determination of Copper in Presence of Diverse Ion (10 μ g. of copper taken each determination)

Diverse ion	Limiting concn. (mg)	Absorbance	Cu found, (μ g)
Fe(III)	10	0.218	9.91
Mn(II)	20	0.220	10.00
Al(III)	10	0.222	10.10
Cd(II)	30	0.222	10.10
Co(II)	10	0.224	10.20
Bi(III)	30	—	—
Bi(III)	5	0.245	11.70

Table. 7 Colorimetric Determination of Copper (Sample A : Acidity river water, B : Neutrality river water, 100ml, of Sample taken)

Sample	Cu, Added (μ g)	Fe, found (mg)	Cu, found (μ g)
A	0.0	1.23	0.5
A	10.0	1.23	9.8
A	20.0	1.23	19.2
B	0.0	0.02	0.1
B	10.0	0.02	10.2
B	20.0	0.02	20.2

4 結 語

銅-m-メルカプトアセトアミドフェノール錯体を有機溶媒(MIBK)で抽出後、発色試薬としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを利用する方法について検討を行なった。銅として30 μ g/10mlの比色定量に良好な結果が得られた。妨害金属イオンとしてビスマス、

多量の鉄が考えられるが、鉄の場合には銅の量の1,000倍までは銅の定量に影響は与えない。ビスマスは正の誤差を与えている、このことについては陰蔽剤の使用など今後検討が必要である。

従来の銅の比色定量法と比較するとき、妨害イオンが十分除去できると云うこと、分析操作が簡易でしたがって分析所要時間が短縮できること、さらに精度が高いことより非常にすぐれた方法である。

銅の抽出に使用する m-メルカプトアセトアミドフェノールは悪臭を発生し、その溶液は酸化されやすいと云う欠点があるが、分析の精度、所要時間の短縮と云うことで十分カバーできるものであると考えられる。

終りに本研究に協力された藤平節子氏、ならびに元素分析を依頼した岩手大学工学部有機合成工学教室に感謝します。

参 考 文 献

- 1) T. Callan, J.A.R. Henderson, *Analyst*, **54**, 650 (1929)
- 2) G.H. Morrison, H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical chemistry" (1957)
- 3) J.L. Hauge, E.D. Brown, H.A. Bright, *J. Research Natl. Bur. standards*, **47**, 380 (1951)
- 4) 須藤恵美子, 東北大研報, **A 6**, 253 (1954)
- 5) 神森大彦, 向江脇公雄, *金属誌*, **18**, 420 (1954)
- 6) A. Classen, L.Z. Bastings, *Z. anal. Chem.*, **153**, 30 (1956)
- 7) D. Abson, A.G. Lipscomb, *Analyst*, **82**, 152 (1957)
- 8) K. Lounamaa, *Z. anal. Chem.*, **150**, 7 (1956)
- 9) S.E. Kreimer, L.P. Butylkin, *Zavod. Lab.*, **24**, 131 (1958)
- 10) V. Sedivec, V. Vasák, *Chem. Listy*, **45**, 435 (1951)
- 11) R.I. Martens, R.E. Githens, *Anal. Chem.*, **24**, 991 (1952)
- 12) 田中善正, 伊藤和夫, *分析化学*, **6**, 728 (1957)
- 13) N.S. Poonia, K.S. Boparai, W.V. Bhagwat, *Anal. Chem.*, **38**, 113 (1966)
- 14) Feigl, F., "Chemistry of Specific, Selective, and Sensitive Reactions" pp.227-39, Academic Press, New York (1949)