

エチルバイオレットと銅(Ⅰ)クロロ錯イオンの イオン会合抽出による鉄鋼及びアルミニウム合 金中の銅の吸光光度定量

山本 幸市^{Ⓔ*}， 本水 昌二^{**}

(1986年12月24日受理)

Cu(Ⅰ)クロロ錯陰イオンとエチルバイオレットとのイオン会合体の溶媒抽出-吸光光度法による鉄鋼及びアルミニウム合金中のCuの定量方法を確立した。試料を希硫酸又は王水で溶解し、ほぼ蒸発乾固する。王水を使用した場合、更に希硫酸を加え、ほぼ蒸発乾固する。その後定容とし、試料溶液として用いる。この一定量を抽出管に取り、アスコルビン酸でCuを還元し、塩化物イオンの存在下、酢酸塩緩衝液でpH 4.1付近に調整後、エチルバイオレット溶液を加え、生成したイオン会合体をトルエン相に抽出する。このトルエン相の612nmでの吸光度を測定し、Cuの定量を行う。本法は高感度(モル吸光係数約 10^5)、高選択的、特にモル比でFeがCuの11000倍量共存しても妨害とはならず試料中の0.011%程度のCuの定量も可能であった。

1 緒 言

高感度・高選択的定量法の開発に、しばしば、陽イオン染料が用いられる。金属の定量においては、金属-無機配位子(ハロゲン化物イオン、シアン化物イオン、チオシアン酸イオン)錯陰イオン又は金属-有機配位子錯陰イオンを一価陽イオン染料とのイオン会合体として、溶媒抽出した後、吸光光度定量する方法が用いられている¹⁾。Cuの定量において、康ら²⁾はCu(Ⅰ)ジシアノ錯陰イオンのメチレンブルー抽出法を報告している。Cu(Ⅰ)は塩化物イオンとも安定なクロロ錯陰イオンを形成し、疎水性の大きい陽イオンとイオン会合体を作り、有機相に抽出される³⁾。Cu(Ⅰ)クロロ錯陰イオンの抽出法は非常に選択性の高い分離法であり、共存金属イオンの影響を受けにくい。本報告で、著者らは、形成されたCuのクロロ錯陰イオンとエチルバイオレットとのイオン会合体をトルエンで溶媒抽出する方法を検討した。今回、こ

の方法を鉄鋼及びアルミニウム合金中のCuの定量に適用し、良好な結果が得られたので報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

エチルバイオレット溶液：市販(東京化成工業)のエチルバイオレット(対イオン： Cl^-)を水に溶かし、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液として使用した。

Cu(Ⅱ)標準溶液：硫酸銅を水に溶解し、 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。

酢酸塩緩衝液：1.2 M 酢酸溶液と1.2 M 酢酸ナトリウム溶液を混合し、pHメーターを用いてpH 5.0の溶液を調製した。

トルエン：市販(和光純薬工業、吸収スペクトル用純溶媒、含量99%以上)をそのまま使用した。

その他の試薬はすべて市販特級試薬を用いた。

2.2 装 置

吸光度及び吸収スペクトルの測定には日本分光工業UVIDEC-430A型分光光度計、光路長10mmの石英セルを使用した。pH測定には日立-堀場F-8DP pHメーターを使用した。振り混ぜにはイワキ製V-DN型KMシェーカーを使用した。

* 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

3 標準操作法

銅イオンを含む試料溶液 5 ml 又はこれ以下を抽出管(共栓付き試験管)に採り、水で希釈し 5 ml とする(このときの Cu 濃度は 1.4×10^{-5} M 以下となるようにする)。0.1 M アスコルビン酸水溶液 1 ml, 0.12 M 塩化カリウム水溶液 2 ml, 酢酸-酢酸緩衝液 1 ml 及び 2.5×10^{-4} M エチルバイオレット溶液 1 ml を加える(全容 10 ml)。なお、このとき、溶液の pH 値が 3.6~5.7 の範囲外であれば、少量の酸又はアルカリを加えて、pH をこの範囲に調整する。これにトルエン 5 ml を加えて、2 分間振り混ぜる。両相分離後、トルエン相の 612 nm における吸光度を測定する。

4 実験結果

4.1 定量条件の検討

Cu(I) イオンのクロロ錯体 (CuCl_2^-) をエチルバイオレットとのイオン会合体として、トルエン中に抽出分離するための諸条件を検討した。なお、抽出されたイオン会合体は Fig. 1 の曲線 1 に示すように 612 nm で吸収極大を示した。定量の諸条件は標準操作法に従って検討した。結果は次のとおりである。

(1) 抽出 pH: トルエン抽出物は pH 3.6~5.7 の範囲で最大かつ一定の吸光度を示した。又、添加する酢

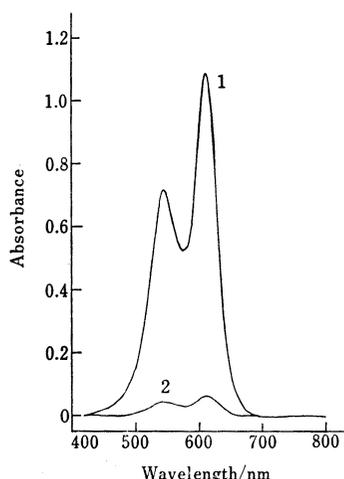


Fig. 1 Absorption spectra of toluene extracts

Curve 1: 5×10^{-8} mol of copper was extracted into 5 ml of toluene from 10 ml of the aqueous solution containing 2 ml of 0.12 M potassium chloride, 1 ml of 2.5×10^{-4} M Ethyl Violet and 1 ml of 1.2 M acetate buffer (pH 5.0). Curve 2: reagent blank. Reference: toluene

酸緩衝液量を 0.5 ml から 2.0 ml の範囲で検討したところ、添加量の影響は見られなかった。

(2) エチルバイオレット添加量: 2.5×10^{-4} M エチルバイオレット溶液の添加量を 0.3 ml から 2.6 ml の範囲で検討したところ、トルエン抽出液は 1 ml で最大の吸光度を示した。以後の実験では、添加量は 1 ml とした。

(3) 塩化カリウム添加量: トルエン抽出液は 0.6 M 塩化カリウム水溶液 0.4~1 ml の範囲で、一定の吸光度を示した。ただし、添加量と共に試薬から試験値が大きくなるので、0.4 ml とした。定量操作では、0.12 M 塩化カリウム水溶液 2 ml を使用した。

(4) 振り混ぜ時間: トルエン抽出液は、2 分以上の振り混ぜで一定の吸光度を示した。振り混ぜ時間は 2 分間とした。

4.2 共存イオンの影響

3 に示した操作法に従って、共存イオンの影響について調べた。結果を Table 1 に示す。金属塩の影響は、その塩を構成している陰イオンの種類により異なり、硫酸塩はあまり妨害とはならないが、塩酸塩と硝酸塩はかなり妨害を与える。特に、陰イオンとして、ヨウ化物イオン、過塩素酸イオンの影響は著しい。これは、塩化物イオン、硝酸イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸イオンなどが一部エチルバイオレットとイオン会合体を形成し、抽出されるためである。全般的には金属イオンの影響は少ない。例えば、Ni(II) はモル比で Cu(II) の 50000 倍量共存しても、ほとんど妨害しない。又、Mn(II), Co(II), Zn(II), Mg(II) はモル比で Cu(II) の 10000 倍量共存しても、ほとんど妨害しない。

これに対し、康らにより、報告された Cu(I) ジシアノ錯陰イオンとメチレンブルーのイオン会合体の 1,2-ジクロロエタンへの溶媒抽出による Cu の定量方法²⁾では、共存する金属イオンの影響を受けやすい。Zn(II), Mn(II), Co(II) は Cu(II) の 30 倍量共存しても妨害しないが、310 倍量共存すると、負の誤差を与えている。Hg(II), Fe(II) は Cu(II) の 0.3 倍量共存しても妨害しないが、3 倍量共存すると、正の誤差を与えている。Ag(I) は Cu(II) の 0.3 倍量共存しても、正の誤差を与えている。そして、Hg(II), Fe(II), Ag(I) の共存により生じる正の誤差は、これら金属イオンがシアノ錯体を形成することによるとしている。Cd(II) は Cu(II) の 0.3 倍量共存しても妨害しないが、3 倍量共存すると負の誤差を与えている。Fe(III) は Cu(II) の 3 倍量共存しても妨害しないが、31 倍量共存すると、負の

Table 1 Effect of foreign ions

Ion	Added as	Concentration/M	Ratio of ion to Cu(II)	Rec., %
None				100.0
Mn(II)	MnSO ₄	5.0×10 ⁻²	10000	98.4
K	K ₂ SO ₄	2.5×10 ⁻²	5000	100.8
Ni(II)	NiSO ₄	2.5×10 ⁻¹	50000	100.7
Fe(III)	Fe ₂ (SO ₄) ₃	10 ⁻²	2000	101.2
Al(III)	Al ₂ (SO ₄) ₃	5.0×10 ⁻³	1000	104.7
Cr(III)	Cr ₂ (SO ₄) ₃	2.5×10 ⁻³	500	101.4
Co(II)	CoSO ₄	5.0×10 ⁻²	10000	102.0
Zn(II)	ZnSO ₄	5.0×10 ⁻²	10000	98.2
Sn(II)	SnCl ₂	5.0×10 ⁻⁵	10	101.8
Ca(II)	CaSO ₄	10 ⁻³	200	99.4
Mg(II)	MgSO ₄	5.0×10 ⁻²	10000	101.4
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	2.5×10 ⁻⁵	5	100.1
Sr(II)	SrCl ₂	5.0×10 ⁻⁵	10	98.3
Cl ⁻	NaCl	2.5×10 ⁻²	5000	99.7
Br ⁻	NaBr	2.5×10 ⁻³	500	100.0
I ⁻	NaI	2.5×10 ⁻⁶	0.5	100.7
ClO ₄ ⁻	KClO ₄	5.0×10 ⁻⁸	0.01	100.0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5.0×10 ⁻⁵	10	102.0

Cu(II) : 5.0×10⁻⁶ M (aqueous phase)

誤差を与えている。Ni(II) は Cu(II) の 0.3 倍量共存しても、負の誤差を与えている。そして、Ni(II), Cd(II), Fe(III) の共存により生じる負の誤差は、これら金属イオンの加水分解生成物と Cu(II) の共沈によるとしている。

これら両者の対比から明らかなように、ここで示した定量方法は高選択的な定量法である。

4.3 実試料の分析

実試料の分析に当たって、7 種類の鉄鋼標準試料と 2 種類のアルミニウム合金標準試料を用いた。

4.3.1 試料溶液の調製 JIS 法⁵⁾ による鉄鋼試料中の Cu の定量方法においては、試料溶液の調製に、王水と混酸 (硫酸 5, リン酸 10, 水 85) が用いられている。又、JIS 法⁹⁾ によるアルミニウム合金中の Cu の定量方法においては、水酸化ナトリウム溶液が用いられている。4.1 及び 4.2 で述べたように、ここで示した定量方法では弱酸性で抽出を行うこと、共存する硝酸イオンの影響が大きいことなどを考慮して、硫酸を用いる試料の分解が望ましい。しかし、対象試料によっては硫酸では分解不可能な場合があり、このときは王水と希硫酸を使用する必要がある。今回、使用した標準試料のなかで、JSS 030-2(20 炭素鋼), JSS 050-3(40 炭素鋼), JSS 061-2(60 炭素鋼) の 3 種類の鉄鋼試料については、次に示す方法に従った。

一定量の試料をビーカーに採り、希硫酸 (硫酸 1+水

9) 3~4 ml を加え、加熱溶解する。溶解後、更に加熱を続け、ほぼ蒸発乾固する。これを水に溶解させ、一定容積とする。

又、NBS 55e, NBS 126b, NBS 19g, NBS 101e の 4 種類の鉄鋼試料及び NBS 2017, NBS 2024 の 2 種類のアルミニウム合金試料については、次に示す方法に従った。

一定量の試料をビーカーに採り、王水 2 ml を加え、加熱溶解する。溶解後、更に加熱を続け、ほぼ蒸発乾固する。これに希硫酸 (硫酸 1+水 9) 3 ml を加え、溶解後、再び加熱して、ほぼ蒸発乾固する。これを水に溶解し、一定容積とする。

なお、試料ひょう取量及び最終試料溶液量については、対象試料に応じて、試料溶液中の Cu 濃度が 1.4×10⁻⁵ M 以下になるように調整する。

4.3.2 鉄鋼及びアルミニウム合金中の銅の定量 3

の標準操作法は、Table 1 に示したように、銅イオンに対するモル比で、Fe は 2000 倍、Al は 1000 倍共存しても、Cu の定量に妨害を与えない。NBS 鉄鋼試料及び NBS アルミニウム合金試料については、Fe・Al 含量ともに許容範囲内なので、3 の標準操作法に、そのまま従えばよい。しかし、JSS 鉄鋼標準試料については、Fe が許容値以上に多量に存在するため、測定値に大きな誤差が生ずる。鉄イオンによる影響を除去する方法として、アスコルビン酸の濃度調整及びマスキング剤 (フッ化ナトリウム, クエン酸) の使用を検討した。Fe(III) イオンを Cu(II) イオンに対するモル比で 11000 倍試料中に共存させ、各試薬濃度を 0.05~1.0 M の間、変化させた。結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から明らかなように、マスキング剤の使用は効果がなく、アスコルビン酸溶液の濃度を 0.3 M 程度にすることにより、鉄イオンの影響を除去することができる。しかし、アスコルビン酸の添加量を大きくすると抽出 pH 値が定量の pH 領域 3.6~5.7 から外れるため、pH 調整する必要がある。そのため、添加する酢酸塩緩衝液量を変化させた。モル比で Fe が Cu の 11000 倍共存する試料 (A 試料) と 5500 倍共存する試料 (B 試料) の両者における抽出 pH 値がトルエン抽出液の吸光度に及ぼす影響を Fig. 3 に示す。試薬から試験値は添加する緩衝液量に関係なく、一定であった。Fig. 3 において、A 試料の吸光度は pH 4.1 付近で、B 試料の吸光度は pH 3.9~4.5 の範囲で、同濃度の Cu を含む試料の吸光度と一致した。すなわち、モル比で Fe が Cu の 11000 倍及び 5500 倍共存する場合、抽出 pH 値は、それぞれ 4.1 付近及び 3.9~4.5 の間に調整しなければならない。以上

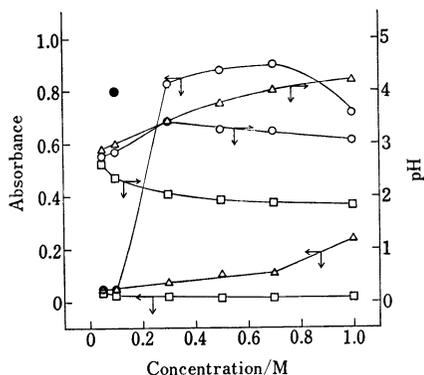


Fig. 2 Examination of masking agents for the elimination of iron interference

Molar ratio of Fe(III) to Cu(II) in the sample is 11000. The mark (●) in the figure indicates the value obtained by the standard procedure in the absence of iron. The volume of each reagent added is 1 ml. Reference: toluene. ○: ascorbic acid; △: sodium fluoride; □: citric acid

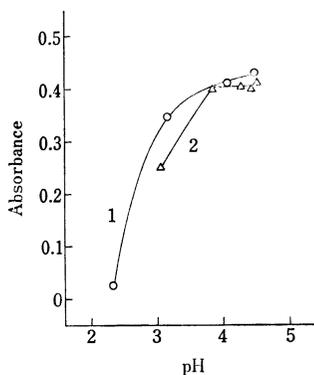


Fig. 3 Effect of pH on extraction
Cu(II) : 0.3×10^{-5} M; Curve 1 : ratio of Fe(III) to Cu(II) = 11000, curve 2 : ratio of Fe(III) to Cu(II) = 5500, reference : toluene

の検討結果から、JSS 鉄鋼標準試料については、使用するアスコルビン酸溶液濃度を 0.3 M とし、抽出 pH 値を 4.1 付近に調整して、Cu の定量を行った。この方法は Cu の含有量の多い試料を含めて、未知試料に対しても適用できる。試料中の Cu の定量結果を Tabel 2 に示す。いずれの試料においても、本法による定量結果は表示値と良い一致を示している。

Table 2 Determination of copper in steel and aluminium alloys

Sample	Certified value for Cu, %	Sample solution (mg/100 ml)	Copper found†, %
Steels			
JSS 030-2	0.017	102.6	0.018
JSS 050-3	0.017	100.2	0.018
JSS 061-2	0.011	152.6	0.012
NBS 55e	0.065	52.3	0.064
NBS 126b	0.082	40.9	0.081
NBS 19g	0.093	36.5	0.094
NBS 101e	0.359	15.7	0.342
Aluminium alloys			
NBS 2017	4.26	15.8††	4.29
NBS 2024	4.41	15.1††	4.42

Constituents other than copper (%)—JSS 030-2 : Mn 0.72, Ni 0.021, Cr 0.018, Al 0.029; JSS 050-3 : Mn 0.70, Ni 0.012, Cr 0.021, Al 0.0029; JSS 061-2 : Mn 0.49, Ni 0.019, Cr 0.019, Al 0.034; NBS 55e : Mn 0.035, Ni 0.03, Cr 0.006, Co 0.007; NBS 126b : Mn 0.380, Ni 3.599, Cr 0.066, Co 0.032; NBS 19g : Mn 0.554, Ni 0.066, Cr 0.374, Co 0.012; NBS 101e : Mn 1.77, Ni 9.48, Cr 17.98, Co 0.18; NBS 2017 : Fe 0.28, Mn 0.52, Mg 0.59, Cr 0.01, Zn 0.05; NBS 2024 : Fe 0.25, Mn 0.65, Mg 1.49, Cr 0.01, Zn 0.04. Sample taken : 5 ml; † Mean values of the three determinations; †† Seven milliliter-portion of the sample solution were diluted to 100 ml with distilled water, and 5 ml of the diluted solution was used for the determination.

文 献

- 1) 本水昌二, 大島光子, 桐榮恭二 : *Analysis and Research*, **18**, 175, 229 (1980).
- 2) T. Kon, Y. Aoki, Y. Suzuki : *Anal. Chem.*, **50**, 881 (1978).
- 3) 本水昌二, 桐榮恭二 : 分析化学, **27**, 213(1978).
- 4) 石 成瑞, 本水昌二, 桐榮恭二 : 分析化学, **34**, 643 (1985).
- 5) JIS G 1219, 鉄及び鋼中の銅定量方法 (1981).
- 6) JIS H 1354, アルミニウムおよびアルミニウム合金中の銅定量方法 (1972).

☆

Spectrophotometric determination of copper in steel, stainless steel and aluminium alloys by the solvent extraction of an ion associate of dichlorocopper(I) ion with Ethyl Violet. Koichi YAMAMOTO* and Shoji MOTOMIZU** (*Department of Industrial Chemistry, Yonago National College of Technology, 4448, Hikona-cho, Yonago-shi, Tottori 683; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

Trace amounts of Cu in steel, stainless steel and aluminium alloys were spectrophotometrically determined after solvent extraction of an ion associate formed between dichlorocopper(I) ion (CuCl_2^-) and Ethyl

Violet. The procedure is as follows. Dissolve the sample by heating with dilute sulfuric acid or aqua regia. Then, evaporate the resulting solution nearly to dryness. If aqua regia is used for dissolution of the sample, add dilute sulfuric acid to the resulting solution and evaporate nearly to dryness. Dilute the residue to a fixed volume with water. Pipette an adequate volume of the sample solution into a stoppered test tube. Add ascorbic acid and potassium chloride solutions, and adjust the pH of the solution to about 4.1 with acetate buffer. Add Ethyl Violet solution and extract the ion associate formed between dichlorocopper (I) ion and Ethyl Violet to 5 ml of toluene. Measure

the absorbance of the organic phase at 612 nm. The proposed method is very sensitive (molar absorptivity: $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and the interference of coexisting ions is negligible. Copper above 0.011% in the sample can be determined by this method.

(Received December 24, 1986)

Keyword phrases

spectrophotometry of copper; solvent extraction of Cu (I) chloro complexes-Ethyl Violet ion associate; steel; stainless steel and aluminium alloys.
