

## 2-ニトロソ-5-ジメチルアミノフェノールとゼフィラミンを用いる銅の溶媒抽出-吸光光度定量

石 成瑞, 本水昌二, 桐栄恭二<sup>Ⓜ\*</sup>

(1985年6月7日受理)

### 1 緒 言

ニトロソフェノール, ニトロソナフトール類はコバルトイオンの特異的試薬として古くから知られ, 吸光光度定量にも用いられてきた. 中でもニトロソ基の *p*-位に電子供与性のジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基を持つニトロソフェノール (ニトロソ-DMAP 及びニトロソ-DEAP) はコバルト<sup>1)</sup> のみならず, 鉄(II)<sup>2)</sup>, パラジウム(II)<sup>3)</sup>, パナジウム(V)<sup>4)</sup> とも鋭敏に発色するため, これらイオンの高感度吸光光度定量に応用された. 銅についてはニトロソ-NW 酸を用いる抽出-吸光光度法<sup>5)</sup>を既に報告したが, ニトロソ-NW 酸錯体では可視部の吸収が非常に弱いため, 紫外部の吸収を用いなければならず実用分析上不便であった. 今回, 銅のニトロソ-DMAP 錯体が第四級アンモニウム塩の共存下で定量的にクロロホルムに抽出されることを見いだしたので, その抽出機構について考察するとともに, 銅の吸光光度定量法について検討し, 実際試料にも応用し良好な結果を得たので報告する.

### 2 試薬及び装置

#### 2.1 試薬

ニトロソ-DMAP 水溶液: *m*-ジメチルアミノフェノールの塩酸水溶液に当量の亜硝酸ナトリウムを加えて合成した. 生成物を塩酸で3回再結晶した後用いた. 0.1 M 塩酸に溶解して  $2 \times 10^{-3}$  M の溶液を調製した.

銅(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, 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.

ゼフィラミン溶液: 市販のゼフィラミン (テトラデンルジメチルベンジルアンモニウムクロリド) を水又はクロロホルムに溶解し  $10^{-3}$  M 溶液を調製して用いた.

その他の試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた.

#### 2.2 装置

吸光度測定: 日立 EPS-3T 型自記分光光度計及び日

立 139 型分光光度計を用い, 光路長 10 mm の吸収セルで測定した.

振り混ぜ機: イワキ製 KM 式万能シェーカーを用い, 水平に振り混ぜた.

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 銅-ニトロソ-DMAP キレートを選択的抽出のための基礎的検討

銅(II) イオンとニトロソ-DMAP (HR) は pH 6~12 の水溶液で (1:2) の錯体を形成する (Fig. 1). この錯体の吸収極大波長は 426 nm であり, モル吸光係数は  $2.4 \times 10^4$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> であった. しかし Fig. 1 に示すように第四級アンモニウム塩のゼフィラミンの存在下では (1:3) の高次錯体も形成される. (1:2) 錯体のクロロホルムへの抽出性は悪く, 約 50% の抽出率であった. しかしゼフィラミンの存在下では銅は定量的に抽出される. ゼフィラミン存在下での抽出種の組成は Fig. 1 に示すように銅:試薬=1:3 となっており, 吸収極大波長 468 nm におけるモル吸光係数は  $3.6 \times 10^4$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> であり, 水溶液における (1:2) 錯体の 1.5 倍となっている. これらの事実より抽出平衡は次式 (1)~(3) と考えられる.

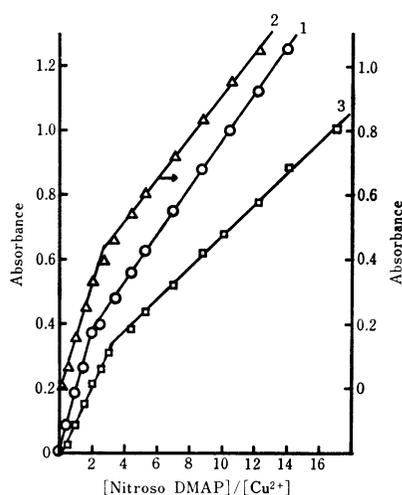
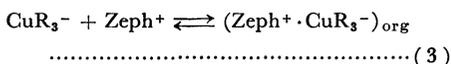


Fig. 1 Composition of copper complex in aqueous and chloroform solutions (Cu : nitroso-DMAP)

[Cu<sup>2+</sup>]:  $1.20 \times 10^{-5}$  M, pH 7.0; 1: Aqueous solution, at 426 nm; 2: Aqueous solution with  $10^{-3}$  M zephiramine, at 426 nm; 3: Extract with chloroform containing  $10^{-3}$  M zephiramine, at 468 nm

\* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1



ここで  $\text{Zeph}^+$  : ゼフィラミンイオン,  $( )_{\text{org}}$  は有機相を示す。

過剰の試薬も次式(5), (6)に従いクロロホルム相に抽出されており, 単に pH を高めるだけでは過剰の試薬を有機相から除くことはできない。しかし,  $\text{Zeph}^+$  と



のイオン会合体の抽出性は,  $\text{Zeph}^+ \cdot \text{CuR}_3^- \gg \text{Zeph}^+ \cdot \text{Cl}^- > \text{Zeph}^+ \cdot \text{R}^-$  であるので,  $\text{pH} > \text{p}K_A + 2$  において適量の塩化物イオンを加えることにより有機相中の  $\text{R}^-$  を除くことができる。Fig. 2 に示すように  $[\text{Cl}^-]_{\text{a}} = 0.2 \sim 2 \text{ M}$  の範囲で過剰の試薬の大部分は除かれている。

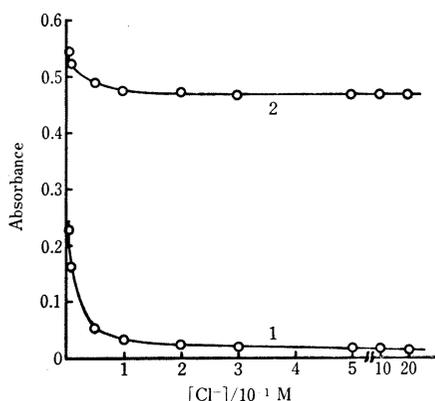


Fig. 2 Effect of chloride concentration on the removal of the excess of nitroso-DMAP in the organic phase

1: Reagent blank, ref  $\text{CHCl}_3$ ; 2:  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ , ref  $\text{CHCl}_3$ . Absorbances in the organic phases were measured at 468 nm.

一般に鉄(II, III), コバルト, ニッケルイオンもニトロソフェノール類と反応し, 発色するため, 銅の定量においてはこれらの金属イオンの共存は好ましくない。銅(II)イオンはハロゲン化物イオン, 例えば塩化物イオンの存在下でアスコルビン酸により容易に還元され,  $\text{CuCl}_2^-$  錯陰イオンを形成し, かさ高い陽イオン, 例えば  $\text{Zeph}^+$  とイオン会合体を生成し有機溶媒に定量的に抽出される<sup>6)</sup>。この反応は銅(II)イオンに非常に選択的なもので, 共存金属イオンからの銅の分離法として非常に

有効な方法であるため, 本法でもこれを用いることとした。

以上のことから, ニトロソ-DMAP とゼフィラミンを用いる銅の抽出-吸光度法における反応は次の(1)~(5)であり, それに基づく操作法が 3.2.1 である。

(1) 塩化物イオンの存在下, アスコルビン酸による銅(II)の銅(I)への還元

(2) 銅(I)ハロゲン錯陰イオンのゼフィラミンによる抽出

(3) 有機相中の銅(I)の銅(II)への酸化

(4) 銅(II)イオンとニトロソ-DMAP とのキレート生成

(5) 塩化物イオンによる過剰試薬の除去

### 3.2 実際試料への応用

**3.2.1 標準操作法** 銅水溶液 5 ml 以下を抽出管(共栓付き試験管)に採り, 水を加えて 5 ml とする。これに 0.5 M アスコルビン酸 0.2 ml, 4 M 塩化カリウム 0.2 ml, 酢酸-酢酸塩緩衝液 (1 M-1.6 M) 2 ml を加えて混合した後, ゼフィラミン-クロロホルム溶液 ( $10^{-3} \text{ M}$ ) 5 ml と 10 分間振り混ぜる。水相を捨て, 洗浄液 ( $10^{-3} \text{ M}$  アスコルビン酸, 0.15 M 塩化カリウムを含む pH 5 の水溶液) 5 ml を加え, 約 1 分間振り混ぜて器壁と有機相を洗浄した後, 水相を捨てる。多量の鉄, コバルト, ニッケルを含む試料の場合にはこの洗浄操作を 3 回行う。有機相を含む抽出管に希過酸化水素水 (約 1%) 2.5 ml,  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ニトロソ-DMAP 0.5 ml 及び 1 M 塩化カリウムと  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  水酸化カリウムを含む水溶液 5 ml を加え 10 分間振り混ぜる。両相分離後, 468 nm で有機相の吸光度を測定する。検量線は  $0 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ M}$  の範囲で直線性を示し, その傾きから求めたモル吸光係数は  $3.6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。

**3.2.2 共存イオンの影響** 3.2.1 に従い, 共存イオンの影響について調べた。結果を Table 1 に示す。Table 1 に示すように,  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  の鉄,  $10^{-3} \text{ M}$  のアルミニウムイオンが存在しても妨害とはならない。しかし, これよりも高濃度になると鉄の場合には正の誤差, アルミニウムの場合には負の誤差を与える。

**3.2.3 鉄鋼及びアルミニウム合金中の銅の定量** 固体試料 0.1 g (あるいはそれ以下) をビーカーに量り取り, 王水 4 ml を加え溶解する (必要ならば加熱する)。溶解後更に加熱を続け, ほぼ蒸発乾固する。これに (1+1) 塩酸 1 ml を加えた後, 水で正確に 100 ml とし, 試料溶液として用いる。7 種の鉄鋼標準試料と 2 種のアルミニウム標準試料中の銅を 3.2.1 に従い定量した。

Table 1 Effect of co-existing ions

Ion	Added as	Concentration/ (mol/l)	Cu recovered, %
None			100.0
Na <sup>+</sup>	NaCl	10 <sup>-1</sup>	100.0
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	10 <sup>-1</sup>	100.0
Li <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-1</sup>	99.7
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10 <sup>-2</sup>	100.0
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	10 <sup>-2</sup>	100.3
Ni <sup>2+</sup>	NiSO <sub>4</sub>	10 <sup>-2</sup>	99.7
Zn <sup>2+</sup>	ZnSO <sub>4</sub>	10 <sup>-2</sup>	99.3
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	10 <sup>-2</sup>	100.0
Ba <sup>2+</sup>	BaCl <sub>2</sub>	10 <sup>-2</sup>	100.3
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2 × 10 <sup>-2</sup>	102.1
		10 <sup>-2</sup>	100.6
Sn <sup>2+</sup>	SnCl <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	97.3
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	100.0
Sr <sup>2+</sup>	SrCl <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	98.6
Mn <sup>2+</sup>	MnCl <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	99.3
Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup>	99.7
Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	99.7
Al <sup>3+</sup>	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	98.9
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4 × 10 <sup>-4</sup>	98.7

Cu<sup>2+</sup> : 1.6 × 10<sup>-5</sup> M

Table 2 Determination of copper in steel and aluminium alloys

Sample	Certified value for Cu, %	Sample solution/ (mg/100 ml)	Copper found†, %
Steels			
JSS-05-03	0.017	101.0	0.017
JSS-03-05	0.017	100.5	0.017
JSS-061-2	0.011	111.8	0.012
NBS-19g	0.093	97.4	0.095
NBS-101e	0.359	53.5	0.367
NBS-55e	0.065	113.7	0.064
NBS-126b	0.082	100.7	0.082
Aluminium alloys			
NBS-2017	4.26	57.5††	4.22
NBS-2024	4.41	53.0††	4.37

Sample taken : 5 ml; † Mean values of three determinations;  
 †† Four milliliters of these solution were diluted to 100 ml with  
 distilled water, and 5 ml of the diluted solution was used for the  
 determination.

Table 2 に結果を示すように、本法による定量結果は表示値とよく一致している。

### 文 献

- 1) K. Tōei, S. Motomizu : *Analyst* (London), **101**, 497 (1976).

- 2) K. Tōei, S. Motomizu, T. Korenaga : *Analyst*, (London), **100**, 629 (1975).
- 3) K. Tōei, S. Motomizu, S. Hamada : *Anal. Chim. Acta*, **169**, 101 (1978).
- 4) F. Uchida, S. Yamada, M. Tanaka : *Anal. Chim. Acta*, **83**, 427 (1976).
- 5) 本水昌二, 桐榮恭二 : 分化, **27**, 213 (1978).

☆

**Solvent extraction-spectrophotometric determination of copper with 2-nitroso-5-dimethylaminophenol and zephiramine.** Shi Cheng Rui, Shoji Motomizu, and Kyoji Tōei (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

2-Nitroso-5-dimethylaminophenol (nitroso-DMAP) reacts with copper(II) ion to form a 1 : 2 complex in an aqueous solution. In the presence of zephiramine (tetradecyldimethylbenzylammonium chloride), a 1 : 3 complex is formed and can be extracted into chloroform. The excess of nitroso-DMAP co-extracted with complex anion into organic phase can be removed by adding an adequate amount of chloride ion at about pH 12. Maximum absorption wavelength of the copper complex in the organic phase is 468 nm, at which the molar absorptivity was found to be  $3.6 \times 10^4$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. This method was applied to determine micro amounts of copper in iron and steel samples and aluminium alloys. The procedure is as follows. An adequate amount of the sample was dissolved in aqua regia. The resulting solution was evaporated nearly to dryness. The residue was re-dissolved in distilled water to give an adequate volume. Five milliliters of the sample solution were taken into a stoppered test tube. Ascorbic acid and potassium chloride solutions were then added. Dichlorocopper(I) ion was extracted with chloroform solution of zephiramine. The organic phase was shaken with an aqueous solution containing hydrogen peroxide, nitroso-DMAP, potassium chloride, and potassium hydroxide to form the copper complex of nitroso-DMAP and to remove the excess of reagent in the organic phase. The absorbance at 468 nm was measured against the reagent blank.

(Received June 7, 1985)

### Keyword phrases

Spectrophotometry of copper with 2-nitroso-5-dimethylaminophenol; solvent extraction of copper complex anion with zephiramine; analysis of iron and steel and aluminium alloys.