

微量金属の吸光光度法による定量分析 (第4報)

ソーダ灰中の銅の定量法

高 木 利 治
井 本 博

Spectrophotometric Determination of Traces of Metal (4)

Determination of Copper in Soda Ash

Toshiharu Takagi

Hiroshi Imoto

Spectrophotometric method for the determination of copper in soda ash is employed as follows; Fifty-gram sample was dissolved in conc. HCl. Solution was filtered and transferred to a 250 ml. volumetric flask and made up to the mark.

A 50 ml. aliquot was transferred to a suitable separatory funnel and 10 ml. of the ETA-citrate mixture was added, and neutralized the solution to thymol blue paper with conc. NH_4OH .

Then the resulting solution was thoroughly shaken to mix the contents and 1 ml. of 1% diethyldithiocarbamate solution was added. Exactly 30 ml. of CCl_4 was added immediately, put a stopper on and shaken vigorously for 5 min. and then left to allow the layer to separate.

The CCl_4 layer was drawn off through dry filter paper to remove traces of water, and the absorbancy value was determined with a photometer at $436 \text{ m}\mu$ using a 5 cm cell.

In the above description, elimination of interference ion, optimum PH for extraction, stability of color complex, effect of concentration of NaCl, and precision of the method were studied.

1. まえがき

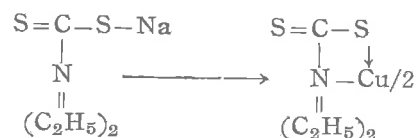
今回食品衛生法の一部改正に伴って食品添加物の範囲が拡大され、当社製品のソーダ灰、塩酸等もその適用を受けることになった。問題点として重金属およびヒ素含有量がうんぬんされているが、その内重金属に関しては現状の検査法ではあきらまらない点があり、重金属として測定される金属各々について単独定量を計画してソーダ灰中の銅をジエチルジチオカルバミン酸ソーダにより吸光光度法で定量した。

2. 定量法要旨

微量の銅の比色法は古来よく研究されており、代表的な比色用試薬にはジチゾン、ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ、クプロイン、ネオクプロイン、ベンゾインオキシム、ルベアン酸、アンモニア等極めて多数ありそれぞれ特長がある。²⁾ この内比較的よく利用されるのがジチゾン法、¹⁾ ジエチルジチオカルバミン酸法、アンモニア法であるがジチゾン法は抽出滴定法、

混色法ともに煩雑であり、かつ熟練した操作を必要とし、また試薬自身の着色のため基準液に対する試料液の吸光度の差が小さく芳しくない。このためジエチルジチオカルバミン酸法を採用して本実験を行った。

ジエチルジチオカルバミン酸ソーダは酸性、中性、アンモニア性で銅(II)と反応して黄褐色のジエチルジチオカルバミン酸銅 (以下銅-カルバメートと略称する) を作る。この反応は銅に対して最も鋭敏な反応の一つでこの反応で生じた化合物は次の通りである。³⁾



そしてこの銅-カルバメート錯塩は種々の有機溶媒に溶けるから妨害イオンの影響を減少させ、鋭敏度を増すためにも抽出比色法がよく用いられ、またこの抽出液の色調はある程度まで銅量に比例するから比色法で定量可能である。しかし本試薬は銅に対して反応するのみならずニッケル、コバルト、鉄、ビスマスなどと

も反応し、すでに本試薬によるニッケル、コバルト、銅の同時定量法が報告されている⁴⁾位であるから銅に対する特殊試薬とは言い難い。このため銅以外の金属をマスクするためピロリン酸塩、クエン酸塩、アンモニヤのごとくこれら妨害イオンと錯塩を作る試薬が併用されているが、最近クエン酸塩とETAを併用することによりビスマス以外の他の金属の妨害作用を完全に除去し得る報文^{5),6)}に接したのでこれを用いた。また本実験では試料を塩酸で中和する際生ずる食塩が抽出、呈色に如何に影響するかを特に検討した。

3. 基礎実験の部

[1] 主な調製試薬および使用機器

(1) 銅(II)標準溶液

結晶硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ から飽和熱溶液を作り、ろ過してからこの液量の3~4倍量のエチルアルコールをかきまぜつつ加え、析出した粉末状結晶を吸引ろ過し空气中で乾燥する。この0.3928gを精秤し水に溶解後濃硫酸10ml.を加えてから水で11にうすめる。1ml=100 γ Cu(II). 使用時にはこれを10倍にうすめた1ml=10 γ Cu(II)を用いた。

(2) ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ溶液⁷⁾

関東化学製特級品 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa}$ 1g を水100mlに溶解し、ろ過して褐色ビンに貯えた。この水溶液は徐々に酸化して濁りを生ずるが褐色ビンに貯えると一週間位安定である。最初からろ過しても着色しているものは四塩化炭素で無色になるまで振るとよい。以下本試薬をカルバメート溶液と略称する。

(3) クエン酸アンモン-ETA混合液

関東化学製一級品クエン酸アンモン $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 200g および ETA (Dotite 2NA) 50g を水に溶解して全量を11にし、ろ過して褐色ビンに貯えた。必要あらば常法⁸⁾により精製する。

(4) 四塩化炭素

和光純薬製一級品を濃硫酸で振り、水で洗浄してから30%苛性ソーダ液で二、三回振り、再び水で洗浄してから塩化カルシウムで脱水、蒸留した。

(5) 吸光度測定

島津製 QB-50 型光電分光光度計 (10-mm, 50-mm 液槽)

(6) 抽出操作

長円錐形の容量約200ml.の分液漏斗で約100ml.の目盛のつけてあるもの。栓、活栓のスリ合わせは充分に密に行い、グリースは使用しない。

[2] 吸収スペクトル

四塩化炭素で抽出した銅-カルバメート錯塩の吸収

スペクトルは図1の通りで紫外部領域では272m μ , 294m μ に、可視部領域では436m μ にそれぞれ極大吸収が認められた。しかし紫外部領域では両波長ともに共存する食塩、鉄(III)の影響が大きく、また定量可能範囲も小であるため実用的な436m μ で吸光度測定を行うことにした。

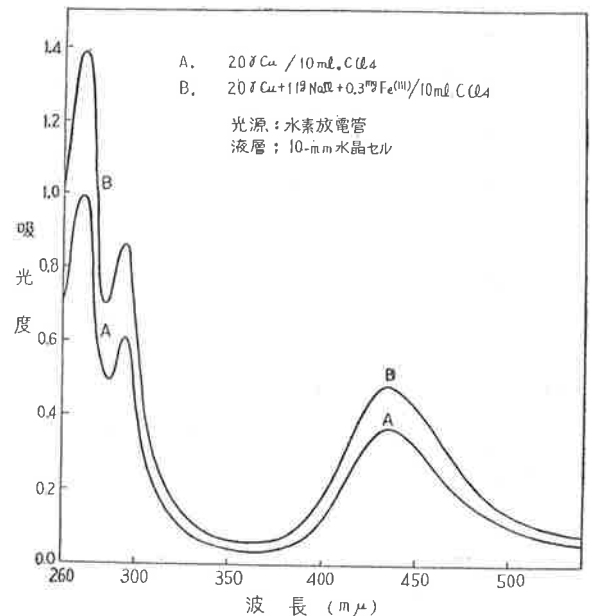


図1 吸収スペクトル

[3] クエン酸アンモン-ETA混合液の妨害除去効果

ETAは次のごとく2, 3価の金属と可溶性のキレート化合物を作る。

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_4 + \text{Me}^{++} \rightarrow \text{Na}_2\text{MeY}_4 + 2\text{H}^+$ (Meは2, 3価の金属)ここに生じた Na_2MeY_4 の安定度は金属により異なり、また一般にETAが2, 3価の金属と錯塩を作るためにはアルカリ性であることが必要である。しかしこの条件では他の金属イオンも銅とともにETAと錯塩を形成するが銅のみがカルバメート試薬により非常に安定な銅-カルバメート錯塩を作り、銅-ETA錯塩から分離することができる。そしてビスマス以外の他の金属はETAの存在下ではカルバメート試薬と反応しない。これは銅-ETA錯塩は比較的銅-カルバメート錯塩より安定度がなく、また他の金属とETAの錯塩は銅-カルバメート錯塩より非常に安定であるためである。またETAの過剰は銅-カルバメート錯塩の生成に影響せず、時々アンモニヤを加えすぎて白色の結晶状沈澱を生じてもクエン酸塩の共存する場合はこのようなことはなかった。

以上の理由でビスマス以外の妨害イオンの影響は除去し得るがソーダ灰中には往々鉄粉が混入し、これを塩酸で溶解する際予想以上の鉄が共存する場合もある

のでこれを調べた結果は表1の通りで鉄(III)は1mg位までほとんど影響がない。

表1 鉄(III)の影響

実験No.	Cu(II)採取量	Fe(III)添加量	NaCl添加量	測定吸光度(液層50-mm)	水層液の色調
1	20 γ	—	11.8g	0.810	無色
2	〃	0.2mg	〃	0.820	〃
3	〃	0.5	〃	0.822	〃
4	〃	1.0	〃	0.821	〃
5	〃	—	5.3	0.800	〃
6	〃	3.0	〃	0.830	赤褐色
7	〃	5.0	〃	0.840	〃

(注) CCl₄ 使用量は 30.0ml

〔4〕錯塩生成および完全抽出のPH

前述のごとく銅-カルバメート錯塩は酸性、中性、アンモニア性の何れでも生成するが酸性(PH2~4)では共存する鉄がカルバメート試薬と反応して黒緑色の鉄カルバメートを沈澱する。また本法はETAを用いているため〔3〕に記したごとく一般にアルカリ性(PH4~10)であることが反応条件となる。次に迅速に完全抽出し、また抽出液の色調が安定であるためのPHは7.2~10.5と言われるので、この範囲内にPHを調節するためチモールブルー試験紙(PH8.0~9.6黄→青)を用いた。この際試験紙は液中には入れないように注意した。

〔5〕四塩化炭素の抽出効率におよぼす振り時間

銅-カルバメート錯塩を四塩化炭素で抽出する際普通は四塩化炭素の一定量を数回に分けて抽出し、これら抽出液を混合してその色調を測定しているが、第二回目の抽出液はほとんど無色であるから最初から四塩化炭素の一定量で唯一回振り、抽出して測定した。こ

表2 振り時間

実験No.	Cu(II)採取量	CCl ₄ 使用量	振り時間(min)	測定吸光度(液層10-mm)
1	—	10ml	5	0.000
2	20 γ	〃	2	0.229
3	〃	〃	3	0.258
4	〃	〃	5	0.387
5*	〃	〃	5	0.388
6	〃	〃	6	0.388

* 4% NH₂OH・HCl 2.0ml 添加

の時の振り時間は5分間で完全に抽出し得ることを認めた。この際抽出前に塩酸ヒドロキシルアミン溶液の少量を加えてから抽出すると短時間に抽出が完了し、かつ抽出液の安定度を増すと言われるが、⁹⁾実験の結果ほとんどこれの必要がなかった。

〔6〕銅-カルバメート錯塩四塩化炭素抽出液の安定性

四塩化炭素中の銅-カルバメート錯塩の色調は暗中でも相当安定であり、直射光にあてると3時間位で退色が認められた。ここでは直射光をさけた普通の状態でその安定性を調べた結果は表3の通りで充分安定であった。

表3 安定性

放置時間(min)	測定吸光度(液層50-mm)				
	0	30	60	120	180
Cu(II)20 γ +NaCl 11.8gr +Fe(III)1mg	0.821	0.820	0.819	0.815	0.813

〔7〕抽出剤の選定および抽出液の脱水法

銅-カルバメート錯塩は四塩化炭素の外にイソアミルアルコール、酢酸アミル、プロモベンゼン、クロロフォルムなどの有機溶媒にも溶解し抽出されるが次の理由で四塩化炭素を抽出剤として選定した。

- (1) 比重が大であるため分離操作が便利である。
- (2) 溶解度、蒸気圧が他の溶媒よりも小である。
- (3) 価格低廉である。

また抽出液を水層から分離する際僅かでも水滴が混入すると吸光度に大きく影響するものでこのため種々の分離法があり、ろ紙による脱水分離はあまり行われていないようである。これはろ紙により銅-カルバメート錯塩の色調が吸着されるためと推察されるが一方、ろ紙を用いて脱水している例もある。¹⁰⁾乾燥したろ紙によるのが操作は最も迅速簡易であるのでこの方法の良否を実験した。この結果は表4の通りでろ紙による色調の退色は認められなかった。

表4 ろ紙の影響

実験No.	Cu(II)量 γ /CCl ₄ 10ml	測定吸光度(液層10-mm)	備考(ろ紙の使用)
1	10	0.201	使用
2	〃	0.201	使用せず
3	20	0.422	使用
4	〃	0.422	使用せず

〔8〕食塩の影響

試料ソーダ灰を塩酸で中和する際生ずる食塩が銅-

カルバメート錯塩の生成およびこれの抽出に如何に影響するかを調べた。すなわち銅(II)の一定量に対して食塩溶液(約250g/l NaCl)を種々量加え、その後抽出し各液の吸光度を測定した。この結果は表5の通りで、この結果食塩の影響は僅かながら認められたので検量線作製の際も試料溶液と同量の食塩を添加してこれの影響をなくすようにした。また中和で生ずる食塩は計算の結果後述操作法の通り試料を採取し分採した場合約11gである。なお下記の実験では何れも添加食塩のブランク試験を行い補正してある。

表5 食塩の影響

実験 No.	Cu(II) 採取量	Na Cl 添加量	測定吸光度
1	20 γ	—	0.385
2	//	6.3 g	0.423
3	//	12.5	0.426
4	//	18.8	0.429
5	//	25.0	0.436
6	//	—	0.721
7	//	6.3	0.728
8	//	12.5	0.736
9	//	11.0	0.744
10*	//	11.0	0.731

(注) 実験 No. 1~5 は 10ml の CCl_4 で抽出し 10-mm セルで測定
 実験 No. 6~10 は 30ml の CCl_4 で抽出し 50-mm セルで測定 * 4% $NH_2OH \cdot HCl$ 2ml. 添加

〔9〕検量線

以上の基礎実験をもとにして銅(II)量に対する吸光度との関係をプロットして検量線を作製した。初期の実験では 10-mm セルを用いたが試料の吸光度の読みが小であり精度が劣るので 50-mm セル使用の場合も作製した。この結果はそれぞれ図2, 3の通りである。可視部における最大吸収波長である 436 $m\mu$ で測定したら最も鋭敏であるが、四塩化炭素 10 ml 中に 30 γ 以上の銅を含有する時ベアの法則は成立しなくなる。しかし 500 $m\mu$ では鋭敏性は 436 $m\mu$ に劣るがベアの法則は 30 γ 以上でも成立する。故に吸光度測定の際の波長の選定は希望する鋭敏度によって決定したらよい。ごく一般的に言って銅含有量の多い試料の場合は図2を、少い場合は図3を用いたら妥当である。

次に図3に示した銅量と吸光度との関係を最小自乗法を適用して求めた実験公式は次式のごとくになった。

$$X = 27.756 E \dots\dots\dots(1)$$

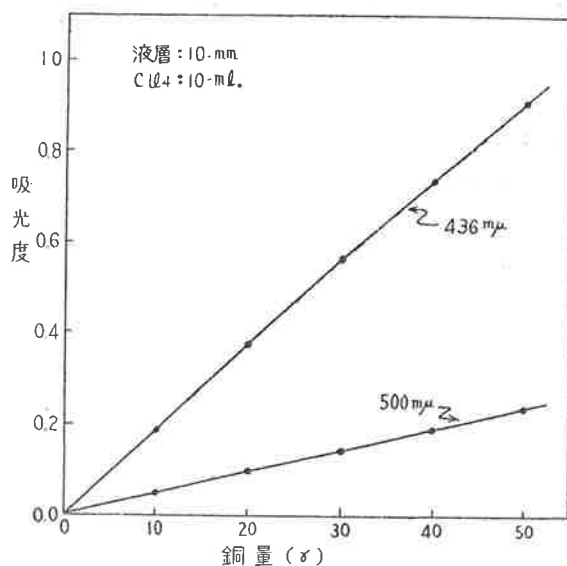


図2 検量線

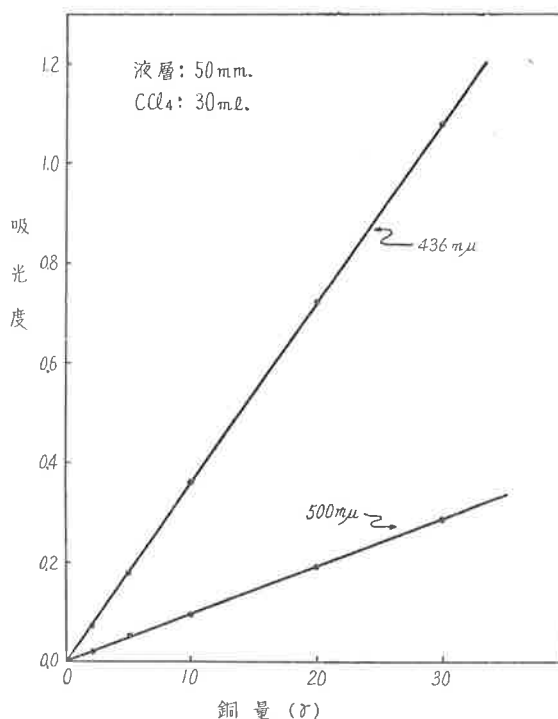


図3 検量線

ただしEは50-mmセルを使用した際の436 $m\mu$ における測定吸光度でXはその際の銅(II)の γ 量である。

4. 定量法の部

〔1〕定量操作法

- (1) 試料ソーダ灰を上皿天秤を用いて 50.0g 採取し、500ml ビーカー中で少量の水に溶解し、これに濃塩酸約 80 ml を静かにかきまぜながら加えて微酸性とする。
- (2) 加熱して飽和臭素水数滴を加え共存鉄を酸化する (備考1)

- (3) 冷後 250 ml メスフラスコにろ過して移し、標線まで水でうすめ、よく混合して試料溶液を作る。
- (4) この中から 50 ml をピペットで分液ろ斗に分採し、クエン酸アンモン-ETA 混合液 10ml を加え、さらに28%アンモニヤ水をチモールブルー試験紙が青変するまで加えてアンモニヤ性にする。
- (5) 1%カルバメート溶液1 mlを加えてよく混合し、直ちに純四塩化炭素 30.0 ml (備考2) を加え密栓して5分間激しく振る。
- (6) 二層に分離後乾燥したろ紙 (東洋ろ紙 No. 5A), ろ斗を通して抽出液のみを分離し、これを小ビーカーにうけ、直ちに50-mm セルを用いて436 μ でその吸光度を測定する。(備考3)
- (7) 基準液は検量線作製の際用いた純食塩溶液 (約 275g/l NaCl) 40 ml を直ちに分液ろ斗にとりクエン酸アンモン-ETA 混合液以下を上記同様に加え、同様に操作して得た抽出液を用いる。
- (8) 銅標準液を用いて上記通り操作して得た検量線を用いて銅量を算出するか、または前述の(1)式のいずれかを用いて銅量を算出する。

- 備考 1. 妨害しない程度共存を許容される鉄は必ず第二鉄の状態でなければならぬ。
- 2. 30ml. のピペットがないため 50ml. メスシリンダーを用いてできるだけ正確に 30ml. 加えた。
 - 3. 正確を期するため中和に要した同量の濃塩酸についてもブランク試験を行い、この吸光度および両セルに純四塩化炭素を満たしてセル補正を行って得た吸光度とを試料の吸光度から差引くこと。

〔2〕 定量結果

(1) 前述定量操作法にもとづき昭和32年2月27日の1, 2, 3動のライト灰について分析してみた。この結果は表6の通りである。

表6 分析結果 (その一)

試料 No.	測定吸光度	真の吸光度	Cu(II)量 γ /10g	Cu %	Cu p.p.m.
No. 1	0.0320	0.0241	0.7	0.000007	0.07
No. 2	0.0362	0.0283	0.8	0.000008	0.08
No. 3	0.0362	0.0283	0.8	0.000008	0.08
ブランク	0.0079	—	—	—	—
セル補正值	0.0000	—	—	—	—

すなわち各試料ともに銅含有量は極く微量でこのため測定吸光度値も小さく吸光光度法による誤差範囲に入るのので、この3試料溶液を混合し、これに各一定量の銅標準液を加えて再定量してみた。この結果は表7の通りである。

表7 分析結果 (その二)

実験 No.	銅標準液添加量 γ	測定吸光度	真の吸光度	検量線から求めた銅量 γ	真の銅量 γ
1	—	0.041	0.033	0.9	0.9
2	5	0.234	0.226	6.3	1.3
3	10	0.415	0.407	11.3	1.3
4	20	0.770	0.762	21.2	1.2

(2) 各社のソーダについて灰で分析した結果は次の通りである。

表8 分析結果 (その三)

実験 No.	社名	採取月日	真の吸光度	Cu γ /10gr	Cu %	Cu p.p.m.
1	英国製 (ライト)	昭 29. 1	0.046	1.3	0.000013	0.13
2*			0.036	1.0	0.000010	0.10
3	A社 (デンス, 粉)	昭 31. 3	0.540	15.0	0.000150	1.50
4*			0.509	14.1	0.000141	1.41
5	B社 (デンス, 粉)	昭 31. 4	0.066	1.8	0.000018	0.18
6*			0.063	1.7	0.000017	0.17
7	C社 (デンス, 粒)	昭 30. 8	0.414	11.5	0.000115	1.15
8*			0.458	12.7	0.000127	1.27
9	D社 (デンス, 粒)	昭 32. 2	0.854	23.8 γ /4g	0.000595	5.95
10*			0.840	23.4 γ /4g	0.000585	5.85

表8中*印はいずれも各試料中の鉄をアンモニア水で除去してから250ml.にうすめたもので、この結果から分るとく水酸化鉄の沈澱とともに微量の銅が吸着されることを認めた。故に鉄が妨害限度以下の場合には脱鉄せずに操作した方がよい。この水酸化鉄による銅の吸着をふせぐため炭酸ソーダで脱鉄する方法⁴⁾もある。

英国製、D社製の製品については発光分光分析法でも実験し、ともに銅の存在は認められたがいずれも分解能が小さく、またその存在量が微量のため定量することはできなかった。

〔3〕精 度

検量線からも分る通り銅30γ位まで直線関係が成立するが定量の結果は既述のごとく吸光度が0.1以下でしたがって銅量が2γ前後の場合もあったのでこの程度の銅量についてその繰返し精度を調べた結果は表9の通りであった。

表9 繰返し精度

	Cu 1γ		Cu 2γ		Cu 3γ	
	測定した吸光度	吸光度からの偏差	測定した吸光度	吸光度からの偏差	測定した吸光度	吸光度からの偏差
	0.034	0.001	0.074	0.002	0.106	0.001
	0.034	0.001	0.073	0.001	0.104	0.001
	0.035	0.002	0.070	0.002	0.103	0.002
	0.032	0.001	0.071	0.001	0.106	0.001
	0.031	0.002	0.072	0.000	0.105	0.000
平均吸光度	0.033		0.072		0.105	
吸光度範囲	0.004		0.004		0.003	
平均偏差	0.0014		0.0012		0.0010	
最高偏差	0.002		0.002		0.002	
平均比較偏差	4.24%		1.67%		0.95%	
最高比較偏差	6.06%		2.78%		1.90%	

表9の範囲内における銅量と吸光度との関係を最小自乗法を用いて計算すると次式の通りである。

$$X = 28.4426 E$$

5. むすび

ソーダ灰中の銅の定量を行い次の結論を得た。

〔1〕ソーダ灰中にはその製造装置からくるためか銅

は微量存在する。しかしこれは偏析している傾向が多い。しかしこれを合成しょうゆ用の中和剤として用いる時その生理作用に対する制限量は未決定で、人体には毒性軽微でかつ輝散性も低くま

〔2〕ソーダ灰中の銅の定量に本法を適応する場合次の点に特に留意する必要がある。

- (1) 発色試薬の安定性
- (2) 中和で生ずる食塩の影響
- (3) 錯塩生成および完全抽出のためのPH調節
- (4) 抽出時間
- (5) 銅量が特に微量の場合は使用試薬についてもブランク試験を行い、要すれば基準液をできるだけ透明にするため使用試薬の精製に留意すること。

〔3〕本法はアルカリ製品以外の試料についても適応可能と思われる。

6. 参考文献

- 1) 内藤多喜夫, “有機試薬による分析法” p.175 (1950).
- 2) G. Borchardt, J.P. Butler,; Anal. Chem., 29, 414 (1957).
- 3) J. V. Dubsy; Mikrochemie, 28, 145 (1950).
Chem. Abst.,34, 4686 (1940).
- 4) J. M. Chilton; Anal. Chem., 25, 1274 (1953)., 26, 940(1954).
- 5) K. Lu. Cheng, R. H. Bray; Anal. Chem., 25, 655(1953).
- 6) H. J. Cluly; Analyst, 79, 561(1954).
- 7) Committee on Analytical Reagents A.C.S.; Anal. Chem., 25, 369(1953).
- 8) 重松恒信, 分析化学講座“比色分析法” p.104 (1956).
- 9) Y. Murakami; Bull. Chem. Soc. Japan, 23, 3 (1950).
- 10) F. J. Welcher; “Organic Analytical Reagents” vol. 4, p.88
- 11) 大草寛, 多田治, “環境の有害物測定法” p.405 (1957).