

ビオルル酸による銅の吸光光度定量

松崎浩司*・原澤四郎*

Spectrophotometric Determination of Copper with Violuric Acid

Kōji MATSUSAKI and Shirō HARASAWA

Abstract

Copper with violuric acid at pH 9 formed a watersoluble yellow complex with absorption maximum at 343 m μ , by which copper was spectrophotometrically determined.

The sample solution containing 20~75 μ g of copper was transferred to a 25 ml volumetric flask. The pH was adjusted to 9 with 5 ml of buffer solution (0.2 M H₃BO₃ and KCl:0.05 M Na₂B₄O₇ 1:4), and 5 ml of 4.0 \times 10⁻³ M violuric acid solution was added. After 15 minutes the absorbance was measured at 343 m μ against reagent blank. The apparent molar absorptivity at 343 m μ was 16200, and the sensitivity was 0.0040 μ g Cu/cm². The mole ratio of copper to violuric acid was 1:4.

Cations such as iron, cobalt, nickel, chromium and anions such as citrate, oxalate, thiosulfate, EDTA, cyanide ion interfered.

1. 緒言

ビオルル酸は種々の金属と有色の錯体を作るのでペーパークロマト法における呈色試薬^{1),2),3)}や重量分析試薬⁴⁾として利用されている。吸光光度定量試薬としての利用は少なく銅^{5),6)}、鉄⁷⁾、ランタン⁸⁾があるのみであり、著者らは先にコバルト⁹⁾について報告した。

銅-ビオルル酸錯体については Lemerle ら^{10),11)} および Leermarkers ら⁵⁾の物理化学的研究、Ziegler⁶⁾による吸光光度法および Soloclovnikof¹²⁾による銅のキレート滴定における指示薬としての報告があるが、いずれも 415m μ での吸収を扱ったものである。著者らはさらにアルカリ性で 343m μ に別の吸収を見出した。この領域ではビオルル酸自身も吸収を示し、測定条件としては良くないが、これを銅の吸光光度定量法として利用するための基礎的条件について検討した。この結果 415m μ (pH5.6)における方法の約6倍の感度をもつことがわかった。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

銅標準溶液：金属銅（純度 99.99%）を少量の塩酸に溶解し、水でうすめて 0.01M とし、必要に応じて適当にうすめて用いた。

ビオルル酸溶液：片山化学製ビオルル酸 3.142g を

水に溶解し、500ml とした。

緩衝液：リン酸二水素カリウム-ホウ砂系およびホウ酸-塩化カリウム-ホウ砂系の 2 種の組成の溶液を所定の pH に調節して用いた（いずれも特級試薬を用いた）。

その他の試薬：すべて特級品を用いた。

2.2 装置

吸光度の測定：日立 139 形分光光度計により、光路長 1 cm の石英セルを用いて行なった。

pH の測定：日立-堀場 M-5 形ガラス電極 pH メーターを使用した。

3. 実験および結果

3.1 定量操作

銅 20~75 μ g を含む溶液を 25ml のメスフラスコにとり、ホウ酸と塩化カリウムがおのおの 0.2M である溶液と 0.05M ホウ砂溶液の混合液 5ml を用いて pH を 8.7~9.2 に調節する。4.0 \times 10⁻³M ビオルル酸溶液 5.0ml を加え水で標線までうすめる。15 分間放置後同様に作った試薬ブランクを対照として 343m μ で吸光度を測定する。

3.2 吸収曲線

pH 5.6 および 8.9 における銅-ビオルル酸錯体の吸収曲線を Fig. 1 に示す。pH 5.6 では 415m μ および

* 工業短期大学部工業化学教室

340 $m\mu$ に吸収極大を示した。pH 8.9では415 $m\mu$ での吸収極大は消失し肩状となり、近紫外部の吸収はやや長波長側へシフトし343 $m\mu$ により大きな吸収極大を示した。

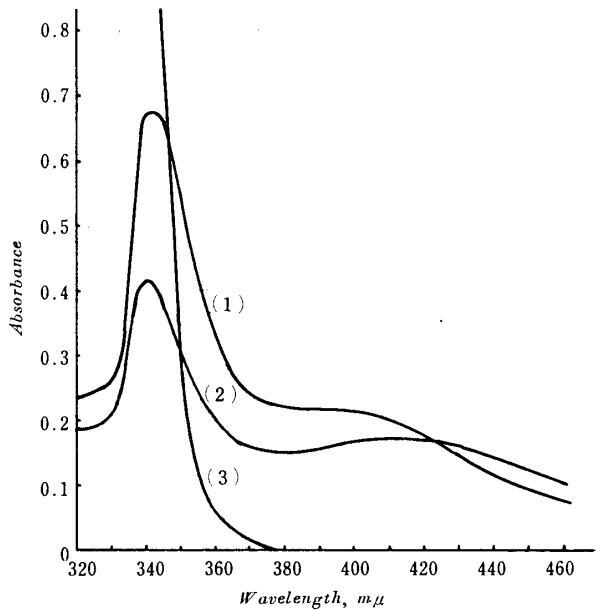


Fig. 1 Absorption spectra of violuric acid and copper-violuric acid complex

Cu : (1) $4.0 \times 10^{-5} M$, (2) $8.0 \times 10^{-5} M$, (3) 0
Violuric acid : (1), (2), (3) $8.0 \times 10^{-4} M$
pH : (1), (3) 8.9, (2) 5.6
Reference : (1), (2) Reagent blank, (3) Water

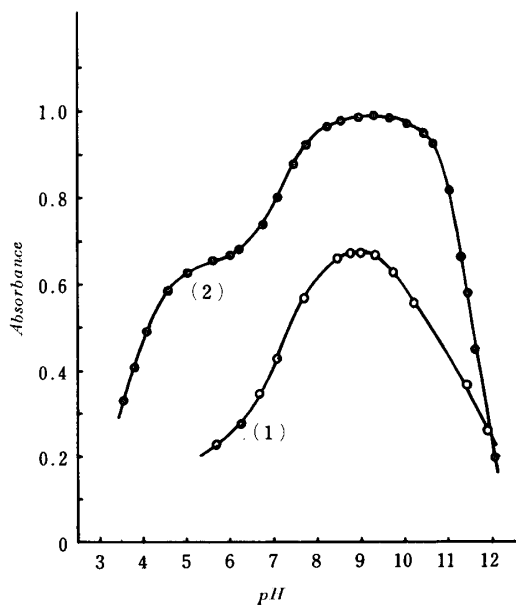


Fig. 2 Effect of pH on absorbance

Cu : (1) $4.0 \times 10^{-5} M$, (2) $2.0 \times 10^{-4} M$
Violuric acid : (1) $8.0 \times 10^{-4} M$, (2) $2.0 \times 10^{-3} M$
Wavelength : (1) 343 $m\mu$, (2) 415 $m\mu$

3. 3 pHの影響

3. 1の操作法に従って0.1Mリン酸二水素カリウム溶液、0.05Mホウ砂溶液と0.1M水酸化ナトリウム溶液を用いpHを調節し、343 $m\mu$ での吸光度に及ぼすpHの影響を調べた。結果をFig. 2に示す。pH 8.7~9.2で吸光度は最大となった。参考のため415 $m\mu$ における結果も併せて示す。この場合pH 5.6付近では肩状となりpHが高くなるにつれて吸光度は増大し、やはりpH 9付近で最大となった。このことはpH 5.6付近のものとは別の錯体を生成しているものと考えられる。

3. 4 ビオルル酸の濃度の影響

3. 1の操作法でビオルル酸溶液の量のみを変え、吸光度に及ぼすビオルル酸の濃度の影響を検討した。結果をFig. 3に示す。4.0 $\times 10^{-5} M$ の銅25mlに対して4.0 $\times 10^{-3} M$ のビオルル酸溶液3ml以上加えれば吸光度は一定となる。本実験ではビオルル酸溶液5.0mlを加えることにした。

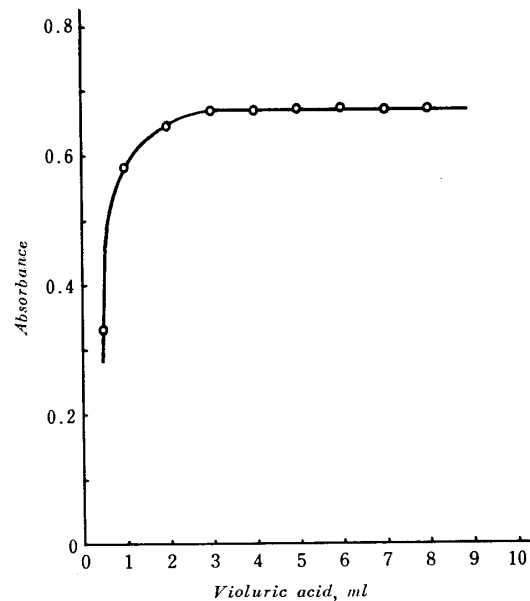


Fig. 3 Effect of violuric acid concentration on absorbance

Cu : $4.0 \times 10^{-5} M$, Violuric acid : $4.0 \times 10^{-3} M$
pH : 8.9, Wavelength : 343 $m\mu$

3. 5 放置時間の影響

3. 1の方法で発色させたのちの吸光度の経時変化をFig. 4に示す。錯体の発色は瞬時に起こり、その後徐々に減少し、5時間後には吸光度は約5%低下した。リン酸二水素カリウム-ホウ砂系の緩衝液を用いても同様の結果となった。このため吸光度を測定する時間

は一定する必要があり、本実験では15分後から30分後の間に測定を行なった。

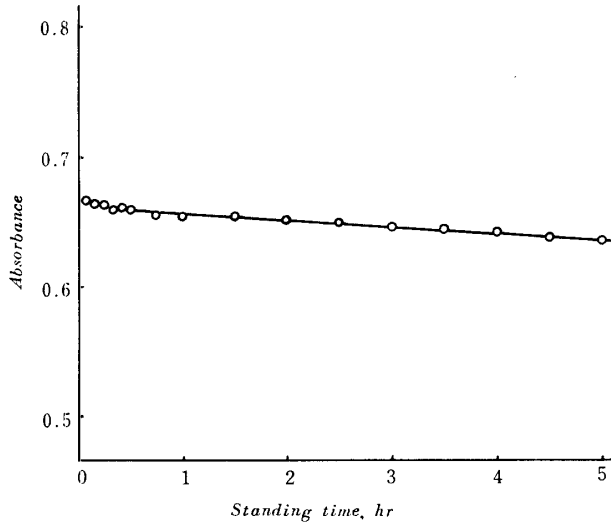


Fig. 4 Effect of standing time on absorbance

Cu : $4.0 \times 10^{-5} M$, Violuric acid : $8.0 \times 10^{-4} M$
 pH : 8.9, Wavelength : 343m μ

3.6 錯体の組成

pH 8.9 での 343m μ における銅-ピオールル酸錯体の組成比を連続変化法で求めた。結果をFig. 5に示す。Fig. 5によれば [銅] / [銅] + [ピオールル酸] の値が 0.19において吸光度は最大となる。すなわちこの錯体

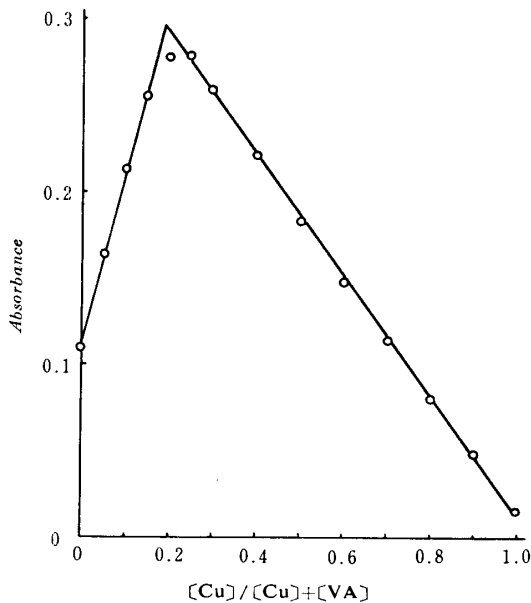


Fig. 5 Continuous variation method

VA : Violuric acid
 [Cu] + [VA] : $1.0 \times 10^{-4} M$
 pH : 8.9, Wavelength : 343m μ

は銅とピオールル酸が1 : 4で結合していると推定される。また Fig. 3を利用しモル比法として計算しても同様な結果が得られた。

3.7 検量線

以上検討の結果銅の定量条件としては3.1の操作が適当であることがわかったので、検量線を作りFig.6に示す結果を得た。銅 $5.6 \times 10^{-5} M$ までベールの法則にしたがう。Ringbomの図示法による最適範囲は $1.2 \sim 4.8 \times 10^{-5} M$ となった。検量線から求めた分子吸光係数は 343m μ においては16200であり、Sandell 表示法による感度は $0.0040 \mu g/cm^2$ となった。これは 415 m μ (pH 5.6) の場合の約6倍の感度である。しかしピオールル酸溶液を長期間放置すると感度はやや低下する傾向が見られた。このためピオールル酸溶液はしばしば新しく調製する必要がある。

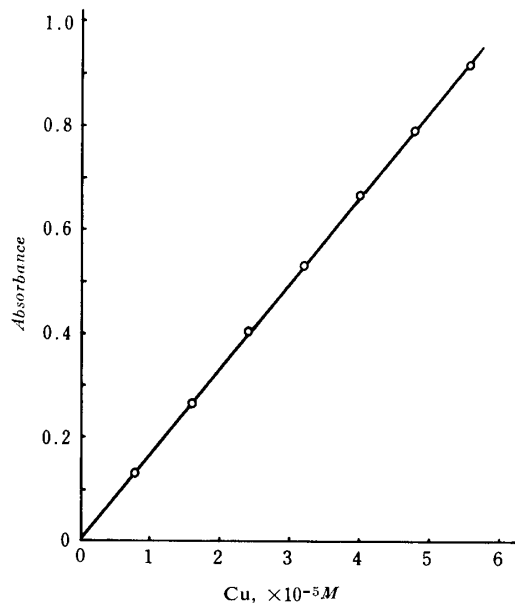


Fig. 6 Calibration curve for copper

3.8 共存イオンの影響

リン酸二水素カリウム-ホウ砂系(A)およびホウ酸-塩化カリウム-ホウ砂系(B)の2種の緩衝液を使用した若干の共存イオンの影響を Table 1に示す。陽イオンの場合この pH 領域で水酸化物として沈殿する金属イオンは当然妨害すると考えられるから低濃度で検討した。緩衝液(A)と(B)を比べた場合(B)の方がより妨害が少なかった。このことから定量操作には緩衝液としてはホウ酸-塩化カリウム-ホウ砂系を使用した。陽イオンでは鉄、コバルト、ニッケル、クロム、陰イオンではチオ硫酸、シュウ酸、クエン酸、EDTA、シアニオンが妨害することがわかった。

Table 1 Effect of diverse ions

Cation added	(μg)	Added as	Copper found (%)	
			(A)*	(B)*
NH_4^+	360	NH_4Cl	99.4	98.1
Fe^{3+}	(10 100)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	103.1	109.6
			140.9	188.4
Co^{2+}	(1.2 12)	CoCl_2	112.4	116.2
			240.9	204.9
Ni^{2+}	12	NiCl_2	157.0	159.0
Mn^{2+}	50	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	101.1	102.3
Cr^{3+}	100	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	26.9	21.8
Al^{3+}	100	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	85.6	98.4
Zn^{2+}	100	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	27.6	100.3
VO^{2+}	100	VOCl_2	102.2	100.0
Pb^{2+}	80	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	100.0	98.7
Hg^{2+}	80	HgCl_2	102.5	101.7
Ca^{2+}	100	CaCl_2	99.4	100.3
Anion added (mg)				
F^-	38	NaF	102.8	101.7
Cl^-	71	NaCl	102.8	100.8
NO_3^-	12	KNO_3	103.1	102.2
SO_4^{2-}	19	Na_2SO_4	102.8	102.2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	(2.2 22)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	100.3	99.5
			54.5	56.0
SCN^-	12	KSCN	102.5	102.0
CN^-	0.52	KCN	4.0	2.9
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	(1.8 18)	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	94.8	94.0
			63.2	64.3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	12	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	99.4	99.4
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	30	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	96.6	95.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	(3.8 38)	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	51.4	55.2
			21.4	23.9
EDTA	0.53	Disodium salt	0.8	0

Cu taken 12.7 μg * Buffer : (A) $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (B) $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-KCl-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

参 考 文 献

- 1) H. Erlenmyer, H. V. Hahn, E. Sorkin: *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1419 (1951)
- 2) A. Weiss, S. Fallab: *ibid.*, **37**, 1253 (1954)
- 3) W. Bock-Werthman: *Z. Anal. Chem.*, **193**, 403 (1963)
- 4) A. S. Bogonostsev: *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.*, **6**, 1046 (1963); *Chem. Abstr.* **61**, 1263 (1964)
- 5) P. A. Leermarkers, W. A. Hoffman: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5663 (1958)
- 6) M. Ziegler: *Z. Anal. Chem.*, **164**, 387 (1958)
- 7) P. Černý: *Chem. Listy*, **51**, 735 (1957); *Chem. Abstr.*, **51**, 9404 (1957)
- 8) E. Antnescu, S. Plostinara: *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 947 (1966)
- 9) 原沢四郎, 松崎浩司: *分化*, **18**, 1017 (1969)
- 10) S. Valladas-Dubois, J. Lemerle: *Compt. Rend.*, **260**, 145 (1965)
- 11) J. Lemerle, S. Valladas-Dubois: *ibid.*, **261**, 972 (1965)
- 12) P. P. Soloclovnikof: *Zh. Analit. Khim.*, **18**, 1026 (1963); *Chem. Abstr.*, **59**, 14551 (1963)

(昭和44年8月15日受理)