

# 硫化ナトリウムとピクリン酸の発色反応に及ぼす促進作用 を利用した超微量銅(II)とマンガン(II)の吸光光度定量

誌名	明治大学農学部研究報告 = Bulletin of the Faculty of Agriculture, Meiji University
ISSN	04656083
著者名	山本,大二郎 佐藤,大英
発行元	明治大学農学部
巻/号	87号
掲載ページ	p. 29-35
発行年月	1990年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# 硫化ナトリウムとピクリン酸の発色反応に及ぼす 促進作用を利用した超微量銅(Ⅱ)とマンガン(Ⅱ) の吸光光度定量

山 本 大二郎・佐 藤 大 英

(1990 年 10 月 31 日受理)

Spectrophotometric Determination of Ultratrace Amount of Copper(Ⅱ)  
and Manganese(Ⅱ) by Their Accelerating Effects on the Color  
Reaction between Sodium Sulfide and Picric Acid

Daijiro YAMAMOTO and Daiei SATO

## Synopsis

A new highly sensitive spectrophotometric analysis is proposed for ultramicro determination of copper(Ⅱ) and manganese(Ⅱ). This method is based on the accelerating effect by copper (Ⅱ) and manganese (Ⅱ) compounds on the color reaction taken place between sodium sulfide and picric acid. The absorbance of solution was measured at 463 nm against the reagent blank. The reaction rate,  $dA/dt$ , from 30 to 50 minutes had linear relation with the concentration of metals in solution. This method enabled the facile determination of copper (Ⅱ) and manganese(Ⅱ) at the ppb level. The validity of commercial sodium sulfide was examined on products supplied by several manufacturers, some of which could have never shown any accelerating effect though the cause of ineffectivity are not clear yet. The previous check for reagents is necessary.

## I. 緒 言

先に山本等<sup>1)~3)</sup>はトリチオ炭酸カリウム ( $K_2TTC$ ) に微量な銅(Ⅱ) やマンガン(Ⅱ) 化合物を添加すると発色し、反応速度論的方法で、銅やマンガンの超微量分析が可能であることを報告した。上記の発色反応は  $K_2TTC$  の二量化により、 $-S-S-$ (ジスルフィド結合) が生起する際、それらの金属化合物が接触的作用を行うと考えた。多硫化物化を行う反応を種々調べ、同様な発色が見られるものは無いかと検討したが、期待に反して全くというほど発見できなかった。唯一の例として、硫化ナトリウムとピクリン酸(酸化剤と考えた)の混合溶液が時間の経過にともなって発色し、その反応を微量な銅(Ⅱ) やマンガン(Ⅱ) 化合物が促進することを見出した。比色

硫化ナトリウムとピクリン酸の発色反応に及ぼす促進作用を利用した超微量銅(Ⅱ)とマンガン(Ⅱ)

法で、対照に両試薬の混合溶液を使用すると、試料側の吸収曲線に 463 nm のピークが徐々に現われ、その変化を経時的に追跡することによって、添加金属の超微量分析が可能であった。反応生成物は硫化染料系のものと思われ<sup>4)</sup>、その構造を解明することは困難であるが、反応速度と添加金属化合物の濃度との関係から、ppb オーダーの超微量分析ができた。

この方法で判明した一つの事実は、硫化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) で市販されている試薬で、製造会社が異なると、同じような発色は見られるが、銅(Ⅱ)やマンガン(Ⅱ)化合物の接触的促進に極めて大きな差異があったことである。7社の試薬について検討したが、数回の反復実験において、常に同一の結果を得た。原因を追究したが不明であった。このようなことは滅多にないことで、実験開始に先立って注意を要する。

結果としては超微量分析として特にすぐれたものとは言えないが、注意すべき点も含めて報告する。

## Ⅱ. 実 験

### 1. 装 置

紫外部と可視部の吸収スペクトルの測定、および、二波長法による吸収、吸光度の測定には、日立 557 型二波長分光光度計を使用した。試料の加温実験には同器の付属の恒温セルホルダーと、東京理科器械製 CH-250 型恒温槽を使用し、セルは光路長 1 cm のガラスおよび石英製を使用した。pH の測定には東亜電波工業製 HM-7 A 型 pH メーターを使用した。

### 2. 試 薬

試薬類はすべて市販の分析用試薬特級を使用した。ただし、硫化ナトリウムについては、関東化学製特級を用い、条件決定のための実験を行った。さらに、再現性の検討の必要から、他の 6 社(米山薬品製特級、和光純薬製特級、半井化学製特級、キンダ化学製特級および 1 級、純正化学製 1 級)の市販品を使用した。すべての硫化ナトリウムは結晶をエタノールで洗い、沓紙で湿りをぬぐってから使用した。

### 3. 操 作

容量 25  $\text{cm}^3$  の共栓付試験管に、(6~40)  $\text{ng cm}^{-3}$  の銅(Ⅱ) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を使用) 溶液を 10  $\text{cm}^3$ 、0.05  $\text{mol dm}^{-3}$  の硫化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) を 5  $\text{cm}^3$ 、(2.5~5.5)  $\text{mol dm}^{-3}$  のピクリン酸に 0.0025  $\text{mol dm}^{-3}$  の水酸化ナトリウムを加えた溶液 5  $\text{cm}^3$  を取って混ぜ、ただちに二波長分光光度計により測定を開始した。装置は波長 463 nm にセットし、3  $\text{mm min}^{-1}$  の走査速度で、吸光度の時間による変化を記録させた。

### Ⅲ. 結果と考察

#### 1. 硫化ナトリウムとピクリン酸との混合溶液の吸収スペクトルの時間的变化

図1は  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} : 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{NaOH} : 0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ , ピクリン酸 :  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の混合溶液に  $\text{Cu(II)}$  が  $10 \text{ ng cm}^{-3}$  になるように加えた溶液の  $440 \sim 600 \text{ nm}$  の裾の部分の吸収スペクトルで,  $30^\circ\text{C}$  にて, 5分ごとの変化を示す。この場合, 対照には水を用いている。銅を添加しなくても, 同様な変化であるが, このようなスペクトルでは両者の差を見出すことはほとんど不可能といってもよい。図2と図3は, 対照に金属を含まない試薬ブランクを用い,  $\text{Cu(II)}$  (図2) と  $\text{Mn(II)}$  (図3) がそれぞれ  $10 \text{ ng cm}^{-3}$  (10 ppb) になるように添加した溶液の  $400 \sim 600 \text{ nm}$  における差吸収スペクトルで,  $463 \text{ nm}$  に吸収極大を有する吸収スペクトルの時間的变化が明瞭である。

#### 2. ピクリン酸濃度の影響

ピクリン酸の濃度を  $2.5 \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の間で変化させ,  $30^\circ\text{C}$ , 40分反応させた後対照を試薬ブランクとし, 波長  $463 \text{ nm}$  で測定した吸光度の変化を図4に示す。

ピクリン酸濃度の増加にともなって分析感度が増加することは明瞭であるが, 対照に高濃度のピクリン酸を使用することは, 分光器の入射スリット幅を広くすることになり, 測定の際の誤差が大きくなる。図からは  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  近辺が適当とも思われるが, スリット幅はすでに開きすぎの嫌いがあり, また,  $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  以下ではあまりにも感度が低すぎるので, 本研究では, 特にことわらないかぎり  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  を使用した。

#### 3. 反応温度の影響

$\text{Cu(II)}$  の濃度を  $10 \text{ ng cm}^{-3}$  とし, 反応温度を  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  と変化した場合の反応曲線を図5に示す。図は試薬ブランクを対照として, 波長  $463 \text{ nm}$  で横軸に  $0 \sim 90$ 分までの時間を取り, 走査スピード  $3 \text{ mm min}^{-1}$  での結果である。

温度の上昇にともなって, 吸光度の最高値(反応曲線のピークの吸光度)は増加した。しかし,  $25^\circ\text{C}$  では反応がやや緩慢であり, また  $40^\circ\text{C}$  では急速なので, 本研究では  $30^\circ\text{C}$  を使用した。

#### 4. 検量線の作成

図5の反応曲線はほぼS字型であるが, 反応初期は複雑な様相を呈する。 $30 \sim 50$ 分では直線的な増加である。この直線部分のこう配 ( $\tan \theta$ ) を求めると, その量がほぼ銅(II)あるいはマンガ

硫化ナトリウムとピクリン酸の発色反応に及ぼす促進作用を利用した超微量銅（II）とマンガン（II）

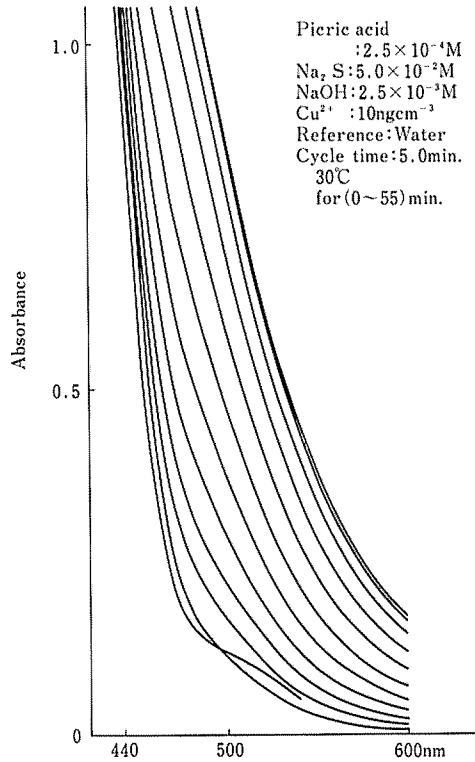


図 1 硫化ナトリウムとピクリン酸の混合溶液の吸収スペクトルの経時変化

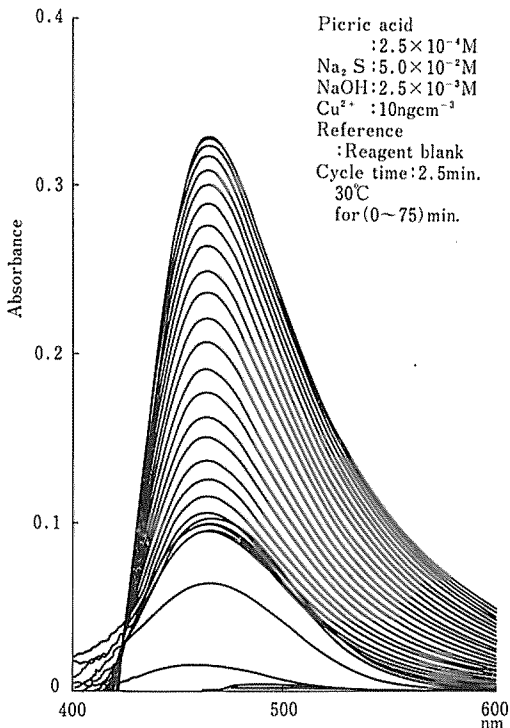


図 2 対照を試薬ブランクとした場合の経時変化（銅： $10 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）

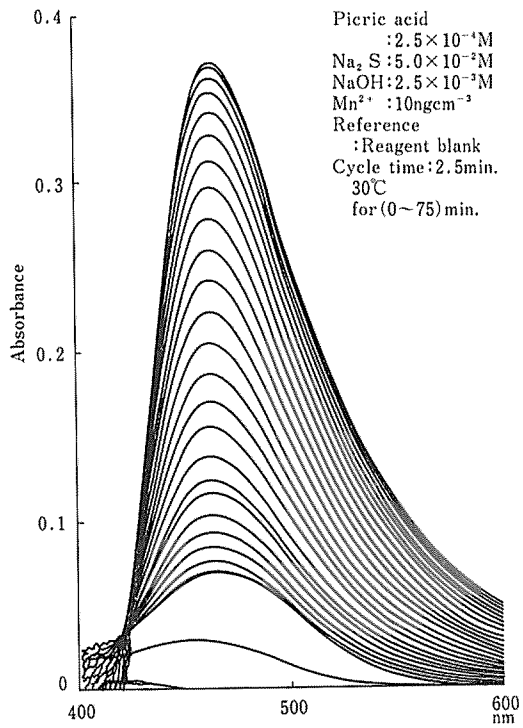


図 3 対照を試薬ブランクとした場合の経時変化（Mn： $10 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）

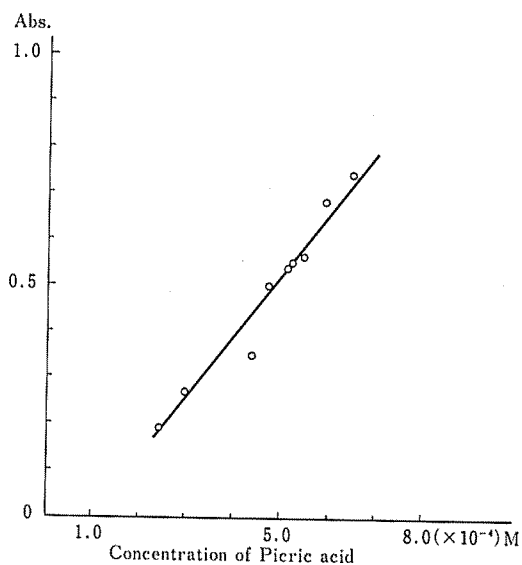


図 4 ピクリン酸濃度と吸光度との関係

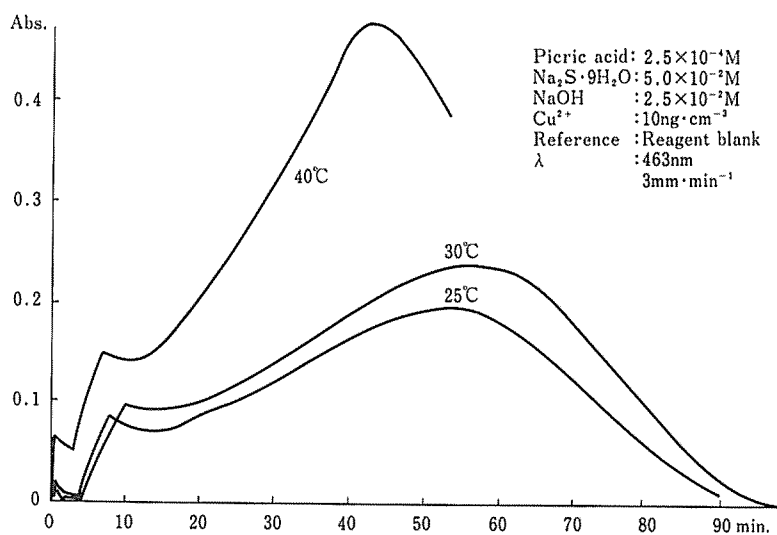


図 5 463 nm における反応曲線と温度との関係 (対照: 試薬ブランク)

ン(II)の濃度に比例していることが判明した。図6は銅(II)の3~20 ppbの範囲での  $\tan \theta$  ~濃度の曲線で、直線的関係が得られ、これを検量線として使用することができた。定量限界は大体 30 ppb ぐらいであった。

#### 5. 硫化ナトリウムのメーカーによる差異

上記の実験は関東化学KK製特級硫化ナトリウムで行ったが、再現性のよい結果が得られた。

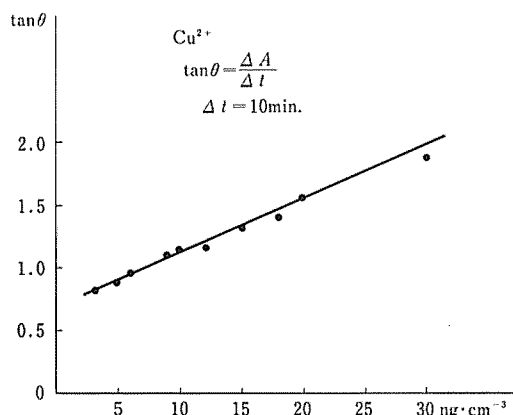


図 6 反応速度と濃度との関係で描いた検量線

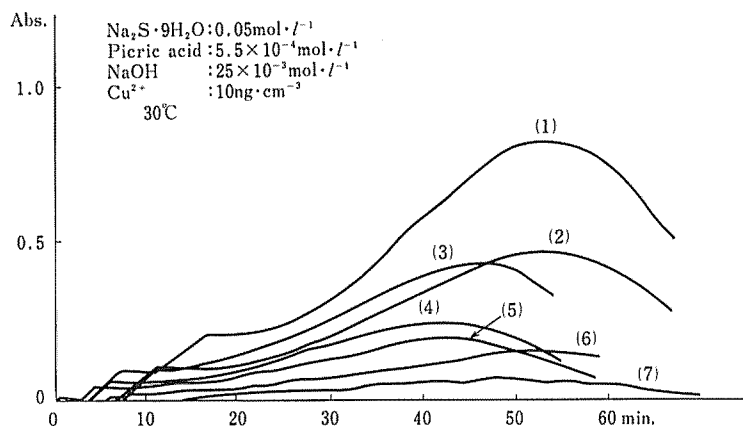


図 7 種々の市販硫化ナトリウムで得られた反応曲線

- |             |              |              |
|-------------|--------------|--------------|
| (1) 関東化学…特級 | (2) キンダ化学…1級 | (3) 米山薬品…特級  |
| (4) 半井化学…特級 | (5) 和光純薬…特級  | (6) キンダ化学…特級 |
| (7) 純正化学…1級 |              |              |

しかし、驚いたことには、他社のものでは僅かしか促進作用が見られなかったり、あるいは全く生じないものもあった。そこで、入手可能であった市販商品の7種を使用して反応を試みたところ、結果は図7のようであった。

何故このような現象を生じたかは全く不明であった。原因は硫化ナトリウムにあると考えられるので、スペクトル的に検討した。その結果は、非常に濃厚な水溶液において、図8に示すように、良い効果を与えた試薬では310 nm 付近にごく僅かな肩吸収を示し、そうでない試薬ではそれを欠如したことであった。製造過程にて混入すると考えられる不純物としては、 $\text{HS}^-$ 、多硫化物、遊離硫黄などであるが、それらを添加しても、上記のようなスペクトル変化も、また、効果にも変化が無かった。よって、この原因は全く未知の物質が関与しているとしか考えられない。将来における解明を待つ。それよりも、実験の開始にあたって、試薬硫化ナトリウムが果して有

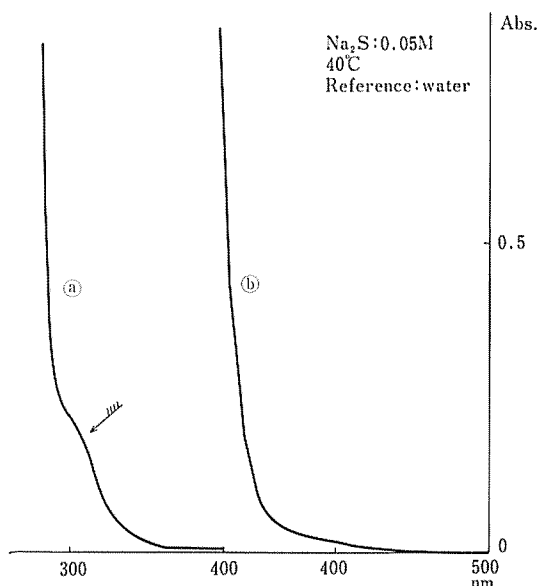


図 8 硫化ナトリウムの濃厚水溶液の吸収スペクトル

- Ⓐ 促進効果のあった試薬
- Ⓑ 促進効果の無かった試薬

効か否かをチェックすることが望ましい。

#### Ⅳ. 結 語

硫化ナトリウムとピクリン酸の混合溶液は時間の経過にもなって発色（463 nm に新しい吸収帯を生ずる濃色化）する。この反応は超微量の銅(Ⅱ)やマンガン(Ⅱ)の添加によって促進され、新しく生じた吸収ピークの 463 nm で吸光度を経時的に測定することにより、反応曲線の反応速度  $dA/dt$  から、銅とマンガンの超微量定量ができた。

しかし、市販の硫化ナトリウム 7 種について検討した結果、促進反応の見られないものもあった。原因は不明であったが、実際に実験を行うに当っては、事前に試薬に効果があるかないかをチェックする必要があると思う。

本研究を行うに当って有益な御意見を賜った同室の塚田正道氏に厚く御礼申上げる。

#### 文 献

- 1) 平岡正三郎, 山本大二郎: 分析化学, **32**, 434 (1983).
- 2) 平岡正三郎, 篠永俊幸, 麻生隆史, 山本大二郎: 分析化学, **33**, 496 (1984).
- 3) 山本大二郎, 麻生隆史, 佐藤大英: 明大農研報, No. 86, 59 (1990).
- 4) 例えば, 横手正夫, 芝宮福松: 「合成染料」(日刊工業新聞社), pp. 103~110 (1978).