

不明薬品の分析 (1) 硝酸銅

Analysis of unidentified chemical reagents (1) copper nitrate

原 田 雅 章

Masaaki HARADA

理科教育研究ユニット

(令和5年9月29日受付, 令和5年12月22日受理)

抄 録

ラベルの経年劣化等により正体が不明となった薬品が数多く存在する。それらを廃棄, 場合によっては再利用するためにはまず不明薬品について定性・定量分析を行うことが必要である。今回は手始めとして, 研究室にある分析機器を使用して硝酸銅について分析を行った結果について報告する。

1. はじめに

研究室には, 経年劣化等により正体が不明となった薬品が数多く存在する。これらの薬品は廃棄しようにも正体不明のままでは処理ができず, 結局そのまま研究室で眠り続けることとなる。近年, 化学薬品の使用・保管については, 法的にもますます管理が厳しくなっている。また環境の観点からは, 不明薬品を廃棄するだけでなく, 可能な限り再利用することが求められている。そこで今回は, 研究室内にある分析機器を活用して, 不明薬品の定性・定量分析を試みた。今回は手始めとして, 硝酸銅について分析を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験

2. 0 試料 (写真 1)

(標準溶液) 硝酸銅三水和物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (= 241.60) の 4.8372 g をはかり, 100 mL のメスフラスコを使って, 最終的に 100 mL 水溶液とした (0.200 mol/L)。これを純水で 2 倍, 4 倍, 10 倍, 20 倍に希釈し, それぞれ 0.1, 0.05, 0.02, 0.01 mol/L の水溶液を調製した。同様に, 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (= 246.69) についても, 水溶液 (0.1, 0.05, 0.02, 0.01 mol/L) を調製した。

(未知溶液) 不明薬品 (596 g, ピンの質量 392 g を含む) のうち, 液体部分が 84 g (49 mL), 固体部分が 118 g であった。まず液体部分から 5 mL を取り純水で 250 mL に希釈した (50 倍希釈, 溶液 L)。次に固体部分すべてを純水 100 mL に溶解し, そこから 5 mL を取り純水で 250 mL に希釈した (50 倍希釈, 溶液 S)。



写真 1 硝酸銅標準溶液 (左), 不明薬品 (中央), 未知溶液 L と S (右)

2. 1 試薬による定性分析^{1, 2)}

- ①硫化水素 H_2S : $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$ (黒色沈殿) + 2H^+
- ②アンモニア水 NH_4OH : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ (青色沈殿) + 2NH_4^+
- ③水酸化ナトリウム NaOH : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ (青色沈殿) + 2Na^+
- ④炭酸ナトリウム Na_2CO_3 : $\text{Cu}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CuCO}_3$ (緑青色沈殿) + 2Na^+
- ⑤クロム酸カリウム K_2CrO_4 : $\text{Cu}^{2+} + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{CuCrO}_4$ (赤褐色沈殿) + 2K^+
- ⑥ヨウ化カリウム KI : $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{KI} \rightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2$ (白色沈殿) + $4\text{K}^+ + \text{I}_2$
- ⑦硫酸 H_2SO_4 : $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ⑧フェロシアン化カリウム(黄血塩) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: $2\text{Cu}^{2+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (赤褐色沈殿) + 4K^+
- ⑨シアン化カリウム KCN : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{KCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2$ (黄色沈殿) + 2K^+

2. 2 蛍光X線分析法³⁾

X線の照射により励起された内殻電子が外部にたたき出されて、その空位により高いエネルギー順位にある電子が遷移するとき余分のエネルギーをX線として放出する。これを蛍光X線とよび、蛍光X線の波長は元素に特有なので波長から元素分析、強度から定量分析が可能である(図1 蛍光X線の原理)。

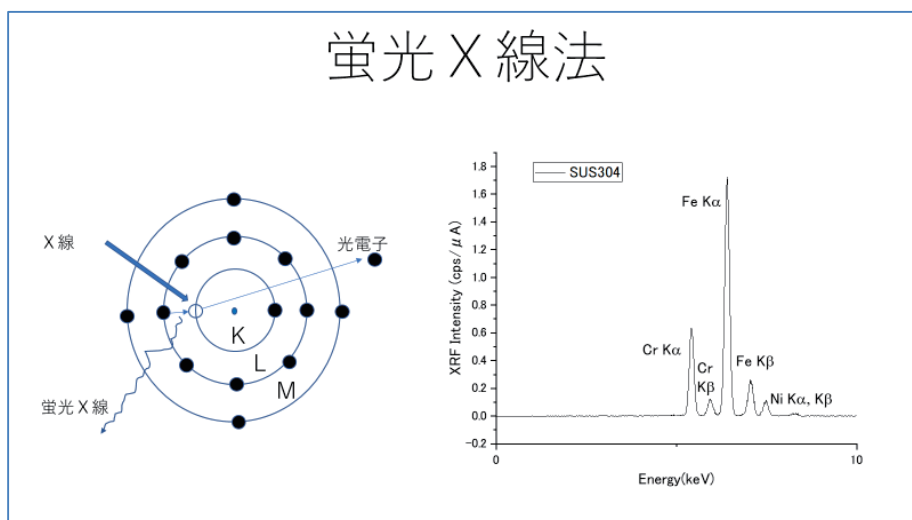


図1 蛍光X線の原理

装置は島津製作所製の微小部蛍光X線分析装置 $\mu\text{EDX-1300}$ (2007年購入) である(写真2左)。管球はRh, 管電圧 50 kV, 管電流 1 mA, 定格出力 50 W である。溶液試料は、ウエルプレートに約 330 μL を注入し測定した。

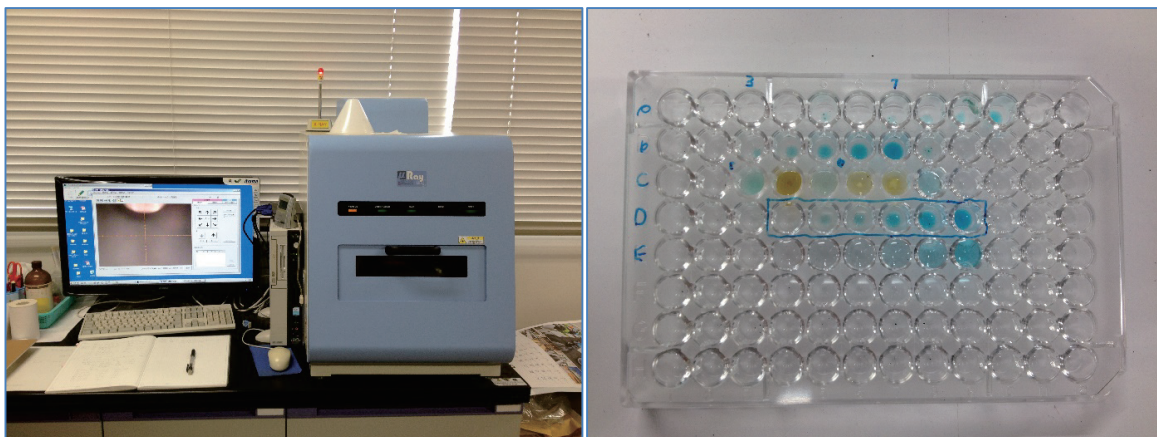


写真2 (左) 微小部蛍光X線分析装置と (右) 試料セル(ウエルプレート)

2. 3 吸光光度分析法⁴⁾

呈色溶液に光（主として可視光）をあて、呈色化学種の吸収をその吸収極大波長の位置で測定すると、その吸収の度合いから定量分析ができる。一般に光吸収は、次の Lambert-Beer の法則にしたがう。

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon bc$$

ここで、 I_0 および I : 入射光および透過光の強度、 T : 透過度、 A : 吸光度、 ϵ : モル吸光係数 ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)、 b : 光路長 (cm)、 c : 濃度 (mol/L) である。

したがって、濃度 c と吸光度 A の直線関係（図 2 左の検量線）を用いて濃度未知の溶液の濃度を決定することができる。吸収スペクトルの測定には島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-1800（H21.3 購入，写真 3 左）を、検量線作成には日立製作所製の U-1500（H14.9 購入，写真 3 右）を使用した。

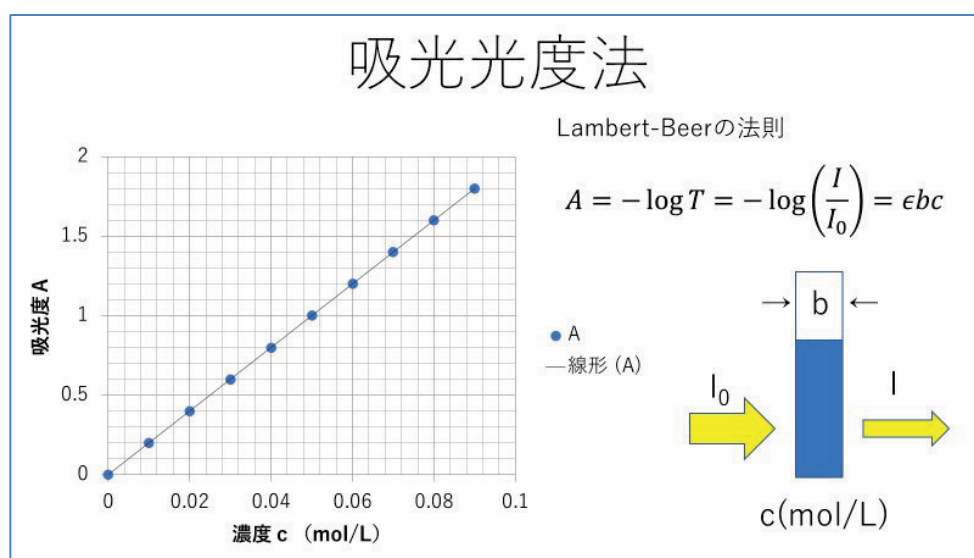


図 2 吸光光度法の原理



写真 3 紫外可視分光光度計（左：UV-1800，右：U-1500）

3. 結果

3. 1 試薬による定性分析¹⁾

適当に希釈した未知試料溶液⑩に 2. 1 の試薬①～⑨を加えた結果を写真 4 に示す。ほぼ 2. 1 で示した反応を観察することができた。

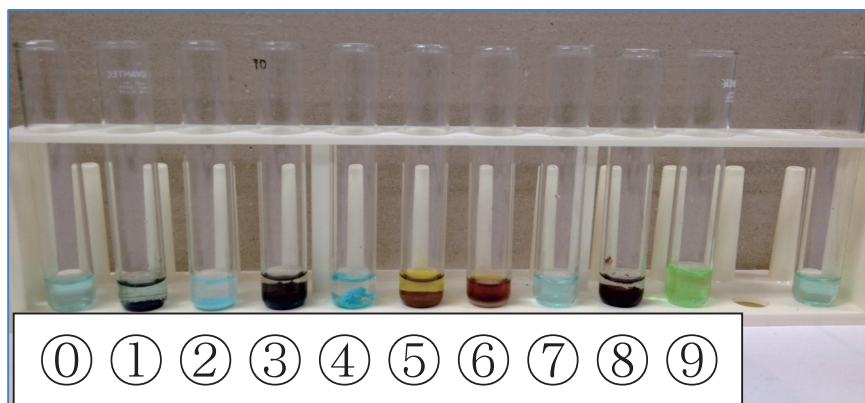


写真 4 試薬による定性分析結果

3. 2 蛍光X線分析

硝酸銅標準溶液の蛍光X線スペクトルを図 3 左に示す（測定時間は 100 s）。もし試料が硫酸銅なら小さいながらも硫黄 S のピークが観察されるはずである（図 3 右）。図 3 左では観察できなかった。

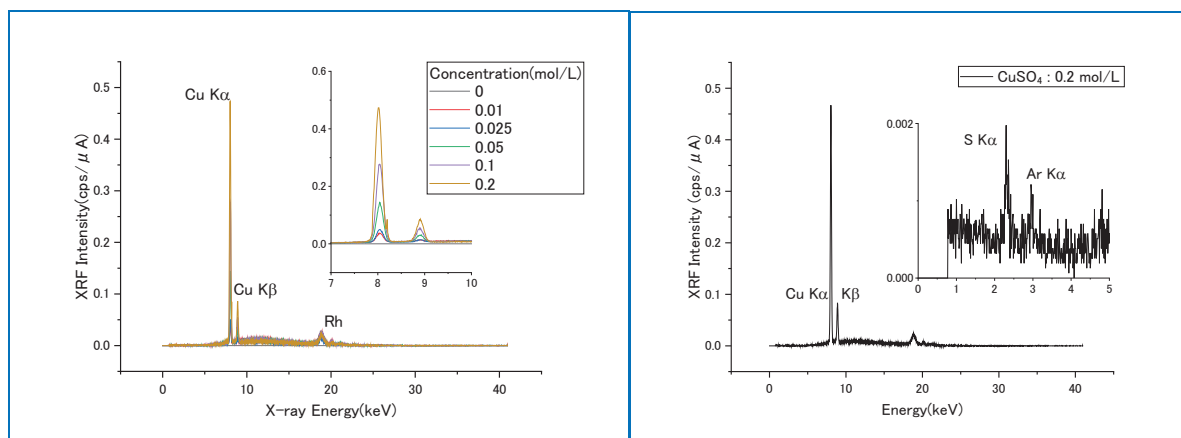


図 3 蛍光X線スペクトル：(左) 硝酸銅, (右) 硫酸銅

図 3 左の結果から検量線を作成した（図 4）。測定した濃度範囲でほぼ直線関係が得られているので、この方法により定量も可能である。

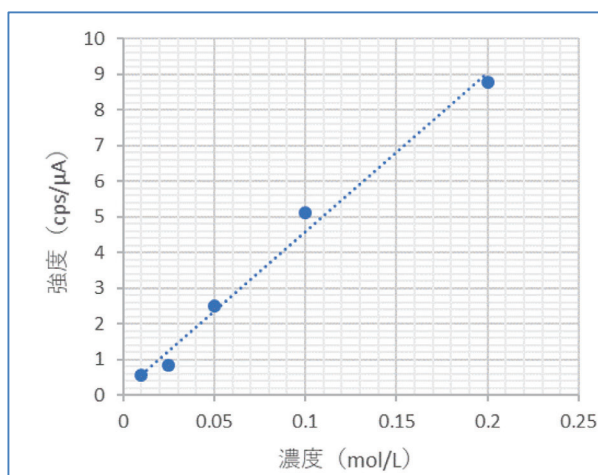


図 4 図 3 左から作成した銅の検量線

3. 3 吸光光度分析⁴⁾

硝酸銅および硫酸銅水溶液（いずれも濃度 0.2 mol/L）の吸収スペクトルを図 5 に示す。硝酸銅と硫酸銅のスペクトルには 300 nm 付近にわずかな差がみられた⁵⁾。図 6 は硫酸銅の吸収スペクトルの濃度依存性である。図 5、図 6 はいずれも島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-1800 により測定した。

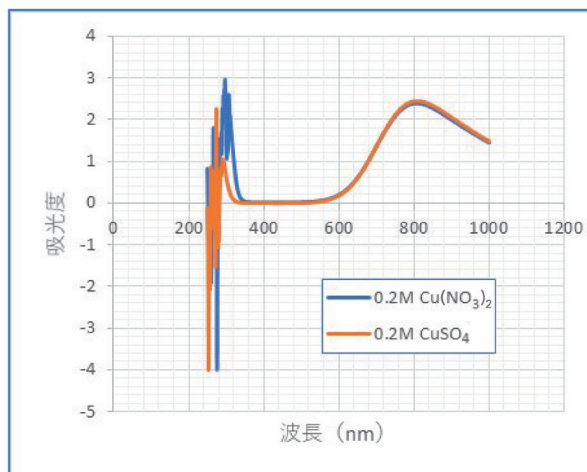


図 5 硝酸銅および硫酸銅の吸収スペクトル

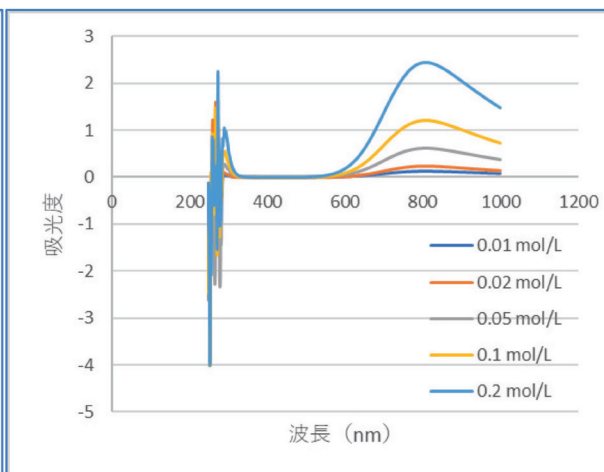


図 6 硫酸銅の吸収スペクトルの濃度依存性

日立製作所製の U-1500 で測定した硝酸銅水溶液の検量線を図 7 に示す。この検量線を用いて、未知試料溶液 L と S の濃度を求めたところ、濃度はそれぞれ 0.11 mol/L、0.06 mol/L となった。

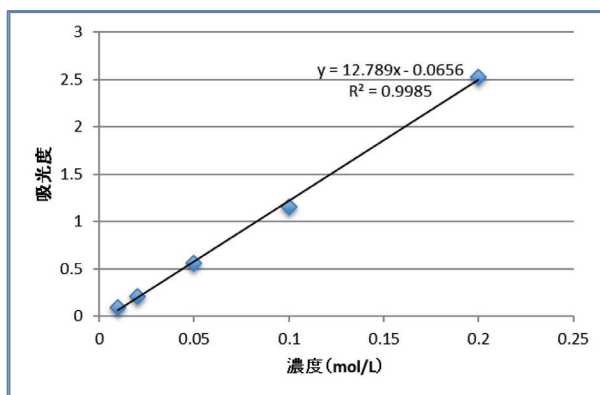


図 7 硝酸銅水溶液の検量線

4. まとめ

不明薬品を研究室にある分析機器により分析した。試薬による化学分析、および蛍光 X 線分析と吸光光度法の機器分析などにより不明薬品を硝酸銅と同定した。この硝酸銅から作製した溶液の濃度は、吸光光度法により決定した。その結果、銅の濃度が十分高いので、基礎化学実験 I で使用している定性分析実験用金属試薬 (Cu^{2+} , 0.08 mol/L) に利用できることがわかった。

5. 参考文献

- 1) 石橋雅義, 実験分析化学, 共立出版株式会社, 1952 初版 1 刷, 1996 訂増 47 刷
- 2) 中込真, 化学と教育, 70 巻 2 号 80-81 頁, 2022
- 3) 中井泉, 蛍光 X 線分析の実際, 朝倉書店, 2005 初版 1 刷, 2011 第 7 刷
- 4) 田中誠之, 飯田芳男, 基礎化学選書 7 機器分析, 裳華房, 1974 第 1 版, 1985 改訂第 20 版
- 5) 阿部暁, 三朝元勝, “銅イオンの直接分光光度法について”, 湘南工科大学紀要, 31 巻 (1 号), 1997

