

*Zur einfachen Bestimmung im Wasser
Milliardestelmenge vorhandenen
Kupfers(II) durch Anreicherung
mit Mikroschicht der
Chelatbildungsharze**

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 2. August, 1961)

In einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wurde eine spezifische „Harztüpfelmethode^{2,3)}“ zum Nachweise geringer Menge Kupfers(II) mit den Kugeln eines Chelatbildungsharzes, „Dowex A-1 Chelating Resin^{4),*1}“, vorgeschlagen, dessen Haftgruppe, Iminodiacetat-gruppe, durch starke Chelatbildung mit Kupfer(II) am Rande der Kugeln ohne Zusatz spezifischer Reagens eine charakteristische Himmelblaufarbe liefert. Bei der vorliegenden Arbeit wurde es neu gezeigt, daß beim Durchlaufen einer Wasserprobe, die nur Spurenmenge Kupfers(II) enthalten ist, eine dünne Mikroschicht des genannten Chelatbildungsharzes eine deutliche und der Kupfer(II)-menge entsprechende Hellgrün- bzw. Blaufarbe annimmt, welche eine eindeutige und leistungsfähige, halbquantitative Analyse der Milliardestelmenge Kupfers(II) an der Wasserprobe ermöglicht.

* Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XVIII. (Eine vorläufige Mitteilung für eine Reihe der Untersuchungen über Ultramikroanreicherungsverfahren mit Ionenaustauscherschicht).

1) XVII. Mitteilung der Reihe: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 34, 1342 (1961).

2) M. Fujimoto, ebenda, 30, 283 (1957).

3) Zusammensetzung der Daten für Harztüpfelmethode bei M. Fujimoto, *Chemist-Analyst*, 49, 4 (1960).

4) Vgl. „Dowex A-1 Chelating Resin“, The Dow Chemical Co., Code No. 164-180 (1959); T. Richard und Wm. Rieman III, *Anal. Chim. Acta*, 24, 202 (1961).

*1 Die Probe des Dowex A-1 Chelatbildungsharzes wurde von Herren Dr. A. J. Barnard, Jr., sowie Dr. J. R. Skidmore gegeben, wofür der Verfasser zum herzlichsten Dank verpflichtet ist.

TABELLE I. RESULTATE DER GEGENWÄRTIGEN ULTRAMIKROSCHÄTZUNG VON KUPFER(II)-GEHALT BEI DEN VERSCHIEDENEN WASSERPROBEN

Probewasser	Durchlaufgeschwindigkeit ($\mu\text{l/Sek}$)	V_B^c (ml)	scheinbare Farbtintensität ^d (nach 500 ml Durchlauf)	Farbton der Harzschicht Durchlauf	ausgeschätzter Kupfer(II)- gehalt
Probe-A	70	0.56	$\gg 100$	—	$\leq 4 \times 10^{-9}$
Probe-B	100	0.80	≈ 200	++	$\approx 4 \times 10^{-9}$
Probe-C	140	1.1	$\gg 1000$	—	$\leq 4 \times 10^{-9}$
Probe-D	90	0.72	$\gg 1000$	—	$\leq 4 \times 10^{-9}$
1	70	0.56	$\gg 1000$	—	blaßgelb
2	70	0.56	$\gg 1000$	—	blaßgelb
4 $\mu\text{g Cu(II)}^a$	70	0.56	≈ 1000	±	blaßgelb ?
10 pro 1 Liter	66	0.52	≈ 450	(+)	hell grünlich gelb
20 Probe-wassers	50	0.40	≈ 300	+	hell bläulich grün
40	95	0.76	≈ 200	++	hell grünlich blau
100	100	0.80	≈ 75	++	grünlich blau
200	60	0.48	≈ 40	+++	intensiv grünlich blau (himmelblau)
10 ^b	3.2	0.14	≈ 80	+	hell grünlich gelb (nach 80 ml Durchlauf)

Probe-A: durch UNIBED-Austauschersäule entionisiertes Wasser; B: mit einem Messingapparat destilliertes Wasser; C: mit Schliffglasapparat umdestilliertes Wasser; D: Trinkwasser aus Wasserleitung. a Umkristallisiertes Kupfersulfat wurde mit dem entionisierten Wasser versetzt. b Es wurde hier eine Kapillarharzschicht wie Abb. 1-c angewandt, wobei starker Einfluß der Durchlaufgeschwindigkeit auf die Färbung der Harzschicht beobachtet wurde. c Ein Volumen des Wassers, nach dessen Durchlauf erste Grünfarbe an den Harzkugeln in der Schicht sicher erkennbar wird. d -: nicht erkennbar, ±: unsicher, (+): schwach, +: sicher, ++, +++: intensiv.

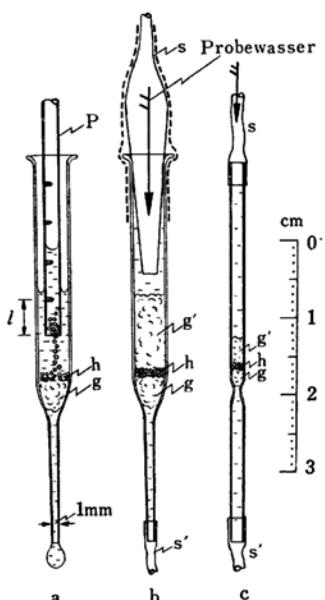


Abb. 1 Mikroharzschicht zur Anreicherung kleiner Mengen der Ionen.

Man dreht ein Glaskröpfchen 4 mm im Durchmesser und 3 bis 5 cm lang wie Abb. 1 aus⁵⁾, und verstöpft dieses etwa 5 mm lang mit einer Watte der feinsten Glaswolle g.

5) Vgl. M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 595 (1956).

Dann läßt man darauf gerade 10 μl der genannten Harzkugeln (50-100 mesh und in der Ammoniumform) mit entionisiertem Wasser zusammen mittels einer vorher je 10 μl eingeteilten Kapillarpipette P² absinken.

Man packt locker andere Glaswolle g' um etwa 5-10 mm lang gerade auf diese Harzschicht h wie Abb. 1-b ein. Man steckt einen gereinigten, feinen Polyäthylenschlauch³ s ins Probewasser ein und läßt dieses mit Hilfe eines Aspirators durch die obenerwähnte Harzschicht h und den Schlauch s' mit mäßiger Geschwindigkeit durchfließen⁴. Je 10 bzw. 100 ml Durchlaufen des Probewassers beobachtet man die Färbung an der Harzschicht h unter Vergrößerung mit einer Lupe. Tabelle I zeigt die einige Beispiele über verschiedene Wasserproben ausgeführter Bestimmungen.

*2 Aus einem Tropfen (etwa 0.04 ml) entionisierten Wassers entsprechenden Länge der Kapillarpipette kann man die gerade 10 μl -Gehalt entsprechende Länge (l) leicht bestimmen.

*3 Einen feinen Polyäthylenschlauch von beliebigem Durchmesser kann man aus einem Schlauch 1 cm im Durchmesser leicht ausdrehen, indem man diesen über einer kleinen Flamme eines Brenners bis zur anscheinenden Durchsichtigkeit gelind erhitzen läßt, und diesen etwas weichenden Schlauch langsam und stark bis zum gewünschten Durchmesser ausziehen und im kalten Wasser rasch ersticken läßt.

*4 Anwendung des Wasserdruks an Stelle des Absaugens zum Durchlaufen des Probewassers ermöglicht noch einfache Anreicherung, worüber der Verfasser zur Zeit noch eingehenden Versuch durchführt.

Die oben mit einem Chelatbildungsharze ausgeführte Ultramikroanreicherungsmethode für außerordentlich verdünnten Bestandteil sei dadurch bis zur noch niedrigen Konzentration wie Billionstel oder weniger ($<10^{-12}$) erfolgreich zu erweitern, daß man, unter genau regulierter Durchlaufgeschwindigkeit der Flüssigkeit, verschiedenartige Adsorptionsmittel, z. B., Kationen- oder Anionenaustauscher sowie anorganische Austauscher, mit empfindlichsten und spezifischen Reagenzien zusammen verwendet. Der Verfasser führt darüber eine Reihe der Untersuchungen aus, die später genau berichtet werden.

*Laboratorium für analytische Chemie
Chemisches Institut der wissenschaftlichen Fakultät
Universität Tokyo
Tokyo, Hongo*
