ゼフィラミンによるコバルトの吸光光度定量法*

松尾 博**, 茶木 正吉***, 原 茂樹**

ゼフィラミン溶液はコバルト-ロダタン錯イオンと反応して鮮青色の沈殿を生じ、これはクロロホルムによって抽出される。この抽出液はきわめて安定で $625\text{ m}\mu$ に極大吸収を示し、抽出体の組成はコバルト対ゼフィラミンのモル比が 1:2 である。沈殿の生成状況およびクロロホルムによる抽出効果は酸性領域においては pH の変化に影響されず、コバルト溶液の濃度が約 1.2 ppm より 12 ppm の範囲においてはベールの法則が成立する。多くの金属イオンはコバルトとはほぼ同量共存しても妨害とならないが、鉄は約 0.1 ppm、銅は約 0.8 ppm 程度共存しても本定量法の妨害となる。

1 緒 言

ゼフィラミンは次のような構造を持つ第4級アミンで、その化学名は tetradecyl-dimethyl-benzyl-ammonium chloride と呼ばれる。

コバルトは大過剰のチオシアン酸塩の存在においては $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ の錯イオンとなり¹⁾、この錯イオンと有機試薬の組み合わせを利用してコバルトの比色定量を行なった報告はいままでになされている^{2)~7)}。ゼフィラミン溶液もまたこの錯イオンと反応して鮮青色の沈殿を生じ、この沈殿はクロロホルムに抽出されて $625\text{ m}\mu$ に極大吸収を示す。このことを利用してコバルトの定量法を検討したのでここに報告する。

2 測定装置および試薬

光度計としては島津製回折格子型光電比色計、pH メーターは日立・堀場製の M-4 型、振り混ぜ機はイワキ製の KM 式万能シェーカー (250 回/分) を使用した。

ゼフィラミンは同仁薬化学研究所製、コバルト溶液は関東化学 K.K. の塩化コバルトの特級品を使用し、その濃度は α -ニトロソ- β -ナフトールを用いて重量分析的に定めた。クロロホルム、チオシアン酸カリウム、塩酸、アンモニア水はいずれも和光純薬工業 K.K. の特級品、酢酸および酢酸ナトリウムは 1 級品を使用した。

* 分析化学におけるオニウム化合物の適用に関する研究 (第 21 報)。第 20 報は本誌 10, 575 (1961)

** 広島大学教養部化学教室：広島市東千田町

*** 呉工業高等専門学校：呉市阿賀町

3 実験および結果

3.1 抽出液の吸収曲線

$2.0 \times 10^{-4}M$ の塩化コバルト溶液 25 ml に 1M のチオシアン酸カリウム溶液 3 ml, $1.0 \times 10^{-2}M$ のゼフィラミン溶液 10 ml を加えて沈殿を生成させ、さらに蒸留水を加えて全量を 50 ml とする。これにクロロホルム 10 ml を加えて 10 分間振り混ぜ (250 回/分)、抽出液についてコバルト空試験液 (上記試料液のコバルト溶液の代わりに 25 ml の蒸留水を加えその他はすべて同じ液) を対照として吸光度を測定した。その吸収曲線を Fig. 1 (a) に示し、クロロホルムを対照液とした場合のコバルト空試験液の吸収曲線を Fig. 1 (b) に示した。この実験溶液は以後の各項における諸条件を考慮に入れて調製したものである。Fig. 1 (a) よりわかるよ

Fig. 1 Absorption spectra of cobalt-zephiramine-thiocyanate in chloroform

うに、この抽出液は $625\text{ m}\mu$ に極大吸収を示す。

3.2 pH の影響

溶液の pH 変化にともない、コバルト-ゼフィラミン化合物の沈殿生成状態ならびにクロロホルムによる抽出効果などが影響をうけることが考えられる。3.1 の実験溶液において酢酸—酢酸ナトリウムの緩衝溶液および塩酸—アンモニア水を用いて溶液の pH を調節し、 $625\text{ m}\mu$ において吸光度を測定した。その値をプロットしたものを Fig. 2 に示した。

Fig. 2 Effect of pH

○ CH₃COOH-CH₃COONa
× HCl-NH₄OH △ Distilled water

この溶液はアルカリ性ではコバルトが水酸化物として沈殿するので不適当である。Fig. 2 よりわかるように、酸性領域 (Fig. 2 中 △ 印は蒸留水の場合を示す) においては、pH の変化に関係なく吸光度は一定となるので、本実験はすべて緩衝剤を加えない水溶液で行なった。

3.3 チオシアン酸カリウム溶液の添加量の影響

チオシアン酸カリウム溶液の添加量の変化により、吸光度に影響を及ぼすことを考慮して、3.1 の実験溶液におけるチオシアン酸カリウム溶液の量のみ 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ml と次々変化させて、それぞれの吸光度を測定した。その結果を Fig. 3 に示した。チオシアン酸カリウム溶液の量が 3 ml 以上になると吸光度も一定となり、そのうえ振り混ぜ後水層とクロロホルム層との分離が速く、操作時間が短縮されるので、以後の実験ではチ

オシアン酸カリウム溶液の量はすべて 3 ml を使用した。

Fig. 3 Effect of potassium thiocyanate concentration

3.4 ゼフィラミン溶液の添加量の影響

3.1 の実験溶液におけるゼフィラミン溶液の添加量の 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml と次々に変化させて、それぞれの吸光度に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示した。ゼフィラミン溶液の量が 8 ml 以上では吸光度が一定となるが、以後の実験ではすべてゼフィラミン溶液は 10 ml を使用した。

Fig. 4 Effect of the reagent concentration

3.5 経時変化の影響

クロロホルムによる抽出液が時間の経過によって、そ

の極大吸収の波長のずれおよび吸光度に変化を起こすことを考慮し、3・1 で使用した実験液についてその安定性を調べた。この抽出液は非常に安定で、抽出後2日間ぐらゐは極大吸収波長や吸光度にまったく変化がない。その後わずかに吸光度が増加するのは、クロロホルムの蒸発防止に上層部に水を加えて保存するが、クロロホルムのわずかの蒸発によって濃度が少しずつ大となるためとと思われる。その結果を Table I に示した。

Table I Effect of standing

Lapse of standing	Absorbance	Lapse of standing	Absorbance
10min	0.87	1 day	0.87
30 "	0.87	2 "	0.87
1hr	0.87	3 "	0.88
3 "	0.87	4 "	0.89
5 "	0.87	5 "	0.90

3・6 抽出回数と振り混ぜ時間の影響

3・1 の場合とまったく同一の実験溶液を用い、使用するクロロホルム 10ml を1回で抽出する場合と2回に分けて抽出する場合とを比較したところ、前者では透過率 13.5% 吸光度 0.87, 後者では透過率 13.2% 吸光度 0.88 とほとんど差がないので、実験操作の便宜上本実験では抽出回数は1回とした。また3・1の実験溶液を用いて、振り混ぜ時間の変化による吸光度の影響を調べた結果、振り混ぜ時間は6分以上で吸光度が一定となったので、本実験ではすべて 10 分間とした。

3・7 抽出体の組成

コバルト-ゼフィラミン化合物の組成比を連続変化法によって求めた。1.0×10⁻³M のコバルト溶液 (0.6M チオシアン酸カリウム含有) と 1.0×10⁻³M のゼフィラ

Fig. 5 Continuous variation method

ミン溶液とを、それぞれ合わせて 10ml となるように組み合わせる。生じた沈殿をそれぞれ 10ml のクロロホルムで抽出し、625 mμ で吸光度を測定した。その結果を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 によれば $[\text{Co}]/([\text{Co}]+[\text{R}])$ の値が 0.34 で吸光度が最大であることがわかる。すなわち、この沈殿はコバルトとゼフィラミンのモル比が 1:2 (0.34:0.66=1:1.9) で結合していることが推定される。

3・8 検量線

コバルト溶液 2×10⁻⁵M, 6×10⁻⁵M, 10×10⁻⁵M, 14×10⁻⁵M, 18×10⁻⁵M, 20×10⁻⁵M をそれぞれ 25ml ずつ用い、これらにおおの 1M のチオシアン酸カリウム溶液 3ml, 1×10⁻²M のゼフィラミン溶液 10ml を加えて沈殿を生成させ、さらに蒸留水を加えて全量をすべて 50ml とする。これにクロロホルム 10ml を加えて 10 分間振り混ぜ、抽出液についてコバルトの空試験液を対照として吸光度を測定し、検量線を作成した。その結果を Fig. 6 に示した。

Fig. 6 Working curve for cobalt

Fig. 6 により 2×10⁻⁵M (約 1.2 ppm または 3 μg/ml CHCl₃) から 20×10⁻⁵M (約 12 ppm または 30 μg/ml CHCl₃) までのコバルトの濃度範囲においては、濃度と吸光度との間に直線的関係があり、ベールの法則が成立する。したがって、この濃度範囲においては本法によってコバルトの定量を行なうことが可能である。

3・9 共存イオンの影響

コバルトと共存しやすい次の各種イオンについてその

妨害の有無を調べた。コバルトの含有量 $300 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ (12 ppm) の溶液に亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、マンガ、ン、ニッケル、スズ、アンチモン、ビスマス (最後の三者は塩酸酸性溶液において) などが、それぞれ単独にコバルトとほぼ同量共存してもいずれも妨害にならない。しかし、これらのチオシアン錯陰イオンは多少ともゼフィラミンと反応して沈殿を生成するので、大量に共存すれば添加試薬を消費してコバルトの吸光度を低下させるため妨害となる。鉄は約 $3 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ (0.12 ppm) 程度の微量でも妨害となり、銅は約 $20 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ (0.8 ppm) 以上では妨害となる。なおアルカリ金属、アルカリ土類金属およびアルミニウムなどは本試薬と反応を示さないで、これらの妨害については調べていない。

4 結 語

(1) ゼフィラミン溶液はコバルト-ロダニ 錯イオンと反応して鮮青色の沈殿を生じ、これはクロロホルムに抽出される。

(2) この抽出液は非常に安定であり、 $625 \text{ m}\mu$ に極大吸収を示す。

(3) 沈殿の生成状況およびクロロホルムによる抽出効果は酸性領域においては pH の変化により影響されない。

(4) 抽出体の組成はコバルトとゼフィラミンが 1:2 のモル比で結合したものである。

(5) コバルト 試料溶液 $2 \times 10^{-5} M$ (約 1.2 ppm) から $20 \times 10^{-5} M$ (約 12 ppm) までの濃度範囲においては、試料溶液 25 ml を 10 ml のクロロホルムで抽出した場合にベールの法則が成立する。

(6) 多くの金属イオンはコバルトとほぼ同量共存しても妨害とならないが、鉄は約 0.1 ppm、銅は約 0.8 ppm 程度でも本定量法の妨害となる。

終わりに、本研究を行なうにあたり種々ご教示をいただいた大阪大学工学部品川睦明教授、広島大学理学部山本勇麓教授に深く感謝いたします。

(昭和40年5月27日、分析化学討論会において講演)

文 献

- 1) 鈴木信男, 室井俊一郎: 本誌, 8, 287 (1959).
- 2) H. E. Affsprung, N. A. Barnes, H. A. Potratz: *Anal. Chem.*, 23, 1680 (1951).
- 3) 須藤恵美子: 日化, 74, 658 (1953).
- 4) K. W. Ellis, A. Gibson: *Anal. Chim. Acta*, 9, 275 (1953).
- 5) 品川睦明, 松尾 博, 小原陸生: 本誌, 5, 29 (1956).
- 6) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 同上, 9, 475 (1960).
- 7) M. Ziegler, H. Winkler: *Z. Anal. Chem.*, 195, 241 (1963).

☆

Spectrophotometric determination of cobalt with zephiramine. (Studies on the analytical application of onium compounds. XXI.) Hiroshi MATSUO*, Shokichi CHAKI** and Shigeki HARA* (* Department of General Education, Hiroshima University, Hiroshima; ** Kure Technical College, Kure)

Zephiramine reacts with thiocyanatocobalt (II) complex ion to form bright blue precipitate. The precipitate is extracted with chloroform, and the extract is extremely stable and has an absorption maximum at $625 \text{ m}\mu$. The mole ratio of cobalt and zephiramine in the extracted complex is 1:2. The formation of precipitate and the efficiency of chloroform extraction are not influenced by the pH in the acidic region. Beer's law is obeyed over the range of cobalt concentration 1.2 ppm to 12 ppm.

Many metal ions in their amounts comparable to that of cobalt do not interfere, but 0.1 ppm Fe and 0.8 ppm Cu do interfere.

(Received June 7, 1965)

☆

☆