チオオキシシンによるコバルトの抽出吸光光度定量*

渡辺 邦洋，川垣 恭三**

(1977 年 12 月 26 日受理)

コバルトのチオオキシシンキレートは有機溶媒に抽出され黄色を呈する。これを利用するコバルトの吸光定量を試みた。ニッケルをはじめ数種の元素が妨害することから妨害イオンの酸による逆抽出分離法を詳細に検討した。その結果ニッケルに関してはそのチオオキシシンキレートにオルトフェナントロリンを添加し三元錯体とすることにより，ニッケルは容易にクロロホルム相から希塩酸で逆抽出され，コバルトは有機相に残る。この分離法により 4N 塩酸で逆抽出するとき鉄，ニッケル，銅は分離されるがモリブデンはコバルトと同様に逆抽出されず妨害した。

この三元錯体はコバルトも同様に生成し，最適抽出条件ではクロロホルム 10 ml 中コバルト 130 μg までベールの法則に従う。見掛けのモル吸光係数は吸収極大波長 465 nm で $1.16 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり，抽出率は 99% 以上であった。本法を高速鋼中のコバルト定量に適用し良好な結果を得た。

1 緒 言

チオオキシシンによるコバルトの定量法についてはレニウム中の不純物除去法を検討の際に若干の定量条件が述べられ¹⁾，更に Ganopolskii²⁾³⁾ らにより鉄，コバルト，ニッケルの三成分同時定量法と硫酸と塩酸による有機相からのキレートの逆抽出による分離法が報告されている。著者らも先に報告した鉄鋼中のニッケル定量⁴⁾の際には微量コバルトの分離に塩酸によるニッケルの逆抽出法を採用した。しかしこの方法は適用濃度範囲が狭く，更に完全分離が困難なことかなんらかの改善が必要であった。そこでコバルトをはじめニッケル，鉄などの錯体にオルトフェナントロリン（以下 *o*-phen と略記）を添加し三元錯体を生成させ，これによる逆抽出分離法を検討した。又，*o*-phen 共存時のコバルト定量の基礎的諸条件も詳細に検討し，更にニッケル定量についても若干の検討を加えた。

多量の鉄を MIBK で抽出除去することにより本法を高速鋼中のコバルト定量に適用した。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

コバルト標準溶液：金属コバルト（純度 99.99%）0.5

* チオオキシシンによる金属の定量（第8報）。前報は渡辺邦洋，堀川貞行，川垣恭三：本誌，26，570（1977）

** 東京理科大学理工学部工業化学科：千葉県野田市山崎東亀山 2641

g を精ひょうし，硝酸に溶解して 500 ml とし，原液とした。これを適当に希釈して使用した。

0.2% チオオキシシン溶液：同仁薬化製チオオキシシン塩酸塩 0.1 g を 6N 塩酸 50 ml に溶解し，0.2% 溶液とした。

クロロホルム：1 級品を蒸留して使用した。

その他の試薬：すべて特級品を使用した。

2.2 装 置

吸光度測定には 平間式分光光度計 6B 型を使用し，pH 測定は東亜電波製 HM5A 型 pH メーター，又振り混ぜ機はイワキ式 KM 型を使用した。

3 方 法

基本操作として次のように行った。コバルト 50 μg 以下を含む試料溶液に 5% 酢酸アンモニウム溶液 3 ml と 0.2% チオオキシシン溶液 0.5 ml を加え，体積を 50 ml とし，pH を 5 に調整する。更に 0.1% *o*-phen 5 ml を添加する。生成した錯体をクロロホルム 10 ml で抽出し有機相の吸光度を測定する。逆抽出する場合はクロロホルム相を別の分液漏斗に移し，希塩酸を加えて振とうした後有機相の吸光度を波長 465nm で測定する。

4 実験結果

4.1 吸収曲線

コバルトチオオキシシンキレートの吸収極大波長は 468 nm であり，*o*-phen を含む三元錯体は可視部でわずかに吸収の減少が見られるが，極大波長も (2~3) nm ブルーシフトするのみで著しい差異はない。一方，ニッケ

ルキレートは 540nm に極大波長を有するが三元錯体は 435nm にピークがシフトし、有機相の色調も赤紫色から黄色へ変わりその変化は著しい。このように *o*-phen 存在下ではニッケルの色調の特異性が失われ、他の多くのチオオキシニキレートと同様な黄色を示す。得られたスペクトルを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Absorption spectra of cobalt and nickel thiooxinates

I : Co thiooxinate; II : Ternary complex of Co-thiooxine-*o*-phen; III : Ni thiooxinate; IV : Ternary complex Ni-thiooxine-*o*-phen; Solvent : Chloroform; Ref. : Reagent blank; I, II : Co 28.1 μ g; III, IV : Ni 32.3 μ g

4.2 抽出 pH

チオオキシニ量を 0.2% 溶液 0.5 ml とし基本操作に従って pH の影響を調べた。pH 4~10 の範囲で吸光度は一定最大となる。又、*o*-phen が共存しない場合も同様な pH 範囲で定量的に抽出される。緩衝溶液は酢酸アンモニウム溶液を使用し、pH 調整は塩酸とアンモニア水で行った。

又、緩衝溶液としてアスコルビン酸溶液の使用も同様な結果が得られ、酸化剤の共存が予想される未知試料などへ適用する場合はアスコルビン酸の使用が適当と思われる。

4.3 試薬量

コバルト 28 μ g に対して 0.2% チオオキシニ溶液 0.4 ml 以上を必要とし、これはモル比で約 8.5 である。以後の実験では 0.5 ml を使用するが定量範囲を拡大する

ために未知試料へ適用する場合は 1 ml 程度を使用するのが適当と思われる。又 0.1% *o*-phen 添加量は 1 ml 以上で吸光度は一定となり、ニッケルは 32 μ g に対して 0.1% *o*-phen 3 ml 以上で吸光度は一定となる。*o*-phen についての結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Effect of amount of *o*-phen. on absorbance

Co : 28.1 μ g, 465 nm (I); Ni : 32.3 μ g, 435 nm (II), 540 nm (III); 0.2% thiooxine : 0.5 ml; Ref. : Reagent blank

試薬の添加順序について検討した結果はチオオキシニ添加後 pH 調節し、その後に *o*-phen を加える必要がある。逆の場合は吸光度の減少又は完全に抽出不能となる。これは *o*-phen 錯体に対するチオオキシニの置換速度の小ささによるもので、このことにより *o*-phen はマスキング剤⁶⁾として使用されることもある。

4.4 錯体の安定性

コバルト錯体については *o*-phen の共存の有無にかかわらず安定で、室温で 12 時間放置後も吸光度の変化は 2% 程度であった。しかし 24 時間放置した後は三元錯体は吸光度が約 20% 減少し、吸収極大波長は短波長へシフトする。*o*-phen を含まない二元錯体はほとんど変化が見られなかった。一方、ニッケル錯体は二元及び三元錯体のいずれもが少なくとも 1 週間は安定であった。

4.5 振とう抽出時間

生成したコバルトチオオキシニ錯体は 30 秒以上の抽出で定量的に抽出される。これは *o*-phen を含まない二

元錯体においてもほぼ同様であった。

4.6 共存イオンの影響

o-phen を含まない二元錯体についてその最適条件で検量線を作成し、これにより共存する各イオンの影響を調べた。その結果鉛(II)、マグネシウム(II)、バリウム(II)、水銀(II)、マンガン(II)、クロム(III)、ヨウ化物イオン、フッ化物イオン、リン酸イオンは妨害しなかった。しかし銀(I)、銅(II)、鉄(II)、(III)、亜鉛(II)、ニッケル(II)、カドミウム(II)、モリブデン(VI)、タングステン酸イオン、バナジウム酸イオンは妨害した。これら妨害イオンの除去法として次の逆抽出による分離を試みた。

4.7 塩酸による逆抽出分離の検討

二元錯体を抽出したクロロホルム相を別の分液漏斗に移し、希塩酸 20 ml で逆抽出し妨害イオンを水相に移す従来の分離法を再検討した。コバルトと同量程度の鉄、ニッケル、銅についてそれぞれ単独に逆抽出挙動を調べた結果、コバルトは 4N 塩酸まで逆抽出されないが、それ以上では酸濃度の増加に伴って逆抽出量は増大する。ニッケルは 1N 以上で逆抽出され 6N で完全に逆抽出される。又、鉄は 3N で銅は 4N で完全に逆抽出される。以上の結果から、塩酸逆抽出による分離法はかなり有効であるが、コバルトとニッケルの完全分離は困難である。これを Fig. 3 に示す。一方、三元錯体についても同様な検討を試みた結果、コバルトは 4N 塩酸でも逆抽出されないが、ニッケルは 1N 塩酸で銅は 3N、鉄は

Fig. 3 Effect of HCl concentration on back-extraction

I : Co 33 μ g, 470 nm; II : Ni 40 μ g, 540 nm; III : Cu 50 μ g, 438 nm; IV : Fe 30 μ g, 450 nm; HCl : 20 ml; Shaking time : 5 min

4N 塩酸で完全に逆抽出される。しかし、モリブデンはコバルトと同様な抽出挙動を示し分離は困難である。これを Fig. 4 に示す。以上の結果から数種の金属の除去が予想されるがコバルトとの共存下での分離を確かめるため逆抽出を含む操作により検量線を作成し、これによって共存元素の影響を調べた。この方法によると銅、ニッケルは妨害せず、バナジウムは最初のキレート抽出 pH を 9 に調節することにより妨害を避けられる。タングステンの妨害は抽出 pH をバナジウムと同様に 9 とし、更に逆抽出後有機相中に生ずる濁りをろ過して除去することにより避けられる。モリブデンは微量でも妨害する。

Fig. 4 Effect of HCl concentration on back-extraction of the ternary complexes

I : Co 33 μ g, 465 nm; II : Ni 40 μ g, 435 nm; III : Cu 50 μ g, 440 nm; IV : Fe 30 μ g, 445 nm; V : V 100 μ g, 410 nm; VI : Mo 60 μ g, 430 nm; HCl : 20 ml; Shaking time : 5 min; Ref. : Water

4.8 逆抽出振り混ぜ時間

逆抽出振り混ぜ時間による影響を調べた結果を Fig. 5 に示す。コバルトは時間による影響を受けないが銅は完全に逆抽出されるのに 10 分を必要とする。よって逆抽出時間は 10 分と定めた。

4.9 逆抽出塩酸量の影響

塩酸 (4N) 量を変化させその影響を調べた結果 (10~60) ml の範囲でコバルトの吸光度変化は見られなかった。これはクロロホルムの塩酸への溶解による濃縮効果と塩酸の体積増加による抽出率の減少量が相殺された結果と思われる。

4.10 酸の種類による影響

逆抽出に硫酸を使用した場合、同一酸濃度ではコバル

Fig. 5 Effect of shaking time on back-extraction

I : Mo 60 µg, 430 nm; II : Co 22 µg, 465 nm; III : V 60 µg, 410 nm; IV : Cu 50 µg, 440 nm; 4 N HCl : 20 ml; Ref. : Water

ト二元錯体に関しては塩酸と同様な結果であった。しかし、ニッケルに対しては異なり 10N であっても完全抽出はできない。又、リン酸ではニッケルにおいても 10N 程度ではほとんど逆抽出されなかった。以上のことから、逆抽出にはアニオンの影響も大きいものと思われる。

4.11 検量線

コバルト 130 µg 以下を含む試料溶液に 5% アスコルビン酸溶液 5 ml を加え、更に 0.2% チオオキシシン溶液 1.0 ml を加えて pH を 9, 水相体積を約 45 ml とした後 0.1% *o*-phen 5 ml を添加する。これにクロロホルムを正確に 10 ml 加え、2 分間振り混ぜ抽出する。水相を捨て有機相に 4N 塩酸 20 ml を加え 10 分間振とうする。有機相をセルに移し、吸光度を測定する。

このような操作法によりコバルト 130 µg までベールの法則に従い、測定波長 465nm では見掛けのモル吸光係数は 11600 である。コバルト 20 µg に対する変動係数は 1.3% であり、抽出率は 99% 以上であった。実際ニッケルやその他の元素が共存する場合は、これらの金属によるチオオキシシンの消費を考慮すると、その適用範囲は安全をみて 30 µg 以下とするのが望ましい。

又、ニッケルに対する検量線は 0.2% チオオキシシン溶液 0.5 ml, 抽出 pH 5, 0.1% *o*-phen 5 ml とし、クロロホルム 10 ml で抽出測定波長 435nm で吸光度測定するときニッケル 80 µg までベールの法則に従う。チオオキシシンの添加量を増加することによりこの定量範囲はコバルトと同程度まで拡大される。又、4N 塩酸逆抽出でクロロホルム相の吸光度差から得られる検量線もほぼ同様なものが得られ、コバルト共存下でのニッケル定量

が可能であった。

4.12 鉄及びモリブデンの除去

鉄鋼などに本法を適用する際多量の鉄及び逆抽出分離できないモリブデンはあらかじめ除去されなければならない。そこでこれらを MIBK で抽出除去することにした。6N 塩酸溶液から鉄は水相と有機相が等体積である場合 1 回の抽出で 99.92% 除去され、モリブデンは約 90% が除去される。それゆえ鉄、モリブデンを含む合成試料に適用したところ、2 回の MIBK 抽出と 1 回の相洗浄を含む処理後の溶液はコバルトの定量を妨害しないことを確認した。

4.13 錯体組成

ニッケル及びコバルトの錯体組成はモル比法からは明確な結果が得られず、連続変化法の適用は抽出反応が不可逆であることから困難であり、これらの方法では明らかにされなかった。しかし生成した沈殿はニッケル 1, チオオキシシン 2, *o*-phen 1 のものが得られ、コバルトについても 1 : 3 : 1 の組成比のものが得られた。この沈殿をクロロホルムに溶解したスペクトルはそれぞれ抽出した錯体のスペクトルに一致している。

生成する沈殿は定量的であり重量分析に利用でき、(20~30) mg のコバルトに対して誤差は 3% 以内である。重量分析に関しても二元錯体⁶⁷⁾ の場合より優れていると思われる。

4.14 高速度鋼中のコバルト定量

高速度鋼中に含有される元素より成る合成試料を特に妨害元素の量を多くして調製し定量を試みたところ良好な結果を得たので標準試料 SKH 2, SKH 3 に本法を適用した。操作法を次に述べる。

試料 0.5 g を精ひょうし塩酸と過塩素酸又は王水に溶解させる。これを乾固近くまで蒸発させた後塩酸 (1+1) 100 ml で希釈し、汙過する。塩酸 (1+1) で洗浄し、汙液と洗液を合わせ塩酸 (1+1) で正確に 250 ml とする。その 5 ml (コバルト 30 µg 以下を含む) を分取し、塩酸 (1+1) 10 ml と合わせる。これを MIBK 10 ml と 5 分間振り混ぜ、有機相を分離し、更にこれを塩酸 (1+1) 10 ml と 5 分間振り混ぜ有機相を洗浄する。先の水相と洗液を合わせ、再度 MIBK 10 ml と 5 分間振り混ぜ、有機相を捨てる。水相を加熱蒸発させて大部分の塩酸を除き、水で全量を 45 ml とする。5% アスコルビン酸溶液 5 ml と 0.2% チオオキシシン 1.0 ml を加え、pH をアンモニア水で 9 に調節する。0.1% *o*-phen

5 ml を加えクロロホルム 10 ml で 2 分間振り混ぜ抽出し有機相を分離する. この有機相を 4N 塩酸 20 ml と 10 分間振り混ぜる. 有機相の濁りを汙紙 (東洋汙紙 No. 5C) で汙過し有機相の吸光度を波長 465nm で測定する. 同様な操作によって得られた検量線よりコバルト量を求める.

標準試料の分析結果を Table 1 に示す.

Table 1 Analytical results of high speed steel standard samples†

Sample	Sample taken (mg)	Co found	
		(μ g)	(%)
SKH-2 Co 0.21%	9.784	22.6	0.23 ₁
	"	21.4	0.21 ₂
	"	21.8	0.22 ₃
	19.57	41.2	0.21 ₁
	"	43.1	0.22 ₀
		av.	0.22
SKH-3 Co 4.75%	0.550	26.5	4.8 ₂
	"	26.0	4.7 ₃
	"	26.8	4.8 ₂
	"	26.2	4.7 ₆
	"	27.1	4.9 ₃
		av.	4.8 ₁

† The Iron and Steel Institute of Japan

5 結 語

三元錯体生成によるチオオキシシンコバルト錯体及びニッケル錯体の分離法を検討し, 塩酸逆抽出により相互分離が可能であることを示した. 又チオオキシシンによるコバルトの溶媒抽出法を明らかにし, 高速度鋼中のコバルト定量を試み良好な結果を得た.

終わりに, 実験に協力された小田和武司, 八巻 淳の両君に感謝します.

文 献

- 1) J. Licis : *Latv. PSR. Zinat. Akad. Vestis. Khim. Ser.*, (1), 26 (1970); CA, **72**, 139252.
- 2) V. I. Ganopolskii, V. S. Sharapova, M. Z. Kharkover, M. V. Sheleg : *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 982 (1970).
- 3) V. I. Ganopolskii, M. Z. Kharkover, V. F. Barkovskii, V. S. Sharapova, L. P. Kostyak-Kul'gavchuk : *Vestsi Akad. Navuk Belarus. SSR, Ser. Khim. Navuk*, (1), 58 (1970); CA, **73**, 21062.
- 4) 渡辺邦洋, 川垣恭三 : 本誌, **23**, 510 (1974).
- 5) K. Watanabe, K. Kawagaki : *Bull. Chem. Soc.*

Jap., **48**, 1945 (1975).

- 6) J. A. W. Dalziel, D. Kealey : *Analyst*, **89**, 411 (1964).
- 7) 関戸栄一, 井上良計, 増田嘉孝 : 日本分析化学会第 24 年会講演要旨集, p. 32 (1975).

☆

The solvent extraction-spectrophotometric determination of cobalt with thiooxine. Kunihiro WATANABE and Kyōzō KAWAGAKI (Faculty of Science & Technology, Science University of Tokyo, 2641, Higashi-kameyama, Yamazaki, Noda-shi, Chiba)

The spectrophotometric determination of cobalt by solvent extraction of the ternary complex cobalt-thiooxine-*o*-phenanthroline was studied. Under the optimum conditions, Beer's law is obeyed up to 130 μ g cobalt in 10 ml of chloroform. The absorption maximum of the ternary complex in chloroform was found to be 465 nm with the molar absorption coefficient 1.16×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹. A constant absorbance is obtained in the pH range of 4~10, and the extractability is larger than 99%. Since many elements interfere with the determination of cobalt, a procedure for the removal of interfering ions was developed. By shaking the ternary complexes of metal-thiooxine-*o*-phenanthroline in chloroform with 4N HCl solution, cobalt complex was remained in the organic phase, while other complexes of interfering elements were transferred into the aqueous phase. The recommended procedure is as follows: Take (10~30) ml of a sample solution containing less than 50 μ g of cobalt. Add 5 ml of 5% ascorbic acid solution and 1.0 ml of 0.2% thiooxine solution. Then adjust the pH to 5, dilute to about 50 ml with water, and add 5 ml of 0.1% *o*-phenanthroline solution. Extract the ternary complex with 10 ml of chloroform by shaking for 3 min. Shake the chloroform phase with 20 ml of 4N HCl solution to back-extract the interfering ions. Measure the absorbance of the chloroform phase at 465 nm. A modified method was applied to the determination of cobalt in high speed steel, where a large amount of the iron was removed by MIBK extraction before the cobalt determination.

(Received Dec. 26, 1977)

Keywords

Cobalt
High speed steel
Spectrophotometry
Ternary complex
Thiooxine