10-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-9-フェナントロールと非イオン性界面活性剤を用いるコバルトの吸光光度定量法

大川真一郎^①，小南文四郎^{*}，川瀬 晃^{**}

(1981 年 12 月 24 日受理)

10-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-9-フェナントロールとコバルト(II) 錯体を非イオン性界面活性剤を用い可溶化し，吸光光度定量の基礎的条件，妨害イオン及びその対策を検討し，次いで実際試料中のコバルトを定量した。

コバルト錯体の吸収極大は 560 nm に認められ，呈色時の pH は 6.2~7.7 の範囲で一定吸光度を呈した。検量線は 15.0 µg/25 ml まではベールの法則に従い，検量線から求めたモル吸光係数は約 $5.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の値を得た。錯体の組成はモル比法と連続変化法によりコバルトと試薬が 1:2 モル比の錯体を生成するものと推定した。

妨害イオン対策として，チオ硫酸ナトリウムによる妨害イオンの沈殿分離法，コバルトと β -ニトロソ- α -ナフトール錯体の溶媒抽出による妨害イオンとの分離法及びマスキングについて検討し，次いで電解鉄粉中のコバルトを定量しほぼ満足しうる結果を得た。

1 緒 言

PAN の類似化合物である 10-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-9-フェナントロール (以下 TAP と略記) を合成¹⁾ し，各種金属イオンとの呈色条件及びキレート抽出，妨害イオンについて検討し，その一部は学会で口頭発表²⁾ した。今回はニッケル³⁾ に引き続き，界面活性剤共存下でコバルトと TAP を反応させ可溶化した場合の呈色の基礎的条件，妨害イオンとその対策について報告する。

抽出法に比較しキレート生成条件，感度などは変わらないが比色時に溶媒抽出を避けられ又，若干時間が短縮された。

その結果 PAN よりは選択性において優れ，PAN，TAN より感度の点で優れていることを明らかにした。又従来のニトロソ R 塩， β -ニトロソ- α -ナフトール， α -ニトロソ- β -ナフトール，チオシアン酸塩，テトラフェニルアルソニウム-チオシアン酸塩，アンチピリンチオシアン酸塩法に比べ，妨害イオンの影響は余り差がないが可視部におけるモル吸光係数⁴⁾ ははるかに優れており，一方ニトロソ R 塩法以外の方法では呈色錯体を溶媒

抽出により濃縮しているが，この煩雑さを避けることができる。

妨害イオン対策として，チオ硫酸ナトリウムによる銅(II)，銀，アンチモン(III)，水銀(II) 及びビスマスの沈殿分離法が効果的であった。

又グルコン酸カルシウムによる鉄(III)，アルミニウムのマスキング，チオ尿素による銅(II)，カドミウム又 NTA，DTPA による銅(II)，カドミウム，亜鉛のマスキングが効果的であることが分かった。

更に電解鉄粉中のコバルトの定量に本法を適用し，好結果を得た。

2 試薬及び装置

コバルト標準溶液：金属コバルト(99.9%)を硝酸に溶解し，2.0 mg/ml の希硝酸溶液を原液とし，これを必要濃度にうすめて用いた。

β -ニトロソ- α -ナフトール溶液：0.5 g を 1 M 水酸化ナトリウム 3 ml と水 10 ml を加え，加温溶解し冷水で 500 ml にうすめて用いた。

ジオキサン，TAP 溶液，緩衝液：既報¹⁾ に準じて調製した。

界面活性剤，装置：既報¹⁾ に準じて調製した。

3 実験及び結果

3.1 標準操作

コバルトの一定量を 100 ml 石英製ビーカーに採り，

* 日本大学文理学部化学科：東京都世田谷区 桜上水 3-25-40

** 工業技術院化学技術研究所：茨城県筑波郡谷田部町 東 1-1

pH 約7の酢酸ナトリウム-ホウ酸ナトリウム緩衝液5 ml, 20(w/v)% トリトン X-100, 1 ml を加え, 水で約20 ml とした後水酸化ナトリウム, 塩酸の各 0.1 M 溶液を用い, pH 6.7 ± 0.3 の範囲に調節し, 10^{-3} M TAP-ジオキサン溶液を正確に 0.8 ml 加え, 沸騰水浴上で10分間加温する. 冷後25 ml メスフラスコに移し, 水で標線までうすめて振り混ぜ, 試薬空試験液又は水を対照として560 nm で吸光度を測定し, コバルト量を求めた. なお3・2以外の操作では10 μ g のコバルト量を用いた.

3・2 吸収曲線

TAP を一定量採り, コバルト添加量を変え吸収曲線を作成した. Fig. 1 に示すとおりキレートは吸収極大は560 nm, 試薬の吸収極大は480 nm に, 又等吸収点は508 nm に認められた.

Fig. 1 Absorption spectra of Co-TAP complex at pH 6.9

[TAP]: 3.2×10^{-6} M constant; [Co²⁺]: (1) 0 M, (2) 4×10^{-7} M, (3) 6.4×10^{-7} M, (4) 1.6×10^{-6} M, (5) 3.2×10^{-6} M; Reference: Water

なお定性的であるがアスコルビン酸を加えた還元雰囲気では上記同様の結果を得た. 一方過ヨウ素酸カリウムを加えた酸化雰囲気ではキレートは紅色から緑色に移行し, キレートの吸収極大は625 nm に移動した.

以上より3・1の標準操作では2価コバルトとTAPが反応していると推定する.

3・3 pH の影響

水を対照にした錯体及び試薬空試験で, 前者は pH

6.2~7.7, 後者は 6.2~7.2 近くの範囲では pH の上昇に伴い吸光度もわずかに上昇するが, この間の各 pH における両者の吸光度差はほとんど一定である. pH 6.0 以下では呈色不完全であり, 一方8.0以上になると吸光度が急激に上昇するが, これはトリトン X-100, 0.2 g/25 ml のもとで TAP の pK_{a2} を濃度定数として求めた値が 9.70 ± 0.02 であることから試薬の酸解離による吸光度の増大であることが分かる. pH は 6.7 ± 0.3 の範囲を用いることにした.

3・4 TAP 濃度, 界面活性剤濃度の影響

水を対象とした錯体及び試薬空試験とも 10^{-3} M TAP-ジオキサン溶液 (0.6~2.0) ml の範囲では, 添加量の増加に伴い吸光度はわずかながら上昇するが, この間の各添加量における両者間の吸光度差はほとんど一定である. 0.6 ml 以下では呈色不完全であり, モル比でコバルトの約4.7倍量のTAPを用いることにした.

キレート化合物の可溶化には, 20(w/v)% トリトン X-100 水溶液 (0.1~0.4) ml の範囲では, 添加量の増加に伴い吸光度も上昇し, (0.4~2.0) ml の範囲では一定吸光度を呈したので, 最終濃度を 0.8(w/v)% すなわち 0.2 g/25 ml にした.

3・5 反応温度, 反応時間及び呈色の安定性

約 (30~70) °C の範囲で 15 分以上, 又沸騰水浴上では 5 分反応させれば一定吸光度に達したので後者の条件で約 10 分間反応させることにした. なお呈色錯体は少なくとも2時間は安定であった.

3・6 検量線, モル吸光係数及び錯体の組成

コバルト 15.0 μ g/25 ml まではベールの法則に従い, 検量線から求めたモル吸光係数は約 $5.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の値を得た.

モル比法, 連続変化法によれば錯体の組成はコバルトとTAPが1:2組成の結合比と推定される.

3・7 共存イオンの影響及び妨害イオン対策

3・7・1 共存イオンの影響 コバルト 10 μ g に各イオンをそれぞれ単独に添加し (酸度の高いイオンを添加した場合は水浴上で蒸発乾固する) 3・1 に準じて行った.

その結果, マグネシウム, カルシウム, パナジウム(V), ヒ素(III, V), セレン(IV), ストロニウム, モリブデン(VI), テルル(IV), バリウム, タングステン(VI) は少なくとも 1 mg 共存しても妨害しない.

マンガン(II), 鉛は 500 μ g, アルミニウム, ビスマ

ス, アンチモン(III) は 100 μg , 鉄(III), 水銀(II) は 50 μg , クロム(III) は 40 μg , 銀, スズ(IV) は 20 μg , パラジウム(II) は 5 μg 共存しても約 $\pm 5\%$ の誤差で測定しえたが, 測定値がばらつき数回の繰り返し結果から誤差値を求めた。

一方, ニッケル, 銅(II), 亜鉛, カドミウムは 10 μg の共存で大きな正誤差を与える。

陰イオンその他の試薬では, フッ化物, ヨウ化物, チオ硫酸, 硫酸, 硝酸, チオシアン酸の各イオンは少なくとも 100 mg 共存しても妨害しない。酒石酸 150 mg, リン酸 50 mg, シアン 0.01 mg の各イオン量では $\pm 5\%$ 以下の誤差で測定しえた。一方クエン酸イオンは 100 mg 共存すれば呈色は認められず, 又 EDTA は 0.01 mg の共存で呈色は大きく阻害される。

塩酸ヒドロキシルアミン, アスコルビン酸, グルコン酸カルシウムは少なくとも 150 mg 共存しても妨害しなかった。

3.7.2 妨害イオン対策 (I): 沈殿分離法 コバルト 10 μg に銅(II), 銀, カドミウム, スズ(IV), アンチモン(III), 水銀(II), 鉛及びビスマスをそれぞれ単独に 1 mg 添加し, 水浴上で乾固した後 0.2 M 塩酸 20 ml, 10 % チオ硫酸ナトリウム 1 ml を加え時計皿で覆い沸騰し始めるまで加熱する。しばらく温所に静置し遊離硫黄が凝固し始めたら更に 0.5 ml の沈殿剤を追加し, 室温に一夜放置する {アンチモン(III) を完全に沈殿させるには一夜放置するほうが望ましかった}。

沈殿は沬紙ファイバーを約 5 mm の厚さに充てんした 3 号小型ガラスフィルターで沬過し, 0.1 M 塩酸 5 ml で 3 回洗浄する。沬液に濃硝酸 1 ml を加え蒸発乾固し, 次いで水 5 ml を加え加温溶解し 3.1 に準じて行った。

カドミウム, スズ(IV), 鉛の共存以外は約 $\pm 2\%$ の誤差で測定しえた。すなわち $pK_{sp}^{(9)}$ 値がコバルトよりもはるかに大きな値をもつイオンは分離可能であることが分かる。

なお, スズ(IV), アンチモン(III) は臭化水素酸と硫酸により揮発分離し, 鉛は硫酸鉛として分離し, 両者とも蒸発乾固した後 3.1 に準じて行えば $\pm 2\%$ 以下の誤差で測定しえた (操作の詳細は省略する)。

3.7.3 妨害イオン対策 (II): 抽出分離法^(9,7) コバルト 10 μg にアルミニウム, クロム(III), 鉄(III), マンガン(II), ニッケル, 銅(II), 亜鉛, パラジウム(II), 銀, カドミウム, スズ(II), アンチモン(III), 水銀(II), 鉛及びビスマスなど妨害イオンをそれぞれ単独に 1 mg を添加し (酸度の高いイオンは添加後水浴上で蒸発乾固

する) 40 % クエン酸ナトリウムを加えた後 pH 約 5~6 の範囲に調節し, 0.1 % β -ニトロソ- α -ナフトール溶液を加え (両液の添加量は Table 1 に示す) 水浴上で 10 分加温する。ただしマンガン(II) 添加の場合のみは 3 % 過酸化水素水 10 ml を加え室温に 30 分放置した。

次いで 100 ml の分液漏斗に移し水で全容約 35 ml とし, クロロホルム 10 ml を加え 1 分間振り混ぜ両相を分離後, 有機相を別の分液漏斗に移す。水相は更にクロロホルム 10 ml, 次いで 5 ml でそれぞれ 1 回抽出し, 両有機相を先の分液漏斗中の有機相と合併する。合併有機相に 2 M 塩酸 20 ml を加え 30 秒間振り混ぜ洗浄し, 両相分離後有機相を別の分液漏斗に移す。有機相は 2 M 水酸化ナトリウム 20 ml で 2 回, 最後に水 20 ml で 1 回ともに 30 秒間振り混ぜ洗浄した後, 有機相を 100 ml 石英製ビーカーに移し砂浴上で蒸発乾固する。

次いで濃硝酸 1 ml, 濃硫酸 0.2 ml を加え時計皿で覆い加熱し内容物が分解した後蒸発乾固し, 冷後器壁を水洗して蒸発乾固を繰り返す。冷後水 5 ml を加え加温溶解し 3.1 に準じて行った。

一方同様操作で空試験を行い, 測定値を補正した。結果は Table 1 に示すとおり, パラジウム(II) を除いては良結果を得た。なおパラジウム(II) の分離は, クロロホルム相に抽出されたパラジウム錯体を 6.2 M 塩酸 20 ml で 2 回振とう洗浄すれば分解し, 一方この酸度でコバルト錯体は分解することなく両者は容易に分離できるのでその詳細を Table 2 に示す。本法によれば 3.7 でテストした妨害イオンのすべてが分離できる。

Table 1 Determination of cobalt by TAP after separation from diverse ions

Diverse ions	Sodium citrate (40 %) added (ml)	β -Nitroso- α -naphthol (0.1 %) added (ml)	Co(II) found (μg)
Al(III)	3.0	5.0	9.90
Cr(III)	5.0	"	10.00
Fe(III)	15.0	"	"
Mn(II)	3.0	"	9.90
Ni(II)	"	10.0	10.15
Cu(II)	"	"	10.10
Zn(II)	"	5.0	10.20
Pd(II)	"	15.0	Dark green†
Ag(I)	"	10.0	10.00
Cd(II)	"	5.0	"
Sn(IV)	"	"	9.80
Sb(III)	"	"	10.10
Hg(II)	"	10.0	"
Pb(II)	"	5.0	10.05
Bi(III)	"	"	10.15

Co(II) taken : 10 μg ; Diverse ion taken : 1 mg; † Coloration due to palladium.

Table 2 Removal of the palladium complex from the cobalt complex of β -nitroso- α -naphthol

Co(II) taken (μ g)	Washing with hydrochloric acid		Co(II) found (μ g)
	HCl concentration (M)	Washing (times)	
{ 10 0 0	2.0 " 5.1	2 " "	Dark green† " "
{ 10 0 0	6.2 " 6.2	1 " 2	10.45 0.55 9.95
{ 10 0	" "	" "	0.0

Pd(II) taken : 1 mg; β -nitroso- α -naphthol (0.1 %) added : 15 ml;

† Coloration due to palladium.

3.7.4 妨害イオン対策 (III) : マスキング グルコン酸カルシウムにより鉄(III), アルミニウム及びクロム(III)のマスキングを検討した。

コバルト 10 μ g に上記各イオンをそれぞれ単独に 1 mg 添加し, 10 % グルコン酸カルシウムとして 100 mg を加えた後 3-1 に準じて行った。

鉄(III), アルミニウムの場合は ± 5 % 程度の誤差で測定しえたが, クロム(III)はマスキング不能であった。しかし後者は塩化クロミルとして揮発させれば妨害しない(この操作は省略する)。

TAP と鋭敏に呈色するコバルト, ニッケル, 銅(II), 亜鉛, カドミウムのうち前二者以外の呈色錯体は EDTA, NTA, DTPA でマスキングされ, 又チオ尿素は銅(II), カドミウムの呈色錯体をマスキングするのでこれら試薬はマスキング剤として有効であることが分かった。

コバルト 10 μ g に銅(II), 亜鉛, カドミウムをそれぞれ単独に 10 μ g を加え, 10^{-3} M TAP の添加量を 1.6 ml に増量した外は 3-1 により発色させた。

次いで 0.01 M EDTA 1 ml を加え, 温所に数分間放置し, 冷後 25 ml にして吸光度を測定した (NTA, DTPA も 0.01 M, 1 ml を加えそれぞれ別途行った)。これら妨害イオンの共存下で ± 3 % の誤差で測定しえた。なお, 検量線はこの操作に準じて作成したものをを用いた。

一方チオ尿素は 5 % 溶液 1 ml を加えた外は EDTA の場合と同様操作で行った。この場合は亜鉛のマスキングは不能であったが, 銅(II), カドミウムはマスキングされ, $+4$ % 程度の誤差で測定しえた。

3.8 電解鉄粉中のコバルトの定量

試料 5.0 g を 100 ml 石英製ビーカーに採り, 王水 100 ml を数回に分けて添加し, 急激な反応が終わった

後砂浴上で分解し約 70 ml に濃縮する。冷後 500 ml メスフラスコに移し, 水で標線までうすめ混合する。これより正確に 10 ml を分液漏斗に採り, コバルト 3 μ g 及び 6 μ g をそれぞれ別途に添加し, 塩酸 (10+6) 20 ml, メチルイソブチルケトン 20 ml を加え 1 分間振り混ぜる。両相分離後水相を 100 ml 石英製ビーカーに移し数分間加温した後 60 % 過塩素酸 1 ml を加え, さかんに白煙発生するまで加熱する。冷後少量の水, 40 % クエン酸ナトリウム 3 ml を加え加温溶解し, 3 % 過酸化水素水 10 ml を加えしばらく静置した後, 2 M 及び 0.1 M 水酸化ナトリウムを用い pH 5~6 の範囲に調節する。これに 0.1 % β -ニトロソ- α -ナフトール 5 ml を加え室温に約 30 分間放置した後, 3.7.3 の 100 ml 分液漏斗に移し, 以降の操作に準じて行った。その結果コバルト含有量は, (10.20~10.50) μ g の範囲で, 又コバルト回収率は, (93.3~98.30) % の範囲で測定しえた。

4 結 言

TAP コバルト錯体を, 界面活性剤を用いて可溶化した場合の吸光度定量法の基礎的条件を確立した。

妨害イオン対策として, 沈殿分離法, 溶媒抽出分離法, マスキング法を試み, 特に溶媒抽出分離法によればテストの範囲におけるすべての妨害イオンの分離が可能であり, 一方実際試料に本法を適用し好結果を得た。

(1981 年 4 月, 日本化学会第 43 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 川瀬 晃: 分化, **18**, 463 (1969).
- 2) 小南文四郎, 大川真一郎, 川瀬 晃: 日本分析化学会第 25 年会講演要旨集, p. 374 (1976).
- 3) 小南文四郎, 大川真一郎, 川瀬 晃: 分化, **28**, 572 (1979).
- 4) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析” 2, p. 39~49 (1947), (共立出版).
- 5) 松田好晴, 小倉興太郎共訳: “溶液内イオン平衡”, p. 194~198 (1975), (化学同人).
- 6) E. Boyland: *Analyst* (London), **71**, 230 (1946).
- 7) W. F. Harris, T. R. Sweet: *Anal. Chem.*, **26**, 1648 (1954).

☆

Spectrophotometric determination of cobalt with 10-(2-benzothiazolylazo)-9-phenanthrol in the presence of a non-ionic surface active agent. Shin-ichiro OKAWA, Bunshiro KOMINAMI*, and Akira KAWASE** (*Department of Chemistry, College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40, Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo; **National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki)

10-(2-Benzothiazolylazo)-9-phenanthrol (TAP) rea-

cts with cobalt in an aqueous solution in the presence of non-ionic surfaceactive agent, Triton X-100, to form a soluble complex. The optimum conditions for the spectrophotometric determination of cobalt and the removal of the interference from diverse ions were studied. The absorption maximum of the cobalt-TAP complex, that of the reagent blank and the isosbestic point at pH 6.7 ± 0.3 were at 560 nm, 480 nm, and 508 nm, respectively. The absorbance of the complex was constant in the pH range from 6.2 to 7.2. Beer's law was valid up to $15.0 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ of cobalt and the apparent molar absorption coefficient was about $5.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The binding ratio of cobalt and TAP in the complex was 1 : 2. The proposed procedure is as follows: To a sample solution containing $10 \mu\text{g}$ of cobalt in a 100 ml beaker, add 5 ml of sodium acetate and borate buffer (pH 7) and 1 ml of Triton X-100 (0.2 g/ml) solution. Then, control the total volume from 15 ml to 20 ml with water, and adjust to pH 6.7 ± 0.3 with 0.1 M sodium hydroxide or 0.1 M hydrochloric acid. Add 0.8 ml of 10^{-3} M TAP-dioxane

accurately, and heat the solution on a boiling water bath for about 10 min and cool. Transfer the solution into a 25 ml volumetric flask and dilute it until the mark with water. Measure the absorbance at 560 nm against the reagent blank or water. The determination gives a positive error in the presence of nickel(II), copper(II), zinc(II), palladium(II) or cadmium(II), and gives a negative error in the presence of ions, which precipitate at pH 6.7 ± 0.3 . In order to remove the interference the precipitation method, the masking method, and the solvent extraction method based on cobalt β -nitroso- α -naphthol complex were studied, and good results were obtained. Cobalt in metallic iron was determined successfully by this method.

(Received Dec. 24, 1981)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of cobalt(II); 10-(2-benzothiazolylazo)-9-phenanthrol; non-ionic surfactant, Triton X-100; cobalt in metallic iron.

イオン会合性試薬を用いるニコチンの吸光光度定量

松岡 俊恵, 三井 利率*[Ⓐ]

(1981 年 11 月 17 日受理)

イオン会合性試薬であるトロペオリン OO 及びカルコンを用いて, ニコチンを高感度で迅速に定量する方法を検討した。

方法は, 試料水溶液に pH 4.35 の Britton-Robinson 緩衝液 2 ml, イオン会合性試薬水溶液 1 ml, ジクロロメタン 5 ml を加え, ニコチンのイオン会合体をジクロロメタン層に抽出後, トロペオリン OO は 408 nm あるいは 540 nm, カルコンは 530 nm で定量した。

この方法では Ca^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} がニコチンに対し (3~5) 倍共存すると測定値に負の影響を与えるが, EDTA を添加することによりその影響の除去が可能であった。本方法による定量範囲はトロペオリン OO で測定波長 408 nm では $0 \sim 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 540 nm では $0 \sim 7.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, カルコンでは $0 \sim 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ であった。

1 緒 言

タバコ中のあるいは硫酸塩として農薬に用いられているニコチンの定量法としては, 既にガスクロマトグラフィー^{1)~3)}, あるいは吸光光度法⁴⁾が数多く報告されている。本報ではニコチンを簡単かつ迅速に定量することを目的としてイオン会合性試薬の利用を検討した。その結

果, イオン会合性試薬としてトロペオリン OO (オレンジ IV), カルコンが利用できることが明らかとなったので, これらを用いた定量条件を検討した結果を報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

イオン会合性試薬: トロペオリン OO 水溶液は, 市販試薬 (和光純薬製) 0.161 g を 100 ml のビーカーとと

* 愛知県犯罪科学研究所: 愛知県名古屋市中区三の丸 2-1-1